化工百科全书

第 7 卷

核能技术—计算机技术

he—ji

化学工业出版社

·北　京·

目　　录

主 词 条

H

核能技术 …… 1
痕量与残留物分析 …… 49
红外技术 …… 77
滑石 …… 103
化工单元控制 …… 109
化工基础数据 …… 173
化工计算 …… 217
化工热力学 …… 229
化工系统工程 …… 249
化学镀 …… 265
化学发光 …… 281
化学反应工程 …… 303
化学工程 …… 333
化学灌浆材料 …… 345
化学战剂 …… 353
化妆品 …… 373
还原染料 …… 393
环己醇和环己酮 …… 413
环境管理 …… 431
环境监测和分析 …… 447
环境污染 …… 475
环烷酸 …… 491
环戊二烯和双环戊二烯 …… 493
环辛二烯和环十二碳三烯 …… 503
环氧丙烷 …… 513
环氧化 …… 535
环氧氯丙烷 …… 551
环氧树脂 …… 567
环氧乙烷 …… 595
缓蚀剂 …… 615
黄原酸盐 …… 637
磺化与硫酸盐化 …… 645
磺酸 …… 671
混合 …… 681
火柴 …… 707

J

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

H

褐煤 见煤
红丹 见铅化合物
红霉素 见抗生素
红外光谱 见分析方法
红外检测器 见光电检测材料和器件；红外技术
胡椒醛 见醛
琥珀 见天然树脂
化工陶瓷 见陶瓷
化工文献 见信息及检索系统；专利
化工原理 见单元操作；化学工程
化工自动化 见过程检测和控制
化学气相沉积 见气相沉积
化学清洗 见金属表面处理
环丁砜 见砜和环丁砜
环己烷 见烃
环境工程 见大气污染与防治；水污染及防治；污染防治
环境质量标准 见环境管理
环氧化物 见环氧丙烷；环氧乙烷
环氧聚合物 见聚醚；橡胶 2. 合成橡胶
缓释药物 见控释给药系统
缓效肥料 见肥料
换热器 见热交换技术
黄麻 见麻
黄萘酸 见萘衍生物
黄铜 见铜合金
黄原胶 见树胶；微生物多糖
磺胺类药 见合成抗菌药物
磺化 见磺化与硫酸盐化
磺烷基化 见磺化与硫酸盐化
混凝土 见水泥
活性染料 见反应染料
活性污泥 见水污染及防治；污染防治
火焰光度法 见分析方法
火焰喷射器 见化学战剂
钬 见稀土元素

J

己酸 见羧酸
己烷 见烃

he'neng jishu

核能技术　Nuclear Energy Technology

吴宗鑫　清华大学核能技术设计研究院
宋崇立　清华大学核能技术设计研究院
薛大知　清华大学核能技术设计研究院
马栩泉　清华大学核能技术设计研究院
曹栋兴　清华大学工程物理系

1. **引言** …… 2
2. **核资源** …… 3
2.1. 铀资源 …… 3
2.1.1. 世界铀资源量 …… 3
2.1.2. 主要铀成矿和产铀国家及地区 …… 4
2.1.3. 主要铀矿类型 …… 4
2.1.4. 中国铀资源特点 …… 5
2.2. 钍资源 …… 5
2.2.1. 世界钍资源 …… 5
2.2.2. 中国钍资源 …… 5
2.3. 锂资源概况 …… 6
3. **核反应堆** …… 6
3.1. 链式裂变反应 …… 6
3.2. 核反应堆的基本组成和分类 …… 7
3.3. 轻水反应堆 …… 8
3.3.1. 轻水反应堆的基本特点和性能 …… 8
3.3.2. 轻水反应堆的系统组成 …… 9
3.4. 快中子增殖反应堆 …… 12
3.4.1. 快中子增殖堆的中子物理基础 …… 12
3.4.2. 快中子增殖堆燃料 …… 14
3.4.3. 冷却剂及冷却剂系统 …… 14
3.4.4. 快堆的安全性 …… 15
3.4.5. 快中子增殖堆核电站的基本组成 …… 16
3.4.6. 运行经验 …… 17
3.5. 先进核反应堆 …… 17
3.5.1. 先进轻水堆 …… 18
3.5.2. 模块式高温气冷堆 …… 19
3.5.3. 模块式液态金属快堆 …… 22
4. **核燃料循环** …… 24
4.1. 铀矿石加工 …… 24
4.1.1. 铀矿的开采和选矿 …… 24
4.1.2. 铀矿石的加工和铀的精制 …… 25
4.2. 铀-235 的分离和浓集 …… 25
4.3. 燃料元件制造 …… 26
4.3.1. 轻水堆燃料组件 …… 26
4.3.2. 快中子增殖堆燃料组件 …… 26
4.3.3. 高温气冷堆燃料元件 …… 27
4.4. 核燃料后处理 …… 28
4.4.1. Purex 过程 …… 29
4.4.2. Thorex 过程 …… 30
4.4.3. 干法后处理 …… 30
4.4.4. 后处理工厂的特殊问题 …… 30
4.5. 废物管理 …… 32
4.5.1. 放射性废物的来源和特性 …… 32
4.5.2. 废物处置技术现状 …… 33
4.5.3. 核废物处置方法 …… 34
5. **核能工艺中其它有关的化学化工问题** …… 35
5.1. 反应堆水化学 …… 35
5.2. 利用核能进行煤的气化和液化 …… 36
5.2.1. 煤的加氢气化 …… 36
5.2.2. 煤的水蒸气气化 …… 36
5.2.3. 煤的液化 …… 37
5.3. 硼-10 的分离 …… 38
6. **核能的安全性** …… 38
6.1. 辐射伤害 …… 38
6.2. 核电站的风险 …… 39
6.3. 核电站的安全性 …… 39
6.3.1. 核电站安全性的基本特征 …… 39
6.3.2. 非能动安全性 …… 39
6.3.3. 重要的安全原则——多道屏障和纵深防御 …… 40
6.3.4. 其它的重要安全原则 …… 40

6.3.5. 安全设施 …… 41
7. **核聚变** …… 41
7.1. 氘-氚核聚变 …… 42
7.2. 聚变反应的等离子体条件 …… 42
7.2.1. “得失相当”条件 (Break-even) …… 42
7.2.2. 劳森判据 …… 43
7.2.3. “点火”条件 …… 43
7.3. 磁约束 …… 43
7.4. 惯性约束 …… 44
7.5. 聚变-裂变混合堆 …… 46
7.6. 聚变能的应用前景 …… 46
参考文献 …… 47

1. 引 言

核能是通过原子核内部结构发生变化释放出的原子核中蕴藏的能量，这是本世纪30、40年代发现的一种新能源。

核能分为核裂变能与核聚变能两种。

核裂变能是通过核裂变反应释放出的能量。核聚变能是通过核聚变反应释放出的能量。核资源主要包括铀资源、钍资源和锂资源。

核能是公认的目前能大规模替代矿物燃料的能源，它安全、清洁而又经济。核能主要用来进行发电和供热。

在过去的15年，核能经历了一段高速度发展时期，核能的增长速度大大地超过了人口、能源总消费量以及电力总消费量的增长（见图1）[1]。从1974年到1987年，发达国家电力消费量的平均年增长率为3%，而核电的增长率为15%。同期，发展中国家的增长率更快一些，电力消费量年增长率为6.9%，而核电是28%。

到1989年底，全世界已有27个国家有了核电站，运行的核电站总数为434座，核电总装机容量为318GW.，其发电量已占世界总发电量的17%。1989年世界各国正在运行和建造的核电站详见表1。

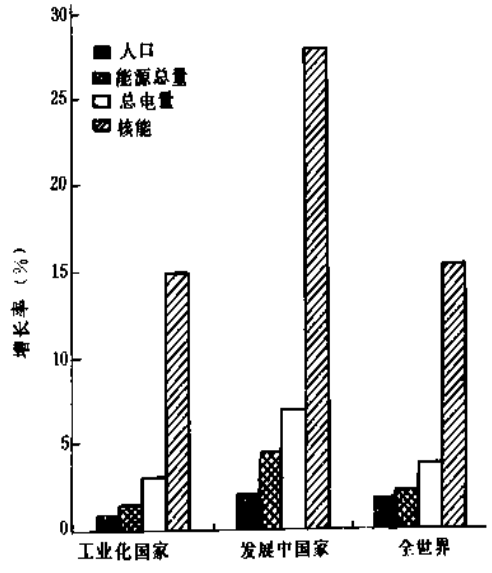


图1 1974～1987年间核能的平均年增长率

表1 世界运行、在建核电站一览表

（截至1989年底）

国家或地区	运行中		建设中	
	堆数	总容量，MW。	堆数	总容量，MW。
阿根廷	2	935	1	692
比利时	7	5480		
巴西	1	626	1	1245
保加利亚	6	3538	1	953
加拿大	18	12185	4	3524
中国			3	2148
古巴			2	816
捷克	8	3264	8	5120
芬兰	4	2310		
法国	55	52588	8	10790
前民主德国	5	1694	6	3432
前联邦德国	24	22716	1	295
匈牙利	4	1645		
印度	7	1374	7	1540
伊朗			2	2392
意大利	2	1120		
日本	39	29320	13	11752
韩国	9	7170		
墨西哥	1	654	1	654
荷兰	2	508		
巴基斯坦	1	125		
波兰			2	880
罗马尼亚			5	3300
南非	2	1842		
西班牙	10	7519		
瑞典	12	9693		
瑞士	5	2952		
中国台湾	6	4924		
英国	40	12428	1	1188
美国	110	97606	5	5339
前苏联	53	33060	26	21230
南斯拉夫	1	632		
总计	434	317908	97	77290

注：1. 总容量数据来源于IAEA。

2. 总发电量来源于Nuclear Engineering International。

进入80年代以来，由于受美国三哩岛和前苏联切尔诺贝利核事故的影响，核电的发展受到一些挫折。但是预计今后世界各国电力的消费仍将以高于人口增加和能源总消费增长的速度增加，加上全世界对于CO_2全球温室效应的关注，以及对于SO_2、NO_x引起的酸雨危害的忧虑，核能的发展将再一次受到人们的重视。

2. 核资源

2.1. 铀资源

虽然铀元素早在1789年就被发现，但探明铀资源的铀矿地质事业是随着核反应堆的出现才发展起来的。50年代由于发展核武器的需要，出现了第一次找铀高潮。70年代随着核电的发展，铀的需要量迅速增长，1969～1979年在全世界范围内掀起了第二次找铀高潮，至1979年达到了顶峰。结果使铀的可靠储量大增，如非中央计划经济国家和地区（以下简称WOCA）的生产费用为66美元/kg及以下的U_3O_8的可靠储量1970年为640kt左右，到1979年猛增至2Mt以上，增加了两倍多。近年来，由于核电对铀的需要量增长不快，1979至1988年WOCA的可靠铀资源没有多大增长（见表2）。据国际原子能机构（IAEA）及有关专家预测，随着核电建设的不断发展，铀的需求今后会日益增长，找铀的高潮在不久的将来（预计在90年代中后期）会再次到来。

2.1.1. 世界铀资源量

目前，世界铀资源按其可靠程度一般分为3类：可靠铀资源（Reasonable Assured Resources，简称RAR）、估算的附加铀资源（Estimated Additional Resources，简称EAR）和预测铀资源（Speculative Resources，简称SR）。国际原子能机构（IAEA）将铀资源只分为可靠（RAR）和估算（EAR）两种，并按成本（只包括开发与折旧费用，利息、土地使用、税款、利润等不包括在内）分为低于80美元/kg铀和80～130美元/kg铀两档。世界铀资源资料的主要来源是由经济合作与发展组织核能机构（NEA/OECD）和国际原子能机构联合出版的“红皮书”（每两年出版一次）。据“红皮书”及其它有关资料，世界铀资源（除中国外，下同）的综合性数据列于表2（WOCA的）和表3（由于前苏联及东欧国家的铀资源量保密，故其中的数据多为推算的）。据表2、表3中的最新数据，世界（不包括中国，下同）的可靠铀资源（RAR）约为3Mt，其中WOCA占2.23Mt（至1987年1月1日），前苏联约620kt（至1989年），东欧国家150kt左右（至1976年）；估算的附加铀资源（EAR）共约5.16Mt，其中WOCA占3.66Mt，前苏联和东欧国家为1.50Mt（至1985年）；预测铀资源（SR）为3～43Mt（至1987年1月1日）。

表2 世界（WOCA）铀资源，10^4t铀

按生产费用分档		资料截止时间						
		1979年	1983年	1984年	1985年1月1日	1986年1月1日	1987年1月1日	1988年
可靠铀资源（RAR）	低于80美元/kg铀	164	146.8	163.8	160.9	158.4	155.5	162.5
	80～130美元/kg铀	61	57.5	61.7	64.1	66.6	67.8	
	合计	225	204.3	225.5	225.0	225.0	223.3	
估算的附加铀资源（EAR）	低于80美元/kg铀（EAR-Ⅰ）	145	91.4	101.1	89.7	89.7	89.1	86.0
	80～130美元/kg铀（EAR-Ⅰ）	73	30.8	41.1	40.6	41.5	42.5	
	合计	218	122.2	142.2	130.3	131.2	131.6	
	低于80美元/kg铀（EAR-Ⅱ）						66.0	
	80～130美元/kg铀（EAR-Ⅱ）					91.2	168.1	
	合计						234.1	
预测铀资源（SR）	130美元/kg铀		626～776.0				300～4300.0（766.3）	360～600（EAR-Ⅱ+SR）

表3 前苏联和东欧国家的铀资源，10^4t 铀

国家	可靠储量			估算资源		
	1976年		1985年	1976年		1985年
	<66美元/kg U_3O_8	66～90美元/kg U_3O_8		<66美元/kg U_3O_8	66～90美元/kg U_3O_8	
前苏联	16.00①			80.0		
保加利亚	1.50			3.00		
捷克	2.50			12.00		
前民主德国	6.60			50.00		
匈牙利	1.00			3.00		
波兰	0.50			2.00		
罗马尼亚	2.00			5.00		
南斯拉夫	0.45	0.20		0.50	1.55	
总计	30.55	0.20	45.0～50.0	155.50	1.55	150.00

① 前苏联1989年≤66美元/kg U_3O_8 的可靠储量已达622～769kt 铀。

据悉，前苏联对低品位砂岩型铀矿床采用地浸、堆浸技术，降低了开采和湿法冶炼成本，使原来不具经济开采价值的贫铀矿（品位相当于万分之几至十万分之几）已可利用。象这样低品位的铀矿在世界范围内具有很大的蕴藏量，当然，它们不一定都具有地浸的地质条件。

另外，日本已从海水中成功地提取出15.4kg 铀含量为66%的 U_3O_8，但成本比日本现行进口价高10倍左右。按海水中的铀含量（3×10^{-9}）和海水量估算，海水中的铀量可达4Gt。盐湖水中存在一定量的铀，其含铀量达20μg/L。

总之，世界铀资源的蕴藏量是比较丰富的。

2.1.2. 主要铀成矿和产铀国家及地区

自1923年发现南非维特瓦特斯兰德铀矿床，1925年发现申戈洛布维铀矿床以来，已有近百个国家和地区发现了铀矿和矿点。目前世界上已发现的主要铀成矿区是：北美（美、加）、欧洲（阿尔卑斯带）、南非（撒哈拉沙漠以南——尼日尔、加蓬、南非、纳米比亚等）、澳大利亚、环太平洋成矿带（主要为多金属成矿带）、前苏联的中亚细亚。

相应的主要产铀国及地区见表4，可靠铀资源（RAR）超过100kt 的国家包括中国在内共有9个。低于130美元/kg 铀的可靠铀资源，WOCA 中澳大利亚居首位，为518kt；其次是美国，371kt；南非，349kt；加拿大，249kt；尼日尔，176kt；巴西，163kt；纳米比亚，113kt。美国有人根据前苏联每年的需铀量（约7694t）及前苏联确认的铀资源状况（可满足约100年的需要）估算，前苏联现有铀资源约为769.4kt，另一资料估计前苏联现有铀资源约620kt。

表4 世界主要产铀国的可靠铀资源，10^4t 铀

（RAR 证实储量，截至1987年1月1日）

国家	按生产费用分档		
	低于80美元/kg 铀	80～130美元/kg 铀	低于130美元/kg 铀的合计
前苏联	62.2		62.2
澳大利亚	46.2	5.6	51.8
美国	12.4	24.7	37.1
南非	24.7	10.2	34.9
加拿大	15.3	9.6	24.9
尼日尔	17.4	0.22	17.6
巴西	16.3		16.3
纳米比亚	9.7	1.6	11.3
法国	5.4	1.1	6.5
印度	3.5	1.1	4.6
瑞典	0.2	3.7	3.9
西班牙	2.6	0.6	3.2
丹麦	0	2.7	2.7
阿尔及利亚	2.6		2.6
加蓬	1.5	0.5	2.0
中非	0.8	0.8	1.6
阿根廷	0.9	0.3	1.2

2.1.3. 主要铀矿类型

世界上已发现的铀矿类型达20多种，但具有重要工

业意义的只有几种，属 WOCA 的有砂岩型（占 U_3O_8 总储量的 30.3%），不整合脉型（占 24%），砾岩型（占 18%），脉岩型（占 15.5%），浸染型（占 7.3%），钙结岩型（占 2.7%），火山岩型（占 0.8%），及白岗岩型和铜铀金型。前 4 种类型占 U_3O_8 总储量的 90%，其中前两种的储量居一半以上（54.3%）。品位最富的是不整合脉型（U_3O_8 含量平均达 1.346%）。目前，世界铀矿资源中 10kt 以上的单个铀矿床已发现 44 个（不包括前苏联及东欧国家，其中澳大利亚 11 个，加拿大 9 个），其中 50kt 以上的有 14 个（澳大利亚 5 个，加拿大 3 个，纳米比亚 2 个）。澳大利亚的铜-铀-金型的奥林匹克坝矿床储量高达约 1200kt（平均品位 0.06%），这是迄今发现的规模最大的铀矿床。这些大型、特大型铀矿床多产于古老的元古代或与前寒武纪有关的地层中。已探明的铀资源中有一半贮存在晚太古至早元古代岩层中，中新生代地层中只占约 1/3。

2.1.4. 中国铀资源特点

中国铀矿主要产出于显生宙，除奥陶纪未发现铀矿床外，几乎各个时代均有铀矿床产出。与西方主要产铀国相比，其特点是时代新（0.7～1.2 亿年者居多），80% 的储量（已探明的可靠铀资源）集中在中、新生代；矿床规模以中小型为主（100～3000t 的矿床占总储量的 67%，占矿床总数的 93%），仅有个别矿床达 10kt，但在一个矿田中铀矿床往往成群出现，从几个到几十个不等；矿石品位以中等为主（0.1～0.3% 之间的占总储量的 57%），平均品位 0.5% 以上的只有个别矿床；铀矿床类型以花岗岩型和火山岩型热液脉状矿床为主，两者占总储量的 60% 以上，其次是砂岩型和碳硅泥岩型，这 4 种类型的储量约占总储量的 95%；埋藏深度大多在 500m 以内，个别达 700～1000m，适合露天开采的矿床很少；铀矿床产出部位多在地槽及与其相毗邻的古老地台边缘以及褶皱带中的古隆起或中间地块周围，矿床多贮存在盖层或上叠活化建造中，与澳、加、南非一些大型铀矿床产于地盾和古老地台有明显的不同。

铀资源是天然贮存的，能否被利用，即可否列入储量，关键在于其地质经济条件。冶金工业科技的发展，是降低成本、提高资源利用率、扩大经济利用铀资源的能动因素。加强采冶工艺的研究，提高采冶技术，以充分利用天然铀资源，是扩大铀资源的另一条根本途径。新疆伊犁盆地、内蒙二连盆地以及其它类似的盆地中、低品位铀的蕴藏量丰富，新疆矿冶部门已对这种低品位铀进行了地浸法试采，效果良好。如能及早成功地采用地浸、堆浸（具有流程短、设备简单、试剂消耗少、节能、经济效益高等优点）等经济开采技术开发低品位的铀资源，则可使中国铀矿量有非常可观的增加。

此外，黔中、湘西等地区震旦-寒武系磷块岩中含有大量低品位铀（一般为 0.01～0.03%），如磷-铀分离技术能及早用于实际，就具有综合利用价值。中国含铀磷块岩分布广，层位较稳定，如能综合利用，则对铀资源的扩大将有较大的影响。

2.2. 钍资源

2.2.1. 世界钍资源

从地矿部情报所《国家矿产资源》（1988）所列世界钍储量和储量基础的统计表（表 5）中可以看出，世界上钍的储量是充足的，达 1140kt，不会引起短期或长期的供应问题。储量最多的国家是印度、加拿大、美国、挪威，它们占世界总储量的 80% 以上。

表 5　世界钍储量和储量基础（ThO_2，kt）

国家和地区	储量	储量基础	国家和地区	储量	储量基础
印　度	343	386	埃　及	11	13
加拿大	230	253	马达加斯加	7	9
美　国	218	220	韩　国	5	5
挪　威	166	183	马来西亚	4	5
前苏联	46	50	巴　西	2	9
南　非	39	35	肯尼亚	1	1
马拉维	30	33	斯里兰卡	1	2
澳大利亚	23	25			
尼日利亚	17	19	世界总计	1140	1250

表 5 中除了列出钍的储量以外，还列出了储量基础。“储量”（Reserves）、“储量基础”（Reserve Base）的概念，是由 1980 年美国矿业局和地质调查所共同制定颁布的《矿产资源和储量分类原则》中规定的，该分类原则已为西方许多国家所接受。中国地矿部系统近年来亦开始应用这个分类原则。储量基础指的是查明资源的一部分，它能满足现行采矿和生产实践所要求的最低的物理和化学的标准，包括品位、质量、厚度和深度标准。它包括目前经济上可行的资源（储量）、经济上处于边界条件的资源（边界储量）和某些目前是属于次经济的资源。储量是储量基础的一部分，指的是在进行测算的当时可以经济开采、提取和生产的那一部分。

世界上含钍矿物主要有独居石、钍石、方钍石、钛铀矿和磷钇矿等，其中独居石是最主要的含钍矿物。

2.2.2. 中国钍资源

（1）独居石型　含钍的矿石以独居石为主。中国独

居石矿集中于中南地区，占全国独居石储量的93.01%，其中湖南最多，约占全国的48.3%，广东占全国的26.33%，广西占15.34%，湖北占2.95%。

中国中南区独居石矿的类型主要为河流冲积砂矿及滨海砂矿两种。湖南省主要为河流冲积砂矿，如洞庭湖滨的河流砂矿。广东有41个矿床(大型4个、中型20个、小型17个)，主要分布在电白至阳江海岸，以及海南岛东部沿海，其次为新兴、开平、广宁、台山、新会、龙门等县。广东省滨海砂矿占该省储量的64.9%，河流砂矿占该省储量的18%，风化型占17.1%。

(2) 稀土矿床型　稀土矿物中也含有相当量的钍。世界拥有巨大的稀土资源，稀土氧化物储量达45Mt，储量基础48Mt，其中80%分布在中国，其次为美国、印度和前苏联。如按目前世界稀土年产5kt计算，可开采近千年。内蒙白云鄂博铌、稀土铁矿床，不仅是中国，而且也是世界上最大的稀土矿床，占中国稀土总量的96%。

(3) 铀钍混合型　铀钍混合型矿也是一个重要的类型，如辽宁凤城赛马碱性岩中铀-钍-稀土矿床，江西相山火山岩型铀矿床（部分含钍）等，有钍储量近1kt。

2.3. 锂资源概况

锂是一种银白色的稀有金属。市场上出售的锂有矿石（或精矿）、金属锂和锂化合物3种形式。最重要的锂化合物是碳酸锂、氢氧化锂、氯化锂及溴化锂。常见的锂矿物有20多种，如锂辉石、锂云母、锂磷铝石、透长石、铁锂云母等。已知矿床类型可分为花岗伟晶岩类矿床、碱性长石花岗岩类矿床及盐湖锂矿床3类。

花岗伟晶岩类矿床在世界及中国都分布很广，其特点是品位高（一般含Li_2O 1～5%）、储量大，并伴生有大量绿柱石、铌铁矿等，可以综合利用，如美国北卡罗来纳州的金格斯山锂矿床，中国阿尔泰伟晶岩。碱性长石花岗岩类矿床在中国南方各省有所发现，这类矿床也是锂、铍、铌、钽、铯、锆及重稀土的主要矿床类型。盐湖锂矿床目前已成为世界上锂的重要来源，中国有青海盐湖卤水矿床（含钾、钠、锂、镁、硼），四川自贡的地下卤水矿床等。

美国矿业局1985年公布的世界锂资源数据见表6。

以上数据包括了矿石锂和卤水锂的总和，从表中可知：

(1) 世界探明金属锂储量数据的国家有7个，储量3.4951Mt，中国居第一位，占储量总量的44.71%。前苏联锂储量根据美国矿业局1980年推测有金属锂181kt。

(2) 现已知储量基础数据的国家有8个，储量基础11671kt，玻利维亚居第一位，占储量基础总量的46.64%，中国居第二位，占29.42%。

表6　世界锂储量和储量基础（金属锂，10^3t）

地区和国家	储量	占总储量%	名次	储量基础	占总储量基础%	名次
北美洲						
加拿大				363	3.11	5
美国	363	10.39	3	408	3.50	4
小计	363			771		
南美洲						
阿根廷	3.6	0.10	6			
玻利维亚				5443	46.64	1
巴西	1	0.03	7			
智利	1270	36.34	2	1360	11.65	3
小计	1274.6			6803		
非洲						
扎伊尔				318	2.72	6
津巴布韦	23	0.66	5	27	0.23	7
小计	23			345		
亚洲						
中国	1562.5	44.71	1	3434	29.42	2
大洋洲						
澳大利亚	272	7.78	4	318	2.72	6
总计	3495.1	100		11671	100	

3. 核反应堆

3.1. 链式裂变反应

核裂变反应是中子与重原子核之间的反应，重原子核吸收了一个中子之后分裂成两个轻原子核的过程即为裂变反应，裂变生成的轻原子称为裂变产物。图2为核裂变反应示意图。

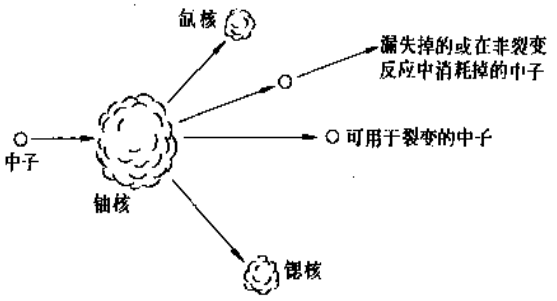


图2　核裂变反应

只有铀-233、铀-235和钚-239 3种同位素的原子核可以由各种能量的中子引起裂变，这些同位素称为裂变物质或裂变材料。只有铀-235是在自然界中存在的，而铀-233是钍-232吸收中子后衰变生成的：

$$^{232}_{90}Th+^{1}_{0}n \longrightarrow ^{233}_{91}Pa+\beta$$

$$^{233}_{91}Pa \longrightarrow ^{233}_{92}U+\beta$$

钚-239 是铀-238 吸收中子后衰变生成的：

$$^{238}_{92}U+^{1}_{0}n \longrightarrow ^{239}_{93}Np+\beta^{-}$$

$$^{239}_{93}Np \longrightarrow ^{239}_{94}Pu+\beta$$

因此，钍-232 和铀-238 又称为增殖材料，即可转化生成裂变物质的核燃料。此外，钍-232 和铀-238 本身也可发生核裂变反应，但是只能由能量大于 1MeV 的高能中子引起其裂变。

从核能利用的观点来看，核裂变反应的重要意义有如下两点[2]：第一，核裂变过程伴随着释放出大量的能量；第二，重原子核吸收一个中子引起的裂变反应又随即释放出 2 个或 3 个中子。这两个因素结合在一起，就有可能使裂变反应成为一种能够持续进行的链式反应，或自持链式反应，从而可以利用连续释放的裂变能。这就是说，一旦由少量外界中子引起了裂变反应，就可以由裂变自身产生的次级中子将反应持续地进行下去。人们设计出一种专门的装置来实现这种自持链式反应，从而利用核裂变能，这种装置叫做核反应堆。钍-232 和铀-238 由高能中子引起的裂变反应是不可能成为一种自持链式反应的，因为这些原子核与高能中子反应的几率非常之小，而且高能中子与物质发生散射作用后将被慢化到 1MeV 的阈值以下，不能再引起裂变。

一个铀-235 核的平均裂变能约为 193MeV[3]，这个能量是瞬发的，也即它是在裂变的同时释放出来的。实际上，每次裂变反应产生的能量还要多一些，因为：①裂变碎片衰变要释放能量；②反应中过剩中子的非裂变俘获也要产生能量，不过它比裂变反应中产生的能量要小得多。因此，每次裂变的平均总能量大约是 200MeV。铀-233和钚-239 裂变产生的能量有些不同，但大致是接近的。

1g 铀-235 核燃料完全裂变所产生的能量为 2.276×10^{4}kW·h，相当于 2500kg 标准煤的热值，或者等于 0.948MW·d 的能量，也即，热功率为 1MW 的反应堆，连续运行 1 天要消耗掉约 1g 的裂变材料。但是反应堆运行中堆内的核燃料只能有一部分裂变掉。这是因为，一方面受到燃料元件材料耐辐照性能的限制，另一方面受到裂变产物积累引起中子吸收等物理因素的限制。裂变掉的份额可用燃耗深度表示，燃耗深度即 1t 核燃料（包括裂变材料和增殖材料）积累产生的裂变能，单位为 MW·d/t 燃料。随着核燃料类型和加浓度（裂变燃料在全部燃料中的质量百分比）的不同，燃耗深度可以从 1000 MW·d/t 左右到 100000MW·d/t 或更高的数值。100000MW·d/t 的燃耗深度意味着核燃料中大约有 10%的燃料发生了裂变。

裂变过程中每个裂变核还将产生 2 个或 3 个次级中子。例如每个铀-235 核裂变平均产生 2.43 个中子，如果使这些中子中总是保持有 1 个中子，或者说大约 40%的次级中子用于引起其它的铀-235 核裂变，就可以发生一个连续的裂变过程，造成一个临界反应堆，该反应堆能以稳定的速率产生能量。只有适当的几何形状和由足够数量裂变材料组成的系统，才能构成一个临界的反应堆，这个最小的裂变材料的数量称为临界质量。

3.2. 核反应堆的基本组成和分类

裂变产生的次级中子数随引起裂变的入射中子的能量而变化。中子与裂变材料核的作用包括裂变反应和俘获反应两种，把这两种反应都计算在内，裂变材料核每吸收一个中子所产生的次级中子数以 η 值表示。图 3 表示裂变材料^{233}U、^{235}U 和^{239}Pu 的 η 值随入射中子能量的变化。η 值比仅计算裂变反应产生的次级中子数要小。由该图可以看到，对^{235}U 核来说，入射中子的能量小于 1eV 时 η 值才稍大于 2，当入射中子的能量处于 1eV～1MeV 间时，η 值要小得多。而对于^{239}Pu 核来说，入射中子能量较高时 η 值可以达到 2.6 左右。

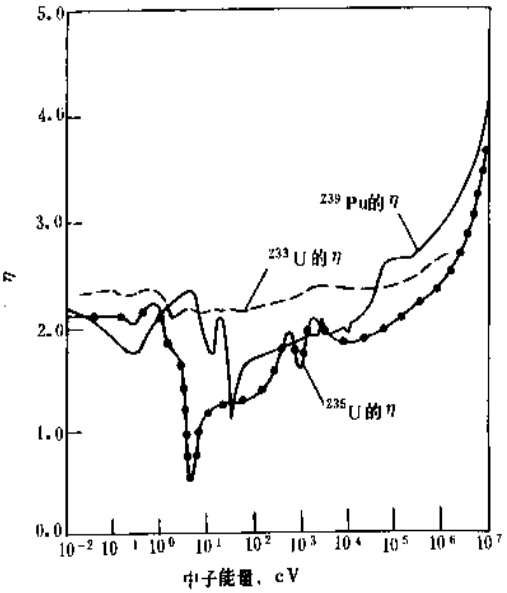


图 3　裂变材料核每吸收一个中子所产生的次级中子数（η）随入射中子能量的变化

裂变产生的次级中子以动能的形式携带一定能量的裂变能，它是具有能量为 1MeV 的快中子。对于用铀-235 为裂变材料的反应堆，只有主要以能量低于 1eV 的热中子引起裂变，才能获得较高的次级中子产额，以维持链式裂变反应的进行。因此，在这类反应堆内，应使大部分由裂变产生的快中子慢化下来成为能量低的热中子。而对于用钚-239 为裂变材料的反应堆，则应尽量使裂变

中子不被慢化，基本由快中子引起^{239}Pu核的裂变，以获得较高的次级中子产额。高的次级中子产额不仅能维持链式裂变反应的进行，而且还会有过剩的中子为增殖材料所吸收，以生成新的裂变材料。这样就构成了两类基本的反应堆类型，即主要以热中子引起裂变的热中子反应堆和主要以快中子引起裂变的快中子反应堆。

目前已投入运行和正在设计建造的核反应堆的类型很多，其分类法也有多种，但各类反应堆的基本组成是相同的。图4表示出核反应堆的基本组成。

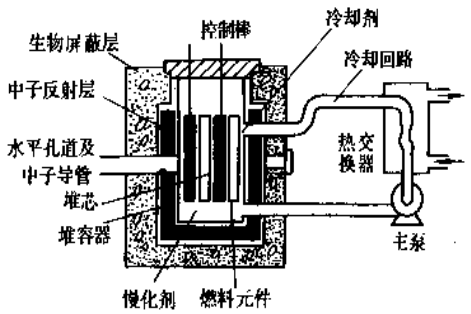


图4 核反应堆基本组成

堆芯的活性区是核反应堆的核心。裂变反应就在这一部分持续进行，绝大部分的裂变能也在这个部分释放出来。

核燃料装放在堆芯中，有两种布置形式，一种是将核燃料溶解成水溶液或有机溶液，或熔融成熔盐或液态金属，组成均匀堆芯；一种是将核燃料制成燃料元件，按照一定的栅格排列，组成非均匀堆芯。燃料元件主要由芯块和包壳组成，包壳是燃料芯块的密封外壳，常用的材料有纯铝、铝合金、不锈钢、锆合金、镁合金和石墨等。燃料元件通常做成圆棒、薄片、圆管或六角套管等。一般是把许多元件组合在一起，成为燃料组件。

裂变产生的次级中子为快中子，对于热中子反应堆，大部分的裂变反应由热中子引起，因此在活性区内必须包含有慢化剂。慢化剂是一种轻原子核的物质，而且要求它与中子发生吸收反应的几率非常之小。由于是轻原子核，当它与快中子发生弹性散射时，可使快中子有效地慢化下来。比较好的慢化剂材料包括普通水、重水、铍、石墨和有机材料。燃料和慢化剂的组成和性质将决定中子的能量范围。

活性区的周围由中子反射层所包围，中子反射层的作用是通过碰撞散射作用将逃逸出活性区的中子反射回活性区内，以减少中子的泄漏损失。因此使用反射层的结果可以减少裂变材料的临界质量。活性区的慢化剂材料也常用作为中子反射层的材料，但对于快中子堆，必须选用重原子核的物质作为中子反射层的材料，一般可用铀-238或钢。

活性区内裂变释放的大量热量需要利用合适的冷却剂将其循环载到活性区外，再通过热交换器将其热量再传给二次回路的水，使其变成蒸汽后推动蒸汽透平发电（核电站），或再通过热交换去供热供暖（核供热堆）。冷却剂材料的选择应考虑下列因素：冷却剂可在较高的温度下工作，以获得较高的热效率；冷却剂的化学稳定性要好；冷却剂与燃料元件及结构材料的相容性要好；冷却剂的气相分压应较低，以降低系统设备的造价；冷却剂的中子吸收截面要较小等。反应堆使用的冷却剂材料包括水、液态金属钠、二氧化碳和氦气等。

活性区内控制棒的作用是启动反应堆，调节功率水平以及安全停堆等。控制棒是由硼、镉等强中子吸收材料做成的，将这种材料插入到活性区内，可使活性区的中子密度减少，从而使反应堆的功率水平降低。反之，将这种材料从活性区内抽出，可使反应堆的功率水平升高。

上述的反应堆基本组成特别是慢化剂材料和冷却剂材料的不同，构成了不同类型的反应堆。目前世界上主要的反应堆类型包括：①用普通水（H_2O）作慢化剂和冷却剂的轻水反应堆，其中又分为压水堆（PWR）和沸水堆（BWR）两种；②用重水（D_2O）作慢化剂和普通水作冷却剂的压力管式反应堆；③用石墨作慢化剂，二氧化碳或氦气作冷却剂的气冷式反应堆；④用液态金属钠作冷却剂的快中子反应堆。

核反应堆还可以根据用途分为动力堆、生产堆和研究堆。以核裂变能做为动力的动力堆，是非常重要的一类反应堆，目前主要用于核电站系统。图5为核电站系统的示意图。

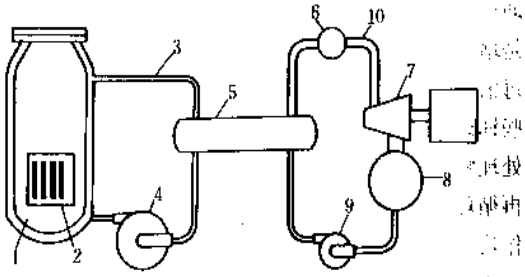


图5 核电站系统示意图

1—反应堆；2—堆芯；3—一次回路；4—回路循环泵；5—蒸汽发生器；6—汽鼓；7—汽轮发电机；8—冷凝器；9—给水泵；10—蒸汽管路

3.3. 轻水反应堆

3.3.1. 轻水反应堆的基本特点和性能

轻水反应堆（LWR）是一类热中子反应堆，它以普通水作为慢化剂和冷却剂。

一个水分子含有两个氢原子，氢原子的原子量很小，与中子发生弹性碰撞后中子相当大一部分动能被氢原子核所吸收，因此水是一种较好的慢化剂材料。在轻水堆内，水还作为冷却剂。由于水很容易获得，成本低；它与很多种结构材料相容性很好；它的传热性能好、比热容大，因此水是一种较为理想的冷却剂材料。在一回路中，水流经燃料元件表面，对燃料元件加以冷却，并将燃料裂变释热载出堆外，再通过热交换器将裂变能传递给二回路，在该回路中水变成蒸汽，然后推动蒸汽透平发电。但是，在常压下水的沸点只有100℃，在这样低的温度下，热效率非常低。因此轻水堆的冷却剂系统采用加压的设计，以提高冷却剂的出口温度。

轻水反应堆分为压水堆(PWR)和沸水堆(BWR)两种类型。压水堆一回路的冷却剂系统具有高的运行压力，在这样的压力下即使冷却剂的出口温度较高也可避免出现沸腾。典型的压水堆设计的一回路运行压力为15.3MPa，冷却剂出口温度为325℃。而沸水堆一回路冷却剂系统的运行压力要低得多，典型的设计值为7.2MPa，在这样的压力下冷却剂出口温度为286℃。

压水堆和沸水堆各有优缺点。在沸水堆堆芯上部区域冷却剂出现沸腾，由此产生的空泡将引起反应性的扰动，使沸水堆的运行控制复杂化。压水堆的运行压力高，需采用高压设备，其制造成本高。但是沸水堆堆芯功率密度低，堆芯体积大，压力壳尺寸加大，这也增加了制造成本。此外，沸水堆燃料的燃耗水平低，燃料成本要高一些。因此，这两种轻水堆的发电成本大体上是相当的。

轻水堆采用低加浓铀燃料，其平均加浓度约为3%，即裂变材料铀-235占铀总重量的3%，其余为铀-238，它是增殖材料，吸收中子后变成可裂变材料钚-239。轻水堆每消耗1kg的铀-235平均可产生约0.5kg的钚-239，这些钚燃料包含在从堆芯卸出的乏燃料中，可通过化工后处理将其从乏燃料中提取出来。提取出的钚裂变材料可再循环回到轻水堆中使用，但更为合理的利用是将它用作快中子反应堆的初装燃料。作为核能发展战略，由轻水堆来积累钚裂变燃料是快中子堆发展的必要前提。

轻水堆卸出的乏燃料的平均燃耗为33000MW·d/t_p，即核燃料中大约有3.5%的铀-235发生了裂变。

轻水堆核电站的技术可行性在50年代就已经被确认了，但直到1960年第一座原型示范堆才投入运行，1967年第一座商用规模的核电站才开始发电。目前单堆的最大装机容量已达到1.3×10^6kW。同时在安全设计、仪表和控制、压力壳和安全壳的制造、水质控制、辐射防护等各项技术方面都有了更加完善的发展。

1988年底全世界运行的429座核电站中有320座是轻水反应堆（包括压水堆和沸水堆），总装机容量为2.63×10^8kW，占3.11×10^8kW核电总装机容量的85%。目前在建的105座核电站中有79座是轻水堆核电站。这些数字表明，轻水堆核电站在全世界核发电中具有十分重要的地位和作用。表7给出了典型的压水堆核电站的基本参数。

表7　典型压水堆核电站的基本参数

项　目	参　数
热功率，MW_t	3411
电功率，MW_e	1182
燃料组件内排列	17×17
燃料组件的UO_2质量，kg	523.4
燃料棒直径，mm	9.5
燃料棒长度，mm	3851
燃料组件数	193
控制棒束数	53
燃料元件线功率，kW/m	
平均	17.8
最大	41.3
压力壳冷却剂入口处压力，MPa	15.83
堆芯入口冷却剂温度，℃	293.4
堆芯出口冷却剂温度，℃	324.9
冷却剂流量，kg/s	18740
压力壳高度（带封头），m	13.55
压力壳内直径，m	4.39
压力壳壁厚，mm	215
压力壳总重量，t	385
蒸发器总重量，t	306
蒸汽压力，MPa	6.9
蒸汽温度，℃	285
补给水温度，℃	227
蒸汽流量，kg/s	477

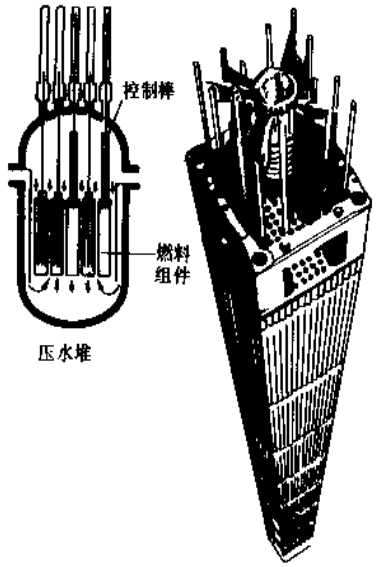
轻水堆核电站的运行经验证明，它具有很高的运行利用因子，由核设备系统引起的非计划性停堆是极少的。目前的系统设计和燃料管理程序为更换燃料的操作时间留有较大的余地，因此更换燃料的停堆时间可以进一步缩短。同时，轻水堆核电站的运行经验还表明，它在经济上具有很强的竞争力，在很多国家核发电成本比煤发电的成本低。

3.3.2.　轻水反应堆的系统组成

核电站包括核岛和常规岛两大组成部分。核岛又称为核蒸汽供应系统(NSSS)，它包括压力壳、堆芯和堆内构件、一回路冷却系统、安全停堆系统、控制和仪表系统以及核辅助系统等；常规岛(BOP)包括汽轮机发电系统及其它辅助设施。下面对轻水堆核电站的主要系统作一简要介绍。

(1) 反应堆堆芯　反应堆堆芯是反应堆的核心部

分，它基本由燃料组件构成。轻水堆燃料组件外形如图6所示，它由燃料棒束组成，棒束呈正方形排列，棒间距根据堆物理和热工设计的要求确定。图7表示燃料元件棒的结构。棒的外壳是薄壁的锆合金管，因为锆的热中子吸收截面小，而且锆合金能承受较高的快中子辐照剂量。锆合金管内装入烧结的二氧化铀燃料芯块，芯块表面经过机械磨光，以保证与锆管的间隙偏差。芯块的上下面压制成凹碟形，以适应燃料芯块辐照肿胀的变形。由燃料芯块叠合组成的燃料柱的上下端用氧化铝隔热片将其与两端头的支撑管隔开。支撑管和带有弹簧支撑的充氦空间留有足够的空间体积，用以容纳核裂变过程中释放出的裂变气体，以降低由于裂变气体在棒内积累所产生的内压力。但在燃料元件运行初期裂变气体尚未大量积累，为了平衡燃料棒壳所承受的外部一回路流体所加的很高的外压力，燃料棒内将充以一定压力的氦气，以防止外压将燃料棒壳压坍塌。燃料棒两端以端塞与锆管焊接密封。



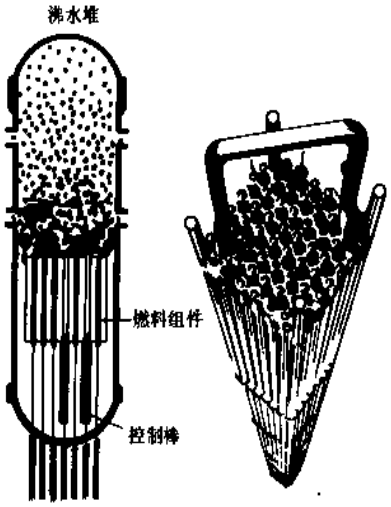


图6 轻水堆燃料组件

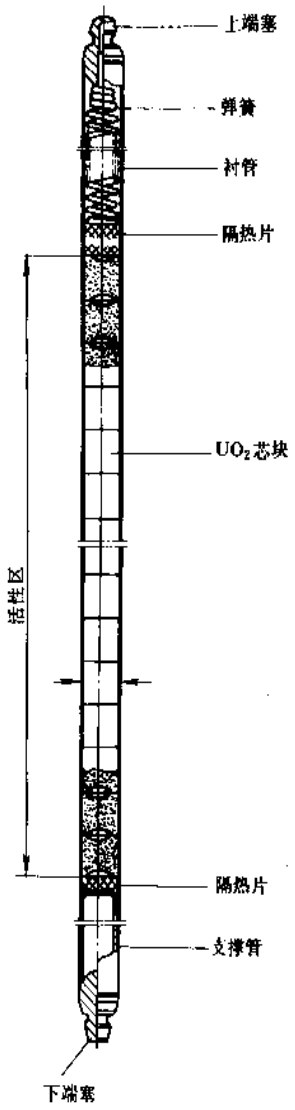


图7 轻水堆燃料元件棒

由图6可以看到，压水堆燃料组件和沸水堆燃料组件的结构略有差异。典型的压水堆燃料组件结构骨架由上下端格板，几层中间格架，控制棒导向管以及这些结构件间的连接件构成。燃料棒外直径为9.5mm，在燃料组件内排列成16×16或17×17的正方形阵列。由中间格架来保持燃料棒间的精确间距，并依靠中间格架弹簧将燃料棒压紧到格架的支撑点上，其弹簧压紧力是精确设计的。它既要防止冷却剂流动引起燃料棒的水力振动，又要允许不同燃料棒间不同的热膨胀伸长。典型的沸水堆燃料组件的燃料棒束由上下端格板和多层中间格架加以固定。沸水堆燃料元件棒的直径较压水堆粗些，外径为12.5mm，在燃料组件内排列成8×8的正方形阵列。

同一反应堆内燃料组件的几何形状和机械结构都是相同的，这样可简化燃料组件的装卸操作，也可降低制造成本。

压水堆的初始堆芯装料一般分为3个加浓铀燃料组件区，最高加浓铀的燃料组件装在堆芯的外区，最低加浓铀的燃料组件装在堆芯的中心区，以使堆芯功率密度沿径向的分布尽量均匀。首炉燃料在运行1.3～1.9年后进行第一次更换，之后每年更换一次，每次更换堆芯1/3的燃料组件。沸水堆的初始堆芯装料一般采用两种平均加浓度的燃料组件，每次换料更换堆芯1/4的燃料组件。

(2) 反应性控制系统　反应性控制是核反应堆功率调节和安全控制的手段。轻水反应堆具有负反应性功率系数，它为轻水堆提供了固有的自调节的负反馈功能。此外，控制棒、沸水堆的外循环流量控制、硼酸溶液的注入、可燃毒物等为轻水堆提供了必要的安全控制手段。

轻水堆的控制棒以不锈钢或因科镍尔(Inconel)为包壳，内部填充了碳化硼或银-铟-镉中子吸收材料。用控制棒传动机构带动控制棒上下移动。控制棒传动机构安装在压力壳的封头上，大多采用磁抓式的机构。磁抓交替张开和合拢，合拢时与控制棒驱动轴上的凹槽相啮合，带动控制棒作步进式的提升或下降。反应堆安全停堆时，控制棒依靠重力掉落插入到堆芯内。沸水堆的控制棒移动采用水力驱动机构，水力驱动机构安装在堆芯底部。在沸水堆安全停堆时，依靠充气和反应堆冷却剂系统的压力贮能产生的水力动力将控制棒插入堆内。

压水堆内第二种主要的反应性控制方式是控制一回路冷却剂的硼酸浓度。在反应堆内，氙毒、燃耗、裂变产物积累引起的反应性变化是一种慢变化过程，因此可以采用调节冷却剂中硼酸溶液浓度的方式来平衡补偿上述的反应性慢变化。这种控制方式的优点是可以减少控制棒插入带来的局部功率峰值的升高。在沸水堆内采用了一种特有的反应性控制方式，即调节外回路循环的流量比率，外循环流量比率的改变可以改变堆芯的汽泡份额，从而引起反应性的变化，以此来调节反应堆功率水平。外循环流量控制是正常功率变化调节的主要手段，但循环流量的减少将限制在不低于50%的额定流量值，功率水平的进一步减少将依靠控制棒的调节。

所有的轻水堆几乎均采用可燃毒物钆作为初始堆芯反应性控制的附加手段。可燃毒物将随着燃料的消耗而被逐渐烧掉，因此可以补偿燃料消耗和裂变产物积累引起的反应性变化。

(3) 堆芯冷却剂系统　在沸水堆内，主回路冷却剂系统在压力壳外有两支回路，每支回路包括有一台泵和一个流量调节阀。泵将从反应堆堆芯和压力壳之间的环形空间向下流动的冷却剂吸入，经泵出口的高压流体进入压力壳内的喷射泵，引起压力壳内冷却剂的循环。采用喷射泵可以减少冷却剂循环到压力壳外的流量。堆芯内冷却剂向上流动对元件加以冷却，再从堆芯和压力壳间的环形空间向下流动返回。在堆芯出口形成的水-蒸汽混合物，经离心分离器将水和蒸汽分离，蒸汽再经过蒸汽干燥器将水含量减少到0.3%以下，之后直接通过蒸汽透平发电。

压水堆堆芯的热量由主回路冷却剂载带到压力壳外。压力壳外有两支或多支平行回路，通过在该回路中的蒸汽发生器将主回路冷却剂从堆芯载出的热量传给另一侧的水/蒸汽回路。主回路冷却剂再返回压力壳，从堆芯吊桶和压力壳间的环形空间向下流动，再进入堆芯底部向上流动，对燃料组件加以冷却。

压水堆的蒸汽发生器有两种基本类型，一类是垂直放置的逆流式U型管蒸发器，产生饱和蒸汽；另一类是直流式蒸发器，产生过热蒸汽。

主回路系统的压力由与该系统相连的压力平衡器来控制。压力平衡器是一种高压水罐，罐内装有处于热平衡状态的汽、液两相。当系统压力偏低时，由压力平衡器水相中的电加热器加热产生更多的蒸汽，使系统压力升高，当系统压力偏高时，将冷水喷淋到压力平衡器的汽空间，使蒸汽冷凝而减压。

(4) 应急堆芯冷却系统　在主回路冷却剂系统压力边界破坏的事故工况下，应为堆芯提供应急冷却，以防止堆芯因失冷而受到损坏。当出现小破口时，由小容量高压注水冷却系统为堆芯提供冷却。当出现大破口时，由大容量低压注水系统为堆芯提供冷却。

在沸水堆内，在反应堆堆芯的上方设置了两套独立的喷淋系统，直接向燃料组件喷水冷却，或者采用水淹的方式向堆芯注水将堆芯淹没。

在压水堆内，由高压注水系统向外回路进出口两端补给冷却剂的同时，由低压注水系统直接向压力壳内补给含硼水冷却剂。压水堆也采用一种被动式的冷却系统，它是一个用氮气加压的储水箱，当冷却剂系统的压力低于定值保护压力时，由该系统向压力壳内直接注入含硼冷却水。

(5) 冷却剂净化系统　压水堆包括有一个冷却剂净化和容量控制系统，以尽量减少反应堆回路中的杂质含量，并保存有适当容量的净化水以备反应堆堆芯应急冷却之用。

取反应堆循环流量的一小部分进行净化处理，对这部分冷却剂加以冷却、过滤，并用离子交换树脂作除盐处理，添加化学试剂来调节pH值、含氢量和电导率，以降低腐蚀率。

沸水堆的冷却剂净化系统包括全流量的冷却水除盐装置。此外，将循环到外回路的一小股流量通过一个高压过滤器和除盐设备，以降低冷却剂中的杂质含量。

(6) 安全壳　核反应堆采用多层防御的工程安全措施，以防止堆内的放射性物质释放到周围环境中去。燃料元件包壳和压力壳分别是第一道和第二道屏障，安全壳是最后一道屏障。设计准则要求安全壳的结构能承受由于冷却剂压力边界破坏所造成的压力和温度负荷，以

及地震、飞射物和反作用力等引起的动态效应。

安全壳由密封厂房构成，内设压力抑制子系统和空气净化装置。在安全壳的顶部设置有喷淋装置，在发生事故释放出高能流体时，由喷淋装置喷入大量冷水，以降低安全壳内的温度和压力，使其保持在可接受的低水平上。空气净化系统对可能释放到反应堆安全壳内的裂变产物、氢、氧和其它物质进行控制，确保在事故期间降低可能释放到环境的裂变产物的数量，并控制安全壳内空气中氢或氧及其它物质的浓度，防止可能危害安全壳完整性的爆炸和爆燃。

(7) 放射性废物处理系统 轻水堆冷却剂系统中放射性的主要来源包括活化的腐蚀产物、由燃料元件泄漏出的裂变产物以及中子与硼溶液中硼元素反应产生的氚。

目前气体放射性废物的处理包括对短半衰期放射性气体加以贮存滞留以让其大部衰变掉，之后经过过滤器排放到大气中。对于惰性气体可以通过低量蒸馏方法将它与非放射性的载带气体加以分离，或者通过一个深冷(液氮温度)的活性炭床将惰性气体加以捕集。

(8) 燃料的更换操作 反应堆堆芯的燃料组件定期更换，更换操作一般避开电力负荷的高峰季节。每次更换 1/3 或 1/4 的堆芯燃料。由于乏燃料具有很强的放射性，所有的更换操作都在水下进行，以足够厚的水层作为辐射屏蔽。每次换料操作的时间一般为 21～28 天。在燃料更换的同时，对汽轮机发电机组进行维修。

在典型的设计中，取出的乏燃料组件通过安全壳壁上的一个贯穿孔送到相邻的乏燃料贮存水池。在贮存水池内至少要存放 4 个月后才能起运，送到核燃料后处理厂去处理。

3.4. 快中子增殖反应堆

增殖反应堆是生产的核裂变材料比它自身消耗的要多这样一类核反应堆。快中子增殖反应堆是目前趋于成熟的一类增殖反应堆。

快中子增殖堆的设计研究工作起始于 1944 年。第二次世界大战后，一些国家提出了发展核动力的计划，认为大规模发展核动力的前提是通过发展增殖堆来实现铀资源的有效利用。这就导致了快中子增殖堆的发展，初期是建造和运行了一批快中子实验堆，这一阶段工作的重点放在液态金属快中子增殖堆 (LMFBR) 实验堆的设计、运行和安全研究上。其后，在 70 年代西方主要工业国家和前苏联又相继建成了几座原型堆，共累计运行了 230 多堆年，而且获得了较高的负荷因子。见表 8 所示。

目前世界上一座大型的商业示范快中子增殖堆——法国的超凤凰快堆 (Superphenix) 核电站已投入运行，这标志着快中子增殖堆在工程技术上已趋于成熟。它的电功率为 1.20×10^5kW，建在法国的 CREY MALVILLE。该电站的计划始于 1971 年，于 1974 年开工建造，1986 年底达到满功率运行。该电站的主要参数列于表 9。

表 8 快堆的运行负荷因子

堆 名	功 率	运行年份	平均负荷因子
美国 EBR Ⅱ	62MW$_t$	1975～1984	70.5%
美国 FFTR	400MW$_t$	1983～1984	61.5%
法国 Phenix	250MW$_e$	1974～1988	61.5%
英国 DFR	250MW$_e$	1984	65%
前苏联 BH-350	350MW$_e$	1983～1984	87.5%
前苏联 BH-600	600MW$_e$	1981～1987	67.3%

表 9 法国超凤凰快堆主要参数

项 目	参 数
堆型	池式型
热功率，MW$_t$	3000
电功率，MW$_e$	1200
主回路数	4
中子通量，n/ (cm^2 • s)	6.1×10^{15}
最大燃耗，MW$_t$ • d/t	70000～100000
增殖比 (设计目标)	1.18
堆芯/增殖区燃料	UO_2-PuO_2/UO_2
中子吸收材料	B_4C
活性区高，cm	99
燃料元件最大线功率，W/cm	450
活性区燃料组件数	360
增殖区燃料组件数	233
控制棒束组数	21
堆芯入口温度，℃	395
堆芯出口温度，℃	545
主回路流量，kg/h	$4\times15.2\times10^6$
中间回路入口温度，℃	542
中间回路出口温度，℃	392
中间回路流量，kg/h	$4\times11.8\times10^6$
汽轮机入口蒸汽温度，℃	487

3.4.1. 快中子增殖堆的中子物理基础

快中子增殖堆可以设计成带有堆芯区和增殖层区的双区布置，以生产多于其消耗掉的裂变材料。在一个典型的 LMFBR 中，反应堆的中心区域即堆芯装有 PuO_2-UO_2 混合燃料组件；Pu 作为燃料，U 作为增殖材料。在堆芯的周围是增殖层区，增殖层内只装有 UO_2 的燃料组件。增殖材料^{238}U 吸收中子之后变成可裂变材料^{239}Pu。

快中子增殖堆与轻水热中子堆之间基本的区别在于

中子的能量不同，快中子堆的中子能量高，轻水堆的中子能量低，这对于增殖性能有显著的影响。在图 3 上表示了裂变材料核每吸收一个中子所产生的次级中子数 η 值随入射中子能量的变化。由图可见，对于^{235}U，当入射中子的能量小于 1eV 时 η 值才稍大于 2，而对于^{239}Pu，入射中子能量较高时 η 值可以达到 2.6 左右。因此，在快中子增殖堆内只能采用钚作裂变材料，并应尽量不使裂变中子被慢化，这样才能获得较高的次级中子产额来实现增殖。由于这个原因，快中子增殖堆芯内的冷却剂以及结构材料不能采用具有慢化作用的轻原子核材料。

裂变反应截面随中子平均能量的增加而减小，在快中子堆内中子平均能量比较高，因此裂变反应截面比较小。反应堆堆芯裂变释热功率密度 q [W/ (cm^3 · s)] 与中子通量 ϕ [n/ (cm^2 · s)]、裂变截面 σ_f (cm^2)、裂变材料核密度 N ($1/cm^3$) 三个量的乘积成正比，可表示成

$$q \propto \phi \sigma_f N \tag{1}$$

如果堆芯释热功率密度低，为了达到相同的输出功率，必须增大堆芯的体积，这样势必会增加反应堆的造价。作为合理的设计，应提高快中子堆堆芯裂变释热的功率密度，这只能靠提高堆芯的中子通量和裂变核密度来实现。快中子增殖堆堆芯裂变核密度大约是轻水堆的 4～5 倍。

用增殖比 BR 来表示增殖堆的增殖性能，它定义为新产生的裂变材料数与消耗掉的裂变材料数之比。BR 可以简单地表示成：

$$BR \approx \eta - 1 + \frac{F_b(\nu - 1) - C}{F_f(1+\alpha)} \tag{2}$$

式中　ν——增殖材料核一次裂变产生的次级中子数；

F_f，F_b——分别为裂变材料和增殖材料裂变占总裂变数的份额；

α——裂变材料核俘获截面与裂变截面之比；

C——每裂变一次其它材料吸收中子的份额。

以氧化物燃料快中子增殖堆为例，其典型的参数值为：$F_b=0.20$，$F_f=0.80$，$1+\alpha=1.15$。因此，其增殖比大约在 1.1～1.3 的范围，取决于堆芯的体积大小和增殖层的厚度。

新产生的裂变材料将用来装备新建的快堆，作为新堆的初装裂变材料。用倍增周期表示快中子增殖堆裂变材料的增殖速度，它定义为增殖的裂变材料积累到足够装备相同功率增殖堆初装裂变材料所需的时间。由增殖堆卸出的乏燃料中的裂变材料不可能立即装入到反应堆中加以利用，首先需等待足够长的冷却时间，使其中裂变产物放射性水平衰减到一定程度之后，才能进行核燃料后处理。在后处理工序中去除掉其中的裂变产物，并将 Pu 和 U 加以分离。分离获得的 Pu 燃料再转入到元件制造工厂，制成新的 Pu-U 混合燃料元件。最后运输到核动力厂内贮存待用。因此，从卸出乏燃料，经过冷却、后处理、燃料制备、元件制造、运输、贮存等过程，大约需 1 年的时间，见图 8 所示。整个上述循环环节中裂变材料的滞留积存量统称为堆外的燃料积压量。因此，新堆的初始裂变材料装量，不仅包括新建反应堆堆芯内的裂变材料装量，而且还应考虑堆外燃料的积压量。

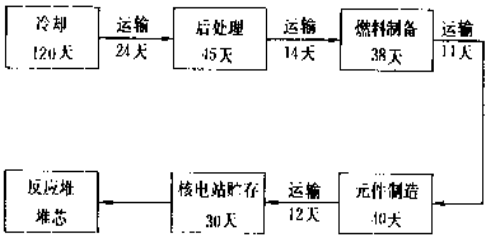


图 8　快中子增殖堆燃料循环过程和滞留时间

倍增周期 T_d 可以表示成

$$T_d\ (\text{年}) = \frac{1000}{0.365 P g f P_f (1+\alpha)(BR-1)} \tag{3}$$

式中　P——裂变材料的系统燃料比功率（反应堆热功率除以堆内裂变材料装量和堆外燃料积压量之总和），MW_t/t；

g——产生单位裂变能消耗的裂变材料量，g/ (MW_t · d)；

f——核电站负荷因子；

P_f——裂变材料的裂变占总裂变量的份额。

这个计算的倍增周期又称简单倍增期，或者称线性倍增期，它考虑只有一个增殖堆的情况。但是如果考虑有很多座增殖堆的情况，它们增殖的裂变材料可以合在一起使用，其倍增期可以缩短，这个倍增期称为系统的指数倍增期，用 T_e 表示，它与简单倍增期 T_d 的关系如下：

$$T_e = \frac{0.693}{\ln\left(1+\frac{1}{T_d}\right)} \tag{4}$$

对于氧化物燃料的快中子增殖堆系统，设其单堆热功率为 2.5×10^6kW，增殖比 $BR=1.15$，堆内裂变 Pu 的装量为 1860kg，其系统的指数倍增期为 20 年。

大幅度提高铀资源的利用率是促使发展增殖堆的关键性因素。对于热中子堆，它的转化比 c 小于 1，铀资源的利用率 U_t 是

$$U_t = \frac{F}{1-c} \tag{5}$$

这里 F 是指天然铀中被利用的可裂变铀的份额，并且假设在燃料再循环过程中燃料没有损失。

天然铀中^{235}U是裂变材料，它只占0.7%的份额。在浓缩过程中，其中0.2%又存留在分离过程的尾料中。因此在天然铀中只有0.5%是被利用的可裂变铀的份额，也即$F=0.005$。轻水堆的转化比大约为0.5，因此铀资源的利用率大约只有1%。

但是对于增殖堆，除了在燃料再循环中化工后处理和元件制造过程被损失掉外，所有的天然铀都有可能被转化成可裂变燃料而加以利用。如果每次循环过程中所有在堆芯内的核燃料（包括裂变材料和增殖材料）的平均的燃耗份额为f，每次循环中化工后处理和元件制造过程中燃料的损失份额为L，那么天然铀中可被利用于产生裂变的份额

$$U_t=\frac{f}{f+L} \tag{6}$$

对于快中子增殖堆，活性区内燃料的平均燃耗为100000$MW_t\cdot d/t$，但包括增殖层的燃料在内的平均燃耗大约为30000$MW_t\cdot d/t$，也就是说，每次循环过程中的平均燃耗份额约为3%。后处理和元件再制造中的损失率分别为1%。因此，天然铀中大约60%的份额最终可被利用来产生裂变能，这大约是轻水堆铀资源利用率的60倍。

3.4.2. 快中子增殖堆燃料

快中子增殖堆燃料需满足下列要求：

(1) 为了有效地利用中子，提高增殖比，要求裂变材料和增殖材料的原子密度大；

(2) 燃料在工作温度范围内稳定，能承受高燃耗；

(3) 燃料与包壳、冷却剂的相容性好；

(4) 有足够的辐照经验和数据；

(5) 制造容易、成本低。

根据上述要求，可选择作为快中子堆的燃料主要有金属燃料、氧化物燃料和碳化物燃料。

金属燃料（U，Pu）较其它两种燃料的原子密度大，导热性能好。但是其辐照肿胀率大，带来较大的几何尺寸的变化，从而限制了燃耗的加深。金属燃料与不锈钢包壳材料的相容性差，在720℃以上与不锈钢材料发生化学反应，形成低熔点共晶合金（U-Pu-Fe和U-Pu-Ni），从而限制了工作温度。现在只有在美国的FBR-Ⅱ堆内使用这类金属燃料。

碳化物燃料［UC、(Pu，U) C］与氧化物燃料相比，具有裂变材料原子密度大，导热系数高的优点，而且碳化物燃料与冷却剂钠几乎不发生化学反应，因此，在燃料棒内用钠作填充结合层，可以显著地改善燃料柱与包壳间的传热性能。虽然碳化物燃料有上述吸引人的特点，但目前尚未被广泛采用，世界上只有印度的FBTR堆采用碳化物燃料。其主要原因是辐照数据不够充分，燃料制造工艺复杂，以及后处理工艺尚未建立等。

氧化物燃料［UO_2，PuO_2，(Pu，U) O_2］的原子密度和导热系数均不如金属燃料和碳化物燃料，但是它的熔点高，在工作温度范围内不发生相变，与不锈钢包壳材料和冷却剂钠的相容性能满足设计要求。特别重要的因素是氧化物燃料已经大量用作轻水堆燃料，有广泛的制造经验，又有大量的轻水堆和快堆的辐照数据，以及可借用轻水堆氧化物燃料的后处理工艺，所以世界上绝大多数快堆均采用氧化物燃料。

快中子增殖堆的投资费用很高，为了抵消较高的投资费用对发电成本的影响，必须提高燃料元件的燃耗深度，以获得较低的燃料循环成本。为使快中子增殖堆的发电成本可与轻水堆相竞争，其燃耗深度的设计目标为100000$MW_t\cdot d/t$。因为1g Pu裂变产生的能量相当于1$MW_t\cdot d$，因此100000$MW_t\cdot d$的能量需要有100kg的Pu发生裂变。这意味着，PuO_2-UO_2燃料中重金属总量约10%的原子将发生裂变而释放出能量。这个燃耗的设计目标为快中子增殖堆燃料的研制提出了一个很高的性能要求，它一直是快中子增殖堆研究发展工作的重点之一。

3.4.3. 冷却剂及冷却剂系统

通常选用液态钠作为快堆的冷却剂，因为它的热传导性能好，沸点高，中子吸收截面低，慢化能力弱，而且价格也不贵，钠的高沸点（882℃）允许核电站运行在538℃的高温下，无需对一回路钠冷却剂系统加压即可获得很高的发电效率。

作为反应堆的冷却剂，钠俘获一个中子后变成带有放射性的^{24}Na。^{24}Na的半衰期为15h，衰变放出能量为1.37和2.75MeV γ射线，因此快堆的冷却剂系统需要加以屏蔽。出于同样的原因，在LMFBR核电站中一回路和水/蒸汽回路之间增加了一个中间冷却回路，以避免带有放射性的钠可能与水或水蒸气相接触。因为钠与水相接触会发生激烈的化学反应而释放氢气，反应是放热的，若带有放射性的钠与水接触发生爆炸，将使放射性物质向四周扩散开来。

钠的安全操作运行是快堆的关键工程技术问题之一。大多数材料在受到液钠作用时，都会发生侵蚀或腐蚀，在快堆内和钠接触的设备、管道、元件包壳等主要采用奥氏体不锈钢，这些材料在流动的钠中一些合金元素会发生质量迁移而被腐蚀，液钠起着传输介质的作用。为了保证不致由于腐蚀引起材料性能降低而导致机械失效，在钠回路系统中必须有净化装置来保证钠中的杂质限制在预定的指标之下，只有对液钠和覆盖气体的纯度进行控制，才能保证反应堆的正常运行。当反应堆一回路与钠接触的设备材料为不锈钢时，一般要求钠系统的氧含量控制在10ppm以下，氢浓度控制在2ppm以下。液钠的净化通常采用过滤、蒸馏、冷捕集、热捕集等技术。

前二种为物理过程，其杂质的化学性质不会发生变化，而热捕集是通过化学反应实现的。采用冷捕集时，首先将流体冷却，使在高温下被溶解的杂质沉淀出来，这些沉淀的杂质被固定在冷阱的金属部件上，而不被带往下游再被溶解。冷阱净化的方法特别适合于对反应堆这种闭合回路就地净化。

钠是很强的还原剂，遇空气与氧反应会起火。因此液钠泄漏的探测和防护措施是很重要的。钠泄漏经常发生在回路的管道和设备的焊接部位。在可能发生钠泄漏的位置可以采用双层包壳的办法，也可以把回路系统的一部分或全部用隔离罩围起来。在包壳内充入惰性气体，以防泄漏时发生火灾。同时对于可能发生泄漏的位置要进行钠泄漏探测，常用的是烟雾报警器，用以探测钠泄漏以后产生的氧化钠烟雾；另外也采用火花塞式钠泄漏探测器。

LMFBR 的冷却剂系统是由两类基本设计概念发展而来的，即池式型和回路型。每一种概念都包括各有特点的主回路、中间钠回路以及钠/水热交换器（见图 9 所示）。

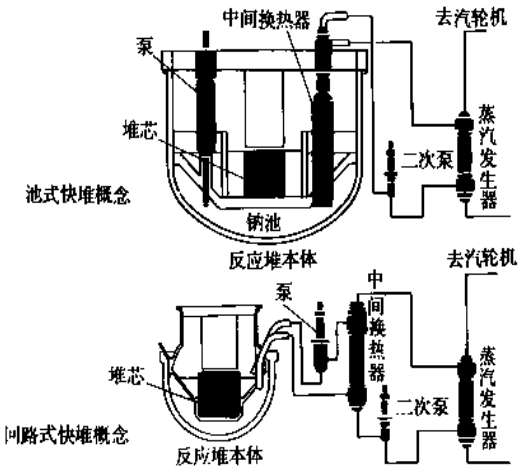


图 9　池式和回路型 LMFBR 设计概念示意图

池式堆的反应堆堆芯、主回路钠泵、中间热交换器都放置在大容量的钠池壳内，池壳内充以液态钠。由于池壳本身几乎不会破损，因此可以保证在任何情况下堆芯均能被液态钠淹没，而不会失去冷却。而且大量的钠具有相当大的热容量，可使热冲击降低到最小，而且在正常和异常的运行工况下对热瞬态过程起到阻尼的作用。为了防止钠-水反应的危险性，带有放射性的钠只在池壳内循环，由不带放射性的中间钠回路通过中间热交换器将堆芯的释热载带出去。中间回路在穿离反应堆安全壳大厅之前采用双层套管的结构，套管夹层内充以氮气，以防钠泄漏遇空气起火的危险性。

回路式快堆的堆芯、主钠泵、中间热交换器是分支式布置的，因此便于检修操作。主回路的设备和中间相连接的管路均在反应堆运行的地面之下，在所处的舱室内充以惰性的氮气，以抑制钠泄漏起火的可能性。由于主回路内的钠是带有放射性的，因此所有含主回路钠的系统均放置在安全壳的边界内。

3.4.4.　快堆的安全性

在设计 LMFBR 时，核安全问题是首要的考虑因素。快堆的核安全问题涉及到冷却剂钠的安全性、各类反应性效应（包括多普勒效应和钠的空泡效应）以及失冷之后剩余发热的载出。

（1）钠的安全性问题　在 LMFBR 内采用钠作冷却剂所具有的显著的安全特性是由于钠在任何流速下都具有很好的传热性能，以及元件表面热负荷的裕量很大。也就是说，钠冷却剂的最高运行温度和钠的沸点间有足够大的裕度。因此，即使在事故条件下，依靠自然循环，LMFBR堆芯燃料元件也可以获得足够的冷却。

在 LMFBR 堆内，冷却剂的压力对于其温度的变化是不敏感的。在液钠自由表面上覆盖了低压惰性保护气体，冷却剂出现很大的温度变化也不会影响系统的压力。冷却剂的压力和系统的运行压力都是低压，这样，冷却剂系统的压力贮能是可以忽略不计的。如果系统发生泄漏，不会产生巨大的喷射冲击力，也不会使安全壳压力升高。LMFBR 的钠冷却剂不会大量蒸发，因此，当回路的管路破裂时也不会使冷却剂大量蒸发而损失掉。

（2）反应性效应　在快中子堆内，裂变反应中子释放的时间大约为 0.1μs，但是裂变中子中缓发中子占有一定的份额，它释放出来的时间常数是相当长的，因此仍有可能采用移动控制棒的方式来控制裂变链式反应的进行。钚-239 的快中子裂变反应的缓发中子份额大约是 0.21%，由它们的先行核——裂变产物核放出，其半衰期为 2～23s。U-238 的快中子裂变反应的缓发中子份额是 1.6%。因此，如果快中子堆内 20%的裂变是由 U-238 产生的，那么大约一半的缓发中子是在 U-238 的裂变中产生的，这样，在快中子堆内缓发中子所控制的反应性当量大约增加了一倍。

快中子堆内裂变产物毒性变化（如氙毒）对其反应性的影响并不很灵敏，因此快中子堆的功率调节是很稳定的。也就是说，反应堆燃料燃耗的加深、氙毒的变化、温度的波动、外部负荷的变化，以及控制棒插入引起中子通量的偏移等对于反应堆功率的扰动是很小的。另外，由于 LMFBR 堆本身能增殖核燃料，裂变产物积累的负反应性当量不大，因此其剩余反应性比 LWR 堆小。这样只需不多的控制棒即可满足停堆的要求，从而可提供更多的控制棒的冗余度。

反应堆堆芯内各种物质温度变化引起的物质密度的变化、中子温度的变化以及核燃料共振吸收的多普勒效

应，都会引起反应性的变化，这种由于温度变化引起的反应性变化以反应性温度系数 α_T 表示

$$\alpha_T=\frac{d\rho}{dT} \tag{7}$$

式中 ρ——反应堆的反应性；

T——温度。

如果反应堆功率升高，堆芯中钠冷却剂出现局部沸腾，形成空泡，会引起反应性的变化，这种现象称为空泡效应。由于出现空泡，一方面会增加中子的泄漏损失，引起负反应性，另一方面会减少中子的散射慢化，使中子能量增加，从而提高中子产额 η，同时还减少了钠对中子的俘获吸收，使得反应性增加。如果这两方面的净效应是使反应性减少，反应堆就具有负的空泡反应性系数。空泡反应性系数与空泡出现的位置关系很大：如在堆芯的外区出现空泡，将主要增加中子的漏失；而在堆芯的中心区出现空泡，则对中子的漏失影响很小，却能使中子能量增加。因此，均匀的温度变化可能有负的空泡系数，而从中心区排出钠的空泡效应可能是正的空泡系数。但是即使通过改变堆芯的几何布置，在堆芯内提高增殖材料的比重，钠空泡的反应性系数也不可能很大，而且对于大型快堆来说，空泡反应性系数很可能是正效应。

快中子堆负反应性系数的贡献主要是由铀-238 的多普勒温度系数提供的。多普勒效应指由于在中能中子区(1eV～0.1MeV)裂变和俘获吸收截面中许多紧密排列的共振截面随温度升高而展宽。图 10 给出了多普勒效应的原理说明，随着燃料温度的升高，中子吸收截面的共振峰展宽，峰值下降，从而使燃料自屏影响减弱，中子的俘获吸收增加，引起负的反应性系数。

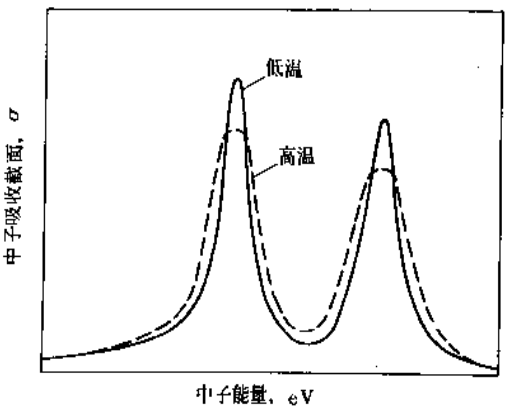


图 10 燃料多普勒效应的示意说明

多普勒效应是一种瞬时响应的效应，因为当反应堆功率升高时，燃料温度立即上升。当采用氧化物燃料或碳化物燃料时，在铀-238 比重较高的增殖材料体系中，多普勒效应变得很重要，可以达到-10^{-5}/℃的数量级。

(3) 剩余发热的载出 由于 LMFBR 堆芯的功率密度非常高，为 400W/cm³，大约是 LWR 的 5 倍。因此，一旦钠泵出现故障或者冷却回路出现故障，冷却剂系统能否对堆芯进行有效的冷却，就成为令人十分关心的安全问题。幸好，液钠的热膨胀系数大，密度大，因此可以产生相当大的自然循环的动力头来引起自然循环流动，将堆芯的剩余发热载走。这点已为英国的唐瑞快堆和美国的 EBR-Ⅱ堆的实验所验证。在实验中，反应堆先处于低功率下运行，将钠泵电源切断，自动地建立起自然循环，再人为地提升堆芯功率。实验结果表明，功率一直增加到 15MW$_t$，依靠自然循环可以将其发热载走。因此可以建议，在反应堆主回路泵故障失效后，采用自然循环作为剩余发热载出的手段。

自然循环的机制在唐瑞的 PFR 堆上为进一步的实验所证实[4]。在功率为 5、10 和 15MW$_t$ 的情况下切除钠泵，以测定从强迫循环向自然循环的过渡是否是光滑的过渡，而且在过程中温度是否会出现过热。实验结果表示在图 11 上，由该图可以看出，由强迫循环向自然循环过渡是光滑的，在过程中没有出现过热的现象，从而进一步证实了自然循环载出剩余发热的可行性。

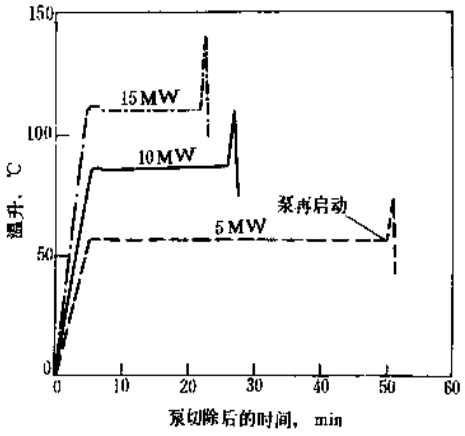


图 11 在英国 PFR 堆上所做的停泵实验

3.4.5. 快中子增殖堆核电站的基本组成

一座典型的快中子增殖堆核电站包括反应堆堆本体、主冷却剂回路、中间冷却回路、蒸汽发生器以及常规的汽轮发电机组，见图 12 所示。

反应堆堆本体包括堆芯和附属机构。堆芯活性区内装载了燃料组件，其数量主要取决于堆的设计功率。每盒燃料组件由 270 多根细棒束燃料元件组成。用 PuO_2-UO_2 混合燃料烧结成陶瓷芯块，装在不锈钢管的包壳内，制成燃料元件。在活性区的四周和上下方，布置着增殖层区，增殖层区由贫化铀的燃料组件所组成。燃料

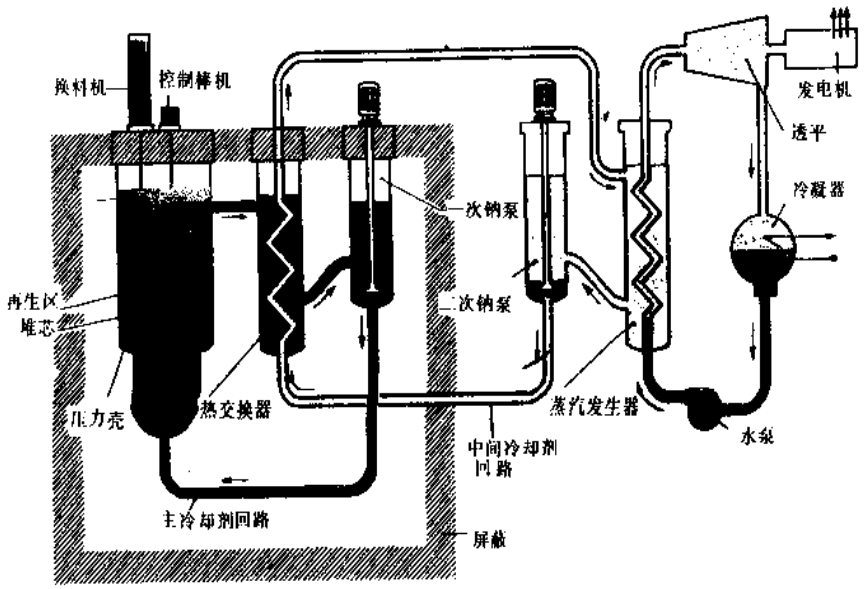


图 12　快中子增殖堆核电站系统的基本组成

组件支撑在堆芯栅格板上，液态金属钠冷却剂从下面上流经元件棒的表面，燃料元件内产生的裂变释热传输给液态钠冷却剂，再由主回路钠泵使钠冷却剂循环流动，将裂变释热载出堆芯。在堆上还设置有控制棒停堆系统，燃料组件装卸系统，探测系统和钠冷却剂的净化系统等。为了保证反应堆的安全运行，堆芯外的压力壳由内壳和外壳组成，压力壳外还有安全壳。大型快堆安全壳的直径达 20m 以上，安全壳放置在几米厚的混凝土屏蔽坑内。

主回路冷却剂把堆芯的裂变释热载出，并通过中间热交换器将热量传给中间冷却回路中的钠。主回路冷却剂系统共设计有 3～4 条回路，这样的设计使热交换器设备的容量选择比较适宜，而且从安全和检修角度考虑也提供了一定的冗余度。中间冷却回路的设置是为了避免主回路中带放射性的钠与水/蒸汽回路中的水发生直接接触的可能性。中间冷却回路除了中间热交换器外还包括有二次钠泵、膨胀罐、蒸汽发生器等。蒸汽发生器产生的蒸汽推动汽轮机发电，该系统与常规火电厂几乎一样。

3.4.6.　运行经验

一批实验堆和原型的 LMFBR 电站成功的运行，证明了钠冷快堆在工程技术上的现实可行性。这些堆包括法国的凤凰堆（Phenix）运行了 15 年，英国的示范快堆（PFR）运行了 16 年，前苏联的 BH-350 运行了 16 年，以及美国的快通量试验装置（FFTR）运行了 10 年。这 4 座原型堆都获得很高的运行利用因子。此外，前苏联的 BH-600 是世界上已连续 9 年商业发电运行的唯一的一座快堆电站。这些堆的运行，使 LMFBR 堆获得了以下几方面的基本经验：

（1）使用液态钠作为快堆的冷却剂是成功的。它与结构材料的相容性令人满意。对于有关的钠技术，包括钠的净化、探漏，钠设备的运行、维护和清洗，钠的安全和防火已积累了相当的经验。

（2）快中子反应堆是容易控制的。

（3）钠回路中重要部件包括钠泵、控制棒和停堆系统、净化设备、热交换器等。这些部件的可靠性很高，其运行利用因子超过 95%。

（4）燃料装卸机械和堆设备抓取机械容易操作，并取得了很多运行经验。

（5）蒸汽发生器的结构形式和容量选择可以是各式各样的。

（6）不锈钢包壳的混合氧化物燃料（PuO_2-UO_2）的燃耗已超过 100000MW_t·d/t，实验表明还可进一步达到 200000MW_t·d/t，这可达到甚至超过发电成本对于燃耗深度的要求。

（7）电站运行人员所受的剂量水平很低。EBR-Ⅱ，Phenix，KNK，JOKO，PFR，FFTR 等快堆各自的平均总剂量在 7.4～21.7 人·rem/a 年的范围内。而 1974～1984 年间美国压水堆的平均总剂量为 300～500 人·rem/a。这充分表明快堆运行和检修防护的安全性是很好的。

3.5.　先进核反应堆

近年来，对核能的需求促进了先进核反应堆的研究和发展。目前正在开发的几种先进核反应堆能大大提高核资源的利用率，并显著减少了能源生产的环境影响。这些反应堆包括燃料利用效率高的快中子增殖堆，集中供热和提供工艺热的供热堆，以及在当前用于发电的反应

堆基础上改进的反应堆。这些先进核反应堆的主要特征就是提高了标准化程度，简化了系统设计，增强了安全性，并改善了经济性。

3.5.1. 先进轻水堆[5~7]

由于轻水堆已被广泛采用，是当前用于发电的主要堆型，并且已经积累了几千个运行堆年的经验，因此经过改进的先进轻水堆成为正在出现的先进反应堆堆型中的一个重要组成部分。在先进轻水堆的发展方向中，有美国正在开发的较小功率（600MW$_e$）的非能动型的反应堆概念，还有瑞典开发的基于“过程固有极度安全”原理的先进 PIUS 反应堆概念。

（1）非能动型反应堆　非能动型反应堆的特点是，其主要的安全功能基本上依靠非能动手段——重力、自然循环和贮存的能量来实现。这种设计概念具有显著的优越性：①由于非能动手段非常简单，因此可能使设备实现较大的简化，减少许多阀门、泵、槽、仪表等，从而降低建造费用并加快施工进度，提高电厂的可运行性和可维修性；②由于消除了对能动部件和人为干预的依赖，非能动机组可以适应多种干扰工况和机组内外的威胁，如在失去所有电源的情况下，反应堆仍处于安全状态。

非能动的压水堆设计概念主要是由美国西屋电气公司提出的。这种 600MW$_e$ 的先进压水堆（AP-600）的一个特点是改进了反应堆冷却剂系统的布置，把带有密封电机的反应堆冷却剂泵直接接在蒸汽发生器出口处，这种布置消除了冷却剂系统中的弯曲连接管，因而降低了整个系统的流动阻力，改善了发生小破口失冷事故时的行为特性。此种简化安排还可以允许只为蒸汽发生器冷却剂泵联合体做一个支架，从而大大简化了反应堆冷却剂系统管道支架的布置。

AP-600 的另一个特点是装备了自然循环热交换器。这种热交换器可以从处于高温高压下的反应堆冷却剂系统导出衰变热，因而无需设置用泵送的应急给水安全系统。由于配备了由多个高压堆芯补充罐组成的重力驱动堆芯应急冷却系统、安全壳内部换料贮水槽以及其它的泄压能力，因而不需要泵送的堆芯应急冷却系统。

AP-600 概念中的安全壳冷却功能，也是靠非能动设备完成的。圆柱形钢安全壳建筑物四周，围以带通风的混凝土屏蔽性建筑物；靠这两个构筑物之间的气流把安全壳壳体的热量带走。当发生事故时，可以依靠重力将水洒在钢壳体外表面上，在事故后的整整一天内通过这些水的蒸发提高传热系数。

所有这些特点能够做到借助非能动手段实现电厂全部必要的安全功能，而且大大减少所需的泵、阀门和相关的电气系统与冷却系统。

由于取消了能动的堆芯应急冷却系统和相关的泵、阀门与管道，加上其它非能动设计特点，可使这一设计与常规设计相比大大简化，从而大大减少了所需的大宗器材和部件，详见表 10。

表 10　AP-600 堆与标准双环压水堆大宗器材的数量比较

大宗器材	减少比例
阀门	60%
大型泵	50%
管道	60%
热交换器	50%
加热、通风和冷却用管道	35%
抗震建筑物容积	60%
控制用电缆	80%

（2）PIUS 反应堆　PIUS 反应堆是利用“过程固有极度安全性”（process inherent ultimate safety，PIUS）概念设计的反应堆。PIUS 原理之实质，就是利用反应堆结构本身的种种特点，做到在一切合理设想的干扰条件下仍能保持堆芯的完整性。也就是说，在这种反应堆结构中，完全依靠以无可非议的自然规律（例如重力、热传导、热辐射等）为基础的那些工艺过程，就能使反应堆停堆和冷却，从而保证堆芯的完整性，确保不向环境释放大量放射性，因而使安全风险很小。

PIUS 反应堆设计的输出热功率为 2000MW，额定净输出电功率为 640MW。这种反应堆的堆芯是压水堆型堆芯，燃料棒直径为压水堆燃料棒的标准直径，长度则短一些。堆芯置于反应堆水池的底部，水池中装了大量的硼含量高的水，水池周围是一个预应力混凝土反应堆容器。反应堆堆芯中不设置使反应堆停堆或进行功率调整用的控制棒。反应性的控制是通过控制反应堆冷却剂的硼浓度和温度来完成的。有的燃料棒中装有可燃毒物钆，用来补偿由燃耗引起的反应性损失，同时在整个运行周期内都保持较大的负温度系数。

冷却剂在堆芯被加热至 290℃，从堆芯流出后沿升液管向上流动，通过分布在上联腔各侧面上的管嘴离开反应堆容器。冷却剂通过预应力混凝土壳外侧的四台直流式蒸发器，被冷却到 260℃。主冷却剂泵位于蒸汽发生器的下方，在结构上与之连成一体。主冷却剂泵选用全密封型湿式电动机专用泵（见图 13）。

冷段管道通过上联腔上的管嘴进入反应堆容器，管嘴高度与热段管嘴的相同，回流水经下降管道到达堆芯入口处。回流水在向下流动过程被加速。在下降管和稳压器之间有一些开式联接件，构成虹吸切断，防止冷段一旦发生破裂事故时反应堆水池中的存水被虹吸走。在下降管底部，回流水进入反应堆堆芯入口联腔。

在堆芯入口联腔的下方，有一根直径为 1m 的管子，该管朝密封的反应堆池开口，管子里面配置管束。这种

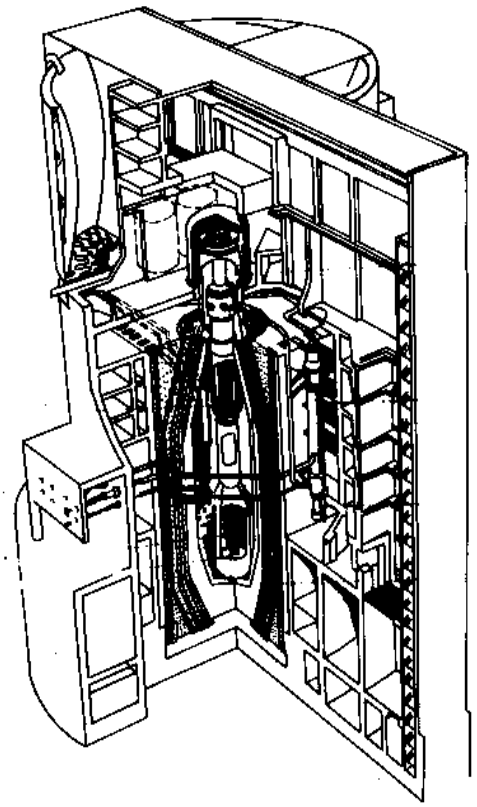


图 13 PIUS-600 核系统的基本布局

结构可使冷热水的混合减至最少，保证反应堆环路的热水能在温度较低的反应堆池中水的上部形成稳定的层面。这根管子连同配备的管束和分层处的水，被称为下“密度锁”，这是实现 PIUS 所需的专用部件之一。在水池的高处，还布置了另一个密度锁，它与上部升液管联腔相连。这个上密度锁具有类似的管束配置，在升液管与这个密度锁之间有很多小开口。

由于有了这两个与硼含量高的水池相连而总是敞开的密度锁，为确保 PIUS 的实现奠定了基础。这种结构总是存在着一条常开的自然循环路径，它从水池出发，穿过下密度锁，经入口管段到达堆芯，通过堆芯本身和升液管后，再顺着从上部升液管联腔到达上密度锁的那条通道返回水池。在电厂正常运行期间，通过控制主冷却剂泵的转速，使下密度锁中出现稳定的热/冷界面，再通过控制一回路中的水量，使上密度锁中也出现稳定的热/冷界面，从而使这条自然循环路线保持非工作状态。在上密度锁中测得的与界面层有关的温度值，被用来控制一回路中的水量。冷却剂的流量取决于堆芯出口处相对于反应堆水池的热工条件。冷却剂在穿过堆芯并通过升液管上升的过程中产生的压降，必须与上下密度锁中的两个界面之间的静压差相等。在正常的稳态运行和负荷跟踪运行期间，开动主冷却剂泵来建立这两个密度锁中的压力平衡。一旦发生恶性的瞬态或事故，这种压力平衡就会突然消失，从而使水池中的加硼水依靠自然循环穿过堆芯，这既能使反应堆停堆，又能给堆芯提供不间断的冷却。两个密度锁的上半部分，即热/冷水界面以上的空间，平时充满着起缓冲作用的一回路热水，以便在出现很小的运行扰动时阻止池水进入，避免引起误停堆。

反应堆水池中的加硼水靠两个系统冷却：一个是利用反应堆容器外的热交换器和泵使池水作强制循环的系统，另一个是由反应堆水池中的冷却器和自然循环环路组成的非能动系统。自然循环环路的顶端是位于反应堆厂房屋顶部（每个角上一个）的干式自然通风冷却塔，这种自然循环系统能保证反应堆水池在事故情况下得到冷却，而且即使有一个回路不工作也能阻止池水沸腾。若所有的水池冷却系统都发生故障，则水池的水也能确保堆芯在一周内得到冷却。

与目前的商用轻水堆设计相比，PIUS 取消了许多安全级系统：控制棒和安全注硼系统被密度锁替代；不再需要自动减压系统；用于导出余热的辅助给水系统被反应堆水池替代；导出安全壳热量的系统和安全壳喷淋系统被反应堆水池的非能动冷却替代。安全级的闭路冷却水系统，加热、通风和控制系统，以及交流电源系统，都被非安全级的系统替代，从而使整个设计大大简化。

这些特点使得这种核电机组的操纵和维护必然比目前的轻水堆核电机组更简单。而且，由于人们实际上可以不再担心会发生恶性反应堆事故，必然使运行得到简化。

反应堆采用 PIUS 原理是核安全方面的一大进步。PIUS 堆采用的是现成的和成熟的轻水堆技术，因而为验证最终设计而需要进行的试验很少。费用概算表明，这种反应堆是能够同其它能动反应堆相竞争的。

3.5.2. 模块式高温气冷堆

高温气冷堆（HTGR）以石墨作慢化剂，采用全陶瓷燃料元件，以惰性气体氦作冷却剂。

首批建造和运行的 HTGR 有英国的“龙”20MW，研究性反应堆，美国的“桃花谷-1”40MW。试验性发电机组和德国的 AVR15MW。试验性发电机组。这 3 座堆都是 60 年代中期投入运行的，运行状况均很好。“龙”堆和“桃花谷”机组在完成预期任务之后均已退役。AVR 堆在服役 20 多年之后于 1988 年底停止发电。

1979 年，美国 300MW。的圣·符仑堡电厂投入运行，德国 300MW。的钍高温气冷堆电厂（THTR-300）则于 1987 年投入运行。圣·符仑堡电厂的燃料元件性能极佳，个人受辐照剂量微不足道，但是其可利用率令人失望。这主要是由其独特设计的氦循环风机及其水润滑轴承系统所致。加上头一个这类电厂不可避免出现的运行

和燃料费用较高，已导致该电厂于1990年中关闭。THTR-300电厂的状况总的说来一向很好，但其燃料装卸系统、热气管道的绝热层以及底部石墨定位销也曾出现过一些技术问题。由于电力成本经济性差，燃料供应没有保障和缺乏政府的财政资助，使得该厂于1991年关闭。

美国的三哩岛事故和前苏联的切尔诺贝利事故之后，公众对安全问题更加关注。在进行了严格的评价之后，美国决定选用模块式高温气冷堆(MHTGR)作为能源部和工业界正在实施的设计发展规划的参考概念。德国正在考虑将发展重点转向较小型的模块式高温气冷堆。

(1) 燃料元件设计概念　包覆颗粒燃料是MHTGR概念的基础。包覆颗粒燃料结构如图14所示。它的核心是直径为500μm的燃料颗粒，可以是UO_2的燃料颗粒，也可以是(Th, U)O_2的混合氧化物颗粒。燃料颗粒的外层为包覆层，采用两层包覆层的称为BISO燃料颗粒，它的内层是低密度疏松热解碳层，其密度为1.2g/cm³，有较多的空隙，用以贮存裂变气体。外层是高密度的致密热解碳层，用以承受裂变气体的内压力，并将裂变产物阻留在包覆燃料颗粒内。另一种采用3层包覆层的称为TRISO燃料颗粒，它是在疏松热解碳层外两层致密热解碳层之间加了一层碳化硅(SiC)，该层具有增强阻止铯、锶、钡金属裂变产物扩散迁移的性能。这种球形芯粒能把每个燃料颗粒在反应堆运行期间产生的裂变产物都包住，因此它们起着厚壁安全壳的作用。MHTGR的安全特性在于包覆颗粒能承受高温而不会明显地破损，以及这种设计概念能在恶性事故瞬态非能动地限制燃料内的温度升高。

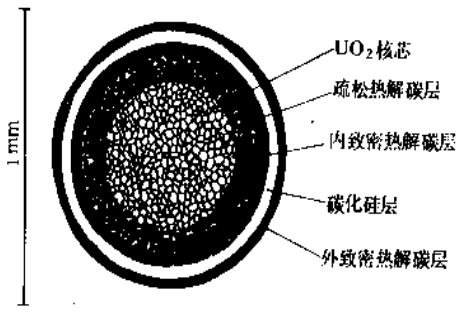


图14　包覆燃料颗粒的结构

高温气冷堆燃料元件有两类结构形式：球形燃料元件和柱形燃料元件。德国设计的球床高温气冷堆采用球形燃料元件(见图15)，AVR试验堆和THTR-300均采用球形燃料元件。球形燃料元件是直径为6cm的石墨燃料球，它的外层为0.5cm厚的不含包覆颗粒燃料的石墨壳层，其中心区是直径为5cm的以石墨为基体材料均匀弥散有包覆颗粒燃料的燃料区。改变燃料区内包覆颗粒燃料的体积百分比，即可调节燃料球内的重金属含量，或碳与铀原子数之比。包覆颗粒燃料占燃料区的体积百分比最高不宜超过20%，否则在燃料球压制过程中容易造成包覆颗粒破损率过高。在球床高温气冷堆内新燃料球的装料方式是从高处的装球管排出落到堆芯活性区的顶部，因此，燃料球还需有足够的强度。

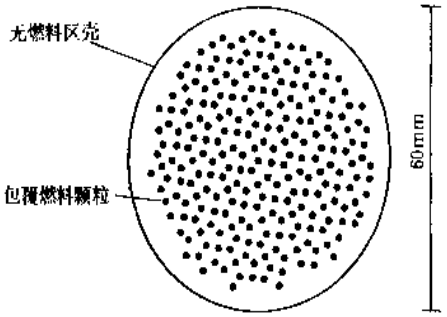


图15　球形燃料元件

图16为美国的圣·符仑堡高温气冷堆的柱形燃料元件，它呈六角棱柱形，其横断面对角线长为35.5cm，高80cm。棱柱形燃料元件的基体是石墨块，在石墨块横断面上共均匀打有69个冷却孔道和134个燃料孔道，孔道呈三角形排列。冷却孔两端打通，氦冷却剂从中流过。燃料孔则一端不打通，将燃料密实体做成短圆柱装入燃料孔道内，再用石墨柱塞住。燃料密实体内燃料所发的热通过棱柱石墨基体传给流过冷却孔的氦冷却剂载走。燃料密实体是将包覆燃料颗粒、石墨粉和粘接剂均匀混合，压制成型，再在高温下碳化而制成的。其密实体基体密度一般为1.6g/cm³左右，包覆燃料颗粒的填充率需达到36%左右，以满足物理上碳、铀原子数比的要求。燃料密实体还需具有很好的导热性能。在柱形燃料元件的石墨块中打有控制棒孔道、可燃毒物孔道和装卸操作用的抓取孔。

(2) 模块式高温气冷堆设计概念　模块式高温气冷堆电站是由几个模块化的单元组合而成的。例如，每个模块单元的热功率为200MW，整个电站可以由2～8个模块单元所组成，则总的热功率可以达到400～1600MW。每个模块单元可以单独启动、停堆，一旦达到额定的运行工况就并入到总电站上。如果一个模块单元停堆，整个电站可以在降低的功率水平上继续运行。

图17为德国设计的球床型模块式高温气冷堆的纵剖面图。其中一个模块单元由热功率为200MW的球床反应堆，主要的热交换系统——蒸汽发生器，以及氦冷却剂循环风机组成。氦冷却剂由球床的顶部向下流经球床活性区，由250℃加热到700℃。然后再从侧面流经水平的同心热导管的内管，进入到蒸汽发生器。蒸汽发生器的管束做成细旋管形，管内是水侧，二回路的水被加热

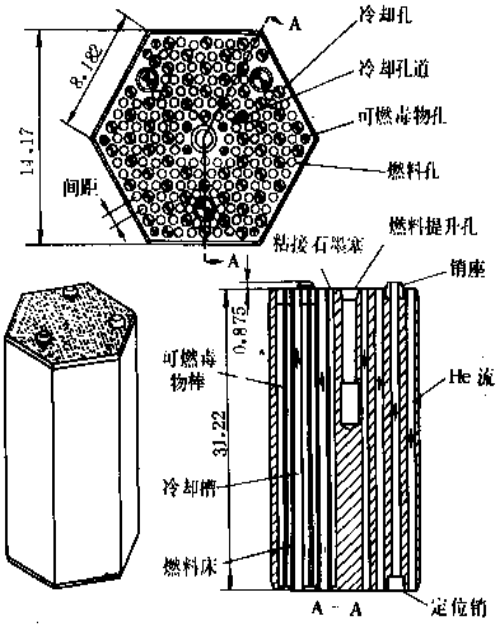


图 16　圣·符仑堡堆燃料元件

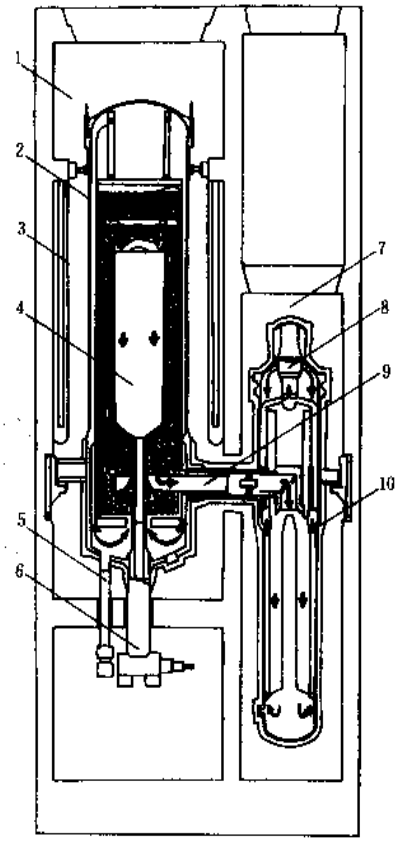


图 17　200MW 高温气冷堆模块示意图

1—反应堆腔；2—反应堆容器；3—反应堆腔冷却壁板；4—球形燃料的堆芯；5—供料管；6—卸料管；7—蒸汽发生器腔；8—氦循环风机；9—同轴水平热气管道；10—蒸汽发生器容器

成蒸汽，再推动汽轮机发电。管外为氦气侧，氦气经蒸发器后冷却到 250℃，再被处于蒸发器上部的风机送回水平热导管的外管，使得热导管外管的压力壳处于 250℃的温度条件下。然后氦气再通过侧面石墨反射层中的孔道向上流到球床活性区的顶部。

有 6 根吸收棒可以插入到侧反射层的空腔内上下移动，用于功率调节以及热状态下的停堆。作为长期冷停堆的手段使用了小的吸收体球，平时这些小球装在反应堆堆芯上部的容器内，当需要实现长期的冷停堆时，这些小球就掉落到侧反射层中的 18 个空腔内。

每一个模块单元安装在一个主舱室内，四周的混凝土墙承受压力壳及其内部构件的载荷。

共准备了 3 套衰变热导出系统。第一套是非安全相关的主热传输系统，可把衰变热经蒸汽发生器和汽轮机的旁路传给冷凝器。第二套是停堆后冷却系统。当主热传输系统因计划停堆维修或部件发生故障而停运时，衰变热可经该系统排出。停堆后冷却系统也是一种非安全相关的系统，它通过密闭的冷却水回路和一些单独的强制通风热交换器将衰变热导出。万一上述两套能动冷却系统均失效，还可通过第三套系统——堆腔冷却系统将衰变热导出。堆腔冷却系统是一个连续运行的安全相关非能动衰变热导出系统，将从反应堆传导和辐射出的衰变热载走。

(3) 安全概念　模块式高温气冷堆的安全特点是具有非能动系统，即使在极端的假想事故条件下，依靠非能动系统也能实现其安全保护功能。甚至在主热传输系统失效的状况下，仅仅依靠压力壳外的空腔冷却剂也可将从反应堆传导和辐射出的衰变热载出，因此不必设置气密的全压式安全壳。

这种高度的安全性基本上是通过限制堆芯的平均功率密度小于 3MW/m³，以及采用较小的堆芯直径来实现的。每个模块单元的功率只有 200MW，这样可以保证即使在假想的事故条件下燃料元件的最高温度也不会超过 1600℃。当低于 1600℃时，包覆颗粒内的裂变产物从包覆层泄漏出的水平是极低的。而超过 1600℃时，包覆颗粒中裂变产物的释放量将会增加。对于 200MW 热功率的模块式高温气冷堆，即使在失压的事故工况下也不会超过 1600℃的温度限制。

反应堆和蒸汽发生器采用了两个分离的压力壳，而且蒸汽发生器比反应堆在水平位置上要低一些，这样的布置在安全上和运行上具有几个优点：第一，当风机停运时不会引起主回路系统内金属结构件过热，不必采用带有应急电源的冗余冷却系统；第二，在蒸汽发生器发生断管事故时，可以避免大量的水浸入到石墨堆芯内，在风机停运之后蒸汽只能以扩散的方式进入堆芯；第三，由于辐照水平很低，维修和检查操作很方便。

由于每个燃料元件的重金属装量限制在 7g，而且球

床堆燃耗的后备反应性很少，因此反应性事故的后果并不很严重。例如，水进入堆芯所引入的反应性当量是相当小的。当发生控制棒突然弹棒事故时，只需将风机停下来，依靠反应性负温度系数即可实现热状态停堆。

反应堆建筑物内的辐照剂量水平很低，甚至在发生事故后，人也可以进入反应堆建筑物内采取必要的措施。

这些特点使得模块式高温气冷堆的厂址选择具有很大的灵活性，甚至在人口稠密的地区和工业区均可建造。

(4) 工艺热的应用 由于模块式高温气冷堆的技术特点和安全特性，它可以作为一种热源，并有着广泛的用途，如用于热电联产、进行煤的气化或天然气的蒸汽重整等。

用于热电联产即同时供热和发电，可以满足大量工业和城市用户的需求，因为电站的输出可以灵活地调节，工艺蒸汽的压力和温度的变化范围很大。在蒸汽发生器内所产生的蒸汽的压力为11～20MPa，温度为520～540℃，这和常规锅炉的参数相一致。在背压式汽轮机或者抽汽式冷凝汽轮机内热膨胀之后的蒸汽也可以作为不同用途的工艺蒸汽加以使用。

当模块式高温气冷堆用于区域供热时，整个供热站由区域供热的输出系统、发电厂、起动和停堆回路几部分组成。区域供热所要求的加热容量由预热器来获得，它由汽轮机第一个低压级的乏汽加热。当汽轮机停车时，由旁路与汽轮机的新蒸汽减压站来保证供热。汽轮机的第二个低压级以所谓的控制蒸汽温度的模式运行，冷的蒸汽在冷凝器内加以冷凝。汽轮机的抽汽用于对补水加热，使蒸汽发生器入口水温加热到170℃。

模块式高温气冷堆运行的利用因子很高，这对于需要连续供应工艺蒸汽的化学工业来说是十分重要的。当反应堆氦气出口温度提高到950℃时，其高温工艺热可用于天然气的蒸汽重整或者煤的气化。为了保证在任何情况下燃料的温度不超过1600℃，模块式高温气冷堆的功率应由200MW降低到170MW。

按常规的方法，用于天然气的蒸汽重整或煤的气化所需要供应的工艺热是由燃烧矿物燃料获得的。高温气冷堆的工艺热由核能产生，因此可以替代大量的矿物燃料，这不仅可以使替代下的矿物燃料用作化工原料，而且对于改善能源环境污染也有十分重要的作用。

3.5.3. 模块式液态金属快堆[10]

液态金属快堆工艺技术的开发始于60年代或稍早些时候，70年代中期以前建成了一些反应堆，取得了一定的经验。液态金属快堆有3个十分重要的特性：反应堆冷却剂系统基本在大气压下工作；反应堆冷却剂的工作温度远离其沸点；升高温度能产生很大的负反应性反馈。这些特点加上钠与众多材料具有相容性，并有较高的热传导性能，为先进液态金属快堆的发展提供了很好的条件。近年来，新发展的先进型液态金属快堆设计的关键是利用其有利的内在特性，来增强安全性和最大限度地降低造价。

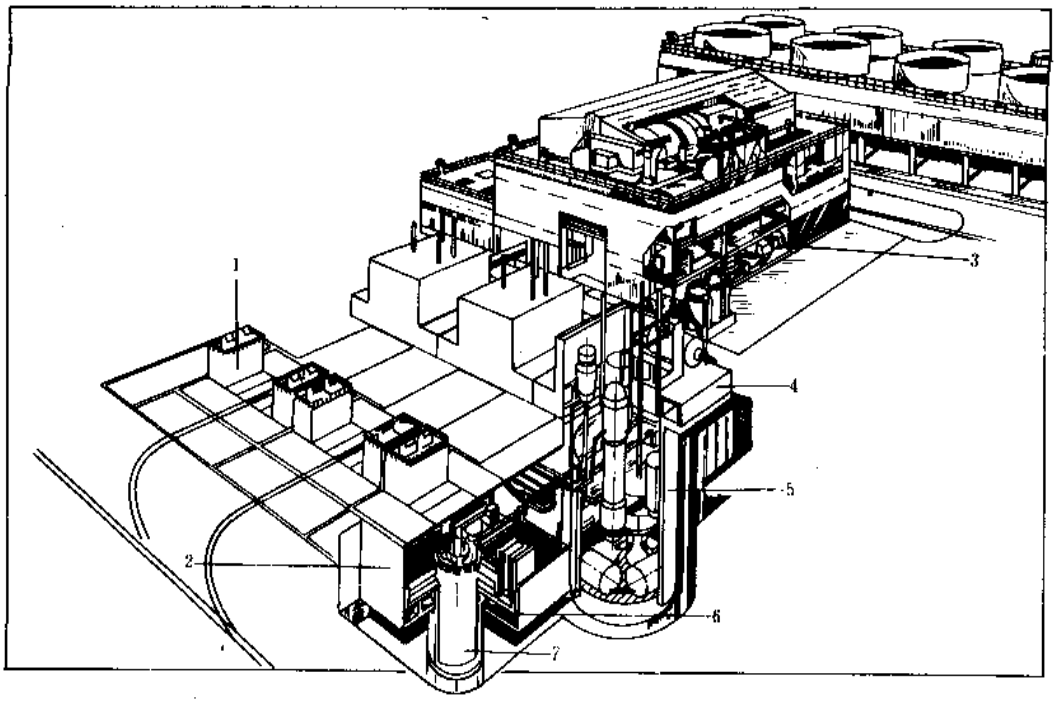


图18 PRISM：固有安全的动力堆模块

1—反应堆停堆后空气自然循环冷却烟囱；2—反应堆车间模块；3—模块化矮形汽轮发电机车间；4—蒸汽发生器车间模块；5—嵌入式蒸汽发生器系统；6—抗震隔离系统；7—工厂预制的反应堆模块

经过一轮竞争之后，美国已决定集中发展小型模块反应堆，这是美国通用电气公司提出的设计概念，称为PRISM。PRISM使用三元金属合金燃料，使用小型的同类模块核蒸汽供应系统。每个模块单元的电功率为138MW，三个模块单元的核蒸汽供应系统与一个蒸汽透平相连，构成一个415MW的动力块。三个这样的动力块共用一套基础设施，组成一个1245MW的核电站，如图18所示。

这种小容量PRISM堆模块及其组成的动力块，与现今的单一整体式核电站差别很大。过去20多年，人们一直倾向于增加单堆的容量，建造大型整体式电站，因为人们预料这会有显著的规模经济效益。但实际情况并非如此。PRISM概念具有以下一些优点：它可增加工厂的制造量；减少现场劳动工时、材料以及与其相关的间接要求；缩短建造周期；简化基准设计；尽量降低为获得标准许可证的示范阶段成本。此外，小型模块堆还允许电网的容量扩大与负荷增长相匹配，从而降低初投资。

1个1245MWe的PRISM核电站需要9个相同的反应堆压力容器，18个相同的中间热交换器，以及36个相同的主回路电磁泵。一个核电站有那么多同样的设备或部件，就可建立专门生产线以降低每个部件的成本。这样，固定投资可分摊到许多个部件上；能更有效地充分利用生产设备；可引入自动化设备；生产中无需很大的改造就能生产规格不一的产品；并实现最佳库存。

同现场施工比较，工厂制造具有稳定的生产能力，能较准确地预测工厂加工部件所需的成本和进度，而且工厂生产的产品质量也较高。工厂加工与现场施工可同时进行，从而缩短了建造周期。

表11给出了1245MWe的PRISM核电站与轻水堆核电站的成本比较，以及与“最佳”经济性的压水堆核电站[PWR（BE）]和“中等”经济性的压水堆核电站[PWR（ME）]的投资比较。表11表明，PRISM核电站可以与轻水堆核电站相竞争。虽然由于PRISM单个模块单元的容量较小，使得设备投资明显地较高，但由于降低了现场的劳务、材料以及连带的间接投资，带来的补偿比它们还大。

表11　1245MWe核电站成本比较

（美元/kWe，1986年1月价格）

项　目	PRISM	PWR（最佳条件）	PWR（中等条件）
核蒸汽供应系统	510	145	145
装置设备成本	261	258	271
现场材料成本	64	101	137
现场劳务成本	120	245	459
间接成本（不包括电厂主成本）	154	377	871
基础建造成本（不包括电厂主成本）	1109	1126	1883
现场总劳务量（标准劳动工时数）	5813	11901	22271

目前液态金属快堆主要采用混合氧化物燃料（U，Pu）O_2，而在PRISM的设计中采用了铀钚锆金属合金燃料$U_{15}Pu_{10}Zr$。金属燃料与氧化物燃料相比有两方面的优点：①有较大的增殖潜力。从中子物理学的观点来看，燃料装载的金属密度越高，中子能谱越硬，铀-238与钚-239的原子比越高，则增殖比越大。（U，Pu）O_2燃料装载金属密度为8.7g/cm³，而$U_{15}Pu_{10}Zr$燃料装载金属密度可以达到10.6g/cm³。②有利于提高快堆的固有安全性。燃料轴向膨胀是在瞬态工况下给出负反馈系数的一个重要因素。金属合金燃料有较短的热响应时间和较大的燃料膨胀系数，对较快产生和加大负反馈系数是有利的。表12给出了金属合金燃料、氧化物燃料、碳化物燃料热特性的比较。

表12　几种燃料的热特性

项　目	金属燃料（$U_{15}Pu_{10}Zr$）	氧化物燃料（$UO_2 \cdot PuO_2$）	碳化物燃料（UC·PuC）
密度，g/cm³	15.8	11.0	13.6
导热系数，W/（cm·℃）	0.22	0.23	约0.19
比热，J/（g·℃）	0.19	0.34	约0.25
热膨胀系数，1/℃	2.0×10^{-5}	1.1×10^{-5}	1.15×10^{-5}
燃料熔点，℃	1106	2750	约2300
燃料元件热响应常数	约0.3	约3	

早期快堆的设计概念中也曾考虑过使用金属燃料。但由于燃料辐照肿胀使元件在低燃耗下发生破裂；而且随着燃耗加深，由于燃料与包壳的化学作用形成U-Fe和U-Ni低熔点共晶，在瞬态超功率工况下可能导致包壳熔化，因而不能用于商用快堆。

美国阿贡国家实验室（ANL）一直坚持进行金属合金燃料的研究，对早期发展的低燃耗燃料不断改进，至今已辐照过15万根元件棒。根据1964年英国哈威尔研究所Barnes的理论，并已由ANL实验证明，燃料肿胀并非无止境，只要留33.3%的燃料肿胀间隙和足够的裂变气体空腔，燃耗就可达到10%，对无缺陷的燃料棒，甚至可达18%。这样大的肿胀间隙相应于75%理论密度的燃料有效密度。实验证明，只要交界面温度控制在700℃以下，由于Zr的作用，金属燃料与包壳材料就不会形成低熔点共晶。

金属合金燃料除了具有增殖比高和安全性好的优点之外，在后处理和成型加工方法上可采用高温冶金法和

喷射铸造法。这是一种干式后处理方法和成型加工法，它比湿法简化了许多工序，使厂房和设备小型化，同时由于放射性废物量降低，有可能大幅度降低燃料循环成本。

金属燃料元件的制造工艺采用喷射铸造技术，这种工艺将熔化和铸造结合在一起，技术要求低，无需精加工，适于远距离操作。其制造操作程序如下：先将原料切成屑状，装入涂 ZrO_2（或 ThO_2）的坩埚，放入炉内，炉内抽成真空，再用高频发生器将熔化的金属加热到所需温度后保温，用气动杆提升坩埚，使预先悬置的石英模具开口端插入熔体，再通入加压纯氩将熔融合金铸入模具，开炉取出铸锭即可。

快堆乏燃料后处理的目的是从乏燃料中除去裂变产物，并富集钚，将富集后的钚转移到新的燃料中。电解精炼是近年来开发的一种高温冶金方法，它最适用于金属型乏燃料去除裂变产物，特别是几乎可全部去除贵金属元素，去污系数高，而且可用来处理短冷却期的燃料，减少堆外燃料的积压量。图19为电解精炼法示意图。钚的富集采用卤化造渣工艺。使用 $BaCl_2$-$CaCl_2$ 盐，在 BeO 坩埚内加热到1250～1300℃达到熔融。当向熔盐中加入适量的 UCl_3，则元件中的钚依 $UCl_3+Pu \longrightarrow PuCl_3+U$ 反应转移到氯化物盐（称为“渣”）中。混合盐送入电解池进行精炼，U、Zr 等金属返回再生元件生产线。通过造渣，钚可从1～2%富集到40%。

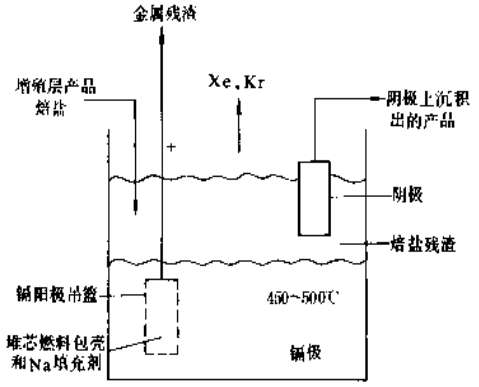


图19 电解精炼示意图

采用干法冶金流程的燃料再循环，有利于在快堆推广发展的早期就能实现经济的燃料循环闭合。

PRISM 电站还有许多独创之处，值得注意的方面有：反应堆的热响应特性和反应性响应特性带来的固有停堆和稳定运行能力，甚至在发生极意外事故的情况下亦如此；非能动的衰变热导出系统；反应堆的抗震隔离系统提供了较高的抗震安全裕量，从而使标准电厂的选址有了更大的灵活性；安全壳由反应堆容器外围的一个保护性容器和一个带有许多焊接密封贯穿件的反应堆封盖组成；采用电磁式而不是机械式的主回路泵；取消了依靠电源的辅助冷却系统和安全级应急柴油发电机。

4. 核燃料循环

铀是最重要的核燃料。核反应堆的燃料铀来自天然铀矿，天然的铀矿石需经过机械加工和化学处理，转化为纯的铀化合物。天然铀包括0.711%的铀-235和99.289%的铀-238，其中只有铀-235是可裂变的核燃料，它需经过一定的浓集才能在核反应堆中应用，浓集后的铀需制成燃料元件放入核反应堆。核燃料不可能一次投入就充分利用。为了维持链式反应，堆内需留有最低数量的裂变燃料，而在运行期间产生并积累的裂变产物，又会妨碍链式反应的继续进行，同时，在链式反应过程中，还产生出新的核燃料钚-239。因此，经过一段时间的运行，当燃料元件中尚含有相当数量的裂变燃料时，就得把它从堆内卸出。卸出的燃料元件经过化工后处理，使可复用的裂变燃料同裂变产物分离。分离出来的裂变燃料既包括原装料中未燃耗的部分，也包括生成的新的裂变燃料。从铀矿石加工到核燃料后处理，构成了完整的核燃料循环，如图20所示。

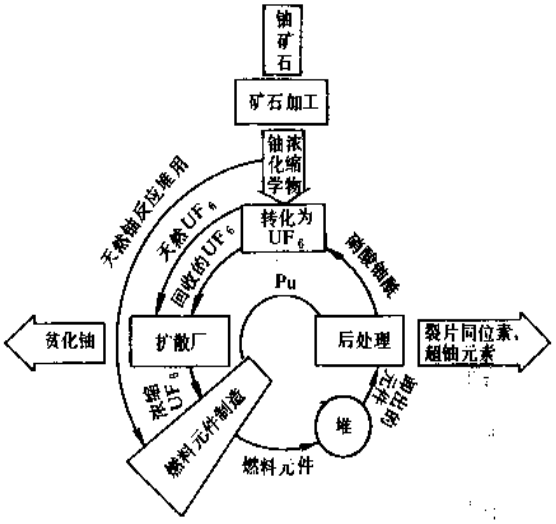


图20 核燃料循环

4.1. 铀矿石加工

4.1.1. 铀矿的开采和选矿

铀集中分布于地壳中，它在地壳中的平均含量为 2.5×10^{-4}%，比砷、钨、钼、锑、汞、银、铋、金等元素的平均含量都高，但其分布极为分散。地壳中的铀，主要以铀矿物的形式存在，铀矿物主要是形成化合物，目前已发现的铀矿物有170种以上，其中只有25～30种铀矿物具有实际开采价值。

铀矿开采是生产铀的第一步。它的任务是把工业品位的铀矿石从地下矿床中开采出来。根据目前水平，含铀千分之一左右的铀矿就有开采价值。铀矿的开采与其它有色金属的开采基本相同，但又有一些特殊的地方，主要是开采时要采取一系列放射性防护措施，掘进井巷工程量比较大，采矿量大等。

开采出的铀矿石首先经过物理选矿，选掉相当一部分废石，提高待处理矿石的平均铀品位，还可以综合回收其它有用矿物和去除对化学处理有害的杂质。目前采用的铀的物理选矿方法有放射性选矿、浮游选矿、重力选矿、选择性磨矿选矿和电磁选矿等。

4.1.2. 铀矿石的加工和铀的精制

天然铀矿石经选矿处理后进行冶炼，冶炼一般分为3个阶段进行：①把铀矿石加工成为铀化学浓缩物。由于铀矿石加工过程多采用湿法化学处理，习惯上把铀矿石加工称为铀的水冶，水冶过程的富集系数和回收率都很高，可分别达到900和95%左右，但需耗费大量的化工材料（每10kt矿石约需要200～800t硫酸以及大量的硝酸、氨水、树脂和萃取剂等）。②把铀化学浓缩物精制成为核纯产品，并转化为易于氢氟化的铀氧化物，这一步通常称为铀的精制。纯化的方法一般采用萃取法、离子交换法、分步结晶法或者两种方法交替使用。目前萃取法应用较多。萃取剂常用磷酸三丁酯（TBP），并用煤油或己烷作稀释剂。萃取设备有脉冲筛板柱、混合澄清槽、泵倾析器等。精制产品可以是硝酸铀酰、重铀酸铵、三碳酸铀酰铵、八氧化三铀、三氧化铀、二氧化铀或四氟化铀等，视与后面工厂衔接的需要而定。③将精制得的核纯产品转化为六氟化铀或还原为金属铀。

4.2. 铀-235的分离和浓集

轻水反应堆中使用的铀燃料铀-235的加浓度大约为3%，这种稍加浓铀是通过同位素分离工艺获得的。

目前世界上工业使用的铀同位素分离技术大多是气体扩散法，首先将天然铀转化为UF_6，它在常压下为气态，通过多级多孔的膜将铀-235加以浓缩。气体扩散浓缩是基于较轻的分子较容易通过多孔膜的原理。气体分子通过多孔膜的扩散速度与它的分子质量的平方根成反比。铀-235和铀-238在质量上有微小的差异。根据克努森（Knudsen）定律，理论分离因子，即膜后与膜前轻成分的丰度比等于质量比的平方根。对于UF_6，其分离因子$a_0=\sqrt{\frac{238+6\times19}{235+6\times19}}=1.0043$。由于$UF_6$的分离因子很低，为获得所期望的U-235的浓度，需要将大量的级串联起来。级的组合构成了习惯上所谓的浓缩“级联”，见图21所示。在每个级中由3个主要的部件所组成：分离器、压缩机和热交换器。分离器和压缩机使UF_6循环，并建立起导致扩散的膜两侧的压差；热交换器带走由于压缩产生的热量。

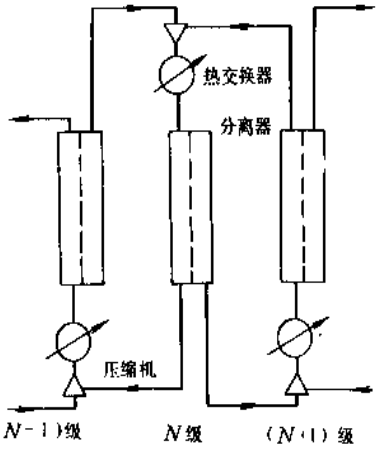


图21　气体扩散工艺级联图

为了在一个级中得到浓缩，需要做一定的功。因此，取出产品总和的价值比供入产品总和的价值要大。采用分离势$V(N)$来表示对应于不同铀-235加浓度的价值，它定义为

$$V(N)=(2N-1)\lg\frac{N}{1-N} \tag{8}$$

其中N为铀-235的加浓度。用分离势来计算生产条件下的分离功ΔU

$$\Delta U=PV(N_P)+WV(N_W)-FV(N_F) \tag{9}$$

这里F，P，W分别表示进料、浓缩铀产品和贫化尾料的重量，N_F，N_P和N_W分别是相对应的铀-235的加浓度。在浓缩铀的生产过程中，进料和出料中总铀量和铀-235的重量应该是平衡的，即

$$F=P+W \tag{10}$$

$$F\cdot N_F=P\cdot N_P+W\cdot N_W \tag{11}$$

气体扩散技术是一项投资密集度高，技术密集度高的技术。在扩散生产过程中，必须将整个设备调整到足够的温度，以使UF_6在各设备中不会冷凝。UF_6有着高度的化学活性，仅仅对于很少数材料是惰性的，因此可供选择的设备材料是很有限的。对整个系统有特殊的密封要求，以避免系统内的UF_6与周围大气发生交换，潮湿空气进入系统会使UF_6分解为固态物，而UF_6泄漏将产生安全问题，因为这种化合物是一种有毒的气体，为了使膜具有良好的稳定性和清洁度，需要作适当的维护和处理。气体扩散工厂的投资规模很大，消耗的电力很大，而且生产的经济规模也很大，大约每年的分离功达10kt

才是经济规模，否则浓缩铀的生产成本会比较高。

目前离心分离技术也已进入工业应用，它的经济规模要小得多，只有每年千吨分离功的量级。此外，激光分离技术也已实现了铀-235的浓缩，但是它的经济可行性有待示范论证。

4.3. 燃料元件制造

燃料元件是核反应堆堆芯内的基本部件。核裂变释放的热通过燃料元件导出，并传给载热剂介质。核裂变产生的带有强放射性的裂变产物须阻留在燃料元件内，它是反应堆安全设施中防止裂变产物外逸的基本屏障。气体裂变产物在燃料元件内逐渐释放积累将产生很高的内压力，而在燃耗初期燃料元件又需承受主回路系统很高的外压力，同时还需经受载热剂流动产生的水力振动机械应力。此外，燃料元件处于反应堆活性区内，受到强中子通量的辐照，会引起材料的辐照损伤。因此，燃料元件的设计需满足冶金、传热、机械强度等多方面性能的要求。其制造工艺需要有很高的技术水平，在制造过程中需进行一系列的性能检测，以实现严格的质量控制。

不同类型反应堆由于物理热工特性不同，因而燃料元件的形状、结构、核燃料的组分各不相同。下面分别对轻水堆、高温气冷堆和快中子增殖堆燃料元件作一介绍。

4.3.1. 轻水堆燃料组件

轻水堆燃料组件的结构见“轻水反应堆”一节的图7。它由燃料棒束组成，棒束呈正方形排列，对压水堆，每一个燃料组件包含有16×16或17×17根燃料棒，对沸水堆，每一个燃料组件包含有8×8根燃料棒。燃料棒的外壳是薄壁的锆合金管，锆合金管内装入烧结的二氧化铀燃料芯块，芯块表面需经过机械磨光，以保证与锆管的间隙偏差。压水堆的燃料组件由上下端格板、几层中间格架、控制棒导向管以及这些结构件间的连接件构成结构骨架，将燃料棒束装配成一个牢固的组件。沸水堆燃料组件的燃料棒束由上下端格板和多层中间格架加以固定。

图22表示轻水堆燃料组件的制造工艺流程，主要工序包括：燃料转型，燃料芯块制造，燃料棒装料和封焊，燃料组件装配。

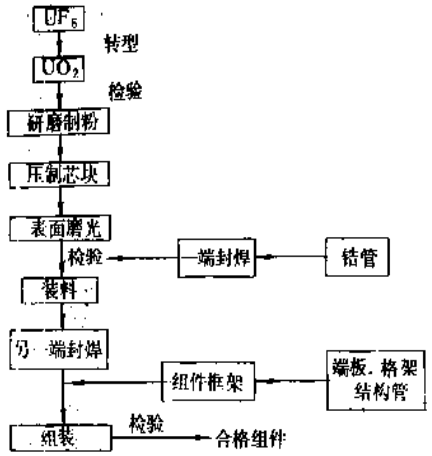


图22 轻水堆燃料组件制造工序

(1) 燃料转型 由铀同位素分离工厂得到的浓缩铀产品是六氟化铀（UF_6），需通过化学处理方法和加热将其转型成二氧化铀的形态。

(2) 燃料芯块制造 将转型后的二氧化铀研磨成细粉，采用粉末冶金成型工艺将二氧化铀细粉压制成圆柱形芯块，达到理论密度的50%左右，再在氢气气氛下在电加热炉内加热到1400～1650℃烧结成型，达到理论密度的95%左右。压制成的燃料芯块表面需作磨光的精加工，以达到设计允许的公差范围。对每片燃料芯块作肉眼观察以发现有无表面缺陷，并作抽样检查，进行化学成分和物理性能的测试。

(3) 燃料棒装料和封焊 加工好的燃料芯块经称重后装入经质量检验合格的锆合金管内，燃料棒下端塞已事先焊接在锆管下端部。装入燃料芯块后，上端装入氧化铝隔热片和压紧弹簧，充以一定压力的氦气，将上端塞焊接到锆管的上端部。为保证燃料棒的制造质量，在其制造完成之后要做一系列的检测，包括γ射线透视、CT照像、氦探漏检查以及超声探伤和尺寸检查等。

(4) 燃料组件装配 燃料组件的骨架由上下格板，中间的格架以及控制棒导向管构成。其中每一个零件都是精加工的，尺寸的精度很高。燃料元件插入到燃料组件骨架内后，上下格板加以焊接固定。燃料组件装配完成之后要进行一系列的质量检验，包括：组件整体外形是否规整，每根燃料棒是否垂直，燃料棒的间距是否精确等。

上述全部工序完成之后，需对燃料组件进行清洗，干燥后加以包装，并装入专用的运输罐内。在运输过程中其几何布置应保证即使在最佳慢化条件下也不能达到临界。同样，在燃料组件制造和贮存过程中，也应采取物理手段或者从工艺上采取措施以防止达到临界。

4.3.2. 快中子增殖堆燃料组件

快中子增殖堆燃料组件的结构与轻水堆燃料组件有些类似，但在燃料组分、燃料棒束的材料和尺寸以及性能要求等方面有较大的差异。

快中子增殖堆堆芯采用铀钚混合燃料，其中钚含量约占20～35%，增殖区的燃料为贫化铀（^{238}U）。目前的设计大多采用氧化物燃料。

混合氧化物燃料芯块中二氧化钚的含量取决于反应堆设计要求和燃料元件在堆芯中的位置。对于燃料中钚的含量和均匀性要进行专门的分析来加以保证。这些分析包括化学分析，电子探针分析，射线照相，无损检测等。

PuO_2-UO_2 混合燃料可以采用几种方法来制备：①采用草酸沉淀法制备二氧化钚粉末，再与氧化铀粉末混合制成混合氧化物燃料；②先使硝酸铀酰和硝酸钚酰溶液混合，采用混合共沉淀法直接制备得到 PuO_2-UO_2 混合燃料；③采用溶胶-凝胶工艺制备 PuO_2-UO_2 混合燃料的微球粒，这种微球粒可以在较低的压力下压制成型，并在较低的温度下烧结成芯块。

整个燃料组件的制造、装配和质量检验工作与轻水堆燃料组件的情况基本相类似。

快堆燃料芯块的制造也采用粉末冶金工艺，将二氧化钚和二氧化铀的粉末加以混合、研磨、压制成型，再烧结到理论密度的 92%左右。对燃料芯块进行机械精磨，加工达到允许的公差后，装入到不锈钢细管内，再在端部加以焊接密封。

图 23 为快中子增殖堆细棒束燃料元件的典型结构。燃料元件的中间部分相当于在堆芯的活性区，装载的是 PuO_2-UO_2 的混合燃料芯块。元件的上部和下部相当于是增殖层区，装载的是贫化铀氧化物燃料芯块。快中子增殖堆燃料元件的包壳采用不锈钢管而不是锆合金管，因为不锈钢的强度更好，而快中子堆不受中子吸收截面因素的限制。不锈钢包壳外缠绕一根钢丝，其直径为 1.2mm。这条钢丝的作用是保持各元件之间的平均距离；减少棒束的振动；增强冷却剂钠在棒束间流动的紊流；使棒束有自由伸长的余地。

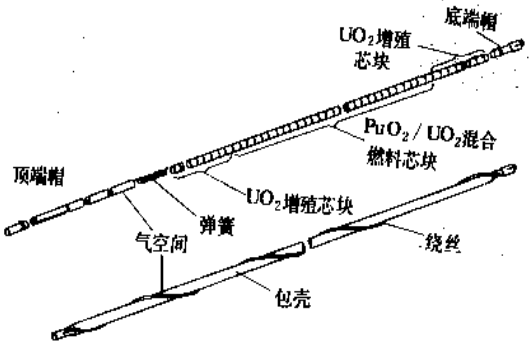


图 23　快中子增殖堆细棒束燃料元件的典型结构

燃料元件以三角形排列组成棒束组件，其组件外形为六角形，并装在六角形的元件盒内，其结构如图 24 所示，元件盒的材料为 316 型不锈钢。元件盒的作用是保护元件棒束，便于装卸；同时引导冷却剂钠流通过棒束，进行有效的冷却。

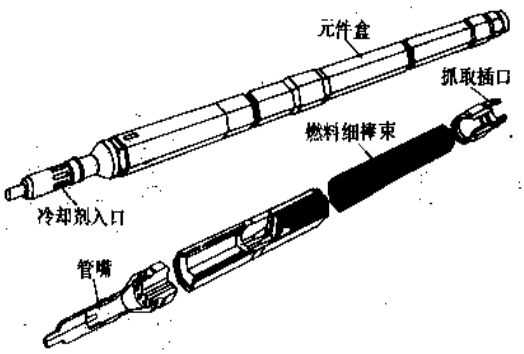


图 24　快中子增殖堆燃料组件典型结构

快中子增殖堆燃料元件与轻水堆燃料元件制造工艺的主要差别在于钚的操作。钚除带有放射性外，还有化学毒性，因此必须进行密封操作，一般是在手套箱内进行操作。

4.3.3.　高温气冷堆燃料元件

高温气冷堆燃料元件的特点是采用全陶瓷材料，以包覆颗粒燃料作为基本单元组成燃料元件。详见“先进核反应堆”一节的介绍。包覆颗粒的核芯是直径为 500μm 的燃料颗粒，可以是 UO_2，也可以是 (Th，U) O_2 混合氧化物。燃料颗粒的外层是包覆层，有 2 层包覆层和 3 层包覆层两种结构。3 层包覆层结构内层是疏松热解碳层，中间是致密热解碳层，外层是碳化硅层。

高温气冷堆燃料元件有两类形式：球形燃料元件和柱状燃料元件。这两类燃料元件的制造工艺不完全相同，但是其关键的工艺——燃料颗粒核芯制备和包覆的工艺是相同的。下面着重介绍球形燃料元件的制造工艺。

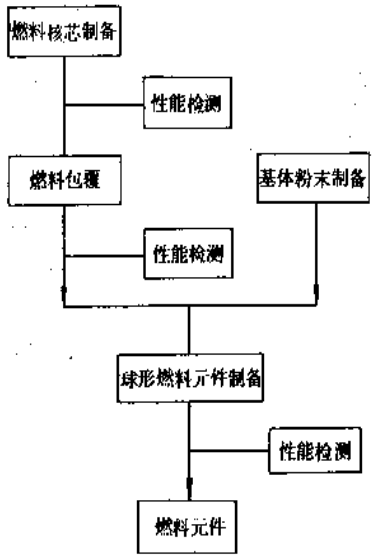


图 25　高温气冷堆球形燃料元件制造流程图

高温气冷堆球形燃料元件制造流程见图25。其制造过程包括燃料颗粒核芯制备、燃料颗粒包覆、石墨球基体材料制备和燃料元件压制4个工序。性能测试则贯穿于整个制造过程中。

(1) 燃料核芯制备 高温气冷堆燃料核芯采用溶胶-凝胶法制造，其优点是粉尘少，热处理温度低，易于远距离操作。溶胶-凝胶法是先将二氧化铀用硝酸溶解制成硝酸铀酰 [$UO_2(NO_3)_2$] 溶液，再加入尿素制成胶液。将胶液分散到氨水中进行预胶凝，加热后胶凝。在500℃下进行煅烧，再在1100℃温度下进行烧结，在烧结过程中用氩气加4%氢气作保护气体，制成UO_2的微粒，或称UO_2颗粒，其颗粒密度可达理论密度的98%。

(2) 燃料颗粒包覆 燃料颗粒的包覆采用化学蒸发沉积(CVD)工艺，包覆过程在带锥形底的流化床中进行。原料气由氩气载带进入流化床，原料气在高温下分解，其固相产物沉积在呈悬浮状态的核芯颗粒的表面上，就形成包覆层。不同的原料和工艺参数可得到不同性能的包覆层。首先包覆最内层的疏松热解碳层，为了提供能贮存裂变气体的空间以缓冲核芯的辐照肿胀，其密度应低于1.2g/cm³，因此采用含碳组分高的乙炔气作原料气，它易于分解并沉积生成疏松热解碳。疏松热解碳层外是致密热解碳层，致密热解碳层通常选用甲烷和丙烯作原料气。甲烷在1800～2100℃之间进行高温分解，沉积速度慢，所制得的包覆层阻挡裂变产物扩散能力强。丙烯作原料气的优点是热解温度低、沉积速度快、包覆过程中铀的沾染少，但是阻挡裂变产物扩散的能力差。要求高密度热解碳致密层的各向同性度好，密度在1.85g/cm³左右，而且均一性好，强度高。

最外包覆层是碳化硅层，它是包覆颗粒燃料的关键。原料气一般采用甲基三氯硅烷 (MTS)，其反应式如下：

$$CH_3SiCl_3 \xrightarrow{\triangle} SiC + 3HCl$$

包覆层的结构和性能不仅和原料气的种类有关，还与原料气的分压、流化床的工作温度以及颗粒总表面积等参数有关。目前燃料颗粒的包覆工艺业已标准化、规范化，可以用计算机随时监测各种工艺参数，使每项参数控制在额定的偏差之内。

为了减少包覆过程中在颗粒表面的铀沾污，可以采用两个流化床。在包覆燃料核芯外的疏松层时使用一个流化床，该流化床可能被核芯的铀沾污。制作完疏松层后再移到另一个清洁的流化床内包覆致密热解碳层和碳化硅层。

(3) 基体材料制备 在燃料元件中基体材料占90%以上，它既是燃料元件的结构材料，又是反应堆的慢化剂材料。它必须具有足够的密度、强度、导热系数，而且能耐中子辐照。基体材料由64%的天然鳞片石墨，16%的人造石墨和20%的粘接剂制得。天然鳞片石墨一般都含有一些杂质，为了达到核截面性能的要求，用氢氟酸对其进行化学提纯处理。天然鳞片石墨的粒度和粒度分布，对燃料元件的制造工艺和产品的质量均有很大的影响，在制备过程中要作研磨处理。

(4) 球形燃料元件压制 这是燃料元件制造的最后一道工序。燃料元件要求包覆颗粒燃料应均匀地弥散在燃料球的燃料区内；燃料球外层的无燃料区的壳层厚度偏差不超过允许值；燃料球保证有足够的密度、强度、抗氧化性能和抗磨损性能等，这些重要性能均由这道工序保证。

球形燃料元件采用准等静压工艺制造，这样可制得各向同性的燃料球。为防止压制过程中包覆颗粒相互挤压而破碎，预先在包覆颗粒表面蘸上一厚层的基体材料，称为“穿衣”。再将它与一定比例的基体材料相混合，用橡皮模模压成型，相当于一种准等静压的压制工艺，将含燃料颗粒的基体材料压制成燃料球的燃料区球芯。然后再用第二套橡皮模进行终压，在燃料球燃料区外面压制上一层无燃料区的外壳。压制得的毛坯进行机加工后，放入加热炉内在800℃下进行碳化，再在1850～1950℃的温度下加以石墨化，最终制得石墨燃料球。

在燃料元件制造过程中，每道工序都要进行性能测试，以保证制成品的质量。测试内容包括：颗粒直径和球形度；包覆层的厚度、密度、强度、各向异性度和弹性模量；球形燃料元件落球强度等。最后对每个燃料球要作X光的CT照像，以判断燃料颗粒在燃料球内是否均匀分布，无燃料区壳层厚度是否均匀等。

4.4. 核燃料后处理

轻水动力堆燃料元件通常是铀的氧化物，含有约3%^{235}U，在堆内辐照的燃耗深度约30000MW·d/t铀。卸出堆的乏燃料元件约含0.7～0.8%的^{235}U和0.8%的^{239}Pu，因而废元件中可裂变物质约占原来的一半。为了从乏燃料中回收有用的可裂变物质，需对其进行处理，这一过程叫做核燃料后处理，其目的是回收铀和钚，并且把裂变产物变成有利于长期储存的形式，同时获得锝、铯等锕系元素和其它有用的放射性同位素。回收可裂变物质可以节省35%的天然铀和25%的分离功。在美国，为了满足安全规范和防震抗灾的要求，核燃料后处理设施需要支付的投资很高，在经济上刚好收支相当而无利可图。美国已经关闭了几乎所有的商用堆后处理厂，新建厂由于技术上的原因或者由于得不到许可证而无法开工。尽管如此，其它国家如法国、英国、日本、比利时和前苏联等国的后处理厂仍在继续运行。

从核能经济和环境要求考虑，要求回收大于99%的铀和钚，目前后处理厂运行实践可达到的回收率为99.5%。为使回收的铀和钚能够直接操作，特别是为了适应浓集铀同位素的气体扩散过程的要求，一般要求裂

变产物的去污系数（DF）高达 10^7～10^8。

动力堆所用的元件是 UO_2 或 UO_2-PuO_2（MOX）的烧结块，装在锆合金或不锈钢管中，组装成燃料组件棒束。燃料组件从堆内卸出后，首先进行首端处理（图 26），包括冷却 1～2 年（增殖堆冷却 9 个月），以降低乏燃料的放射性水平，使对环境和处理有严重影响的核素 ^{131}I 衰变掉。冷却的元件析去附属物，用剪切机切成约 2cm 长的切块。如需除氚，可将元件块在氧化性气氛中加热到 450～500℃，UO_2 发生相变释放出晶格中的氚和其它气体。而后将燃料元件切块溶解于硝酸，弃去不溶的锆合金包壳，溶解液经过过滤或离心，调节酸度和钚的价态后，采用溶剂萃取法进行化学分离，对于铀、钚燃料，采用 Purex 过程。

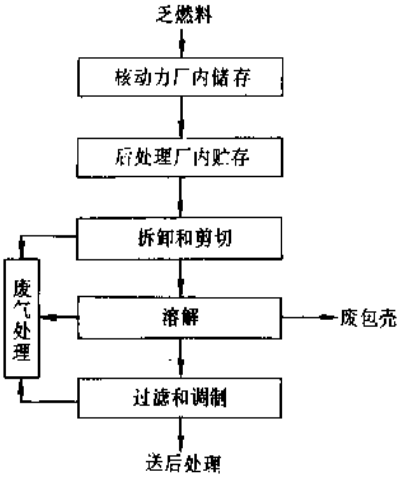


图 26　首端处理流程简图

4.4.1.　Purex 过程

Purex 过程用磷酸三丁酯（TBP）-煤油做萃取剂实现铀、钚和裂变产物之间的分离（参见钚和钚化合物）。它是在 50 年代初发展并实现工业应用，最早用于军用堆核燃料后处理，经过几十年的发展和改进，目前也广泛应用于动力堆核燃料后处理[12]。

绝大多数后处理厂采用 30%TBP-煤油作萃取剂。当它和水相接触时，TBP 和金属硝酸盐形成络合物。铀萃取的反应式为：

$$UO_2^{2+}+2NO_3^-+2\overline{TBP}=\overline{UO_2(NO_3)_2\cdot 2TBP} \qquad (12)$$

反应平衡常数

$$K_U=\frac{[\overline{UO_2(NO_3)_2\cdot 2TBP}]}{[UO_2^{2+}][NO_3^-]^2[\overline{TBP}]^2} \qquad (13)$$

铀在两相中的分配比

$$D=\frac{[\overline{UO_2(NO_3)_2\cdot 2TBP}]}{[UO_2^{2+}]}=K_U[NO_3^-]^2[\overline{TBP}]^2 \qquad (14)$$

其中带上横线者表示有机相中的组分。其它金属离子有类似的萃取反应式。不同的金属离子或同种金属不同价态的离子有不同的分配比，两种离子分配比之比称为它们的分离系数（$\beta=D_1/D_2$），只要 $\beta\neq 1$，经过多级逆流接触，它们就能得到分离。Purex 过程就是利用这一原理实现铀、钚及裂变产物分离的。图 27 给出了现代后处理厂 Purex 过程简图[13]。

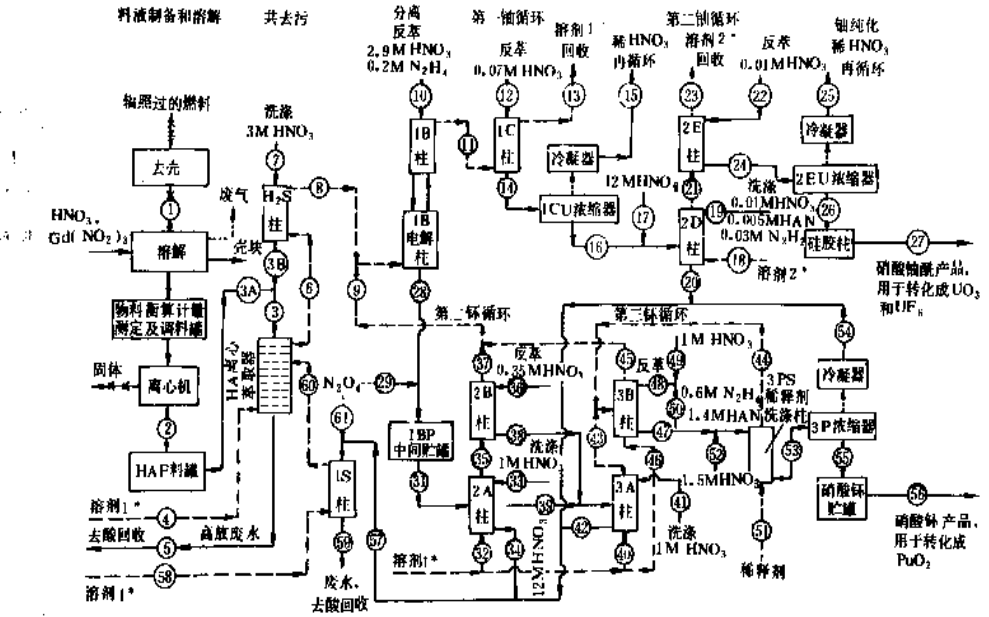


图 27　现代核燃料后处理厂 Purex 过程简图

* * 固相；——水相；----有机相；…… 蒸汽相

1M＝1mol/L

经过过滤的料液调节到 3mol/L HNO_3，加入 $NaNO_2$ 使钚保持四价，送入 1A 柱。在柱内 99.9%的铀和四价钚被萃入 30%TBP 中，大多数裂变产物分配比很低，不被萃取而随萃残液排出。只有少量的 Zr-Nb，Ru 等被萃入有机相。柱上端加入 3mol/L HNO_3，在高温下洗涤有机相，洗去大部分被萃取的 Zr-Nb 和 Ru，使 99.9%以上的裂变产物和铀钚分离。含有铀、钚的有机相进入 1B 柱，用还原剂使四价钚还原成三价进入水相，实现铀钚分离。从 1B 柱流出的含铀有机相进入 1C 柱，用稀硝酸把铀反萃到水相。铀溶液经蒸浓后，送到铀净化循环。铀、钚净化循环各有 1～2 个循环，使铀、钚得到进一步的纯化和净化，以满足产品要求。

当前 Purex 过程改进的一个重要方面是采用无盐流程，即减少盐分的加入从而减少最终的固体废物体积。另一个重要方面是采用强化措施，改善裂片去污，简化流程，降低运行费用。采用计算机流程计算为 Purex 过程改进提供了有用的工具。计算和实验表明，若过滤除去两相中非均相微粒，控制料液和洗涤液的酸度和运行温度，控制有机相铀的负荷，可以明显改善铀、钚的分离和锕系元素及裂片元素的去污。应用优化的流程，采用一个循环就能满足或基本满足铀、钚最终产品要求。图 28 给出了一循环流程的概念流程。

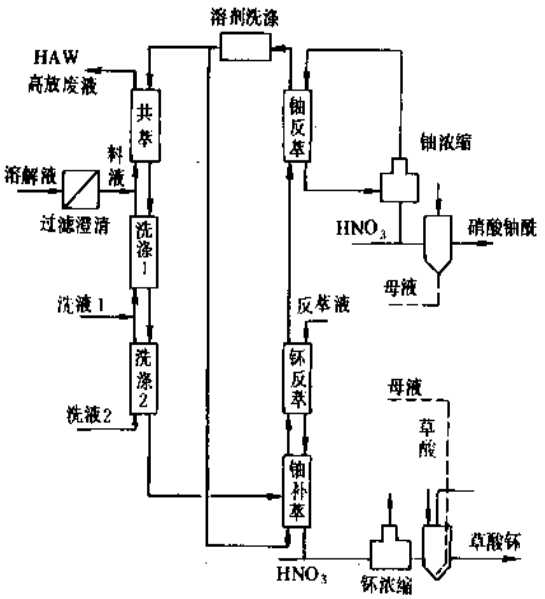


图 28 一循环 Purex 过程（IMPUREX）示意图

4.4.2. Thorex 过程

钍和可裂变铀（^{235}U 或 ^{233}U）的混合氧化物可用作轻水增殖堆和高温气冷堆核燃料。辐照燃料含有钍、可裂变铀和裂变产物，其中主要成分为钍。钍基燃料后处理用 Thorex 过程，它也用 TBP-煤油作萃取剂。钍的氧化物不溶于硝酸，可用含氟的 Thorex 溶剂溶解[14]。溶剂组成为 13mol/L HNO_3，0.1mol/L $Al(NO_3)_3$，0.05mol/L HF。氟离子在溶解过程中起催化作用，铝离子和氟络合，起缓蚀作用。在硝酸介质中，钍比铀的萃取分配比低，但比裂变产物及 ^{233}Pa（^{233}U 的母体）的分配比大得多，利用它们之间分配比的不同实现分离。由于 $Th(NO_3)_4$ 和硝酸的 TBP 络合物在煤油中溶解度有限，容易形成三相，因此 Thorex 过程采用低浓度钍料液、高有机相/水相流比和低酸度，以避免三相的形成。最早的 Thorex 过程加入大量 $Al(NO_3)_3$ 作盐析剂，使高放废物量很大。后来研究了酸性 Thorex 过程，采用硝酸作盐析剂，但仍用缺酸料液，致使部分裂变产物水解。图 29 给出了一种改进的酸性 Thorex 过程[15]，它已通过中间工厂试验，适合于处理高燃耗钍铀混合燃料。在钍铀燃料循环中，由于铀同位素 ^{233}U 的子体有较强的 γ 放射性，得到的铀产品只能在极短的时间内直接操作，制造元件。

4.4.3. 干法后处理

干法后处理的优点是不存在水和溶剂的辐射分解问题，可以“立即”处理乏燃料，化学操作步骤少，设备紧凑，临界质量大等，主要缺点是流程的分离和净化往往不完全，使燃料元件再制造需遥控操作，设备材料要求高，维修困难。研究工作集中于 3 类：①高温冶金过程，如液态金属萃取法，熔盐萃取法，熔盐电解法等；②高温化学过程，如盐转移法；③氟化物挥发过程。

乏燃料干法后处理应用的一个突出例子是处理一体化快中子增殖堆（IFR）的铀钚锆元件，此流程已在金属元件实验增殖堆 EBR-Ⅱ中进行了验证。它包括熔盐电精制和卤化物造渣两个过程。电精制过程在 450℃氯化物熔盐中进行，用液态金属如镉做阳极，铁做阴极。在合适的电压下，U-Pu-Zr 金属元件小块中的铀、钚自阳极氧化溶出，在阴极被还原成金属析出。碱金属和碱土金属、稀土留在熔盐中，贵金属和包壳材料留在阳极，它们作为固体废物排出。阴极得到的铀和钚夹带熔盐，在 1300℃熔融，使盐和金属分离，将金属铀、钚远距离铸成元件棒，再返回堆芯。增殖层元件用类似方法处理，得到的含少量钚的铀钚合金用卤化物造渣法分成金属铀和富钚卤盐。钚盐送到堆芯元件处理线，金属铀制成元件返回增殖层。此干法处理过程在实施中取得了很好的效果。

4.4.4. 后处理工厂的特殊问题

（1）材料的耐辐照 在核燃料后处理厂中的辐照水平随工作内容而不同，在 1m 处约为 1～10^4Gy/h（100～10^6rad/h），其中快中子堆燃料和混合氧化物 MOX 燃料后处理厂的辐照水平较高些。废燃料元件放出多种射线，其中 γ 射线的穿透能力最大，因此主要考虑 γ 射线和物

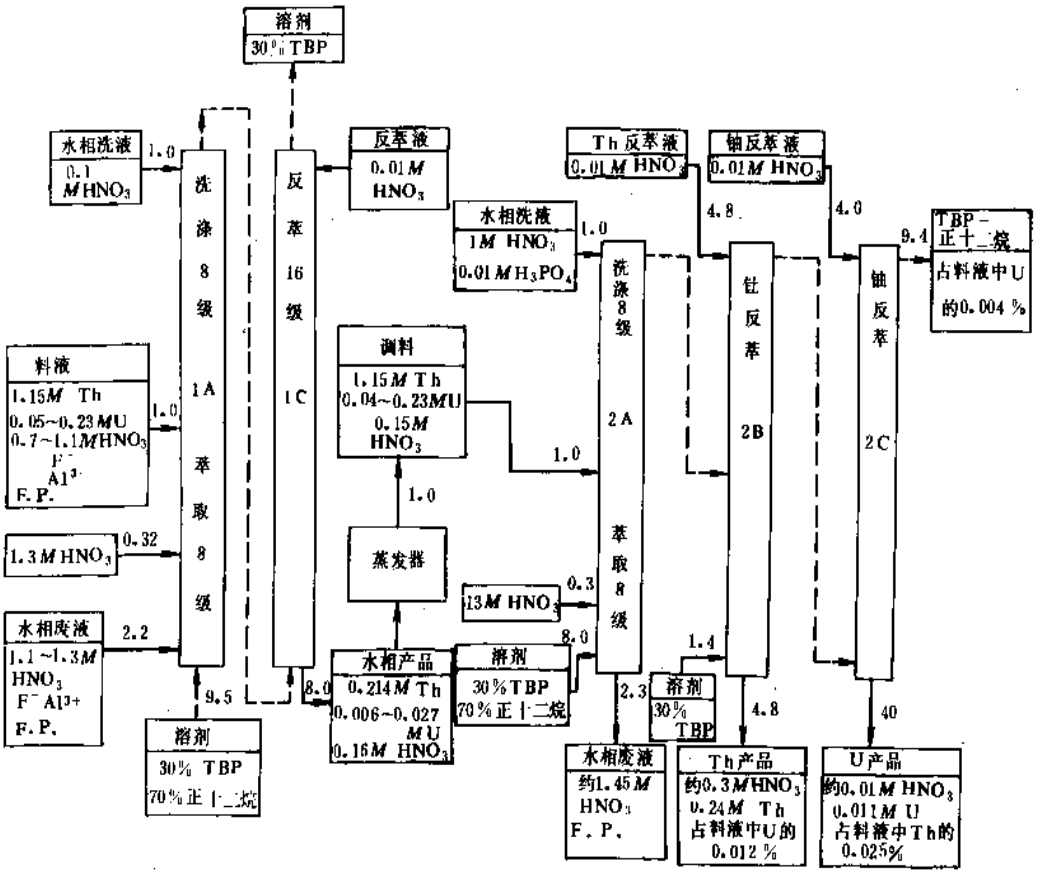


图 29　处理高燃耗钍铀燃料的二循环酸性 Thorex 过程

1M＝1mol/L

质的作用，特别是和有机物的作用。

有机物在 γ 射线的作用下，会失去弹性变脆，失去绝缘能力。因此在强辐照场中不能用橡胶、合成橡胶、塑料等有机物作管件、密封件、垫圈及绝缘材料，特别是不能作绝缘材料，否则会引起严重后果。γ 辐照可使润滑油、脂，有机载热剂以及溶剂产生聚合，使流质变稠甚至呈沥青状。γ 射线作用也会使溶剂降解，产生不利影响。

在后处理厂标准设计中，有机材料的使用寿命为 100~10000h，专门研究的特种有机材料寿命约高 10~100 倍，用于不可更换的零件。为了提高零件的寿命，还可用无机材料替代有机物，亦可在材料周围进行局部屏蔽。

(2) 临界安全　后处理厂中处理的 ^{235}U，^{239}Pu 和 ^{233}U 是可裂变材料，在合适的质量和几何尺寸下会自发临界，造成临界事故。防止临界事故的主要方法是控制几何尺寸，如直径为 11.5cm 的无限长水溶液柱体或直径为 4.4cm 的无限长金属铀、钚柱体是临界安全的。还可通过限制可裂变材料质量或溶液浓度，使用中子吸收材料，减少中子慢化材料等来防止临界事故。

(3) 职业辐照　为了减少工作人员的职业辐照，使工作人员受到的辐照低于安全水平，需要把工作人员和操作的放射性物质屏蔽开，根据操作物的射线种类和放射性强度，设计成不同类型的屏蔽设备，如手套箱、热室、操作设备室。一般规定操作区辐照水平在 1m 处应小于 1×10^{-5}Gy/h，即 1mrem/h。如果工作区水平为 1m 处 10^{4}Gy/h，屏蔽厚度应使辐照水平减弱 10^{9} 倍，需 2m 厚水泥。为了减少壁厚，亦可采用铅和钢作屏蔽材料。为了观察工作区状况，可用铅玻璃窗、潜望镜和工业电视作窥视工具。

(4) 通风和空气净化系统　在后处理过程中产生相当多的放射性气体和气溶胶，它们会从设备中泄漏到空间，因而通风系统至关重要。通风系统设计的风向为从工作人员操作区流向放射性沾污区，最终流到净化系统再排放。开口处的设计风速一般为 30~45m/min。通过净化系统去除放射性气体、放射性气溶胶，使空气中的放射性低于安全排放标准，然后通过高烟囱排入大气。

有些先进的通风系统建立密封区，使工艺设备及设备室的泄漏最小，对这些小风量进行严格的净化，净化系统沾污严重，采用远距离维修。一般的通风系统设计

得相当大，处理大的风量，但可直接接触维修。往往需要根据实际情况决定选择哪种工况。

(5) 环境影响 后处理厂必须保证周围居民和环境不受到影响。其关键是控制和减少计划中的日常泄漏和排放，以及防止或截留意外的泄漏事故。

对于与安全有关的系统，应设计成具有多重保险，遇到重大自然灾害及人为事故时能自动安全关闭，以提高设备的安全性。

从放射化工厂排出的物流有固体、液体和气体。要排放的液体应转型成固体或气体排放。从工厂排出的放射性废物要按规范进行处置，排出的一般废物必须低于规定的标准。超过标准的废物要进行处理。

(6) 远距离操作和维修 后处理厂操作的对象乏燃料元件具有很强的放射性，必须隔离在屏蔽的热室和设备室中，进行远距离操作。其主要设计特点是高可靠性、高开工率和高可维修（RAM）系数。这种设计特点可保证工作人员和公众安全，并提高工厂的经济性。

核燃料后处理设备材料的选择取决于使用的介质，处理一般浓度硝酸的体系常用 304 不锈钢，处理大于 13mol/L 硝酸或有 HF 的体系采用特种合金钢。结构材料和机械零件通常也用不锈钢。锆材已经在一些重要部件如溶解器中使用。

后处理厂使用的仪表要具有远距离测量和显示能力，传感器的材料要具有抗辐照性能，能在辐射场和待测介质中提供可靠的信号，后处理流程中的工艺参数采用自动在线分析，现代的大型后处理厂正逐步采用计算机数据采集及实时控制系统。此外，为了给操作人员提供工作区正常的感觉信息，还采用电视摄像和音频变送器。

远距离操作和维修中的关键设备是操作机械。最简单的操作机械是桥式吊车。最普通的是机械主从机械手，它的操作有效空间是 2.5m×2.5m×2.5m。电动机械手具有机械主从机械手相同的灵巧性，还有搬运器功能，可在远距离设施的整个空间中使用。最先进的操作设备是双向力反馈电动机械手。此外还可使用工业机器人。

目前国外中小型后处理厂采用直接维修，大型商用后处理厂采用间接维修（远距离遥控维修），也有采用直接和间接混合方式维修的，如法国的 UP-3，英国的 THORP，日本的东海村厂。远距离间接维修比直接维修时间长，但由于不必对设备进行冗长繁杂的去污，因而总的维修时间比直接接触维修要短。现代的后处理厂设计中还把设备设计成模块化和标准化台架，把有类似可靠性的设备、要频繁维修的设备安装在模块化、标准化台架中，台架按工艺要求组合，分别放置于热室两壁，当设备或部件损坏或磨损时可更换模块或把标准化台架拆下运到维修区，进行远距离拆装、维修或更换。这种模块及标准化台架已在美国橡树岭国家实验室的 HEF 热室、德国的远距离维修装置 FEMO 热室、日本的台架热室 (EOF1-3) 设计中和法国的高放废液固化 AVM 装置中采用。

4.5. 废物管理

随着核电的发展，在核燃料循环中会产生大量的放射性废物。据估计，每生产 1GW·Y 电力约产生 30～35t 乏燃料，这些乏燃料经后处理约产生 300m³ 的放射性废物。放射性废物是指放射性强度超过一定限定值的气体、液体和固体废物。这些限定值是由各国政府根据国际放射性防护委员会（ICRP）建议制定的，这些法规限止了一定时间内释放的放射性总量或限止了释放的废料中的放射性浓度。需要采用合适的工艺来处置放射性废物，其中的长寿命高放废物必须和生物圈隔离。近年来，发展了很多废物处理技术和处置方法[15,17]，但其中不少技术在实用前还需经工厂和现场验证。

4.5.1. 放射性废物的来源和特性

根据放射性废物的包装、运输和处置厂要求，核燃料循环废物可以分成 4 类：废燃料、超铀废物、非超铀废物和尾矿。表 13[18]给出了每产生 1GW·Y 电力所产生的废物数量、放射性强度和发热率。

废燃料是从反应堆中卸出的乏燃料元件，它由包壳和 UO_2 或 $(U\text{-}Pu)O_2$ 烧结块组成，包含所有的裂变产物、未燃尽的铀、钚及辐照过程中形成的超钚元素。废燃料并不是一种废物，以 3%^{235}U 的轻水堆废燃料而言，^{235}U 占 0.8%，钚约占 1%，是一种有用的能源。美国决定在解决防止核扩散和废物管理、处置方法以前，无限制地推迟后处理。如果此禁令不取消，废燃料最终将成为废物。英、法、日等国实行核燃料后处理政策，它们有效地处理废燃料。

含长寿命 α 放射性超过 3.7×10^{6}Bq/kg，即 1×10^{-7} Ci/g 的废物属于 α 废物。其中高放废物来自后处理厂，它包含了废元件中 99.9%的非挥发性裂变产物、0.5%的铀和钚以及所有的锕系元素。它的特点是放射性强，发热率高，通常将它们固化成硼硅玻璃，经短期储存降低发热量后放置在深地层永久处置。废燃料元件包壳主要由锆合金制成，这些废锆壳的放射性除了锆合金的中子活化产物外，还带有原废元件中约 0.1%（重量）的锕系元素和裂变产物，因而它也属于高放 α 废物。由于锆合金易燃，特别是当粒度小于 1mm 时能自燃，因而废锆壳需要特别处理。中放 α 废物主要来自后处理厂，约含 0.1%（重量）的锕系元素，由于它们的放射性仍很高，处理时需远距离操作。低放 α 废物主要来自钚精制厂，少量来自后处理厂，废物的种类复杂，包括固体，混浆，可燃不可燃等，约占处理钚量的 2%（重量），其 β、γ 放射性水平很弱，在包装后只需稍加屏蔽或不必屏蔽就可直接操作。

表 13　轻水堆混合氧化物燃料生产 1GW.Y 电力燃料循环产生的废物（卸料 160 天后）

废物分类	体积 m^3	放射性 GBq	发热功率 kW	可能的处置方式
废燃料	14①	6.36×10^9	970	地表贮存或浅地层处置
超铀 α 废物				
高放固化物	3.1	6.29×10^8	960	深地层处置
包壳	2.7②	7.4×10^7	10	深地层处置
中放废物	140③	4.4×10^5	0.057	深地层处置
低放废物	480	1.9×10^6	0.04	深地层处置
非 α 废物				
惰性气体	0.1④	9.3×10^5	0.37	地表贮存
碘	0.05⑤	37		深地层或海洋处置
碳-14		740		深地层或海洋处置
LWR-氚	140	2×10^4		深井排放
FP 氚	0.35⑥	7×10^5	7×10^{-4}	地表贮存
低放废物	2400	7×10^4	0.007	地表埋藏
尾矿	42000	1.9×10^4	0.011	表面贮存

① 根据外形尺寸。
② 压缩到 70%理论密度。
③ 焚烧和压缩减容 10 倍后。
④ 压缩到 15MPa 装入 50L 钢瓶
⑤ 以 $BaIO_3$ 形式混入水泥固化块中。
⑥ 以氚化的 $Ca(OH)_2$ 形式。

非 α 废物是指 α 放射性低于 1×10^{-7}Ci/g（3700Bq/g）的废物。核工艺中产生的放射性气体属于非 α 废物，它们的处理方法仍处于研究阶段。目前的后处理厂实际上只对放射性碘进行净化，^{85}Kr、^{14}C、^{3}H 一般不处理，直接排入大气。近年来由于环境保护标准的提高和公众的担心，对气体排放有更严格的要求，要求回收并安全贮存这些放射性气体。^{85}Kr 半衰期为 10.7 年，^{14}C 半衰期为 5730 年，它由燃料中的杂质 ^{14}N 和 ^{17}O 经中子辐照反应产生，在元件溶解时以 CO_2 形式释放。^{3}H 半衰期为 12.3 年，由轻水堆一回路中子活化和铀钚元件裂变产生，其中主要来自核电站。

铀加工厂加工过程产生大量尾矿，它约含 5%（重量）未被回收的铀和所有的放射性子体，需要适当的处置。

除此以外，核设施的退役和设备的去污亦产生大量的废物，它们的数量、分类及放射性强度随退役要求及去污程度不同而有所差异，总的数量相当可观，但难以确切估计。

4.5.2.　废物处置技术现状

在国防计划和商用核电站计划执行过程中，特别是通过 20 多年动力堆废物处理处置方法的研究、发展和实施，已经获得了很多燃料循环废物处置及处理经验。

（1）废燃料元件　目前有不少国家如法、英、日等已确定了对废燃料元件进行后处理的政策，一些大型后处理厂正在建造或已经投产。一些国家如美国等暂时停止后处理，废元件贮存于中间水池，将来有 3 种方案可供选择：①继续贮存直到作出最终决定，研究表明锆合金包壳在水中至少几十年内能保持它的完整性；②建造地表贮存设施，实行 50～100 年干法或湿法贮存；③建造可回取的深地层贮库，待最后决定是否处理。

（2）超铀 α 废物　后处理产生的高放废液的放射性及释热在最初 300～500 年间主要来自锶-90 和铯-137，以后主要来自超铀元素。由于超铀元素半衰期长，这些 α 废物需要和生物圈隔离 10^4～10^5 年。高放 α 废物的处置是废物处置的关键，也是影响核能发展前景的关键之一，因而近几十年来受到广泛的重视和研究。目前高放废液经一段时间的贮存（6 年以上）后，进行玻璃固化，玻璃固化块先临时贮存，降低释热量，最后送到深地层贮藏库永久处置。另一种高放废物处理方法是“分离-嬗变”法，先从高放废物中分离出超铀元素和长寿命放射性同位素，再用快堆或加速器把它们嬗变成短半衰期核素，这可以减少长寿命放射性同位素的长期危害。近年来锕系元素分离方法的研究取得了很大的进展。当前高放废液固化前化学预处理研究也受到了广泛的重视。其设计思想是在固化前将 α 核素和长寿命的锶、铯分离，使需要深地层永久处置的废物量减少到尽可能少，大量的高放废液处理后变成中低放废物，用浅地层或地表处置，美国正在进行中间试验[19]，计划在生产堆高放废液中采用。

高放废液的贮存已有 40 多年历史，美国约有 $300km^3$ 酸性和碱性高放废液及泥浆存放在 200 个槽内。早期美国用碱将酸性废液中和成碱性，贮存在碳钢槽内，迄今已有 26 个碳钢槽发现泄漏。目前采用不锈钢贮槽贮存酸性高放废液以减少槽体的腐蚀和残渣沉淀。腐蚀情况表明，贮存硝酸酸度以 2～4mol/L 最合适。根据现有的经验可以设计安全可靠的高放废液贮存系统。贮存高放废液可以降低放射性水平及释热量，有利于它的进一步处理和处置。但从价格、安全考虑，贮存时间不宜过长，容量不宜太大。

近 20 年来，对高放废液的固化进行了大量的研究和发展工作。固化产物可以分为煅烧物和玻璃体两类。煅烧物表面积大，化学稳定性差，机械性能差，不适合作为最终处置的固化体，为改善性能，通常进一步处理成带惰性包覆层的复合体或高温陶瓷。硼硅酸盐玻璃是研究得最详尽的固化物。法国连续玻璃固化流程（AVM）已在马库勒运行多年，在阿格的新厂 R7 和 T7 已经建成或即将建成。英国放弃了 Harvest 流程，采用法国的流程正

在温茨凯尔建设固化厂。此外，还有采用金属基体的玻璃固化体，德国卡尔斯鲁厄 (Karlsruhe) 核研究中心和欧洲原子能公司联合进行了 Pamela 流程热试验。

废燃料元件包壳的处置也是废物管理中的一个重要问题，因为废锆壳不仅是 α 废物，且存在自燃问题。当前对废锆壳大多采用经压缩后贮存在地窖的水池中，亦有采用水泥固化法。而减容倍数最大的最终处置方法是熔融法：在石墨衬电炉中熔融锆合金，或加入铁、铜等和锆形成低共熔物，把熔融物铸成锭，嵌入水泥，送去最终处置，此法正在研究和发展中，可以减容 6 倍。

其它中低放 α 废物主要包括工艺废物(泥浆、盐等)、普通废物和设备（塑料、橡胶、过滤器、玻璃、陶瓷和金属等)。其中占体积½～⅔是可燃废物，用焚烧法可使体积和重量减少 20～50 倍。其中½～¾废物可以用压缩法使体积减容 2～10 倍。目前正在研究发展一些新方法，包括在可燃废物焚烧时加入助熔剂得到浸出率低的熔渣；液氮冷冻（−140℃）使塑料、金属、橡胶等变脆而破碎。焚烧得到的灰、渣及冷冻碎片很容易用硝酸或 HNO_3-HF 混合物溶解，或用合适的盐 [如 10∶1 的 $K_4(SO_4)_2 \cdot NaF$] 熔融浸出其中的超铀元素，使中低放废物成非 α 废物，同时回收超铀元素。这种使中低放 α 废物非 α 化的处理，具有极大的经济效益和社会意义。

(3) 非 α 废物　已经研究成功用工业方法从工艺废气中去除 ^{85}Kr 和 I_2 (包括 ^{129}I)。用深冷法可以从工艺废气中分离 ^{85}Kr，将它装入高压钢瓶送去贮存处置。此外，还研究了用氟碳树脂和方钠石-沸石吸附固定 ^{85}Kr 的方法。用碱洗和涂银沸石（硅胶）吸附，$Hg(NO_3)_2$ 和硝酸洗涤等方法可用来从工艺废气中去除和回收碘。去除氚和碳-14的方法尚未得到工业应用，现正在研究和发展中，废元件中的氚可以用挥发氧化法很容易地去除和回收。浓集氚的其它方法还有水循环法和同位素浓集法。氚的处置通常采用深井处置和固化法。工艺废气中的 $^{14}CO_2$ 一般采用 $Ca(OH)_2$ 或 $Ba(OH)_2$ 洗涤和分子筛、氟碳吸附等方法去除。

固体和液体非 α 低放废物是核工艺废物(除尾矿外)中体积最多的废物。用蒸发、离子交换、压缩和焚烧等方法进行减容，残渣用水泥、沥青和树脂聚合物等方法固化后，地表处置。选择减容方法和固化处置要根据现有技术基础、经济性及安全性综合考虑。

(4) 尾矿　铀矿和铀加工厂产生的液体和固体废物数量惊人，它含有长寿命的 ^{226}Ra、^{220}Ru 和其它铀的放射性子体。这些废物由于随风扩散、受雨水冲刷而污染环境、地面及地下水，必须进行处理。研究表明，液体废物可用深井排放，固体废渣可用掺有吸附剂的土壤或砂子覆盖，再在顶部用沥青铺盖，使其稳定。

(5) 退役废物　早期建造的核电站已进入退役期，后处理厂和核电站等核设施的退役已有不少经验，且已取得很好的效果。核设施退役产生的废物的数量和特性很难进行估计，它与这些设施设计时的退役考虑、设施的工作状况和退役、去污要求有很大关系。

4.5.3. 核废物处置方法

固化后的放射性废物要最终处置。高放废物和其它 α 废物必须和生物圈隔离 10^4～10^6 年。非 α 中低放废物则埋在地下水床上面或海岛处置。

已提出的 α 废物处置方法包括隔离在大陆地质构造中；隔离在海床或海床下；长寿命同位素嬗变成稳定或短寿命核素并用火箭发送到宇宙。这些方法中，隔离在深地层中永久贮存，是近期内唯一能实现的方法。海床处置是近期最佳的替代方法。嬗变方法正受到一些国家特别是日本和欧洲的极大关注。其中锕系元素分离技术研究已取得很大进展。

深地层永久贮存库的选址特别重要，要选择没有地下水，岩石孔隙低，没有裂缝和缺陷，基岩覆盖层有良好的离子交换性能，无地震活动并远离生物圈的地层。适合作深地层贮存库的岩石种类有脱水岩层如岩盐、无水碳酸钾矿和石膏，细粒沉积岩即页岩，泥质岩以及高度完整的火成岩和变质岩如花岗岩、安山岩、玄武岩和片麻岩。盐沉积岩和页岩的特点是透过率低，塑性好，页岩还有良好的离子交换性能。但岩石孔隙中的水流会产生不利影响。在不毛之地没有缺陷和接缝的结晶岩、深层的石灰岩具有通过率低、完整性好的优点，但对地震敏感。在设计深地层废物贮库时要对废物和地质结构介质之间的化学、热、力学和辐射作用有深入的了解。先建成可回取贮库，在实际运行中再考察是否适合于永久贮存，如果结论是否定的，废物可以回取并封闭贮库。表 14 给出了一些国家正在评价和研究的岩石类型。

表 14　各国正在评价中的高放废物处置库地质构造类型

国　家	脱水岩层		页岩和粘土	结晶岩
	盐　岩	脱水岩		
比利时			×	
加拿大	×			×
丹　麦				×
德　国	×			×
印　度				
意大利			×	
荷　兰	×			
西班牙	×	×	×	×
瑞　典				×
瑞　士		×		
前苏联				
英　国			×	×
美　国	×		×	×

德国在1967年就开始改造废弃的阿塞盐矿，用它贮存中低放废物，并进行了模拟废燃料和高放废物贮存研究。此外，康拉德废铁矿近期已改建成中低放废物储存库。

美国自60年代起大量研究了盐层中处置高放废物的可行性，各种页岩、石灰岩、结晶岩和火成岩构造的初步评价工作也已开始，进行了地下实验室研究工作，世界上第一个高放废物深地层处置库，21世纪初将在美国建成。

5. 核能工艺中其它有关的化学化工问题

5.1. 反应堆水化学

目前世界上运行的动力堆中80%以上是水冷堆。在今后的20～30年中，水冷堆在世界动力堆中将占绝对优势[20]。因此，反应堆水化学是一个重要的研究课题。

在压水堆中，一回路循环水在约300℃和150MPa的密闭回路中循环，不断把热量从堆芯带出，经蒸发器在二回路边产生蒸汽，驱动汽轮机发电。一回路管道及设备大多用奥氏体不锈钢，在新建的压水堆中蒸汽发生器采用高镍合金（Inconel 600）器材，堆芯燃料元件包壳材料是锆-4合金。一回路水化学控制的目的是要保证设备在堆寿命期内的完整性，防止腐蚀产物在堆芯沉积，使堆外辐照场最小。

压水堆设备和材料腐蚀问题主要是不锈钢的晶间应力腐蚀和蒸汽发生器Inconel 600管的一回路边应力腐蚀断裂（PWSCC），特别是早期使用的低温轧制退火的600管材对PWSCC特别敏感。严格的水化学控制是防止材料腐蚀的重要措施。压水堆的水质控制标准为：硼酸0～2000ppm B；LiOH 0.2～2ppm Li；30cm³/kg (STP) H_2；＜0.10ppm O_2；＜0.15ppm Cl⁻；＜0.15ppm F^-；pH（300℃）6.4～7.7；pH（25℃）4.6～8.5。硼酸用于补偿压水堆运行过程中反应性的变化，LiOH用来控制一回路水的pH值。氧、氯、氟是造成不锈钢应力腐蚀的重要因素。注入氢可以抑制水辐照产生的氧气，但过多的氢亦会加剧蒸汽发生器的PWSCC，因此压水堆通常在氢浓度的下限（25～35cm³/kg）运行。水中的腐蚀产物、氯、氟离子由一回路净化系统去除，净化流量约为堆芯流量的0.3～0.5%。控制水质的pH值是防止元件表面结垢，控制腐蚀产物迁移方向和控制压水堆外辐照场水平的关键。图30给出了压水堆的B-Li浓度配合图[21]。研究和运行经验表明，增加Li浓度，提高pH值（pH_{300}约为7.1～7.3），在图30C区域内运行能使氧化铁等腐蚀产物的溶解度具有正温度系数，腐蚀产物不易在元件表面结垢和活化，可使辐照场水平下降。反应堆辐照场的主要来源是Co-58和Co-60，运行的头两年主要是Co-58造成，以后主要是Co-60，来自Co-59的(n, γ)反应。因此采用低钴硬质合金和低钴不锈钢是降低辐照场的另一重要措施。

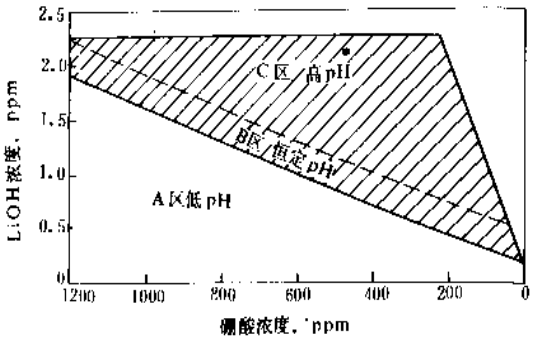


图30　压水堆运行的各种Li-B浓度配合

和压水堆不同，沸水动力堆（BWR）一回路采用直接循环。水在堆芯内沸腾产生蒸汽，在堆外驱动汽轮机发电（图31）。沸水堆采用开式循环，因而水化学体制和压水堆不同，采用中性含氧水体系，水中含氧量辐照平衡值约为200～400ppb O_2。沸水堆水化学控制的目的和任务与压水堆一样，是要防止材料的腐蚀，保证设备的完整性和减少辐照场剂量。

BWR一回路材料是奥氏体不锈钢和304不锈钢，它们对晶间应力腐蚀（IGSCC）最灵敏，主要发生在焊缝的热影响区。虽然IGSCC并不是一个危及BWR安全的重要问题，但对BWR的可行性及经济性构成威胁[22]。为了减少IGSCC，必须使反应堆结构材料的电化学电位（ECP）下降到低于－230mV（SHE），为此必须降低水中的含氧量。这可以采用氢水化学（HWC）的办法实现，即在给水中注入氢，注入的氢在堆内辐照下和氧迅速复合，使水中含氧量迅速下降，以抑制IGSCC。目前一些BWR已采用氢水化学法，一些堆正在改造，准备采用氢水化学法。

BWR给水中带入的杂质是元件表面沉积的主要来源，也是造成辐照场剂量的主要因素。因此，必须提高给水的纯度，尽量减少杂质。早期的BWR汽轮机和给水系统都采用碳钢，新建的BWR，特别是瑞典、日本的BWR都采用不锈钢和合金钢，使给水纯度提高。提高给水纯度的另一措施是对全部给水进行净化，且在净化系统配置深床除盐器及预置过滤器。此外，采用低钴结构材料，增加堆水净化系统容量，采用合适的停堆和启动规范等措施，可以有效地降低堆外辐照场剂量，瑞典、日本等国已经采取上述措施使职业辐照剂量逐年下降（图32）。

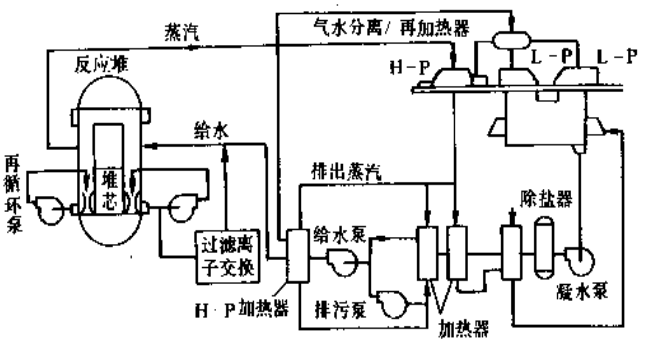


图31 典型的BWR一回路流程

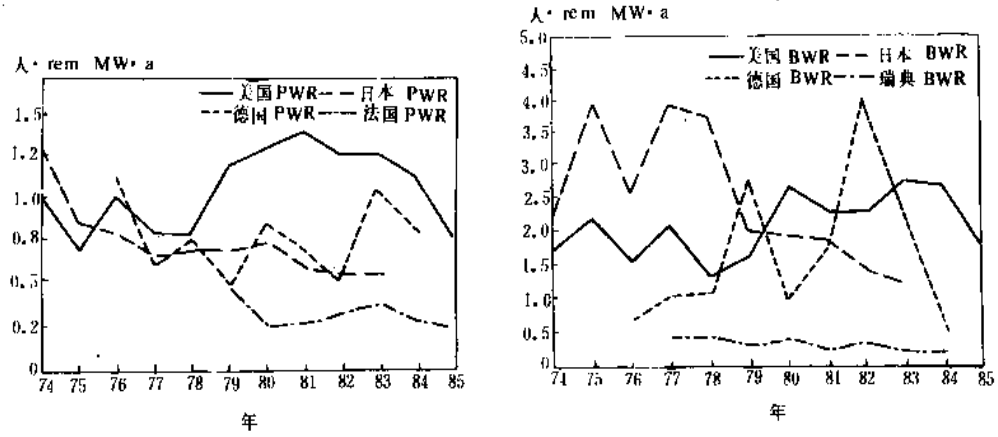


图32 水冷动力堆单位电功率职业辐照剂量

5.2. 利用核能进行煤的气化和液化

核能除了发电外，还可用于供热。高温气冷堆运行温度高，可以供给约950℃左右的高温工艺热，开拓了核能工艺供热应用的新领域。其中最重要的是为煤的气化和液化供热，用核能进行煤的气化和液化，不仅可使流程简化，成本下降，节约30～40%矿物燃料，还能减少环境污染。

地球上的矿物燃料中，天然气占3.2%，石油占11.7%，煤资源占85.1%，其中硬煤77.7%，褐煤7.4%。直接燃烧煤作为热源，煤的利用率低，污染严重。将煤气化或液化可提高煤的利用率，特别是可使一些低热值煤炭转化成清洁的高热值燃料。

煤的气化是用气化剂将煤及焦炭等转化成煤气，所用的气化剂是水蒸气、空气（或氧）、氢气或其混合物。生成的煤气为CO、H_2、CH_4或其混合物。核能煤气化过程主要是用氢气和过热蒸汽作为气化剂，把煤转化成中高热值的煤气。

5.2.1. 煤的加氢气化

煤的加氢气化过程通常需经吸收大量热量的甲烷重整反应。由于高温气冷堆的氦气具有优良的传热性能，可以采用气化剂预热流程，使煤的加氢气化流程简化（图33）[23]。利用氢气将气化剂水蒸气、一氧化碳和氢的混合物预热到900℃进入气化器，在800℃和8MPa下进行煤的气化反应，此时煤和氢生成甲烷的放热反应及煤和水蒸气生成氢的吸热反应同时发生。总反应为

$$2C+2H_2O\ (气) \longrightarrow CH_4+CO_2+2.1kcal/mol \quad (15)$$

气化产生的CO_2和CH_4等经煤预热器降温，用高压水洗除去CO_2、H_2S和煤尘，低温分馏成CO，H_2和CH_4，CO和H_2再循环作气化剂，甲烷为产品。此流程比甲烷重整加氢气化流程省去了甲烷蒸汽重整器和移动转移设备，还使气化能力、产气量和高温气冷堆发电量大大提高。

5.2.2. 煤的水蒸气气化

核热水蒸气气化流程见图34。煤先经除气器除去挥发物成焦炭，送入流化床气化器，气化器由二回路氦供热，在750～850℃，40MPa下焦炭和水蒸气发生气化反应，产生的气体经冷却，分离掉CO_2和H_2S后，进行甲烷化。由煤除气器产生的气体经洗涤后，分去焦油和CO_2，H_2S，然后和甲烷化后的产品气汇合为合成天然气。

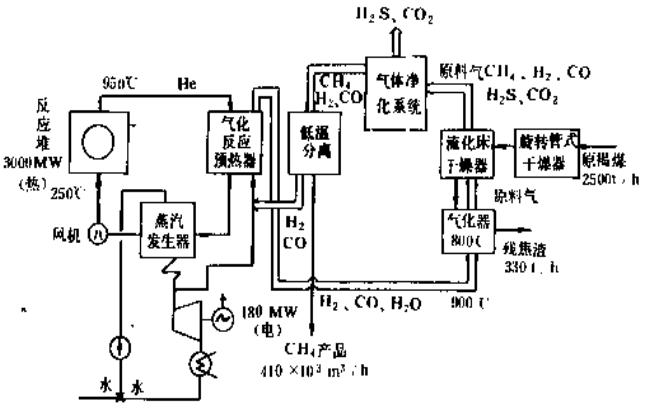


图 33　核能供热煤加氢预热气化流程

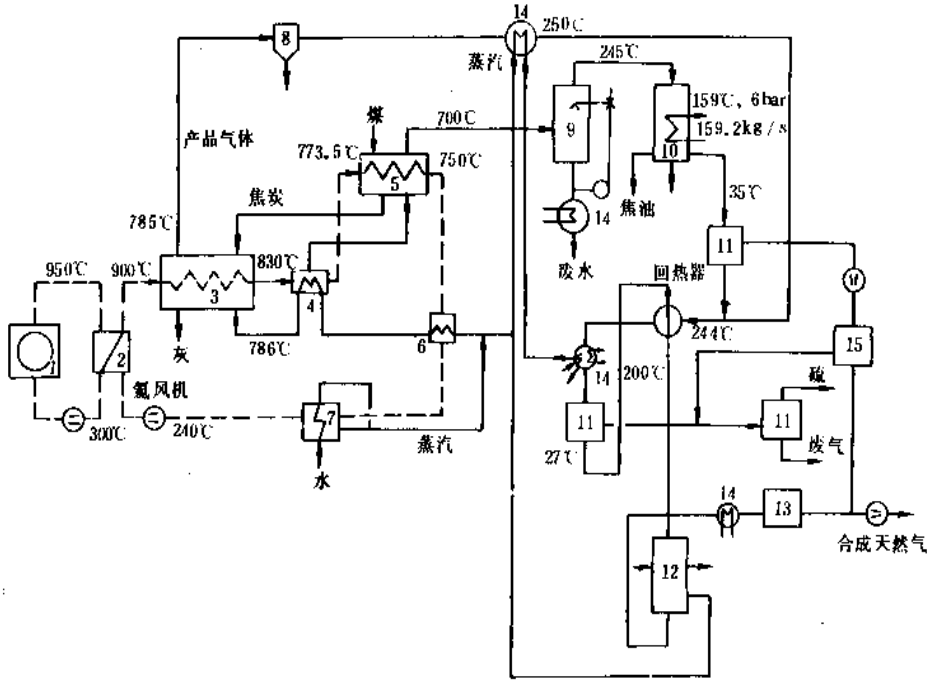


图 34　核能供热煤水蒸气气化流程

1—高温气冷堆；2—He/He 中间换热器；3—煤气化器；4—蒸汽过热器；5—除气器；6—蒸汽过热器；7—蒸汽发生器；8—旋风分离器；9—气体洗涤器；10—焦油与油分离器；11—分离器；12—甲烷化装置；13—干燥器；14—冷却器；15—硫化物洗涤器

5.2.3.　煤的液化

早在第二次世界大战期间就研究了煤的液化，70 年代石油危机时又刺激了它的发展。当今煤的液化主要有氢煤法和加氢热溶法两种方法。核能在煤的液化中的作用实际上是核能供热和使过热蒸汽及甲烷蒸气重整产生氢气。

氢煤法是把煤和循环油混合，制成煤糊，预热后送入反应器，在 450℃和 21MPa 下，氢和煤糊在催化剂作用下反应生成油。产生的油约 75%类似原油。增加加入的氢可以得到较轻质的油。加氢热溶法中最有希望的是溶剂精制煤法 (SRC)[24]。将原煤磨成粒度<0.3mm，干燥后与溶剂混成煤糊（溶剂/煤≈2），加压到约 14MPa，注入氢，预热到约 450℃，煤浆发生溶解液化。得到的产物分成三部分：轻气体和氢送入氢裂解器，分出一部分溶剂返回煤浆制备，剩下的液体也送入氢裂解器。在氢

裂解器中，把第一步产生的煤单聚物转化成可蒸馏组分，剩下的残渣分离后送到流化床炼焦。

5.3. 硼-10的分离

硼用作核反应堆内控制棒的中子吸收材料。天然硼是^{10}B和^{11}B的混合物，^{10}B的天然丰度为19.8%，它的热中子吸收截面为$3.837\times10^{-21}cm^2$(3837b)，而^{11}B的丰度为80.2%，它的热中子吸收截面只有$5.5\times10^{-27}cm^2$(5.5mb)。在一些反应堆中使用的硼控制棒吸收材料中，^{10}B的丰度为40～95%，它是通过同位素分离工艺来获得的。

硼同位素分离采用三氟化硼-二乙基乙醚的络合物多级交换真空精馏(20kPa，150Torr)的生产工艺，在多级锥形筛板精馏塔内作减压蒸馏分离。该工艺包括了蒸发和冷凝的分馏过程，同位素分离是通过气相和液相间的交换来完成的

$$^{11}BF_3\cdot O(CH_3)_2(液)+{}^{10}BF_3(气)\rightleftharpoons {}^{10}BF_3\cdot O(CH_3)_2(液)+{}^{11}BF_3(气) \quad (16)$$

在100℃时其平衡常数约为1.022，^{10}B浓集在液相内。气相中含有约40%的未分解的络合物，因此，单级有效分离因子仅为1.014。

目前开发了一种很有前景的新体系，即三氟化硼-苯甲醚体系。由气相三氟化硼与液相苯甲醚-三氟化硼的络合物进行同位素交换

$$C_6H_5OCH_3\cdot {}^{11}BF_3(液)+{}^{10}BF_3(气)\rightleftharpoons C_6H_5OCH_3\cdot {}^{10}BF_3(液)+{}^{11}BF_3(气) \quad (17)$$

在25℃时的平衡常数为1.029，其分馏过程是通过络合物加热分解和苯甲醚吸收BF_3来实现的。与二乙基乙醚-三氟化硼体系不同，这是一种真正的气-液相交换的体系，在气相中不包含有络合物。

6. 核能的安全性

在核能发展的过程中，安全性得到了高度重视，并取得了良好的记录。商业核电站至今已积累了5000多堆年的运行历史。实践证明，在正常运行条件下，核能发电极好地保护了环境。在核发电的历史上出现过两次严重事故。一次是1979年在美国发生的三哩岛事故，这次事故使反应堆堆芯大部分损坏，约有10MCi的惰性气体以及约17Ci少量的碘泄漏到环境中。在核电站50哩(1哩=1609.344m)范围内200万居民的总剂量估计为2000人·rem，还不足这些人受到的本底照射的1%。没有一个厂外人员受到过量照射，没有任何厂外土地有去污要求。尽管如此，这一事故仍对美国和全世界的商用核电站产生了深刻的影响。另一次严重核事故是1986年在前苏联发生的切尔诺贝利事故。在这次事故中，石墨燃烧、堆芯熔化，几乎100%的裂变气体和20%的碘及金属裂变产物释放到环境中，共死亡30人(主要是事故抢救人员)，撤离了下风向30公里的15万人，大面积土地污染，直接经济损失估计约为200亿美元。尽管发生了这次严重事故，但仍有如下结论，即：没有任何新的、以往不知道的物理现象出现，没有改变对核电站安全性的基本结论。另外，切尔诺贝利的堆型——石墨水冷堆有其特殊性，这种反应堆是前苏联特有的，它的特点是有一个正温度系数的区域，可能发生石墨燃烧，并且没有安全壳的放射性屏障。现在通常的水堆不具备这些可能发生事故的特性。因此，目前轻水堆技术仍在继续应用，已成熟的轻水堆仍在建造。但是从核能进一步发展的角度考虑，发展更安全的新一代堆型的要求是极为迫切的。

6.1. 辐射伤害

人体受到辐射照射的损伤可分为两类：一类为早期效应，又称急性损伤，一般是在受照后几分钟至几周内躯体上出现的程度不同的各种病态反应。对每种急性损伤都存在着一个阈剂量。例如受到1000rem的照射肯定导致死亡；400rem将有一半人死亡，其余一半人逐渐恢复，但带有永久性损伤；100rem引起恶心与呕吐；50rem使造血功能减退；小于25rem则用任何医学检查手段不能发现变化。这类损伤的特点是一旦达到某一剂量即会产生相应的躯体效应，故也称非随机效应。另一类损伤为远期效应，即致癌和遗传效应，它属于随机效应，即受到一定剂量照射的个体，不能肯定他是否一定会产生癌症或在其后代身上造成严重的遗传缺陷。但是对于一个受照的群体，从统计上，我们可以根据其所受到的累积剂量确定其发生的概率。国际辐射防护委员会给出的随机效应的危险度为$1.65\times10^{-2}Sv^{-1}$，即群体接受每雷姆的照射将增加1.65×10^{-4}个癌症发病率或遗传效应。通常假定随机效应不存在阈值，这意味着不存在不增加危害概率的照射，当剂量有一个小的增量时，有害效应就按比例地增加一个概率。

辐射防护的目的应当是防止有害的非随机性效应，并限制随机性效应的发生率，使之达到被认为可以接受的水平。当全身受到年有效剂量当量小于5rem时，都不可能对任何器官或组织诱发非随机性效应。除了防止非随机性效应外，还要使照射符合“合理做到的尽可能低”(即ALARA)的原则：若引进的某种实践不能带来超过代价的纯利益，则不应采取此种实践；在考虑到经济和社会因素之后，一切照射应当保持在可以做到的最低水平。

公众在日常生活中始终受到来自天然的(如宇宙射线和地面辐射)和人工的(如核武器试验和医学照射)辐射照射。一般说来，来自天然本底的照射量约为

200mrem/a。

6.2. 核电站的风险

为了能定量地比较各种事件或生产活动所具有的危险性，目前常采用“风险”量来加以度量。对风险采用下述定义：

$$\text{风险}\left(\frac{\text{后果}}{\text{时间}}\right)=\text{频率}\left(\frac{\text{事件数}}{\text{时间}}\right)\times\text{数值}\left(\frac{\text{后果}}{\text{事件}}\right) \qquad (18)$$

从上式可见，风险量包括了两个量的乘积，即事件发生的频率及单位事件造成所关心后果的大小。若将总体风险量被讨论的总人数除，则得到平均个人风险。

美国在1975年发表了“反应堆安全研究”(WASH-140)，对当时技术水平的轻水堆核电站进行了系统的潜在事故分析，得出的结论为：核电站可能会发生堆芯熔化事故，频率约为5×10^{-5}/堆年；由人为事件和自然灾害对每个美国人造成的社会平均个人风险为6×10^{-4}(死亡/年)，其中因车祸约占一半，而100座反应堆因事故对周围1500万人造成的平均个人风险却仅有2×10^{-10}(死亡/年)，远低于现存的社会风险。

核电站仅是核燃料循环的一个环节，整个核燃料循环所造成的风险包含两个方面，一是由辐射引起的，一是常规的工业风险。许多研究表明，由辐射引起的风险约占总风险的1%，并主要来自核电站这一环节。但是在核能的总风险中，核电站比之其它环节，即开矿、冶炼、元件加工、乏燃料运输、后处理及放射性废物最终处置，又仅占很小的一个份额。

核能发电与其它能源工业造成的风险比较列于表15，可以看出，核能发电的风险小于其它发电方式。

表15　各种发电方式生产1GWeY电力由事故引起的MDL

发电方式	O_I	O_D	P_I	P_D	$(P+O)_I$	$(P+O)_D$
煤	4300	6780	675	3420	4970	10200
轻水堆	570	1020	6	27	576	1047
油	3500	3120	2	8	3502	3128
天然气	2200	1800	2800	2100	5000	3900
太阳能	8500	12720	77	330	8577	13050

注：MDL：man days loss，为事故导致的人·工作日的损失，1个人死亡相当于6000MDL；O：职业效应；P：公众效应；I：受伤；D：死亡。

6.3. 核电站的安全性

核电站潜在的固有危害包括：放射性裂变产物及其相应的衰变热，过剩反应性及其相应可能引起的功率骤增，由于高温、高压和放热化学反应引起的能量释放。因此，为了保障核电站的安全，必须消除上述的危险性。

6.3.1. 核电站安全性的基本特征

核电站安全性按基本特征可以分解为4个类别：

(1) 固有的安全性　在异常工况下，反应堆依靠内在负反应性系数、多普勒效应等自然法则的作用，使链式反应无限增长。当发生任何事故时，即使紧急停堆系统不动作，也能自动趋于停堆。

(2) 非能动的安全性　事故工况下，反应堆的专设安全设施不依赖于外部条件(如靠接通电源来启动泵、阀门)，而只依靠非能动设备（无源设备）的动作，如借助泵的惯性转动，高位水的重力注入，热传导和热辐射，以及自然对流将停堆后的剩余发热载出，避免堆芯局部熔化。

(3) 能动的安全性　反应堆正常运行时和发生事故时，必须依靠能动设备的动作，才能把剩余发热载出。由此实现的安全性称能动的安全性。

(4) 后备安全性　指由冗余系统或多层屏障实现的安全性。

应该指出，目前世界上运行的核电站主要是轻水堆核电站，其安全性主要是依靠能动的安全性和后备安全性来实现的，也可称为工程安全性。根据概率分析，这一类核电站发生严重事故的概率为$10^{-5}\sim10^{-4}$/堆年。也就是说，全世界若有1000座核电站运行时，10年左右即有发生一次严重事故可能性。为了适应核能大规模发展的需要，核电站发生严重事故的概率必须再下降1~2个数量级。因此，在先进反应堆的设计研究中，应使核反应堆具有更多的自然安全特性和非能动的安全特性。

6.3.2. 非能动安全性

对于具有安全功能的部件和系统（但不是构筑物），至少必须有正常功能和安全功能两个状态。从正常状态变化到安全状态时，必须有“引导信息”，例如必须有能触发动作的信号或参数的变化；必须存在有改变状态的能力如势能差或动力；必须有能在第二个状态下继续运行的手段。

当所有这3个条件都能自身得以满足，该部件或系统就称为非能动的。相反，如果必须要有外部的投入，该系统即是能动的。

但是也必须考虑另外一些因素，因为非能动性是一种特别优越的性能，不作评估和验证是不能采纳的。这些因素包括：①在短期、长期和不利条件下的可靠性和有效性；②耐久性、耐腐蚀或抗蠕变变形下的等效使用寿命；③试验或示范的要求；④简单化和人-机界面。

根据这些因素，为了作定性评估和分类，非能动性

可以进一步分为4类。

(1) A类 这类非能动性有这样一些特性，即：无“指令性”的信号输入，无外部电源或外力；无移动机械部件；无移动工作流体。例如，下列一些安全设施均属这一类非能动性：防止裂变产物释放的实体屏障，例如核燃料的包壳和压力边界系统；保护电站抗地震或其它外部事件的坚固的厂房构筑物；在反应堆热停堆时仅依靠热辐射和（或）热传导将余热从核燃料导出到外部构筑物部件的堆芯冷却系统；与非能动系统相关的静止部件（如管道、稳压器、安注水箱、波动水箱），以及构筑物部件（如支承、屏蔽）等。

(2) B类 这一类非能动性的特点是：无“指令性”的信号输入，无外部电源或无外力作用；无移动的机械部件，但是有移动的工作流体。属于这一类的安全措施有：安全壳冷却系统是基于空气自然循环而流过安全壳的周壁，其进风与排风是通过烟囱，或者是通过地下反应堆地坑内壁上的管道；在工艺系统之间的流体闸门，例如压水堆中的“波动管线”。

(3) C类 这一类的特点是无“指令性”的信号输入，无外部电源或无外力，但是有移动的机械部件，工作流体可以是移动或不移动的。流体的移动具有B类的特点；机械的位移是由于系统内的不平衡（例如在逆止阀和泄压阀内的静压力，在安注水箱内的流体静压力）和由于工艺过程直接施加的力所引起的。例如，属于这类的安全设施有：由安注水箱或贮存水箱和带有逆止阀的排放管线所组成的应急注入系统；通过泄压阀释放流体实现压力边界系统的泄压保护和（或）应急冷却装置；通过爆破隔膜触发的带过滤的安全壳通风系统；机械执行元件，例如逆止阀和弹簧加载的泄压阀，以及某些脱扣机械（例如靠温度、压力和水位脱扣的执行元件）等。

(4) D类 这是能动和非能动之间的过渡类别，其安全功能的执行是通过和上述类别一样的非能动的方法来实现的，但是其区别在于本类别中没有一个内在的指令信号来触发这个过程。在这种情况下允许由一个外部的信号来触发非能动的过程。为了区别起见，这类称之为“非能动执行/能动触发”。因为与一般非能动系统相关的某些所希望的特点（例如无外部电源和人为行动的要求）仍然要加以保证，对于触发过程，一般提出了如下的一些附加准则：

a. 能源必须仅仅从贮存源获得，例如电池，或者压缩空气，或者高位流体，但排除使用连续发电的电源，例如由旋转式或往复式机械所产生的交流电电源。

b. 能动部件仅限于控制器、仪表和阀门，但是用于触发安全系统动作的阀门必须是依靠贮能的单向动作的阀门，而且不允许由人来触发。

包括在这一类中的安全系统有根据失事安全逻辑触发由电池供电的电力或电子气动阀，然后靠重力或者加压的氮气驱动流体循环的应急堆芯冷却或注入系统；基于由阀门来触发借助重力产生水流动的应急堆芯冷却系统，该阀门按需求而爆破打开（如果对执行机构可以识别出合适的经过检定的过程）；根据失事安全脱扣逻辑借助重力或静压力驱动控制棒的应急停堆系统。

应该强调指出，非能动性和可靠性或有效性并不是同义语，更不是有充分保证的安全特性的同义语，尽管通过非能动性设计更容易排除一些潜在的不利于操作的因素。另一方面，采用变量控制的能动性设计可以更加精确地完成安全功能，在事故管理时特别希望如此。

为完成同一安全功能，排在较低非能动类中的安全设施未必比排在较高非能动类中的安全设施次要，在类别上的差别仅仅是表明运用非能动性安全原则程度上的差异。

6.3.3. 重要的安全原则——多道屏障和纵深防御

多道屏障和纵深防御，是核动力堆安全设计的两个重要原则。为了阻止放射性物质向外扩散，核电站设计上最重要的安全措施之一，是在放射源与人之间，即放射性裂变产物与外界环境之间，设置了3道屏障，力求最大限度地包容放射性物质。为了保证3道屏障在核电站正常运行或事故工况下的有效性，当前在核电站设计中广泛采用了纵深防御原则，它包括3级相继深入而又相互增援的设计防御措施。

第一道防御主要考虑对事故的预防，它要求核电站的设计必须是稳妥和保守的。为此，必须为核电站建立一整套质量保证和安全标准。核电站必须按严格的质量标准、工程实践经验及质量保证程序进行设计、制造、安装、调试、运行和维修。电站各系统或设备不允许出现差错或故障。

第二道防御由所设置的可靠的保护装置和系统来完成。这是考虑到即使在核电站的设计、建造和运行中采取了各种措施，电站还可能会发生故障或事故。因此，在设计中设置了必需的保护设备和系统，它们的功能是探测妨碍安全的瞬态，并能完成适当的保护动作，以控制事故的发展。这些系统必须按保守的设计原则进行设计，必须留有足够的安全裕量并配有重复探测、检查和控制的手段。

第三道防御是作为对前两道防御措施的补充，即假设故障发生后某些安全系统又同时失控，导致发生假想的严重事故。根据对假想事故的评价，进一步提供一些附加的安全系统，使得在特别不可能或不能预计的情况下，由这些附加的安全系统对公众提供附加的保护。

6.3.4. 其它的重要安全原则

(1) 失事安全 当一个部件或系统发生故障之后，将直接导致一个安全的状态，那么该部件或系统对于这

个故障来说就是失事安全的。例如反应堆的停堆安全棒在断电之后将自动掉落到堆芯内，使反应堆停堆，即采用了失事安全的原则。

(2) 冗余性和符合技术　冗余性即配备多个部件或子系统，使得其中一个运行即能满足所需的功能。在反应堆的仪表和控制系统中常采用符合技术，即自动触发一个动作时需要有两个或更多信号的符合。符合技术可能会增加拒动的概率，但减少了误动作的可能性，例如减少虚假停堆，并为在线试验和维修提供可能。充分的试验和维修能增加系统的可靠性，这远比由符合技术引起的增加拒动有利。

(3) 独立性和多样性　在安全系统的设计中采用冗余技术，在原则上是依赖于对冗余部件独立性的假设。独立性要求冗余部件间没有共因失效。但是完全的独立例如所有部件都经受同样的环境和自变灾害是不可能达到的，因而要对可能存在的相关性给予充分重视，包括对支持系统的依赖性。多样性有利于减少共因失效的可能。多样性包括设备的多样性和功能的多样性。独立性和多样性都是为了使冗余系统达到真正的冗余。

8.3.5.　安全设施

表16　压水堆的安全系统

系　统	功　能
反应性控制	
安全棒	停止裂变反应
注　硼	维持停堆，防止重返临界
压力控制	
稳压器	维持一回路压力
泄压阀	防止系统超压
应急堆芯冷却	
高压安注系统	在压力条件下补充堆内冷却剂，维持冷却
蓄压箱	大破口后在喷放阶段维持堆芯冷却
低压安注系统	喷放阶段后，维持堆芯淹没，提供冷却
余热载出	
辅助给水系统	为一回路水提供热阱，冷却堆芯
余热去除系统	一回路降压后，提供堆芯冷却
安全壳系统	
隔离系统	限制放射性物质泄出完全壳进入环境
喷淋系统	事故后降低安全壳温度与压力，防止安全壳过压
氢复合系统	降低安全壳内氢浓度，防止氢爆
重要的支持系统	
安全电源系统	为安全系统的设备提供应急电源
设备冷却水系统	为安全系统的设备提供冷却
仪表气系统	为安全系统的设备提供压缩空气

为满足安全运行及多重设防的需要，核电站设置了大量的安全系统。表16中给出了压水堆的安全系统的名称和功能。

7.　核聚变

1934年，物理学家卢瑟福在静电加速器上用氘核轰击固态氘靶，实现了核聚变反应。这比核裂变的发现还早几年。但是，建造可控裂变反应堆有链式反应这一有利条件；而受控核聚变反应堆实现起来却要困难得多。

聚变能有着不可比拟的优点，它的资源十分丰富，而且不同的聚变过程有不同的特点，有些聚变反应只产生带电粒子，它们可以直接高效率地转换成电能，不产生难处理的放射性废物，没有矿物燃料能源对环境产生的不良影响等问题。因此，早在50年代，世界上主要国家就大力探索聚变能的实用途径，取得了不少经验和进展。1952年，美国试验了第一个热核聚变装置，从某种意义上说，已为聚变能的应用提供了可能性。以后有人多次提出了和平利用热核爆炸能的设计方案。现在，全世界用于受控聚变探索的经费每年达15亿美元[26]。除各国独自进行探索外，还加强了国际合作。由国际原子能机构主持的，美国、前苏联、西欧及日本参加的国际聚变试验堆（ITER）的概念设计，于1988年4月开始进行，1990年底按期完成，随后即进行必要的研究、开发及施工设计，计划在90年代中期开始建造，下世纪初建成并投入运行，以完成验证氘-氚（D-T）等离子体受控点火并达到接近稳态的延续运行，验证聚变堆整体系统的工

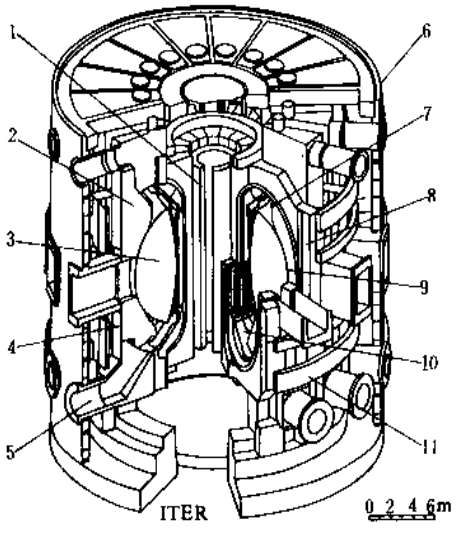


图35　国际聚变试验堆结构示意图

1—中心支承圆筒体；2—屏蔽层，包层；3—等离子体环；4—真空室；5—等离子体室抽气口；6—低温室；7—主动控制线圈；8—环向场线圈；9—第一壁；10—偏滤器板；11—极向场线圈

艺技术可行性，完成聚变功率达到商用所要求的高热流密度下核部件性能的整体指标试验和考验[26]。图35是ITER的结构示意图，表17中给出了ITER的主要指标。

表17 ITER的主要指标

等离子体大半径	6.0m
等离子体小半径	2.15m
拉长度	2.0
等离子体电流	2.2MA
聚变功率	1GW

除此之外，已有一批大型托卡马克（Tokamak）装置在运行，其中TFTR，JET等都计划在短期内达到聚变点火条件。同时，惯性约束聚变的进展也很快。

从已开展的聚变探索看，大体上有3个主要方面，即磁约束、惯性约束和低温核聚变，后者以催化聚变[27]为代表，但离实用还有一段距离。聚变-裂变混合堆可能是最早达到商用的装置，这不仅是因为它在技术上容易一些，而且混合堆和裂变堆的共生系统在经济上会更快达到可竞争的程度。各种氘-氚聚变方式都可以建造各自的混合堆系统。

7.1. 氘-氚核聚变

聚变能与裂变能一样，都是在发生核反应时通过质能转换关系释放出的核能，但是裂变核反应是重核的分裂，聚变核反应则是轻核聚合成质量较大的核。两个轻原子核结合成一个较重的原子核的过程称为核聚变反应，或热核反应。最容易实现的、最重要的聚变反应是氘氚聚合生成氦并释放中子和能量。氘和氚称为热核材料。虽然氘氚发生聚合的概率较大，但参与反应的核应有足够大的能量才行。要实现聚变能的商用就更不容易，受控聚变堆必须满足安全、经济等综合指标。

为了使两个核相互融合发生聚变反应，首先要克服两个带正电荷的核之间的库仑斥力。方法之一是把参与反应的核加热到极高的温度，使其具有很大的动能，以克服核间相互排斥力的位能，其温度大约是亿度量级（或千电子伏量级）。在这样高的温度的条件下，参与反应的原子已和其外层电子分离成为离子状态，这种离子和电子的混合体称为等离子体，高温等离子体和实体器壁相接触或碰撞，就会大量损失能量。但等离子体是带电粒子的集合，可以用强磁场来约束它们，使其能在相当长的时间内保持一定的位形。

氘氚聚变反应式为：

$$D+T\longrightarrow {}^4He(3.52MeV)+n(14.06MeV) \qquad (19)$$

氘和氚都是氢的同位素，聚变结果产生一个α粒子（^4He）和一个高能自由中子（n）。分别带有3.52和14.06MeV的能量。

还有一些发生概率较小、但也具有实用价值的聚变反应，例如：

$$D+D\begin{cases}\nearrow {}^3He(0.82MeV)+n(2.45MeV)\\ \searrow T(1.01MeV)+P(3.03MeV)\end{cases} \qquad (20)$$

$$D+{}^3He\longrightarrow {}^4He\ (3.67MeV)+P\ (14.67MeV) \qquad (21)$$

$$D+{}^6Li\longrightarrow 2{}^4He+22.4MeV \qquad (22)$$

$$P+{}^7Li\longrightarrow 2{}^4He+17.3MeV \qquad (23)$$

后几种反应不仅释放出能量，而且反应产物是带电粒子，可直接转换成电能。由于D-T聚变反应的概率最大，它是人们首先研究的核聚变。氘（D）〔即重氢（^2H）〕在自然界中大量存在，每30000kg的水中含有1kg的氘，从水中分离出氘并不很困难。氘的分离方法包括水蒸馏、氨蒸馏、H_2与H_2O的单温催化交换，NH_3-H_2单温、双温交换，H_2O-H_2S双温交换及电解法等。目前激光分离氘的研究工作也有很大进展。由于氘的丰度低，实际使用需要的浓度与天然初始浓度相差甚大，加之各种分离方法的分离系数都比较小，因此必须采用多级级联的方式。工业规模生产氘是由海水中提取重水，单套装置年产重水达400t，目前世界上已运转的重水生产厂总生产能力约为3000t/a。氚（T）是一种半衰期12.4年的氢同位素（^3H），主要由^6Li吸收中子后生成

$$^6Li+n\longrightarrow T+{}^4He+4.8MeV \qquad (24)$$

地球上有大量的锂，在天然锂中有7.52%的^6Li。维持聚变反应堆持续运行所需要的氚将由聚变堆本身生成和提供。在氘氚聚变堆的包层中装有锂，它俘获聚变中子后生成氚。因此，一个D-T聚变堆实际上只消耗氘和锂。

7.2. 聚变反应的等离子体条件

为了实现聚变能的利用，例如通过一个磁约束的核聚变来发电，这就要求等离子体具有足够高的温度T_i，使离子具有足够的动能，相互碰撞，并发生热核聚变；要求有足够大的等离子体密度n_i，以获得恰当的功率密度；要求磁场能在相当长的时间τ_E内约束住等离子体，以达到能释放足够大量的热核聚变能，来补偿各种能量损失，并最终能有净电力输出。现在用$n_i\tau_ET_i$聚变乘积来衡量聚变的进展程度。但通常采用下列3个基本准则来判断热核聚变的进程，作为评定科学可行性的依据，对热核聚变电厂，考虑了实际因素后条件会更严格些。

7.2.1. “得失相当”条件（Break-even）

等离子体“得失相当”条件是指等离子体内产生的

热核聚变能等于加热等离子体及等离子体辐射损失能量的平衡点。应当指出，这个“得失相当”条件仅仅指等离子体内的能量平衡条件，而不是指整个系统的能量平衡条件，这两者之间有相当大的差别。可以用等离子体 $n_i\tau_E T_i$ 乘积来判断等离子体是否达到“得失相当”的平衡点。一般来说，这个值相当于 $n_i\tau_E T_i \approx 10^{21} m^{-1} \cdot s \cdot K$。

7.2.2. 劳森判据

1955年，劳森提出了实现热核聚变堆发电的最低条件，即劳森判据。劳森判据与“得失相当”条件的差别在于它考虑了用于加热等离子体的能源形式与聚变热能间的转换效率，并假定这个效率是当时不可能超过的值，即50%，因此，满足劳森判据的输出功率应为输入功率乘以3；而“得失相当”时的输出功率为输入功率乘以2。

7.2.3. “点火”条件

D-T 聚变过程中释放出的两种粒子，即 α 粒子（^4He）和中子（n），分别载带聚变能的20%和80%。高能中子很快穿过等离子体，不会对加热等离子体有所贡献。如果约束磁场足够强，α 粒子将被阻留在等离子体内，对加热等离子体起显著作用。当 $n_i\tau_E T_i$ 足够大时，聚变过程产生的 α 粒子就足以加热等离子体，以维持等离子体保持聚变所要求的温度，而无需外部热源；这时等离子体达到了“点火”条件。假如 α 粒子的全部能量用于加热等离子体，那么实现“点火”条件的等离子体的聚变乘积，即 $n_i\tau_E T_i$ 应为“得失相当”条件下的 $n_i\tau_E T_i$ 值的5倍。

7.3. 磁约束

磁约束是目前用于可控聚变研究的主要方式，已经研制了很多种磁约束装置来实现聚变，它们各具特色，例如环流器（Tokamak）、磁镜、反向场箍缩、皱褶环（Bumpy Tours）、天体器、仿星器、扭曲器（Torsatron）、会切环（Toroidal Magnetic Cusp）、拓扑器（Topolotron）、表面磁约束器、直线角向箍缩器和环形角向箍缩器等。其中以Tokamak工作得最好，世界上已有百余台大小不同的Tokamak在工作。欧洲共同体14国合建的联合欧洲环（JET）成果最突出，计划在1991～1992年进行第四阶段的研究，即向“点火”目标前进。图36表示世界上已运行的一些Tokamak装置 $n_i\tau_E T_i$ 值随年代的进展。虽然每前进一步都要克服一些难点，但进展明显，按此推测，下世纪初有可能实现核聚变能的应用。

带电粒子的磁约束是以人所共知的物理现象为基础的，即带电粒子在恒定的均匀磁场中运动时，描绘出一条围绕着磁力线的螺旋轨道，带电粒子不能横越磁力线运动。因此，就垂直于磁场的方向来说，带电粒子被约束住了。然而，沿磁力线方向的运动却是自由的，在这

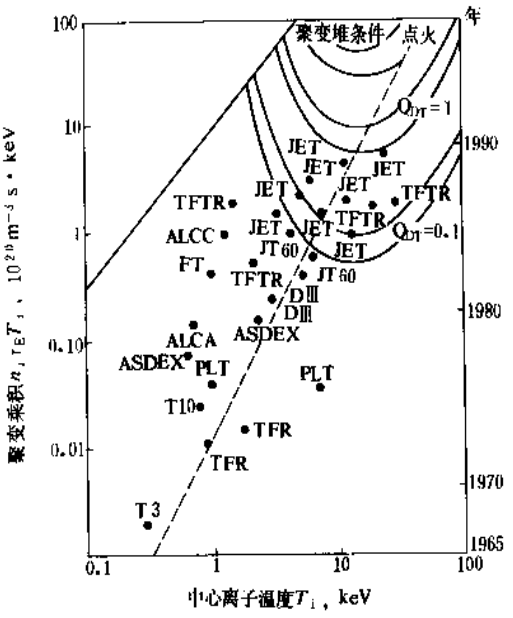


图36　Tokamak 装置向点火和堆条件的进展

个方向上粒子并未被约束住。至少有两种方法可以对沿着磁场方向运动的粒子进行约束。首先，可以在恒定均匀磁场区域的每一端增加磁场强度，把磁力线挤在一起，形成一个所谓磁瓶，把速度不够大的带电粒子反射回去，这就是磁镜装置的物理基础。

对沿着磁场方向的带电粒子进行约束的第二种方法是使磁力线弯曲成环形，在这种位形中，磁场没有终端，因而不需要磁镜、然而，把磁力线弯曲成环形，意味着靠近内侧的磁场比外侧的强，这个磁场梯度使等离子体中的离子和电子沿垂直于磁力线方向相对漂移开去，并在等离子体内形成一个电场，可以用一个不闭合的环形螺旋管磁力线来解决这个问题，使漂移不断变换。这个磁场位形可由等离子体电流形成的角（极）向场和由环向场线圈形成的环向场叠加而成。

约束等离子体的一种好的形式为带剪切的环形螺旋管磁力线，这种环形约束装置称托卡马克。托卡马克装置是由萨哈洛夫和塔姆于1950年提出的，由于角向场在大环外侧比内侧来得弱，因而等离子体电流和角向场相互作用就产生一个沿环的大半径方向整体向外的净力，其结果是等离子体沿环的大半径扩张，并可能逃逸掉，可以用平衡场线圈产生一个平行于环大轴方向的“垂直”磁场（见图37及图35）。这个磁场与环向等离子体电流相互作用，产生一个向里指向的力，以阻止等离子体向外扩张，达到平衡。

托卡马克的结构比较简单，环形约束所要求的较复杂的磁场位形可以这样形成，即用一个非常简单的线圈组来产生环向磁场，用一个变压器感应方式形成等离子

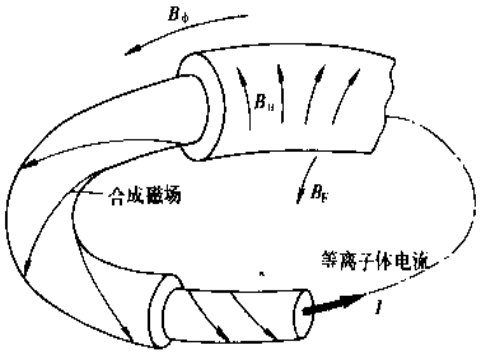


图 37 Tokamak 磁场位形

体内的环向电流，此电流不仅产生了较难得的磁场角向分量，同时也加热了等离子体。

等离子体电流所形成的角向磁场，在等离子体环的小轴附近较小，在其边缘附近则增大到最大；而环向磁场在其截面上缓慢变化，最终结果是螺旋形磁力线的螺距随着离开等离子体小轴而变化，即磁场是剪切的。等离子体在托卡马克磁场位形中，平均而言，处在磁阱里的时间比处在磁阱外的时间长。因此，托卡马克被称为平均最小 B（磁通密度）装置。在正常运转条件下，这两个特点使托卡马克能抑制大部分的磁流体动力学不稳定性（或宏观不稳定性）。因此，托卡马克比其它磁约束装置运行得好些，而且还能够定标到聚变堆的尺寸。但另一方面，托卡马克的运行较复杂，等离子体参数的改变可以影响其环向电流，而环向电流会影响角向磁场，反过来又可以影响约束，也就会影响等离子体的性质。另一缺点是托卡马克的比压 β 值，即等离子体压强对约束磁场所施加的磁压的比值受限制，一般低于 0.1，是一个低比压装置。

7.4. 惯性约束

从概念上讲，产生热核聚变最简单的途径可能是先从一个低温固体燃料靶开始，并把它迅速加热到聚变温度，使得从靶中产生的等离子体在明显地膨胀飞散之前，就有大量的核发生碰撞，进行聚变和释放出能量。通过这种方法，靶在聚变时被其自身的惯性约束住了。因而它不需要昂贵的磁场。但可以想象到，这种惯性约束时间 τ 是很短的。必须在 τ 时间内把足够的能量倾注到靶内，并使它加热到聚变温度。在氢弹中就是利用惯性约束实现聚变，其加热是由裂变爆炸产生的压缩及热量来完成的，已经提出用类似的方法作为和平热核爆炸（PNE）利用聚变能的一种途径。但在所提出的用于受控热核聚变的惯性约束中，主要是用大功率激光多路压缩加热靶丸，产生热核聚变。其它惯性约束聚变还包括电子束惯性约束靶丸聚变，爆聚衬筒，激光加热螺管聚变等。还有惯性约束和磁约束相结合的聚变装置，如高密度等离子体聚焦点等等。

惯性约束中的约束时间 τ 值很小，要满足“得失相当”条件：

$$n_i\tau \geqslant (n_i\tau)_{\text{得失相当}} \tag{25}$$

必须使 n_i 达到固体密度的数千倍，这就要求强大的压缩，加热源在极短时间内完成这一过程，并发生足够数量的聚变。利用激光及靶丸合理结构，在原则上是可能的。

激光靶丸聚变就是利用具有巨大峰值功率的脉冲式激光，把一个小的 D-T 靶丸迅速压缩并加热到聚变温度，并趁在它被自身的惯性约束的时间内，让它发生足够大量的聚变，释放出热核聚变能。激光聚变和磁约束聚变略有差别，它是用能量高增益来表示其可实用程度。能量增益值用 $Q=E_N/E_I$ 表示，其中 E_I 为激光输入能量，E_N 为靶丸聚变产生的热核能量输出。和磁约束中的劳森条件相比，由于激光器效率不高，相应的值还要大些。常用 ρR 值来表示惯性约束达到的水平，其中 ρ 为靶丸的质量密度，R 为靶丸的等效半径。当 $\rho R \geqslant 1\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时，达到点火并有相当数量的核聚变发生，这时 $Q=10\sim100$，然后再要达到高增益。图 38 表示了激光照射靶丸核聚变的进展情况[28]。可以看出，虽然未达到托卡马克那样已接近“得失相当”的水平，但也有迅速的进展。1989 年美国能源部的核聚变研究政策中，对磁约束和惯性约束给予同等的重视，以使它们在竞争中得到最快的发展。

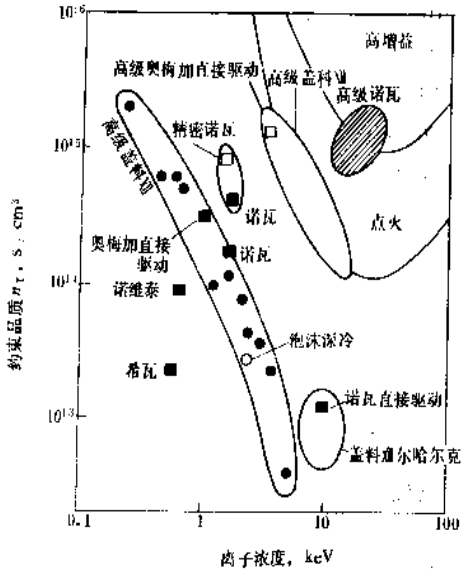


图 38 激光照射靶丸核聚变的进展

由于惯性约束的时间 τ 极短，目前激光器能达到的功率密度有限，靶丸相当直径不大于 1mm，因此要求激光照射靶丸的密度约为固体密度的上千倍才行。1972 年尼库尔斯等人提出了向心聚爆原理，即由几束激光从球对称的各个方向同时射向氘氚靶丸，结果先在靶丸的外表面形成一层较稀薄的等离子体，它吸收激光能量后向内传递，使接近稀薄等离子体层的烧蚀层接受到能量后，形成高温等离子体并开始喷射，借助于反冲力使中心区的氘氚燃料受到猛烈挤压，形成密度高达 $10^{25}\sim10^{26}cm^{-3}$ 的稠密靶心。利用向心聚爆既可以降低脉冲能量输入，又可利用激光把靶丸中心加热到聚变温度。如果氘氚靶丸的初始密度 $n_0=5\times10^{22}cm^{-3}$，则其质量密度 $\rho_0=n_0M\approx0.2g\cdot cm^{-3}$（$M$ 为平均离子质量）。由于加热靶丸所需的能量正比于它的质量 $m=\frac{4}{3}\pi R^3\rho$，小球靶丸半径 $R\propto\rho^{-1}$，因此所需能量正比于 ρ^{-2}，如果靶丸被压缩了 10^3 倍，就会使输入的能量降低 10^6 倍，从而使所必需的激光脉冲能量降到可能实现的数值。另外，向心聚爆有利于靶丸充分聚变。例如，当靶丸的密度为 $5\times10^{22}cm^{-3}$ 时，1mg 靶丸充分聚变所需的时间约为 $2\times10^{-7}s$，是惯性约束时间（约 $2\times10^{-10}s$）的 10^3 倍，因此在惯性约束时间内只有千分之一的靶丸发生聚变。如果把靶丸直径压缩 10 倍，即密度增加 10^3 倍，则充分聚变的时间就减少了 100 倍。因此，在惯性约束时间内就可能有 10%的靶丸发生聚变。还有，激光的能量在靶丸表面突然爆炸所驱动的球形激波在径向向内传播和会聚时，靶丸中心能优先被加热。如果中心核达到足以点火的程度，则释放出的聚变能就能驱动一个通过靶丸径向向外传播的超声爆炸波，并在靶丸物质移动之前就把靶丸点燃。这样一来，并不要求激光把整个靶丸的温度提高到“点火”温度，而只要把中心核加热到“点火”温度。计算机模拟表明，初始达到“点火”温度的核心，约占靶丸总体积的 10%。由非均匀加热的靶丸所释放出的最终聚变能量，和由均匀加热靶丸所释放出的聚变能量基本上是相同的，主要由靶丸质量所决定，因此，可以看作反映激光惯性约束聚变指标的能量增益 Q 增加了 10 倍，因而放宽了对激光器的要求。

激光惯性约束聚变是脉冲式的微型热核爆炸，一个设想的激光照射聚变堆如图 39 所示，氘氚靶丸从上部注入空腔，多路激光束同时透过四周的光学窗口射入，并聚焦到靶丸中心。氘氚靶丸被压缩并引起“点火”，使靶丸发生微型热核爆炸，产生聚变能和中子，聚变能由载热剂带出聚变堆，去生产电能。中子引起包层中的锂成分转化为氚，处理后用以维持热核聚变。因此中子产额的大小也是可表示能量增益的大小并容易测到的量。图 40 中表示中子产额和靶丸压缩比实验测量值随年代的上升，这表明激光惯性约束聚变也取得了迅速进展。

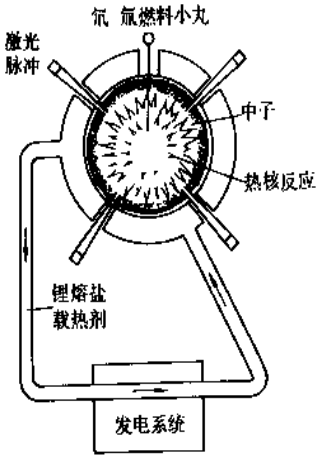


图 39　激光聚变发电系统

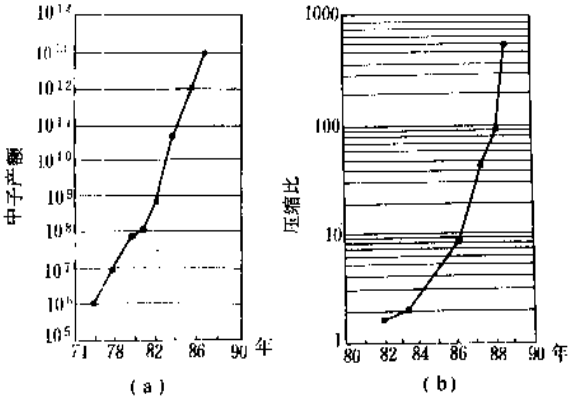


图 40　激光照射聚变堆的技术进展
(a) ICF 中子产额随年代的增长；
(b) ICF 核心压缩密度/初始密度随年代的增长

为进一步提高激光惯性约束聚变的指标并使其接近实用要求，需要更多的高技术支援及昂贵、巨大的新型激光器。激光器的功率、激光波长、重复频率以及能量转换效率都要求进一步提高。和磁约束聚变要求高技术及昂贵的超导线圈相似，它们的基本投资都很高。另外，这两种类型的聚变都要求首先投入和消耗相当大的能量，然后才能取得一定量的聚变能。所以，聚变核电厂除技术复杂外，还有一个经济问题，即基本投资高，电厂耗能大。按目前估计，纯聚变电厂的电价不足以和其它能源发电的电价相抗衡。欧共体的一份研究报告[29]中，用能量密度比较和净能量平衡方法对纯聚变堆与压水堆电厂进行了经济比较，结果表明，建造纯聚变堆电厂所需投资和所消耗的能量至少是压水堆电厂的好几倍。从能量平衡分析的结果看，净聚变堆也并不比压水堆占优势。对一座 30 年寿期、负荷因子为 0.75 的压水

堆电厂而言，寿期内产生的净能量输出比建造和运行该电厂投入的总能量多35倍，而对于一座磁约束纯聚变电厂来说仅约为5倍。只有技术上有明显进展才能使这种情况有所改变。因此，从经济的角度看，纯聚变堆进入商用为期尚早。欧共体得出了和其它国家（包括中国）相似的结论，即聚变技术将率先在聚变-裂变混合堆中得到应用。因为氘氚聚变是高中子、少能量的过程，和裂变过程可以互补，使得能量得以倍增，而丰富的聚变中子可以增殖易裂变核素供裂变堆用。混合堆和裂变堆（如压水堆）的共生系统的经济性将与快中子增殖堆相当，且在增殖燃料方面有更大的优势。如果有可能发展聚变-裂变堆，就可以补充能源供应，发展核能，而且对商用聚变堆的发展起促进作用，使理想的聚变能时代在下一世纪早日到来。

7.5. 聚变-裂变混合堆

不论哪一种约束方式的氘氚聚变堆，都可以建造聚变-裂变混合堆（包括激光照射混合堆），以提高其经济性，同时也能适当降低聚变部分的技术要求。早在1954年，劳伦斯-利弗莫尔实验室（LLNL）就开展了混合堆的研究，认识到利用聚变中子生产易裂变核素是很有效的，从混合堆和裂变堆这种共生系统中可获得净功率输出，甚至不需要达到聚变堆的劳森条件。实际上，不论哪种约束的氘氚聚变堆都要在包层中生产自身维持所必需的氚，如果在其中放进一些可增殖核素如铀-238，钍-232，不但增殖效果好，同时还倍增了能量，这时整个装置就称为聚变-裂变混合堆。早期工作不够深入，机械地认为这种堆同时集中了两种堆型的缺点。从辩证的观点看，聚变和裂变在比能量和比中子产额上有互补性，因而混合堆和裂变堆在经济上有互补性，一个良好的设计不但可能以不大的代价取得明显的效益，而且利用裂变堆的经验和成熟技术可以使聚变堆中的氚污染问题得到较好的解决，并能设计出符合固有安全要求的聚变-裂变混合堆。

表18 聚变-裂变混合堆包层特性

项 目	功率放大	快裂变	抑制裂变	纯聚变
包层能量倍增(M)	25	10	2	1.3
要求电能生产增益(Q)	1	2	10	16
易裂变核素比产额(F)	1	1.2	0.7	—
燃料生产率，kg/(MW·a)	0.2	0.6	1.9	—
轻水堆燃料消耗，kg/(MW·a)	0.2 (Pu)	0.2 (Pu)	0.14 (U)	—
轻水堆支持比(R)	1	3	14	—
相对于轻水堆的比投资	1.2	1.4	2.5	1.3

聚变-裂变混合堆可以粗略地分为3类，表18中给出了一些比投资指标，并和纯聚变堆相应指标进行了比较。

这里举一个磁约束混合堆的例子——氦冷球床快裂变聚变-裂变混合堆，图41为其结构示意图。其中主要是一个被强磁场约束成一定位形的氘氚高温等离子体环形聚变区。磁场是由环向场超导线圈组、等离子体及平衡场超导线圈等所形成。在靠近中心支承筒处有欧姆线圈组，以变压器方式感应出等离子体电流，并在一定温度区内加热等离子体。在另一些温度区则用其它方式连续加热等离子体。其周围是真空室第一壁及包层结构。图41还给出了一部分包层结构切面示意图。这是一个氦冷球床包层模块，包层中的第一层是增殖中子的可裂变燃料球，不但增殖中子，也能倍增能量，并生产钚。第二层是氚增殖球层。整个包层处在次临界状态，靠外来的聚变快中子源工作。裂变球可以用贫铀、钍等，并在工程允许功率密度下工作。这样，在包层中相当于出现了一个超快中子次临界气冷裂变增殖装置，能得到很好的增殖效益。聚变堆芯是一个被动式装置。辅助加热托卡马克氘氚等离子体聚变环，使聚变得以实现。较理想的计算表明[30]，用于加热形成磁场、真空、循环氦气等厂用电为220MW，聚变热功率为613MW，如考虑了转换效率，则比厂用电大不了多少。如加上聚变包层功率倍增后，混合堆总功率为4565MW，可转换得电功率1825MW，扣去厂用电后可输出电功率1605MW，与此同时，氚自给，每年还增殖3070kg钚，可供该核能系统中的裂变堆用。

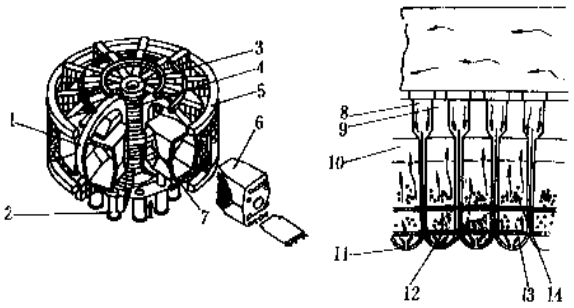


图41 聚变-裂变混合堆结构示意图
1—环向场线圈；2—支承柱；3—内支承筒；4—欧姆线圈；5—平衡场线圈；6—包层结构模块；7—等离子体聚变环；8—氦进口流道；9—氦出口流道；10—包层/屏蔽层；11—第一壁；12—流量分配板；13—第一层增殖球；14—第二层增殖球

7.6. 聚变能的应用前景

应用聚变能可以比较彻底地解决能源问题。聚变能

是一种干净、安全的能源，资源几乎是无穷的，也可看作是一种可再生的新能源。一种新能源的开发一般要经历科学可行性、技术可行性和社会及经济可行性的验证。对聚变能科学可行性进行验证的大型装置中往往也要解决技术问题。从经济上看，聚变-裂变混合堆将进入可接受行列。聚变的环境问题是比较良好的。而且随着聚变技术的发展，一些反应概率较小的聚变也将能实现，它们并不产生能活化的中子，产生的带电粒子将直接高效地转变为电能，降低了热污染。这样将出现理想的能源结构。即使近期的D-T聚变和裂变相比，在安全性、环境保护上也前进了一步。聚变反应是一种被动式过程，它不产生强放射性的裂变产物，也不产生长寿期的锕系元素，因此，全力开发聚变能是有战略远见的、造福子孙后代的重大项目。

参考文献

[1] Semenov, B. et al., "Growth Projections and Development Trends for Nuclear Power", *IAEA Bulletin*, **31** (3), 6 (1989).

[2] Lewis, E. E., "Nuclear Power Reactor Safety", p. 50, A Wiley-Interscience Publication, 1977.

[3] M. M. 埃尔-韦基尔,《核反应堆热工学》,16页,原子能出版社,北京,1976年。

[4] Marshall, W., *Atom*, **28**, 222(1980).

[5] Taylor, J. J. et al., "Advanced Light-Water Reactor Development in the United States", *IAEA Bulletin*, **31** (3), 13 (1989).

[6] Meyel, P. J., Gruner, W., "Improvements in Current Light-Water Reactors", *IAEA Bulletin*, **31**(3), 18(1989).

[7] Tor Pedersen, "PIUS: Status and Perspectives", *IAEA Bulletin*, **31**(3), 25(1989).

[8] Reutler, H., Lohnert, G. H., "Advantages of Going Modular in HTRs", *Nuclear Engineering and Design*, **78**(2), 129 (1984).

[9] Jager, W. et al., "Nuclear Process Heat Applications for the Modular HTR", *Nuclear Engineering and Design*, **78**(2), 137 (1984).

[10] Tippets, F. E. et al., "Design of PRISM, an Inherently Safe, Economic and Testable Liquid Metal Fast Breeder Reactor Plant", The International Conference on Fast Breeder System, Washington, Sept. 13～17, 1987.

[11] Schnieder, H., Petrich, G., *Radiochimica Acta*, **48**, 181 (1989).

[12] Baumgartner, F., *Chem. Ing. Tech.*, **49**, 10, 771(1977).

[13] "Allied-General Nuclear Services: Find Safety Analysis Report Barnwell Nuclear Fuel Plant Separation Facility", Oct., 1973.

[14] Jul 1899-CT(1984), Merz, E., Zimmer, E..

[15] Kucher, L. L., Schafer, L., Wojtech, B., *Kerntechnik*, **12**, 327(1970); **13**, 319(1971).

[16] IAEA, "Radioactive Waste Management, A Status Report", Vienna, 1985.

[17] "Proc. on Management of Low and Intermediate-level Radioactive Waste, 1988", Stockholm, 1989.

[18] Kee, C. W., Croff, A. G., Blomene, J. O., "Updated Projections of Radioactive Waste to be Generated by the U. S. Nuclear Power Industry", ORNL/TM-5427, Nov., 1976.

[19] Schulz, W. W., Horwitz, E. P., *Sep. Sci. Tech.*, **23**, 1191～1210(1988).

[20] Nechaev, O. A. et al., "1988 JAIF Int. Conf. on Water Chemistry in Nuclear Power Plant", Apr. 19～22, vol. 1, p. 191, 1988.

[21] Riese, R., "Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems 4", vol. 1, p. 1, BNES, London, 1986.

[22] Eickelpasch, D. N. et al., "Water Chemistry of Nuclear Reactor System 4", vol. 2, p. 55, BNES, London, 1986.

[23] Teggers, H., in "The High Temperature Reactor and Process Application", Paper 10. 1, BNES, 1975.

[24] Quade, R. N., in "The High Temperature Reactor and Process Application", Paper 11. 1, BNES, 1975.

[25] Sgoke, A., Moir, R. W., "A Practical Route to Fusion Power", *Technology Review*, (July), 1991.

[26] "ITER Conceptual Design Activities Final Report", ITER Decumentation Series, No. 16, IAEA, 1991.

[27] Petetjean, C., "Muon Catalyzed Fusion", Fusion Engineering and Design, **11**, 255～264(1989).

[28] Demchenko, V. V., "Nuclear Fusion Status and Prospects", H4-SMR-554/12, 1991.

[29] Pfirach, D. et al., "On the Economic Prospects of Nuclear Fusion with Tokamak", *Fusion Tech.*, **15**(4), 1471～1484 (1989).

[30] Jassby, D. L. et al., "Fast-fission Tokamak Breeder Reactors", *Journal of Fusion Energy*, **5**(3), 171～181(1986).

hemei

褐煤 Lignite

见煤。

henliang yu canliuwu fenxi

痕量与残留物分析　Trace and Residue Analysis

周天泽　首都师范大学化学系

1. **概述** …… 49
1.1. 发展简况 …… 49
1.2. 特点 …… 50
1.2.1. 研究对象 …… 50
1.2.2. 研究方法 …… 51
1.2.3. 方法学 …… 51
2. **方法** …… 52
2.1. 试样的制备 …… 52
2.1.1. 试样的采集和保存 …… 52
2.1.2. 试样的处理 …… 53
2.2. 分离、富集及干扰消除 …… 53
2.2.1. 分离和富集 …… 55
2.2.2. 隐蔽 …… 56
2.2.3. 干扰消除的其它问题 …… 60
2.3. 测定 …… 61
2.3.1. 一般方法 …… 61
2.3.2. 专用技术 …… 64
2.4. 形态分析 …… 65
2.4.1. 形态分析的层次 …… 65
2.4.2. 形态分析流程 …… 66
2.4.3. 特定要求的形态分析 …… 68
2.5. 质量保证 …… 68
2.5.1. 标准物质 …… 68
2.5.2. 标准方法 …… 69
3. **应用** …… 69
3.1. 冶金和化工制品 …… 69
3.1.1. 无机物 …… 69
3.1.2. 有机物 …… 69
3.2. 岩石、矿物和土壤 …… 69
3.2.1. 岩石和矿物 …… 69
3.2.2. 土壤 …… 70
3.3. 生物和医药物料 …… 70
3.3.1. 体液及浆汁 …… 70
3.3.2. 固态生物材料 …… 71
3.4. 环境试样 …… 72
3.4.1. 大气 …… 72
3.4.2. 水 …… 73
3.4.3. 废渣 …… 73
参考文献 …… 74

1. 概　述

痕量分析是指测定含量低于10^{-2}%级的物质成分及其含量的科学方法[1]。

这些成分主要包括某些无机元素及残留于人、生物体和环境中的农药和各种代谢物，它们的浓度通常在10^{-4}%级～10^{-7}%级之间。

痕量与残留物分析包括：

测定痕量无机和有机成分的总浓度；进行必要的分离、富集和消除测定的干扰，以改善分析的灵敏度和选择性；采用探针或表面分析技术以探测痕量成分在固体样品中的分布及局部浓度；确定某痕量成分在样品中的实际存在形式等。

1.1. 发展简况

虽然痕量与残留物分析是近年来特别活跃的一个领域，但在其发展中历经了不同的阶段。

痕量与残留物分析的发展大体可分为3个阶段[2]。从本世纪初到30年代，由于适应第一次世界大战和准备第二次世界大战的需要，痕量金属分析得到很大发展，除早已应用的光谱法外，出现了比色法和经典极谱法。这一时期的许多成果，到现在仍未失去意义。例如1925年双硫腙的提出及其对重金属元素螯合作用的系统研究，推动了毒物检测技术的开展，并仍有助于今天的环境污染痕量分析；20年代建立的极谱技术，首先用于痕量铜、铅、锌、镉的测定，迄今改进的极谱法仍是检测这些元

素的手段。

从第二次世界大战到70年代，由于原子能、航天、电子技术以及化学和农业的迅速发展，对新材料和各种药剂的要求日益迫切，高灵敏度的痕量分析方法进步迅速，如对高纯材料中杂质的分析检测限从10⁻⁴%级达到10⁻⁷%级甚至10⁻¹⁰%级。在监测技术方面，开发了不少新手段，如放射性同位素示踪、中子活化、激光应用以及相关光谱、各类色谱方法等；拓展了微区分析、表面分析、无损分析和遥感监测等全新领域。

80年代以来，痕量与残留物分析进入了一个与新的技术革命相适应的阶段[3]，对原有的任务、方法甚至思想体系进行扬弃。这时期痕量与残留物分析正在经历深刻的变革，主要有：由于材料、能源、信息、环境等现代文明支柱的日益强化，人口、粮食、资源、污染等人类面临的重大挑战的形势日益严峻，不仅对元素和残留成分总量测定的灵敏度要大大提高，而且要求确定有关成分的形态；由于各种微机处理、过程控制等高新技术与原有的测定手段结合和联用，改变了痕量与残留物分析方法的整体面貌；由于化学计量学的提出和广泛应用，痕量与残留物分析化学工作者可用数学和统计方法直接处理自己所测得的分析监测数据，并从其评估中获得最大限度的信息，从而设计和选择最佳程序处理某一化学问题，再与工程控制论结合，将最佳方案变为实际成果如新的工艺或新产品，这样分析工作人员就从过去的单纯服务性的数据提供者变成现实的有用问题的解决者。毫无疑问，对痕量与残留物分析是一次观念上的历史性更新。

1.2. 特 点

痕量与残留物分析的系统化并建立起坚实基础，是在60年代末期以后[2~4]。和常量及宏量分析相比，它在研究对象及方法方面有某些特点。

1.2.1. 研究对象

痕量与残留物分析的研究对象指对它的要求和任务，有下列主要特点。

(1) 检测成分 在当代痕量与残留物分析的项目中，金属元素仍占一定比例，但非金属成分及有机物的比重越来越大。例如美国环保局非常重视有机污染物研究[5]，在制订标准分析方法优先考虑的129种污染物中，有机物为114种。水质及土壤残留物分析中，有机氯、有机磷、有机砷、环烃类、芳胺类是主要研究对象，因为它们在环境中长期残留，对人及生物体影响甚大。

(2) 浓度量级 痕量与残留物分析对象包括各种层次的低浓度组分[6]，除早期确定的废渣分析为10⁻²%级外，其余物质的分析要求更高。如废水或饮用水的污染组分的分析多在10⁻⁶级；农药残留物、地方病诱发成分、致癌物及某些工艺过程催化剂的活性成分，则在10⁻⁷%级；而在超纯材料分析中，杂质含量可能低至10⁻¹⁰%级，如某些半导体技术要求进行原子级加工，甚至需要检测单个原子量级的物质。

目前与生命有关的痕量与残留物的分析较受重视，其浓度范围以10⁻⁴~10⁻⁷%级为主。例如人体的葡萄糖耐量与铬有关，人体铬量失衡可致糖尿病，在病因分析中需要检测体液中10⁻⁷%级的铬。又如锌是人体及许多生物体的必要痕量元素，已知锌至少和25种酶结合，参与许多代谢过程，如果人体缺锌就会影响与运动及生长有关的多种生理功能，有时锌量异常的原因涉及其它元素的积累，例如环境中镉的致毒就是由于残留毒物积存到相当浓度，破坏体内的锌-硫平衡，使锌离开有关的体内循环，这样生物体液中10⁻⁴~10⁻⁷%级的锌、镉浓度测定就成为不可缺少的项目。

(3) 重视形态分析 早期分析测试多以确定一定元素的有关性质及总含量为首要任务，而当代痕量与残留物分析已突出形态研究的重要性[3,4]。例如已知汞是一种积累性毒物，但单质汞的毒性远不及甲基汞或乙基汞；六价铬和三价铬相比，其毒性程度和毒理机制都有很大差别。总的说，由于生物化学的研究日益深入，推动了痕量与残留物的形态分析的开展。在这类分析中，不但要求分析试样中某元素的总量，而且需要确定其局部区域中的分布以及不同价态和与不同价态相应的不同物种的形式及含量。例如在用钙离子选择性电极研究针刺麻醉的作用和胆结石的病理时，不但要求测定钙离子的活度，还需要确定各类钙物种的具体形式。有关的国际会议(如第三届国际生物学和医学中痕量元素分析化学会议，慕尼黑，1984)[7]也强调对痕量元素化学形态缺乏认识的局面必须尽快改变，而且要求确定口服及注射药物中痕量成分的化学形式。

(4) 监测方式 目前大多数分析测试对象是静态的，即将试样送入实验室经处理后得出测定结果。现代痕量与残留物分析愈益要求进行现场测定，从而将对变动和流动的对象进行监测的动态方式提上日程。例如研究大气中二氧化硫的污染，必须现场遥测，待采样送入实验室得出结果，意义就很有限了。其它如臭氧、氮氧化合物以及光化学反应的中间物的研究，合金或多晶体系熔融和烧结过程的研究，都需要进行动态监测对有关成分的变化追踪。

(5) 分区检测 在一般工作及例行分析中，痕量与残留物分析的试样是某均一总体，但是在特定的化工生产实际中，需要确定催化剂的活性中心和中毒区域；在较深入的环境问题研究中，需要弄清污染物的活性及对象的被污染部位；在残毒积累研究中，不同器官对毒物的富集能力不同等。这些说明进行不同组织、不同部位的局部、表面及微区分析是必要的。例如在微区分析的

基础上已证实大气飘尘各部位对污染物如二氧化硫、氮氧化合物的作用方式及反应能力不同，而且也与飘尘的种类及在空中的存在梯度有关[3]。局部浓度的深入研究表明，有机氯农药在生物体各器官中的残留情况不同，一般这类农药在人体内代谢速度很慢，累积时间长，而且主要滞留于脂肪中，如DDT在人的血液、大脑、肝和脂肪组织中的含量比例为1∶4∶30∶300，狄氏剂为1∶5∶30∶150。总之，过去曾把重点放在选取一均匀样品代表所测试的总体上，但现在痕量与残留物分析已大大增加了对局部浓度测定的注意。

1.2.2. 研究方法

痕量与残留物的研究方法指有关的工作条件及所使用的手段和仪器的发展水平和趋势。这方面的主要特点如下[3]。

(1) 化学分析与仪器分析并重　60年代以后在痕量与残留物分析中仪器分析得到了长足进步，经历了从简单的比色计、老式光谱仪和经典电化学滴定发展到高新化、自动化、计算化的过程。与此同时，有关的化学分析也有很大发展，由于它比较简便、经济，迄今仍在基层单位的例行分析监测中广泛应用。从70年代起，一些发达国家如美、英和前苏联的分析化学界曾就痕量与残留物分析中化学法与仪器法的地位和作用进行过深入讨论[8~10]，到80年代普遍认为化学分析与仪器分析的作用是相辅相成，不宜独尊，不可偏废的。除某些干法分析和无损分析外，实际上大部分仪器分析主要是在指示终点、确定最后测定结果、判定最终响应方面发挥作用；而化学分析则是预处理、各种分离和富集步骤的基础，它实际上也是大部分湿式仪器分析的理论依据。例如著名的硫化氢系统定性分离反应，100多年来主要在化学分析教学中起作用，但从60年代起，它又成为当时一门全新的痕量分析技术放射化学分析法的基础，嗣后屡经改进沿用至今。

(2) 湿式和干式相结合　湿式分析法指主要在水溶液及有机溶剂中进行的分析方法，在痕量与残留物分析中占重要地位。例如分光光度法、原子吸收法、电化学分析法大都是湿式的，这是由于生产和生活包括人体及生物体液中，水溶液本身是重要分析对象和水的溶解能力强的缘故。今后在湿式化工、海洋化学、生物化学及环境科学中，湿式的痕量与残留物分析方法无疑仍将继续得到发展。

随着高技术的发展和环境问题的日益突出，干式分析监测方法在痕量与残留物分析领域中已逐步得到应用并在扩大。例如目前相关光谱技术、激光雷达对动态污染物观测有重要作用；X-荧光法对土壤中痕量元素本底值调查是一种必要手段；电子探针、电子显微技术对表面分析是一类不可缺少的手段。

(3) 同时分析　多成分分析可以给出更多信息，近年来在痕量与残留物分析中愈显重要。相当多的多成分分析仪器如等离子光谱分析仪、质谱分析仪、X-荧光光谱分析仪及中子活化分析仪等，价格较贵，辅助设备多，维修费用高，因而限制了它们的推广与普及，一些经济、实用、方便的同时分析技术如高分辨率的气相色谱、高效液相色谱[11]和离子色谱[12]等，得到了迅速发展。

(4) 快速和连续自动化　随着工业自动化程度的提高和计算机的广泛应用，快速和连续自动化的分析技术已有很大发展[13]。在痕量与残留物分析中如河流污染及大气污染的连续自动跟踪监测，化工及农药厂的废气、废液排污报警，实战现场的毒物检测以及某些生产过程的流程控制均需用这类仪器。目前分析时间缩短到以秒为单位的高速分析技术已系统化，其特点在于制样、称样、溶样、加液、终点确定及反应与作用均已高速化，钢铁中十多种痕量元素的高速分析法多以比色法为基础。

自动化分析仪有湿式和干式两类。前者有自动滴定仪、程序自动分析仪、连续流动式自动分析装置及流动注射分析仪等，有的达每小时200样；后者有利用飞机携带的相关光谱仪，可对某一区域或地段的目标成分进行大面积的扫描观察，还有借助资源卫星可估计出大气污染成分的垂直梯度分布。这些都在痕量与残留物分析中发挥越来越大的作用。

1.2.3. 方法学

痕量与残留物分析的方法学是指该学科或技术固有的研究方式的综合，具有学科综合性强、处理的数据量大、社会联系面广等显著特点[3]。

(1) 学科综合性强　痕量与残留物分析建立在许多化学分支如配位化学、有机化学和物理化学等的坚实基础上，利用了近代分析化学实验及物理测试技术等的各种先进成果，还与生物化学、应用数学有极密切的联系，是各门学科相互渗透、各种技术相互借鉴的产物。

70年代以来生物化学特别是生物无机化学的进展，开拓了化学仿生学这一新领域，提出了许多新的化学试剂和分离、富集方法，如卟啉、冠醚、酶制剂和模拟生物膜制成的各种高聚物膜、选择性电极，都是这方面的新成果[14]。例如卟啉的铜、铅、镉、锌的螯合物的摩尔吸光系数在10^5级，可直接用于分光光度法测定10^{-7}%级的这些元素[15]。酶制剂的引入，对痕量与残留物分析中选择性的改善有重要启示[16]，一种酶只能催化特定的反应，如荧光素酶只能催化某种荧光素的氧化反应，分子结构稍有改变，酶促反应就中断。

在配位化学的基础上从80年代以来发展了不少新的分析体系和分离手段[17]如多元配位化合物体系和螯合树脂等。其中缩合染料及表面活性剂构成的超高灵敏显色反应，摩尔吸光系数达10^6~10^7[18]；乙二醛-双（邻

巯基缩苯胺）改性的螯合树脂，成功地从海水中富集10^{-7}%级的金，这是一般沉淀法或萃取法难以达到的。这些都可望在痕量与残留物分析展示新前景。

(2) 数据处理量大 为了得到某一水域痕量元素的年度分布情况或某一区域农药残留物积累变化，需要获取和处理大量数据，这是痕量与残留物分析的一个显著特点。例如为了对某河川的痕量金属元素污染作出评价，需要在不同地段、位置、水面、深度于不同时间测定不同目标元素的含量，如果这几个因素只取5个水平，就得到1万多个数据。对某地域的残留物量进行调查，要求选择若干个（有时是成十、成百个）采样点，按日期或其它时间区间和不同土层深度及断面采样，测定每个样品的不同痕量成分含量，将所得数据按一定的残留物数学模式处理，从而得出有关残留物分布规律。这也将涉及成万的数据和复杂的计算。

(3) 社会联系面广 除一些固定样品的分析外，痕量与残留物分析早已超出个人、单个实验室的工作规模，而联系着一定地域、某个行业，有的工作甚至是国际性的（如南极冰中的铅量积累，放射尘及大气排放物的流向等），也显示国情和民族特色的影响。例如80年代以来国家组织力量对松花江、黄淮海及官厅水库、西湖等地区和水域污染进行调查和防治，对相应的痕量与残留物作了大量监测；对与某些地方病有关的痕量元素如钼、硒结合相应地区的土壤、作物、人体指示器官进行分布探查。

2. 方 法

一般的痕量与残留物分析都可分成3个步骤：取样、化学或物理的预处理和仪器测量。这3个步骤是相互关联的，首先是根据分析的要求（信息种类、灵敏度和精确度）选择所需测量手段，然后根据测量方法的特征确定取样和预处理的方式以提供足够的试样量，并使目标成分成为适宜于最后测量的形式。这3步并非区分得很严格，也可以省去或合并。重要的是根据具体情况，保证最后测量信号能可靠反映试样和原料中待测成分的浓度及其变化。

2.1. 试样的制备

2.1.1. 试样的采集和保存

试样一词在分析化学中有两种意义：在给定时间和地点收集的总样以及被实际分析和检测的那一部分试样。除遥测和现场原位监测（如温度、气压和pH值）外，有关成分均需在实验室测定，所以从大量原料中取得实验室试样的采样技术以及所得样品的保存，成为分析化学特别是痕量与残留物分析中的重要问题。由于大多数实际物料组成不均匀，有时要取得具有代表性的试样可能比分析本身还要困难。

痕量与残留物分析由于待测成分含量低以及玷污严重，对采样和样品的保存提出了更高的要求[19]。要使采样操作和所用器皿能保证目标成分的回收率高（不引起损失如分解、吸附）、干扰最小（环境和操作玷污应加消除）、浓度范围最佳、经济和安全，并且要十分简便[20]。

(1) 气体[21] 气体试样的采集和保存较难，需用特殊的设备和方法，才能得到具有代表性的、均匀的试样。

a. 采样设备。采集气态痕量成分或含有痕量与残留物的气体的仪器或装置，称为气体采样器。这类设备种类很多[22]，按采集对象可分为气体（包括蒸气）采样器和颗粒物采样器两种；按使用场所可分为环境采样器（如野外、农田或爆炸后的高空的气体采样器）、室内采样器（如工厂车间内使用的）和污染源采样器（如烟囱、管道连用的）；此外还有特殊用途的气体采样器，如可采集大气中二氧化硫、氟化氢、氨、氮氧化合物及它们的颗粒物的采样器，以及空气中细菌采样器等。一般的气体采样器由收集器、流量计和抽气动力系统三部分组成，其关键部件是收集器。主要的收集装置有：吸收管如气泡吸收管和多孔玻璃吸收管，主要用于吸取气态或蒸气态的痕量与残留物如雾态的气溶胶（农药乳剂）；滤料采样夹，主要用于采集烟尘和颗粒物，常用的滤料有各种无机和有机滤膜（玻璃纤维、石英、聚四氟乙烯和尼龙等制成的微孔膜）或滤纸；固体粉剂管，用硅胶、陶瓷碎片或其它固体颗粒，用于采集气态或雾态污染物；还有采气管、注射器、真空瓶等，用于烟道气或少量气样。

除气体采样器外，还有专用于采集一定粒度范围内颗粒物及将粒度分级的颗粒物采样器。通常颗粒物随气流高速进入带有不同孔径的孔板的采样器，各种不同粒径的颗粒物被分开，留在各层滤膜上。一般收集粒度小于15μm的颗粒物，有6～10级的各种类型。也有的用喷嘴将粒度小于15μm者分成大于和小于3.5μm的两部分；大流量采样器可采集到粒度为40～60μm者。

b. 采样方式。气体采样要根据分析监测的目的和对象，选择合适的方式。如连续或瞬时采样，在工作面定点或流动采样，用气球、飞机进行高空采样或室内及特定的污染源采样等。例如烟囱内颗粒物采样，可根据烟囱形状、高度，选定适当位置打孔，把采样器的收集器伸入孔内，用等动力速度抽气采集。

(2) 液体[23] 其采样方式随液体的状况及组成而异。对于在箱或桶中的均匀液体，可从不同的部位用浸入法或用移液装置取出适量试样；在河流或管道中流动的液体，可从一定地段的河面于不同深度浸入法采样，或在管道上使用分流系统，取出足够量以使其有充分代表性；多相液体的取样必须做到取出来的部分与原料中不同物相的相对含量一致；当液体中含有固体分散物时，应在采样前充分搅动。

液体采样的主要设备有浸入器[24]，即一个可沉入液体中的漏斗形小桶，其盖可在液体中打开，待装满液体试样后再关上。还有一种泥泵采样器，是一根有许多洞的长管，洞可在液体中打开和关闭，适于采集不同部位和深度的试样。

(3) 固体[25]　固体试样主要包括金属材料如钢铁、黄铜，非金属材料如煤、土壤以及生物材料如植物的叶、茎及动物的肌肉、组织等。偏析作用是一个主要问题。所以通常取物料的0.5～2.0%作为总试样，才能确信具有代表性。对于不同粒径的试样的采取量通常可按采样公式 $Q=Kd^{\alpha}$ 计算，这里 Q 为采取试样的最低质量 (kg)；d 为试样中最大颗粒的直径 (mm)；K 和 α 为经验常数，由实验确定，一般 K 值在0.02～1之间，α 值则取1.8～2.5。

对于金属的板材或棒、丝物料，如果比较均匀，可用钻孔、切削、研磨或锉屑法来取样。如果已知有的组分存在偏析现象，则应从不同部位钻取非常细的试样加以混合；若试样的表面与其内部组成不同，则应小心将两者区分好。

非金属物料如土壤，其粒度和组成均不同。如系袋装或桶装，则可用泥泵采样器采集原始试样；若物料用铲取，宜每隔几铲取一铲放在一边；当物料用传送带输送时，就要用分样器等自动装置取出一定量试样；对自然的矿脉或土壤，则要进行采样的地点、层深、时间、方法的全面考虑，在一定的地域或地块，采样点还有对角线、梅花形、棋盘式和蛇形的不同安排。

生物材料的采样由于需要首先选择好采样区和对照区，在采样区内再划分和固定有代表性和生长点的小区而更加复杂。对植物要预先确定植株数或样段，对动物亦要选好个体数及采集的目标器官或组织。由于生物物料含水量常达80～90%，为了保证足够数量的干样供分析用，新鲜试样应不少于干样重的5～10倍。采集的试样若附有很多泥土，抖掉时仍应保持部位的完整，带回实验室后应立即洗净并拭干，为防止霉烂，应尽快冷藏。

各种固体原始总样在清除沾污物后宜适当干燥，用机械设备粉碎后进行缩分。即将其堆成平锥体并四等分，取其相对两份，如果量大用铲取出混合，然后磨成较小颗粒。此过程反复进行直到取得所需要的量，其值视待测的痕量与残留物项目、含量及分析方法和校核次数而定，通常为4～5kg。将这部分试样再研磨至供最后分析用的颗粒大小，即为实验室试样。在此过程中必须注意以确保没有杂质混入和没有物料损失掉。

各类试样的保存具有某些共性，其要点为：

a. 防止大气作用。除贮存容器须密封外，必要时用惰性气体取代大气以防氧化、潮解及二氧化碳的作用。

b. 维持一定湿度。在塑料或玻璃容器中密封以防风化、溶剂蒸发；在不需要过高的湿度时，应在保干器中置合适干燥剂维持湿度稳定；必要时烘干 (105℃)、风干或冻干 (如食品)。

c. 避光。存放于暗处或用酚醛树脂容器及棕色瓶贮存，旨在防止光解和自氧化还原反应。

d. 杀菌。液体试样可加不同保存剂如三氯甲烷、叠氮化钠等[26]防止细菌生长；固体试样可用辐射剂量为2兆伦琴的^{60}Co放射性同位素杀灭微生物[27]。

e. 低温。在4℃冷却保存以减低生物化学反应速度；必要时深度冷冻以防止生物降解、减少挥发和抑制化学反应。

f. 调整酸度。各种痕量金属成分的溶液常用硝酸调至pH<2.0；某些阴离子如氟、氰根，则用氢氧化钠调至pH>12.0；酚类则用磷酸调节酸度[25]。酸化可防止氨和某些碱的挥发损失，防止重金属水解产物在容器表面上沉积，抑制细菌的作用；用碱则可防止挥发性酸（如氢氰酸、硫化氢）的损失及某些阴离子（如硫代硫酸）分解。

痕量与残留物分析用的气体样品中的目标成分，通常用液体或固体试剂吸收和固定，其保存方法与相应的试样相同。

2.1.2. 试样的处理

将试样经合适的化学试剂作用制成便于测定（或测定前的分离、富集）的溶液或其它形式的操作，称为样品处理或溶样[28]。在痕量与残留物分析中，除少数液态样品中的某些成分或某些遥测及干法分析无须专门的试样处理即可直接检测外，一般均需进行试样处理；溶样操作是分析全过程中最麻烦的一环，耗时约占分析总时耗的60%以上[19]，对后续各步影响很大，所以很受分析化学工作者的重视[28,29]。

(1) 溶样方法　痕量与残留物分析中常用的主要溶样方法及其特征如表1[26,30]。

(2) 试样的分解　痕量与残留物分析中几类常见试样的分解如表2所示[29]。

2.2. 分离、富集及干扰消除

痕量与残留物分析中分离、富集及干扰消除的内容很多，大体可分为三类[31]：提取待测成分；分离基体元素，消除基体干扰；除去主要干扰成分。从分析监测过程的整体（表3）看，应当尽可能选用直接测定的方法，因分离、富集和消除干扰使步骤复杂、耗时，增加损失和玷污。然而在实际工作中，富集可显著提高整个分析过程的灵敏度，如使光度法、发射光谱、极谱及火花源质谱等痕量分析方法的检测限下降2～4个数量级[33]；当待测痕量成分含量低于原定测试方法的检测限时，需要通过分离进行富集，减少杂质、降低空白，才能用所需方法测定，并提高结果的准确性，例如用氢氧化铝共

表1 主要溶样方法及其特征

方法	试剂	特征	适用对象
溶解（湿消化法）	氢氟酸、盐酸、硝酸、硫酸、高氯酸	300℃以下加热，简便塑料、铂皿或耐热玻璃杯加热，浓酸	硅酸盐、有机物样品中痕量金属测定
酸性溶剂			
碱性溶剂	氢氧化钠、钠的液氨及醇溶液	和某些氧化剂如过氧化氢、溴混合	有机物、硫化矿物
有机溶剂	极性和非极性的溶剂如乙酸、三氯甲烷	索氏回流或萃取	农药残留成分，元素有机化合物的提取
熔融和烧结		高温，用坩埚	
酸性熔剂	焦硫酸钾、硼酸五氧化二钒	石英坩埚，铂金坩埚	碱性氧化物、硅酸盐、有机物
碱性熔剂	碳酸钠、氢氧化钠、硼酸锂	铁、镍或银坩埚	硅酸盐、难熔矿物
金属熔剂	钠、铝、锌、汞	塑料、瓷坩埚	有机物、贵金属矿物
干灰化法			
高温灰化	大气	700℃以上灼烧，空白值低	有机物、硫化矿物
低温灰化	大气、灰助剂	550℃以下，长时间加热，空白值低	有机物、各种生物物料
其它气氛	纯氧、硝酸、氯	300℃以下	有机物、金属
封闭加压			
金属压热器	氧、碳酸钠溶液	1000℃，10MPa	有机物分解测痕量成分及硫、卤素元素
塑料压热器	氢氟酸、过氧化氢酸	聚四氟乙烯密封	硅酸盐、矿物、有机物

表2 常见试样的分解

试样名称	被测成分	溶剂	条件	测定方法
高纯铝	铍、镉、铜、镁、铬、镍、钛、钒、硅	25%氢氧化钠	聚四氟乙烯杯加热溶解	原子吸收、比色
高纯锗	镓、铂、铱、钌、钯	氢氧化钾与硝酸钾混合	镍、银坩埚，500℃熔融	比色、原子吸收
石墨、有机化合物	硫、痕量金属	氧气	石英皿，1250℃燃烧	比色，原子吸收
刚玉（氧化铝）	铬、铜、镓、铁、镁、锰、镍、磷、硫、硅	氧化硼加碳酸锂	铂皿，1150℃熔融 20min	原子吸收、分光光度
土壤（硅酸盐矿）	铁、钛、钴、铬	氢氟酸、盐酸、硝酸	聚四氟乙烯弹，140℃，1～5h	原子吸收
硫化钼矿渣	铝、铋、磷、铅、锡	硫酸与硝酸混合液	铂皿或玻璃杯，热至冒烟	比色、原子吸收
煤（煤灰）	铬、铜、铁、镍、钛	碳酸钠或硼砂	铂皿，1000℃熔融 20min	原子吸收，电化学分析
沥青	硫	氧气流	900℃	比色
生物材料（麦粉鱼、肉、组织）	铜、钡、铅、砷、硒	硝酸与硫酸混合物	加热至硫酸冒烟、玻璃皿	电化学分析、比色
可可、组织	锌、铅、铬、铝、铍	硝酸镁（5%）润湿	干灰化法，500℃	电化学分析，比色
水和废水	酚、有机物、氰、氟	三氯甲烷提取或蒸馏	水蒸气蒸馏	比色或色谱法
土壤	有机氯、有机磷或其它农药残留物	三氯甲烷	常温提取	色谱（气相、高效液相）

沉淀可富集 10^{-8}% 量级的尿铵，而用简易的光度法测定，试剂空白几乎消除[34]。因此消除干扰的这一步操作倍受重视。

表 3　痕量分析过程概要[32]

影响分析结果的因素	分析操作	测定方法
均匀性，贮存	被分析物质（总样）	无破损分析
↓	↓	
工具、大气、试剂、分析样品变化	采样、研磨、混合、表面清洗（得实验室试样）	直接分析（对固体或液体均适用）
↓	↓	
器皿、试剂、大气、挥发性	溶样或分解（灰化）	
↓	↓	
分离方法及条件	分离（基体或痕量成分）	
↓	↓	
富集方法及条件	富集（痕量成分）	
↓	↓	
器皿、试剂	溶解各痕量成分	多组分同时测定
↓	↓	
试剂及消除干扰方法	分离出单个成分，消除干扰	单组分的测定

2.2.1.　分离和富集

痕量与残留物分析中所有分离和富集方法的基础都是相分离[35]，即利用欲分离的成分在两种物相间的分配。待测成分和基体共存的原始物相称为第一相（试样溶液），使分离作用发生而加入或生成的新相为第二相。通常分离方法是根据第二相的性质或两相的相互关系分类的。

（1）分离方法概述　现将若干分离方法按分离对象的物态、方法特征概述如表 4[36]。

表 4　分离方法及其原理

原始相/第二相	分离方法或所用试剂	分离原理
固　固	粉状试样中去铁或磁性物质筛分，颗粒物分级	电磁效应 颗粒尺寸差异
固　液	沉淀过滤，冷冻，超滤，膜滤	颗粒尺寸差异
	分步（选择性）溶解，索氏抽提	溶解性能差异
	层析（薄层、纸、离子交换、反相等）	吸附（物理和化学）能力差异
	浮选	表面活性
固　液	电沉积，电极溶出，电渗析	电解性能差异
固　气	升华，氯化，氢化，热解	挥发性差异
液　液	萃取，液膜，汞齐	溶解性能差异
液　气	蒸馏，分馏，水蒸气蒸馏，分子筛	分子尺寸及分子量差异
	吹气，氢化物发生，氰，氟，酚释出	挥发性差异，化学反应性能
	色层层析（气液色谱）	吸附性能差异
气　气	差示扩散（色质联用）	分子量差异
	分子筛	分子尺寸与几何形状差异

（2）几种常用的分离方法　痕量与残留物分析中常用于消除干扰的分离和富集方法有挥发、萃取和沉淀及吸附-共沉淀等（表 5）[37]。

表 5　几种常用分离方法特点

方法及试剂	分离条件	分出的成分
挥发		
锌和氯化亚锡	强酸性，氢作载气，常温	AsH_3，SbH_3，SeH_4，TeH_4，H_2S
各种强酸	煮沸，100℃以上	HF，HCN，CO_2，SO_2，H_2S，NO_2，H_2SiF_6
强碱	煮沸，100℃	NH_3
甲醇	酸性介质，煮沸，100℃	$B(OCH_3)_3$（沸点 67～68℃）
脲	酸性介质，煮沸，100℃	NO_2^- 转化为 N_2
亚硝酸钠	酸性，煮沸	I_2
浓盐酸	108℃煮沸和蒸馏	$GeCl_4$，$SnCl_4$，$AsCl_3$，$SbCl_3$
浓盐酸加高氯酸	108～120℃蒸馏	CrO_2Cl_2
盐酸加氢溴酸及溴酸钠	140～200℃	As、Ge、Hg、Os、Re、Ru、Sb、Sn 和 Se 的溴化物
萃取和沉淀		
盐酸	浓盐酸介质，乙醚萃取	Au、Fe、Mo、Tl 铵盐萃取
铜铁试剂	10%盐酸，沉淀或三氯甲烷萃取	Mo、W、V、Nb、Ta、U、Ti、Zr、Sn、Sb、Bi、Fe、Ga 螯合物

续表

方法及试剂	分离条件	分出的成分
8-羟基喹啉	pH4～6，乙酸介质，三氯甲烷萃取	Al、Bi、Cd、Cu、Cu、Fe、Ga、Hf、Hg、Mo、Ni、Th、Ti、Tl、V、W、Zr
	pH 值8～10氨性介质，三氯甲烷萃取	Ag、Al、Ca、Cd、Ce、Co、Cu、Fe、Ga、Hf、La、Mg、Mn、Pb、Sc
双硫腙	强碱性，氰化钾，萃取	Pb、Sn、Tl、Bi、In
	稀酸，硫氰化钾，萃取	Hg、Au、Cu
	pH 值4.5，EDTA	Au、Ag、Hg
	酸性，一般隐蔽剂如酒石酸	Hg、Cu、Pd、Pt、Po
	碱性，pH 值8～12	Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Sn、Pb、Cd
1 亚硝基 2 萘酚	5%盐酸介质、沉淀或萃取	Au、Co、Fe、Pd
α-苯偶姻肟	5%盐酸，三氯甲烷萃取	Cu、Mo、Nb、Pd、W
DDTC 钠盐	pH 值5.2～7，三氯甲烷萃取	As、Se、Sn、V
	pH 值8～9.5，酒石酸存在	Fe、In、Mn、Sb、Te
	pH 值10	Ag、Bi、Cd、Co、Cu、Hg、Ni、Tl
吸附-共沉淀		
氧化锌	pH 值3～8	Al、As、Nb、Ta、W
水合氧化锰	硝酸与高锰酸钾及硝酸锰反应	Au、As、Bi、Sb、Tl、W
氢氧化铁	pH 值3.2～9.5	Al、As、Bi、Cd、Cr、Co、I、In、Mo、P、Pb、Se、Sn、Te、Ti、UO_2^{2+}

续表

方法及试剂	分离条件	分出的成分
氢氧化铝	pH 值6～8.5	Be、Co、Cr、Cd、Ga、Mo、W、Th、U
氢氧化镧	pH 值9～10.4	Co、Cr、Hg、Fe、Mn、Sb、Se、Te、PO_4^{3-}
磷酸钙	pH 值5～6，EDTA 存在	Be、In、Tl
5,7-二溴-8-羟基喹啉	配成丙酮溶液，pH 值4.5～8.0，煮沸5～10min	Co、Cr、Cu、Fe、Zn、Mn
巯基乙酰紫胺	稀盐酸介质	Au、Ag、Hg、Mn、Ni、Co、Zn、Pt
甲基紫-丹宁	pH 值4～9	Be、Ge、Sn、Nb、Ta、Zr、Hf、Th、Mo、W、U

2.2.2. 隐 蔽

隐蔽是痕量与残留物分析中常用的消除干扰的有效手段。它是指在分析测试系统中加入某种试剂阻止某些化学反应进行的现象[38]，其特点是未从该系统中除去任何成分，并且不形成新相。对实际工作重要的是选择合适的隐蔽剂。

(1)隐蔽剂的选择 隐蔽反应除必须使干扰成分的浓度降到对主反应的影响可以忽略的程度外，还需要满足其它很多要求如通常的隐蔽产物应可溶于水，最好无色(在直接水相比色法中)，无其它副反应，不妨碍待测成分的测定，毒性、化学稳定性均符合实用等。某些常用隐蔽剂的反应性能如表6[37]。表中试剂一行括号内的数字为相应酸碱的 pK 值，英文字母为该试剂的缩写，通用于本条目。

(2)某些痕量成分的隐蔽[19,39～41] 某些阳离子、阴离子和电中性分子的常用隐蔽剂分别示如表7和表8。

表 8 某些常用隐蔽剂的反应性能

隐 蔽 剂	反应条件	被隐蔽成分	备 注
F^-(3.2)	HF(浓)	B、Si、Nb、Ta	浓氢氟酸易挥发
	pH 值2～13	Be、Al、Fe、Sn、Th、Zr	络合物较稳定
		Ca、Mg、Sr、Ba、Re、Y、Sc、Sb(Ⅲ)、Ti、Ce	络合物较不稳定
CN^-(9.4)	pH 值>9	Ag、Cd、Co、Cu、Fe、Hg、Mn(Ⅱ)、Ni、Pd、Pt(Ⅱ)、Tl、Zn	pH 值9以下氢氰酸释出；加热氰化物溶液，诸络合物易分解
I^-	pH 值<8，抗坏血酸共存	Ag、Hg、Cd、Cu、Pb	络合作用或生成沉淀
		Au、Bi、Pd、Pt、Se、NO_2^-、Ce(Ⅳ)、Cr(Ⅵ)	络合用或还原作用
SCN^-(−0.85)	中性介质或稀硝酸	Ag、Hg、Cu、Pb、Cd、Co	沉淀作用

续表

隐　蔽　剂	反应条件	被隐蔽成分	备　　注
SCN⁻(−0.85)	中性介质或稀硝酸	Fe、Pd、Zn、Mo、Bi、Au、In、Ir、Ni、Os、Pt、V	络合作用和沉淀作用(本试剂在强酸中不稳定)
$S_2O_3^{2-}$(0.3,1.7)	pH 值4～8	Cu、Ag、Hg、Pb、Bi、Cd、Co、Pd、Sb、Fe、Au、Cr、As	还原及络合作用;试剂在强碱介质及强酸中均不稳定
NH_3(9.2)	pH 值8～10或浓氨水	Cu、Ni、Co、Pd、Au、Ag、Cd、Zn、Pt	与氯化铵及硝酸铵同用
H_2O_2(11.7,25)	pH 值1.5～3	Co、Pd、Zr、Nb、Ta、Ti、V、Mo、W、U	络合作用
	pH 值2	Fe(Ⅱ)、Cr(Ⅵ)、IO_3^-	还原作用
$(NaPO_3)_{3,6}$、$P_2O_7^{4-}$、PO_4^{3-}	pH 值3～6	Ag、Mg、Ca、Sr、Ba、Cu、Ni、Pb、Zn、Al、Fe、Ce、Cr(Ⅲ)、Ti、Th、Zr、V、Mo、W	聚磷酸盐在强酸中分解,最后转化成正磷酸盐
硫脲(SC)	pH 值1～6	Ag、Au、Cu、Hg、Pd、Fe、Bi、In、Pt、Os、Ir、Rh、Ru、Tl	在碱性介质中试剂易分解;在酸中起还原作用;通常是先还原后络合
氨基硫脲(TSC)	pH 值2～6	Ag、Cu、Hg、Au、Pt 系金属	试剂在碱液中分解
草酸(0.2,4.1)(OX 或 $C_2O_4^{2-}$)	pH 值4～9	Ca、Mg、Cd、Co、Zn、Fe、Al、Cr、In、La、Sn、V、Mo、W	络合作用;稀土及一部分碱土金属呈草酸盐沉淀
	酸性	MnO_4^-	还原作用
丙二酸盐	pH 值4～6	Cd、Co、Ni、Al、Fe、Zr	
乳酸盐	pH 值5～5.5	Sb(Ⅲ)、Sn、Ti	
柠檬酸盐(1.6,21.1,26.5,29.5)(Cit)	pH 值7.5～10或强碱性	Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Cd、Co、Cu、Mn(Ⅱ)、Ni、Pb、Pd、Zn、Al、Sc、Ga、Sn、Ti、Th、Zr、Nb、Ta、As、Sb、Mo、W	为一碱性介质中的普适隐蔽剂,稳定常数不大,以对 Mg、Mo 效果最佳
酒石酸盐(4.1,7.0)(tar)	pH 值7.5～10或强碱性	Ca、Mg、Sr、Ba、Cd、Co、Cu、Pb、Zn、Al、Fe、La、Sc、Ti、Sb(Ⅲ)、Sn、Zr、W、U	性质与柠檬酸盐相似,对 Ca 的效果较好
抗坏血酸(4.1,11.3)	pH 值4～6	Cu、Hg、Fe、Ti、Tl	络合作用;对 Cu、Ti 的作用尤为强烈
	pH 值1～4	V、Ce、Te、Cr、Mo、W	还原作用;试剂在碱性介质中不稳定
乙酰丙酮(HAA)	pH 值1.5～10	Co、Hg、Cu、Be、Pb、Mn、Zn、Fe、Al、Ga、In、Sn、Ti、Zr、Th、U	络合作用
三乙醇胺(TEA)	pH 值9～12或强碱性介质	Mg、Hg、Co、Pb、Pd、Zn、Al、Mn、Fe、Cr、In、Bi、Sn、Ti、Th、Zr	对三价离子的络合作用尤为强烈
三氨基三乙胺(tren)	碱性介质	Co、Cu、Fe、Hg、Mn、Ni、Zn	络合作用
丁二肟	中性或氨性介质	Co、Ni、Ca、Pd、Fe(Ⅱ)、Pt(Ⅱ)	络合作用
1,10 二氮杂菲(phen)	pH 值2～9	Cd、Co、Cu、Fe、Hg、Mn(Ⅱ)、Ni、Zn、V(Ⅳ)、Pt 系金属	酸度太高时 Fe(Ⅱ)、Ni、Cd、Zn、Cu 络合物易分解
磺基水杨酸(SSA)	pH 值2～3	Be、Ni、Mn(Ⅱ)、Co、Cu、Fe(Ⅱ)、Zn、Al、Ce、(Ⅲ)、Bi、Ga、Re、Ti、Zr、U	络合作用
N,*N*-二羟乙基甘氨酸(DHG)	pH 值8～10或氨性介质	Mg、Ca、Sr、Ba、Hg、Cd、Co、Mn、Ni、Pd、Pb、Zn、Fe(Ⅲ)、Bi、Cr(Ⅲ)、Tl、Th、Ti、Zr	络合作用
EDTA 及其类似物	pH 值8～12	除碱金属外的大多数金属	对 Ag、Tl、Hg、Be 隐蔽能力小
二巯基丙醇(DMP,BAL)或二巯基丙烷磺酸钠(DMPSA)	pH 值8～10	Hg、Cd、Cu、Pb、Cu、Zn、Fe、As、Sb、Al、Sn、Ga、In	络合作用,二巯基丙醇系砷的解毒剂
氨荒乙酸(TCA)	pH 值2～6	Cd、Co、Cu、Ni、Hg、Pb、Fe、Zn	锌的络合物可被 EDTA 置换
巯基乙酸(3.4,10.2)(TGA)	pH 值5～6	Ag、Hg、Co、Cd、Cu、Ni、Pd、Pb、Zn、Bi、In、Fe、Sb、Tl、Re、Sn、V、Mo、U	络合作用

表7 阳离子的隐蔽剂

Ag	NH_3, CN^-, I^-, Br^-, Cl^-, SCN^-, $S_2O_3^{2-}$, SC, TGA, DDTC, BHEDTC, TSC, Cit, DMP
Al	F^-, BF_4^-, 羧酸盐, 葡萄糖酸盐, 甘露醇, 水杨酸盐, SSA, 试钛灵, EDTA, TEA, HAA, BAL, OH^-, 8-羟基喹啉
Au	NH_3, CN^-, I^-, Br^-, Cl^-, SCN^-, $S_2O_3^{2-}$, SC, BHEDTC, TSC, Cit, DMP, 用二氧化硫还原
Ba	APCA, BHG, 羧酸盐, F^-, SO_4^{2-}
Be	羧酸盐, EDTA, 试钛灵, SSA, HAA, F^-
Bi	I^-, SCN^-, $S_2O_3^{2-}$, DDTC, TGA, DMPSA, DMP, BHEDTC, MPA, MSA, DMSA, DTCA, 巯基丙氨酸, 双硫腙, 巯萘剂, SC, 羧酸盐, APCA, 试钛灵, SSA, TEA, BHG, Cl^-, F^-, OH^-, 三聚磷酸盐, 抗坏血酸
Ca	APCA, BHG, 羧酸盐, F^-, BF_4^-, 多聚磷酸盐
Cd	I^-, CN^-, $S_2O_3^{2-}$, SCN^-, DDTC, BHEDTC, DMP, DMPSA, 巯基丙胺酸, 巯萘剂, DTCA, MPA, DMSA, DMPA, TGA, BCMDTC, 双硫腙, 羧酸盐, 甘氨酸, BHG, APCA, Pb-EGTA, NH_3, 四亚乙基五胺, phen
Ce	F^-, PO_4^{3-}, $P_2O_7^{4-}$, 羧酸盐, BHG, APCA, 试钛灵
Co	CN^-, SCN^-, $S_2O_3^{2-}$, F^-, NO_2^-, 羧酸盐, 甘氨酸, 试钛灵, BHG, TEA, APCA, TGA, DDTC, DMPA, BHEDTC, DMSA, MPA, DMP, DTCA, DMPSA, NH_3, 多元胺, phen, DMG
Cr	羧酸盐, 试钛灵, SSA, BHG, APCA, TEA, F^-, $P_2O_7^{4-}$, PO_4^{3-}, 三聚磷酸盐, SO_4^{2-}, NaOH+H_2O_2, 抗坏血酸
Cu	NH_3, 多元胺, phen, 羧酸盐, 试钛灵, 甘氨酸, BHG, 吡啶羧酸, ADA, APCA, S_2^-, TGA, BAES, DDTC, DMSA, DMPA, MPA, 巯萘剂, DTCA, BCMDTC, BHEDTC, DMP, TSC, 硫代卡巴肼, 巯基丙氨酸, CN^-, SC, $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-}+SCN^-, I^-, 抗坏血酸+I^-, N_2H_4, NH_2OH, NO_2^-
Fe	羧酸盐, APCA, TEA, 丙三醇, HAA, 试钛灵, SSA, BHG, OH^-, F^-, PO_4^{3-}, $P_2O_7^{4-}$, S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, DMP, DMSA, DMPSA, MSA, MPA, BHEDTC, TGA, CN^-, phen, 2, 2′ 联吡啶
Ga	羧酸盐, SSA, APCA, OH^-, Cl^-, DMPSA
Ge	羧酸盐, F^-
Hf	羧酸盐, APCA, SSA, TEA, BHG, PO_4^{3-}, $P_2O_7^{4-}$, F^-, SO_4^{2-}, H_2O_2
Hg	CN^-, Cl^-, I^-, $S_2O_3^{2-}$, 羧酸盐, APCA, TEA, BHG, TGA, DMP, 巯萘剂, 乙基黄原酸盐, 巯基丙氨酸, DMPSA, SC, DDTC, BHEDTC, CMMSA, MPA, DTCA, DMSA, TSC, 多元胺
In	tax, EDTA, TEA, F^-, Cl^-, SCN^-, TGA, SC, DMPSA
Ir	CN^-, SCN^-, 羧酸盐, SC
La	羧酸盐, APCA, 试钛灵, F^-
Mg	羧酸盐, 试钛灵, 乙二醇, TEA, BHG, APSA, OH^-, F^-, BF_4^-, PO_4^{3-}, $P_2O_7^{4-}$, 六聚磷酸盐
Mn	羧酸盐, 试钛灵, SSA, TEA, BHG, F^-, $P_2O_7^{4-}$, 三聚磷酸盐, CN^-, DMP, N_2H_4
Mo	羧酸盐, HAA, 试钛灵, APCA, F^-, BHG, 三聚磷酸盐, $P_2O_7^{4-}$, H_2O_2, SCN, 甘露醇
Nb	羧酸盐, 试钛灵, F^-, OH^-, H_2O_2
Nd	EDTA
Ni	羧酸盐, APCA, SSA, BHG, 甘氨酸, ADA, 吡啶羧酸, F^-, CN^-, SCN, DDTC, BCMDTC, BHEDTC, 乙基黄原酸钾, DMPSA, 巯萘剂, TGA, DMSA, DMPA, NH_3, 多元胺, DMG, 三聚磷酸盐
Np	F^-
Os	CN^-, SCN^-, SC
Pa	H_2O_2
Pb	羧酸盐, 试钛灵, APCA, TEA, BHG, OH^-, F^-, Cl^-, I^-, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, DTCA, TGA, DMP, 乙基黄原酸钾, DMPSA, 巯萘剂, DMSA, DMPA, MPA, DDTC, BCMDTC, BHEDTC, PO_4^{3-}, 三聚磷酸盐, 氯化四苯钾
Pd	CN^-, SCN^-, I^-, NO_2^-, SO_3^{2-}, 羧酸盐, APCA, TEA, BHG, HAA, SC, NH_3
Pu	氨基磺酸
稀土(Re)	羧酸盐, APCA, F^-
Re	氧化成 ReO_4^-
Rh	羧酸盐, SC
Ru	CN^-, SC
Sb	羧酸盐, TEA, F^-, Cl^-, I^-, OH^-, S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, DMP, DMPSA
Sc	F^-, tar, APCA
Se	F^-, I^-, S^{2-}, SO_3^{2-}, 羧酸盐, 还原剂
Sn	羧酸盐, EDTA, TEA, F^-, Cl^-, I^-, OH^-, PO_4^{3-}, TGA, DMP, DMPSA, Br_2
Sr	APCA, BHG, 羧酸盐, F^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}
Ta	羧酸盐, EDTA, F^-, OH^-, H_2O_2
Te	羧酸盐, F^-, I^-, S^{2-}, SO_3^{2-}
Th	羧酸盐, SSA, TEA, BHG, APCA, F^-, SO_4^{2-}, 4-磺基苯胂酸, 试钛灵, HAA
Ti	羧酸盐, 葡萄糖酸盐, 甘露醇, SSA, TEA, BHG, APCA, EDTA+H_2O_2, 试钛灵, 抗坏血酸, 试铁灵, OH^-, SO_4^{2-}, F^-, H_2O_2, PO_4^{3-}, 三聚磷酸盐
Tl	羧酸盐, TEA, BHG, APCA, DTCA, BHEDTC, DMPSA, TGA, Cl^-, CN^-, $NH_2OH \cdot HCl$
U	$(NH_4)_2CO_3$, 羧酸盐, HAA, SSA, EDTA, F^-, H_2O_2, PO_4^{3-}
W	羧酸盐, TEA, 试钛灵, 甘露醇, APCA, F^-, PO_4^{3-}, SCN^-, H_2O_2, 三聚磷酸盐
Y	APCA, F^-
Zn	NH_3, 多元胺, phen, 羧酸盐, APCA, 乙二醇, 丙三醇, TEA, 甘氨酸, BHG, CN^-, OH^-, SCN^-, $Fe(CN)_6^{4-}$, DMP, DMPSA, TGA, 三聚磷酸盐
Zr	羧酸盐, 苹果酸盐, 水杨酸盐, SSA, 联苯三酚, 试钛灵, TEA, BHG, APCA, F^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}+H_2O_2, PO_4^{3-}, $P_2O_7^{4-}$, OH, 巯基丙氨酸

表 8　阴离子和电中性分子的隐蔽剂

As (Ⅲ, Ⅴ)	S^{2-}, DMP, DMPSA, 羧酸盐
硼酸根	F^-, 多元醇, 羟酸, 果糖
Br^-	Ag^+, Hg (Ⅱ)
Br_2	酚, 磺基水杨酸
BrO_3^-	还原剂如 N_2H_4, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, AsO_2^-
Cit	Ca^{2+}
Cr (Ⅵ)	还原剂如 $NH_2OH \cdot HCl$, N_2H_4, SO_3^{2-}, $S_2O_3^-$, AsO_2^-, Pb^{2+}, Ba^{2+}
Cl^-	Hg (Ⅱ), Sb (Ⅲ), Ag^+
Cl_2	SO_3^{2-}
ClO^-	NH_3
ClO_3^-	$S_2O_3^{2-}$
ClO_4^-	SO_3^{2-}, $NH_2OH \cdot HCl$
CN^-	Hg (Ⅱ), HCHO, 水合氯乙醛, 过渡金属离子
EDTA	Cu^{2+}, 过氧化氢加热 (MoO_4^{2-}催化)
F^-	H_3BO_3, Al^{3+}, Be (Ⅱ), Zr (Ⅳ), Th (Ⅳ), Ti (Ⅳ), Fe (Ⅲ)
$Fe(CN)_6^{3-}$	$NH_2OH \cdot HCl$, N_2H_4, $S_2O_3^{2-}$, AsO_2^-, 抗坏血酸
锗酸	多元醇, 葡萄糖
H_2O_2	V (Ⅴ), Fe (Ⅲ)
I^-	Ag^+, Hg (Ⅱ)
I_2	$S_2O_3^{2-}$
IO_3^-	N_2H_4, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$
IO_4^-	还原剂如 SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, N_2H_4, AsO_2^-, 抗坏血酸
MnO_4^-	还原剂如 $NH_2OH \cdot HCl$, NaN_3, N_2H_4, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, AsO_2^-, $H_2C_2O_4$
MoO_4^{2-}	Cit, $C_2O_4^{2-}$, F^-, H_2O_2, $SCN^- + Sn$ (Ⅱ)
NO_2^-	Co (Ⅱ), 脲, 氨基磺酸, 对氨基苯磺酸
$C_2O_4^{2-}$	MnO_4^-, MoO_4^{2-}, Ca^{2+}
PO_4^{3-}	Fe^{3+}, Al^{3+}, tar
S	CN^-, S^{2-}, SO_3^{2-}, 表面活性剂
S^{2-}	$KMnO_4 + H_2SO_4$, S, 吐温-80, 过渡金属离子
SCN^-	Ag^+, Hg (Ⅱ)
SO_3^{2-}	Hg (Ⅱ), HCHO, $KMnO_4 + H_2SO_4$
$S_2O_3^{2-}$	H^+, $MoO_4^{2-} + H_2O_2 + H_2SO_4$, I_2
SO_4^{2-}	Ba^{2+}, Pb^{2+}, Cr (Ⅲ) 加热, Th (Ⅳ)
Se (Ⅳ, Ⅵ)	S^{2-}, SO_3^{2-}, 二氨基联苯胺
tar	$Cu^{2+} + H_2O_2$
Te (Ⅳ, Ⅵ)	I^-
VO_3^-	tar
WO_4^{2-}	cit, tar

表中缩写词意义与表6、表7的相同，多元醇指乙二醇、丙三醇、甘露醇、山梨糖醇等，羟酸指含羟基的羧酸如乳酸、酒石酸等。

(3) 解蔽　指解除隐蔽，使受隐蔽的离子或分子恢复其正常反应能力[41]，是分离和消除干扰中常用的方法之一。示例见表9。

表 9　某些痕量成分的解蔽

目标成分	隐蔽剂	解蔽剂	应　用
Al^{3+}	F^-	Be (Ⅱ)	F^-可防止Al^{3+}水解，而BeF_4^{2-}比AlF_6^{3-}更稳定，因而使Al^{3+}复出
Ba^{2+}	浓 H_2SO_4	H_2O	$BaSO_4$沉淀分离
Cd^{2+}	CN^-	$HCHO + H^+$	Cu 存在时 Cd 的测定
Cu^{2+}	$S_2O_3^{2-}$	OH^-	痕量 Cu 的测定
Cu^{2+}	硫脲	H_2O_2	痕量 Cu 的测定
Fe^{3+}	抗坏血酸	H_2O_2	改变铁的价态进行痕量价态测定
Hf (Ⅳ)	H_2O_2	Fe^{3+}	痕量铪的分离和测定
Mg^{2+}	EDTA	F^-	Mg, Mn 的分离
Mo (Ⅵ)	F^-	H_3BO_3	Mo, W 的分离
Ni^{2+}	CN^-	Ag^+	Co 中痕量 Ni 的测定
Pd^{2+}	CN^-	HgO	痕量 Pd 的测定
U (Ⅵ)	PO_4^{3-}	Al^{3+}	铀的痕量测定
Zr (Ⅳ)	F^-	Ca^{2+}	痕量锆的检测

表7中各缩写词意义除与表6相同的外，其余为：DDTC，二乙氨基荒酸盐；BHEDTC，双-(2-羟乙基)氨基荒酸盐；MPA，β-巯基丙酸；MSA，巯基琥珀酸；DMSA，二巯基丁二酸；DMPA，2, 3-二巯基丙酸；BCMDTC，双-(羧甲基)-氨基荒酸盐；ADA，乙酸苯邻甲内酰胺；BAES，双-(2-氨基)-硫醚；APCA，多胺羧酸，包括 CDTA（环己二胺四乙酸）、DTPA（二亚乙基三胺五乙酸）、EDTA（乙二胺四乙酸）、EGTA〔双(2-氨基乙氧)乙烷四乙酸〕、HMDTA（六亚甲基二胺四乙酸）、HEDTA（2-羟乙基乙二胺三乙酸）、NTA（氮三乙酸）、PDTA（丙二胺四乙酸）、TTHA（三亚乙基四胺六乙酸）；多元胺指乙二胺 (en)、三氨基三乙胺 (tren)、四亚乙基五胺 (tetren)、五亚乙基六胺 (penten)；羧酸盐系脂肪酸盐的总称。

2.2.3. 干扰消除的其它问题

痕量及残留物分析的干扰及其消除还涉及玷污、损失及工作环境的优化特别是实验室建设等，影响空白及信号响应的水平和稳定性。

(1) 玷污 指试样或测试对象中存在的在该测定条件下引起响应的杂质。来自所用的试剂、器物设备和某些分析操作。构成正偏差。

由于痕量及残留物分析的待测成分浓度量级甚低，各步操作用的试剂量一般相当大，所以试剂玷污是最严重的误差源。从表10[42]列举的几种常用超纯试剂的杂质含量可见，常见元素的玷污不可忽视。进一步的研究表明，试剂纯度降低一级，杂质含量约增一个数量级，且杂质种类亦增加，如分析纯硝酸含25种以上痕量成分，Na^+和SO_4^{2-}的浓度为5×10^{-5}%级，已难以满足痕量分析要求。包括水在内的各种试剂的纯制和保存，是低浓度成分分析中的一大课题。

表 10 几种超纯试剂中的杂质含量，10^{-9}%级

杂质	水	HCl	HNO_3	H_2SO_4	$HClO_4$	NaOH	EDTA	Na_2CO_3
Al	2	10	2	3		50	300	
Ca	0.3	1	2	10	50	1000	100	17000
Cd	7	<1	<1	<1	5		200	
Co	20	<0.1	<0.1	0.2	10	10	100	10
Cu	2	0.2	0.1	1	5	10	20	20
Fe	0.5	2	0.5	10	10	50	100	100
Mg	0.2	1	0.3	3	10	50	20	
Ni	0.2	0.2	0.2	0.2	10	10	100	
Pb	3	0.5	0.5	0.5	1	10	200	20
Zn	2	1	1	2	5	50	2000	200

玷污涉及的器物这里仅指与试样及溶液直接接触的各种器皿、用具和用物，通常包括玻璃、石英、塑料及金属制品等[43]。玻璃器皿一般可抗水和弱酸的作用，将经离子交换法除去二氧化硅的去离子水贮存于硬质玻璃瓶中，于室温下放置，30h溶出的硅为0.3×10^{-9}g/ml，54h后达1.3×10^{-9}g/ml，而126h后则为3.6×10^{-9}g/ml；用0.9mol/L氨水在水浴上加热1h，则玻璃上溶出的铝达500×10^{-9}g/ml；用2mol/L盐酸浸泡玻璃瓶6h，每cm^2失重为数微克；而用0.01mol/L碳酸钠浸6h，每cm^2玻璃失重达数毫克。由此可知在痕量及残留物分析中，玻璃引起的玷污甚大，测定常见元素如硅、硼、铝、钙、镁、钠、钾以至铅、锌，均应尽可能避免溶液与玻璃器皿长期接触。石英的耐蚀性能优于玻璃，但碱的作用仍很强烈，如用1.5mol/L氨水在常温下浸泡1～2天，一个50ml的烧杯失重即可达数毫克；用强酸加热石英皿，可溶出10^{-9}g/ml的铝、铁、钙、锑、磷等杂质。塑料如聚乙烯、聚丙烯在室温下不被浓盐酸、磷酸、氢氟酸、过氧化氢、浓氨水及浓氢氧化钠溶液侵蚀，但浓硫酸、硝酸、溴、高氯酸可以与之作用。尽管塑料的耐蚀性能远优于玻璃，然而如浸泡过久，仍会溶出相当量的痕量成分。如聚乙烯瓶用4mol/L硝酸浸泡过夜，则溶液呈黄色，有氮氧化物吸附于瓶上；用4mol·L^{-1}盐酸处理，则氯离子难以洗净。把从极地冰溶化得的水贮存于20L的聚乙烯瓶中，二年后溶出的Cl^-达100μg。在痕量与残留物分析中与试样及溶液直接接触的金属制品主要有各类金属坩埚和不锈钢或钛刀、勺、铲以及进样针管等[44]。除坩埚外，其它金属器物由于与试样接触时间短，玷污较小，但亦不可忽视；例如用钛刀切割动物肝及组织时，引起刀中金属成分对试样的污染。宜尽量用其它代用品。坩埚材料中，除铂外其它多为重金属或其合金，杂质种类多且量高，玷污严重，在痕量与残留物分析中，通常应尽量免用一般坩埚。唯铂是耐蚀性最好的实验室材料之一，而且在300℃以上的高温处理中无代用品，为减少玷污，应着眼其防护。如用盐酸在铂皿中蒸发，由于大气氧的参与作用，可有毫克量的铂进入溶液；对铂皿的侵蚀还随试样中铁含量的增高而加剧，在碳酸钠熔融和盐酸蒸发的条件下，铁量高的试样，可使溶出的铂量达10mg；焦硫酸钾熔融，铂浸出量约1mg；浓氢氟酸及浓硫酸蒸发，亦可溶出10μg铂。

仪器清洗、过滤等分析操作易导致痕量成分的玷污。1:1盐酸常用于浸泡铂皿以去铁，1:1硝酸则用于浸泡玻璃器皿以去汞、铅。过滤的玷污主要由滤具引入，常用的滤具如滤纸、滤膜、滤器及它们的支架如漏斗、滤架等。不同厂家制备的经纯化的滤纸都含有3～156ng/cm^2的铁、铜和锌。聚苯乙烯塑料滤膜，钠、铁含量达10^{-6}g级。半熔玻璃砂滤器中的锌，甚至用去离子水即可洗出。漏斗架上油漆中的锌，金属支架上的铁，都容易在过滤时玷污试液。为抑制这类玷污，要选择合适洗液清洗；有关材料宜用塑料制或塑料薄膜包严，防止污物脱落。

(2) 损失 痕量与残留物分析中待测成分由于挥发、吸附以及某种变化引起检测结果偏低的现象，构成负干扰[10]。

许多痕量成分容易挥发，如500℃以下钾、钠、镉、铜、汞、锌、铁、镍等均可作为氯化物挥发；砷、硒易呈氧化物在100℃左右即挥发，如在血液样品中，它们挥损温度更低。影响痕量成分挥发损失的主要条件有介质、温度、化合物形态及样品基体性质。通常挥发损失主要发生在溶样这一步[45]，以干灰化法最严重，故提出了不少低温灰化装置以分解有机物试样。有氧化剂存在时，元素由于达到高氧化态，挥发受到抑制，如用硝酸、硫酸和高氯酸的混合液分解组织或血液试样时，通常易挥发的砷、硒、钼等均不损失。用回流或密封法处理，挥发损失将可避免。

痕量成分在容器壁上的吸附是造成损失的重要原因，其主要影响因素有容器材料、器壁表面状态、溶液pH值、温度、痕量成分的存在形式、介质中其它成分的性质等。通常玻璃容器易吸附碱金属和碱土金属离子，塑料容器则易吸附银、汞等过渡金属成分及有机物；新器壁的吸附能力大于用前经浸泡的旧器壁；一般易生成氢氧化物沉淀的金属离子在强酸溶液中较稳定；通常认为温度越低，吸附损失越小。介质中的其它成分对吸附的影响似与某种化学反应有关，例如氧化剂有助于保护汞稳定，在pH值1的0.05%重铬酸钾硝酸溶液中，0.1～10ng/ml的汞保存3周损失仅2%；钼酸根在硝酸或硫酸介质中，几乎完全被塑料针筒吸附，而在盐酸溶液中则否，由于此时形成钼氯络合物。

关于低浓度成分的保存的研究表明[45]：对一般金属离子宜保存于酸性介质，非金属或阴离子则以碱性为好；容器材料的吸附损失以聚四氟乙烯最好，硅硼玻璃次之，聚乙烯又次之，普通的碱玻璃不宜用；有时按特殊要求需用氧化剂、还原剂或络合剂以保存之。

(3) 超净实验室　曾研究过适用于痕量分析的实验室的设计[46]，旨在使工作环境优化，克服由空气及室内安排引起的干扰。

实验室的玷污首先来自大气，即实验室所处的地理位置和气候条件下，周围空气中的各种杂质对测试结果的影响。为克服室外空气的玷污，将空气过滤，并在实验室设计时从建筑选点到窗户夹层玻璃的安装作通盘考虑。采用专门的静电除尘装置，在鼓风机前置塑料滤布，甚至进行多次洁净处理，在某些超纯材料分析中是必不可少的。此外实验室门外应有缓冲室，以防止人员出入带进颗粒物和灰尘。夹层窗户的密封性能应充分良好，应设计得便于定期清扫。实验室应位于烟囱的上风处，以免受烟尘的直接侵袭。

实验室内的污染主要有空气中的挥发性成分如氨、硫化氢、氯化氢等对相应痕量成分的干扰以及腐蚀性气体使各种设施锈蚀，扬起固体微粒，造成新的污染源。例如实验室的墙壁、天花板、窗户、自来水管等固定设施，以及各种金属器件如烘箱、电热板、蒸馏架等，都会在各种酸气作用下表层脱落，产生锈尘，并随空气对流循环而弥散于整个空间。

建立超净实验室（每升内直径0.5μm以上的颗粒不超过3.5个）以克服玷污和降低工作环境空白的主要途径有：

a. 精心布置。除前述安装高效过滤装置以克服室外大气玷污外，室内布置亦很重要。例如天花板上的照明设备应凹进以便于清扫，墙壁贴浅色衬纸使污秽易于显示，地板和天花板打光上蜡便于去尘和防止扬尘。尽可能用塑料管取代金属管，金属外露部位用有机涂料防护。通风橱的设计和建造至关重要，橱体宜用塑料结构，风口前安装塑料布及挡板进一步防尘。

b. 建立无尘操作区。由于要使整个实验室做到并保持超净较困难，故建立局部的无尘操作区很受重视。这种操作区有两种，较大的是用塑料板在实验室中隔出一角，较小的是用玻璃或塑料膜制成箱，其特点是在小范围进一步净化空气及设备，造价自然比整个房间的无尘化低。无尘操作区中的常用设备均用塑料布包裹，为了保证操作区的密封性好，与墙壁的交接处应使用不含铅、锌及其它重金属的涂料粘缝。无尘区应专区专用，各类试剂特别是能相互作用共存时引起干扰的物质如酸、碱、氧化性和还原性试剂应分开存放和操作，高纯水应放在专用无尘箱中，有的无尘箱必须充以超纯惰性气体。

2.3. 测　定

痕量与残留物分析中选择测定方法的主要判据是该技术的灵敏度和选择性等[47]。灵敏度反映对欲测成分的浓度或总量的微小变化的分辨能力。与灵敏度密切相关但意义稍异的概念是检测限，它表示所能测定的具有一定可信度的目标成分的最低浓度（相对检测限，表示为试样的百分数、百万分数、μg/g或μg/ml等）或最低量（绝对检测限，物质可检测的最小重量，以μg、ng或pg表示）。选择性迄今尚无确定表征方法，与之密切相联系的重要参数是准确度或误差，指由特定分析测试程序所获得的测定结果与目标成分真值符合程度。它们之间的关系反映在式 $X=\overline{X}_{6(N)}+nS_{\overline{X}6(N)}$ 中[48]；这里 X、$\overline{X}_{6(N)}$ 和 $S_{\overline{X}6(N)}$ 分别表示检测限、N 次空白值测定的平均值和该空白值的标准偏差，n 则取2～6中的某一整值。这是在实际分析条件下选择和确定测定方法及判别结果的重要依据。

2.3.1. 一般方法

现在痕量与残留物分析中，从较经典的比色和分光光度法的化学分析到近代的仪器手段，已有许多适用的灵敏而准确的方法，现分述如下。

(1) 常用方法　痕量分析中若干常用的仪器方法特征示于表11[49]。各种方法的最佳检测限（g）为：分光光度法（紫外-可见）、流动注射分析、离子选择性电极法、常规极谱法、库仑分析法、X射线荧光光谱法、离子色谱法、薄层色谱法，10^{-9}；发射光谱法、火焰光度法、原子吸收光谱（火焰），10^{-10}；荧光法，10^{-11}；化学发光法、动力学分析法、阳极溶出伏安法、气相色谱法，10^{-12}；激光光谱法、火花源质谱法、无焰原子吸收光谱法、中子活化分析法、螯合气相色谱法，10^{-14}；质谱法、电子探针，10^{-15}；放射性同位素分析法，10^{-16}；电子能谱，10^{-18}。

(2) 几种新方法　70年代中期以来有许多分析痕量与残留物的新方法问世，并在近10多年来得到迅速发展。主要有：

表 11 痕量测定的仪器法

方法类别	名称	缩写	特征
光谱学			
原子（外层电子激发）	原子发射光谱法	AES	多元素；火焰或诱导偶合等离子体
	原子荧光光谱法	AFS	
	原子吸收光谱法	AAS	火焰（溶液；氢化物发生器）
			无焰（石墨炉；汞蒸气）
	塞曼效应原子吸收	ZAA	磁场背景校正
	发射光谱法	ES	电弧或火花源激发；半定量
	火花源质谱法	SSMS	痕量多元素
X射线和表面（内层电子和次外层电子激发）	X射线荧光法	XRF	多元素；波长和能量散射检测器
	粒子诱导X射线发射	PIXE	应用质子加速器研究化学环境光谱特征
	电子光谱-化学分析	ESCA	应用质子加速器研究化学环境的光谱特征
	俄歇光谱	Auger	应用质子加速器研究化学环境光谱特征
	次级离子质谱	SIMS	多元素
	扫描电子显微-	SEM-	表面显示
	X射线荧光	XRF	
	化学显微	CM	法庭样品确证
	电子显微探针-XRF	EMP-XRF	微压分析；纵深显示
	离子显微探针	IMP	
	离子显微镜	IM	多元素表面图案
放射化学（核激发）			
样品活化	中子活化分析	NAA	热中子；除 Be，Cd，Pb，P，S，Tl 以外的元素
	快中子活化	FAA	适用于 O，Cl，Si
	光子活化	PAA	适用于 As，Br，Ca，Ce，Cl，Cr，I，Na，Ni，Sb，Ti，Zn，Zr
放射性示踪	同位素稀释	ID	
	次化学计量-同位素稀释	SID	加入螯合剂
	放射性免疫试验	RIA	
分子（物种专属）激发			
吸收	吸收分光光度法	UV-V_{is}	检测限约10^{-6}mol/L
	红外吸收分光光度法	IR	GC-IR 检测器痕量法
吸收（磁场磁自旋状态）	核自旋共振	NMR	较少用于痕量法
发射	荧光光谱法	FS	激发和发射单色器；灵敏而选择；荧光衍生
	磷光光谱法	PS	室温下由增重原子效应或滤纸吸附提高灵敏度
散射	拉曼光谱法	RS	配补红外吸收；激光降低检测限
	浊度光谱法	TS	水分析
	散射浊度光谱法	NS	空气中的颗粒物
电学			
电位法	离子选择性电极	ISE	阳离子，阴离子，气体，酶底物
	零点电位法	NPP	
	电位滴定法	PT	微量滴定终点测定
伏安法			
定态（慢扫描）	直流极谱法	DCP	滴汞电极的电流-电压曲线；检测限3×10^{-6}mol/L
	转动电极伏安法	DCV	转铂电极；转盘；转动环圈
	电流滴定法	AMP	用滴汞电极或转动电极
修饰定态	脉冲极谱法	PP	在滴落下前用于滴汞电极的脉冲线性增加；检测限5×10^{-7}mol/L

续表

方法类别	名称	缩写	特征
修饰定态	微分脉冲极谱法		在滴落下前将小脉冲(50mV)加到滴汞电极的极谱电压；检测限10^{-7}mol/L
	微分脉冲阳极溶出伏安法	DPASV	在滴汞或薄层汞电极上电沉积后的微分脉冲极谱法；检测限10^{-9}mol/L
	交流极谱法	AC	小的交流电加到直流极谱电压上；如快速电子转移，检测限10^{-6}mol/L
快速直流扫描	线性扫描伏安法	LSV	固定电极（汞、铂、玻璃炭、石墨）；检测限10^{-7}mol/L
	循环伏安法	CV	机理研究和电子转移速率研究
恒流	记时电位法	CP	在小固定电极上的电位时间（E-t）曲线，恒流阳极溶出
	库仑滴定	CT	灵敏；可自动化
电解（完全）	电沉积	ED	加入载体以富集痕量成分
	电解极谱法	EP	汞阴极电解
	控制电位电解	CPE	电流-时间曲线（计时安培法）或库仑-时间曲线（计时库仑法）
分离色谱学			
洗脱色谱法			
相对挥发性	气相色谱法	GC	选择固定相；各种检测器
	固体固定相	GSC	又称气-固色谱法
	液体固定相	GLC	又称气-液色谱法
相对吸附能力	液相色谱法	LC	重力流动，又称开口色谱法
	高效液相色谱法	HPLC	选择固定相和流动相；梯度洗脱；各种检测器
	正相高效液相色谱法	NP-HPLC	极性柱，非极性流动相
	反相高效液相色谱法	RP-HPLC	非极性柱，极性流动相
相对孔径或尺寸	颗粒尺寸排斥色谱法	SEC-HPLC	分子量分布
	凝胶渗透色谱法	GPC	分子量分布
相对选择性	离子交换色谱法	IEXC	各种阳、阴离子；氨基酸分析器
反应倾向性及离子交换	反应离子交换	RIEX	螯合树脂
	离子色谱	IC	抑制柱；电导检测器
质量-电荷比	质谱法	MS	直接引入气体、液体或固体试样
	双四极质谱法	MS-MS	分析天然物混合物
	气相色谱-质谱法	GC-MS	从气相色谱流入质谱
	液相色谱-质谱法	LC-MS	从高效液相色谱流入质谱

a. 离子色谱。早期离子色谱[12]以低交换容量的薄壳形树脂为分离固定相，高灵敏的电导仪为通用检测器，特别适合用一般电化学法、原子吸收法难以分析的F^-、Cl^-、Br^-、NO_3^-、NO_2^-、SO_3^{2-}、SO_4^{2-}和PO_4^{3-}的痕量检测，而这些成分在环保、农业、供水及临床和卫生防疫系统中是例行监测项目，因而应用范围迅速扩大。80年代以来在分离柱、抑制器、检测及柱后反应系统诸方面都有很多改进，灵敏度由10^{-6}g级提高到10^{-9}g，测定项目由常规阴离子及碱金属阳离子扩大到氨基酸、多环芳烃及过渡金属等。

b. 流动注射。这是一种以化学处理为基础的快速自动化分析技术[50]，由送液动力装置（蠕动泵）、注射进样阀、分析管路、检测器和数据处理装置几部分组成。分析频率通常为100次/h，最快者达每小时1000次以上。由于分析管路设计的多样化及检测器的变换，流动注射对各种快速反应均能适用，通用于各湿式分析有关领域。

c. 新型分光光度法。包括各种分光光度法的改进形式如模拟微分分光光度法[51]与长光程比色管[52]联用，可使原有光度法灵敏度提高3～4个数量级。模拟法是对吸收曲线通过电路设计进行微分并加改进以消除试剂空白，不仅灵敏度提高2～3个数量级（高阶微分），而且使形状相似的吸收曲线的差异性得以扩大，选择性也改善；

长光程比色管用铝或玻璃毛细管制成，经多次反射，光程达1m以上，用激光光源，单色性好，灵敏度又可提高2个数量级。

d. 化学发光法。化学发光法是在化学仿生学启发下提出的高灵敏痕量分析技术[53]。其基本原理是两个组分反应时，生成激发态的另一组分，而当此被激发的成分回到基态时，放出一定波长的光，其强度与初始反应组分之一的浓度有关，据此可测定该组分。化学发光法选择性好，既可用于干式（空气中氮氧化合物、臭氧）也可用于湿式。

2.3.2. 专用技术

痕量与残留物分析技术正向联用技术、表面及微区分析、连续自动监测和遥测方向发展[54]。

(1) 联用技术 主要是将高效分离的色谱技术和高灵敏的检测技术联用以减少预处理，进行物种的同时分析，取长补短地解决灵敏度和选择性问题。重要的联用技术除各种仪器和电子计算机的通用联网外主要有[55] GC-FAAS，用于测石油中的乙基铅化合物和铬螯合物；GC-FAFS，有机锡化合物，甲硅烷醇类；GC-FAFS，四乙基铅；GC-ETA-AAS，生物中的甲基铅、有机汞；GC-DCP-AES，石油中的锰化合物；GC-MIP-AES，烷基汞化合物，血液中的铬；GC-ICP-AES，烷基铅、有机硅化合物；GC-ArcAES，生物体中的甲基砷化合物；HPLC-FAAS，有机铬化合物、铜螯合物、氨基酸络合物；HPLC-ETA-AAS，四烷基铅化合物、有机锡化合物、铜的氨基酸络合物；HPLC-DCP-AES，各种金属螯合物；HPLC-ICP-AES，维生素B_{12}中的钴，蛋白质中的金属，铁、砷、汞、铜的有机螯合物，四烷基铅，铁、钼的羰基化合物等（缩略词除同表11外，还有：FAAS，火焰原子吸收；FAES，火焰原子发射光谱；FAFS，火焰原子荧光光谱；ETA，电热喷雾；DCP，直流等离子体；MIP，微波诱导等离子体；ICP，诱导偶合等离子体；ArcAES，电弧原子发射光谱）。

在各种联用技术中色-质联用仪信息量大，相关因素多，可快速有效地测定挥发性有机化合物，分析精度高，并能对谱图自动检索，能同时鉴定200种以上的痕量与残留物。气相色谱-微波等离子体发射光谱联用，可以同时解决有机元素和金属元素的痕量分析问题，且不受基体干扰，不用随时卸换不同检测器，较大地简化操作步骤。此外还有色谱-红外光谱，质谱仪与离子显微镜技术组合而成的直接成象离子分析仪等，在痕量与残留物分析中大有应用潜力。

(2) 表面和微区分析技术 主要用于表面污染、气体吸附、催化机理、表层扩散等，可提供1μm³以内微区组分的信息。几种重要的表面和微区分析方法的特征列于表12[56,57]。也可参见表面分析。

(3) 连续自动监测 包括两方面：一是实验室用的自动分析，指自动样品处理、分析、数据显示，或将分析仪器直接连到电子计算机上进行程序控制，从而使整个样品分析过程自动化[13]，即单机自动化；另一是现场

表12 表面和微区分析方法比较

分析方法	电子探针	光电子能谱	俄歇电子能谱	二次离子质谱	激光微探针质谱
激发	电子	X射线或紫外线	电子	离子	光子
发射	X射线	电子	电子	离子	离子
信息	波长、能量	能量	能量	质荷比	质荷比
分辨率					
横向，μ	1	1000	0.3	1	0.5
深度，μ	1	10^{-3}	10^{-3}	5×10^{-4}	1～10
检测范围	元素 Z≥11（能量色散） Z≥4（波长色散）	元素 Z≥3（可分析化学形态）	元素 Z≥3	所有元素、分子、同位素（可分析化学形态）	所有元素、分子、同位素（可分析化学形态）
灵敏度					
相对，10⁻⁴%	750（能量色散） 100（波长色散）	1000	1000	1	1
绝对，g	10^{-16}～10^{-14}	10^{-10}	10^{-15}	10^{-19}	10^{-20}～10^{-18}
精密度，%	1～5	5	10～25	20	5
样品处理	非破坏性	非破坏性	非破坏性	破坏性	破坏性
分析方法性质	非表面	表面	表面	表面	非表面

建立监测装置自动化的网络。此外，作为连续自动监测技术的重要补充，或者作为更迅速、更简便取得原始痕量与残留物成分信息的手段，现场监测值得注意。这种方式主要有三类：监测车，如适用城市大气常规污染监测及野战毒物检查用的专用流动设施；水质监测船，适于江、河、湖、海的水质普查；污染监测箱或检毒包，用于异常致毒的调查和处理，系一类便携式小型简易试剂和仪器的组合。

(4) 遥测　这是一种自动化程度更高的痕量与残留物监测手段[54]，其重要功能是可以进行远距离、大地域乃至全球性的跟踪测量，从而更深入、更全面和综合地了解目标成分在大范围内的转移、传递过程，提供定点、定域或近距离测量无法得到的丰富信息。例如在卫星或其它航天器上对地球表面和对流层中的残留污染成分(如有机氯)所传感、反射某种电磁波的能力的响应，就可以对它们进行监测和追踪。

通常的遥测方法可分为3类：第一类是在地球观测卫星系统中用于气象测量和地球资源测量的反射或映象的分光辐射谱仪；第二类是无源或被动遥感器，可测量目标成分的分子在外辐射源的激发下的光谱发射或吸收，从而推算出其化学形态、压力和温度的垂直分布；第三类主要指在紫外，可见和红外光谱区的激光遥感器，其作用类似雷达系统，称为主动遥感器，可以测量大气中飘尘和分子的散射和吸收，提供对流层残留成分的广度分布信息，进行"区域剖析"。例如已用卫星、航天器研究过30°S到38°N纬度区域内世界范围的一氧化碳浓度，在大西洋区为7.0×10^{-8}，地中海区为1.4×10^{-7}(单位均为μg/L)，20min内即可得结果；还可确定其定向变化。

常用的遥测技术有相关光谱、红外光谱、红外扫描、光达、声达、荧光和摄影技术等。

2.4. 形态分析

在1.2.1.节已提到物种即形态研究的重要性，但只是从80年代以来，由于痕量与残留物分析的进展，形态分析才逐渐系统化[58~61]，形成了特定的"层次"概念[62]，建立了相应的"流程"，成为受重视的前沿课题[63~65]。

2.4.1. 形态分析的层次

痕量及残留物分析中论及的形态分析泛指环境科学、生命科学及土壤学和地球化学中有关痕量成分存在形式的确定，首先应按不同的分析要求将形态分类，进而根据各形态的特征确定形态分析的层次。均指水介质而言。

(1) 形态的分类　痕量成分的化学形态的分类是根据与该成分有关的元素的特定形态在各学科领域中的实际作用确定的。例如1965年发现直到80年代仍在大力研究的顺式二氯二氨合铂有强抑癌作用[66]，而其反式物却无此效应，说明异构体反应性能存在巨大差异；pH4时铝盐溶液对鱼类的毒性，与水解生成大量的$Al(OH)^{2+}$这一特定形式有关[67]；又如V_{B12}及其衍生物中钴有3种价态[68]，功能各异。一般可将痕量成分的形态粗分为6组[61]：溶解态和非溶解态、胶态和非胶态、有机态和无机态、离子态和非离子态、络合态和非络合态及不同价态。还可根据需要细分，例如离子态又可分为与高聚物或大分子结合的离子和游离离子(水合物)；络合态也可以再分为简单配合物和复杂(多元混配、缔合等)配合物。亦可依照分离或测定手段划分形态，例如根据螯合树脂分离，分为"稳定态"和"不稳定态"；基于阳极溶出伏安法测定，分为"活性态"和"非活性态"等。水介质中各类形态的颗粒尺寸和一般特征示如表13[69]。

表13　水介质中痕量成分的形态分类

形　态	粒径	主要化学特征	反应类型
粗分散体系 (悬浮体、乳状液)	>0.1μm	颗粒不通过滤纸，无机或有机沉积物	物理吸附或进入晶格组成
胶体分散体系 (溶胶)	0.01~0.1μm	颗粒可通过滤膜，痕量元素本身的化合物胶体①，或吸附在无机杂质以及蛋白质、纤维素胶体上②	物理吸附，化学成键或多相反应
真溶液	<0.01μm		
大分子结合物	~0.01μm	金属蛋白质、腐殖酸盐、酶	氧化还原和成盐反应
有机配合物	0.001~0.01μm	低分子量氨基酸盐、巯基化合物、有机碱配合物	氧化还原和配位反应
无机配合物	0.001~0.01μm	碳酸盐、氢氧化合物	酸碱反应、水解
游离离子	~0.001μm	水合物	水合作用

① 痕量元素的化合物如氢氧化物、硫化物本身形成的胶体，叫真胶体。

② 痕量成分被其它胶体如无机杂质、蛋白质吸附，叫假胶体。

(2) 形态分析层次的划分 痕量和残留物分析中有关成分的确定可按不同的要求和复杂程度分为不同的级别，这就是形态分析的层次；定性上根据分离和测定的规模和具体内容划分层次，并在定量上确定相应的“形态分析参数”进行表征[58]。

初级形态分析系用某种溶剂浸渍基质，过滤后测定残渣和溶液中目标痕量成分的总量，旨在考察其溶解情况及其在液、固两相的分布，相当于区分溶解态和非溶解态，部分有机态和无机态（如以水为溶剂，则可溶物多为无机态）。其有关形态分析参数为提取率、残留率和浸留比等。

次级形态分析则为对残渣作进一步提取，或对溶液作进一步分离（如用离子交换树脂分离或有机溶剂萃取），再测出不同相中目标痕量成分的含量。目的在于区分前述6类态组（2.4.1.节）的中间诸态，并确定其量的范围。

形态分析的第三层次则是指对各态在分子水平上作进一步研究，例如对残渣作表面分析以及确定溶液中的络合物组成、一定离子的电荷及元素的价态等。

2.4.2. 形态分析流程

形态分析的层次通过实际分析流程来体现，不同层次的流程均有特定的要求和目标。

(1) 初级形态分析 图1饮料中痕量镍的形态分析[70]及图2(Ⅰ)中草药中微量元素的初级形态分析[61]的流程可作为代表。从图可见，通常首先按粒径大小划分形态，规定以0.45μm孔径的膜为滤器，穿过的为可溶态，被截留的称为颗粒态[71]。采用0.45μm，只是一个约定俗成的界限，据表13的分布看，穿过此滤膜的待测成分即可溶态，有一部分呈胶态。即使是简单的一次分离的初级形态分析，也能给出比单纯的成分总量分析多的信息。除提取率、残留率外，如图1的饮料总体中的镍还可用直接光度法或离子选择性电极法测定，同时用酸消化法校核结果，从两者差异可察知镍的其它形态。如能多测定几个元素，则还可对各元素的吸附性能作出对比。

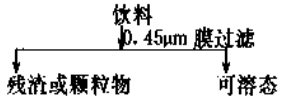


图 1 饮料中痕量镍的形态分析流程

(2) 次级形态分析 图2(Ⅱ)列出了次级形态分析流程图的一部分即可溶态的进一步处理，实际上颗粒态的连续提取，也是次级形态分析的重要内容。对底泥、土壤等的颗粒物提出的5步提取流程（表14）[72]有一定代表性。

为了确定这种逐级提取法中各步操作的可靠性，不仅测定了各次提取液中有关痕量成分的含量，而且同时测定了其中的Si、Al、Ca、S、有机碳及无机碳的含量，还对残渣进行X射线衍射分析。结果表明，这是一种提取选择性好，颗粒物基体损坏少的较可靠的程序，对痕量金属成分如Cu、Pb、Zn、Cd、Ni、Co等的形态分析尤为适合。

除图2(Ⅱ)列出的可溶态分析流程外，对天然水滤液中Cd、Cu、Pb、Zn等痕量成分的形态分析提出的一套螯合树脂分离、紫外灯照射破坏有机组分、阳极溶出伏安法（ASV）分析电活性组分的分离与测定相结合的程序[71](表15)，很有典型意义。这里提出的用Chelex-100螯合树脂（亚氨基二乙酸型）分离“稳态”、“不稳态”金属络合物的原则[72]是，当滤液中的金属络合物稳定性小于这些金属与螯合树脂上功能团络合物的稳定性时，它们进入树脂后发生配体交换被截留；而本身稳定性大的络合物则穿过树脂柱。程序中采用紫外光照射旨在区分有机和无机结合态，以避免形态改变或样品受污染。用阳极溶出伏安法，是由于该法可将金属成分分为电活性的（水合金属离子或不稳定的络离子）和非电活性的（稳定的络合物及呈胶体结合的金属），且灵敏度高，适合水体中痕量金属测定。

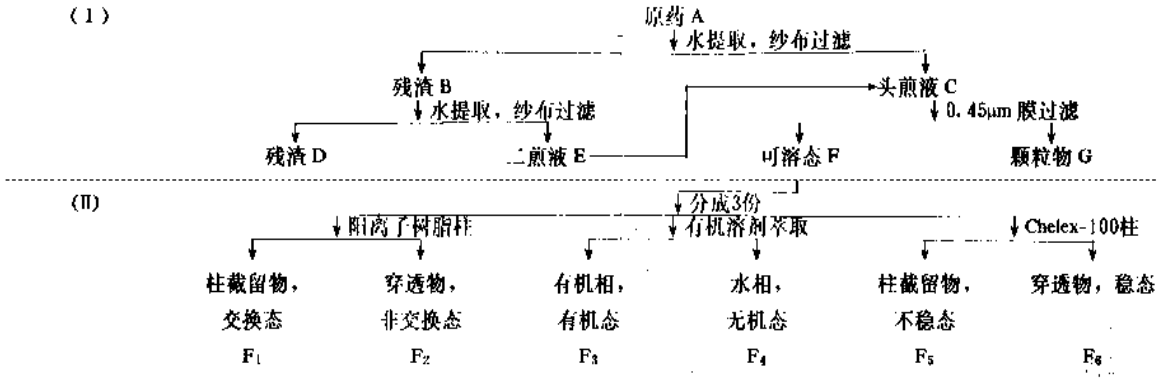


图 2 中草药中微量元素的形态分析流程

表 14　颗粒物的连续提取程序

提取步骤	提取液	操作条件	提取物形态	备　注
Ⅰ	氯化镁1mol/L，pH值7.0	室温，浸提1h，离心30min，吸取上层清液，AAS法测定	可交换态	大多为吸附在颗粒物上的离子
Ⅱ	乙酸盐1mol/L，pH值5.0	室温，操作同Ⅰ，处理Ⅰ的残渣	与碳酸盐结合态	对pH值改变敏感
Ⅲ	0.04mol·L⁻¹盐酸羟胺-25%乙酸溶液（V/V）	96±3℃，操作同Ⅰ，处理Ⅱ的残渣	与铁、锰氧化物的结合态	多为难溶的氧化物
Ⅳ	30%过氧化氢-0.02mol/L硝酸，pH值2.0和3.2mol/L乙酸铵的20%硝酸溶液（V/V）	85±2℃，将Ⅲ的残渣用过氧化氢液搅动3h；冷却后用乙酸铵液搅拌30min，离心分离，操作同Ⅰ	与有机质的结合态	多为有机螯合物
Ⅴ	氢氟酸高氯酸	Ⅳ的残渣用混合酸提取液消化	残渣，结晶态	包括被吸留在残渣晶格中的成分

表 15　可溶态次级形态分析程序

程序	操作步骤	测得结果	形　态
Ⅰ	在0.016mol/L乙酸盐缓冲液（pH值4.8）中用ASV法直接测定	ASV活性金属总量，L_{M_1}	L_{M_1}—（游离金属）M+（活性有机络合物）ML_1+（活性无机络合物）MA_1+［（活性稳态有机络合物）+（活性吸附有机物）］ML_2+［（活性稳态无机络合物）+（活性吸附无机物）］MA_2
	用0.16mol/L硝酸酸化，高氯酸-硝酸冒烟后测定	金属总量，T_{M_1}	$T_{M_1}-L_{M_1}$=非活态总量
Ⅱ	取100mL样液，加0.05ml 30%过氧化氢，用550W紫外灯照6h，按步骤Ⅰ测ASV活性金属和金属总量	去除有机物后的活性金属总量L_{M_2}和金属总量T_{M_2}	$T_{M_2}-L_{M_1}$=非活性无机态总量=（非活性无机络合态）MA_3+（非活性无机吸附态）MA_4 $L_{M_2}-L_{M_1}$=非活性有机态总量=（非活性有机络合态）ML_3+（非活性有机吸附态）ML_4
Ⅲ	样液通过φ0.8×10cm Chelex-100型树脂柱，按步骤Ⅰ测定穿过液中的ASV活性金属和金属总量	穿过液中的ASV活性金属量L_{M_3}和稳态金属总量T_{M_3}	$T_{M_3}-L_{M_3}$=稳态非活性有机物+稳态非活性无机物 L_{M_3}—稳态活性物=ML_2+MA_2
Ⅳ	用Ⅱ的照射液按步骤Ⅲ处理	去除有机物后穿透液中的ASV活性金属量L_{M_4}和稳态金属总量T_{M_4}	$L_{M_3}-L_{M_4}$=稳态活性有机物 L_{M_4}—稳态活性无机物 $T_{M_4}-L_{M_4}$=稳态非活性无机物

(3) 更高层次形态分析　旨在就具体样品和特定成分在分子水平上研究其形态，是初级和次级形态分析的深入。已对天然水中的铝[78]在阳离子交换树脂分离后，通过热力学平衡计算，确定了水合铝离子、氟铝络合态、硫酸铝和单体羟基铝络合态等各种存在形式；在不同前处理（水解、加热煮解）条件下，用分光光度法确定了水样中的磷酸根和聚合磷酸根含量[74]；利用2,3-二氨基萘试剂对Se(Ⅳ)的选择性反应，与阴离子交换树脂分离及盐酸还原结合，确定了环境水体中硒的不同氧化态及离子态和非离子态[75,76]。砷、汞、铅的无机态和不同有机态的区分是痕量与残留物形态分析中的重要课题；利用在不同介质中还原、冷冻挥发、气相色谱法测定，可确定不同价态的砷[77]和不同的烷基胂[59]化合物；采用不同还原剂、控制适宜挥发温度、原子吸收法测定，可区分不同形式的无机汞卤络合物和烷基及苯基汞化合物[78]；已用气相色谱法与原子吸收光谱法联用，鉴别了四烷基铅及其降解产物三烷基铅和二烷基铅[79]。

价态分析[59]是在分子水平上进行形态分析的重要内容，周期表中呈零价以外不同价态的元素共39个，在痕量与残留物分析中有实际意义的近20种。已对砷、铬、铁、硒、碲的价态分析方法[80]作过验证。确定氧化态无固定程式，系根据其反应性能、类型及生成物化学组成的不同，用多种方法结合进行，必须从溶样这一步开始注意。

2.4.3. 特定要求的形态分析

这类方法涉及干法、物相分析和生物原态分析等，是形态分析技术中较重要的内容。

(1) 干法 一般固体样品中痕量成分的化学形态用干法确定最好，如大气飘尘、颗粒物、废渣和催化剂中的特定组分的形态分析，多从干法着眼，因为湿式溶样过程中化学变化复杂，必然影响价态或改变原来的化学形式。常用的干法有X射线粉末衍射法（XRD，用于鉴别晶形）、电子显微及微探针技术（研究颗粒及样品微区的化学组成）以及某些光谱技术如光电子光谱（ESCA）、激光激发拉曼光谱（LERS）和X射线吸收光谱（XRAS）等。

(2) 物相分析 常用于金属腐蚀产物、氧化膜、锈层等的痕量成分分析[81]。除干法外，常用的湿法是使各种氧化物或盐选择性地溶解在适当的溶剂系列液中，而留下的金属基体实际上不变。例如用甲醇（65℃加热）可溶解多种硫酸盐、铜和锌的氯化物，氨基乙酸（30%，90℃）主要溶解二价金属氧化物，氯化铵（10%，常温）溶解一些易成氨络合物的金属盐和氧化物。这类系列溶剂一般适用于处理厚度在0.05μm以上的膜层。

(3) 生物体液原态分析 主要用于痕量成分的毒理或病理研究[82,83]。其特点是直接在体内或对取出的体液如唾液、尿、血等保持原态，即不经过复杂前处理进行有关成分的测定。如细胞液中Ca^{2+}活度系用微电极法直接进行体内测定。又如将某种药物用^{99m}Tc或^{186}Re标记后（如标记的有机磷络合物）注射入动物体内，考察其吸收、分布或代谢情况时，系将体液样直接进行HPLC分析，测出原药物存在形式的变化。这类课题属于高层次形态分析。

此外还报道过确立水体中离子形式的"穿透曲线"方法[62]，将试样分别多次进行阳、阴离子交换树脂分离后测定。如痕量成分在溶液中以一种形式存在，则根据试液通过简单的阳、阴离子树脂并联交换后进行分析的"一级穿透曲线"就可确定；如该成分在溶液中同时以多种形式存在，则可用前次交换后的流出液再行并联交换的"多级穿透曲线"确定其性质。

2.5. 质量保证

由于痕量与残留物分析具有数据量大和社会联系面广的特点，为了保证结果的可比性，要求进行分析过程的质量控制[8]。通常分内部质控和外部质控两种。前者包括空白试验、校正曲线核查、仪器设备定期校准、平行样分析、加标样分析、密码样品分析等，是操作者和实验室自我质控的常规程序；后者则指由常规监测之外的有经验的人员执行的对数据质量进行独立评价。当干扰较复杂时，尽管采取了一般的质控措施，仍然难以确保结果的准确性，就需要进行对照分析[84]。对照分析包括两方面：对于一定试样，将实际样品与标准物质在同样条件下进行分析测试，如果测定值与标准物质的保证值一致，则认为该测试的总体干扰已消除，所得结果可靠；也可用标准方法进行测定，将所得结果与原值比较，如果彼此相符，则认为测定值亦准确。因此痕量与残留物分析的质量保证的大部分工作集中在有关标准物质的选用或制备以及分析方法的标准化和验证。

2.5.1. 标准物质

痕量与残留物分析的标准物质除具有一般标准物质的通性和规格如良好的均匀性、稳定性、典型性和权威性等外[85]，还在选用和合成基体方面有其特点。

(1) 标准物质的选用 在痕量与残留物分析中由于待测成分浓度低，基体干扰是其主要误差源，所以在选用标准物质时，首先要考虑其基体组成和理化性质与实际试样尽可能接近，从而使基体干扰引入的误差减至最小。在使用标准物质校核某一结果前，务必先使测定系统处于良好工作状态，否则实验条件失控，结果必然偏离正确值，无法确认校核结论。标准物质中有关成分的浓度范围应与测定方法适应，以避免稀释误差。由于标样制备时特别重视混匀和辐射灭菌以及分装[27]，尤应防止目标痕量成分玷污，因此在使用标样时不应与未杀菌的器具如钢刀、饶勺接触，转移试样时宜将其在洁净室中直接敲震入称量瓶备用，而原装标样应予迅速密封保存以防变化。

(2) 人工合成基体 为保证标准物质使用得当，最好先用合成试样考察操作者和分析系统是否处于良好工作状态。这种合成样品又称人工合成基体或模拟试样，可自行制备，是专为抵消基体效应特制的其基体组成与分析试样相近而不含待测痕量成分的实物。

合成试样的应用范围比标样广，制备较易。首先要设计好基体组成，使之具有某类或某几类样品的典型化学特征。因为合成基体的目的在于考察基体效应，所以试样中通常不宜含有次要成分。它们的影响，可在临用前加入适量的这些成分来体现，从而能使该基体适应多种痕量成分测定的需要。其次组成基体的有关化合物应尽可能纯，化学计量组成必须确定（如结晶水的稳定程度，潮解、风化均应考虑）。此外，各组分间不得相互作用如产生沉淀，使价态改变等。还应保证试样充分稳定，便于长时间保存。制备及加入次要成分时要注意混匀，并作均匀度检查，检测成分结果的标准偏差应足够小。当待测的痕量成分加入时，单次稀释不宜超过200倍，最好多次逐步稀释。由于固态样品的均匀程度与颗粒尺寸有直接关系，合成基体只能在颗粒水平而不能在分子水平上均匀，所以除着力磨细外，分析时取用试样量不可太少。

2.5.2. 标准方法

痕量与残留物分析中，标准方法是用来保证结果的平行性、重复性、再现性和准确性的重要手段[85]。通常标准方法都是久已应用的成熟分析方法，并按其认可单位的权威性级别分为绝对方法、推荐方法和参考方法。由于痕量成分有时浓度甚低，而已有方法特别是像标准方法这样成熟的方法灵敏度不够，难以直接应用，它们主要用于对新方法或实际中正使用的方法的可靠性作出评估。这种作用仍然是不可替代的。

痕量与残留物分析常要求对工作环境、设备及操作者引入的误差加以估价，主要办法是在该实验条件下用标准方法分析标样或成分量已确定的试样，其结果还可用来评价实验室一定的工作质量和水平。

痕量与残留物分析中最常用的标准方法为同位素稀释火花源质谱法、原子吸收法和仪器中子活化法。它们都具有很高的灵敏度。其中同位素稀释质谱法是绝对分析方法，即该法的所有参数与测量的基准单位有直接关系。此外分光光度法也常用作10^{-4}%量级的痕量分析标准方法。

3. 应　用

痕量与残留物分析涉及的样品种类繁多，这里试就冶金和化工制品、岩石矿物和土壤、生物和医药物料以及环境样品分别讨论。

3.1. 冶金和化工制品[86,87]

这类试样主要指人工制成的金属、合金、石油制品、各种无机及有机化工原材料及制剂。由于基体较单纯，样品处理较简便，但有关痕量成分的测定涉及无机物和有机物的范围甚广。

3.1.1. 无机物

基体为各种金属及其化合物，通常用合适的酸即可溶样。这类样品的特点是主成分含量高（一般在95%以上），比待测痕量成分含量超出好几个数量级，故基体效应不可忽视。由于这类基体难以用简单的蒸发法消除和分离，因而每份试样不可称取过多（约为0.1～0.5g），对检测方法的灵敏度和选择性的要求较分析别种试样时高。如果无法在溶样时除去基体（如用氢氟酸去硅、甲醇去硼等），则多用提取痕量成分而不是移去主体成分的办法使二者分离，否则易使待测成分损失。

这类试样系人工生产物，其共存成分也就是对特定待测成分的干扰，与其生产和制备历史及过程有关。主要干扰是未完全反应的原材料和残留的未分离尽的反应副产物及副反应产物，也有反应中由设备及环境引入的杂质等。这些干扰成分的性质与待测成分相近，通常难以消除，故最好用同时测定技术分析。对于超纯物质，应在相当级别的洁净工作间操作，所用的试剂纯度也相应提高。

3.1.2. 有机物

这类试样主要指用石油和煤作原料的有机化工制品如塑料、油漆等，其基体大都易挥发、燃烧，易于除去。所含的辅助成分有各种添加剂、填料、着色剂，杂质则有原盐、胶体和无机颗粒物，它们都可能构成分析的干扰。当测定其中的有机痕量成分时，通常先用合适的溶剂将待测组分提取，再用气相色谱法或液相色谱法同时分离和测定；测定其中的无机痕量成分，则多在低温挥发除去基体，然后灰化，再用酸溶解残渣，用原子吸收或其它元素测定技术进行分析。

有机物试样组成复杂、异构体多、性质相近，其关键物种常常含量极低，但作用甚大，不少课题是痕量与残留物分析的前沿工作。

3.2. 岩石、矿物和土壤

这类试样的基体大多为硅酸盐，其痕量与残留物分析的样品处理按久已习用的常量法[88]和按不同要求提出的选择性提取法[72]进行。

3.2.1. 岩石和矿物

基体为二氧化硅及各种金属或非金属的氧化物、硫化物等，组成极复杂，痕量测试成分几乎遍及周期表上除惰性气体以外的各种元素及其有关化学形态（有时氧亦是待测试成分）。这类试样均为固体，分析成功的关键首先在于合适的试样制备，其研磨特别容易招致玷污和损失，成为痕量分析的重要误差源。为此，需在工作条件上采取某些必要措施，例如在非氧化性介质（惰性气氛、非水溶剂）中操作，建立无尘工作间，选用高硬度的回避材料（如测金属时不得用钢制磨具）制作的研磨器或用超声波粉碎等。

基体中的某些成分可通过加氢氟酸、盐酸等挥发（如生成SiF_4、CO_2、H_2S）除去，但更多的试样不直接溶于酸，湿式分析中常用熔融法分解，因而盐效应引起的干扰较严重。其消除方法应与待测成分性质和测试方法结合考虑，通常用离子交换法可以除去大部分盐。由于基体不单一，以常量并存的成分很多，例如一般硅酸盐中含量超过1%的组分在10种以上，增加了它们对痕量组分测定的干扰。如月球岩石样品分析[89]的干扰消除中，连续的系统的沉淀分离仍占重要地位。

除常量法分解样品外，也有用微量法的。如在石英管中用氢氟酸处理微量样品[90]，对测定痕量组分有参考价值，除可用于分析金属成分外，还可在溶样的同时吸收释出的非金属如磷、砷、硒的气体组分然后测定。用石英管虽然透明便于观察，但氢氟酸的处理操作，以小型铂

皿特别是塑料皿进行更合适。

3.2.2. 土 壤

土壤中痕量成分特别是残留物分析是农业、环境、地方病研究的重要内容。由于要求不同，各成分的测定方法随试样处理而异，主要办法是在不同的条件下进行提取。

(1) 特定成分提取[89] 土壤中的痕量与残留物分析的特定成分可包括有机物（如可溶性腐殖酸、农药残留及其降解产物）和无机微量元素。用有机溶剂如烃主要提取农药残留物（有机氯如DDT、六六六，有机磷如乐果、久效磷等），其中以有机氯最稳定，残留时间长，是残留物分析的重要项目。此外，土壤中的有机物还有碳水化合物、蛋白质、脂肪、蜡和树脂以及腐殖酸和腐殖质，它们可部分溶于水；其中腐殖酸和腐殖质是评价土壤营养能力的重要项目，前者易溶于碱，后者则常成各种金属（主要是Co、Cu、Fe、Mn和Ni）络合物存在，可用EDTA类螯合剂溶液提取（pH值4.8的0.05mol/L EDTA液较常用）。

痕量金属元素中锰、铅、镉、铜和锌的提取研究较多，其提取情况还与该土壤种植的作物品种有关。例如植物体吸收的锰与土壤所含锰之间的相关性，对麦苗而言，用水提取或乙酸铵溶液提取结果都好；但对大豆，则只有用pH值4.8的水提取结果好。土壤中的铅用草酸铵的酸性溶液的提取值与所生长的麦苗中的铅浓度相关性很好。镉则以1mol/L硝酸铵溶液提取效果最佳（以萝卜秧为试验植物体）。铜的提取结果与铅相仿。锌的提取液如0.1mol/L盐酸、1mol/L乙酸、双硫腙的三氯甲烷溶液及pH值4.8的2mol/L氯化镁溶液，对粮食类作物土壤均可。

(2) 选择性提取[88] 土壤中特定的痕量与残留物的选择性提取，是指用特定的试液提取某一些成分，从而可得出这些成分在土壤中的键合方式的信息。除用有机溶剂提取有机残留物外，还可用碱性、酸性、氧化性、还原性及络合性试剂提取，必要时也用熔剂熔融，以主要测定痕量无机成分。例如用5%碳酸钠溶液室温下处理，主要含氧化铝和氧化硅的无定形水合氧化物胶体将易于溶解；0.5mol/L盐酸可提出土壤表层弱吸附的痕量金属，而25%乙酸则提取和某些无机阴离子或碳酸根结合的铜；3%过氧化氢可提取和有机物结合的金属成分；还原剂如1mol/L羟胺能将铁、锰还原到低价，可促进非晶态无机物溶解，草酸铵与草酸的混合液、连二亚硫酸钠溶液也有类似作用；1%氟化钠或pH值7.0的0.1 mol/L焦磷酸钠溶液可使无定形铝、铁、锰的水合胶态物溶解，而不破坏土壤的晶格；各种中性盐都是强电解质，如1mol/L的硝酸铵、乙酸钠、氯化镁等溶液可促进其它痕量阳离子（如铜、铅、镉离子）从较活泼的离子交换部位和弱键合部位取代出来；为了得到痕量金属成分的总量，宜用偏硼酸锂熔融或氢氟酸分解。

(3) 连续提取[89] 在地球化学和环境研究中常需了解痕量成分异常值和背景值的差异原因、元素迁移动向、区分表面吸附物和晶格组分，这就要取同一份土壤试样用各种试剂作连续处理。通常的提取顺序为：中性电解质溶液（提取表层可交换的金属离子）、络合剂溶液（提取与有机物键合的成分）、弱酸性缓冲液（溶解表面上吸附的金属组分）、强酸溶液或碱性熔剂熔融（确定有关成分的总量或晶格成分）。实际应用的连续提取操作随试样种类及分析要求而异。例如研究土壤中痕量铜的分布时，先将试样用0.05mol/L氯化钙溶液处理，释出土壤团粒表层可交换的铜，约占铜总量的1～2%；再用1mol/L焦磷酸钠提取，可得30%；然后用pH值3.25的草酸铵溶液在紫外光照下处理残留部分，可释出15%；最后将残渣灼烧，除去有机物，取出一部分溶于氢氟酸或用碳酸钠熔融，则可测得保留在样品晶格上的铜，通常这一部分占总量的50%以上。

3.3. 生物和医药物料

这类样品的主成分是不易分解的大分子有机物如纤维素、蛋白质和脂肪等，包括生物体液和许多固态生物材料[91]。这里论及的痕量与残留物有关成分的分析方法[92]，包括试样处理及干扰消除步骤，也适合某些天然及人工的有机物料样品。

3.3.1. 体液及浆汁[93～96]

这类试样包括尿、血、乳、胃液及果汁、菜汁等，基体是水，其待测痕量成分常存在于机体的细胞和各种胶态物中，除测定某些无机成分外，不宜直接用化学法处理试样，而多用离心法使细胞体和悬浮液分离。操作上有许多新特点，例如为防止由于渗透压失去平衡而使细胞破裂，引起血红细胞及白细胞液中有关成分干扰，所用的离心管、乳头滴管及一切接触血液样品的仪器宜先洗净后用生理盐水（0.9%的氯化钠水溶液）洗涤或者全部烘干。蛋白质是这类样品的重要成分，也是测定痕量组分的普遍干扰物，消除办法有：加入氢氧化铝悬浮液凝聚；用三氯乙酸或稀高氯酸浆沉；渗析使之与水相分离；用适当的稀释剂使不凝结。样品中还可能存在的纤维素、各种糖类、代谢物的干扰，要针对不同情况消除，必要时宜将试样全分解。

(1) 尿[93,94] 这是医学研究中一类重要试样，其成分随采集时间而异，因而应有不同要求。对一般动物（鼠、狗），宜每小时收集一次，对人则需收集24h排出的全部样品。保存时常加入的防腐剂有亚硫酸钠（25g/L）、EDTA（5g/L）及盐酸（0.24mol/L），并使其为pH值2.3；然后在－20℃冰冻贮存；分析前在水浴中融化，用0.45μm膜过滤，取滤液作后续处理。

有的项目如放射性强度、酸度、相对密度可直接取

尿样测定，无须预处理。测有机痕量物如兴奋剂（挥发性生物碱、咖啡因、留体及利尿剂）时[96]，需用有机溶剂提取；对一些难挥发的生物碱或对某种成分进行确证时，还需经水解、衍生化，然后方能用气相色谱、高效液相色谱或色质联用技术进行检测。有时处理步骤还要复杂些，如用高效液相色谱法测尿中的甲酚时[98]，则取尿样加浓盐酸，热至100℃以使样品充分水解，然后用异丙醚萃取，将有机相加入适量氢氧化钠液，并在氮气流中蒸干，将残渣溶于水后取适量注射入柱。

测定尿中的痕量无机成分时，有的（如原子吸收法）可在超声混匀后直接进样；有的则需完全消解，如用分光光度法测定尿中的痕量铊、砷时，均需用硝酸-硫酸混合酸使尿样充分消化，再经共沉淀或氧化物发生法分离去干扰。

（2）血[94]　血样通常包括血清和血球两部分，采样时应特别注意防止血溶现象，即应避免血球破裂致血红蛋白进入血清，从而两者混杂。从抽血这一步起，在拔出针头、推动活塞、用离心管集样时均应轻动，针筒及离心管应干净并无水、醇及洗涤剂粘附。血样在离心分层后，应迅速将血清和血球分开，两者均可在－20℃下冷冻，贮存6个月不降解。但血样的稳定性仍是一大问题。由于血清的缓冲能力有限，暴露于空气中后，二氧化碳很快逸失，pH值也随之变化，同时血液也会凝固。如不立即分析，则有必要加抗凝剂以延长红细胞的活性期。主要保存液为柠檬酸盐-葡萄糖混合液[略写为ACD，每100ml含柠檬酸钠（$Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$）1.33g，柠檬酸（$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$）0.47g及葡萄糖3.0g]。

血中各种痕量成分的提取方法随有关成分的性质及测定方法而异。例如欲测血清中的痕量有机酸或残留物时，系取血样加pH值6.4的磷酸盐缓冲液及三氯甲烷萃取，后在氮气流中蒸发提取了痕量待测成分的有机相至干，用流动相稀释至适当体积后以高效液相色谱法测定。当用离子交换色谱法测定血样中的硝酸根和亚硝酸根时，则只需用乙腈使蛋白质沉淀即可取离心后的上层清液进样。欲测痕量无机成分如微量金属元素，一般需用干灰化法或湿法消解，制得合乎测定要求的溶液，由于基体大部分可挥发或分解，因而干扰较少。

（3）奶[95,97]　牛奶或其它奶类、乳制品常呈乳浊状，难以用离心法得到清液。通常加入氢氧化铝悬浮液使蛋白质和其它胶粒聚沉，然后分离得到清液以测定其中的无机痕量成分。某些有机成分则可用键合相提取柱吸附富集而后洗脱再测定。例如牛奶样品中的有机和非离子型成分可用C_{18}键合相柱处理。其操作颇有启发性：将柱先用乙腈继而用水洗净，后通过奶样品液，然后依次用水、10%碱性乙腈液（氨-乙腈-水按体积比1:10:90混匀）、10%酸性乙腈液（乙酸-乙腈-水按体积比1:10:90混匀）及水洗涤，弃去洗液，使空气抽过此柱，最后用乙腈洗脱吸附的有机成分，按不同方法测定之。

（4）浆汁及其它体液[92]　水果、蔬菜湿样中的痕量与残留物测定，通常都是取10～50g试样捣碎后，置于压榨器中挤出浆汁，用双层滤纸过滤后取滤液作为试样液进行后续处理。某些茶、中草药、花草，则是按传统的或特定的要求加适量水煎煮取汁后过滤再测定。

其它体液如胃液、唾液、胆汁、汗液、泪液和肠液等，一般是直接过滤取滤液作为试样进行测定。

这类试样有时为了脱色或除去悬浮物如纤维素、蛋白质等，常加入活性炭、滤纸浆或中性的氢氧化铝胶体物再过滤，必要时滤前需煮沸。痕量有机物及无机物的测定方法同其它液态样品；如欲测定全量或固态及干样中的总量，则须用干灰化法或湿消解法使试样完全分解。

3.3.2.　固态生物材料[94,95]

这类试样包括动物的皮、毛、甲、肌肉及组织，植物如农作物的果实、叶、枝、干和根，硬化石燃料如煤、炭及油渣，医院及有机化工厂的废弃物和某些生活垃圾等，其成分和干扰均复杂。

（1）组织[97]　通指动物的各种器官如脑、心、胃、肝、肺和肾等，是一大类重要固态生物材料。它们采集后，应立即用蒸馏水冲洗，然后用滤纸吸干，用一片已知重量的铝箔包好称重，贮存于液氮中，临用前取适量研磨，再用合适试剂提取。

提取用的试剂随待测成分而异。如测定猪肉中的残留氯霉素时，用乙酸乙酯与已烷的混合液超声提取，离心后移取提取液通过硅胶柱使痕量待测有机成分富集。乙酸乙酯是各种组织中痕量有机成分的良好提取剂，其提取的常规操作是将粉碎的样品用试剂在离心管中搅拌数分钟使之充分混合，离心分离后收集提取清液作后续处理。如要移去脂肪，则需将该提取液在室温下通氮气流蒸发后，残渣用乙腈溶解，加已烷振荡，离心分离，弃去已烷层使脂肪除去；然后再在氮气流下蒸干乙腈，将残渣溶于甲醇-水（1:3）混合液中，即得良好待测试液。

如要测定组织中的痕量无机成分，则试样处理较复杂。欲测定所含游离阴离子（如硝酸根、氯离子、氟离子等），将样品研碎后，用水于一定温度下（必要时煮沸）浸渍适当时间，取浆状物加中性氢氧化铝悬浮液凝聚过滤后，用离子色谱法或离子选择性电极法测定。如欲测定其中的痕量金属成分，则可用络合性提取剂；如测定鼠组织中的标记99m-Tc络合物药剂的分布时，宜用EDTA与三偏磷酸钠的混合液提取[98]，用水、乙腈、甲醇皆不合适。如测痕量金属总量，需将试样用干灰化法分解或硝酸-硫酸消化。

分析这类试样的困难之一在于采样时的刀具可能引起玷污。通常应使刀具材料与待测痕量成分回避：测金属成分时，宜用陶瓷刀具切割；而测铝、硅等成分时，则

用纯钛制刀合适。

(2) 其它生物材料 这类试样基体除大量有机物外，还有相当大量的无机物(灰分)，而且有机成分较其它试样复杂、更难分解。如沥青、毛发、皮肤、甲壳等均较稳定，其中的无机痕量成分均与各种有机成分牢固结合，不能用简单的溶剂浸渍提取。由于干扰严重，常规痕量分析中多用燃烧法或干灰法除去有机物基体，但这样不少无机痕量成分如头发和皮革中与蛋白质结合的铬、铜有相当部分挥发损失。所以这类试样中痕量与残留物分析的困难首先来自溶样。

生物材料试样的清洗、保存也是很大难点。例如发砷的测定结果多受质疑[91]，特别是对于砷的职业接触人员更加如此。由于未找到合适的发样清洗方法，无法区分外界环境沉积成分与机体的新陈代谢产物。铬的分析也存在类似问题[91]，大多数生物试样铬含量很低，要求方法的灵敏度高，而采样、溶样、测定的各环节都存在很多误差源，有时同一样品，不仅不同实验室之间结果出入很大，就是同一实验室的不同人次，铬含量测定数值可从10^{-7}%到10^{-5}%，差异达几百倍。

3.4. 环境试样[22,23,25]

环境试样通指气、水及渣样(生物物料样品的分析已如前述)，但实际上人类生存环境中的任何物料包括天体及人体的某一部分都可作为痕量与残留物分析的研究对象，除前面各节述及的有关内容外，环境试样的痕量分析还有一些特点。

3.4.1. 大 气[99,100]

痕量与残留物分析的气体试样包括大气、废气和天然气等自然气态物以及各种人工精制气如纯氮、纯氩等，通常以大气为代表。其痕量待测成分常用吸收法富集和固定，测定项目又可细分为气态污染成分、颗粒物和酸雨等。

(1) 痕量成分的吸收[100] 可以用液体试剂如水、酸或碱溶液，氧化剂如过氧化氢或碘溶液以及固态吸收剂如涂布不同试剂的膜、滤纸、脱脂棉，或经化学改性的各种纤维、高聚物粉末等通过合适的化学反应将所需的待测成分固定。办法是把装有10～15ml吸收液或适当形式固体吸收剂的玻璃收集器的一端和采样泵连接，使大气样以1.0L/min的速率通过该装置，至待测痕量成分的量满足精确检测要求为止。然后将吸收剂进行后续处理。

根据待测成分的性质选择吸收剂。水通常用来吸收大气中的酸(如二氧化硫、三氧化硫、氮氧化合物)，碱(如氨)，盐(主要存在于海洋上空)等；酸溶液主要吸收氨等碱性物；碱溶液用得较多，除可吸收各种酸性成分外，还可吸收某些毒物(如用0.01mol/L氢氧化钠水溶液吸收路易氏毒气、氯气)；过氧化氢溶液用以吸收二氧化硫、硫化氢。为了保证吸收充分，一般要串联两个以上吸收管，分别检测其中的待测成分。通常第一个管的吸收已相当完全，必要时可用标准物核验。

固体吸收剂比液体吸收法用得广泛。滤纸或滤膜平铺在金属网面上再用环固定；棉或纤维以及其它粉状吸收剂作的吸收床都是装于内径0.6cm、外径0.8cm、长10～15cm的玻璃管中，两端用硅烷化的玻璃毛塞住。滤纸或滤膜常用来收集大气飘尘及颗粒物，为了固定某种成分(如二氧化硫、氮氧化合物)，纸或膜先用试剂如碱液浸泡，然后阴干；棉或粉剂可将基质引入各种螯合基团如巯基或氨羧酸基以改性(如巯基棉[101]或Chelex-100型螯合树脂)，也可经合适试剂如乙酸铅处理，用于吸收痕量金属或硫化氢。

(2) 特定痕量成分的测定

a. 气态污染物。主要有以气态存在的硫化合物、氮化合物、卤化合物以及氧化剂和气态的金属化合物。硫化合物[102]主要指二氧化硫、三氧化硫、气态的亚硫酸、硫酸和其它有机气态硫化合物如硫醇、硫醚等，其中以二氧化硫为重点。通常将空气鼓泡通过pH值4.5的过氧化氢溶液、0.5mol/L氢氧化钾配成的10%甘油水溶液或四氯汞试纸，收集效率高，可用比色法或离子色谱法测定。用气相色谱柱配上火焰光度检测器，可分离并测定硫化氢、甲硫醇和二甲硫醚；用经丙酮洗涤过并专门处理的聚四氟乙烯柱，可检出10^{-9}g级。

氮化合物[102,103]主要指氮氧化合物(氧化亚氮、一氧化氮、二氧化氮)、气态的亚硝酸和硝酸、氨及其它有机胺化合物。分析的困难在于样品的吸收和转化效率。通常用0.1mol/L氢氧化钠溶液吸收，但二氧化氮的转化不定量，并且臭氧干扰。气态亚硝酸和硝酸的测定，则受颗粒物中硝酸铵与气态氨、亚硝酸及硝酸平衡的影响。大气中氨的测定受铵离子、固态颗粒物上吸附的氨的干扰。这些干扰都很难消除，除改进吸附剂外，还要借助于有关成分的同时测定。

氧化剂[99]除气态三氧化硫、二氧化氮、硝酸、硫酸外，还有臭氧和过氧化氢，通常用碘化钾溶液吸收。但其它氧化剂特别是硝酸过氧乙酰干扰。

碳的化合物[100]包括一氧化碳及气态的有机化合物如烃、卤化物、酚及废气中的沥青烟等。除烃和卤烃常用气相色谱法及色质联用技术直接测定外，吸收固定仍不可少。如多氯联苯用涂有硅油的玻璃衬管采样，继而用环已烷洗出；一氧化碳用对-磺胺苯甲酸银的碱性溶液固定；酚、醛、酮等用水或1%亚硫酸钠溶液吸收等。

大气和废气中的金属气态物和其它无机气态物尚多[104]，汞、烷基铅、氯化氢、氰化氢均常见，分析的困难在于它们均以气态和颗粒吸附物两种形式共存，不易区分。对汞研究较多，其同系列化合物通过不同物种的选择性吸收[104,105]，可以分别测定。

b. 颗粒物和烟尘[106]。这类试样几乎包含了大气中的全部痕量元素和痕量有机及其它无机成分，测定方法虽多，但受干扰严重，难以得到可靠结果。主要问题有采样时滤膜表面作用和大气化学反应等。例如二氧化硫与玻璃纤维一经接触即转化为硫酸根，气溶胶中的强酸如硝酸、硫酸受膜表面的碱金属作用，活性大增，发生复杂转换；颗粒物被膜吸附后，氧化剂和还原剂之间反应加剧。克服办法是改善采样条件，加强滤前处理和对颗粒物上的有关成分进行选择性抽提。例如用聚酯纤维及滤纸，对城市空气中的黑烟，采样效率低至15%，而用中性的石英纤维膜或聚四氟乙烯膜，在孔径为0.03μm时滤效可达99%；为了抑制大气化学反应的影响，使用了一种氨去垢器[108]，可消除氨测定时铵离子的干扰；用苯甲醛提取硫酸，异丙醇提取硫酸氢铵，然后用水提取硫酸铵，这种方式可防止单用水提取时各物种之间的相互作用。

c. 酸雨和酸雾[107]。酸雨指pH<5.6的降水、雨云、雪及雾等，酸雾则按主成分的不同分硫酸雾、硝酸雾、铬酸雾或其它如有机酸雾等，均为存在于野外大气或城市小区域和车间局部地段上空中的水汽凝聚物。酸雨的基体为水，但所含的痕量组分易在贮存中变化，故应尽快或在现场测试；而各种酸雾的滴珠很小，比表面大，化学性活泼，宜用合适的试剂吸收使成惰性物固定，如硫酸雾可用有机碱吸收。

还有一类酸尘，即车间或交通要道以及烟囱周围排出的粉尘，它们由于吸附了多量酸性物质，环境污染作用与酸雨及酸雾相似。这是一类不稳定的固态物，不宜用碱性溶液吸收，通常用水或醇处理较好。

3.4.2. 水[107,108]

这是一类以水为基体的环境试样，包括各种地表水、废水和工业生产过程中的溶液（如电镀液、照相有关溶液），其痕量与残留物分析的研究较成熟[5]。关键仍在于各类废水试样的采集、贮存及干扰的消除，也应考虑不同水样和不同测定项目的特殊要求。

(1) 一般水样　泛指通常的雨水、地表水及饮用水等，其特点是清洁、透明、无色，基本无固体或浑浊物，有机污物少，基体单一且易蒸发除去。这类水样经澄清、过滤等简单处理，即可直接检测，无机痕量金属成分主要用原子吸收法测定，阴离子及无机非金属成分多用离子色谱法检出。有机痕量成分中低分子量的极性物如胺、酚、醛等，须蒸馏或萃取分离；高分子量的残留物如多氯联苯、多环芳烃、有机磷等，由于含量极低，须用高灵敏方法如荧光法、色质联用技术等测定。

(2) 特定要求的水样　如要研究水样中痕量成分的形态，试样收集后要尽快过滤，且不要酸化。淡水或某些河口水样，泥沙较多，悬浮物吸附的金属多，必须过滤方能确定水体中各种成分的形态。此时滤膜的规格及处理很重要。通常用孔径0.45μm的聚碳酸酯膜，以垂熔玻璃或不锈钢网架支持，抽吸过滤。这种膜易洗涤、去污好、滤速快，已可满足一般水样处理。在严密的研究中，应分别测出滤液和滤出的颗粒物中的有关痕量成分。为了保持痕量成分的稳定，滤液要适当酸化或加碱。对一般金属成分，调至pH值1.0；对非金属如硫离子及氰根，则应至pH值12以上。颗粒物应阴干，尽量避免光照、烘烤，所用磨具的材料应仔细选择。

(3) 污水和废水　这类试样有的悬浮物多，有的色深味重，通常有机污染物大增，处理较复杂。水体中的悬浮物对各种可溶痕量成分的测定均构成干扰。选矿、冶金业的废水多含无机颗粒物，造纸、制革业的废水悬浮物以有机渣为主，印染、纺织业的废水大多有色，并含各色胶体（色淀），焦化厂或其它化工行业的废水以及生活污水味杂渣多。它们在测定前均须过滤，除去悬浮物；其色常需用活性炭、白土等脱除。

悬浮物多的水样，抽吸滤速一般很慢，增加了过滤过程中再污染的可能性，特别是压力大时，植物及浮游生物细胞可能破裂，使这些细胞中原来富集的重金属、有机营养物流失。为此，须分级过滤，例如先用一般网布滤去尺寸大的渣粒，用离心法分离沉降物，再用0.45μm膜抽滤，使颗粒物与可溶态分开，然后用合适方法处理并测定上述渣、沉降物、颗粒物和滤液中的痕量成分。这些痕量成分还可用专门的滤纸富集[109]。

各类废水样在分出悬浮物后，还要进行针对性处理。一般说无机化工行业的废水如电镀废水的试样在过滤后，可直接检测有关痕量成分；而各种有机化工如农药行业的废水，则宜先提取有机物。分离有机物的办法主要有[110]：用非极性溶剂如1，1，2-三氯-1，2，2-三氟乙烷（缩写为Freon 113®）提取油，用含液体胺阴离子交换树脂的煤油溶液萃取磺酸盐（阴离子洗涤剂），二氯甲烷在不同介质中萃取多种有机物（在碱性溶液中可萃取46种烃；酸性时，11种酚），已烷及二氯甲烷混合液可提取出26种农药，溴氯甲烷萃取可挥发有机物。然后用色谱法测定各提取液中的痕量有机成分，用原子吸收法等测定水溶液中的痕量金属成分。

3.4.3. 废　渣[111,112]

废渣是一大类固体环境污染物的总称，其成分随行业、工艺过程、渣的形成方式和存放历史而异。按其产生及来源主要可分为工业废渣、农业废渣和垃圾3类，从组成上则宜分为合金渣、氧化物和硅酸盐渣及有机物渣。痕量和残留物分析要求着眼于渣的化学组成并结合来源进行研究。

(1) 合金渣　基体为各类金属如铁合金渣、阳极泥、有色金属渣等，大都可溶于各种无机酸，常用以盐酸为

主成分的混合酸及磷酸和硫酸混合液处理[113]。其痕量金属成分多用发射光谱法或原子吸收法测定。

盐酸类混合酸与渣特别是铁合金渣作用快。如与氢氟酸混合用，可使硅挥发除去；加入硝酸，可使碳氧化，也有助于含贵金属的渣溶解。但如仅用硝酸，则易使很多合金钝化，并使不溶残渣难于清洗。在不宜用硝酸的情况下，过氧化氢或过硫酸铵可作氧化剂；在缺氧化剂时，盐酸可能使样品中的痕量砷、磷、硒、锑挥发损失。混合酸液中的硝酸如对后续处理有碍，可加入甲酸蒸干破坏。对电炉钢渣，通常用盐酸、硝酸和氢氟酸三者混合处理，低温蒸发后，可除去部分二氧化硅，且可使那些易于水解沉淀的成分保留于溶液中。

硫酸与磷酸混合液处理耐高温的合金钢渣比较合适，其优点是可溶解各种金属的碳化物，使二氧化硅释出（胶态硅酸很好脱水，减少对痕量成分的吸附），并使钼、钨、铌、钽、钛和锆等保存于溶液中。

(2) 氧化物渣[29,88] 主要包括硅酸盐渣在内的各种氧化物废渣，多存在于处理各种矿石及陶瓷和建筑材料工业的工艺过程中。除各种金属氧化物外，这类渣的主成分为二氧化硅。有些炉渣经高温灼烧后，形成类似于尖晶石结构的耐热物，即使加氢氟酸也不易分解；要使这类试样完全溶解，必须用硼酸和碳酸盐熔剂熔融后再用盐酸提取。二氧化硅含量较低的一般金属氧化物废渣，有时用焦硫酸钾或硫酸氢钾熔融亦很有效。通常用发射光谱法和原子吸收法测定这类试样中的痕量成分。

(3) 有机物渣 这类废渣主要有两种。一种基体为有机物，如农业、石油及有机化工业的废物，甘蔗渣、提取油后剩下的豆科植物纤维质（如豆饼、花生油饼）、废沥青、废纸浆、废塑料、垃圾等均属之。另一种是以硅酸盐或其它无机物为基体，但含大量有机物的物料，如煤矸石、富营养化的土壤、底泥等。它们的分析主要困难仍在试样处理，通常分两步进行：一步是先提取有机物，用合适的有机溶剂如已烷与二氯乙烷的混合液、苯等回流或索氏法抽提以富集，或浸渍出欲测的有机痕量成分如土壤中的农药残留、大气飘尘或垃圾中的多环芳烃等，提取物用色谱法测定；第二步是按各种无机物样品的处理方法（见3.1.1.，3.2.1.，3.2.2.）测定金属痕量成分。如欲单测无机物，则可使整份样品用干灰化法或灼烧法除去有机物后，再用酸消解法或熔融法分解残渣，按常法测定。

参考文献

[1] Morrison, G. H., "Trace Analysis: Physical Methods", p. 3, Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, Inc., New York, 1965.

[2] 慈云祥、周天泽编著，《分析化学中的配位化合物》，6页，北京大学出版社，北京，1986年。

[3] 周天泽，环境科学丛刊，8(11)，2(1985)。

[4] 庞叔薇、周天泽，痕量分析，(3～4)，21(1985)。

[5] APHA AWWA & WPCF, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 16th ed., p. 34, American Public Health Association, Washington, D. C., 1986.

[6] Minczewski, J., Chwastowska, J., Dybczyński, R., "Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis", p. 3, Halsted Press, a division of John Wiley & Sons, Inc., New York, 1982.

[7] 徐立强，微量元素，(1～2)，7(1985)。

[8] Kateman, G., Pijers, F. W., "Quality Control in Analytical Chemistry", p. 3, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1981.

[9] D. T. 伯恩斯、A. 汤森德、A. G. 卡奇波列著，吴乾文、张朝平、齐大勇、周天泽译校，《无机反应化学——系统化学分离》，3页，化学工业出版社，北京，1990年。

[10] Савин, С. Б. и др., Ж. анал. хим., 35(9), 1853(1980).

[11] 四宁柳隆夫，分析化学，12(9)，797(1984)。

[12] 牟世芬、刘开禄编著，《离子色谱》，5页，科学出版社，北京，1986年。

[13] 潘教麦、陈兴坪、严恒太、刘子阳编著，《高速分析及其自动化》，112页，华东师范大学出版社，上海，1989年。

[14] 慈云祥、周天泽，化学通报，(11)，25(1982)。

[15] 同[2]，140页。

[16] Ci, Y. X., Wang, F., *Talanta*, 37(12), 1133(1990).

[17] 同[2]，13页。

[18] 滕毓敏、许生杰，分析化学，19(5)，514(1991)。

[19] Rubinson, K. A., "Chemical Analysis", pp. 174～227, Little Brown and Company, Boston, 1987.

[20] 同[6]，p. 12.

[21] S. 卡尔弗特、H. M. 英格伦主编，刘双进、张康生、毛文永译，《大气污染控制技术手册》，下册，287页，海洋出版社，北京，1989年。

[22] 《污染源统一监测分析方法》编写组编，《污染源统一监测分析方法·废气部分》，3页，技术标准出版社，北京，1983年。

[23] 《污染源统一监测分析方法》编写组编，《污染源统一监测分析方法·废水部分》，19页，技术标准出版社，北京，1983年。

[24] 中国环境监测总站编，《环境水质监测质量保证手册》，20页，化学工业出版社，北京，1984年。

[25] 环境污染分析方法科研协作组编，《环境污染分析方法·第1卷·无机物分析》，第2版，11页，科学出版社，北京，1987年。

[26] 周天泽，分析仪器，(2)，55(1991)。

[27] 环境标准参考物质科研协作组编，《环境标准参考物质的制备、分析和定值》，6页，科学出版社，北京，1986年。

[28] Bogen, D. C., "Decomposition and Dissolution of Samples: Inorganic", in Elving, P. J., Grushka, E., Kolthoff, I. M. (eds), "Treatise on Analytical Chemistry", 2nd ed., part I,

vol. 5, pp. 2～61, John Wiley, New York, 1982.
[29] Bock, R., "A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry", p. 398, International Textbook Company, New York, 1979.
[30] Dunlop, E. C., "Decomposition and Destruction of Organic Samples", in Elving, P. J., Grushka, E., Kolthoff, I. M. (eds), "Treatise on Analytical Chemistry", 2nd ed., part I, vol. 5, p. 162, John-Wiley, New York, 1982.
[31] Bachmann, K., *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, **12**(1), 1(1981).
[32] 同[6], p. 9.
[33] Zief, M., Speights, R., "Ultrapurity", p. 424, Marcel Dekker, New York, 1972.
[34] 同[25], 247～250页。
[35] Giddings, J. C., "Separation Techniques, Principles of Chemical Separation", in Elving, P. J., Grushka, E., Kolthoff, I. M. (eds), "Treatise on Analytical Chemistry", 2nd ed., part I, vol. 5, pp. 63～94, John-Wiley, New York, 1982.
[36] 王应玮、梁树权编著,《分析化学中的分离方法》,4页,科学出版社,北京,1988年。
[37] 周天泽,环境化学,**1**(2),102(1982)。
[38] 同[36],40页。
[39] Perrin, D. D., "Masking and Demasking in Analytical Chemistry", in Elving, J., Grushka, E., Kolthoff, I. M. (eds), "Treatise on Analytical Chemistry", 2nd ed., part I, vol. 2, pp. 604～636, John-Wiley, New York, 1979.
[40] Perrin, D. D., *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, **5**(1), 85(1975).
[41] 同[36], 47～52页。
[42] 同[19], p. 239.
[43] Zief, M., Mitchell, J. W., "Contamination Control in Trace Elements Analysis", p. 151, John-Wiley, New York, 1976.
[44] Kolthoff, I. M., Sandell, E. D., "Quantitative Chemical Analysis", 4th ed., p. 454, MacMillian Co., New York, 1969.
[45] 同[29], p. 10.
[46] Moody, J. R., *Anal. Chem.*, **54**(13), 1358A(1982).
[47] Cheng, K. L., Imanura, T., Ueno, K., "Handbook of Organic Analytical Reagents", pp. 3～20, CRC Press Inc., New York, 1982.
[48] Kaiser, H., *Z. Anal. Chem.*, **216**, 80(1966).
[49] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 5, p. 312, 1980.
[50] 徐淑坤、方肇伦,化学通报,(8),22(1984)。
[51] 吴乾文、张朝平、齐大勇、周天泽,分析仪器,(4),71(1983)。
[52] 魏磊、刘平、周天泽,分析仪器,(3),86(1983)。
[53] 章竹君、吕九如,化学通报,(5),25(1984)。
[54] NAS, NAE, IOM, "Remote Sensor Technology", in "Global Tropospheric Chemistry", p. 175, National Academy Press, Washington, D. C., 1984.
[55] Ebdon, L., Ward, R. W., Leathard, D. A., *Anal. Proc.*, (March), 1(1982).
[56] 同[1], p. 28.
[57] Lord, A. E., Jr., Koerner, R. M., "Detection of Subsurface Hazardous Waste Containers by Nondestructive Techniques", pp. 7～22, Noyes Data Corporation, Park Ridge, 1990.
[58] 周天泽,中草药,**21**(10),37(1990)。
[59] 梁树权,分析试验室,**4**(1),2(1985)。
[60] 汪尔康,分析试验室,**8**(4),5(1989)。
[61] 周天泽,分析试验室,**10**(3),44(1991)。
[62] P. 彼伦斯、V. 美耶著,陆志仁译,《水溶液痕量化学》,56页,原子能出版社,北京,1987年。
[63] Florence, T. M., *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, **9**(2), 219(1980).
[64] Laitinen, H. A., *Anal. Chem.*, **52**(4), 605(1980).
[65] 单孝全,分析试验室,**9**(4),160(1990)。
[66] 张千午、陈寿山编,《化学物质与癌》,216页,天津科学技术出版社,天津,1981年。
[67] Burrows, W. D., *CRC Crit. Rev. Environ. Control*, **7**(2), 167(1977).
[68] 王夔主编,《生物无机化学》,69页,清华大学出版社,北京,1988年。
[69] Bernhard, M., Brinckman, F. E., Irgolic, K. J., "Why Speciation?", in Bernhard, M., Brinckman, F. E, Sadler, P. J. (eds), "The Importance of Chemical 'Speciation' in Environmental Processes", Life Science Research Report 33, p. 7, Spring-Verlag, Berlin, 1986.
[70] Weber, G., Schwadt, G., *Anal. Chim. Acta*, **134**(1), 81(1982).
[71] Florence, T. M., Batley, G. E., *Talanta*, **24**(2), 151(1977).
[72] Tessler, A., *Anal. Chem.*, **51**(7), 844(1979).
[73] 栾兆坤,环境化学,**6**(1),46(1987)。
[74] 蒙飞、袁秀颐,环境化学,**6**(3),8(1987)。
[75] 王子健、彭安,分析化学,**16**(7),644(1988)。
[76] 蔡乾涛、施文起,分析试验室,**7**(9),26(1988)。
[77] Nakashima, S., *Analyst*, **104**, 172(1979).
[78] Robinson, J. W., *J. Environ. Sci. Health*, **A17**(3), 391(1982).
[79] De Jonghe, W., Chakraborti, D., Adams, F., *Anal. Chim. Acta*, **115**(1), 89(1980).
[80] 同[25], 464～489页。
[81] Beccaria, A. M., Poggi, G., *Anal. Letters*, **18**(A18), 2259(1985).
[82] Zhou, T. Z., Walter, W. H., Heineman, W. R., Deutsch, E., *Int. J. Radiat. Appl. Instrum.* (Part B), **15**(5), 493(1988).
[83] Wolf, W. R., "Approaches to the Determination of Chemical Species in Biological Materials", in Bernhard, M., Brinckman, F. E., Sadler, P. J. (eds), "The Importance of Chemical 'Speciation' in Environmental Processes", Life Science Research Report 33, p. 39, Spring-Verlag, Berlin, 1986.
[84] 中国环境监测总站编,《环境水质监测质量保证手册》,227页,化学工业出版社,北京,1984年。

[85] 华彦文、周天泽，环境化学，1(3)，186(1982)。
[86] Belcher, C. B., *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, 7(2), 121 (1978).
[87] Nikolsky, A. P., *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, 13(4), 373 (1982).
[88] Jeffery, P. G., "Chemical Methods of Rock Analysis", pp. 2～12, Pergaman Press, Oxford, 1971.
[89] Kiesl, W., Grass, F., *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, 15(2), 119(1984).
[90] Maketon, S., Tarter, J. G., *Anal. Letters*, 18(A2), 181 (1985).
[91] Fishbein, L., *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 17(1), 13(1984).
[92] Morrison, G. H., *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, 8(3), 287 (1979).
[93] Abe, Y., Kobayashi, E., Suzuk, N., Kaneko, A., Fujie, T., Nagata, Y., Matsushima, Y., *J. Chromatography*, 386(1), 11(1987).
[94] Nicot, G., Lachatre, G., *J. Chromatography, Biomedical Applications*, 381(2), 115(1986).
[95] Hartwick, R. A., Brown, P. R., *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, 7(4), 297(1978).
[96] 周同惠，大学化学，5(4)，1(1990)。
[97] Vroomen, L. H. M., Berghmans, M. C. J., Van Der Struns, T. D. B., *J. Chromatography*, 362(1), 141(1986).
[98] 周天泽，分析测试通报，11(2)，64(1992)。
[99] Rahn, K. A., Lowenthal, M., *Science*, 223, 132(1984).
[100] Harrison, R. M., Steyens, R. K., *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, 15(1), 1(1984).
[101] 俞穆清、刘桂琴，分析化学，10(12)，747(1982)。
[102] D'ottavio, T., Garber, R., Tanner, R., Newman, L., *Atmos. Environ.*, 15(2), 197(1981).
[103] Spier, C. W., Howes, J. E., Bishop, T. A., Arnold, L. A., Stevens, R. K., *Atmos. Environ.*, 16(12), 1487(1982).
[104] Abbas, R., Tanner, R. L., *Atmos. Environ.*, 15(2), 277 (1981).
[105] Galloway, J. N., Thornton, J. D., Norton, S. A., Volchok, H. L., Mclean, R. A. N., *Atmos. Environ.*, 16(11), 1677 (1982).
[106] Cunningham, W. C., Zoller, W. H., *J. Aerosol Sci.*, 12(3), 367(1981).
[107] Harrison, R. M., Pio, C. A., *Environ. Sci. Technol.*, 17(1), 169(1983).
[108] Fox, J. B., Suhre, F. B., *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, 15(3), 283(1985).
[109] Taguchi Shigeru, Goto Katsumi, "Preconcentration of Trace Elements by Filter Papers", in Alfassi, Z. B., Wai, C. M. (eds), "Preconcentration Techniques for Trace Elements", pp. 428～444, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 1992.
[110] Smith, S. R., Tanaka, J., Futoma, D. J., Smith, T. E., *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, 10(4), 375(1981).
[111] Taylor, P., Dans, R., Hoste, J., *Anal. Letters*, 18(A19), 18(1985).
[112] Crock, J. G., *Anal. Letters*, 19(13～14), 1367(1986).
[113] Pikering, W. F., *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, 12(4), 233(1981).

hongdan

红　丹　Minium

见铅化合物。

hongmeisu

红霉素　Infrared Spectrophotometry

见抗生素。

hongwai guangpu

红外光谱　Erythromycin

见分析方法。

hongwai jishu

红外技术　Infrared Technology

张德欣　机械电子工业部第十一研究所

1. **黑体辐射** …… 78
1.1. 基尔霍夫定律 …… 78
1.2. 普朗克定律 …… 78
1.3. 维恩位移定律 …… 79
1.4. 斯蒂芬-玻耳兹曼定律 …… 80
1.5. 朗伯余弦定律 …… 80
2. **灰体辐射** …… 82
2.1. 发射率 …… 82
2.2. 发射率对黑体辐射定律的修正 …… 83
2.2.1. 非黑体光谱辐射度 …… 83
2.2.2. 非黑体的总辐射度 …… 83
2.2.3. 有限波长间隔中非黑体辐射度 …… 83
2.3. 各种材料的发射率 …… 83
2.4. 各种物体的辐射特性 …… 84
2.4.1. 标准辐射源 …… 84
2.4.2. 目标 …… 85
2.4.3. 背景 …… 86
3. **红外仪器的组成及原理** …… 86
3.1. 目标辐射源 …… 86
3.1.1. 点源 …… 86
3.1.2. 扩展源 …… 86
3.2. 大气传输 …… 86
3.3. 光学系统 …… 87
3.3.1. 红外光学材料 …… 87
3.3.2. 光学接收系统 …… 87
3.3.3. 光学调制和扫描器 …… 87
3.3.4. 光学滤光片 …… 87
3.4. 红外检测器 …… 87
3.4.1. 热探测器 …… 88
3.4.2. 光子探测器 …… 89
3.4.3. 红外电荷耦合器件（IRCCD） …… 89
3.4.4. 制冷器 …… 91
3.5. 信号处理电路 …… 92
3.6. 仪器测量精度 …… 92
4. **红外仪器** …… 93
4.1. 红外测温仪 …… 93
4.2. 红外热像仪 …… 94
4.2.1. 手提式热像仪 …… 94
4.2.2. 测温热像仪 …… 94
4.3. 多光谱扫描仪（红外行扫描仪） …… 95
4.4. 红外气体分析仪 …… 95
4.5. 红外光谱仪 …… 95
4.6. 光电报警器 …… 96
4.7. 红外探测仪 …… 96
5. **红外技术应用** …… 97
5.1. 红外加热干燥 …… 97
5.2. 故障检查与测温 …… 97
5.3. 物质的红外光谱分析 …… 98
5.3.1. 红外定性分析 …… 98
5.3.2. 红外定量分析 …… 98
5.4. 红外气体分析 …… 98
5.5. 遥感应用 …… 98
5.6. 红外在科学研究和军事方面的应用 …… 99
5.6.1. 红外侦察 …… 99
5.6.2. 红外预警 …… 99
5.6.3. 红外跟踪测量 …… 100
5.6.4. 红外制导 …… 100
参考文献 …… 100

红外技术是研究红外辐射的产生、传输、转换、探测及其应用的科学技术。红外辐射是位于0.75～1000μm波长之间的电磁辐射。可分为4个更小的波段，包括：近红外(0.75～3.0μm)、短红外(3.0～6.0μm)、长红外

(6.0～15.0μm)和远红外(15.0～1000μm)[1]。红外辐射也是一种电磁波，在电磁波谱中，它是比微波波长短、比可见光波长长的电磁波，并且与其它波长的电磁波具有共同的特性，如波动性和量子性。由于一切温度高于绝对零度的物体都发出红外辐射，都有其自身的红外辐射特性，这就为探测、识别和控制各种物体和材料的不同属性提供了客观基础。

1800年，英国天文学家 W. Herschel 发现了红外辐射。在以后的100余年里，经历了一个不平坦的道路：研究红外辐射的本质和建立基本的辐射定律；进行各类红外探测器、红外光学材料、红外光学零件以及在天文观测、红外光谱学方面的研究。第二次世界大战中，德国研制成功主动式夜视仪和红外通讯机。50年代红外制导导弹问世。60年代出现了红外行扫描仪、多光谱相机和红外前视仪等仪器。70年代组件化热像仪、红外前视、红外测温、红外预警、探测、跟踪定位等红外仪器投入了使用。80年代，发展了以焦平面红外电荷耦合器件为基础的红外仪器，为红外技术向高级阶段发展打下了良好的基础[2]。

红外技术在工农业生产、资源勘测、气象预报、环境科学、军事和空间技术等许多领域中的应用日益增多。如在工农业生产中广泛使用的红外辐射测温、无损检测、成分分析、流程控制和辐射加热技术等，显示了红外技术的准确、迅速、高效益的独特优点。利用红外遥感进行地球资源、海洋研究、气象观测和污染监视，覆盖面积大，获得信息迅速，能及时掌握动态变化；搜索跟踪、热成像、前视和预警技术，在军事应用方面具有保密性好、抗干扰能力强、分辨率高和准确可靠等特点。因此，红外技术在国民经济、国防和科学研究中得到了广泛的应用和重视。可以预计，在90年代，随着高密度长波焦平面红外电荷耦合器件的迅速发展，将为高性能模式识别和智能化的红外仪器在各领域中的应用开拓新的前景。

1. 黑体辐射

黑体是一种理想化的辐射体，它定义为对任何波长的辐射吸收率均等于1。在红外辐射的定标和红外仪器性能测试及参数评价时，它是一种度量的能量标准。黑体辐射定律(blackbody radiation law)是红外科学和辐射热交换领域中理论研究和工程技术应用的基础，也是描述黑体发射和吸收的辐射如何随辐射波长及黑体温度而变化的规律。

1.1. 基尔霍夫定律[3,4]

基尔霍夫定律(Kirchhoff's law)是辐射传输理论的基础之一，描述在任何温度和波长下，一个热平衡不透明腔体的发射率 e 等于其吸收率 a。表示为：

$$e=a \tag{1}$$

表明一个好的吸收体必然是好的辐射体。

红外辐射入射到物体上时，其中一部分被透射，一部分被吸收，还有一部分被反射。根据能量守恒定律，这三部分之和应等于入射功率，表示为：

$$a+r+t=1 \tag{2}$$

式中 a——吸收率；

r——反射率；

t——透射率。

吸收率、反射率和透射率的值与材料的种类、性质、表面状态及均匀性、温度有关，并随入射波长及偏振状态而变化。对于不透明材料，$t=0$，即 $a+r=1$。如入射辐射是单色的，可表示为：

$$a(\lambda)+r(\lambda)+t(\lambda)=1 \tag{3}$$

因此，对波长积分，就可以求出不同光谱带内的值。应注意的是：当物体处于高温时，可能存在很强的自身热辐射，在测量时，必须消除。对于不透明材料，采用基尔霍夫定律，则：

$$e=1-r \tag{4}$$

表明高反射表面一定是弱发射体。黑体是良好的吸收体，表示为：

$$e=a=1,\ r=0,\ t=0$$

这表明，在任何温度和波长下的黑体辐射都比其它物体强。在等温加热的不透明腔体上开一个小孔，就是一个良好的黑体模型。这是因为进入孔的辐射被重复地反射、吸收和散射，因此，只有无限小的部分才可能从小孔射出。这种腔体就被认为是一种良好的黑体辐射源。

1.2. 普朗克定律[5]

普朗克根据量子物理的新概念补充了经典物理学的理论，克服了 Ray Leigh-Jeans 和 Wien 定律的局限性，导出了在所有波长上都正确的黑体辐射定律，称为普朗克定律(Planck law)。它描述黑体辐射的光谱分布，揭示了黑体温度、辐射波长和能量之间的依赖关系，表示为：

$$W_\lambda(T)=\frac{C_1}{\lambda^5}\cdot\frac{1}{e^{C_2/\lambda T}-1} \tag{5}$$

式中 $W_\lambda(T)$——光谱辐射度，$W\cdot cm^{-2}\cdot\mu m^{-1}$；

λ——波长，μm；

T——热力学温度，K；

C_1——第一辐射常数，$C_1=2\pi hC^2=(3.7415\pm0.0003)\times10^8 W\cdot cm^{-2}\cdot\mu m^4$；

h——普朗克常数，$h=(6.6252\pm0.0005)\times10^{-34}W\cdot s^2$；

C——光速，$C=(2.997925\pm0.000003)\times10^{10}cm\cdot s^{-1}$；

C_2——第二辐射常数，$C_2=Ch/K=(1.43879\pm0.00019)\times10^4\mu m\cdot K$；

K——玻耳兹曼常数，$K=(1.38054\pm0.00018)\times10^{-23}W\cdot s\cdot K^{-1}$。

如图 1 所示[11]，给出了温度在 500～900K 范围的黑体光谱辐射度曲线。从这些曲线可明显看出黑体辐射的特性：曲线下面的面积表示总辐射度，随温度的增加而迅速增加；光谱辐射度的峰值波长随温度的增加向短波方向移动；每根曲线彼此不相交；温度越高，所有波长上的光谱辐射度也越大。

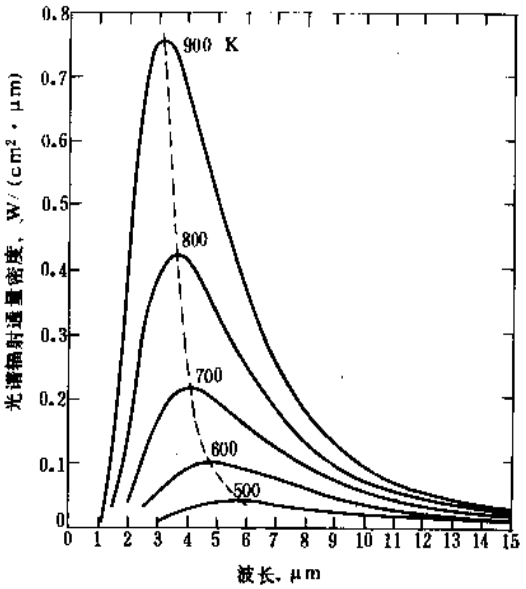


图 1　各种温度下的黑体光谱辐射通量密度

1.3.　维恩位移定律[6]

对波长微分普朗克定律，求出极大值，就得到了维恩位移定律（Wien's displacement law）。表示为：

$$\lambda_m T=A \tag{6}$$

式中　λ_m——光谱辐射度的峰值波长，μm；

T——热力学温度，K；

A——常数，$A=2897.8\pm0.4\mu m\cdot K$。

光谱辐射度的峰值波长与绝对温度成反比，如图 1 中的虚线，表示这些峰值移动的转迹。由上式可知，天狼星温度为 11000K，发出淡蓝色的白光，峰值波长为 0.27μm；太阳表面温度为 6000K，发出黄光，峰值波长为 0.5μm；室温 300K，峰值波长为 9.7μm；液氮温度 77K，峰值波长为 38μm，在远红外波段。其它数据如表 1 所示。

表 1　不同温度下相应于绝对黑体最大光谱辐射度的波长值 λ_m，μm

t，℃	T，K	λ_m	t，℃	T，K	λ_m
0	273	10.62	350	623	4.652
10	283	10.24	360	633	4.578
20	293	9.891	370	643	4.507
30	303	9.564	380	653	4.438
40	313	9.259	390	663	4.371
50	323	8.972	400	673	4.306
60	333	8.703	410	683	4.243
70	343	8.449	420	693	4.182
80	353	8.210	430	703	4.122
90	363	7.983	440	713	4.064
100	373	7.769	450	723	4.008
110	383	7.567	460	733	3.954
120	393	7.374	470	743	3.900
130	403	7.191	480	753	3.849
140	413	7.017	490	763	3.798
150	423	6.851	500	773	3.749
160	433	6.693	510	783	3.701
170	443	6.542	520	793	3.654
180	453	6.397	530	803	3.609
190	463	6.259	540	813	3.565
200	473	6.127	550	823	3.521
210	483	6.000	560	833	3.479
220	493	5.878	570	843	3.438
230	503	5.761	580	853	3.397
240	513	5.649	590	863	3.358
250	523	5.541	600	873	3.320
260	533	5.437	610	883	3.282
270	543	5.337	620	893	3.245
280	553	5.240	630	903	3.209
290	563	5.147	640	913	3.174
300	573	5.058	650	923	3.140
310	583	4.971	660	933	3.106
320	593	4.887	670	943	3.073
330	603	4.806	680	953	3.041
340	613	4.728	690	963	3.009

续表

t,℃	T, K	λ_m	t,℃	T, K	λ_m
700	973	2.978	1250	1523	1.903
710	983	2.948	1300	1573	1.842
720	993	2.918	1350	1623	1.786
730	1003	2.889	1400	1673	1.732
740	1013	2.861	1450	1723	1.682
750	1023	2.833	1500	1773	1.634
760	1033	2.805	1550	1823	1.590
770	1043	2.778	1600	1873	1.547
780	1053	2.752	1650	1923	1.507
790	1063	2.726	1700	1973	1.469
800	1073	2.701	1750	2023	1.432
810	1083	2.676	1800	2073	1.398
820	1093	2.651	1850	2123	1.365
830	1103	2.627	1900	2173	1.334
840	1113	2.604	1950	2223	1.304
850	1123	2.581	2000	2273	1.275
860	1133	2.558	2050	2323	1.248
870	1143	2.535	2100	2373	1.221
880	1153	2.513	2150	2423	1.196
890	1163	2.492	2200	2473	1.172
900	1173	2.471	2250	2523	1.149
910	1183	2.450	2300	2573	1.126
920	1193	2.429	2350	2623	1.105
930	1203	2.409	2400	2673	1.084
940	1213	2.389	2450	2723	1.064
950	1223	2.370	2500	2773	1.045
960	1233	2.350	2550	2823	1.027
970	1243	2.331	2600	2873	1.009
980	1253	2.313	2650	2923	0.9914
990	1263	2.294	2700	2973	0.9748
1000	1273	2.276	2750	3023	0.9587
1050	1323	2.190	2800	3073	0.9430
1100	1373	2.111	2850	3123	0.9280
1150	1423	2.036	2900	3173	0.9105
1200	1473	1.967	2950	3223	0.8992
			3000	3273	0.8854

将 $\lambda_m T$ 代入普朗克定律，给出峰值光谱辐射度的表达式，为维恩位移定律的另一种形式：

$$W_{\lambda m}(T)=bT^5 \tag{7}$$

式中 $W_{\lambda m}(T)$——峰值光谱辐射度，$W \cdot cm^{-2} \cdot \mu m^{-1}$；

b——常数，$b=1.2862\times10^{-15} W \cdot cm^{-2} \cdot \mu m^{-1} \cdot K^{-5}$；

T——热力学温度，K。

说明黑体光谱辐射度的峰值与其绝对温度的5次方成正比。

1.4. 斯蒂芬-玻耳兹曼定律[7]

把普朗克定律对波长从0～∞积分，可求出黑体在给定温度下的全辐射度，称为斯蒂芬-玻耳兹曼定律 (Stefan-Boltzmann law)。表示为：

$$W_{bb}(T)=\sigma T^4 \tag{8}$$

式中 $W_{bb}(T)$——黑体全辐射度，$W \cdot cm^{-2}$；

T——黑体的热力学温度，K，

σ——斯蒂芬-玻耳兹曼常数，$\sigma=(5.6697\pm0.0029)\times10^{-12} W \cdot cm^{-2} \cdot K^{-4}$。

该定律表明，黑体的全辐射度与其热力学温度的4次方成正比。如图1曲线下面包括的面积表示随温度的变化。当温度有较小的变化时，会引起全辐射度的很大变化，如表2[6]所示。

采用维恩位移定律可以推导出如下两个简单计算黑体光谱辐射度和波长间隔内辐射度的公式：

$$W_\lambda(T)=f(\lambda T)bT^5 \tag{9}$$

$$M_{0-\lambda}(T)=F(\lambda T)\sigma T^4 \tag{10}$$

式中 $W_\lambda(T)$——黑体在波长 λ 处的光谱辐射度；

$W_{0-\lambda}(T)$——波长从0～λ之间的辐射度；

$f(\lambda T)$——波长为 λ 的光谱辐射度与峰值波长的辐射度之比；

$F(\lambda T)$——波长间隔的辐射度与全辐射度之比。

这是两个有实用价值的简便公式，依此可求出相应的数据表，只要知道了黑体的热力学温度，就可以求出特定波长处的光谱辐射度数值和波长间隔内的辐射在总辐射中占的比例。数据参见文献[6]。

1.5. 朗伯余弦定律

红外辐射点源所发射的红外辐射功率在空间的不同方向上并不一定很均匀，往往有较复杂的角度分布关系。理想漫辐射源或称为朗伯面（包括漫反射体），单位表面积向空间指定方向（如观测方向）单位立体角内发射或反射的辐射强度和该指定方向与表面法线夹角的余弦成正比，称为朗伯余弦定律（Lamberts cosine law）。

表 2 不同温度下绝对黑体的全辐射度

T, K	W, W·m^{-2}	T, K	W, W·m^{-2}	T, K	W, W·m^{-2}	T, K	W, W·m^{-2}
200	9.119×10^{1}	285	3.760×10^{2}	550	0.5215×10^{4}	950	4.642×10^{4}
210	1.108×10^{2}	286	3.813×10^{2}	560	0.5605×10^{4}	960	4.841×10^{4}
220	1.335×10^{2}	287	3.867×10^{2}	570	0.6016×10^{4}	970	5.046×10^{4}
230	1.595×10^{2}	288	3.921×10^{2}	580	0.6450×10^{4}	980	5.257×10^{4}
240	1.891×10^{2}	289	3.976×10^{2}	590	0.6906×10^{4}	990	5.475×10^{4}
250	2.226×10^{2}	290	4.031×10^{2}	600	0.7386×10^{4}	1000	5.699×10^{4}
251	2.262×10^{2}	291	4.087×10^{2}	610	0.7891×10^{4}	1050	6.928×10^{4}
252	2.298×10^{2}	292	4.143×10^{2}	620	0.8422×10^{4}	1100	8.354×10^{4}
253	2.335×10^{2}	293	4.200×10^{2}	630	0.8978×10^{4}	1150	9.968×10^{4}
254	2.372×10^{2}	294	4.258×10^{2}	640	0.9562×10^{4}	1200	1.182×10^{4}
255	2.410×10^{2}	295	4.316×10^{2}	650	1.017×10^{4}	1250	1.392×10^{4}
256	2.448×10^{2}	296	4.375×10^{2}	660	1.081×10^{4}	1300	1.628×10^{4}
257	2.486×10^{2}	297	4.440×10^{2}	670	1.149×10^{4}	1350	1.893×10^{5}
258	2.525×10^{2}	298	4.495×10^{2}	680	1.219×10^{4}	1400	2.190×10^{5}
259	2.565×10^{2}	299	4.555×10^{2}	690	1.291×10^{4}	1450	2.519×10^{5}
260	2.605×10^{2}	300	4.616×10^{2}	700	1.368×10^{4}	1500	2.885×10^{5}
261	2.645×10^{2}	310	5.264×10^{2}	710	1.448×10^{4}	1550	3.290×10^{5}
262	2.868×10^{2}	320	5.976×10^{2}	720	1.532×10^{4}	1600	3.735×10^{5}
263	2.727×10^{2}	330	6.759×10^{2}	730	1.619×10^{4}	1650	4.224×10^{5}
264	2.769×10^{2}	340	7.616×10^{2}	740	1.709×10^{4}	1700	4.760×10^{5}
265	2.811×10^{2}	350	8.553×10^{2}	750	1.803×10^{4}	1750	5.345×10^{5}
266	2.853×10^{2}	360	9.573×10^{2}	760	1.901×10^{4}	1800	5.983×10^{5}
267	2.897×10^{2}	370	0.1068×10^{4}	770	2.004×10^{4}	1850	6.676×10^{5}
268	2.940×10^{2}	380	0.1188×10^{4}	780	2.110×10^{4}	1900	7.428×10^{5}
269	2.984×10^{2}	390	0.1318×10^{4}	790	2.220×10^{4}	1950	8.241×10^{5}
270	3.029×10^{2}	400	0.1459×10^{4}	800	2.335×10^{4}	2000	9.119×10^{5}
271	3.074×10^{2}	410	0.1611×10^{4}	810	2.453×10^{4}	2050	1.007×10^{6}
272	3.120×10^{2}	420	0.1774×10^{4}	820	2.577×10^{4}	2100	1.108×10^{6}
273	3.166×10^{2}	430	0.1949×10^{4}	830	2.705×10^{4}	2150	1.218×10^{6}
274	3.212×10^{2}	440	0.2136×10^{4}	840	2.838×10^{4}	2200	1.335×10^{6}
275	3.260×10^{2}	450	0.2337×10^{4}	850	2.975×10^{4}	2250	1.461×10^{6}
276	3.307×10^{2}	460	0.2552×10^{4}	860	3.118×10^{4}	2300	1.595×10^{6}
277	3.355×10^{2}	470	0.2781×10^{4}	870	3.265×10^{4}	2350	1.738×10^{6}
278	3.404×10^{2}	480	0.3026×10^{4}	880	3.418×10^{4}	2400	1.891×10^{6}
279	3.453×10^{2}	490	0.3286×10^{4}	890	3.576×10^{4}	2450	2.054×10^{6}
280	3.503×10^{2}	500	0.3562×10^{4}	900	3.739×10^{4}	2500	2.226×10^{6}
281	3.553×10^{2}	510	0.3856×10^{4}	910	3.968×10^{4}	2550	2.410×10^{6}
282	3.604×10^{2}	520	0.4167×10^{4}	920	4.083×10^{4}	2600	2.605×10^{6}
283	3.656×10^{2}	530	0.4497×10^{4}	930	4.263×10^{4}	2650	2.811×10^{6}
284	3.708×10^{2}	540	0.4846×10^{4}	940	4.450×10^{4}	2700	3.029×10^{6}

续表

T, K	W, W·m^{-2}	T, K	W, W·m^{-2}	T, K	W, W·m^{-2}	T, K	W, W·m^{-2}
2750	3.260×10^{6}	3250	6.359×10^{6}	3750	1.127×10^{7}	4250	1.860×10^{7}
2800	3.503×10^{6}	3300	6.759×10^{6}	3800	1.188×10^{7}	4300	1.949×10^{7}
2850	3.760×10^{6}	3350	7.178×10^{6}	3850	1.252×10^{7}	4350	2.041×10^{7}
2900	4.031×10^{6}	3400	7.716×10^{6}	3900	1.319×10^{7}	4400	2.136×10^{7}
2950	4.316×10^{6}	3450	8.704×10^{6}	3950	1.388×10^{7}	4450	2.235×10^{7}
3000	4.616×10^{6}	3500	8.553×10^{6}	4000	1.459×10^{7}	4500	2.337×10^{7}
3050	4.932×10^{6}	3550	9.052×10^{6}	4050	1.533×10^{7}	—	—
3100	5.263×10^{6}	3600	9.573×10^{6}	4100	1.611×10^{7}	—	—
3150	5.611×10^{6}	3650	1.012×10^{7}	4150	1.691×10^{7}	6000	7.380×10^{7}
3200	5.976×10^{6}	3700	1.068×10^{7}	4200	1.774×10^{7}	—	—

表示为：

$$J=\frac{WA}{\pi}\cos\theta \tag{11}$$

式中 J——漫辐射源的辐射强度，W·sr^{-1}；

W——漫辐射源的辐射度，W·cm^{-2}；

A——辐射源的面积，cm^2；

θ——观测方向相对于法线的夹角，°。

自然界和工程设计中遇到的许多辐射源，在一定范围内都十分接近于朗伯余弦定律的辐射规律。

2. 灰体辐射

自然界中存在的许多实际物体，几乎都不是黑体。所有实际物体的辐射量除依赖于辐射波长及物体的温度之外，还与构成物体的材料种类、制备方法、热过程以及表面状态和环境条件等因素有关。因此，为使黑体辐射定律应用于所有实际物体，引入一个与材料性质及表面状态有关的比例系数，即发射率。它表示实际物体的热辐射与黑体辐射的接近程度。按光谱发射率随波长变化的形式，光谱发射率与全发射率相等并等于一个小于1的常数的物体，叫做灰体。根据黑体辐射定律，只要知道了材料的发射率，就知道了其红外辐射特性。

2.1. 发射率[6,8]

实际物体与同温度黑体在相同条件下的辐射功率之比。表示为：

$$\varepsilon=\frac{W'}{W} \tag{12}$$

式中 ε——物体的发射率，$0<\varepsilon<1$；

W'——物体的辐射度；

W——与物体具有相同温度的黑体的辐射度。

用光谱发射率表示为更普遍的形式：

$$\varepsilon=\frac{\int_0^{\infty}\varepsilon(\lambda)W(\lambda)\mathrm{d}\lambda}{\int_0^{\infty}W(\lambda)\mathrm{d}(\lambda)}=\frac{1}{\sigma T^4}\int_0^{\infty}\varepsilon(\lambda)W(\lambda)\mathrm{d}\lambda \tag{13}$$

式中 $W(\lambda)$——黑体光谱辐射度；

$\varepsilon(\lambda)$——光谱发射率。

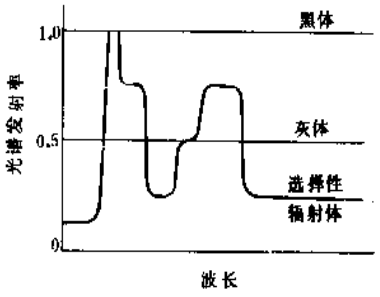
根据光谱发射率的变化规律，辐射源可分为3种：

(a) 黑体，其 $\varepsilon(\lambda)=\varepsilon=1$；

(b) 灰体，其 $\varepsilon(\lambda)=\varepsilon=$常数(小于1)；

(c) 选择性辐射体，其 $\varepsilon(\lambda)$随波长而变化。

图2给出了灰体和选择性辐射体的辐射特性与同温度黑体辐射的比较示意。由图2可知，在同样温度下，无论是总量还是在某光谱区间内的辐射量，均以黑体辐射



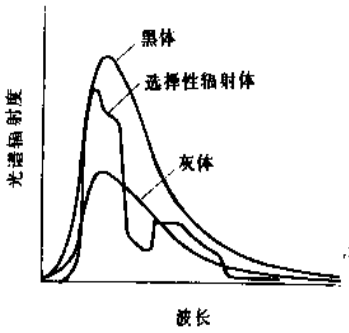


图2 3类辐射体的光谱发射率和光谱辐射度曲线

为最大。灰体虽与黑体有形状相似的辐射曲线，但因灰体发射率是小于 1 的常数，所以在黑体曲线以下。选择性辐射体的光谱辐射曲线在不同波长处可有几个最大值或最小值，其极大值不会高于黑体辐射曲线。

实际物体的发射率随测量方向而变化，因此，必须定义发射率的类型。式 (13) 定义的是半球发射率 ε_h，它给出了辐射源在半球内的发射率；定向发射率 ε_θ 是在与辐射表面法向成 θ 角的小立体角内测量的。当 θ 角为零时，测量的值为法向发射率 ε_n。每类还分为全发射率（在全部波长上测得的值）和光谱发射率两种，如半球光谱发射率和方向光谱发射率等。由于大多数红外仪器响应辐射源规定方向上的一个小立体角内的辐射能量，因而 ε_θ 和 ε_n 就特别重要。实际上，ε_h、ε_θ 和 ε_n 之间的差别通常比较小，除了对磨光金属外，其差别可忽略不计。

影响发射率的因素主要有以下方面。

(1) 材料种类　非金属材料和金属氧化物发射率值都比较高，一般大于 0.8，并随温度的增高而减小。金属发射率较低，随温度升高成正比增加。辐射发生在表面，与表面状态相关。

(2) 表面粗糙度　金属铝、合金和不锈钢在喷砂处理后，将比抛光表面的发射率提高 1.2 倍。但有些非金属材料，如多晶陶瓷、聚苯乙烯和聚乙烯，其发射率与表面粗糙度不敏感。

(3) 材料的理化结构　材料的化学成分以及热处理、冷加工、表面处理形成的表面结晶状态，及其表面形成的沉积物、油膜和氧化膜等，都会明显影响发射率。

(4) 材料厚度　金属材料的热高辐射性质发生在表面几 μm 的层内，可看成其表面性质，其发射率与厚度无关。对于大多数非金属电介质材料，辐射有一定的贯穿深度，应看做体性质。因此，非金属电介质和半透明材料的发射率不仅取决于其表面状态，还与样品厚度有关。

2.2　发射率对黑体辐射定律的修正[9]

根据光谱发射率随波长变化的形式，可把实际物体分成两类，即灰体和选择性辐射体，统称为非黑体。但不论哪种辐射体，它们在给定温度下的辐射特性均可用相应的发射率值与同温度黑体的同种辐射量相乘之积给出。因此，只要知道特定物体材料的发射率，就可把黑体辐射定律用于实际物体。

2.2.1.　非黑体光谱辐射度

非黑体单一波长的辐射度的表达式可由在式 (5) 普朗克定律中引入发射率值而得到：

$$W'_\lambda \equiv \varepsilon_\lambda W_\lambda = \frac{\varepsilon_\lambda C_1}{\lambda^5 (e^{C_2/\lambda T}-1)} \tag{14}$$

式中　W'_λ——非黑体的光谱辐射度，$W \cdot cm^{-2} \cdot \mu m^{-1}$；

W_λ——黑体光谱辐射度，$W \cdot cm^{-2} \cdot \mu m^{-1}$；

ε_λ——非黑体的光谱发射率。

式 (14) 的另一种形式可由式 (9) 和式 (14) 得到：

$$W'_\lambda = \varepsilon_\lambda b_1 T^5 \frac{W_{\lambda T}}{W_{\lambda_m T}} = \varepsilon_\lambda b_1 T^5 f(\lambda) \tag{15}$$

式中 $f(\lambda)$ 可在文献[6]中查到，其值与波长和绝对温度相关。依此可方便地求出非黑体的光谱辐射度。

2.2.2.　非黑体的总辐射度

非黑体在温度 T 时，在单位面积的总半球辐射度 W' 可从斯蒂芬-玻耳兹曼定律即由方程 (8) 引入 ε_λ 和 ε 来得到：

$$W' = \int_0^\infty \varepsilon_\lambda W_\lambda d\lambda = \varepsilon \sigma T^4 \tag{16}$$

式中　W'——非黑体总辐射度，$W \cdot cm^{-2}$；

ε——全发射率（半球）为小于 1 的值。

对于灰体，$\varepsilon_\lambda = \varepsilon$ 为常数；对于选择性辐射体，发射率随波长而变化。在实际上，ε 可由试验确定，以简化计算。

2.2.3.　有限波长间隔中非黑体辐射度

在波长间隔 0～λ 内，非黑体单位面积的辐射度可由方程式 (16) 或式 (10) 中引入 ε_b 给出：

$$W'_{0\sim\lambda} = \int_0^\lambda \varepsilon_\lambda W_\lambda d\lambda = \varepsilon_b W_{0\sim\lambda} = \varepsilon_b \sigma T^4 F(\lambda) \tag{17}$$

式中　$W'_{0\sim\lambda}$——波长间隔的非黑体辐射度，$W \cdot cm^{-2}$；

ε_b——波长间隔内特定温度的发射率。

当波长间隔为 $\lambda_a \sim \lambda_b$ 时，非黑体的半球辐射度可表示为：

$$W'_{\lambda_a\sim\lambda_b} = \int_{\lambda_a}^{\lambda_b} \varepsilon_\lambda W_\lambda d\lambda = \varepsilon_b W_{\lambda_a\sim\lambda_b} = \varepsilon_b (F_b - F_a)\sigma T^4 \tag{18}$$

式中　$W'_{\lambda_a\sim\lambda_b}$——在 $(\lambda_a \sim \lambda_b)$ 波长间隔内半球的辐射度，$W \cdot cm^{-2}$；

ε_b——适用于 $(\lambda_a \sim \lambda_b)$ 波长间隔内的发射率。

式中 F 是波长和绝对温度的函数，可在文献[6]中查到，依此可方便地求出非黑体波长间隔内的辐射度。对于选择性辐射体，光谱发射率随波长而变化，在不同波长处形成单一的谱线或谱带。在具体应用中，可在有限的光谱区间看成是灰体，从而简化计算。

2.3.　各种材料的发射率

物体的发射率与物体的成分、温度、表面光洁度、波长、偏振特性、氧化膜的厚度等因素有关。因此，实测值并不总是不变的。不同文献中，因测定条件不同，即使相同的物体其数值也有所不同。要想得到正确的数值，就要根据具体应用的条件，对物体进行测定。表 3 列出

一部分物体或材料的发射率数值。

表3 各种常见材料的发射率

材料	温度,℃	发射率
金属及其氧化物		
铝		
磨光的薄板	100	0.05
验收的薄板	100	0.09
铬酸处理过的阳极化薄板	100	0.55
真空沉积的	20	0.04
黄铜		
高度磨光的	100	0.03
用80号粗磨金刚砂研磨的	20	0.20
氧化的	100	0.61
铜		
磨光的	100	0.05
深度氧化的	20	0.78
金(高度磨光的)	100	0.02
铁		
磨光的铸铁	40	0.21
氧化的铸铁	100	0.64
严重锈蚀的薄板	20	0.69
镁(磨光的)	20	0.07
镍		
电镀后磨光	20	0.05
电镀后不磨光	20	0.11
氧化的	200	0.37
银(磨光的)	100	0.03
不锈钢		
18-8型,软皮摩擦的	20	0.16
18 8型,经800℃氧化	60	0.85
钢		
磨光的	100	0.07
氧化的	200	0.79
锡(市售镀锡薄铁板)	100	0.07
砖(普通红砖)	20	0.93
碳		
蜡烛烟	20	0.95
表面镜光的石墨	20	0.98
混凝土	20	0.92
玻璃(磨光平板)	20	0.94
漆		
白色	100	0.92
黑色无光	100	0.97
油		
仅作镍基板上的润滑		
(镍基板上的薄膜)	20	0.05
厚度为0.001,0.002,0.005时的油膜	20	0.27,0.46,0.72
厚膜	20	0.82
颜料:油质(16种颜色调和)	100	0.94
纸(白色)	20	0.93
涂墙泥(粗糙涂层)	20	0.91
沙	20	0.90
人的皮肤	32	0.98
土壤		
干燥的	20	0.92
充满水的	20	0.95
水		
蒸馏水	20	0.96
光滑的冰	−10	0.96
霜	−10	0.98
雪	−10	0.85
木头(橡木平板)	20	0.90

2.4. 各种物体的辐射特性

自然界中任何实际物体都是红外辐射源。对红外物理和红外技术研究具有实际意义的红外辐射源主要有3种类型：第一种是标准辐射源，可做为辐射测量、设备仪器定标、校准、参数测试或有源红外仪器中使用的人工红外源；第二种是红外仪器要探测、定位、瞄准、控制、识别、分类的对象，或称为目标辐射源；第三种是背景，即干扰红外辐射源，这种辐射源对红外应用起干扰作用，必须予以消除。为此，就要在红外仪器的设计和应用过程中认真研究这些问题。

2.4.1. 标准辐射源

(1) 黑体型辐射源 基尔霍夫提出的等温密闭空腔中的辐射是黑体辐射。按照这个定义，不可能制做出真正的黑体，而只能是一个理想化的概念。因为要从空腔内取出辐射，必须在腔体上开一个小孔，用小孔发出的辐射模拟黑体的辐射，这就破坏了密闭条件，其发射率略小于1(如0.995)。通常称为黑体模拟器或黑体型辐射源。这种辐射源广泛用做红外设备的绝对校准。

典型的黑体型辐射源结构包括腔芯、加热绕组、热电介质材料、温度控制器等。腔芯材料应有高的热导系数，可用石墨和陶瓷(1400K以上)、铜(600K以下)、或不锈钢(1400K以下)。典型结构有球体、圆锥体和圆柱体，如图3所示。腔体结构的选择主要考虑腔口有效发射率、腔体加工和等温加热的难易。图中L为腔体长度，$2R$为腔的圆形开口直径。改变加热绕组的分布和密度，使腔体均匀加热。为了增加腔壁发射率，可进行粗糙加工、酸处理表面、加热形成氧化膜等方法。为方便起见，

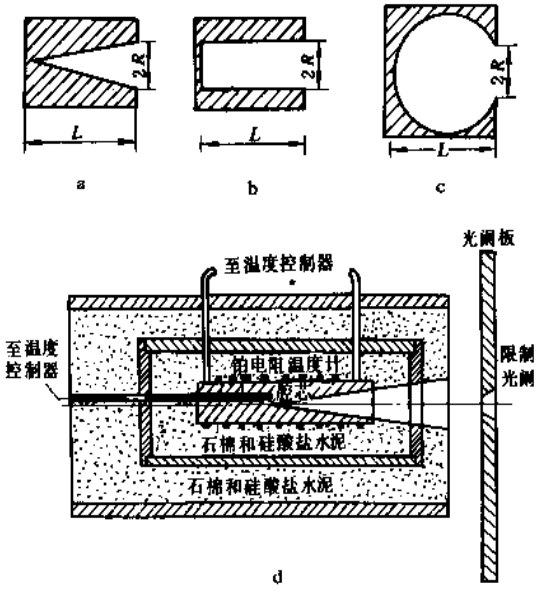


图3　典型黑体型辐射源腔体结构断面示意图
a—锥形腔；b　圆柱腔；c—球形腔；d—典型辐射源

大多数校准用黑体型辐射源，在腔口前面安放一组易于更换的光栏，用工具显微镜准确测量其实际通光面积，做为源的辐射面积，距离从光栏孔算起。能量计算方法如下：

$$H=\frac{\varepsilon\sigma(T_1^4-T_2^4)A_1}{k\pi l^2} \tag{19}$$

式中　H——黑体型辐射源在接收器上的照度，$W\cdot cm^{-2}$；

σ——斯蒂芬-玻尔兹曼常数，$\sigma=(5.6697\pm0.0029)\times10^{-12}W\cdot cm^{-2}\cdot K^{-4}$；

T_1——黑体型辐射源的温度，K；

T_2——调制器的温度，K；

A_1——光栏孔面积，cm^2；

l——光栏到接收器之间的距离，cm；

k——波形转换系数，正弦波，$k=2\sqrt{2}$，方波，$k=0.45$；三角波，$k=0.286$。

(2) 能斯特灯 (Nernst lamp)　是一种常用于红外光谱仪中的标准光源。还可用于测量各种材料的透过率、反射率和吸收率。它是由锆、钇、钍和其它氧化物混合烧结成的一种相当脆的圆柱体。低温时不导电，当用火焰或自身的钨丝加热到400℃时，开始导电，而且通过流过它的电流再进一步加热。对于长约3cm、直径0.15cm的能斯特灯，在开始加热后，需要20V、0.5A的输入功率，在这些条件下，其有效温度（即在特定波长上与该辐射源具有相同光谱亮度的黑体的温度）约为2100K，其发射率随波长略有变化，在2～15μm范围内的平均值约为0.66。在应用时，因为有大的电阻负温度系数，故需要限流镇流器。

(3) 硅碳棒　是红外分光光度计中经常使用的另一种辐射源。典型尺寸长为5～10cm，直径为0.5cm，用50V、3～5A的输入功率，加热到工作温度为1500k左右。由于加热电流直接通过硅碳棒，因此，不像能斯特灯那样需要独立的加热器。发射率随波长稍微有些变化，在2～15μm波长范围内的平均值约为0.8。

(4) 钨丝灯　是一种普通的近红外辐射源。由于外壳是玻璃材料，所以不能透过4μm以上的能量。在2800k、2～3μm波长范围内，钨丝的平均发射率约为0.23。典型的100W民用灯泡，10%的输入功率为可见光，射出灯泡外；70%为近红外辐射；20%被灯泡内的气体和玻璃外壳吸收，玻璃外壳温度可达150℃。因此，中红外和远红外仪器可从钨丝灯的外壳接收到很强的红外信号。输入电压和电流稳定之后，可供测量中做为相对标准。

(5) 激光器　是一种方向性好、光谱纯度高、光辐射强度大的相干红外辐射源。它对于红外技术的发展及光电应用具有重要意义，见参考文献[6]。

2.4.2. 目　标

(1) 喷气发动机（波音707-320）　发动机工作时有很强的红外辐射，包括尾喷管和火焰形成的辐射。尾喷管温度为485℃，发射率为0.9，单台发动机的辐射强度为1975$W\cdot sr^{-1}$。在波长范围3.2～4.8μm内，辐射强度为525$W\cdot sr^{-1}$，火焰辐射强度的平均值为尾喷管的10%。

(2) 空气动力加热　任何在大气中高速运动的物体都会变热，当速度在马赫数2以上时，将足以使红外仪器产生响应。当空气流过物体时，空气平滑横切过表面，气动加热表面温度表示为：

$$T=T_0\left[1+\left(\frac{V-1}{2}\right)RM^2\right] \tag{20}$$

式中　T——表面温度；

T_0——周围大气的温度；

R——常数，$R=0.82$；

V——空气定压热容量和定容热容量之比，$V=1.4$；

M——马赫数。

(3) 太阳　是一个巨大的红外辐射源，还是一个约为5900K的黑体。在地球到太阳的平均距离上，在地球大气层外测得的辐射度为0.14$W\cdot cm^{-2}$，地球表面上的照度为该值的2/3，即0.09$W\cdot cm^{-2}$。由于许多红外系统设计为$10^{-11}W\cdot cm^{-2}$或更低的目标照度，因此加太阳保护快门是必要的。

(4) 人体　人的皮肤有很高的发射率，在4μm以上

的波长平均值为0.99，和黑体相似。在空气温度为21℃时，人体露在外面的皮肤温度约为32℃，有效辐射投影面积约为0.6m²，平均辐射强度（漫射点源）为93.5W·sr⁻¹。穿衣后能量要降低，因为衣服的温度和发射率都低于裸露的皮肤。

2.4.3. 背 景

目标和背景并无严格的界限，被测目标可能出现在另一目标的周围，则该目标即成为被测目标的背景。探测低温目标时，地面、海洋可能成为背景；探测高温目标时，天空、恒星和行星可能成为背景。这就增加了识别目标的复杂性，但可以根据它们之间的温度、发射率、光谱分布、运动速度、尺寸、形状等方面的差别进行鉴别。

(1) 地球 白天地球表面的辐射是反射和散射太阳光线和地球自身辐射的组合。地球辐射如同280K的灰体，发射率在0.9以上，反射和辐射的最小值在3.5μm处。

(2) 海洋 海面的辐亮度是其自身的热辐射和反射、散射其它热辐射的总和。白天，阳光反射相当严重，在海天交界处形成很强的反射带；晚上，存在反射和散射星体的辐射，以及海水自身的辐射。确定海洋辐射特性的因素有[3]：海水的光学特性；海面的几何形状；海面的温度分布；海水溶解物的成分及特性。

(3) 天空 红外辐射特性与地球相类似。在3μm以下，为散射的太阳辐射；在3μm以上是热辐射。大气光程的发射率与路程中的水蒸气、二氧化碳和臭氧的含量有关。为了计算天空的辐亮度，必须知道大气的温度和视线的仰角。在低仰角时，大气路程长，辐亮度和处于低层大气温度的黑体一样，峰值在10μm处。在3～5μm波长范围内为极小值。在地球大气层外工作的红外仪器的背景是冷的外层空间，有效温度大约为3.5K。

(4) 恒星和行星 大多数明亮的恒星，可用可见光和近红外波段的仪器探测到。有19颗恒星在1～3μm和0.3～13.5μm波长范围内，光谱辐照度最大值超过了$10^{-12}W\cdot cm^{-2}\cdot\mu m^{-1}$，光谱辐照度在$10^{-14}W\cdot cm^{-2}\cdot\mu m^{-1}$水平的恒星约有2000多个[1]。

3. 红外仪器的组成及原理

红外仪器可分为主动式、半主动式和被动式3种工作方式。其组成包括：被测目标、大气传输、光学系统、红外探测器、制冷器和信号处理等。

3.1. 目标辐射源

被测目标可由其它光源照射（称为主动和半主动式）或由其自身红外辐射（被动式）来进行探测。同时可分为点源和扩展源两种情况。

3.1.1. 点 源

目标像的尺寸比探测器小，此目标可考虑为点源。如作用距离比目标最大尺寸大10倍，也可认为目标是点源，其误差不大于1%。点源辐射能量由辐射强度表示，如式（11）所示。点源落在接收孔径上的功率为：

$$dP=Jd\Omega \tag{21}$$

式中 dP——单位立体角的辐射功率；

$d\Omega$——立体角，$d\Omega=\frac{dA}{R^2}$；

dA——接收面积；

R——仪器到点源的距离。

点源落在接收孔径上的照度为：

$$H=\frac{dP}{dA}=\frac{J}{R^2}=\frac{J\tau_a K}{R^2} \tag{22}$$

式中 H——接收孔径上的照度；

τ_a——大气透过率；

K——波长转换因子。

3.1.2. 扩展源

目标像尺寸比探测器大，认为是扩展源。其辐射能量由单位面积的辐射强度表示，可用每一单元面积产生的辐射强度的积分确定：

$$H=\int_A\frac{dJ}{R^2}\cos\phi=\int_A\frac{W\,dA\cos\theta}{\pi R^2}\cos\theta \tag{23}$$

式中 θ——视线和一个小面源的法线夹角；

ϕ——视线和确定照度表面法线的夹角。

点源和扩展源是相对的，同样一个辐射源，在不同场合，既可以是点源，也可以是扩展源。式（22）是式（23）的一个特殊情况。要根据仪器的具体应用环境决定仪器适用的目标特性。

3.2. 大气传输

目标的红外辐射在大气中传输时，受到水蒸气、一氧化碳、甲烷、一氧化二氮、臭氧、二氧化碳等大气成分的吸收，以及大气中悬浮微粒的散射，使红外辐射能量受到严重衰减和调制。衰减的大小和波长相关，透过率高的区域称为“大气窗”，通过大气的透过率为：

$$\tau_a=e^{-\sigma X} \tag{24}$$

式中 τ_a——大气透过率；

X——路程长度；

σ——衰减系数，$\sigma=\alpha+\gamma$；

α——大气中全体分子的吸收系统；

γ——气体分子、烟和雾的散射系数。

倾斜路程的透过率计算比水平路程要困难，因为大气压力沿路程变化，吸收带的形状也连续变化，修正方法很复杂，误差很大。用实测法得到的数据比较可靠。在规定的波长范围内，透过率试验确定的值表示如下：

$$\tau_a=\tau_{H_2O}\tau_{CO_2}\tau_r \tag{25}$$

式中　τ_a——大气中水、二氧化碳和散射形成的透过率；

τ_{H_2O}——水蒸气的透过率；

τ_{CO_2}——二氧化碳的透过率；

τ_r——散射的透过率。

3.3. 光学系统

目标发出的红外辐射通过大气衰减后，能量很微弱，必须用光学系统接收、滤波、扫描并会聚在探测器上。光学系统与红外仪器的性能紧密相关，如视场、空间分辨率、温度分辨率、波长范围和精度等。

3.3.1. 红外光学材料

红外光学材料是制做红外元部件的基础。不同折射率的透过材料包括：单晶材料、热压多晶材料、烧结熔铸热锻多晶材料、玻璃态材料以及塑料等。为满足光学设计要求，材料的透过波长范围、透射率、折射率、均匀性、温度稳定性以及物理化学性能要严格选择。光学材料和机械安装材料的线膨胀系数应接近，当环境温差大时，必须采取温度补偿设计方法。

3.3.2. 光学接收系统

此系统由一个或多个反射或折射零件组成。所有的零件都是同轴的，每一表面的曲率中心都在一条直线上。光学零件的加工和装校都要保障这个条件，因为它是红外仪器测量的基准。根据总体设计要求，采用计算机光线追踪计算来确定满足光学像质条件下零件的表面形状、尺寸以及光学系统的孔径、焦距、像面尺寸和结构等。

红外光学接收系统分为反射式和透射式或二者的组合。反射式的优点是：光谱范围不受限制，可实现大口径，像质好，对材料的同质性和光学特性没有要求；但视场较小。随着透红外材料种类的增多，透射式系统也开始应用，特别是要求大视场的系统要比反射式应用广泛，但孔径一般在20cm以下。

光学接收系统的像质取决于光学系统单色像差和色差的大小。这是由于波长的不同和透镜材料折射率随波长变化而引起的。对于校正得很好的光学系统，消除或降低了像差，而使像质受衍射的限制。表示为：

$$\delta=\frac{0.244\lambda}{D} \tag{26}$$

式中　δ——中心圆斑包含能量84%的角直径，m·rad；

λ——波长，μm；

D——光栏直径，cm。

3.3.3. 光学调制和扫描器

调制器广泛用于红外仪器，它由不同结构和花纹图案的栅格组成，分为调幅、调频和脉冲编剧码3种类型。其作用是使恒定红外辐射变为交变辐射、空间滤波、消除大面积高强度背景以及产生目标所在空间的以光轴为基准的目标位置编码信号[12]。

扫描器是红外仪器的主要部件之一，其作用是使光学零件按一定规律运动，由探测器连续、完整地分解光学系统所形成的像，实现以小的瞬时视场搜索大的扫描视场，从而提高分辨率和灵敏度。它可分为平行光束扫描器和会聚光束扫描器两种类型。典型的扫描机构有：摆动的平面镜、旋转多面反射体、旋转多面折射棱镜、旋转光楔、旋转反射镜、旋转透镜、旋转探测器、旋转V形镜等方式，或其组合可构成一维和二维扫描器。扫描机构的理论分析和扫描图形参见文献[13]。

3.3.4. 光学滤光片

光学零件表面质量对光学效率有重要影响。透镜应镀高效增透膜，反射镜应镀高反膜，以使辐射能量无损失地传输。表示为：

$$\tau_0=R^mT^n \tag{27}$$

式中　τ_0——光学效率；

R——反射镜的反射率；

T——透镜的透过率；

m——反射面数；

n——透过材料的平均厚度。

为使红外仪器的光谱范围和大气窗口相匹配，有效地滤除背景干扰，采用光学滤光片是适当的。滤光片分为吸收滤光片和干涉滤光片两种。采用镀技术还可以发展双色或多色红外探测技术。

3.4. 红外检测器[14~16]

红外检测器也称为红外探测器，是对红外辐射敏感的器件，是红外仪器的心脏，其作用是把目标的红外辐射能转变为电能。按能量变换的物理机理，可分为两类：一类称为热探测器，它利用升温做为吸收辐射和电响应之间的中间过程，以敏感元温度的变化实现对辐射的探测，其响应正比于所吸收的能量其结构如图4a、b所示。另一类称为光子探测器，它是将入射光子直接转换为器件传导电子或传导空穴或同时转变为电子-空穴对，

没有引起材料发热的中间过程，如图5a、b、c、d所示。

红外探测器由敏感元件、红外入射窗口、封装结构、电极引出线以及按结构及参数要求加入的光栏、冷屏、场镜、光锥、滤光片、制冷器、前置放大器和驱动控制及信号处理电路等组成。如图6所示。

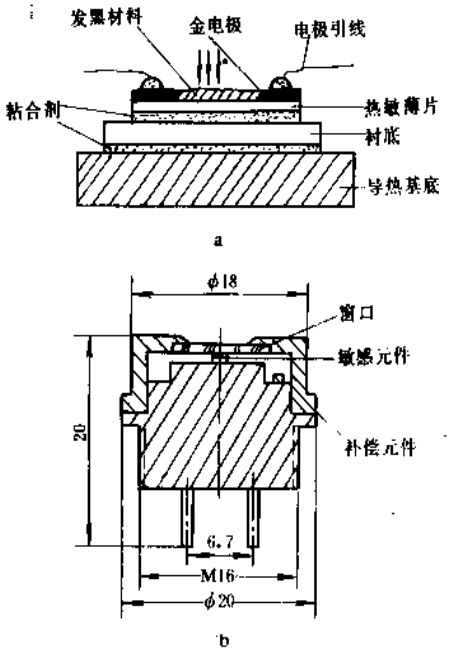
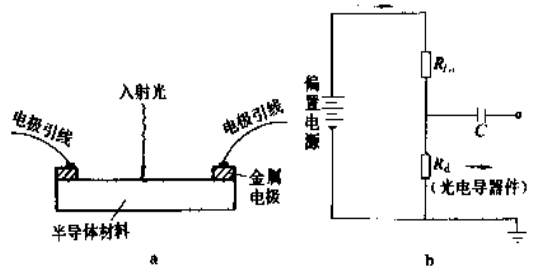
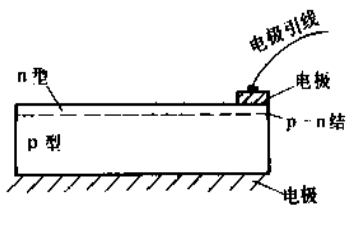


图4 热探测器的结构

a. 热敏电阻控测器芯子结构；

b. 和带固体衬底的热敏电阻探测器结构





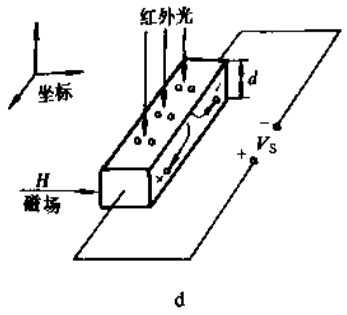


图5 光子探测器

a. 光电导探测器；b. 光电导偏置电路；

c. 光伏探测器；d. 光磁电探测器

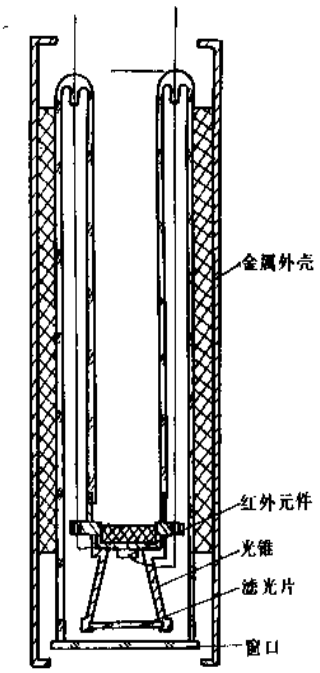


图6 带光锥和滤光片的红外探测器结构

3.4.1. 热探测器

热探测器是红外探测器的一种，其特点是可在室温下工作，具有较宽的光谱响应，生产成本低，使用方便，在光谱、测温、遥感和激光技术等方面都获得了广泛的应用。

(1) 热电偶和热电堆 其典型参数如下：阻值5～15Ω，响应率5V·W^{-1}，时间常数为10～30ms，波长响应为1～40μm，其噪声成分一般为热噪声，探测度D^*为10^8cm·Hz$^{1/2}$·W^{-1}。主要材料有银和铋、锰和铜镍合金、铜和铜镍合金、铋和铋锡合金，以及锑-铋、碲-铋、Ge(p)-Ge(n)等。

(2) 辐射热计 由金属、半导体材料或金属氧化物

半导体热敏电阻材料制成。当接收红外辐射时，其温度发生变化，随之使其电阻值变化而产生输出信号。在固定偏压下工作。其时间常数为几 ms，响应率达 $10^3V \cdot W^{-1}$，D^* 为 $10^8cm\ Hz^{1/2}W^{-1}$以上。主要材料有氧化锰、氧化钴和氧化镍等，按一定比例混合烧结而成。

(3) 热电探测器　是一种新型的热探测器，当热电晶体受辐照后，晶体温度升高，表面电荷亦随之发生变化，于是在晶体的两面产生开路电压。接上外电路，表面电荷变化就变成信号电压。其性能与材料、工艺、放大器密切相关。光谱特性取决于晶体材料、表面涂覆以及窗口的光谱特性，三者的适当组合可有很宽的光谱范围。反应速度也较快，高频补偿后，频率可做到 10^3Hz。探测度也较高，可达 $10^9cm \cdot Hz^{1/2} \cdot W^{-1}$。在结构上，可做成单元、多元和自扫描固态列阵。应用广泛的热电探测器有：掺镧的硫酸三甘肽 (LATGS)、钽酸锂 (LT)、掺稀土元素氧化物的铌酸锶钡 (RSBN)、钛酸铅 (PT 或 $PbTiO_3$)、钛锆酸铅 (PZT) 以及聚合物热电控测器等。热电探测器的性能见表 4。

表 4　热电探测器性能

探测器	灵敏面 mm^2	单元或多元	$D^*(T,f,1)$ $cm \cdot Hz^{1/2} \cdot W^{-1}$
RSBN	0.45×0.45	单　元	8×10^8
LATGS	1.5×1.5	单　元	2.5×10^9
LT	1×1	单　元	1.8×10^9
$PbTiO_3$	1×1	单　元	1.7×10^9
PZT	$\phi2$	单　元	2.1×10^9
RSBN	0.25×0.25 间距 0.25	16 元交错线列	2×10^8
LT	0.25	44 元线列和列阵	5×10^8
PZT 陶瓷	0.25×0.25 间距 0.05～0.25	线列	1.5×10^8

3.4.2.　光子探测器

是一种常用的红外探测器。其特点是：光谱响应有选择性，适应一定波长范围；时间常数小，响应速度快；探测度高，响应率高，噪声小；多数光子探测器须在低温下工作。

光子探测器分如下几种。

(a) 光电导探测器。接收红外辐射后，产生光生载流子，使材料的电导率发生变化。又可分为本征光电导和杂质光电导。

(b) 光伏探测器。接收红外辐射后，产生光生载流子电子-空穴对，由于载流子的扩散和 p n 结电场的作用，产生一个光生电压。

(c) 光磁电探测器。接收红外辐射后，在探测器表面产生电子-空穴对，向体内扩散，在横向磁场作用下，使电子和空穴分别向器件两端移动，在垂直磁场和光照方向产生电压。这种探测器由于灵敏度低，很少使用。

(1) 硫化铅 (PbS) 探测器　为本征光电导型器件，一般为多晶薄膜结构，采用化学沉积工艺制出单元、多元的实用探测器。波长范围为 1～3μm，时间常数为 0.1～5ms，黑体探测度为 $10^9cm \cdot Hz^{1/2} \cdot W^{-1}$，工作偏压为 20～100V，元数可达 2000 元，元件间隔小于 20μm。目前已在红外测温、跟踪、制导、预警及天文观测中广泛应用。

(2) 锑化铟 (InSb) 探测器　有光伏、光电导和光磁电型 3 种工作方式。可以在室温和低温下工作。波长范围为 3～5μm，时间常数为 1μs，黑体探测度为 $10^{10}cm \cdot Hz^{1/2} \cdot W^{-1}$，响应率为 $10^4V \cdot W^{-1}$，元数可做成单元或多达 5000 元，器件内各单元的间隔小于 20μm。目前广泛用于红外测温、跟踪、制导、天文观测、气体分析及红外成像领域。

(3) 碲镉汞 (HgCdTe) 探测器　三元系 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 红外探测器材料是一种可变禁带宽度的 HgTe-CdTe 赝二元化合物半导体，调整组分 X，可以改变探测器的响应波长。在 1～3μm、3～5μm、8～14μm3 个大气窗口，均有 HgCdTe 光伏型与光电导型探测器的应用。主要用于红外成像、夜视、遥感、光谱分析和激光接收等。

(4) 碲锡铅 (PbSnTe) 探测器　为光伏型，光谱范围为 8～14μm。多元探测器一致性较好，性能同 8～14μm HgCdTe 探测器。见表 5。

(5) 扫积 (sprite) 探测器[17]　是一种在探测器内部具有信号延迟积分功能的新型探测器，是在 n 型 HgCdTe 光电导型探测器的基础上发展起来的。这种探测器在热成像中广泛应用，为串并扫技术开辟了新的途径。其性能见表 6。

3.4.3.　红外电荷耦合器件 (IRCCD)[18]

是一种新型的高性能多元探测器。在杜瓦瓶内，它在探测器扫描方向上具有延时积分 (TDI) 功能，在另一方向上具有信号多路调制 (MPX) 功能，可明显提高仪器的性能。采用高密度 IRCCD 时，可不用光机扫描，而是全固态自扫描，这是红外技术发展的高级阶段。可分为单片式和温合式两类。其图像传感 CCD 光敏元结构如图 7 和图 8。

(1) 单片式 IRCCD　即光敏和转移部分都制作在同一衬底材料上。光谱范围为 1～2.5μm、3～5μm 和 8～14μm。

a. 非本征硅 IRCCD　把掺杂硅红外探测器列阵和硅 CCD信息处理器及其互连电路同时集成在硅掺杂衬底上。主要研究 Si：Ga 在 8～14μm 的应用和 Si：In 在 3～5μm 的应用。主要问题是制冷温度低，成本高。

表 5 中国产红外探测器性能

探测器名称	工作方式	受光面积，mm^2	视场角 °	光谱范围 μm	峰值波长 μm	响应率 $V \cdot W^{-1}$	探测率 D^*_{500K} $cm \cdot Hz^{1/2}W^{-1}$	调制频率 Hz	工作温度 K	阻抗，Ω	响应时间 μs	结构特点
PbS	PC	0.4×0.7		1.8～3.2	≥2.1	(4～9)×10^4	*(0.5～2)×10^9	400	室温	(0.3～1.5)M	100～250	石英盖板
PbS	PC	6×6		1.8～3.2	≥2.1	(0.8～1)×10^3	*(0.5～2)×10^9	400	室温	(0.1～3)M	100～300	锗平面窗口
PbS	PC	0.1×0.1～6×6		0.5～3	2.1～2.4	10^2～10^4	(2～8)×10^8	800	300	(0.1～2)M	100～300	晶体管外壳
PbS	PC	0.1×0.1～6×6		0.5～3.5	2.7～2.8	10^3～10^5	(1～3)×10^9	800	193	(0.5～20)M	1000～5000	配玻璃杜瓦瓶
PbS	PC	0.1×0.1～6×6		0.6～4	3.1～3.4	10^3～10^5	(2～4)×10^9	800	77	(0.5～20)M	1000～5000	配玻璃杜瓦瓶
PbS	PC	1.7～1.7		1～3	2.3	**60～200	(3～9)×10^8	800	300	40～400k	50～150	
PbS	PC	1×1		1.8～3	2.5～2.7	>5×10^3	(1～2)×10^9	800	293	(0.1～1)M	180～250	φ2.5Ge 浸没透镜
PbS	PC	1×1		1～3	2.6	>7×10^3	(2～4)×10^9	800	233	(0.2～1)M	200～400	硅双球面透镜 φ6 二级温差电致冷
PbS	PC	1×1		1.8～3.2	≥2.2	(1～2)×10^4	(2～4)×10^9	800	室温	150～500K	100～300	锗浸没透镜 y=1.95mm
PbS	PC	1.6×1.6		1.8～3.2	≥2.1	(2～3.5)×10^4	*(5～8)×10^9	400	室温	(0.1～1.5)M	100～300	锗浸没透镜 y=3.8
PbS	PC	1.6×1.6		1.8～3.2	≥2.1	(4～7)×10^4	*(4～10)×10^9	400	300	(0.3～1)M	100～300	锗浸没透镜 y=5.012
PbS	PC	(1～10)×10^{-4}		1.6～3	2.5～2.8	10^6	>2×10^8	800	300	(0.1～3)M		锗浸没透镜
PbS	PC	1×1		1.8～3.2	2.4	>1×10^4	(2～3)×10^9	800	室温	200～500	<318	带浸没透镜
PbSe	PC	1×1		1～4.8	4.4	>2×10^3	(0.5～1)×10^9	800	233	(0.1～1)M	<15	硅双球面镜 φ6，二级温差电制冷
PbSe	PC	1×1		1～5.2	4.8	>8×10^3	(2～4)×10^9	800	193	(0.2～5)M	<30	硅双球面镜 φ6，四级温差电制冷
HgCdTe	PC	0.25×0.25	180	3～5	4.2	≥3×10^3	≥5×10^9	1000	300	100～300	～1	锗浸没条件
HgCdTe	PC	0.25×0.25	180	3～5	4.6	≥10^2	(0.5～5)×10^9	1000	240	300～800	～1	二级温差电制冷
InSb	PV	0.1×0.1～4×4			5.3	1×10^4	D^* =1.2×10^{11}	800	77	5×10^3～10^6	<1	
InSb	PV	φ0.5～φ6.2	60	3～5.5	5.0	(1～3)A/W	(0.5～3)×10^{10}	680	77	10^3～10^5	<1	玻璃杜瓦瓶带金属屏蔽壳
InSb	PV	φ0.5～φ6	60	1～5.5	5.0	10^3～10^5	(0.5～2)×10^{10}	1000	77	10^3～10^5	<1	玻璃杜瓦瓶带金属屏蔽壳
InSb	PV	φ1～φ4.5		3～5	5±0.1	10^3～10^4	D^* =(0.5～1)×10^{11}	1250	77	(1～30)k	<1	φ16、φ20 玻璃杜瓦瓶
HgCdTe	PC	0.2×0.2		8～14	～10		(0.5～1.5)×10^{10}	1000	77	30～300		玻璃杜瓦瓶带金属外壳
HgCdTe	PC	0.2×0.2～0.4×0.4		8～14	10.5～14	(0.5～5)×10^3	D^* =(3～4)×10^{10}	2500	77	20～100		
HgCdTe	PC	0.2×0.2～0.4×0.4		8～14	10.5～14	10^2～10^3	D^* =(0.6～1)×10^{10}	900	195	20～50	0.01～1	
HgCdTe	PV	φ0.1～φ0.5		8～14	11	10^3～10^4	D^* =(3～4)×10^{10}	900	77	20～200	10^{-3}	
HgCdTe	PV	0.25×0.25		8～14	9～11	10^3	D^* =(2～3)×10^{10}	1250	77	30～200	<0.1	玻璃杜瓦瓶
HgCdTe	PV	(5～20)×10^{-2}	60	8～14	10～12	(1～6)AW^{-1}	D^* =(1～4)×10^{10}	660	77	50～1000	0.2～0.02	玻璃杜瓦瓶
HgCdTe	PV	0.5×0.5	180	8～14	约 10		D^* =(0.8～2.4)×10^{10}	1000	77	50～1000	<0.01	金属杜瓦瓶
PbSnTe	PV	φ0.1～φ0.5	60	8～14		>10^2	D^* =(1～3)×10^{10}	1000	77	>30	0.2	
PbSnTe	PV	0.3×0.3～0.6×0.6		8～14	11.7		D^* =2.3×10^{10}	900	77	500～1000	0.1	
Ge：Hg	PC	0.5×0.5		8～14	⊥10.6	5×10^4	约 10^{10}	800	30	(50～100)k	<0.01	

表 6　扫积探测器的主要性能

材　　料	n-HgCdTe	n-HgCdTe
探测元数量	8	8
条形片子长度,μm	700	700
光敏面(瞬时),μm²	62.5×62.5	62.5×62.5
工作波长,μm	8～14	3～5
工作温度,K	77	190
致冷方式	节流或热机	温差电
偏置场强,V·cm⁻¹	30	30
迁移率,cm²·V⁻¹·s⁻¹	390	140
像元速率,像元·s⁻¹	1.8×10⁶	7×10⁵
每探测元功耗,mW	9	1
探测元典型阻值,Ω	500	4.5×10³
探测器总功耗,mW	<80	<10
平均 D^*_{500K}(20KHz,1,62.5×62.5μm²),cm·Hz^{1/2}·W⁻¹	>11×10¹⁰	(4～7)×10¹⁰
响应率 R_{500K}(62.5×62.5μm²),V·W⁻¹	6×10⁴	

b. 本征 IRCCD　其衬底用窄带半导体，工作原理和结构为金属-绝缘体-半导体 (MIS)。主要研究 3～5μm 波段的 InSb IRCCD、HgCdTe IRCCD 和窄带本征半导体红外电荷注入器件 (IRCID)。IRCID 已制出 128×128 元的器件。

c. 肖特基势垒红外 CCD (SBIRCCD)　利用硅衬底上的金属-半导体肖特基势垒列阵的内光发射效应探测光信号，用同一衬底上的硅 CCD 做信号读出。日本三菱电汽公司采用电荷扫描器件(CSD)方式提高大像元数大

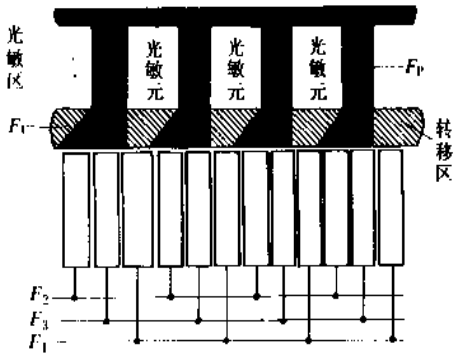


图 7　光敏区、转移区和三相 CCD

芯片尺寸的检测能力。具有良好的均匀性，现已达到实用化程度。

(2) 混合式 IRCCD　是由红外探测器阵列和硅 CCD 信号处理器两部分通过镶嵌技术与互连电路组合起来的。探测器产生的电信号耦合到硅 CCD 有两种互连电路，一种是直接注入式，即源电流直接耦合；另一种是间接注入式，即在探测器与硅 CCD 之间加一缓冲级，将信号电流转换为信号电压，适合于低阻抗或偏置电流比较大的光电探测器，如光导、热电等器件。性能见表 7。

3.4.4.　制冷器

是冷却型红外探测器的组成部分，其作用是把探测器保持在低温下工作。选择制冷器时，应考虑制冷温度、保持时间、降温时间、环境条件、能量利用率、兼容性、体

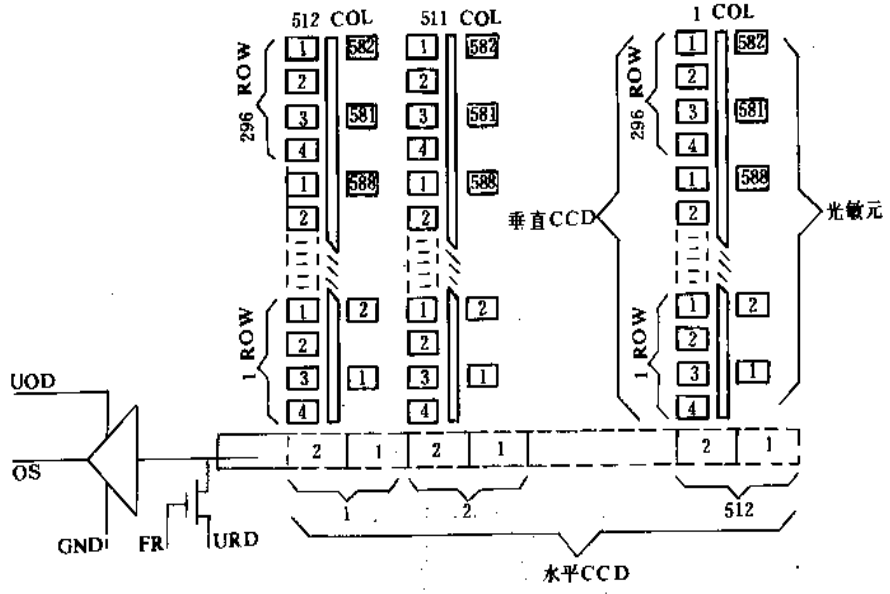


图 8　红外面阵 CCD 结构图

表 7 3～5μm 波段二维探测器

方式	材料	像元个数	性能 $D^*_{\lambda p}$ cm·Hz$^{1/2}$·W^{-1}	像元尺寸 μm^2
CID	InSb	32×32	2.9×10^{11}	
		128×128		43×43
		128×128		30×30
混合型	HgCdTe	32×32	3×10^{11}	70×70
		32×32	2.9×10^{11}	68×68
		32×32		48×48
		64×64	1.8×10^{11}	50×50
	InSb	62×58		
		64×64	6×10^{11}	88×88
肖特基型	Si	160×244	NETD=0.1K (<F1.8)	80×40
		256×256	NETD=0.11K (F2)	30×30
		512×512	NETD=0.15K (F1.4)	20×26
杂质型	Si:In	64×64	2×10^{11}	55×65

积、重量、外形尺寸等。制冷器可分为4个主要类型：

(1) 工质不回收的开式循环制冷器，如低温液体杜瓦瓶、低温液体传输制冷器、固体制冷器和高压气体节流制冷器，其特点是工作时间有限，温度在80K左右；

(2) 机械循环制冷器，利用膨胀机实现气体等熵膨胀制冷，如斯特林循环制冷器、VM循环制冷器、GM循环制冷器、J-T循环制冷器等，其特点是使用方便。工作温度在77K，但寿命有限；

(3) 辐射制冷器，利用宇宙空间超高真空和超低温(<4K)的环境中，两个物体的热交换原理，单级辐射器可达100K，三级辐射器可达60～80K，没有运动部件，不需能量，寿命长；

(4) 热电制冷器，利用n型和p型两块半导体材料，形成闭合电路，通电后接头变冷。在热端为室温条件下，一级制冷器可达－20～－30℃，三级可达－78℃，六级可达－100℃。目前多使用碲化铋材料。其特点是寿命长，简单可靠，但制冷温度不够低。

3.5. 信号处理电路

从红外探测器输出的目标低电平信号电压或电流，经信号处理电路放大、滤波、采样、积累和分辨，并将有用信号传送给终端控制装置或显示器。

信号处理电路一般应满足如下基本要求：

(1) 低噪声 系统的前置放大器，必须有低的噪声，使探测器噪声成为系统的极限噪声。

(2) 足够的增益 增益为要求的输出电压与最小输入电压之比。

(3) 适当的动态范围 当探测的目标远近变化很大时，电路应能承受较大信号电平的变化，不致使仪器失去工作能力。

(4) 确定最佳带宽 取决于信号和噪声二者的频谱特性。对于矩形脉冲，当

$$B\tau_d=0.5 \tag{28}$$

时，脉冲峰值功率和噪声功率的比值为最大。式中 B 是电路的3db带宽，τ_d 是矩形脉冲的持续期。任何脉冲检测，最佳带宽均在 $B\tau_d$ 为0.25～0.75的范围内[1]。

(5) 输出特性 应满足被控对象的要求，如随动系统、记录仪及显示器等（见电发光材料及器件；数字显示；液晶）。

典型的信号处理电路主要有前置放大器、选频放大器、AGC放大器、相敏检波器、时间延迟积分器、时分多路调制器、光谱对消电路、采样保持电路、自适应处理及门电路、帧间相减以及逻辑判断电路等[3,4]。这些电路应根据红外仪器的具体设计方案进行合理选择、设计与计算。

3.6. 仪器测量精度[19]

影响红外仪器测量精度的因素有：光学非线性误差、光学像质和光轴随外界条件变化而产生的误差；探测器制造工艺误差；信号处理的漂移及传递过程中产生的误差，以及系统的噪声和外界干扰带来的误差等。由于这些因素的影响，随不同仪器的设计，测量精度有很大的差别。根据仪器的工作状态可分为静态误差和动态误差。

(1) 静态测角精度 红外仪器测量多个固定点或角度，进行多次测量，其结果为：

$$\sigma_x=\sqrt{\sum_{i=1}^{n}\sigma_i^2}=\sqrt{\sigma_1^2+\sigma_2^2+\cdots+\sigma_n^2} \tag{29}$$

式中 σ_x——静态测角精度；

σ_1，$\sigma_2\cdots\sigma_n$——每一点的瞄准精度。

(2) 动态测角精度 当红外仪器测量运动的目标时，仪器和目标处于运动状态下，测角误差将大为增加。计算方法如下：

$$\sigma_m=\sqrt{\sum_{i=1}^{n}\left[(\alpha_{mi}-\beta_{mi})-(\alpha_m-\beta_m)\right]^2/n} \tag{30}$$

式中 σ_m——动态测角增量；

α_{mi}——静态时同步摄影机多点测角值；

β_m——静态时红外仪器多点测角值；

α_m——动态同步摄影机测角值；

β_{mi}——动态红外仪器多点测角值。

红外仪器的动态实时测角精度表示为：

$$\sigma=\sqrt{\sigma_r^2+\sigma_m^2+\varepsilon^2} \tag{31}$$

式中 ε 为红外光轴与摄影机光轴之间存在的固定误差。

(3) 仪器温度灵敏度[5,20,21]　影响红外仪器温度灵敏度的因素有：光学口径和焦距的大小，光学零件的反射、吸收特性；红外探测器的尺寸、数量和探测度；信号处理电路的噪声、信号带宽及电路处理方法等。目标的红外能量落在红外仪器孔径处的有效辐射照度 H 表示为：

$$H=\varepsilon\sigma T^4 A_t\tau_a\eta_{\Delta\lambda}/\pi R^2 \tag{32}$$

式中　ε——目标的发射率；

σ——斯蒂芬-玻尔兹曼常数；

T——目标绝对温度；

A_t——目标辐射面积；

τ_a——大气透过率；

$\eta_{\Delta\lambda}$——仪器波长间隔内，有效功率与总功率之比；

R——目标和仪器之间的距离。

红外仪器应设计为对上述目标能量有最大的响应，在要求的作用距离上，具有规定的信号噪声比。表示为：

$$S/N=\frac{H}{\mathrm{NEFD}} \tag{33}$$

式中　S/N——仪器保精度工作信噪比；

H——光学孔径处目标辐照度，W/cm^2；

NEFD——仪器的温度灵敏度，W/cm^2；

$$\mathrm{NEFD}=(A_d\Delta f)^{1/2}/A_0KD^* \tag{34}$$

A_d——探测器面积，cm^2；

Δf——信号处理带宽，Hz

A_0——光学接收有效面积，cm^2

K——与光学和信号处理有关的常数；

D^*——探测器的探测度，$cm\cdot(Hz)^{1/2}/W$。

将式 (32)、(34) 代入式 (33)，可以得出红外仪器探测距离的关系式：

$$R=\left[\frac{\varepsilon\sigma T^4 A_t\tau_a\eta_{\Delta\lambda}A_0KD^*}{\pi\ (A_d\Delta f)^{1/2}\cdot S/N}\right]^{1/2} \tag{35}$$

式中的 S/N 值由式 (33)、(34) 确定。

4. 红外仪器

红外仪器按应用原理可分为 3 类：(a)探测目标距离和方位的仪器，如搜索、预警、制导、跟踪和测距等；(b)探测目标温差及其分布的仪器，如红外热像仪、行扫描仪和多光谱扫描仪等；(c)探测目标温度或辐射度的仪器，如测温仪、辐射计等。第 1 类主要用于军事目的，其中有些仪器也可用于国民经济和科学研究；后两类主要用于国民经济各部门，如工农业、医学、科学研究和空间技术等领域。这里主要介绍用于化学工业方面的红外仪器。

4.1. 红外测温仪[6,22]

红外测温仪是一种根据被测目标的温度范围及其辐射特性实现测温的仪器。按工作原理可分为亮度测温仪和比色测温仪，亮温由某一波长内的辐亮度确定，色温由波长分布规律确定，如全辐射测温仪、部分辐射测温仪、单色测温仪、比色测温仪等；按测温范围，可分为高温测温仪（700℃以上）、中温测温仪（100～700℃）、低温测温仪（100℃以下）[23]。

比色测温仪又有双色测温仪(使用 2 个工作波段)和三色测温仪（使用 3 个工作波段）之分。双色测温仪的工作原理是根据两个波段辐射能量的比值与物体温度的函数关系测定物体的温度。两个波段的能量可用两个光子探测器获得，称为双通道方案；也可用双色调制盘和单个光子探测器，称为单通道方案，如图 9 示。来自目标的红外辐射通过窗口被光学系统的主镜次镜接收并会聚在恒速转动的双色调制盘上。调制盘的外圈为同步信号花纹，内圈为双色信号花纹，由中心波长为 1.625μm 和 2.125μm 滤光片组成，其带宽越窄越好。为保障一定

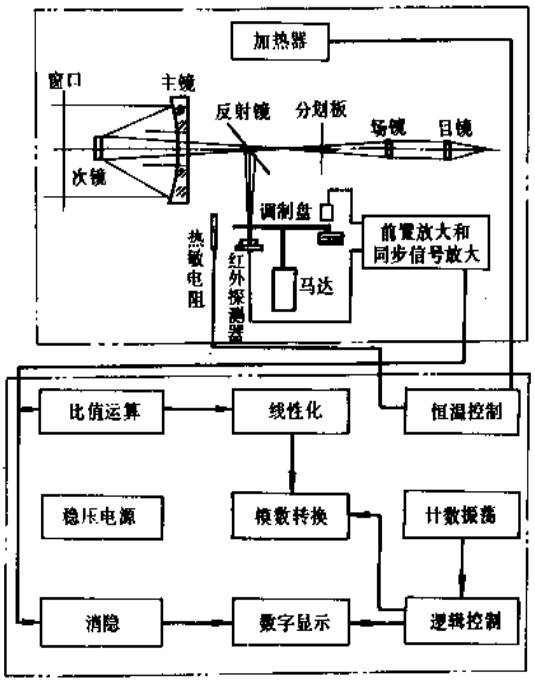


图 9　探头及电路原理图

的信噪比，带宽选为中心波长的7～9%。在调制盘后面，放硫化铅光子探测器，使两个波段的目标辐射交替地转变为电信号(频率为1600Hz)。该信号与频率为800Hz的同步信号有固定的相位关系，经前置放大器和同步放大器输入到信号处理电路。热敏电阻与加热器和恒温控制器组成恒温系统，使探头保持恒定温度。前置放大器输出的双色信号，经过预置衰减器，光电信号的动态范围被压缩，然后经过比值运算电路，采用恒压法比值运算，双色信号被同步信号分离，求出双色信号的比值。该比值和温度之间并非直线关系，必须经过线性化处理，再经过模数转换以后，用数字显示出来。

双色测温仪的优点是可以减小发射率以及光路介质的影响，具有较高的测量精度，可以不受是否充满视场的影响。其测温范围为400～1400℃，测量精度±1%，数字显示。可以携带或安装在生产线上，使用方便、灵活。

4.2. 红外热像仪

红外热像仪是一种将不可见的红外图像转换为可见图像的仪器。其核心部件，如红外底片、变像管、光导摄像管、硅靶摄像管、热电摄像管、红外CCD焦平面图像传感器（见3.4.3.红外电荷耦合器件）、温度敏感涂层等，工作波段覆盖从近红外到远红外区，其性能不断改善和提高，应用范围也在逐渐扩大。采用单元和多元红外探测器的光机扫描红外成像系统是当前普遍采用的具有高性能的工作方式。依其工作原理，可分为并联扫描、串联扫描、串-并联扫描3种类型[24]。美国发展了并联扫描通用组件热像仪，元数采用60元、120元、180元、红外探测器；英国发展了串-并扫描通用组件热像仪，采用Mullard公司生产的Sprite红外探测器。这两种热像仪在性能方面都达到了实用水平。热像仪发展的高级阶段，即第二代热像仪，将采用高性能、高密度红外CCD焦平面图像传感器[25]。

4.2.1. 手提式热像仪

是一种直接显示、双视场、电池供电、小尺寸、轻重量手提式热像仪。它包括驱动马达、凸轮、转鼓反射镜、帧扫描反射镜、行传感器、帧传感器、红外探测器、电子组件、LED阵列等。红外探测器为23元光导MCT探测器。电子组件提供14个通道，用于垂直视场不太大的情况；或者23个通道，用于垂直视场较大的情况[26]。目标的红外辐射由光学望远镜收集，然后通过两维扫描，照在红外探测器上。探测器输出的电信号由电子组件处理，视频输出信号加到与红外探测器相应的LED元件上，LED元件的亮度由其对应的红外探测器输出电平确定。LED发出的可见光由一个扫描组件进行调制，即可复现红外像。操作手用目镜就可以观察到可见的景物图像。

这种热像仪可以采用间接显示方式，即把LED的可见光重新成像在CCD电视摄像机上，此时，扫描器的速度为25Hz，以保持和电视兼容。因此，这种热像仪的输出信号符合标准电视体制，即625行、50Hz，并可以显示在标准监视器上，并可由标准视频录像机记录。

这种热像仪的主要技术指标为：工作波段8～12μm，视场（宽）20°×8.5°，（窄）8°×3.4°，调焦范围7m～∞，探测器张角（宽）1mrad，（窄）0.4mrad，最小可分辨温差MRTD(窄视场)，空间频率为0.5C/mrad时为0.1K，1C/mrad时，为0.23K，1.25C/mrad时，为0.45K，1.5C/mrad时，为0.75K。电源10.5～15V，正常值为12V，功率4W，采用Ni-Cd电池，在20℃时的典型工作时间为1.5h。

手提式热像仪主要用于大范围内热点和过热位置的检测，操作简单，使用方便，经济实用，和测温仪结合可以确定被测目标的温度。

4.2.2. 测温热像仪

测温热像仪是一种既能成像又能测温的热像仪，在提供缺陷定位的同时，还可以测量其温度及其周围的温度分布图。光机结构如图10所示。目标的红外辐射被望远物镜收集，由方位和俯仰扫描棱镜对景物的红外辐射进行扫描，然后聚焦在红外探测器上。为了获得图像所需的快速响应，探测器通常为单元光子型InSb或MCT，需要液氮致冷。红外探测器输出的信号经过信号处理电路，加到黑白显示器上，可以等温读出，面积采样选择，对感光趣的面积进行温度分析，以及图像量化分析和数据存贮；也可以进行空间显示，对图像进行单线剖面式、浮雕式三维像及灰度像分析；也可用来显示强度调制、幅度调制的像；同时可用彩色监控器，在10个可选颜色中提供量化像的实时监控器，提高了热分辨率和直观感。

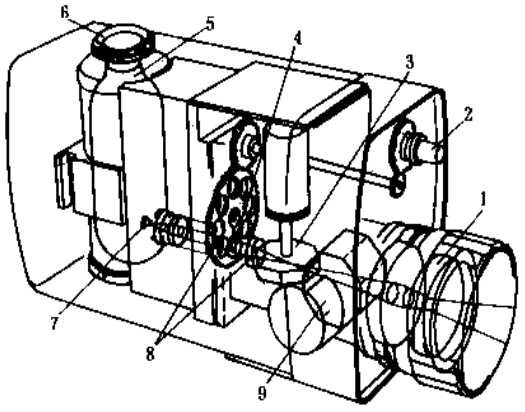


图10 热像仪的光机结构

1—扫描透镜；2—孔径控制；3—方位扫描棱镜；4—孔径转轮；5—液氮；6—杜瓦瓶；7—红外探测器；8—准直透镜；9—俯仰扫描棱镜

这种热像仪在测量目标辐射特性时，如果目标的发射率随温度而变化，采用双波段可以提供发射率和温度的相对影响。同时，可从光谱和强度方面对目标的特性和异常做分析。3～5μm 波段比较适合于高温测量，8～12μm，波段比较适合于低温测量。对同一景物进行双色测量就能对感光趣的温度范围进行精确的热分析，从而分辨出所需要的目标。

主要技术指标为：红外探测器短波波段用光伏 InSb，长波波段用光导 MCT；杜瓦瓶液氮制冷，充满液氮后工作 2 小时；场频 25Hz，行频 2500Hz，每帧行数 280（4：1 隔行扫描），每线 100 像元，测温范围为--20～900℃，改变滤光片和孔径可以测 1600℃或更高的温度；温度灵敏度为 0.1℃（在 30℃时）；光学视场为：3.5°、7°、12°、20°和 40°；空间分辨率为：0.5、1.1、1.9、3.4 和 5.8mrad。

这种热像仪具有多种测量功能，使用操作比较复杂，需要较熟练的操作手使用。使用经验证明，这种热像仪是可靠的实用的。

4.3.　多光谱扫描仪（红外行扫描仪）

这是一种在遥远的地方，用多波段同时扫描的方式，对所要研究的对象进行探测的仪器。它安装在气球、飞机上，称为航空遥感；安装在人造卫星、宇宙飞船和航天飞机上，称为航天遥感。遥感仪的扫描器有四方棱镜、45°反射镜和摆镜形成的一维扫描，另一维扫描由载体的运动完成。多光谱扫描仪的原理如图 11 所示。景物自身和反射的辐射，由 45°扫描镜将其分解为像元，被光学系统汇集，由分色片分光为 3～5μm、8～12μm 和 1.1～1.8μm。波段 0.4～1.1μm 再由棱镜分解为 6 个波段，即 0.4～0.44μm、0.44～0.49μm、0.49～0.55μm、0.55～0.64μm、0.64～0.80μm、0.80～1.1μm 共 9 个波段。这些波段的辐射照射在相应的探测器上，InSn（77K）、HgCdTe（77K）和光电倍增管光电探测器将其转变为电信号，再经多路信号处理电路，输入到多路模拟磁带机记录。在扫描头的两侧和上部设置高、低温黑体板，校正灯和天空光 3 种参考源，作为辐射定标。其总视场为 90°，空间分辨率 3mrad，光学孔径 15cm，8～12μm 内的噪声等效温差为 0.3℃，噪声等效反射率 0.2～3%，记录方式为黑白胶片和模拟磁带。

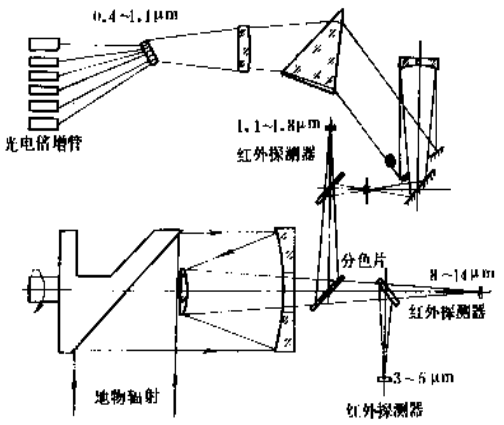


图 11　多光谱扫描仪原理图[27]

这种仪器能覆盖较宽的地区和光谱范围，信息容量大，效率高。星载多光谱扫描仪，可对地球表面任何一个角落人类活动的每个细节进行反复的探测，对全球性的资源和环境进行有效的利用和管理。

4.4.　红外气体分析仪

这是一种根据被测气体的特定吸收带而进行测量的仪器。其结构如图 12 所示。当要测量大气中的二氧化碳含量时，在 CO_2 的吸收带中选 4.35μm 做成滤光片，参比室充满不含 CO_2 的大气，被测大气连续通过样品室，红外光源发出的光分成两束通过参比室和样品室，通过反射镜反射到中心波长为 4.35μm 的窄带通滤光片上，探测器只接收 4.35μm 带内的辐射能量。调制盘转动时，调制两束光交替落在红外探测器上，从而产生交变的电信号。当参比室和样品室内无 CO_2 时，调节仪器使两束光完全相等，探测器输出信号为零。如果进入样品室的气体有 CO_2，对 4.35μm 的辐射就吸收，两束辐射就不相等，探测器就有信号输出，经过适当标定，就可从输出信号的大小来测量 CO_2 的含量。当 CO_2 最变化时，输出信号也随之变化。

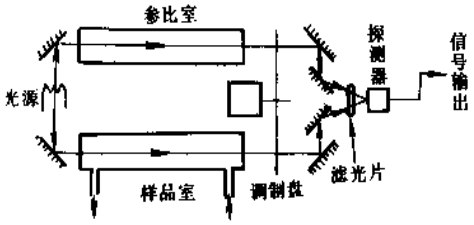


图 12　气体分析仪的工作示意图[28]

这种仪器简单实用，分析对象广泛，灵敏度高，反应速度快，精度高，是可以进行连续分析、自动控制和连续显示的自动化仪表。它能长期、连续不断监视工业流程中气体浓度的任何瞬时变化。还可根据不同用途，做成手提式、车用、防腐、防爆等形式。

4.5.　红外光谱仪[28,29]

红外光谱仪是一种记录物质对红外辐射的吸收程度（或透过程度）与波长关系的仪器。主要部件有：辐射源，如能斯特灯、硅碳棒等；单色器，如棱镜、光栅；红外

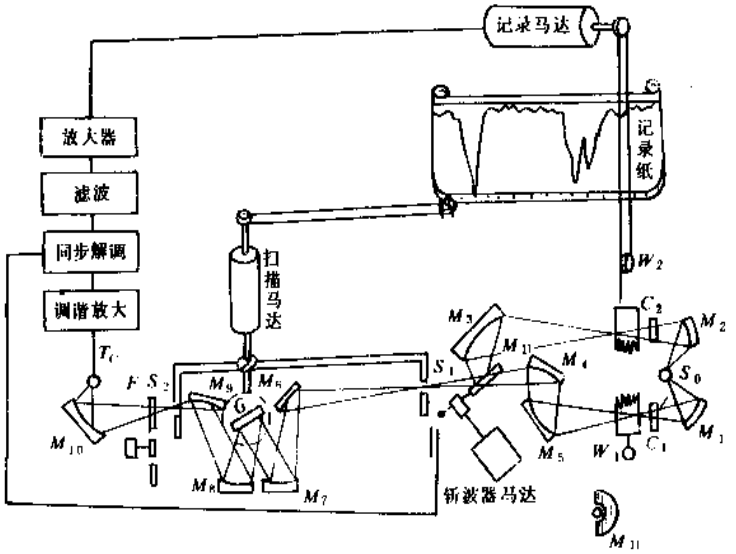


图 13 红外光谱仪原理图

S_0—光源；M_1，M_2，M_3，M_4，M_5，M_6，M_8，M_9，M_{10}—球面镜；
C_1—样品池；W_2—大光楔；W_1—小光楔（100%调节钮）；C_2—空白池；
S_1，S_2—狭缝（S_1—入射，S_2—出射）；G—光栅；M_{11}—斩波器（扇面镜）；
T_C—热电偶；M_7—准直镜（成平行光）；F—滤光片

探测器，如热电偶、热电探测器；吸收池；光学系统；信号处理电路以及电机传动记录机构等。如图 13 所示。光源 S_0 经反射镜 M_1、M_2 分成强度相等的两束光 I_1、I_2，分别通过试样吸收池和空白吸收池 C_1、C_2，吸收后的透射光强度分别为 I'_1、I'_2。由小光楔 W_1 调节 I'_1 的透过率，由大光楔 W_2 调节 I'_2 的光强度，然后由反射镜 M_3、M_4、M_5 把两束光反射到斩波器 M_{11} 上，其转速为 50Hz，经过入射狭缝 S_1，再经过反射镜 M_6、M_7 反射到光栅 G 上，经过扫描马达可扫描出红外波长，经反射镜 M_8、M_9，通过出射狭缝 S_2、滤光片 F，经过反射镜 M_{10} 聚焦到热电偶 T_C 上，把光强变为电信号。然后经过交流放大、同步解调、直流放大，从而带动记录马达，同时带动大光楔，一直调到 $I'_1=I'_2$，此时热电偶 T_C 不再有交流电产生，同时记录笔在零位线上。这时，扫描马达带动光栅 G，使波长从短波到长波变化，并带动记录纸同步转动。由此得物质的红外吸收光谱曲线图。

红外光谱仪适用样品范围广，对气体、液体、固体，无机、有机高分子材料都可以进行测量。样品用量少，不破坏样品，重复性好，在各个科学领域得到了广泛的应用，特别在化学工业中对于未知物的定性、定量分析及结构分析是一种非常有用的手段。

4.6. 光电报警器[3,30]

这是一种用来发现和探测核爆炸、导弹、飞机入侵、防盗、防撞、毒气、易燃物、易爆物温差、烟雾等被警戒对象，并能迅速提供灯光、音响以及电控信号等报警信息的仪器。它由许多红外搜索系统、红外成像系统、红外测温系统以及各种化学气体传感器、温度传感器、烟雾传感器、液体成分传感器组成，分布在不同区域组成报警网。烟雾传感器主要用于火灾报警。在光源与光电探测器之间有屏蔽板，在没有烟雾时，光敏元件接收不到光源来的光，一旦有烟雾时，烟雾粒子使光产生散射，光敏元件就能检测到这种散射光。当敏元件输出的电信号经过放大、逻辑判断发出报警信号。同时，通过半导体气体传感器可对烟雾中的气体成分进行检测。

4.7. 红外探测仪

红外探测仪是一种利用目标发出的红外辐射来探测、识别、自动跟踪和自动测量运动目标位置的仪器。主要由光学系统、光机扫描、红外探测器、信号处理电路、伺服系统、显示记录等部分组成。这种仪器可分为点源和面源探测两种类型，点源探测又分调制盘式和非调制盘式，面源探测主要有光机扫描和电扫描成像方式。目标和背景的红外辐射，通过大气衰减，被光学系统接收、会聚、光谱滤波、空间滤波，以对背景过滤，对目标红外辐射进行调制，红外探测器将其转换为具有目标位置信息的交流信号，经过信号处理产生目标方位和高低位置信息，再输入到伺服系统，控制红外探测器连续地自

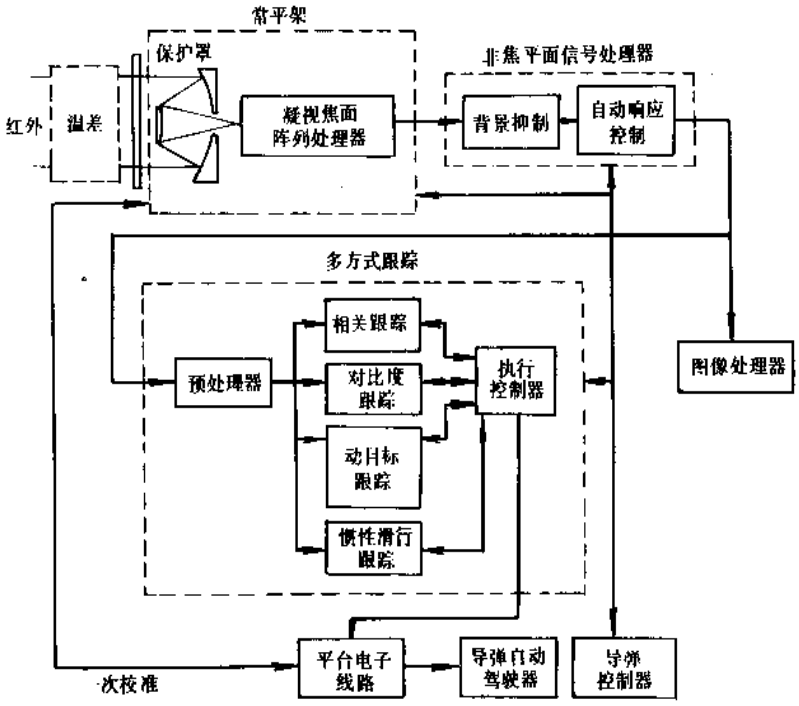


图 14　红外制导跟踪原理图

动跟踪和测量目标。同时，目标信息输入到实时数据处理系统，供记录和显示。对于面源探测仪，采用光机扫描方式，有并扫、串扫、并-串扫 3 种类型，使具有小瞬时视场的每个红外探测器重复扫描总视场，对面源目标或多目标产生红外图像视频信号。红外信号处理电路基于形心、边缘、区域平衡、相关算法，滤除背景干扰，产生跟踪误差信号，以对目标进行识别和自动跟踪。采用焦平面红外探测器，可以进一步提高系统灵敏度和空间分辨率，并具有智能化和自适应跟踪能力，如图 14 所示。

这种仪器多用于科学研究和军事。它安装在人造卫星上可做为红外早期预警系统，可以早期发现地面和海上发射的导弹；安装在飞机上，可做为红外侦察和监视系统，并可做为导航系统；可和电视、激光组合在一起，安装在一个转台上，由计算机控制；也可安装在地面和舰艇上，做为红外跟踪器；安装在导弹上做为红外制导系统，可控制和导引导弹飞向目标。可广泛用于空-空、地-空、空-地、地-地、岸-舰、舰-舰等红外制导导弹。

5.　红外技术应用

近 20 年来，红外技术已成为一门发展迅速的新兴技术，广泛应用于红外加热干燥、故障的检查与测温、各种材料与成分含量的红外光谱分析、红外气体分析、气象、农林、地质研究以及科学和军事等领域。随着红外焦平面列阵与信号处理技术的新发展，应用的范围将进一步扩大。

5.1.　红外加热干燥[31,32]

利用长波辐射器，将电能转变为高效远红外辐射能量，直接辐照到被加热物上，达到加热与干燥的目的。它具有耗费能量少、加热效率高、产品质量好、生产场地小和设备简单等特点。根据不同应用，辐射器可制成管状、灯状和板状。热源一般为电热、气体燃热和蒸汽热，在辐射器的表面涂以高效辐射远红外辐射的材料。为了获得良好的加热干燥效果，要适当选择辐射器的辐射特性，如温度、波长、形状和结构以及合理的烘道和烘箱，以适应工件大小、加热时间或所达到的产量。

5.2.　故障检查与测温

在工农业和科学研究中，一个重要的问题是准确地测量生产对象有温度参数以及有效地控制生产的温度变化。“温度”这一参数的测量约占工业测量总数的 50%，可见温度测量的重要性和普遍性。利用红外测温的优点是：不必接触被测物体，不影响被测目标的温度分布；可对远距离高速运动的目标、带电目标以及不可接触的目标进行非接触测温；反应速度快，因为红外辐射传播速度为光速，测温速度取决于测温仪自身的响应时间；灵敏度高，测温范围宽以及可测温度的热分布。

如果被测目标是已知的，缺陷的位置已确定，就可以采用测温仪直接进行测量；如果不知道缺陷的位置，就要用热像仪在大面积范围寻找目标的位置，然后用测温仪或用可测温热像仪测温。如检测变压器中有故障的电缆接头、石化工业中炉管的过热情况，当炉体上部热区为过热时，用热像仪可早期检查故障区域。

5.3. 物质的红外光谱分析[33]

红外辐射与物质的分子相互作用时，能引起分子由低能态过渡到高能态而发生能级跃迁，在红外辐射的特定波长范围被物质的分子吸收，透过物质的辐射，用红外光谱仪或红外分光光度计进行测量，就得到了物质的红外吸收光谱。许多化合物的分子在红外波段都有吸收带，称为“特征吸收”带，吸收带的强弱和所在的波长是由物质分子结构决定的。这就能够根据吸收带的情况去识别分子的类别、成分和含量。

5.3.1. 红外定性分析

可分为功能基定性和结构分析两方面。功能基定性是根据化合物的红外光谱的特征谱带测定物质含有哪些功能基，从而确定有关化合物的类别。结构分析是由化合物的红外光谱结合其它性质测定有关化合物的化学结构，从而得出分子内原子的排布情况。在化合物的鉴定和未知化合物结构的鉴定中，红外定性分析可发挥重要作用。

5.3.2. 红外定量分析

红外光谱化析法无论是在试验室研究还是在工业分析中都占有重要地位，各种气体、液体、固体物质均可用红外光谱进行定量分析，并可根据吸收强度知道分子结构，测定反应速度，研究反应机理。

当辐射通过几组分混合物时，辐射将分别被所在的组分所吸收，总的消光量是各组分消光之和。在实际测量时，应采用单色辐射。对于气态和液态样品是放在箱中进行的，辐射也通过了箱的窗材料，也引起辐射强度的减弱，在测量时应扣除。测量方法有补偿法、差示法、基线法和光密度比法。

在研究大气污染、测定各种有害蒸气或气体的浓度时，对气体进行定量分析是非常重要。对于液体样品，多以溶液的形式进行分析。最常用的非极性溶剂是四氯化碳和二硫化碳。对于固体，除可用溶液形式之外，亦可将其分散在白油、氟碳化物和KBr中进行测量。红外光谱分析中的常用溶剂、基团的红外特征频率及红外光谱图和红外光谱的定量分析详见文献[34]。

5.4. 红外气体分析

在许多实际应用中，只要求分析某一种已知气体的含量及其变化。此时，选择能真正代表这种气体的特征吸收带，只测量其带内的红外吸收情况就够了（采用气体分析仪），不必再用分光光度计测量试样的整个红外波段的吸收光谱。凡在红外波段范围内有吸收峰的任何气体都可进行分析。

5.5. 遥感应用

将红外仪器安装在卫星或飞机上，可对空间和地球表面进行红外探测。其特点是：覆盖面积大，作用距离远，信息容量大，探测时间短、效率高。在气象、地质、水利、农林、环境保护等方面有广泛用途。参见表8。

表8 红外技术典型应用

功能	应用部门	应用示例
红外加热干燥	机械制造	油漆涂层、绝缘清漆、粉末涂料、铸模型芯、锻压、玻璃和金属的焊接、金属淬火、退火、焊缝应力消除、熔融合金的恒温
	化学工业	试剂干燥、橡胶硫化粘合、合成橡胶的热处理、聚合材料加热、软化成型高分子物质、塑料热处理、工业织物纤维干燥和上浆加工、印染发色和固色、合成纤维的热定型、防缩树脂加工、尼龙和贝伦布的强化、漂白和染色工艺的干燥
	材料工业	瓦片干燥，瓷砖、陶瓷生产、陶土料、混凝土件、石膏混凝土板干燥，皮革染色、皮毛、胶膜的活化，合成材料成型，纸张、纸板、油纸的干燥，木材、印刷颜料、排版纸型、照相制版、上光油及上塑加工
红外成像及测温	农业食品	粮食、蔬菜、水果、砂糖、茶叶、烟草和糕点制品加工干燥，肉类、灌肠、鱼类的烤、煮、熏制，面粉和谷物的杀虫，果皮清洗和漂白，牛奶、啤酒和果汁的灭菌
	医学制药	安瓿的灼热，试剂、制剂、中草药、鱼肝油胶囊的干燥，哮喘、冻伤、腰肌劳损、关节炎的治疗
	钢铁生产	各种炉体检测及维修，金属加工、熔接、烧结、退火、淬火、成型加工的温度监控，自动生产过程中钢材的温度显示、记录和控制
	石油化工	石油化工生产中供电系统的温度检测与维修，耐火绝缘材料的定期检测与维修，生产流程中管道泄漏、阻塞、变薄、侵蚀、腐损的检测，管道的热损耗、建筑物及冷库的能量保持

续表

功能	应用部门	应用示例
红外成像及测温	交通运输	火车轴温测定，飞机发动温度监控，飞机部件内部裂痕、弯曲、松动、疲劳和缺陷探测，飞机、火箭发动机壳体胶合夹层结构的缺陷检测，飞机、汽车轮胎胶合质量的检查，导航及交通安全管制
	地质农林	矿产、地热、火山、水资源的调查，海洋、海流、潮水、洪水、河口的观测，农业、森林分布，农业估产、病虫害预报，海洋河流污染、废油、废气、废水监测，森林火灾早期发现及预报
	医学诊断	乳癌普查，关节炎、皮肤病、雷诺氏症、血管障碍及血梗塞早期诊断，最佳截肢位置确定、再植成活及治疗效果测定，烧伤、冻伤观测，体温异常研究，药剂效果及副作用研究
红外遥感	气象研究	从地球表面直到大气上界的温度、风速、水汽分布、大气成分的测量，热带风暴、飓风、台风中心位置、大气温度的垂直分布、气体在大气中的含量及分布的测量，以及天体观测
	地质研究	地质结构及特性普查，岩石结构及类别、矿藏分布、地下热源及分布、河流、湖泊分布调查，水质、水量、地表水的分布补给情况，排水途径、水库、水渠设计、防洪、防涝、地下水源探查，以及安全和军事方面的应用
红外遥感	农林	测量土壤和植物的温度，确定植物长势、干旱程度，预报病虫害、识别小麦、玉米、高粱、大豆、棉花等不同作物及种植面积、产量估计、林区管理、森林的分布、树木种类、木材蓄积量、城市管理、绿化、污染及城建等
红外气体分析	冶金	测量钢、铁、合金及其它材料中的碳和硫的浓度，矿井中有害气体的监测、安全报警
	化学工业	分析和控制甲烷、丁烷、乙烯、丙烷的含量，对异丁烷进行监测，控制丁烷馏除塔的运转，利用甲烷分析来监视天然气的质量和甲烷馏除器的运转，在维尼龙和人造毛工艺中监测乙炔的泄漏，在塑料生产中监测乙炔保证其质量，监控 CO_2 的量来保尿素生产的质量，控制CO的量保证丁醇合成生产的质量
	环境保护	监测向大气排放出的有害气体，如汽车排气量分析，有 NO_2、CO、有机物、酸类、铅；石油提炼有 SO_2、H_2S、NH_3、CO、烃类、硫醇；化学装置有 SO_2、CO、NH_3、有机物、硫化物；食品工业有芳香族物质；矿物加工中有氟化物；燃烧装置中有 NO_2、SO_2、CO、有机物、酸类，对这些气体可进行连续监测，使污染达到规定标准，还可进行废水污染监测，如海洋河流中废油、废水监测

5.6. 红外在科学研究和军事方面的应用

红外技术最先是在军事应用中开始发展起来的，由于其独特的优点，至今在军事应用中仍占主要地位。

5.6.1. 红外侦察

任何军事目标的温度及红外辐射特性都与周围环境有较大的差异，用红外热像仪和红外前视仪，在白天和夜里能对人员、车辆、伪装的目标进行探测并提供目标的图像，还可以侦察几小时前敌人驻过的营地，确定出烧饭、大炮、卡车的位置和刚坐过不久的凳子上人留下的余热，并能侦察敌方施放的毒气。

将红外热像仪安装在飞机上，可以迅速、精确地记录敌人的军事布署、大面积侦察监视目标活动、军事力量的调动、武器设备的运转工作状态。可有效地识破伪装，探测地下粮仓、贮水库、电站和地下军事设施等。还可为飞机机组人员在白天或夜里提供低高度导航，做为飞机滑行、飞行和着陆时的辅助导航设备，以及坦克、装甲车等夜间观察仪器。配合武器系统完成夜间目标捕获、监视、炮手瞄准、火炮导弹的火控系统。

利用星载红外仪器可以在短时间内侦察到非常辽阔的地区，能清楚地辨认机场跑道、滑行着的飞机、导弹发射架、地下铁道、战略机场停放着的飞机类型、作战部队的动向、海洋中航队集结情况等重要军事目标。

5.6.2. 红外预警

将红外仪器安装在地球同步卫星上，由多颗卫星组成预警网，确保最佳全球覆盖，发现和跟踪敌方导弹、卫星、飞机等目标，并能迅速提供预警信息。根据预警信息，指挥中心控制地面雷达对目标进行识别和跟踪，并将目标位置及运动信息快速传递给反导拦截系统，对目标进行高空拦截。机载红外仪器可以探测导弹再入和突防装置的识别和跟踪，警戒高空、低空和海面目标的入侵。同时，可把目标运动参数传给指挥中心和反导拦截

系统，以完成防御和攻击任务。用长波红外技术可以探测和跟踪熄火后自由飞行段的运载火弹头。这种系统的特点是预警时间早，发现概率高，探测区域大，作用距离远。

5.6.3. 红外跟踪测量

包括红外搜索装置、红外跟踪装置和实时精密测角。搜索装置视场较在，按规定的扫描方式，有规律地侦察空间目标的位置并对目标鉴别。然后，将目标信息传输给红外跟踪装置，产生目标跟踪信号，带动高低和水平通道的电机运动，使光轴对准目标，从而转入精跟踪。将红外信号实时输出，可实现精确测量目标的角位置。用于大炮或导弹的火控系统中，可给火控计算机提供目标精确方位和高低角度信息，提高武器系统的射击投放精度。这种系统通常和激光配合使用，以获得目标的距离信息。还可用于空中或海面目标（如飞机、导弹发射和再入），进行侦察及导航、跟踪。测量并记录目标的运动轨迹及弹着点预测。安装在飞机或卫星上，可做为飞机安全报警、卫星之间精确跟踪及定位、航天飞机和航天飞行员的安全着陆指示。可和电视、激光、高速摄影机微波组合在一个跟踪架上，组成高精度光电经纬仪。这种系统的特点是多功能、多用途、作用距离远、精度高、抗干扰能力强。

5.6.4. 红外制导

红外制导是利用红外自动跟踪的方法控制和引导导弹飞向目标。即在导弹上安装红外导引头或红外寻的器，分为点源制导和成像制导，制导信号驱动导引头的光轴自动跟踪目标。同时，该信号经变换处理后，带动导弹舵机动作，使导弹飞向目标。许多军事目标如飞机、火箭、坦克、军舰等都在不断发出强大的红外辐射，可做为导弹命中的目标。

战术导弹的红外制导和战略导弹的红外末制导，依据使用的目的不同，可将导弹分为空对空、地对空、空对地、地对地、岸对舰、舰对舰等。携带导弹的飞机捕获目标到一定距离时，在飞机瞄准具上求出前置量，此时，红外位标器捕获到目标，打开固定锁盯住目标，并发出音响信号，传到座舱，飞行员接到音响应号即可按下发射钮，导弹脱离母机发射出去，自动跟踪直至击中目标。如法国的“马特拉550”、美国的“响尾蛇AIM-9”、英国的“火花”、瑞典的“RB-72”、日本的“AAM”、前苏联的“SA”以及美国的“AGM-65D”、“AGM-65F”和“坦克破坏者”等红外点源或成像制导导弹。

红外指令制导是在地面或飞机上将红外跟踪器和光学瞄准具同轴安装在一起，由光学系统瞄准目标后发射导弹，由红外系统跟踪导弹的尾焰。当导弹偏离光学瞄准具的光轴时，红外跟踪器输出角偏差信号，该信号产生指令，以有线或无线方式控制导弹飞向目标。红外复合制导就是采用红外技术和其它制导技术组合成复合制导，用以提高抗干扰能力，提高命中率，改善导弹的战斗适应能力。如红外/激光、红外/紫外、红外/电视、红外/微波、红外/毫米波、红外/惯导及红外/指令等组合方式。

参考文献

[1] Hudson, R. D., Jr., “Infrared System Engineering”, p. 22, Wiley-Interscience John Wiley & Sons, Inc., New York, London, Sydney, Toronto, 1969.

[2] Jamleson, J. A., *Optical Engineering*, **25**(5), 688(1986).

[3] Wolfe, W. L., “The Infrared Handbook”, p. 30, Office of Naval Research, Department of the Navy, Washington, D. C., 1978.

[4] Wolfe, W. L., “Handbook of Military Infrared Technology”, p. 9, Office of Naval Research, Department of the Navy, Washington, D. C., 1965.

[5] Seyrafi, K., “Engineering Design Handbook on Infrared Military Systems”, part 1, p. 2. 1, National Technical Information Service, US, 1973.

[6] 杨臣华等编著，《激光与红外技术手册》，2页，国防工业出版社，北京，1990年。

[7] 陈衡编著，《红外物理学》，62页，国防工业出版社，北京，1985年。

[8] Hackforth, H. L., “Infrared Radiation”, p. 18, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1960.

[9] Harrison, T. R., “Radiation Pyrometry and Its Underlying Principles of Radiant Heat Transfer”, p. 28, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1960.

[10] 张德欣、娄汉文，激光与红外，(9)，71(1981)。

[11] 真锅隆，赤外線技術，(9)，68(1984).

[12] Biberman, L. M., “Reticles in Electro-Optical Devices”, pp. 25～57, Pergamon Press, Oxford, 1966.

[13] Lloyd, J. M., “Thermal Imaging Systems”, pp. 283～327, Plenum Press, New York, 1975.

[14] R. J. 凯斯编著，董培芝等译，《光电探测器与红外探测器》，85页，科学出版社，北京，1984年。

[15] W. 比尤迪编著，缪家鼎译，《光辐射实用探测器》，90页，机械工业出版社，北京，1988年。

[16] Dereniak, E. L., Crowe, D. G., “Optical Radiation Detectors”, p. 63, John Willey & Sons, Inc., New York, 1984.

[17] Dean, A. B. et al., *Infrared Phys.*, **28**(4), 171(1988).

[18] 王以铭编著，《电荷耦合器件原理与应用》，168页，科学出版社，北京，1987年。

[19] 张德欣、薛天柱，激光与红外，(17)(2)，41(1987)。

[20] 11.3. 克里克苏诺夫、И. Ф. 乌顿尔采夫编著，宏彬译，《导弹的红外线自动导引装置》，131页，国防工业出版社，北京，1965年。

[21] Jamieson, J. A., Mcfee, "Infrared Physics and Engineering", pp. 596～637, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, Toronto, London, 1963.
[22] 王致春、王文华，电子科学与技术，(12)，7(1980)。
[23] 纪红编著，《红外技术基础与应用》，184 页，科学出版社，北京，1979 年。
[24] 吴宗兰、朱雁，激光与红外，(13)，13(1983)。
[25] Shotaro Fujino et al., *SPLM*, **1157**, 136(1989).
[26] Hoyle, R. D., "Advanced Infrared Detectors and Systems", p. 164, IEE 263, 1986.
[27] 国家遥感中心编，《遥感文选》，336 页，科学出版社，北京，1981 年。
[28] 陈体清编著，《仪器分析》，277 页，上海科学技术文献出版社，上海，1990 年。
[29] 王宗明编著，《实用红外光谱学》，43 页，石油化学工业出版社，北京，1978 年。
[30] 森村正直、山崎弘郎主编，黄香泉译，《传感器技术》，461 页，科学出版社，北京，1988 年。
[31] 卢为开等编著，《远红外辐射加热技术》，108 页，上海科学技术出版社，上海，1983 年。
[32] Н. Б. 列维金编著，俞福堂等译，《红外技术在国民经济中的应用》，12 页，上海科学技术文献出版社，上海，1985 年。
[33] 杭州大学化学系分析化学教研室编，《分析化学手册·第 2 分册·化学分析》，639 页，化学工业出版社，北京，1982 年。

hongwai jianceqi

红外检测器　Infrared Detector

见光电检测材料和器件；红外技术。

hujiaoquan

胡椒醛　Piperonal

见醛。

hupo

琥珀　Amber

见天然树脂。

huashi

滑　石　Talc

马佩璋　化学工业部天津化工研究院

1. **概述**…… 103
2. **性质**…… 103
2.1. 物理性质…… 103
2.2. 化学性质…… 104
3. **开采方法**…… 104
4. **加工方法**…… 104
4.1. 干法加工方法…… 105
4.2. 湿法加工方法…… 105
4.3. 其它深加工方法…… 105
5. **用途**…… 106
5.1. 陶瓷工业…… 106
5.2. 涂料工业…… 106
5.3. 造纸工业…… 106
5.4. 塑料工业…… 106
5.5. 橡胶、电缆工业…… 106
5.6. 建材工业…… 106
5.7. 纺织工业…… 106
5.8. 其它…… 106
6. **规格及测试方法**…… 107
7. **健康及安全**…… 107
8. **经济概况**…… 107
参考文献…… 108

1. 概　述

滑石是重要的工业矿物。分子式以$Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$或$3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$表示，其中含$SiO_2$ 63.5%，MgO 31.7%，H_2O 4.8%，但是自然界存在的滑石很少能达到这样的纯度。滑石由于富有滑腻感而得此名，它具有化学性质稳定、耐热性好、电绝缘性强、疏水亲油、分散性好、遮盖力强、质地柔软等特点，因此广泛应用于陶瓷、油漆、造纸、建筑、塑料、化妆品、橡胶、医药等部门。

滑石矿床一般是由白云石质大理岩、菱镁矿大理岩、超基性岩、基性岩、石英岩等经水热变质交代作用而成的，因此滑石矿中常有未被交代的原岩残余物，如透闪石$CaMg_3(SiO_3)_4$、绿泥石$H_4(MgFe)_5Si_2O_9$、云母$K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$、蛇纹石$3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$、白云石$CaMg(CO_3)_2$、石灰石$CaCO_3$、菱镁矿$MgCO_3$等。滑石颜色常呈白、浅黄、浅绿、浅灰或紫灰等色。滑石矿石类型一般分4类：块滑石、片状软滑石、透闪石滑石及混合型滑石，其中用途最广的是片状软滑石。滑石纯度越高，杂质含量越少，商业利用价值越大。不同质量的滑石，可采用不同的加工方法和具有不同的用途。在医药、化妆品、食品方面采用白色、纯度高的滑石。

世界上常把皂石、叶蜡石和滑石列为同一类矿物，统计产量时，也把三者综合在一起计算。实际上，皂石指的是不纯的滑石块，它在白度和化学纯度方面都比滑石差。叶蜡石和滑石物理性质相似，都具有层状结构，在许多应用方面叶蜡石可代替滑石。在化学组成方面，两者完全不同，叶蜡石是水合硅酸铝矿物，分子式为$Al_4(Si_8O_{20})(OH)_4$，而滑石是水合硅酸镁矿物。

滑石在世界上资源丰富，用途广泛，1989年世界滑石产量估计为8.5Mt[1]。美国1988年滑石产量已超过1.1Mt。中国滑石储量大，质量好，年产量也已达1Mt[2]。滑石矿床分布在15个省区，主要有辽宁、山东、广西、江西、湖南、河北、四川、新疆等地。辽宁海城地区拥有世界闻名的大矿床，其中块滑石质量好，滑石含量在90%以上，有害杂质少。

2. 性　质

2.1. 物理性质

滑石属单斜晶系，晶体呈薄鳞片状、叶片状、纤维状集合体或致密块状。颜色为白色，随杂质含量增多而

使滑石颜色变深。滑石纯度可高达95%、白度达90以上。相对密度2.7～2.8，有玻璃或脂肪光泽，莫氏硬度为1，折射率1.54～1.59。滑石耐热性好，差热分析结果表明[3]：在970℃有一个吸热峰，在此温度下才失去结合水，如含有少量白云石杂质，由于白云石分解逸出CO_2，在710℃温度下有一个吸热峰。

滑石的结晶构造如图1，它是由硅酸盐四面体连接成层，形成连续的六方网状，每两个六方网状层的活性氧相向，通过一层“氢氧镁石”层而连结，构成双层，双层内部呈电中性，联系牢固，双层与双层间主要靠微弱的范德荷大力相吸，联系不牢固，因此沿着双层之间极易滑动和裂开成薄片，这就决定了它沿底面的解理完全，易剥离，具有滑腻性。

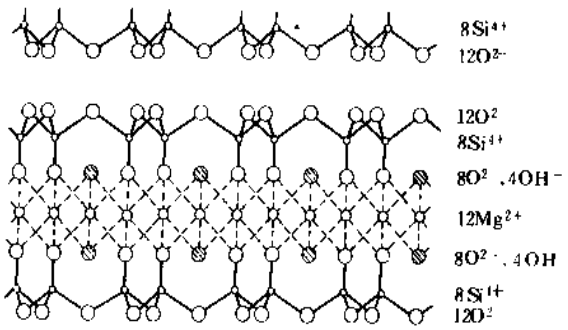


图1　纯滑石的结晶构造



图2　滑石形貌图

中国辽宁海城地区滑石形貌图见图2。

2.2.　化学性质

纯净的滑石化学性质极不活泼，具有很好的稳定性，它对强酸、强碱一般都不起作用，只溶于热浓磷酸中。在沸腾的1%六氯乙烷中，可溶解2～6%。滑石在水溶液中呈碱性，pH值为9.0～9.5，它的阳离子交换能力很低，交换量为2.4mmol/100g（滑石比表面为17.6m^2/g时）。

片状或块状滑石具有疏水亲油性，有重要的工业利用价值。各国滑石化学组成分析见表1[4]。

3.　开采方法

开采方法根据矿石赋存的地质情况、地理位置、储量、质量而定。滑石多数采用露天开采方式，而且通常是小规模开采，日产量多在300t以下。开采包括通常的打眼、爆破、挖掘、装载、运输五个程序。也有采用地下开采方法，如北美的最大地下滑石矿，竖井就深达335m，靠6t箕斗提升，在地下采出的滑石直接运送到离地面210m的地下破碎中心站，用颚式破碎机破碎至一定粒度再往井口提升。由于许多滑石产品，要求一定白度和化学纯度，所以开采出来的矿石必须注意存放条件。

4.　加工方法

滑石应用于不同的工业部门，对其质量和粒度有不同要求，因此现在滑石的加工重点放在原料富集、选矿加工、新的研磨技术、表面处理技术上，产品要满足消费部门对滑石粒度和性能的要求。加工方法主要可分为

表1　各国滑石原料的化学组成

组　成	日　本 群马县日野村	日　本 高知县白濑矿	中　国 辽宁大石桥	意大利 ·化妆品用	奥地利 白色滑石	前苏联 灰色滑石	美　国 加里福尼亚
SiO_2	59.85	60.51	62.20	60.34	61.54	58.93	59.61
Al_2O_3	1.32	0.72	0.12	1.77	1.74	3.59	1.65
Fe_2O_3	3.10		0.12	0.23	0.76	0.29	0.92
FeO		4.69	0.16	0.85		3.29	
CaO	0.86	痕迹		0.64	1.81	0.72	0.84
MgO	28.85	28.62	31.00	31.14	30.09	29.27	30.01
CO_2	0.08			0.78		0.50	0.26
烧失量	5.21	4.57	4.76	5.20	3.65	3.08	5.94
合　计	99.27	99.11	98.36	100.95	99.59	99.67	99.23

干法和湿法两种。

4.1. 干法加工方法[5,6]

干法加工使用较多，一般在两种情况下进行，一种是工业上所要求的滑石纯度不高，所以，从矿区开采出来的矿石可以直接粉碎、研磨而得成品；一种是滑石矿石质量较好、纯度较高，含滑石量在 60%以上，可先通过手选或光电选等方法进一步提高矿石品位，然后再进行粉碎操作。粉碎操作是逐级进行，粗碎是在颚式或圆锥式破碎机中进行，使矿石颗粒粉碎至 40～160mm，中碎设备是采用反击式破碎机或锤式破碎机，使矿石进一步粉碎至 10～25mm，为了把矿石磨成粉末，采用悬辊式磨粉机（即雷蒙磨），可使细度达到 200 目（74μ）或 325 目（44μ）。有些滑石产品细度要求在 5μ 或 10μ 以下，一般采用气流粉碎机，所用气流是压缩空气或过热蒸汽。当气流通过几毫米的微细喷嘴时，能产生亚音速或超音速的喷射流，能带动一旁吸入的滑石粉，在粉碎室内相互碰撞、摩擦、剪切而达到粉碎的目的。粉碎产品粒度大小，可以根据需要调节进料速度、气流速度、气流量以及空气分级器分级程度等。目前用这种方法可以生产平均粒径 1～10μm 或小于 1μm 的超细滑石粉。干法加工优点是工序简单、工作可靠、加工费用低。缺点是只有在原来矿石质量的基础上适当提高产品质量，但不能提供高质量的产品。

中国辽宁海城滑石矿主要采用干法加工流程、原则流程如图 3。

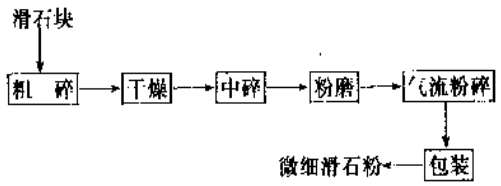


图 3　中国辽宁海城滑石粉加工流程

4.2. 湿法加工方法[6～9]

对于滑石矿石的最有效的选矿方法就是采用湿法加工。湿法加工方法有水力旋流器分级、泡沫浮选、湿式磁选、沉淀擦洗等。其中以泡沫浮选为主。湿法生产中的粗碎、中碎和干法加工方法相同，为了配合湿式浮选，采用湿式磨矿和分级方式，湿磨一般在球磨机中进行，湿式分级常用螺旋分级器、水力旋流器等。浮选是把已经磨细至粒度为 200 目左右的滑石粉配成浆液，利用滑石的疏水性，与滑石伴生矿物的亲水性的特点，加入浮选药剂如煤油之类的燃料油以扩大它们之间的差异。加入起泡药剂如 2 号浮选油使滑石能附着在气泡上，成为泡沫产品上浮。浮选浆液一般经过一次粗选、一次扫选、几次精选就能得精矿，精矿通过内滤式真空过滤机、压滤机等过滤；干燥在立式或圆筒式干燥器内进行，然后经粉碎、空气分级得到成品。也可以采用喷雾干燥、粉碎的方法。湿法加工主要用于浮选品位较低的滑石矿粉，主要工艺流程见图 4。有的滑石矿含铁量高，只采用浮选法不能提高产品白度，需要用磁选法除去滑石中的铁，如前苏联 Caupos 滑石浮选厂和加拿大 Baker 滑石有限公司采用浮选-磁选联合流程来提高滑石质量，生产各种级别的滑石。

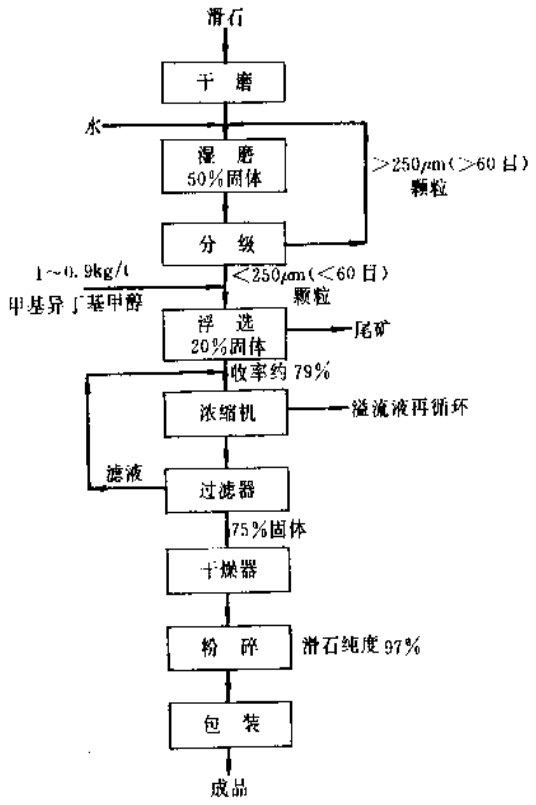


图 4　浮选低品位片状滑石的工艺流程图

4.3. 其它深加工方法[10～13]

有些滑石矿具有少量呈书册状的离散的薄板滑石，可用物理方法把这种板状滑石分层。工艺方法一般是使用高压泵，强迫滑石通过限定的孔口，以达到分层的目的。

应用于涂料、造纸、塑料等方面的超细滑石粉，为了能更好地发挥功能性填料作用，常采用表面处理剂处理，表面处理剂有各种硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、硬脂酸盐、以及其它表面活性剂等。表面处理剂可以加入气流粉碎机中，也可以在湿法加工工序中加入。

目前为了进一步开发滑石在医药、食品等方面的新用途，有对滑石粉进行消毒灭菌方法。

5. 用 途

滑石是一种具有多用途的工业矿物，可用在各个部门，不同质量的滑石经过加工均可有一定的用途，各国滑石主要用途视其本国滑石矿的质量和其它具体情况而定。

5.1. 陶瓷工业[4,14,15]

瓷土中掺入一定量的滑石粉，可以制成各种用途的陶瓷制品。它是理想的陶瓷原料，它能有效地控制陶瓷坯体的热膨胀，在很大的温度范围内，使坯体具有相当稳定的收缩度和吸收率。它具有烧成温度低，烧成时间短，烧成坯体白，易与光亮美丽的釉匹配，并使釉表面不龟裂等优点。滑石加入坯体中的量影响坯体的构造、加热条件、空隙度、厚度等。在日用陶瓷中，一般掺15%滑石粉，使陶瓷韧性强、半透明、色彩明亮。制堇青石陶瓷，掺30～40%滑石粉，具有很低的热膨胀，可用来制电绝缘材料。当用块滑石来制备高频绝缘瓷时，要求滑石中的杂质含量 $CaO \leqslant 1.5\%$，$Al_2O_3 \leqslant 4\%$、$Fe_2O_3 \leqslant 1.5\%$，这样，非滑石矿的最大含量在5～10%左右，最好能在1～2%。这种高频绝缘瓷由于介电性能和机械强度优良，广泛应用于高频电炉、无线电接收机、电视、雷达、遥控等工程。

5.2. 涂料工业

滑石粉在涂料工业上主要作为填料，它吸油性强，易在油溶性和水溶性涂料中均匀分散，既可防止油漆下沉，又可调节涂料光泽，增强涂料的膜层。由于滑石质软，能减少对设备的磨损。滑石化学稳定性好，遮盖力强，可防止涂层老化、破裂，延长涂层使用寿命。在涂料工业上使用滑石的重要特性是颜色，颗粒形状、粒度和粒径分布，化学惰性和不透明性等。

5.3. 造纸工业

滑石在造纸工业主要作填料或涂层用。在造纸中所用的滑石要求优质和颗粒微细。因为滑石中含有的碳酸钙或类似的矿物杂质能与造纸配料中所用的矾起反应。滑石颗粒大小如在0.5～5μm，则凹面磨损值是很低的，对造纸和印刷设备的磨耗小。又利用滑石颗粒微细、色白和不透明性，有助于改善纸张的光泽。滑石作为控制纸浆的树脂和其它油脂成分的作用也是很显著的，它可以在水存在条件下吸收树脂及油脂物质在辊筒、金属丝网或造纸机械其它部件上的积聚。

滑石粉还可以用作生产颜料乳胶、淀粉或α-蛋白质涂层的色料。超细滑石粉能与粘土、二氧化钛、碳酸钙一起混合使用，控制纸张的流变性、光泽、吸油性、不透明性等。

5.4. 塑料工业[16,17]

在塑料中，滑石作为填充剂加入可提高塑料制品的机械强度和改善其物理性能，如冲击强度、拉伸强度、硬度、耐热性、尺寸稳定性、抗蠕变能力、耐热性、电绝缘性能等。尤其是经表面活性剂处理的滑石粉，不仅降低生产成本，增加填充量，而且充分发挥了功能性填料的作用。

滑石粉加于聚氯乙烯树脂中，可提高其耐冲击性、硬度和刚性；加入聚酰胺、聚乙烯树脂中，可提高其耐热性、耐冲击性、成型稳定性等。以往聚丙烯树脂耐冲击性差，不宜作汽车结构材料，但加入25～30%的超细滑石粉后，可使强度显著提高，还可改变热变形性和刚性，脱模容易。滑石粉的需要量将随着聚丙烯生产量增加而迅速增长。

5.5. 橡胶、电缆工业

滑石粉作为填充剂可加入橡胶胶料，可制成橡胶制品和电缆料。滑石粉的加入，不仅使橡胶产品坚固性增加，也增强了电绝缘性能，在某些情况下，可以改善橡胶的加工性能，缩短模制周期。滑石粉还可作为隔离剂撒在橡胶制品和电缆制品表面，以防粘连。

5.6. 建材工业

滑石可作为屋面制品的填充料，也可作为屋面的表面材料，在此可用质量较差、颗粒较粗的滑石粉。作为填料，它主要作沥青熔融物的稳定剂，增加屋面稳定性和抵抗风化的能力。作为屋面的表面材料，它主要是喷洒在沥青屋面板上或滚上一层滑石粉，防止在制作和存放期间粘结。

5.7. 纺织工业

超细滑石粉在纺织制品中作填充料，做成防水布、防火布、绳索等，它可增强织物的密实程度和抗热、耐酸碱的性能，还能起漂白的作用。质量较差的滑石粉可用作纺织品底面的填充剂。

5.8. 其 它

滑石在日用化妆品方面作填料，与其它油脂、香料混合制成各种香脂、面油、化妆品。这时，主要利用滑石的滑腻性、吸油性强、颗粒微细性质。也可作为牙膏、肥皂的填料。在医药上，用滑石可配制成各种药膏，护肤膏等。利用其吸附性，可作为农药载体，使农药能更均匀地撒在植物上面，提高杀虫效率。此外，滑石还可用于谷物打亮、吸附食物的气味、水过滤、皮革处理、电焊条涂油、油墨、直接还原的铁球团矿涂层、向植物提供镁素的来源，以及用于各种包装的润滑剂等。

6. 规格及测试方法

各国根据其本国滑石的资料、用途、生产情况、制订了不同的滑石规格。这些规格规定了原料结构的类型、化学组分、杂质含量、煅烧及未煅烧情况、矿粉颜色、颗粒形状、粒径大小及粒度分布、比表面、油和水的吸附性、表面改性等。每一种商品型号的滑石粉一定有详细的说明书。

滑石的结构一般用X射线衍射仪和电子显微镜进行分析，确定其结晶状态和杂质存在情况，尤其要肯定其有否石棉存在。化学组分含量可用X-萤光分析法或常规化学分析法进行。颗粒大小及分布用粒度分析仪或者沉降方法进行测定。涂料和其它湿磨产品的细度用海格曼（Hegman）计测量，它能快速提供数据。比表面测定采用BET氮气吸附法。对于某些用户所需要的滑石特性如吸油值、凹面磨耗值、电阻率、熔点、透明度、热收缩等也规定了测试方法。

表2列出了中国部颁标准（JC-160-82）工业原料滑石的技术指标。表3和表4列出了造纸、橡胶、电缆、塑料、涂料、陶瓷、化妆品、医药和食品、纺织、油毡用的滑石粉的技术指标要求和测定方法。

表2　各级滑石的技术指标[18]

指　标	GL-特	GL-1	GL-2	GL 3	GL-4
SiO_2% ≥	61	58	53	41.5	35
MgO % ≥	31	30	30	29	28
Fe_2O_3% ≤	0.5	1.0	1.5	2.5	
Al_2O_3% ≤	1.0	1.5			
CaO % ≤	0.5	1.2	2.5	3.5	
Na_2O+K_2O % ≤	0.3	0.5			
TiO_2% ≤	0.2	0.5			
烧失量 % ≤	6	8	12	20	25
酸不溶物 % ≥	90	85	82	70	55
白度 ≥	90	85	80	75	60
块度 mm ≥	30	20	由供需双方商定		

表3　对不同用途的滑石粉指标要求[19]

用　途	标准号	用　途	标准号
造纸	JC161－82	化妆品、医药、食品	JC298－82
橡胶、电缆、塑料	JC295－82	纺织	JC296－82
涂料	JC299－82	油毡	JC297－82
陶瓷	JC294－82		

表4　滑石各项指标测定方法对照

指　标	中国部颁标准	ASTM
化学组成	JC 167-81 JC 310-82	D605
筛余量	JC 300-82	D185
相对密度	JC 308-82	D153
水　分	JC 302-82	D280
pH　值	JC 303-82	D1208
白　度	JC 166-82	D387

7. 健康及安全

滑石在开采、粉碎等加工过程中，都会产生粉尘。根据美国劳工部职业安全卫生管理局（OSHA）和矿物安全卫生管理局规定，在工作场合吸入滑石粉的临界浓度（以TLV表示）是2mg滑石/m^3空气。如滑石中有贵橄榄石、直闪石、透闪石等象石棉一样的纤维杂质，在临界浓度下的滑石粉中只允许有2根长度大于5μm的纤维。因此，在滑石生产中，要严格控制粉尘，如采用湿法打眼开采，采矿人员必须在带空调的密封驾驶室内操作，粉碎工序必须有灰尘收集器等。中国要求生产滑石粉车间的TLV是4mg/m^3。实际上很多工厂超过此标准。

关于滑石对人体健康问题，各国进行了很多研究并发表了研究结果[21~23]，有些人认为滑石有致癌作用，这主要根据于美国纽约州含透闪石滑石矿生产工人得肺癌而得的结论，而有些人则认为论据尚不充分，这两种不同看法至今没有明确的肯定的结论。关于滑石在化妆、医药、食品方面的使用安全性问题，美国食品和药物管理局（FDA）明确表示："纯滑石使用是安全的，滑石对人或动物的致癌作用至今没有结论性的证据"。

8. 经济概况

世界上主要滑石生产国是美国、中国、巴西、芬兰、法国、澳大利亚、意大利、加拿大等。美国、中国年产量都在1Mt以上。美国生产的滑石主要供国内需要，有部分进出口，以满足不同地区、不同用途对滑石的需求。中国是世界最大滑石出口国，出口多数是原矿，1986年出口600kt，主要销往日本。欧洲主要滑石生产国是法国、芬兰和意大利。法国滑石质量好，生产历史早。意大利滑石因具有层状结构，细磨后有光滑感，能长期保持色香，所以被认为是世界化妆品级滑石标准，年产约150kt。澳大利亚近年来发现了新的滑石矿床，因此产量迅速增长。日本的滑石矿由于质量差，主要作沥青填料和杀虫剂，用于造纸、油漆、陶瓷、化妆品等部门的滑石主要靠进口。印度、朝鲜等滑石生产量也在逐年增加。

滑石在各工业部门的用量因各国资源条件及其它因素而定，从表5中看出，欧洲、中国、加拿大的滑石主

要用于造纸工业，在美国则主要用于陶瓷，这是因为在美国用高岭土、碳酸钙等作造纸填料，滑石只用作纸浆的水沥青控制剂。

滑石用途广泛，产品级别繁多，而滑石产品价格与其级别、用途、包装、运输等都有关。所以，在国际市场上各国滑石的价格是不同的，不过各国的价格也是逐年上涨的。

表5 几个主要滑石消费国的消费比重[24]，%

消费部门	加拿大 (1984年)	中国 (1984年)	欧洲 (1986年)	美国 (1987年)
陶瓷	6	2	6	33
化妆品	3	1	3	6
杀虫剂	①	①	3	②
油漆	11	2	11	15
造纸	34	60	52	14
塑料	①	①	7	8
耐火材料	①	①	①	②
屋面材料	25	③	7	12
橡胶	6	1	①	2
其它	15	34	11	9
合计	100	100	100	99

① 包括在“其它”一栏中。

② 小于0.5%。

③ 包括在油漆一栏中。

滑石的产量将随着工业的发展而增加，也同其它许多矿物代用品进行竞争；如部分高岭土代替滑石用于造纸；在陶瓷工业中长石、硅灰石、叶蜡石作为滑石代用品；碳酸钙、焙烧粘土等代替滑石作为油漆、塑料的填料。国际市场对滑石粉的质量要求越来越高，如用作高级纸张填料及涂料的滑石粉要求粒度在5μm以下；在化妆品应用中，绝对避免使用有石棉状矿物的滑石粉；在塑料应用方面，要求使用经过表面改性的超细滑石粉。尽管滑石在某些应用领域面临着其它非金属矿物的挑战，使消费量仍在有增有减。滑石必将以其资源丰富、品种齐全、价格低廉、具有独特的物理化学特性，而使其总需求量持续不断地增长。

参考文献

[1] Randall, L. Johnson, *Bull. Am. Cer. Soc.*, **69**(5), 884(1990).

[2] 刘国民，非金属矿，(5)，55～60(1988)。

[3] Van olphen, H. et al., "Data Handbook for Clay Materials and Other Non-metallic Minerals", p. 346, Pergaman Press, Oxford, 1977.

[4] 吉木文平著，张绶庆译，《非金属矿物工学》，433～457页，科学出版社，北京，1962年。

[5] Lawrence, A. Roe, "Industrial Minerals and Rocks", 4th ed., pp. 1127～1145, AIME, New York, 1975.

[6] Катмажин, В. П., Обогащение Полезнои ископаемое, (9), 28～29(1971).

[7] Trauffer, W. E., *Pit and Quarry*, (12), 72～76.

[8] US 3102855 (1963), Whitman, E. Brown (Johnson & Johnson).

[9] US 3102856(1963), Walter, E. Chase(Johnson & Johnson).

[10] Anon, *Chemical Processing*, (8), 82(1966).

[11] US 3684197(1972), Ashton, William H., Russell, R. S. (Johnson & Johnson).

[12] 公開特許公報 昭61－127767(1986)，和喜干夫，鶴田栄一(大東株式会社)。

[13] Russell, A., *Industrial minerals*, (259).

[14] Pence, F. K., *Bull. Am. Cer. Soc.*, **34**(4), 122～123(1955).

[15] Gaskins, W. W., *Bull. Am. Cer. Soc.*, **31**(10), 392(1952).

[16] US 3663260(1972), Poppe, W. (Standend Oil Company).

[17] Radosta, J. A., in Katz, H. S. (ed.), "Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastics", pp. 160～171, Van Norstrand Reinheld, New York, 1978.

[18] 郑绵力、樊素兰主编，《非金属矿产开发应用指南》，273页，地质矿产部，1989年(内部资料)。

[19] 《建材及非金属矿产品标准目录》，国家建材局技术情报标准研究所，1982年。

[20] 汪熊主编，《工业防毒技术》，22页，化学工业出版社，北京，1982年。

[21] Rubino, G. F., *J. Occup. Med.*, **18**(3), 186(1976).

[22] Kleinfeld, M., *J. Occup. Med.*, **15**, 345(1974).

[23] Kleinfeld, M., *Arch. Environ Health*, (14), 633(1967).

[24] 《滑石国际市场综合分析》，1990年(内部资料)。

huagong danyuan kongzhi

化工单元控制　Control of Unit Processes

俞安然　华东理工大学自动化研究所（1.）
龚剑平　北京化工学院自动化系（2.）
俞金寿　华东理工大学自动化研究所（3.）
徐炳华　化学工业部第三设计院（4.，5.）
梁　军　浙江大学工业控制技术研究所（6.，7.）
徐　春　浙江大学工业控制技术研究所（8.）
龚建平　浙江大学化工系（9.）
王　慧　浙江大学工业控制技术研究所（10.）
赵鹏程　浙江大学工业控制技术研究所（11.）
黄　道　华东理工学院自动化研究所（12.）
钱积新　浙江大学工业控制技术研究所（13.）
戴连奎　浙江大学工业控制技术研究所（14.）

1.　反应器的控制…… 111
1.1.　反应器控制的基本出发点…… 111
1.2.　反应器控制分类…… 111
1.3.　反应器控制中被控参数选择…… 112
1.4.　反应器控制的稳定性…… 112
1.5.　间歇反应釜和连续反应釜控制…… 112
1.6.　固定床反应器控制…… 113
1.7.　管式热裂解与吸热反应器控制…… 114
1.8.　流化床和鼓泡床反应器控制…… 115
1.9.　反应器优化控制…… 116
2.　精馏塔的控制…… 116
2.1.　精馏塔的控制要求…… 116
2.2.　精馏塔的控制策略…… 116
2.3.　产品质量控制…… 117
2.3.1.　质量指标的选取…… 117
2.3.2.　按精馏段指标控制…… 117
2.3.3.　按提馏段指标控制…… 118
2.3.4.　按两端指标控制…… 118
2.3.5.　间歇精馏塔的产品质量控制…… 119
2.4.　塔压控制…… 119
2.4.1.　常压塔的压力控制…… 119
2.4.2.　加压塔的压力控制…… 119
2.4.3.　减压塔的压力控制…… 120
3.　传热设备的控制…… 120
3.1.　控制载热体流量的方案…… 121
3.2.　控制载热体汽化温度的方案…… 121
3.3.　工艺介质分路的控制方案…… 122
3.4.　控制传热面积的方案…… 122
3.5.　传热设备中的前馈反馈控制…… 123
3.6.　传热设备中的热焓控制…… 123
4.　泵、压缩机、风机的控制…… 123
4.1.　离心泵的控制…… 124
4.1.1.　改变离心泵的工作点…… 124
4.1.2.　离心泵的两位式（ON-OFF）控制 …… 126
4.2.　容积式泵的控制…… 126
4.2.1.　往复泵的压力流量调节…… 126
4.2.2.　旋转泵——螺杆泵的调节…… 126
4.3.　往复式压缩机的控制…… 127
4.4.　离心式压缩机的调节…… 128
4.4.1.　离心式压缩机的工作特性及负荷调节…… 128
4.4.2.　离心式压缩机的防喘振控制…… 130
4.4.3.　离心式压缩机的计算机控制…… 131
4.5.　风机的自动控制…… 132
4.5.1.　调节转速改变工作点…… 132
4.5.2.　改变管路阻力的调节方法…… 133
4.5.3.　风机的旁路回流调节…… 133

5. 污水的净化处理控制 …… 133
5.1. 概述 …… 133
5.1.1. 污水处理方法分类 …… 133
5.1.2. 二级处理流程的控制（空气曝气） …… 135
5.2. 一级处理及预处理控制 …… 135
5.2.1. pH 中和控制 …… 136
5.2.2. 污水处理站吸水井水位的控制 …… 137
5.3. 生化处理的计算机控制（纯氧曝气活性污泥法） …… 137
5.3.1. 供氧压力控制 …… 138
5.3.2. 溶解氧控制 …… 138
5.3.3. 污水/污泥比值控制 …… 138
5.3.4. 尾气排放控制 …… 138
5.4. 污泥消化过程的控制 …… 138
6. 锅炉的控制 …… 139
6.1. 概述 …… 139
6.2. 锅炉给水控制系统 …… 140
6.3. 锅炉蒸汽过程控制系统 …… 141
6.4. 锅炉燃烧控制系统 …… 141
6.5. 工业锅炉的计算机控制系统 …… 141
7. 冶金加热炉的控制 …… 142
7.1. 概述 …… 142
7.2. 加热炉燃烧控制系统 …… 144
7.3. 加热炉递阶计算机控制系统 …… 144
8. 水泥机立窑的控制 …… 146
8.1. 机立窑煅烧工艺及特点 …… 146
8.2. 基于语言规则的机立窑模糊逻辑控制系统 …… 147
8.2.1. 系统的组成和功能 …… 148
8.2.2. 投运效果及意义 …… 148
9. 炼油厂常减压装置的控制 …… 148
9.1. 常减压装置控制的基本问题 …… 148
9.2. 常规控制方案 …… 149
9.3. 集成控制优化系统 …… 149
9.3.1. 系统模型化与结构分解 …… 149
9.3.2. 控制与优化的集成 …… 150
10. 造纸机计算机控制 …… 151
10.1. 抄纸工段工艺流程 …… 151
10.2. 造纸过程的建模 …… 152
10.3. 定量和水分的控制策略 …… 153
10.4. 计算机控制系统的实施 …… 153
10.4.1. 计算机控制系统的硬件实现 …… 153
10.4.2. 计算机控制系统的监控软件编制 …… 153
11. 罐头杀菌控制 …… 154
11.1. 罐头杀菌工艺及控制要求 …… 154
11.2. 杀菌过程的自动控制及控制难题 …… 155
11.3. SGK 型罐头杀菌釜微机实时控制系统简介 …… 155
12. 合成氨厂的控制 …… 156
12.1. 概述 …… 156
12.2. 合成氨厂的新型控制系统 …… 156
12.2.1. 前馈控制系统 …… 156
12.2.2. 离心压缩机的防喘振控制 …… 156
12.2.3. 其它 …… 158
12.3. 合成氨厂的计算机控制系统 …… 158
13. 乙烯生产装置的控制 …… 158
13.1. 乙烯生产装置的特点 …… 158
13.2. 乙烯生产装置的计算机总体控制方案 …… 158
13.3. 乙烯裂解炉的控制 …… 160
13.4. 精馏塔的控制 …… 161
13.5. 冷量分配控制 …… 163
13.6. 乙炔加氢控制 …… 163
13.7. 乙烯装置最优化 …… 163
14. 催化裂化装置的控制 …… 164
14.1. FCCU 的常规控制 …… 165
14.2. FCCU 的高级控制 …… 165
参考文献 …… 167

化工生产单元的控制或更广泛地说是过程控制，从50年代开始发展至今已有40多年的历史。在这段期间内微电子技术、计算机科学，自动控制及化学工程等学科的飞速发展使得过程控制无论从深度和广度上都有了质的飞跃。

最初的生产过程控制仅仅是为稳定某些工艺参数、适当的联锁保护。它们是作为工艺设计的一种补充和辅助手段。在这一阶段中过程控制的经济效益是无法计算的，70年代以后人们注意到由于生产过程本身存在着耦合，有些工艺参数之间有着强烈的关联，因而不能孤立地来处理各个控制回路，也就是说，确定控制方案不应局限于仅考虑温度、压力、流量、液位等工艺参数的稳定，还应考虑这些系统的引入对整个化工单元操作所带来的综合影响，从而使控制方案在设计阶段就要考虑各控制回路之间的关联和协调。这一阶段已开始采用如前馈、解耦及自适应控制等较先进、复杂的控制方法。80年代以来，人们发现，控制范围越大所获得的经济效益越高，而且它们之间不是呈累加关系，而是要远大于累

加和。同时人们也注意到，企业管理与控制相结合可带来更可观的经济效益。所以逐步从单个化工单元操作的控制（这种状况被称为自动化“孤岛”）朝着全装置、全厂、公司一级的管理与控制一体化的计算机集成过程控制系统发展。这种综合自动化可以在不增加工艺设备的前提下操作优化、最优调度、计划决策而得到十分明显的经济效益。据国外文献报道，因实现自动化而投入的资金其投资回收期一般在0.5～2年之间。

从所采用的技术工具来看，最大的特点是计算机被越来越多地用到生产过程控制中来。这一进展使得基于现代控制理论的最优控制及基于最优化方法的操作优化、最优调度、计划决策直接应用于工业过程成为可能。为提高控制装置本身的可靠性与便于管理，在硬件及软件的配置上一般采用多级递阶的控制方式。与工艺装置直接连接的控制装置一般采用分布式计算机系统，即DCS (distributed computer system) 或各种工业控制计算机进行直接数字控制，即DDC (direct digital control) 采用一级或多级的上位机构成递阶型式的计算机集成综合自动化系统。该系统从上至下分别由管理信息系统即MIS (management information system)，监督控制即SCC (supervisory computer control system)，直接数字控制即DDC所组成。

从所采用的控制方法来看，这40多年来，已从经典控制理论发展到现代控制理论与运筹学相结合，进而对于难以建模的场合采用非基于定量模型的控制方法如模糊控制、专家系统、智能控制、人工神经之网络控制等等。在一个复杂工业过程的控制系统中，包含了由定量的模型与控制算法，定性的模型与控制算法；有稳态的有动态的控制算法。这些子系统之间的信息交换及协调是当前对控制理论的挑战。

自动控制与化学工程相结合对于复杂的化工过程控制，特别是在操作优化及先进控制方面尤其显得重要，这已为越来越多的事实所证明。

化工生产的控制，由于其显著的经济效益及社会效益引起了许多国家尤其是美国的重视。例如在美国成立了许多以控制为目的的软件公司，形成了一种产业。《烃加工》杂志（*Hydrocarbon Processing*），从1986年开始每年以先进过程控制手册（Advanced Process Control Handbook）的形式发布一批有代表性的有关生产装置的管理、控制一体化的软件，并同时公布了其所取得的经济效益。中国近年来陆续引进了一些控制软件，但由于只卖得使用权，所以使用得好的并取得明显经济效益的还不多，加之只要工艺条件稍有变化这套控制软件就不能很好运行。根据这种情况中国一些高等院校及研究单位纷纷致力于化工生产单元控制的研究，这里介绍的内容分两种类型，一类是典型化工单元的控制，如反应器、精馏塔、换热设备，另一类是一些典型生产装置的控制。当然，这并不是包括了所有典型的生产单元与装置。这些内容只能作为一种思路及方法介绍给读者以期希望能在解决具体问题时借鉴。另外，这些内容有的部分反映了当前中国生产过程控制的研究近况，并非这些方法就是最佳的，希望这些内容能对读者在解决生产中的控制问题时有所帮助。

1. 反应器的控制

反应器是进行化学变化的“容器”，而化学反应过程伴有化学、物理现象；涉及能量、物料平衡，以及物料输送；动量、热量和物质传递等过程。因此，化学反应器的控制，一般来说比其它化工操作单元复杂，难度大。由于通过反应才能获得所需的物质因而反应器的控制比其它单元操作更需要也更重要。

1.1. 反应器控制的基本出发点

不同的反应器，有迥然不同的控制方法。然而，经过分析，从总体上看仍然可以找到共同规律。若在反应器中进行如下一般反应：

$$aA+bB+\cdots \overset{\text{条件}}{\rightleftharpoons} eE+fF+\cdots \pm Q \qquad (1.1)$$

从反应式可以看到，要达到反应目的，至少要控制好以下3个方面：

①反应按一定摩尔数进行，所以必须保证物料之间比值；反应器只能容纳一定物料量，所以必须保证进出反应器的物料量相同，即要保证物料平衡。

②反应要放热或吸热，就必须及时除热或加热，这就要保持热量平衡。

③为保证反应达到预期要求，要保证反应在合适的反应条件（包括反应动力学条件）下进行。

以上3条即是反应器控制的基本出发点。如果从生产角度出发，上述3条可变为：

①获得要求的产品质量和产量；

②尽可能节约能源；

③安全可靠运行。

1.2. 反应器控制分类

依据式（1.1）及与反应器相关的设备分类，可以把反应器控制分为稳定外围控制、辅助控制和反应器（自身）控制[1.1]。

（1）稳定外围控制　稳定外围控制设置在反应器的外围。主要包括进入反应器反应物流量控制和比值控制，反应器入口温度、冷却剂或加热剂等的控制。目的是保证这些参数的稳定，减少对反应器里反应的影响，满足物料和热量平衡要求。

（2）反应器控制　主要包括反应器内温度、压力、浓度、成分等控制，保证反应在要求的反应条件和反应动

力学条件下进行，获得要求的反应质量和产量。对于有液相存在的反应，往往含有反应器的液位控制，它与外围的流量控制相结合，保证反应器的物料平衡和反应时间。反应器的温度、成分控制多以冷却剂或加热剂量为控制手段。压力控制常以泄放气体为控制手段，其检测点常不在反应器上而在后续设备上，因此从其安装位置上看可看作外围控制。

(3) 辅助控制 生产中附有诸如贮槽、分离器等辅助设备，与反应器相配套。为了均衡生产等目的，应设有液位等控制。这些控制系统仅起辅助作用，并不直接影响反应。

以反应器类型分，有间歇和连续反应釜控制；固定床反应器控制；管式裂解反应器控制；流化床反应器控制和鼓泡床反应器控制等。

反应器控制一般为定值控制，把生产稳定在一定水平上。要求生产随时处于最佳状态，则要用优化控制。

此外，反应器控制中有一个不能忽视的控制——安全联锁控制。此类控制一般不属于上述提及的系统控制，但对于易燃易爆、反应比较剧烈、危险性较大的反应器，必须设置安全联锁控制。它主要包括各种参数超限报警和自动使反应器进入安全或停止反应状态的联锁装置，保证人身、设备的安全，减少损失。

1.3. 反应器控制中被控参数选择

根据被控参数选择原则[1.2]，理所当然首选直接反映产品质量的参数。例如成分、聚合度、分子量等参数作为被控参数。当这些参数不能直接测量，或滞后太大，或不能连续在线测量时，要选取能间接反映这些参数的其它参数。目前最常用的是温度参数。

温度作为被控参数，除温度测量十分成熟外，主要是温度与反应转化率、反应速度等有十分密切的关系。例如，化学反应速度由化学反应动力学决定，而反应动力学中反应速度常数，通常可以用阿累尼乌斯方程[1.3]表达：

$$K = K_0 e^{-E/RT} \qquad (1.2)$$

式中 T 为反应温度。对一级不可逆反应，反应转化率为[1.1]：

$$y = 1 - e^{-Kt} \qquad (1.3)$$

当反应时间 t 一定，则由式 (1.2) 和 (1.3) 可见，转化率由反应温度决定。对于其它反应也有类似关系。

但是应当看到，当用温度反映反应质量时，只有其它条件恒定才能保证。如果反应压力、反应物料组成与温度、催化剂等变化，同样对反应产生影响。用温度作为被控参数来反映反应质量只是相对的，因此，温度控制总是与稳定其它参数变化的控制相结合，否则难以达到预期的效果。

反应器中温度分布一般并不是均匀的，并存在着热点敏点。即反应器在某一个点上，温度高于其它部位，或该点对其它参数变化的响应敏于其它点。对于热点还可以监察反应，保证安全。对于敏点还可以防患于未然及时进行控制。

1.4. 反应器控制的稳定性

当反应器中化学反应具有放热特性时，在某些操作点上具有不稳定特性，某些物料量、成分等变化操作点会自动移向另一操作点，严重的会导致反应熄灭或正温爆聚。这种不稳定特性表现在热效应上，因此也称热不稳定特性。

例如对理想混合的连续反应器进行的一级不可逆反应进行热量衡算[1.1]，可以得到如图 1.1 的 S 型放热曲线和散热直线。显然，在散热情况衡定下，若原在 b 点操作，一旦反应温度升高，由于放热量大于散热量，温度升高，反应移至 c 操作点。反之，反应温度下降，自动移至 a 操作点。所以，b 点是不稳定操作点。其动态特性[1.1]为：

$$W(s) = \frac{K_0}{T_0 s - 1} \qquad (1.4)$$

式中 K_0，T_0 均大于零，所以是一开环不稳定环节。对其它类型的放热反应，也具有类似的不稳定特性。

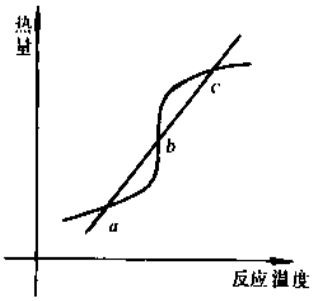


图 1.1 反应放热与散热关系图

因此，对化学反应器的控制，必须注意对象在控制点的不稳定特性。对不稳定对象，应尽量减少测量环节、调节机构等环节时间常数，调节器参数设置要恰到好处，比例度不要过大也不要过小，使得构成闭环系统后，系统成为稳定系统。但一般情况下，在反应器工艺设计阶段就已经考虑使稳定操作的工作点避开不稳定操作区域，只是在不正常操作情况下才会导致爆聚等事故。

1.5. 间歇反应釜和连续反应釜控制

间歇反应釜控制有正常反应控制和全过程控制。

正常反应控制，多使用如图 1.2 方案。图中副回路目的是及时抑制来自冷却剂方面的干扰。当冷却剂流量和温度变化都较为频繁时，可用图 1.3 的串级控制系统。此副回路实质上是一个冷却剂热量恒定的控制回路。

通常反应器压力的变化要比温度变化灵敏，因此，在反应器温度控制中可引入反应器压力信号[1.1]。

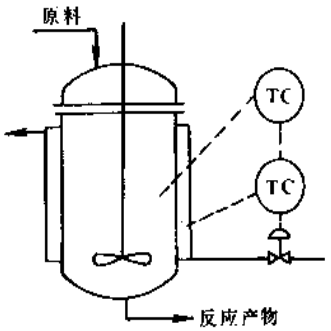


图 1.2　TC-TC 串级控制

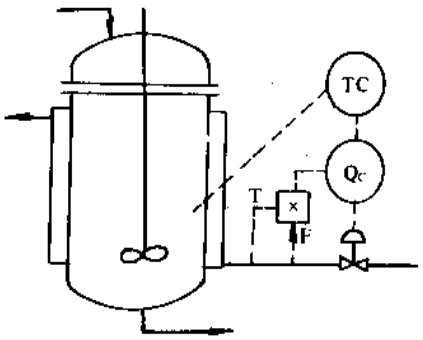


图 1.3　温度-热量串级控制图

这类反应器在整个反应过程中，反应速度会有较大变化(例聚氯乙烯的聚合反应)，为获得较好的控制性能，对冷却剂采用强制循环是极为有效的办法，这对提高冷却剂的利用率也有效。

对间歇反应一般有从升温阶段转入到正常反应阶段的过程。如果操作不好，使得正常控制阶段由于从手动到自动切换不平稳，造成正常阶段控制质量不高，或者为了达到平稳的无扰动切换，延长了升温阶段时间。为此，采用从升温阶段到正常反应阶段的全过程控制十分必要。

升温阶段主要任务是在尽可能短的时间内使物料达到反应温度。这类反应器可以用二阶环节表示，所以在测得广义对象特性后，可以方便地用最小时间控制算法[9,10,11]算出切换时间，再加上简单的逻辑判断即可实现。一旦达到正常反应温度，就自动转入正常控制阶段。或者用经验数据组成全过程的控制系统[11]。

对大部分间歇反应器的操作，在开始阶段需要升温，促使温度达到能开始正常进行反应的条件。一旦反应进行到放出的反应热足以维持反应正常进行的条件，而且放出的反应热将会使操作温度不断上升时，如不加控制会使反应趋向不稳定操作区域。这时就需要加以冷却以移去多余的热量，为此需采用分程控制的方案：在升温阶段根据检测到的反应温度用加热介质来加热反应器。随着反应器温度的升高逐步关小加热介质调节阀直至关闭。与此同时打开冷却介质调节阀以移去多余的反应热。该方案的特点是用一个温度控制器分程控制两个调节阀。

连续反应器一般控制方案如图 1.4。温度控制与间歇反应釜控制基本相同。外围的比值控制系统目的是保证反应物按反应要求保持一定比例（若只有一种进料没有比值控制）并保持进料量恒定。液位控制目的是使进出反应釜物料平衡，与流量控制相配合保证反应时间恒定（溢流出料可不必设液位控制）。

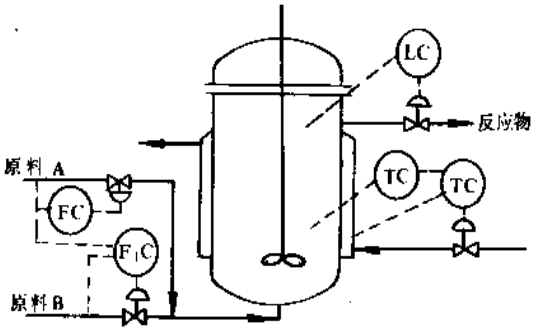


图 1.4　连续反应器控制图

进料温度或成分变化较大时，为减少干扰应设置进料入口或成分定值控制。

1.6.　固定床反应器控制

固定床反应器一般进行气固反应。它在结构上要比一般反应器复杂，对其控制要注意以下几个问题。

(1) 局部热不稳定　因为气相在固相中基本上不返混，局部过热形成局部热不稳定或局部催化剂损坏。局部过热对以前和左右地区影响不大。由于气体向前流动，对以后流经地方会有影响，严重的可形成新的局部热不稳定，因此局部过热也要尽量避免。热点，本来温度就高，就容易产生热不稳定。所以，从热稳定角度看选择热点作为被控或监察点十分必要。

(2) 具有最适宜温度分布曲线　床层沿轴向按某一温度规律分布，反应能取得最佳效果。因此，可以设置若干个控制系统，使各个控制系统的被控点温度在相应的最适宜温度分布曲线上。但要注意的是，各个控制系统存在着关联。

(3) 最适宜流速　反应物流速对反应及除热有双重影响。要取得反应最佳效果，可设置定值控制使反应物流量在最适宜的数值上。

(4) 参数灵敏度问题　某些反应当进料的温度、浓度、成分或冷却剂情况变化达到某一值时，反应温度会急剧变化而失控。因此，尽可能了解引起突变的因素及数值，设置相应的定值控制系统，不让这些参数变化过大。当这些参数为调节剂时也不要对这些参数作大范围的调节。

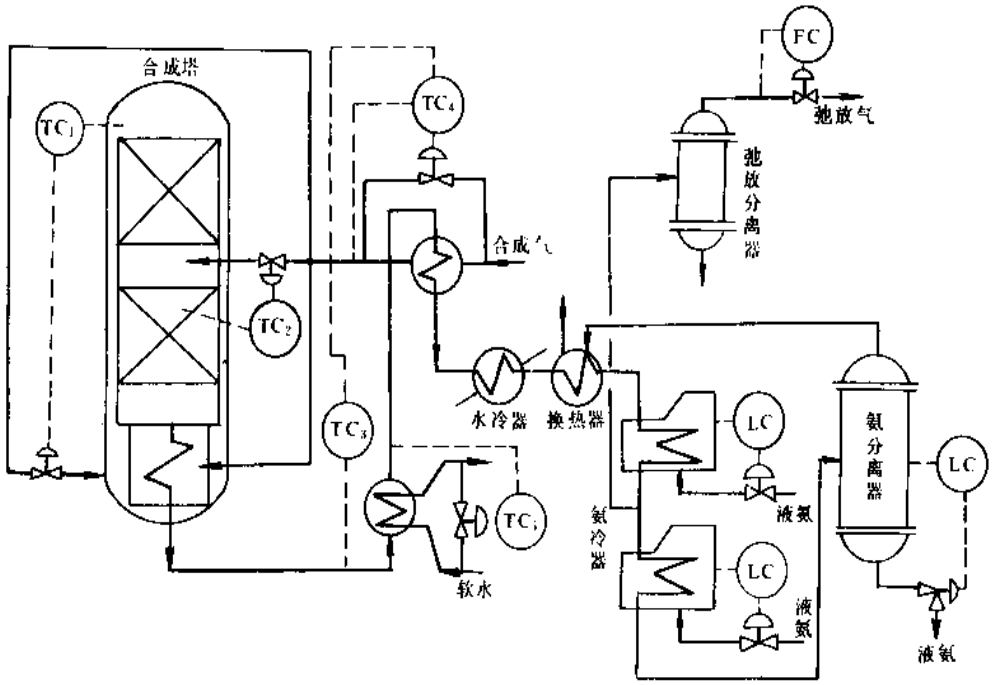


图 1.5 合成塔控制系统图

(5) 被控温度检测点位置选择 一般检测点位置在热点或敏点(两者位置往往比较接近)。热点位置一般在床层中间与进口处之间。但热点位置会移动，所以给定值的设定应该及时修正。当床层内难以测量时，也可以选择出口温度作为被控参数。对绝热反应也可以选择入口温度作为被控参数。这是因为当各种可能变化参数基本控制住后，入口或出口温度不变，则反应基本上也不会偏离过大。

对管式固定床，当各管内填充物安装不均匀时，各管间反应温度会相差很大。另外，当管式反应器制造时未考虑安装测温元件，要注意到重新设置时由于测温元件插入，占去了管内体积，使得该管内温度低于其它管子的反应温度。

图 1.5 为合成氨生产中合成塔控制流程图。图中 TC_1、TC_2 为保证反应，以 TC_2 为主。TC_3 和 TC_4 为保证反应总的热平衡。TC_5 为减少 TC_4 和 TC_3 关联及克服来自软水的影响。FC 定量排放泄放气，目的用以稳定反应压力，它可以改为压力控制或遥控。其余液位调节是辅助控制系统。

1.7. 管式热裂解与吸热反应器控制

进行吸热反应的反应器自身稳定。因此，若撇开化学反应，从换热角度看，就是一个传热设备，只是它比单纯作为传热设备相比，放大系数和时间常数变小[1.1]，有关传热设备的控制原则、参数整定经验可以借用。其它物料平衡，保证进料量、温度及组分等外围稳定等的控制仍要采用。

对于一般吸热反应器，按上述原则进行控制。对于大型的列管式热裂解吸热反应器控制就比较复杂。图 1.6 为某裂解炉简化的带控制点工艺流程图。图中 TC 为反应质量控制。蒸汽和原料的流量定值控制是保证流量恒定和比值恒定。这里要注意的是：(1) 当原料和蒸汽动态要保持比值时，应改为比值控制系统。对裂解炉为保证不结焦，要求变化过程中蒸汽量只能大于要求值时，可采用动态逻辑比值控制系统[1.2]；(2) 燃料由蒸汽雾化时，它们也常配以比值控制；(3) 为保证炉子安全，应配置火焰检测器和联锁装置，保证燃烧安全；(4) 对于

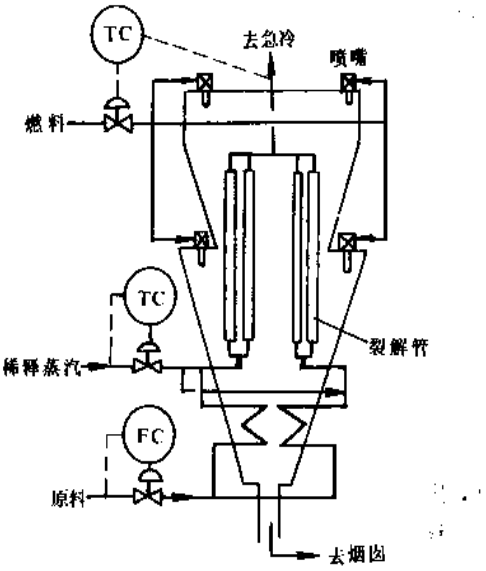


图 1.6 裂解炉控制系统图

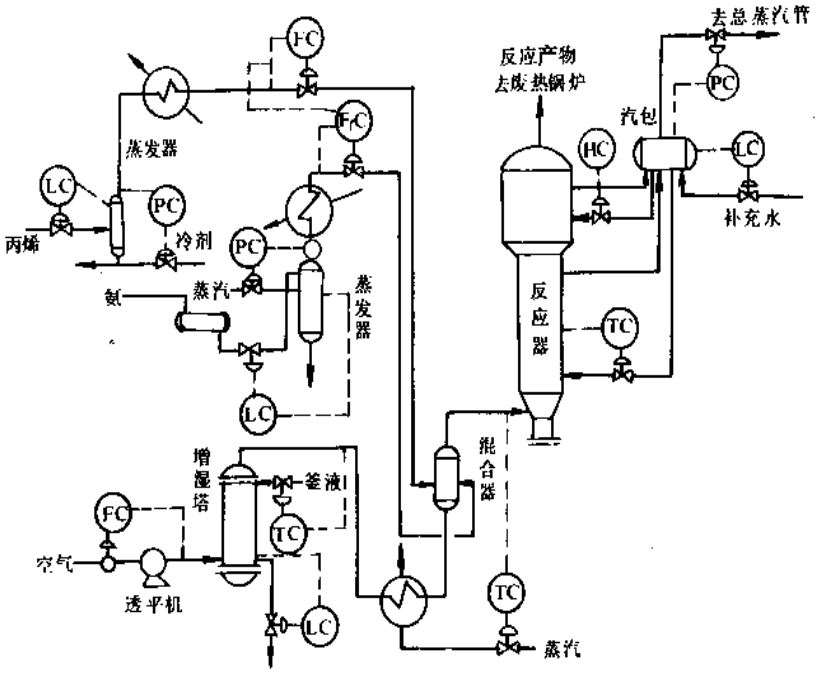


图 1.7　丙烯腈合成反应器控制图

大型裂解炉，工艺上往往把列管分成结构相似的几组，分别由各自的燃料加热，组成几个像图 1.6 那样的控制系统时，各控制系统就会互相关联。当控制要求高时，要采用解耦控制[1]等方法。

1.8.　流化床和鼓泡床反应器控制

流化床是气固相反应。由于固相颗粒在气相带动下成“沸腾”流化状态（对于单器，固相中心上升沿壁下降进行器内循环；对两器，则固相在两器之间循环），整个床内温度比较均匀。但由于下部为浓相区（固相量高），上部为稀相区，下部的给热系数远大于稀相区，热量也主要在浓相区移走。因此，检测点和控制手段也应设置在浓相区。

对于双器的流化床，由于另一床器主要是为固相（一般为催化剂）提供冷却、再生，而固相物料的比热容又比气相的大得多，因此固相在两器中流动变化对反应起十分显著的影响，控制好固相流量往往成为反应器控制的关键。

图 1.7 为某一单器流化床反应器控制原理图。图中反应器控制为 TC，检测点在反应器下部的浓相区，其余为外围和辅助控制回路，反应器压力控制在后续设备上，图中未画出。

鼓泡床中气相通过液相同时产生大量气泡，返混剧烈，床内浓度和温度也就比较均匀（当有挡板时，温度不一致，但两挡板间可以认为较为均匀）。由于气泡自下而上由小变大，上层变成“稀相区”，下部为“浓相区”。它与流化床相似，传热以中下部为主，所以控制参数也应设置在中下部，控制手段为中下层除热装置的冷却剂。

另外，气液直接接触，液体会大量汽化。由于汽化潜热很大，对反应温度变化有自动平衡作用。但是，当汽化的液体冷却后又返回到鼓泡床时，对反应温度会有影响。尤其是共沸反应，其量很大。此时一定要考虑冷凝液的返流量和温度变化。

如果液体不是溢流流出，则要设置液位控制，保证反应时间和必须的气相空间。但由于气泡存在，用差压法测量时，要注意有无气泡时液体比重变化。

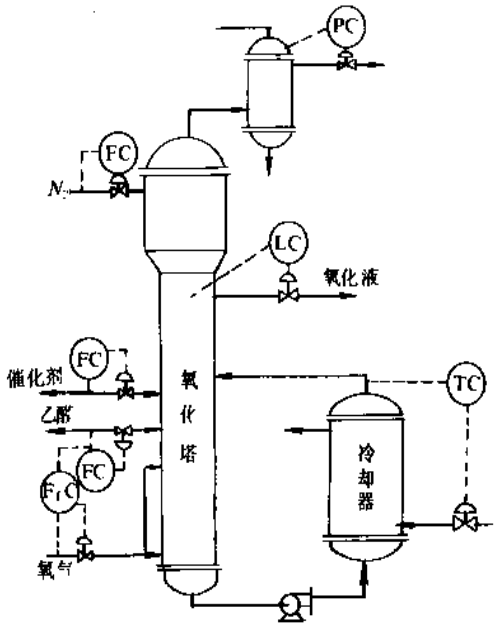


图 1.8　乙醛氧化塔控制图

图 1.8 为某鼓泡床控制原理图。由于工艺采用强制的大流量外循环冷却，反应温度用冷却器出口温度代替。氮气流量控制是为保持塔顶气相中乙醛分压，保证安全。

1.9. 反应器优化控制

前述的控制，均为定值控制，它力图把生产水平稳定在某一点上。显然，当工艺设计与操作水平很高，所提出的定值点正好是最佳点，则此整套定值控制系统就能把生产维持在最高水平上。然而，工艺所提出的控制点并不一定是最佳值。其次，生产中参数会变化，例如催化剂活性变化、物料流量及组分等变化，即使原来设定的是最佳点也变成不最佳了。因此，要使生产能经常维持某一要求的最佳点上，就需要最优化控制。

优化控制框图如图 1.9。其中建立有效的数学模型和最优化计算相当关键。性能指标可以是反应质量优化为目标，或者合格质量前提下产量最大或最节约能量。反应器优化已经进行了不少努力[1.5,1.6]，但还未获得较好的效果[1.7]。这主要是反应复杂，变量多，模型不能有效地反映实际过程，以及缺乏有效手段和及时检测出反映反应质量的在线分析仪表。

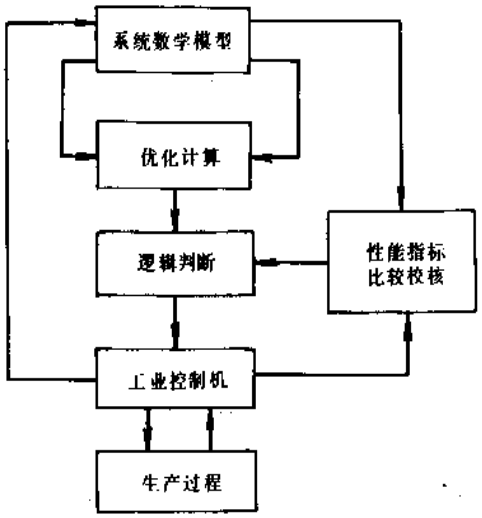


图 1.9 优化控制示意流程框图

反应器实际上是化工厂的核心装置，要使反应器发挥最大作用应从全厂角度出发。但现在由于系统规模更加巨大，方程维数极高，进行优化控制更加困难，采用分解-协调等方法是解决这类问题的有效方法[1.8]。

2. 精馏塔的控制

精馏是广泛应用于化学工业的一种传热、传质过程。为使精馏过程利用混合液中各组分挥发度不同来达到分离混合物的预定要求，就必须对精馏塔实施有效的控制。由于在精馏塔中变量较多，被控变量和操作变量之间又可有各种不同的组合配置，所以控制方案繁多[2.1~2.3]。

2.1. 精馏塔的控制要求[2.1,2.2]

精馏塔的控制要求应从 3 个方面考虑：①质量指标（产品纯度）；②产品产量（或回收率）；③能量消耗。

为使精馏塔在质量合格的前提下提高产量和节省能耗，必须尽量保证塔在约束条件内均衡操作。

在精馏塔的控制要求中，产品纯度是第一位的。低于预定要求将使产品不合格，而超过纯度要求亦会减少收率和增加能耗，因此最好使产品质量控制在刚好达到或稍许超过纯度要求。

2.2. 精馏塔的控制策略[2.1~2.3]

精馏塔在操作运行中要受到许多干扰的影响，可能的主要干扰是：①进料量、进料成分、进料温度及热状态的变化；②再沸器加热量的变化；③冷凝器冷却量的变化；④塔顶或塔底产品流量的变化；⑤环境条件的变化。

控制策略是：首先对影响精馏塔操作的因素（干扰）进行分析，对一些可测和可控的主要干扰设置自动控制系统予以克服；然后选取 1 个（或 2 个）产品的质理指标作为被控变量，选取 1 个（或 2 个）有效的手段作为操作变量，组成 1 个（或 2 个）产品质量指标反馈控制系统。为了改善质量反馈控制系统的品质，可以从改变控制系统的结构和变量配置着手[2.1~2.8]，也可采用一些先进控制方案[2.1~2.22]。例如，对可测不可控的进料量干扰采用前馈补偿；在进料为两相、热状态有变化时采用热焓控制；在外回流温度变化或侧线液相采出量变化时采用内回流控制；对相互关联严重而不能用其它方法减弱或消除的变量采用解耦控制，等等。

一个两产品精馏塔可以有 6 个被控变量：馏出物和塔底产品的成分、进料流量、塔压、回流罐和塔底的液位。可以用作控制的操作变量也是6个：再沸器加热量、

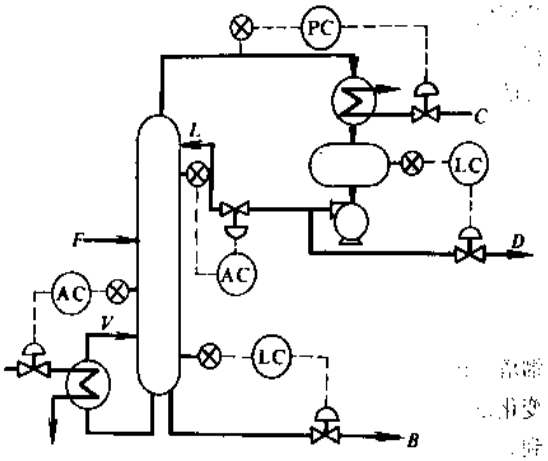


图 2.1 精馏塔控制系统的示例

冷凝器冷却量、进料流量、回流量、馏出物和塔底产品的流量。其中进料量通常决定于处理量，在连续精馏中，它取决于前一工序，往往是不可控的。因此，精馏塔一般有5个控制回路（图2.1）。其中质量（产品成分）反馈控制系统是最重要的，它补偿了不可控干扰和其它回路不能排除的干扰（例如进料流量和成分的变化）或不能严格排除的干扰（每个控制回路的被控变量总会有一些动态偏差）对产品质量的影响。

2.3. 产品质量控制[2.1~2.3,2.10~2.12,2.22]

精馏操作中最重要的是产品质量控制。对于有两个产品的精馏塔，质量控制可以有两种情况：①控制一个产品的质量，即两个产品之一的质量要严格控制一定，另一产品的质量亦应在一定规格限之内；②两个产品的质量都有一定要求。

控制一个产品的质量的情况最为常见，因为产品总有主次之分。即使两个产品质量都要求严格，也可用一个质量控制回路控制一个产品的质量，另一产品的质量根据塔的特性用确保其它参数一定的方法，亦可使其符合一定规格。因此，如无特殊要求，一般总是设置一个产品质量控制回路。

为了组成质量指标反馈系统，如没有恰当的成分分析仪表可供选用则要选取能反映产品质量的参数作被控变量，然后选取一个有效的操作变量。

可以用作控制产品质量的操作变量有①直接影响精馏塔能量平衡的参数：再沸器加热量和回流量②直接影响塔物料平衡的参数：塔顶馏出物和塔底产品的流量。通常，把采用前者作为操作变量的质量控制方式称为能量平衡控制，而把采用后者作为操作变量的质量控制方式称为物料平衡控制。

2.3.1. 质量指标的选取

精馏塔最直接的质量指标是产品成分。近年来成分分析仪表的进展，在一些大型石油化工装置中采用了直接按产品成分进行控制的方案。但由于许多成分分析仪表的采样分析周期较长，加上价格较贵，应用受到限制。因此，一般采用能推断出产品成分的其它参数，作为间接指标。

最常用的间接指标是塔压控制一定时的温度。选择塔内那一点或几点温度作为被控变量，要根据实际情况而定，通常有以下几种：

(1) 塔顶或塔底的温度。适用于分离要求不高的精馏塔。在分离要求高、两端产品较纯时，端点塔板温度变化很小，要求温度检测装置非常灵敏，实际上不易做到。

(2) 灵敏板温度。灵敏板是指操作中受到干扰后达到稳态时温度变化最大的塔板。因此，与塔顶或塔底的温度相比，灵敏板的温度控制，灵敏度较高。

(3) 温差控制。在要求得到高纯度产品的精密精馏中，由于塔压控制总有一定偏差，微小的压力变化对产品质量的影响已经不能不计。若在塔顶（或塔底）塔板附近检测一个温度，在离塔顶（或塔底）一段距离的塔板上检测另一温度，用这两点的温差作为被控变量，就能克服压力变化的影响。

(4) 温差差值（双温差）控制。温差控制的主要缺点是温差和成分不能呈单值关系。如果分别在精馏段和提馏段选取温差，将这两个温差之差选作被控变量，组成温差差值控制系统，就能得到较好的控制。

(5) 加权平均温度控制[2.22]。采用包括灵敏板温度在内的2个或多个温度的加权平均值作为间接质量指标：

$$WAT=K_1\cdot T_1+K_2\cdot T_2+\cdots$$

式中　WAT——加权平均温度；

T_1，T_2……——单点温度；

K_1，K_2……——加权因子。

能比单点温度更好地克服干扰的影响，使塔操作平稳。若塔的组分分布有所漂移，则加权平均温度能更灵敏地反映这种组分变化。在需要消除压力变化的影响时，可以对加权平均温度进行压力补偿。

(6) 采用多点温度的质量估计器[2.11,2.12]。利用一些易测的变量（例如温度、流量等）来推断出干扰（包括不可测干扰）对产品成分的影响，通过控制作用使产品质量满足要求。

2.3.2. 按精馏段指标控制

在对塔顶产品的纯度要求较之对塔底产品为高时，或是塔底、提馏段塔板上的温度不能很好反映产品成分时，或是进料全部为气相时，往往采用按精馏段的指标进行控制。

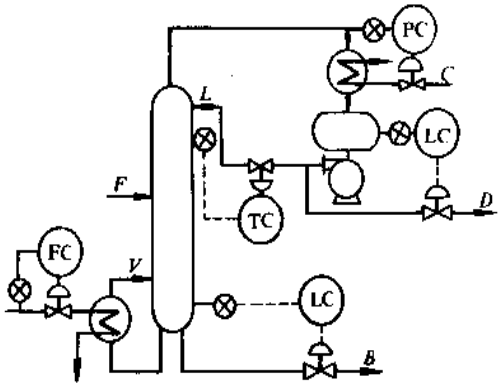


图2.2　能量平衡控制方案之一

采用这种控制方式时，回流量或馏出物量之一用作控制产品质量的操作变量；再沸器加热量保持一定，且有一定富余，以使在负荷最大时塔底产品质量仍能合格，显然当负荷较小时能量就有浪费。常见的控制方式有两类。

(1) 能量平衡控制　能量平衡控制方案如图 2.2 所示。此时精馏段的质量指标用回流量控制。该方案适用于回流比较小和某些需要减少滞后的场合，但冷凝器的冷却量应不是限制整个塔处理能力的关键因素。

(2) 物料平衡控制　物料平衡控制方案如图 2.3 所示。此时精馏段质量指标用馏出物量进行控制。该方案适用于回流比较大，且下一工序可承受较大扰动的场合。

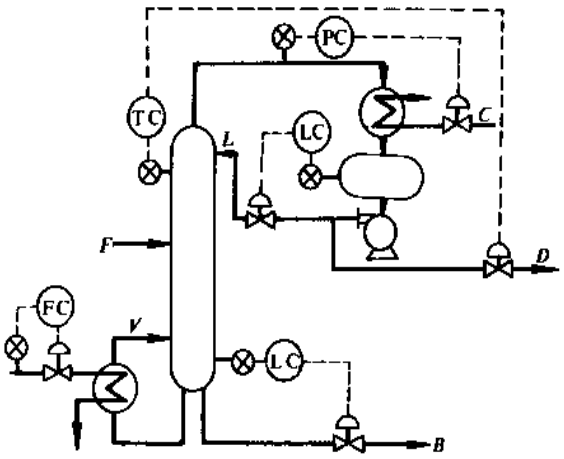


图 2.3　物料平衡控制方案之一

2.3.3.　按提馏段指标控制

当对塔底产品的纯度要求较之对塔顶产品为高时，或塔顶和精馏段塔板的温度不能很好反映产品成分时，或进料全部为液相时，应按提馏段的指标进行控制。

采用这种控制方式时，再沸器加热量或塔底产品流量用作控制产品质量的操作变量，回流量保持一定，且应有一定富裕，以使塔的工况变动时塔顶产品质量仍能合格，显然负荷较小时能量就有浪费。常见的控制方式亦有两类。

(1) 能量平衡控制　能量平衡控制方案如图 2.4 所示。此时提馏段质量指标用再沸器加热量进行控制。该方案应用广泛，但在 $V/F \geqslant 2.0$ 时不宜采用。

(2) 物料平衡控制　物料平衡控制方案如图 2.5 所示。此时提馏段质量指标用塔底产品量进行控制。该方案仅适用于 $B \ll D$，且 $B < 2\%V$ 及下一工序可以承受扰动的场合。

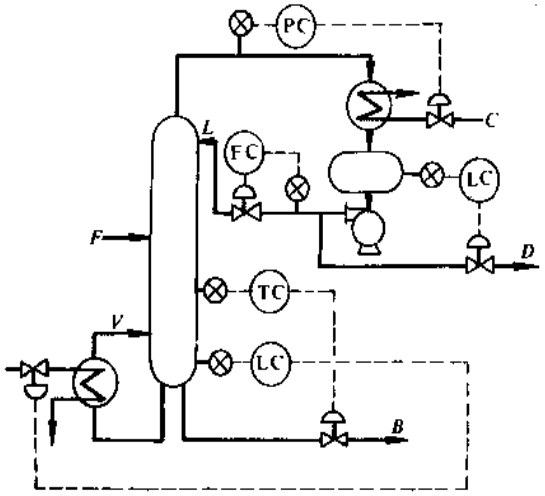


图 2.5　物料平衡控制方案之二

2.3.4.　按两端指标控制

与只按一端质量指标进行控制相比，控制两端产品质量指标，可以达到节省能耗的目的。

若两端质量指标均选用温度，则两个质量控制系统

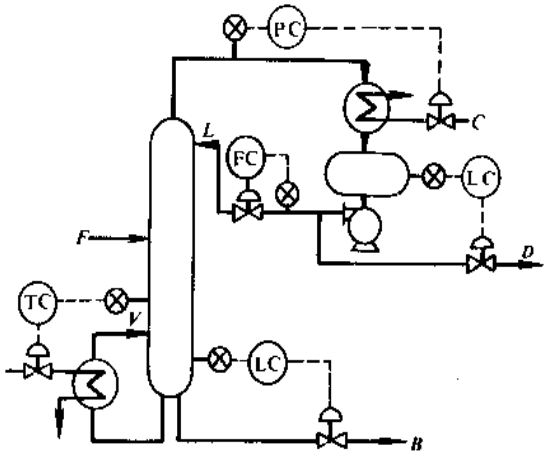


图 2.4　能量平衡控制之二

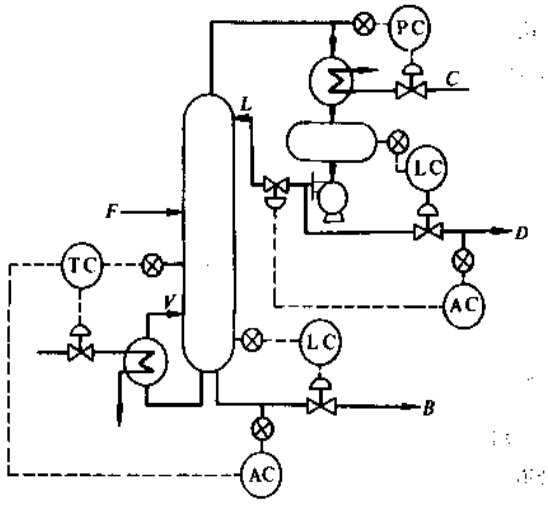


图 2.6　按两端指标控制的方案

间的关联比较严重，一般不宜采用。但若采用产品成分这一直接质量指标，情况就能改善。图 2.6 是按两端质量指标进行控制的示例，其中一端产品成分控制器的输出作为温度控制器的给定，这类方案在现代乙烯装置中得到了应用[2.22]。

2.3.5. 间歇精馏塔的产品质量控制[2.1,2.2]

以上均是连续精馏塔的产品质量控制。在间歇精馏塔中，进料是精馏之前一次投入塔釜的，精馏时进料为零。通常间歇精馏采用恒定再沸器加热量进行操作，顶部产品可按预定的规格由人工或顺序控制装置从一个产品收集器切换到另一产品收集器。常见的控制方案如图 2.7 所示，其中采用温度作为间接质量指标。

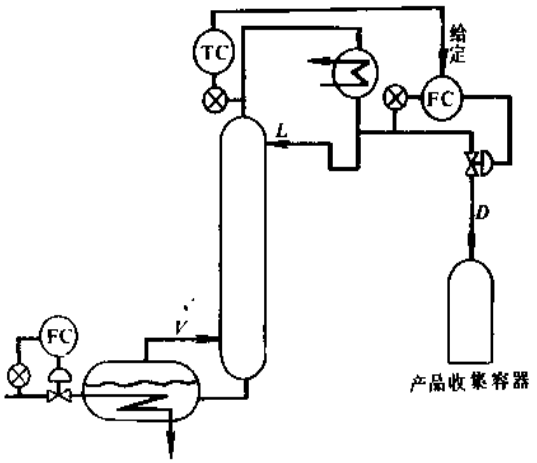


图 2.7　间歇精馏塔的质量控制方案

2.4. 塔压控制[2.1,2.2,2.10]

塔压的变化，会引起塔板上汽液平衡条件的变化，亦会使冷凝器和再沸器两侧温差发生变化，最终扰动塔的正常操作。因此一般精馏塔总设有压力控制系统。塔压控制恒定的另一个重要原因，是因为要用温度来间接反映产品质量。不过，如果用成分分析仪表替代温度仪表用于产品质量控制，或者对温度控制采用压力补偿，则单纯从质量控制而言，就没有必要将压力控制一定。但仍应避免塔压的剧烈变化。节省能耗的塔压浮动控制[2.1,2.2]就是按这一思路发展起来的。

2.4.1. 常压塔的压力控制

通常只要在冷凝器或回流罐上设置一段连通大气的管道，以保证塔内压力略高于大气压。若常压塔的控制要求较高，或者空气不能接触塔顶产品，则应按以下加压塔的方式控制。

2.4.2. 加压塔的压力控制

加压塔的压力控制方案与塔顶馏出物的状态（气相或液相）和馏出物中不凝物的含量有关。

（1）气相采出　图 2.8 所示为气相出料的塔压控制系统。若气相为下一工序的进料，则应设置塔压-采出量串级均匀控制系统。

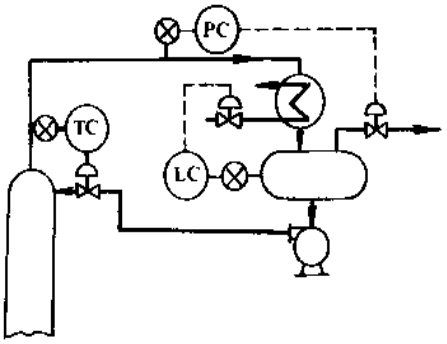


图 2.8　气相出料的塔压控制方案

（2）液相采出，馏出物中不含或仅含微量不凝物　当冷凝器位于回流罐上方时，可采用图 2.1～2.6 中的用冷却介质来控制塔压的方案；亦可采用图 2.9 所示的热旁路方法。

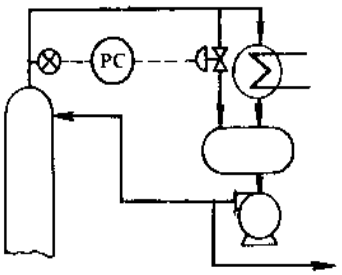


图 2.9　热旁路控制塔压的方案

当冷凝器位于回流罐下方时，可采用图 2.10 所示的浸没式冷凝器塔压控制方案。

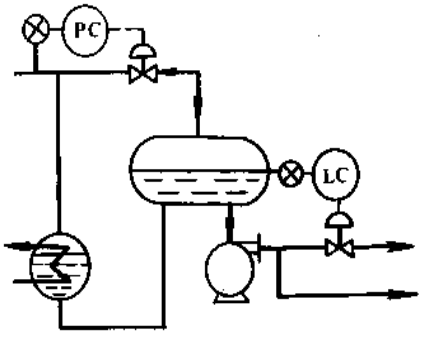


图 2.10　浸没式冷凝器的塔压控制方案

(3) 液相采出，馏出物中含少量不凝物，可采用图2.11所示的分程控制方案，当冷却介质阀全开而塔压仍偏高时，打开放空阀，使塔压控制一定。

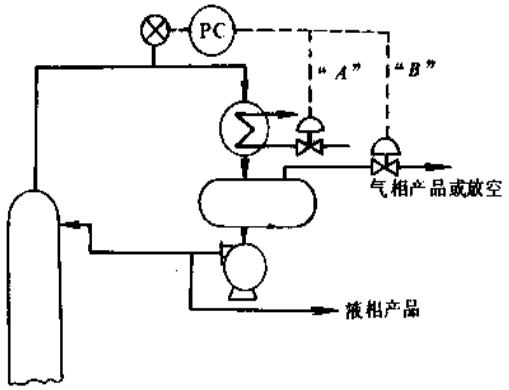


图2.11 馏出物中含少量不凝物时的塔压分程控制方案

(4) 气液两相采出，气相亦作为产品之一可采用图2.12所示的塔压控制方案。其中设有两个温度控制回路，以保证气液两种产品的成分合格。

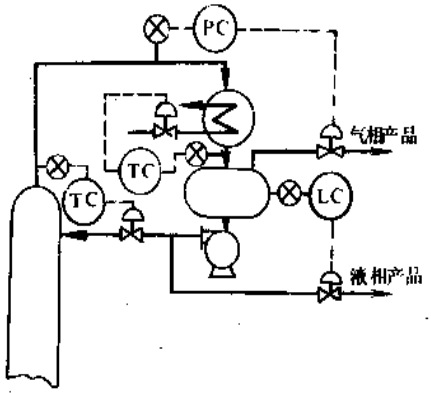


图2.12 气液两相采出时的塔压控制方案

2.4.3. 减压塔的压力控制

使用蒸汽喷射泵时，因真空度与蒸汽压力间的关系严重非线性，所以不宜用蒸汽来控制真空度。可采用图2.13所示的方案，用吸入一部分空气或惰性气体来控制

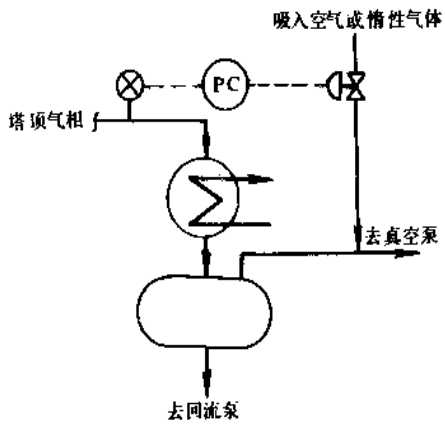


图2.13 使用蒸汽喷射泵的真空度控制方案

真空度。其中蒸汽压力应控制一定（图中未画出）。

使用电动真空泵时，通常把调节阀安装在真空泵的旁路上，如图2.14所示。

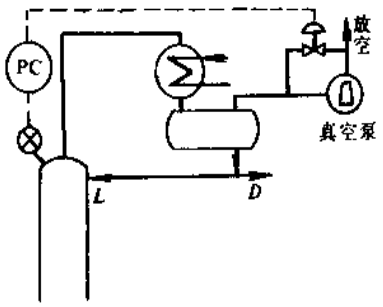


图2.14 使用电动真空泵的真空度控制方案

精馏塔控制的研究和应用已经有40多年的历史，随着控制理论和控制工具特别是计算机的发展，包括串级、比值、均匀、前馈、解耦、选择性控制和预测控制在内的各种先进控制方案[1-22]都得到了不同程度的应用，改善了产品质量控制，保证了塔在约束条件内的均衡操作。近年来精馏塔的节能控制亦已取得了一定的进展。进一步研究精馏塔的控制结构，完善控制系统的配置；各种先进控制方案的开发研究和推广应用；在保证产品质量合格的前提下使精馏塔或精馏塔系总收益最大或总产量最高的静态局部最优化控制[2-1,2-2,2-22,2-25~2-27]、乃至包括精馏塔在内的整个化工装置全局静态最优化控制的研究和应用[2-22,2-27]，是精馏塔控制的发展趋势。

3. 传热设备的控制

在化学工业中，许多单元操作如蒸馏、蒸发、干燥结晶和化学反应器等均需根据具体的工艺要求，对物料进行加热或冷却，以维持一定的温度。对于化学反应器来讲，更需严格控制一定的反应温度，才能使化学反应达到预定要求，因此传热过程是化工生产中极其重要的组成部分，对传热设备的控制亦十分重要。

传热设备应用极广，进行传热的目的亦有多种，归纳起来，主要有下列4种：

(1) 使工艺介质达到规定的温度，以使化学反应或其它工艺过程能很好地进行；

(2) 在过程中加入所需吸收的热量或除去放出的热量，使工艺过程能在规定的温度范围内进行；

(3) 改变工艺介质的相态，使之汽化或冷凝；

(4) 回收热量。

由于传热的目的不同，传热设备的被控变量亦各不相同，在大多数情况下，被控变量仍取温度。至于操纵变量的选择，通常是载热体的流量，然而在控制手段上有多种形式。

传热设备种类很多，本节主要讨论以对流传热为主

的传热设备，常见的有换热器、蒸汽加热器、氨冷器、再沸器等间壁式传热设备。在此就它们控制中的一些共性以及有关特殊控制系统作简单介绍。

3.1. 控制载热体流量的方案

控制载热体流量是传热设备中最常用的一种控制方案，其实质是改变传热速率方程中的传热系数K和平均温差$\Delta\theta_m$。如果载热体的流量平稳，可以采用简单控制系统，如图3.1所示。如果载热体压力不稳定，可另设稳压系统，或者采用以温度为主，流量或压力为辅的串级控制系统，如图3.2所示。

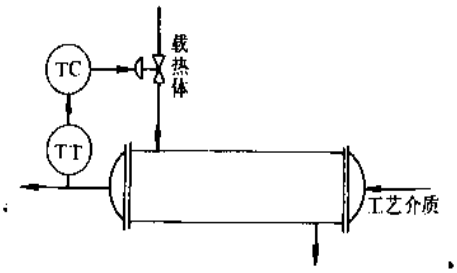


图3.1　控制载热体流量的单回路方案

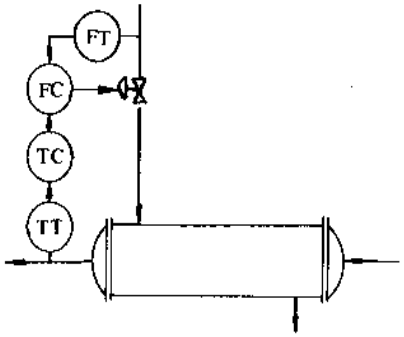


图3.2　控制载热体流量串级控制方案

当载热体流量是利用工艺介质回收热量时，它的流量是不可控制的，可以将载热体分路一部分，以控制工艺介质出口温度。分路一般可以采用三通阀来实施，如二通阀装在入口处，可以采用分流阀如图3.3所示。分流阀的优点是没有温度压力，缺点是流通能力较小。如三通阀装在出口处，则用合流阀如图3.4所示。合流阀的优点是流通能力大，但有温度应力，一般要求三通阀的温差不大于150℃。

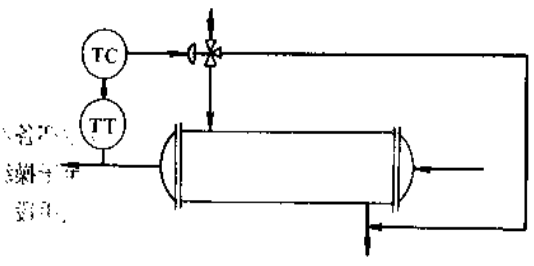


图3.3　用分流阀将载热体分流的控制方案

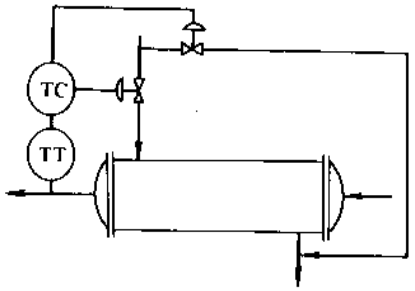


图3.4　用合流阀将载热体分流的控制方案

采用一只直通阀来分路载热体亦是可以的，如图3.5所示，但不太理想。因为在换热器流体阻力小的时候，控制阀前后的压降很小，控制阀的流量特性会发生畸变，还有一种方案用两只直通阀代替一只三通阀，如图3.6所示。

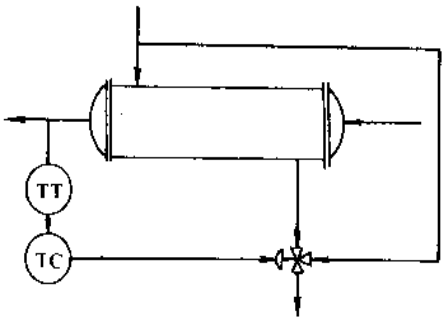


图3.5　用一只直通阀将载热体分流的控制方案

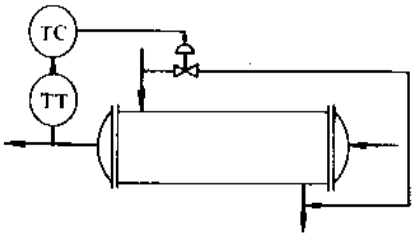


图3.6　用两只直通阀将载热体分流的控制方案

3.2. 控制载热体汽化温度的方案

控制载热体的汽化温度亦即改变了传热速率方程中的平均温差$\Delta\theta_m$，同样可以达到控制传热量的目的，图3.7所示氨冷器工艺介质出口温度控制就是这类方案一例。控制阀安装于气氨出口管道上，当阀门开度发生变化时，气氨压力将起变化，相应的汽化温度亦发生变化，这样就改变了传热平均温差，从而调节了传热量。为保证有一定蒸发空间设置有一液位控制系统。该方案的特点是滞后小、反应迅速，有效、应用亦较广泛。但实施

该控制方案时，必须考虑到制冷系统的条件，是否允许这样做，同时要使该方案行之有效，液氨须有较高的压力，因此氨冷器须耐压。

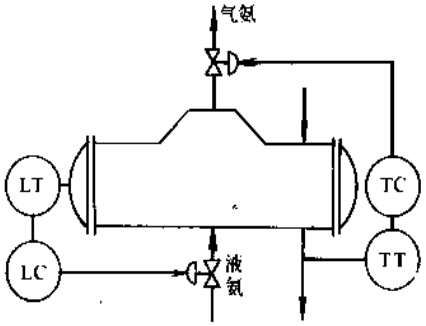


图 3.7 控制载热体汽化温度的控制方案

3.3. 工艺介质分路的控制方案

从换热器的传热情况看，当传热面积 F 和传热系数 K 一定时，而载热体的流量足够大，再提高载热体流量，对提高工艺介质出口温度的效果不大。再者当换热器程数复杂，动态特性较差时，不容易控制，这时采用控制载热体的方案就不适合了。可以改用工艺介质分路的控制方案，即将工艺介质一部分进换热器，其余部分旁路通过，然后将两路混合起来是很有成效的控制手段。图 3.8 是采用三通分流阀的方案。

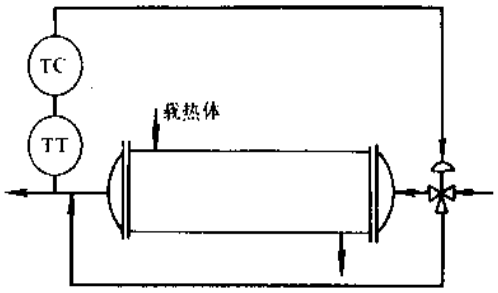


图 3.8 将工艺介质分路的控制方案

这种方案从动态特性方面看亦有特点，尽管从本质上看，它仍然是一个传热过程，但在变化的开始阶段，还是混和过程起主导作用。因此控制通道反应很快，对象的滞后并不是直接显示出来。当然该方案亦有不足之处，不适用工艺介质流量处于较大的情况，因为在这里工艺介质已将载热体所释放的热量大部分取走，再加大工艺介质流量已不起作用。此外它要求传热面积有较大的裕量，而载热体一直处于最大流量下工作，这在专门采用热剂或冷剂时是不经济的，然而某些热量回收系统，载热体亦是某种工艺介质，且流量是不好调节，这时就不成为缺点了。

若将工艺介质分路与控制载热体流量的方案结合起来可以组成图 3.9 所示的双重控制系统。这种方案从瞬时看是阀 1 在动作，其实是个混和过程，反应快，可以保证控制质量。然而从长期看阀 2 起主导作用，载热体流量可以节约，该方案相对复杂一些。

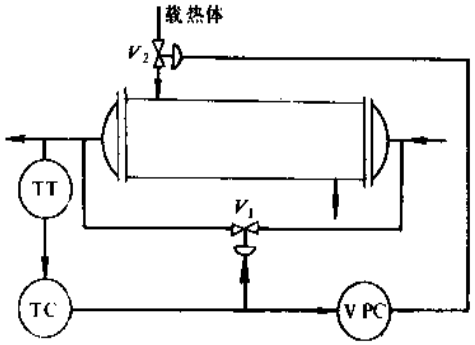


图 3.9 双重控制系统

3.4. 控制传热面积的方案

采用控制传热面积的方案时，控制阀装在凝液管道上，如图 3.10 所示，如果工艺介质出口温度高于设定值，控制阀开度减小，凝液积聚，冷凝面积即传热面积减少；反之如果温度低于设定值，控制阀开度增加，凝液排量增加，冷凝面积亦相应增加，故这种方案是改变传热面积大小。

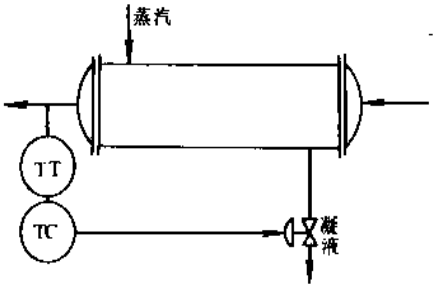


图 3.10 控制传热面积的方案

这种控制方案主要适用于传热量较小，被控温度较低的场合，在这种场合若采用控制载热体流量的方案，可能会使凝液的排除发生困难，从而影响控制质量。我们知道蒸汽冷凝温度与压力有关，在大气压下，冷凝温度为 100℃，如果工艺介质温度低，需要热量小，蒸汽的冷凝温度将会降低，压力亦会降低。等到压力低于大气压以下，凝液就不能通过阻汽排水阀自行排出，这时候凝液就会积聚起来，使冷凝面积减小即传热面积减小，如仍要保持同样传热量，温度必须上升，压力将会增加，等到压力高于大气压时，凝液将自行冲击，这样周而复始，

循环不息，温度必然要做周期性的振荡。

将控制阀装在冷凝液排出管线上，蒸汽压力有了保证，不会形成负压，工艺介质出口温度有可能达到稳定。这种方案从静态看是很有成效的，但从动态上来看，由于阀开与关时的对象特性不同，阀开时传热面积改变快，而阀关时传热面积改变慢，所以控制器的参数整定较困难，控制质量亦不太理想，本方案只有在必要时才采用。

3.5. 传热设备中的前馈反馈控制

在传热设备控制中，当主要扰动是负荷即工艺介质方面且工艺控制要求较高，采用前馈反馈控制还是比较有效。图 3.11 所示是简单前馈反馈控制方案（主要扰动是工艺介质），图中 K 是前馈补偿系数，它是根据工艺要求及仪表量程决定的。这类方案简单，实施方便，工程上应用广泛，如果有条件可以根据热量平衡关系求得，例如对于蒸汽加热器，其热量平衡方程式如下：

$$G_2\lambda=G_1C_1\ (\theta_{1o}-\theta_{1i})$$

或

$$G_2=\frac{C_1}{\lambda}G_1\ (\theta_{1o}-\theta_{1i})$$

根据上式构成前馈反馈控制方案如图 3.12 所示，从图中可以看出，工艺介质进口流量 G_1，进口温度 θ_{1i} 是前馈信号，当 G_1、θ_{1i} 发生变化时，要保持出口温度 θ_{1o} 不变，那么根据计算相应加大蒸汽量 G_2，另外一些次要扰动及前馈补偿不完全部分通过反馈控制加以克服，上述这些方案仅考虑静态关系，一般工程上可获得较好效果，若要考虑动态关系，应采用动态前馈，此时可获得更好控制质量。

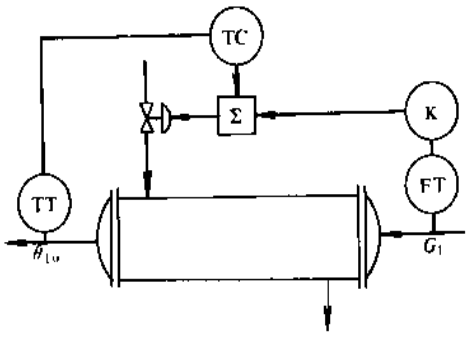


图 3.11　简单前馈反馈控制方案

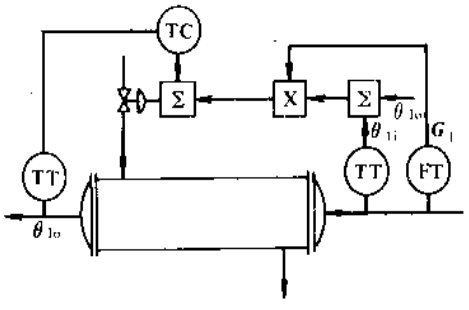


图 3.12　前馈反馈控制方案

3.6. 传热设备中的热焓控制

传热设备的被控变量应是热焓，但常用温度的控制方案。这种方案只适用于传热设备中被加热或冷却的出口工艺介质是汽相或液相，若工艺介质是汽液混相，则应采用热焓控制。

目前热焓控制是通过热量衡算关系间接得到，在热量衡算中，从载热体来看有 3 种情况，即：

(1) 进出传热设备的均是液体；

(2) 进出传热设备的均是汽相；

(3) 进传热设备时是汽相，而出传热设备时是液相。

在上述 3 种情况中，第 3 种情况较为复杂，也用得最多。图 3.13 是蒸汽加热器的热焓控制方案，蒸汽加热器的热量平衡关系式是

$$FH_f-F_f^{\circ}\theta=F_s\lambda+F_sC_s(\theta_i-\theta_o)$$

或

$$H_f=C_f\theta+\frac{F_s}{F}[\lambda+C_s(\theta_i-\theta_o)]$$

上式就是热焓计算式，因为载热体流量 F_s，进出口温度 θ_i、θ_o，工艺介质流量 F 及温度 θ 可以直接测量，而 λ、C_s、C_f 可查阅有关资料得到。这样按上式计算得到热焓测量值，由图可知热焓控制系统可由运算单元组成并不复杂，在采用计算机时更为方便。

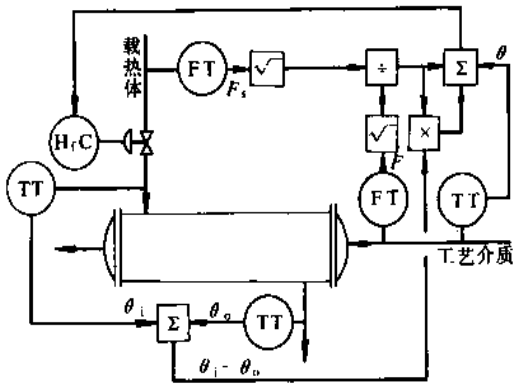


图 3.13　热焓控制方案

4. 泵、压缩机、风机的控制

工业过程中，为输送流体或提高流体压头的机械设备有泵、压缩机和风机。输送液体并提高其压头的机械为泵；输送气体并提高其压头的机械为风机和压缩机。

如果把管路比做过程工业的“血管”，那么，泵、压缩机和风机则相似于“心脏”。因此，保证泵、压缩机、风机安全、稳定地运行就是自动化的重要课题之一。其内容一般为：流体输送机械的开停程序、信号及相应的

联锁控制系统；其出入口流量和压力控制、自身性能结构所带来的特殊问题，如喘振问题。就其流量调节系统而言，通常被控变量为物料流量，对象特性的放大倍数可近似地按1考虑，这种调节系统一般是稳定的。此种流量调节系统，因其目的在于实现过程工业的物料平衡，而不是作为经济核算的计量手段，因而对测量仪表的精度没有过高的要求，当然其稳定性和重现性必须得到保证。

设置和选用流体输送设备的检测仪表及控制系统，应按其用途、结构、容量、运行操作经验，以及使用者所要求的监测项目而决定。例如，对大型石油化工装置的单机运行系统（裂解气或合成气压缩机等），通常配备一套完备的监测仪表和控制系统，以达到全面监控其性能与运行状态变化的趋势，避免造成强制性故障停车而带来重大损失；对几台泵并联运行（如：两泵开、一泵备用）的系统，基于几台泵同时停车的可能性较小，一般测控系统就可适当简单一些。在一些场合下，仅为定时或不定时运行的机泵，则往往配备较少的自控仪表，这是因其在生产过程中的地位所决定的。对于一些高速运转的压缩机或泵，通常配置轴振动、轴位移或轴瓦温度检测仪表；而对处在无人看管的遥控机泵，如深井泵群、核电站的泵等，则通常装设遥测遥控仪表和报警联锁设施。所以对流体输送设备的监测仪表和控制系统的配置应按不同对象、不同情况区别对待。

4.1. 离心泵的控制

在工业过程或日常生活中泵的用途十分广泛，其中用量最大的首推离心泵。据统计为泵的驱动所消耗的电量约为世界总发电量的1/4，因此控制好泵的运行，不但是满足工业生产所必需，对节能也具有十分重要的意义。

表征离心泵的流量、供给压头及转速 n 之间关系的曲线即为其特性曲线，如图4.1所示，它是泵本身所固有的。

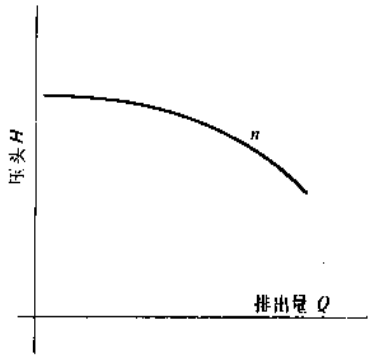


图4.1 离心泵特性曲线

实际上离心泵的运行离不开管路系统，因此需了解管路的情况，即管路特性曲线。它表示在不同流量下离心泵所需实际有效压头的大小。在操作运行时，泵的特性曲线与管路特性曲线的交点 A，称为泵的工作点，如图4.2所示。

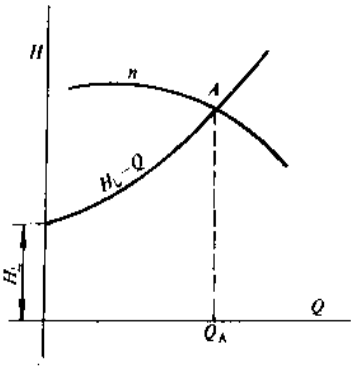


图4.2 离心泵的工作点

4.1.1. 改变离心泵的工作点

要调节离心泵的排出流量，就必须将工作点改变到所要求的流量、压力值所对应的位置，使之符合过程要求。改变工作点的方法通常有以下两种。

(1) 改变泵的特性曲线 这可用调节泵的转速或改变泵叶轮直径的办法来实现。当然制造好的泵，叶轮已固定，更换相当困难，因而此法不常用；常用的是调节泵的转速来改变泵的特性曲线。见图4.3。

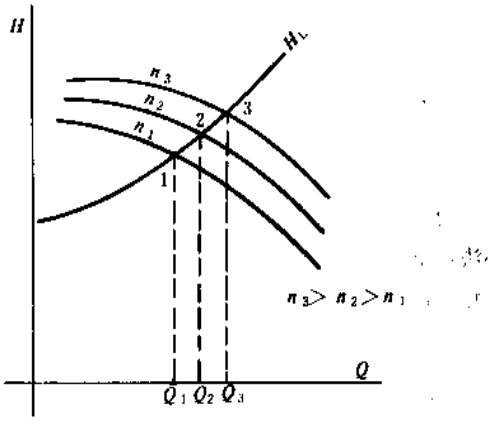


图4.3 调速改变工作点（$n_3>n_2>n_1$）

从图中可知，在不同的转速下与管路特性曲线的交点（即工作点）分别为工作点1、2、3点，其所对应的流量和压头均已发生改变。

调速就是用改变泵的原动机转速来实现。若泵由恒速电机带动，则在电机与泵的连接处装设调速机构进行调速；若是采用调速电机，则用调速电机的控制装置来实现。这种方法机械效率较高，但这都增加了机械设备的复杂性，投资较高。一般多用于功率较大的离心泵。

工业过程的许多装置上，用蒸汽透平带动泵。此时

用改变蒸汽透平入口蒸汽量的方法就可使透平的转速得到调节，从而改变泵的转速。是否选用蒸汽透平，应在工艺装置经过热量平衡计算后来确定，以充分利用热能。其原理如图 4.4、图 4.5 所示。

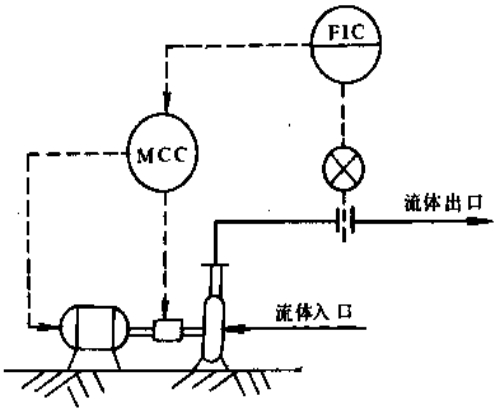


图 4.4　泵的调速

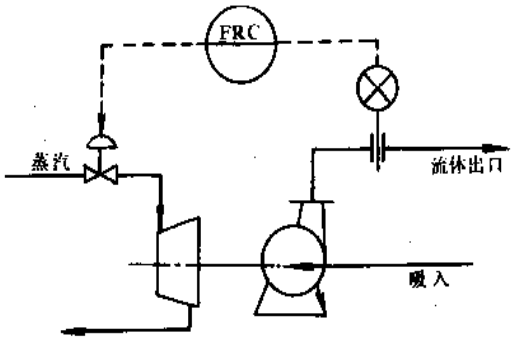


图 4.5　蒸汽透平驱动泵的调速

(2) 改变管路特性曲线　通常应用改变管路阻力的办法，如改变泵所在管路上阀门的开启度，使管路阻力变化。其工作点变动的情况如图 4.6 所示。

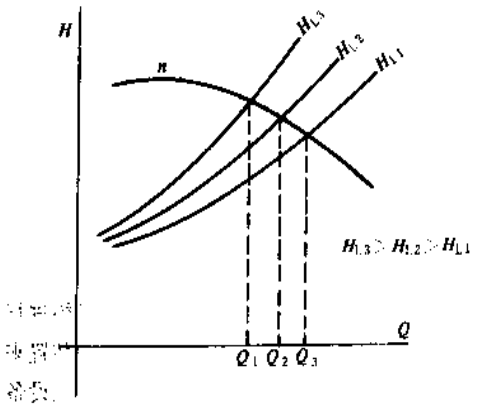


图 4.6　改变管路阻力改变工作点

常见的方法是在泵的出口管路上直接安装节流调节阀，以改变管路阻力。当调节阀开启度改变时，管路阻力随之快速变化，这种办法应用较广泛。但不宜用在要求被控流量低于泵正常排出量的 30%以下的场所，因为这时泵的效率太低，不经济；有时还会发生憋压过高，引起密封填料的损坏泄漏。其原理图见图 4.7。

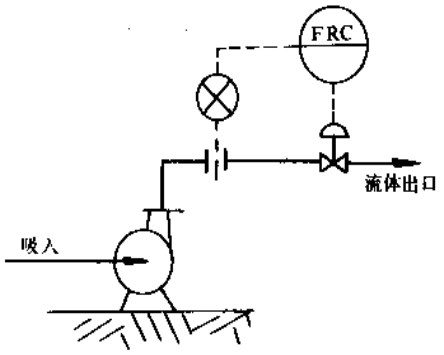


图 4.7　离心泵出口直接节流法

离心泵出口常常装设旁路管线，节流调节阀也可以装设在此旁路管线上，同样也可达到改变管路阻力的目的。这时泵排出的液体部分经旁路返回至泵的进口处，其实际排出量就得到了调节。但返回流体的能量完全损失在旁路管线调节阀上，总的机械能利用较低，经泵回流的流体在泵内得到的能量完全变成无用功。其原理如图 4.8 所示。

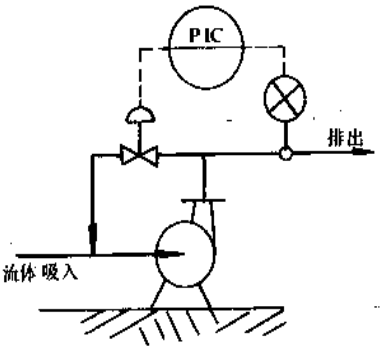


图 4.8　离心泵的旁路节流调节

实际生产中，有时需要以泵出口压力作为被控变量，用以保持生产系统的压力稳定；也有些流体的流量测量困难（如流体粘度过大），而管路阻力又基本无变化，由于离心泵的流量与压力存在着一定的对应关系，压力值也就对应有一定的流量值，这是一种间接调节流量的方法，前述调节系统中的流量检测调节系统更换为压力测量调节系统就可以做到。

4.1.2. 离心泵的两位式（ON-OFF）控制

生产过程的许多场合中，离心泵的控制是由液位、压力或流量等某些被控变量的极限值所决定的。例如：某塔器液位到高限值时，开启排出泵；而当液位为低限值时，泵停止运转。这就是泵的两位式控制，如图 4.9 所示。

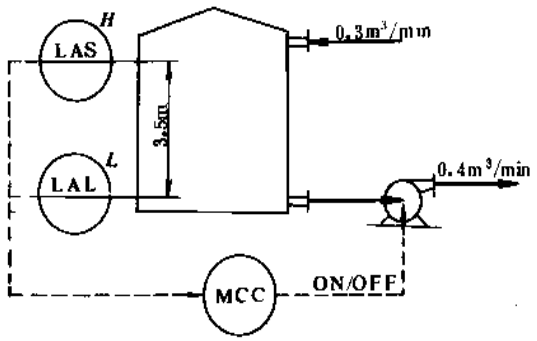


图 4.9 离心泵的两位式（液位）控制

泵的两位式控制由被控变量（如：液位、压力、流量）发出联锁接点动作信号，接至泵的开停控制回路，图中 MCC 即为电机控制中心，从而实现泵的自动开停。

对于离心泵的两位式控制必须考虑到工艺过程的某些参数互相匹配（如：不致抽空容器），开停次数也不应过于频繁等。

4.2. 容积式泵的控制

往复泵、计量泵、旋转泵（齿轮泵、螺杆泵、转子泵）等均属于容积式泵，它们的控制方式基本上是相似的。

4.2.1. 往复泵的压力流量调节

往复泵的排出量由气缸的容积、活塞的行程和往复次数所决定。对于某一泵，这些参数均为定值。因此在理论上讲其流量是恒定的。压头与流量并无直接的关系，它的特性曲线如图 4.10 所示。

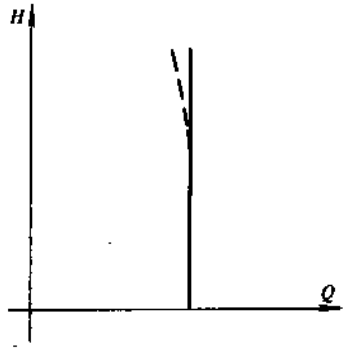


图 4.10 往复泵的特性曲线

实际上，由于压头增加到一定值后，会产生泄漏而使流量略为降低，如图 4.10 中虚线所示。从其特性曲线可知，若管路阻力为无穷大时，往复泵的出口压力可以在理论上达到无穷大，但实际上因机械本身结构和强度所限，这是不可能达到的，因此在往复泵出口管路上安装调节阀是不允许的，因为当出口流量稍有变化时，泵出口压力迅速变化，可能造成泵本身及管道设备的激烈振动以致损坏。

所以调节往复泵的排量，合理的方法是调节冲程或改变往复次数。当往复泵由蒸汽带动时，则可以用改变蒸汽进量的办法来改变往复次数。而在小范围内调节流量时，可以采用安装出口旁路管回流一部分流体至泵吸入口（或贮罐）的办法以实现压力或流量的调节。当然这会造成一部分能量的损失。一般当过程要求进料平稳的场合，多选用往复泵排出流量调节系统，而当过程中反压或管路流体阻力变化不大时，采用压力调节系统较多，其调节系统见图 4.11。

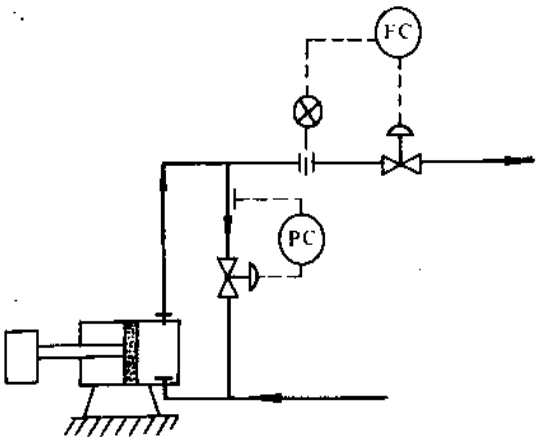


图 4.11 往复泵的压力/流量调节

在某些液体介质流量较小而又需要调节的场合，如：混合、掺合、精制或分析等过程，通常要求精确地调节流量，这时往往使用专用的往复泵可以达到此要求，如：计量泵、比例泵（柱塞泵）等，它们的冲程是可以调节的。因为冲程与排出流量值成正比，而且不随压头而改变，所以冲程的调节便改变了流量。此时所选用的计量泵、比例泵在工业过程中起到了调节系统中的执行机构的作用。

4.2.2. 旋转泵——螺杆泵的调节

如前所述，旋转泵与往复泵一样都属于容积式泵，因此其调节方案也是用改变转速或调节回流量的办法，图 4.12 列举了在大型氨装置中使用的输送重燃料油的螺杆泵的控制方案。本实例中为两台螺杆泵，一开一备，当压力低于限定值时，压力信号发出联锁动作经 MCC 电机控制中心自动起动备用螺杆泵，如图 4.12 所示。

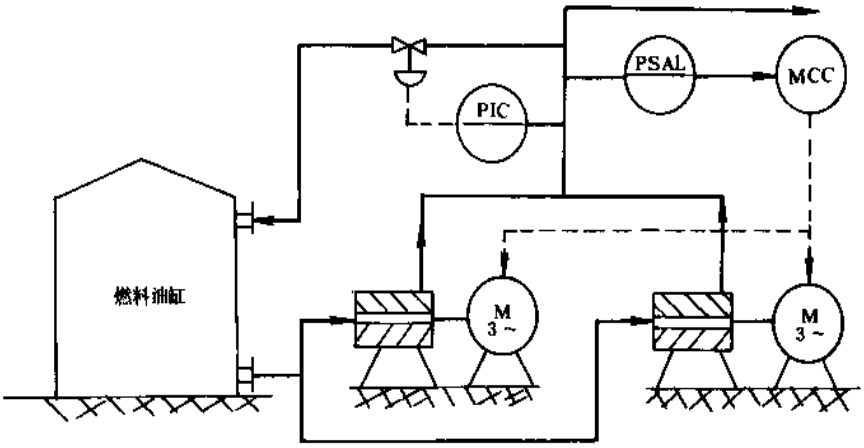


图 4.12　螺杆泵的旁路调节

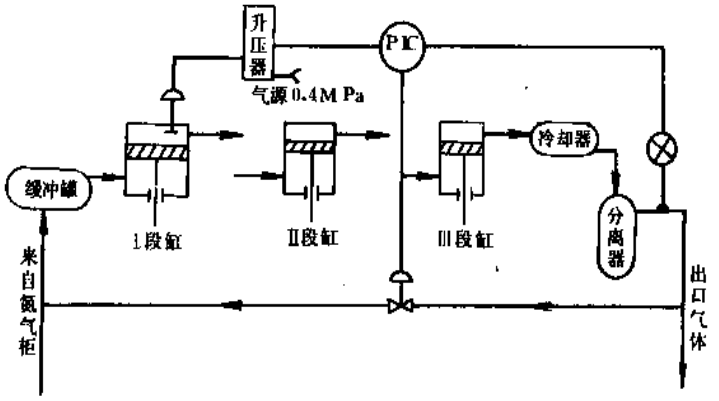


图 4.13　氮气压缩机气缸余隙调节及旁路调节流程图

重燃料油是送至燃烧器烧嘴去的，进入烧嘴的油压应保持稳定，以保证燃烧良好；同时，还因为燃料油压力的检测比测流量方便得多，因此本方案中采用压力为被控参数，调节螺杆泵的旁路回流阀，以确保满足工艺过程的要求。

4.3.　往复式压缩机的控制

往复式压缩机是用汽缸和活塞来压缩气体的，这种方法因其效率高，在炼油、化工装置等过程工业上常用来压缩各种气体。虽然近年来离心式压缩机的应用得到大量推广，但在要求压缩气体的流量小，压缩比大，压力高的场合，它仍然有强的竞争力。

往复式压缩机的流量调节比较容易实现，常用的调节方法有：汽缸余隙调节；吸入管线上的调节阀（或顶开阀）的调节；压缩机外部旁路管回流调节。这些方法在工程实践中，对同一台压缩机有时是同时使用。通常取决于往复式压缩机自身的特点及工艺过程的要求。

如某合成氨装置选用氮气压缩机（往复式），将氮气柜来的压力在 2～4kPa 的氮气压缩到 3MPa 后加入到氢气中，得到氢氮混合气，以获得 $N_2:H_2=1:3$ 的氨合成所要求的比例值。该压缩机为三段对称平衡式，其流程见图 4.13 所示。

该调节系统允许负荷在 60～100%范围内波动，对余隙及旁路调节阀是分程调节的，压力调节器输出信号的分程范围是：在 4～12mA 信号范围内，余隙调节阀动作；而当输出信号在 12～20mA 时，旁路调节阀动作。基于气缸余隙调节阀的执行器需较大的推力，设置了气动升压器，选 4∶1 的压力、功率放大器。

往复式压缩机除去余隙调节外，有的还设置顶开吸入阀调节机构，同样可用于其压力或流量的控制。

采用往复式压缩机出入口旁路回流调节方法适用于任何规格的压缩机，但这种方案使旁路回流的那部分气体压缩增压所做的功白白浪费了，为了防止回流至入口的气体温度过高，回流气体必须进行冷却。对旁路调节阀的流通能力设计也必须考虑到负荷调节的极限范围。

对于确保往复式压缩机的安全运行，除上述调节系

统外，还设置有油压、冷却水压、轴瓦温度、吸入口压力极限值等许多相关参数的信号联锁保护系统，只有这些相关参数在正常工作范围之内，才允许压缩机投运，它们对确保压缩机的正常工作同样是十分重要的。

4.4. 离心式压缩机的调节

离心式压缩机是按照动力学的原理，借高速旋转产生的离心力的作用，来提高气体动能的机械。自60年代以来，随着工业装置的大型化、现代化、离心压缩机飞速地向高速、高压、大容量和高度自动化方向发展。在合成氨工业，化肥、石油化工、炼油、空分、冶金等行业也都得到广泛使用。由于工业过程的大型化，从经济合理的原因考虑，这些离心式压缩机都是单机使用，不设置备用机组，因此，确保这些相当于整个装置“心脏”的离心压缩机组的安全稳定运行，就是控制系统所必须解决的课题。此外，离心式压缩机还有一些自身难以消除的缺点，如喘振和轴向推力等，微小的偏差很可能会造成严重事故，因此为确保其正常运行必须设置相应的调节系统和安全联锁系统。它们通常有下列5个方面的控制及安全保护系统：

(1) 压缩机负荷（气量及气压）调节系统。

(2) 防喘振调节系统。

(3) 压缩机外围设备的调节系统。

如：各段缸吸入口温度、压力及分离器液面等的检测和控制。

(4) 压缩机的油路系统及真空冷凝系统的控制和安全联锁系统。

油路系统有：密封油，控制油、润滑油。

(5) 压缩机主轴的机械量测量及联锁保护系统。

所需机械测量参数有：轴振动、轴位移、轴向推力等。

4.4.1. 离心式压缩机的工作特性及负荷调节

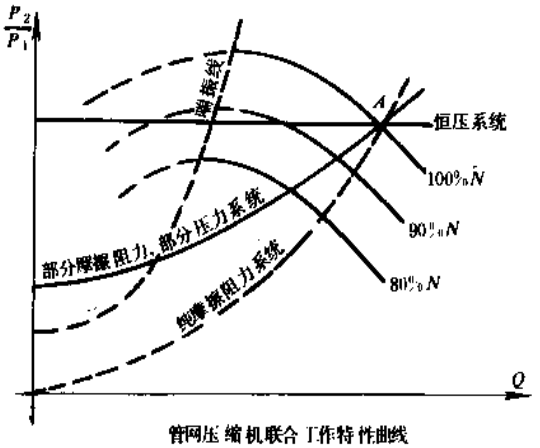
离心式压缩机的特性曲线通常用压力（或压缩比）-进口流量、效率-流量、功率-流量关系曲线，一般由压缩机制造厂提供成组的相应特性曲线。实际使用的压缩机，总是与管路、容器等设备组成工艺系统，这可以用管网特性曲线来表示，图4.14表示了这种管网-压缩机联合工作特性曲线。

图中恒压系统流量变化快，纯摩擦阻力系统流量变化速率最小，而实际生产过程中则是以压力、摩擦阻力系统为主。在图中与压缩机转速为 N 的特性曲线交点 A 就是其联网后的工作点。压缩机的调节就是改变工作点，通常有以下几种办法：

a. 压缩机的转速调节；

b. 压缩机进口节流法；

c. 压缩机入口导向叶片调节；



管网压缩机联合工作特性曲线

图 4.14 管网-压缩机联合工作特性曲线

d. 压缩机出口节流法。

此外，还有一种代价昂贵的、结构复杂的方法，即装设可转动的扩压器叶片来改变压缩机的工作点，这种方法仅在少数特定场合使用。

(1) 离心式压缩机的转速调节 这里转速的调节就是改变原动机的转速，因为转速改变时，压头（也指多变压头）与转速平方成正比，也就是输入的能量按速度的平方而减少，且转速改变并不引起其它附加损失，所以这是最经济的调节方法，在大容量离心式压缩机中多采用这种调节方法。离心式压缩机常用的原动机为工业汽轮机及燃气轮机；由于电机调速较复杂，应用有限。其流量调节曲线见图4.15。

如果离心压缩机在图4.15中1MPa恒压系统时运行，当转速由100%降为80%，此时从图中操作点（1）移到操作点（3），其流量值对应由4350kg/h降低为2000kg/h，即减少了（4350－2000）/4350=55%的流量值。假如使用在摩擦阻力系统中时，如果（增）减速度20%，这就是由图中运行点（i）移到点（4）操作，从图可知流量由4350kg/h降到3700kg/h，也就是改变了（4350－3700）/4350=15%的流量值。所以在摩擦阻力系统中使用调速方法时，流量值的变化不会过分灵敏。由图可知，此时压缩机的运行效率也较高。

(2) 压缩机进口节流法 这可用调节压缩机吸入口管线上阀门的开度来实现。进口节流调节特性曲线如图4.16所示。

当压缩机吸入管线上阀门全开时为图4.16中曲线1，这时进口阀全开，阻力曲线就是与横坐标重合的一条线，即 $P=P_s$；在调节进口阀时，气体先节流然后进入压缩机，压力由 P_s 降为 P_1，且 P_1 随流量大小而变化。流量大时，阀门上压力损失也大，P_1 就愈小。图中曲线2是阀门在某一开度下 P_1 随流量 Q 的变化轨迹。进口节流无疑使压缩机入口压力下降，节流后的性能曲线即为图中曲线3。若再进一步关小入口阀，则 P_1 就变成图中曲线4，

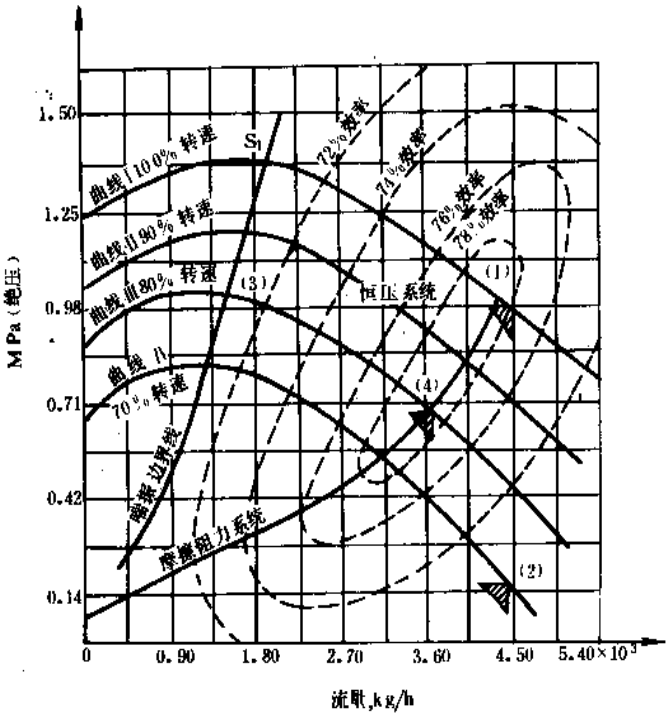


图 4.15　改变离心压缩机转速时的流量调节特性曲线

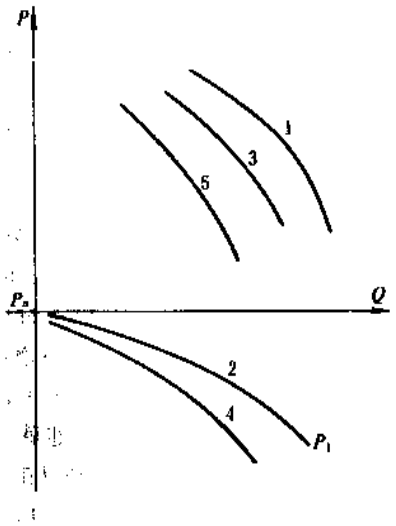


图 4.16　进口节流调节特性曲线

此时压缩机的性能曲线则为图中曲线 5。所以调节进口节流阀的开度，压缩机的特性曲线就产生改变，这是进口节流调节方法的依据。

使用进口节流法对压缩机而言比采用出口节流法能耗要小，但是在某些状况（如接近喘振极限流量时），入口节流方法可能是不允许的。

(3) 压缩机入口导向叶片调节　某些压缩机叶片前设有可以转动的导向叶片，当叶片角度改变，气流产生预旋转，使其方向可以与进入压缩机叶片流道的流动方向相同或相反，气流速度发生变化，那么压缩后的多变压头也就改变，使压缩机的性能曲线发生变化。采用可转动导向叶片压缩机的结构要复杂一些，但比进口或出口节流法一般可节省 10～15%的动力，但在节能效果上还不如调速方法。这种方法常用于用电机等恒速原动机驱动的、有大幅度流量变化的压缩机上。

图 4.17 为某丙烯腈装置上使用的工艺空气压缩机，它是采用可转动的进口导向叶片来调节流量。该压缩机由恒速电机驱动，图中流量调节器 FC 是分程作用的，若流量过大则打开放空阀，流量过小则逐渐开大入口导向叶片，但入口导向叶片的调节必须限定阀门关小到某一最小角度，为防止发生喘振，它不应被关到小于某极限位置。

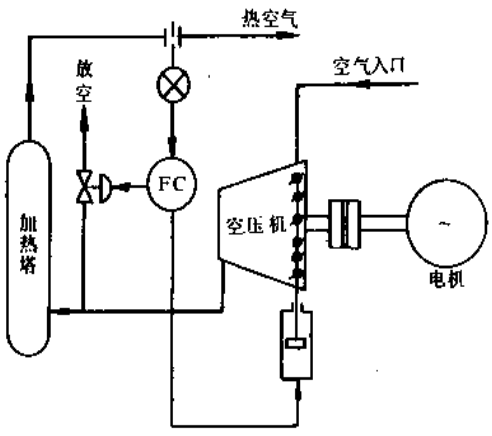


图 4.17　有可转动入口导向叶片的空压机调节方案

(4) 出口节流法　这种方法在压缩机出口管线上装设节流阀，如果压缩机是在要求定压管网内工作，一旦要求减少流量，由原来的工作点 A（相应流量为 Q），减小至流量为 Q'_A，那么用关小压缩机出口管线上阀门的办法，使管网阻力特性曲线 1 改变到曲线 2 的位置，与压缩机的转速为 N 的特性曲线的交点为 A'，此时压缩机的出口流量便是 Q'_A。如图 4.18 所示。

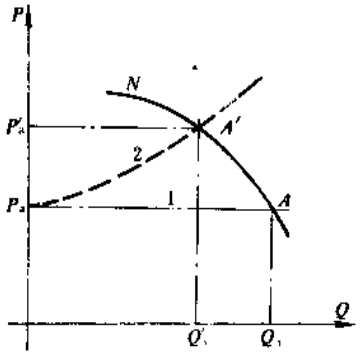


图 4.18　出口节流调节特性

由图可知，当关小出口节流阀使流量由 Q 减至 Q'_A 时，压力由 P_A 升至 P'_A，压缩机出口压力的增高值（P'_A-P_A）对管网而言是毫无意义的，完全损失在出口阀门的节流耗能上。可见，出口节流使能耗大为增加，长期运行在这种工况下是不经济的，所以该法使用较少。

当出口节流阀关至某限值时，压缩机会产生喘振，这也是要注意的。

4.4.2.　离心式压缩机的防喘振控制

前已指出喘振是离心式压缩机的固有特性，对每台压缩机都存在一定的喘振区域，这个喘振区是由不同转速下的喘振点连成的喘振边界线来划分的，如图 4.19 所示。离心压缩机稳定操作区的另一条边界线就是阻塞工况形成的阻塞区。

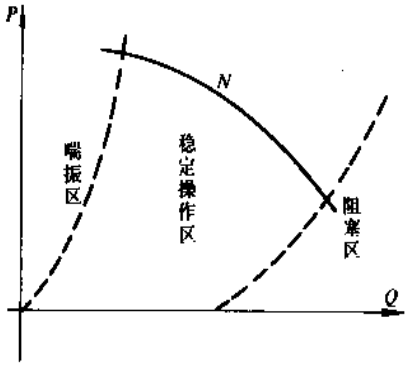


图 4.19　离心式压缩机运行范围图

在离心式压缩机的压头-流量特性曲线上有一点 B，它对应出口压头最大值，此时相应的流量值为 Q_P，Q_P 这一点很重要，它决定了压缩机的运转下限。当 $Q<Q_P$ 时，压缩机的运转将变得不稳定，所以特性曲线上的 B 点就是相应转速下的喘振点。如图 4.20 所示。

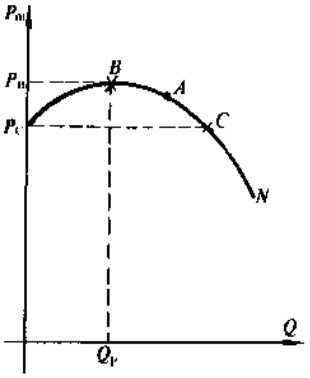


图 4.20　离心压缩机特性曲线

为了防止压缩机在喘振状态下运行，采取的措施就是将压缩机排出口的部分气体（甚至全部）循环返回其入口，这时虽然压缩机外送的气量减少，但经过压缩机内叶轮流道的气量仍然保持大于喘振流量，从而防止喘振的发生。图 4.21 形象地表达了这一原理。

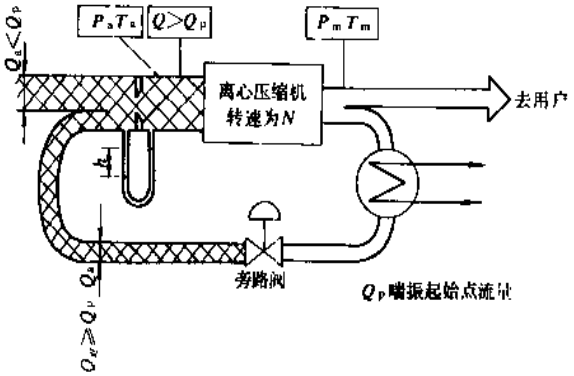


图 4.21　气体旁路回流防喘振示意图

图 4.21 告诉我们经旁路循环返回的气量，至少应等于压缩机入口气量 Q_a 与喘振点流量 Q_P 之差值，即 $Q_{返}\geqslant Q_P-Q_a$；根据这一原理，在有些场合，将旁路返回的流量值固定在某一定值；而有的情况下，则根据压缩机运行状态的变化，使旁路循环的气量按运行工况不同而变化，但保证满足：$Q_{返}\geqslant Q_P-Q_a$。这两种不同方法设置的防喘振系统分别称为：

(1) 固定极限流量的防喘振调节系统；

(2) 可变极限流量的防喘振调节系统。

固定极限流量防喘振调节系统的数学表达式可以写成：

$$Q_{返}=C \quad (C\text{为常数})$$

其特性曲线上表达见图 4.22。

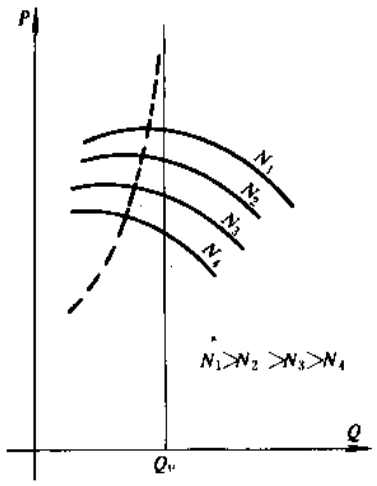


图 4.22　固定极限流量防喘振调节特性曲线图

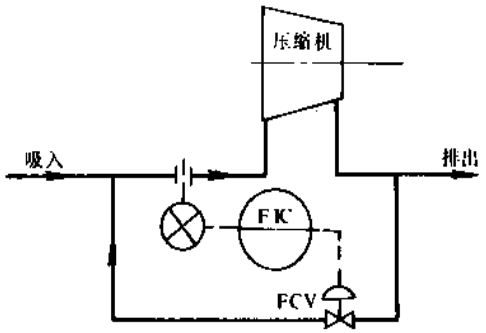


图 4.23　固定极限流量防喘振调节系统图

这种方法就是使压缩机的流量始终保持大于某一最大喘振点流量值，图中 Q_P 就是固定极限流量值。其调节系统构成如图 4.23 所示。

对于可变极限流量防喘振调节系统，有关理论业已证明离心式压缩机的喘振边界线为抛物线，考虑到实际运行中留有一定安全裕度时，其防喘振数学方程式可表达为：

$$\Delta P_s \geqslant C(P_m - aP_s) \qquad (4.1)$$

式中　ΔP_s ——压缩机入口流量计测得的压差；

p_m ——压缩机出口压力；

p_s ——压缩机吸入口压力；

C，a ——系数。

可变极限流量防喘振数学方程式 4.1 可以用常规仪表来实现，其调节系统如图 4.24 所示。

可变极限流量防喘振调节系统是按照压缩机在不同负荷（即转速不同）下，有不同的喘振极限流量来设计的，这种调节方案无疑比固定极限流量防喘振控制方案要节能，虽然它设置的检测仪表要多一些，但总的经济效果较好。

4.4.3.　离心式压缩机的计算机控制

以计算机为基础的集散控制系统(DCS)及可编程控制系统（PLC）的迅速发展和大量采用，使离心压缩机的控制更臻完善。可以利用计算机的硬件、软件的智能功

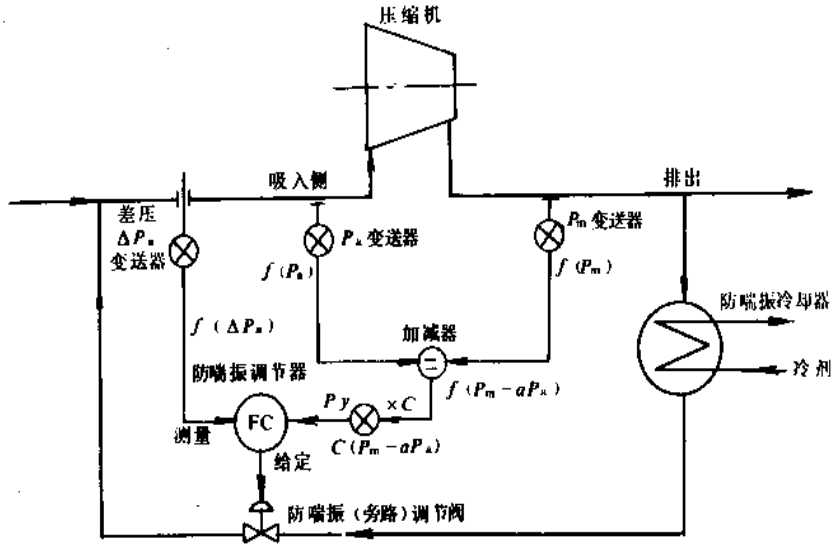


图 4.24　通用的可变极限流量防喘振调节系统图

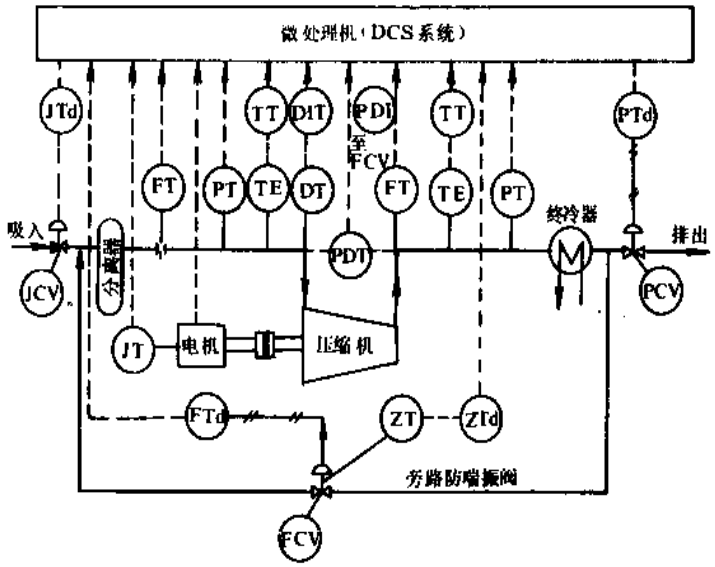


图 4.25 离心式压缩机的微处理机控制原理图

JT－功率变送器；TT－温度变送器；PDT－压差变送器；

ZT－阀位变送器；DT－密度（分子量）变送器；FT－流量变送器

能完成许多用常规仪表难以实现的控制对策。在使用DCS系统或PLC的场合，可以利用测到的压缩机吸入状态参数——温度、压力、分子量，在计算机内完成补偿、校正等运算，得到精确的防喘振数学方程式；求得准确的吸入流量和完成物理量和模拟量的换算，还可以解决调节器输出信号的积分饱和等问题。甚至可以参考压缩机的特征频率振幅谱，直接判断压缩机是否会出现喘振，这是常规仪表无法做到的。图4.25为离心式压缩机的计算机控制原理图。

采用DCS系统控制压缩机，还可以从工艺系统的负荷分配管理和能量管理方面使离心式压缩机实现优化控制；也可以编制离心式压缩机的开、停车程序，使其完成在各种工况下的开、停车自动化程序，即以DCS或PLC系统的故障对策软件实现优化软停车或多种程序动作。

4.5. 风机的自动控制

通常把气体输送机械出口压力在0.03MPa(表压)以下的称为风机，当然风机还可以分为送风机和鼓风机；按其构造则可分为离心式风机和旋转式风机。

离心式风机的工作原理、构造与离心泵相仿，也是使气体在高速旋转的机械中因离心力作用而获得动能，再转化为压头。其工作特性可以用风压-流量特性曲线来表示，如图4.26所示。图中还表示了管路阻力特性曲线，这两条特性曲线的交点A就是风机的工作点。改变工作点就实现了风机的调节，要改变工作点可以从风压-流量特性曲线和管路阻力特性曲线两者的改变来着手，当然使用旁路循环回流的方法也可以调节风机的流量，这些就是风机调节的基本原理。

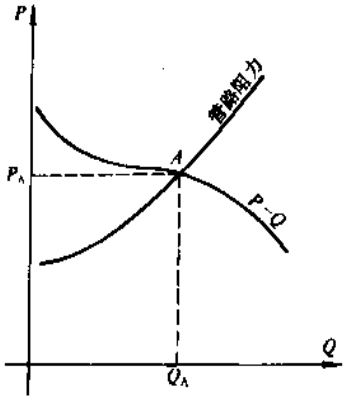


图 4.26 风机及管路阻力特性曲线

4.5.1. 调节转速改变工作点

从节能出发，此法最经济，但调速设施比较复杂，当然也使投资增加，所以一般在大功率风机上采用调速方法为宜。

图4.27所示为大化肥装置上的一台调速引风机的调节系统图，该风机的调节信号来自一段转化炉炉膛压力，调节信号作为风机原动机蒸汽透平调速器SC的给

定值。

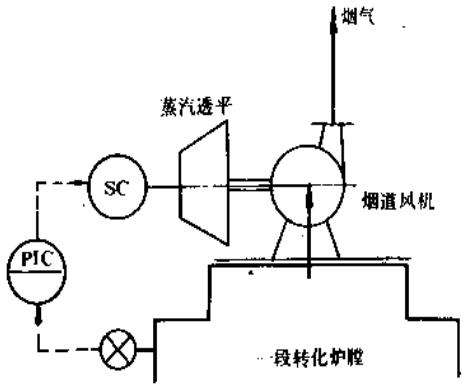


图 4.27　风机调速原理图

4.5.2.　改变管路阻力的调节方法

通常采用在风机进口或出口管线上设置节流阻力元件，如：旋转导向叶片或节流阀门，使管路阻力得到改变，从而改变工作点，以实现流量（或压力）的调节。

4.5.3.　风机的旁路回流调节

通常用设置风机出口管路上的旁路回流管，使部分气体返回至入口的办法，调节风机的排出流量。这种方法各种风机均可使用，当然首先取决于过程的要求。但回流调节能耗损失大，长期运行不经济，所以功率较大的风机不宜选用此办法，一般也只有当风机排量裕度较大时才能应用。如图 4.28 所示。

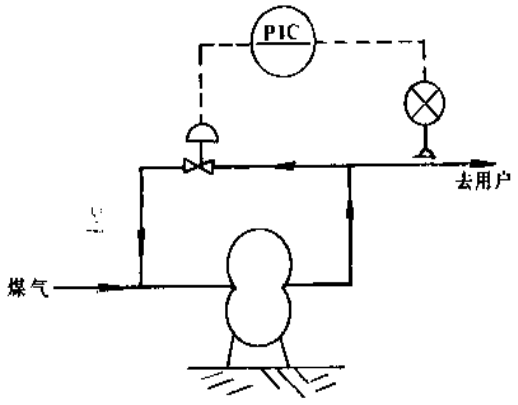


图 4.28　风机的回流调节原理图

离心式风机也存在喘振问题，使用中应注意。采用部分气体经旁路回流的调节方法有利于防止发生喘振现象。对于输送空气的风机，旁路回流就是在出口管路上装设一个口径小些的放空管，将调节阀装在放空管上以进行旁路回流量（即放空量）的调节。

5.　污水的净化处理控制

5.1.　概　述

水和空气、阳光、土地一样是人类和万物赖以生存的基本条件。为此，国家特地制订了环境保护法和水资源保护法，以法律的形式对水资源的使用和排放进行监督管理。在工业化起步的年代，地表水在阳光、氧气、微生物等作用下，还可以做到自然净化；但到工农业现代化的今天，由于排出废物的量已超过自然净化的能力，以致出现废水、废气、废物这三废的排放已成为公害，破坏了人类生存的生态环境，成为当今世界严重的社会问题。因此，无论从保护环境，保护人类自身的健康，还是为确保工农业用水的水质水量考虑，必须对排放的污水进行净化处理；同时还必须加强对公共水域的水质监督管理。污水的净化处理控制已成为国家高科技发展“火炬计划”的内容之一。有人作过粗略估计，我国工业污水造成的直接经济损失每年高达 500 亿元左右，这里还不包括对人体健康及工农业、渔业等的间接损失。不少城市附近的河流已变成臭水沟、鱼虾绝迹；甚至连饮用水也发生问题。为此，我国明确规定新建工业企业必须做到三废治理设施要三同时，即同时设计，同时施工，同时投产，各种排放物必须达到国家规定的排放标准。

5.1.1.　污水处理方法分类

为了有效治理废水，首先必须最大限度地减少污水水量；降低污染物浓度和选择合理的处理方式。污水处理的基本方法有物理法（或称机械法）、化学法、物理化学法和生物化学法。各种方法的分类如表 5.1 所示。

表 5.1　工业污水处理方法分类

基本方法	处理的原理	单元技术
物理法	物理或机械的分离过程	过滤、沉淀、机械分离、上浮等
化学法	加入化学物质与污水中有害物发生化学反应的转化过程	中和、氧化、还原、分解、混凝及化学沉淀等
物理化学法	物理化学的分离过程	吸附、离子交换、萃取、电渗析、反渗析、汽提及吹脱等
生物化学法	微生物在废水中对有机物进行氧化、分解的新陈代谢过程	活性污泥、生物滤池、氧化塘、生物转盘、厌气消化等

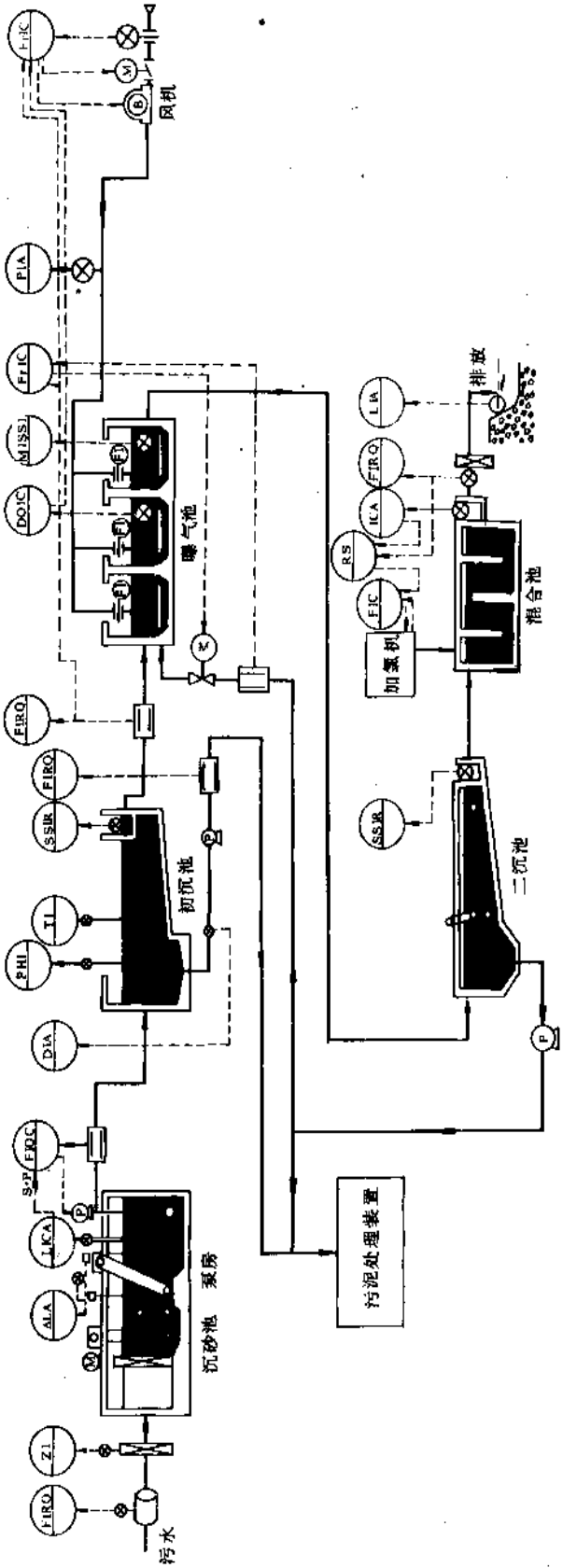


图5.1 二级污水处理装置带控制点流程图

各种工业排放的废水在水质水量方面千差万别，处理流程因此也各不相同，控制要求当然也不一样，所以确定总体方案须经过多次论证比较。通常可因处理程度不同而将污水处理过程分为 3 级：

一级处理（或称为预处理），一般去除悬浮固体物、浮油、浮渣，以及进行污水 pH 值的调整，以便为进一步处理作好准备。

二级处理，主要去除使污水中的可生物降解的有机物或某些胶体污染物。目的是减少污水中的 BOD 值（生物化学需氧量，是废污水排放标准的控制指标，用以表达水质的标准考核值），以及 COD 值（化学需氧量，是有机性水质污染的一项重要指标，也是环境水质标准及废污水排放标准的控制指标之一）。这时一般采用生物化学法处理，或采用混凝法和化学沉淀法处理。这在石化及化工、轻工等行业中是废污水处理的主体部分。

三级处理，主要去除难以降解的有机污染物和无机污染物。常用的方法为活性炭吸附、化学氧化以及离子交换与膜分离技术（反渗透）等。它一般是在二级处理后的污水进行深度处理时采用。

应当指出，并非所有污水都必须经过三级处理，对某些成分单纯的污水，往往使用一种单纯的单元技术就可以，如电镀废水采用离子交换法除铬就可以达到目的。只有对那些成分复杂和浓度较高或处理要求高污水才有必要使用三级处理流程，当然其处理成本也高。

5.1.2.　二级处理流程的控制（空气曝气）

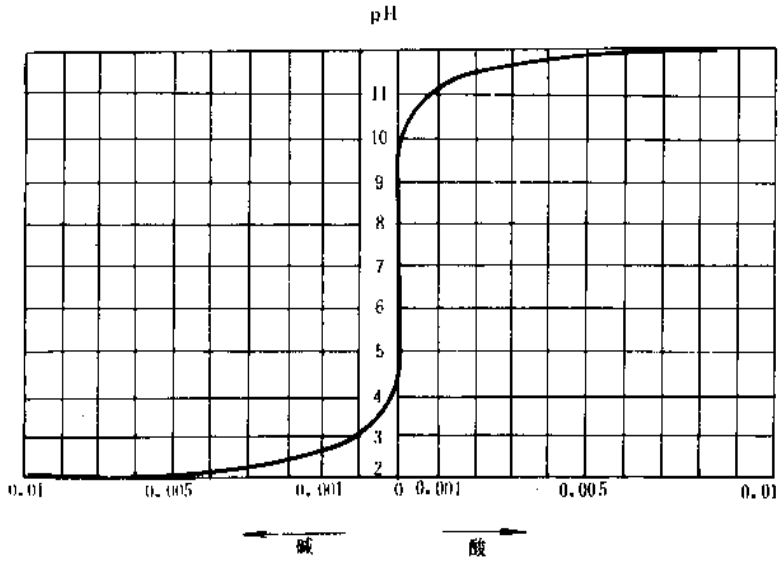
图 5.1 表示常见的二级处理污水装置带控制点流程图。本图中采用的生化处理方法是空气曝气法，此外还有高纯氧气曝气流程；生物膜法；生物氧化塘法等。它们均是利用一些特别喜欢氧气的微生物（俗称好氧细菌或需氧细菌）来分解废水中的有机物，成为二氧化碳、水、氨、硫酸盐和磷酸盐等无害物质。废水的生化处理另一种流程是利用厌氧微生物，它们只有在缺氧的条件下才能生存繁殖，并在此条件下将有机物分解，最终代谢产物为甲烷、二氧化碳等。这种方法主要用于高浓度有机污水及沉淀物的处理，中国大量修建的沼气池就是这一方法的典型实例。

图 5.1 中曝气池是好氧微生物进行生化处理的主要构筑物。将待处理污水与带有微生物菌种的活性污泥按一定比例同时进入曝气池（因此设置污水与回流污泥比值调节系统 FrIC），在池内布满空气分配器，其目的一则可以使污水与活性污泥充分混和，再则曝气时可提供好氧细菌繁殖与分解有机物所需的氧气，因此要保证水中的溶解氧（DO）在所要求的限值，需设置 DO 值与鼓风机供气流量的串级调节系统（DOIC-FrIC）。污水中的有机物被细菌胶团吸附后摄入菌体经分解后去除。与此同时，活性污泥的量也不断增加，与处理污水同时进入二沉池并被沉降分离开，然后至污泥处理装置进一步处理（如焚烧，污泥消化并产生沼气，泥饼堆埋或作绿化植物的施肥等）。

由二沉池澄清后的水去混和池加氯消毒然后排放。加氯后应保证所加氯气与排放水量成一定比例，并需检测排放水中余氯含量不致超标。

5.2.　一级处理及预处理控制

废水的一级处理除去将机械杂质、悬浮固体物，浮油等去除外，需要严格控制的就是污水的 pH 值，这在工业废水处理中，用得很多。其目的一是要使输送管道及



加药量 mol/L 污水

图 5.2　中和药剂投加量与 pH 值的关系

设备不致因 pH 值的高低使之发生严重腐蚀；二是保证二级处理（如生物化学处理法）的操作条件不致被破坏，处理过程更为有效。

5.2.1. pH 中和控制

对于高浓度酸碱废水（即含酸 10%以上，含碱 5%以上），一般应尽量考虑使之在生产中能被充分利用，或者使用浓缩法回收。对于含酸 4%以下，含碱 2%以下的废水，一般采用中和法进行无害化处理后再排放。常用的中和法是：使用酸性废水与碱性废水互相混合实现中和；加药剂中和及过滤法中和。这 3 种方法中控制系统较复杂的是加药剂中和反应。它是混合反应过程中最有代表性的例子。pH 值调节（即中和反应）最大的困难是在等当量中和点附近，如图 5.2 所示。

由图可见，pH 值的控制系统具有严重的非线性特性。当接近 pH=7 时，投药量的微小变化对 pH 值的改变非常灵敏，会使 pH 值产生极大的偏差，而在离开中和点后，灵敏度却又大为降低。因此，应采用非线性调节器来控制。如果采用 DCS 集散控制系统作为硬件，那么使用非线性控制软件来完成 pH 调节就是很方便的事了。图 5.3 为 pH 控制系统图。

从非线性调节器输出信号分程控制加酸阀和加碱

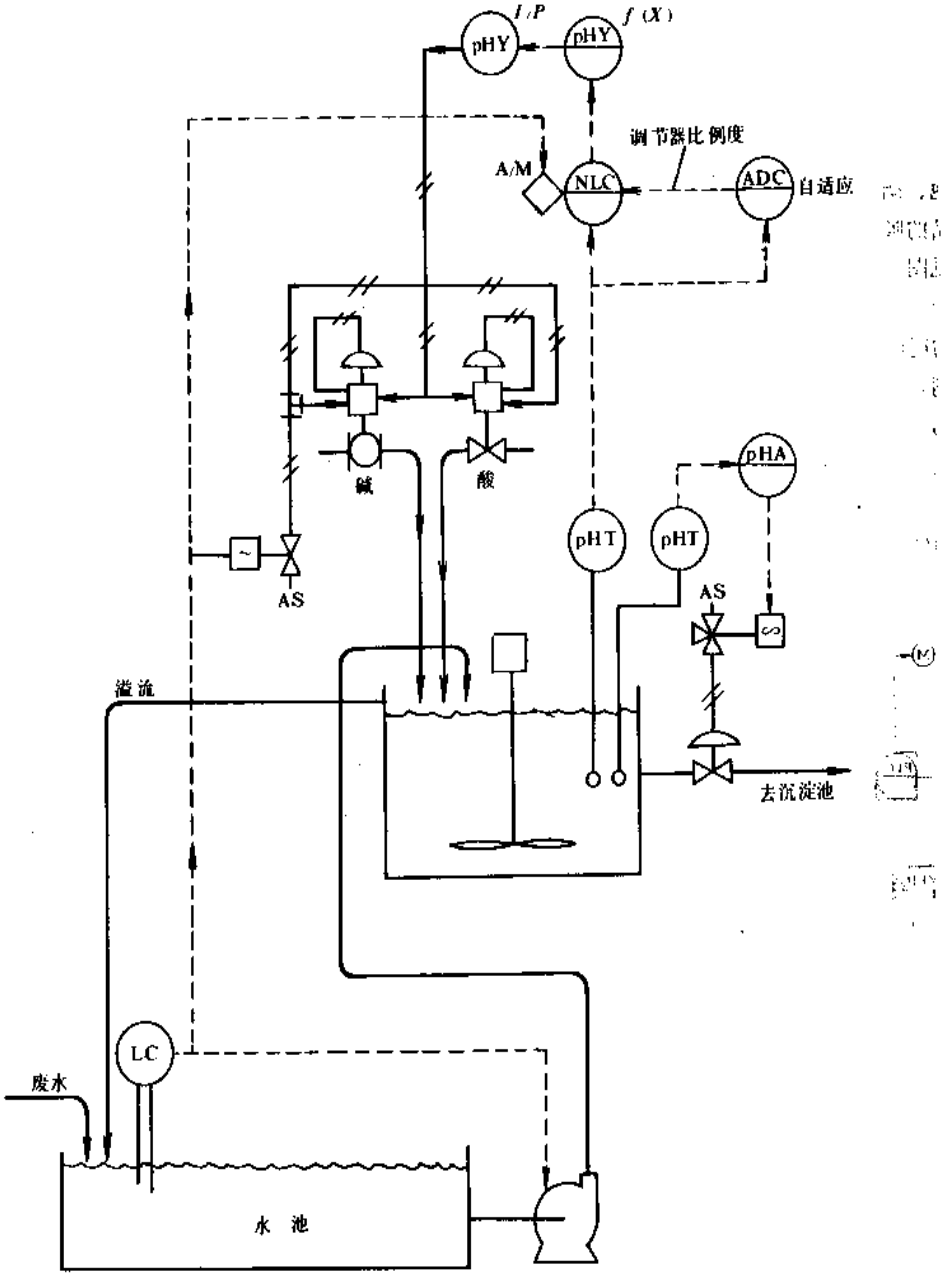


图 5.3　pH 调节系统图

阀。由pH变送器来的信号不仅作为非线性调节器的输入，而且还作为ADC自适应调节器的输入，使用自适应调节器可以扩大非线性调节器的死区范围和增益值。两台pH变送器的另一台用于当pH值超限后的发报警信号，并发出联锁动作切断至初沉池的废水，于是中和调整池的废水溢流回污水池。污水池的液位控制泵的开停，并在液位过高时联锁切断加酸加碱调节阀。然后pH非线性调节器切换至手动位置，以避免产生积分饱和问题。当泵再次投运时，调节器随即投自动。手动停泵后系统便进入备用工况。

5.2.2. 污水处理站吸水井水位的控制

对于污水处理站，水量、水质的变化是比较难以预料的，一方面因季节（如：雨季、枯水季）、天气、时间等的不同有很大幅度变动；另一方面对工业生产中由于生产负荷变化，装置事故检修，甚至生产物料的泄漏、跑水等原因使污水处理负荷发生大的变动，为此要设置如：事故池、调节池、匀质池等许多设施，同时还要对污水处理站的吸水井设置一系列检测仪表及水位联锁控制系统。见图5.4。

吸水井泵站，一般设置多台污水泵，以满足不同处理能力时的需要，通常泵的开停根据吸水井的液位高低来控制，各台泵的开停顺序由MCC电机控制中心设定，交替切换其运行时间，可使磨损均匀化并延长设备寿命。对于大流量污水泵，为节能，可采用调速方法控制泵的扬量。

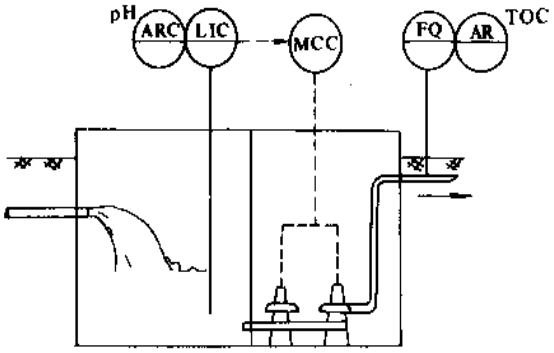


图5.4　污水泵站的检测控制系统

为及时掌握进水的水质，通常还设置pH值检测记录仪表，以及水中含油的自动分析仪表和总有机炭TOC自动分析仪表。TOC是以构成有机物质成分之一的碳的数量表示有机物污染程度的量。

5.3. 生化处理的计算机控制（纯氧曝气活性污泥法）

生化处理中用空气曝气活性污泥法在二级处理流程中得到了广泛的应用，但围绕着如何突破氧气传递速率的限制，如何进一步提高有机物的去除率等的研究，1970年美国首先开发出工业实用的高纯度（90%以上）氧气曝气活性污泥法处理污水的流程。这种流程使污水中的溶解氧DO值提高到4～8mg/L，而空气曝气时DO值只

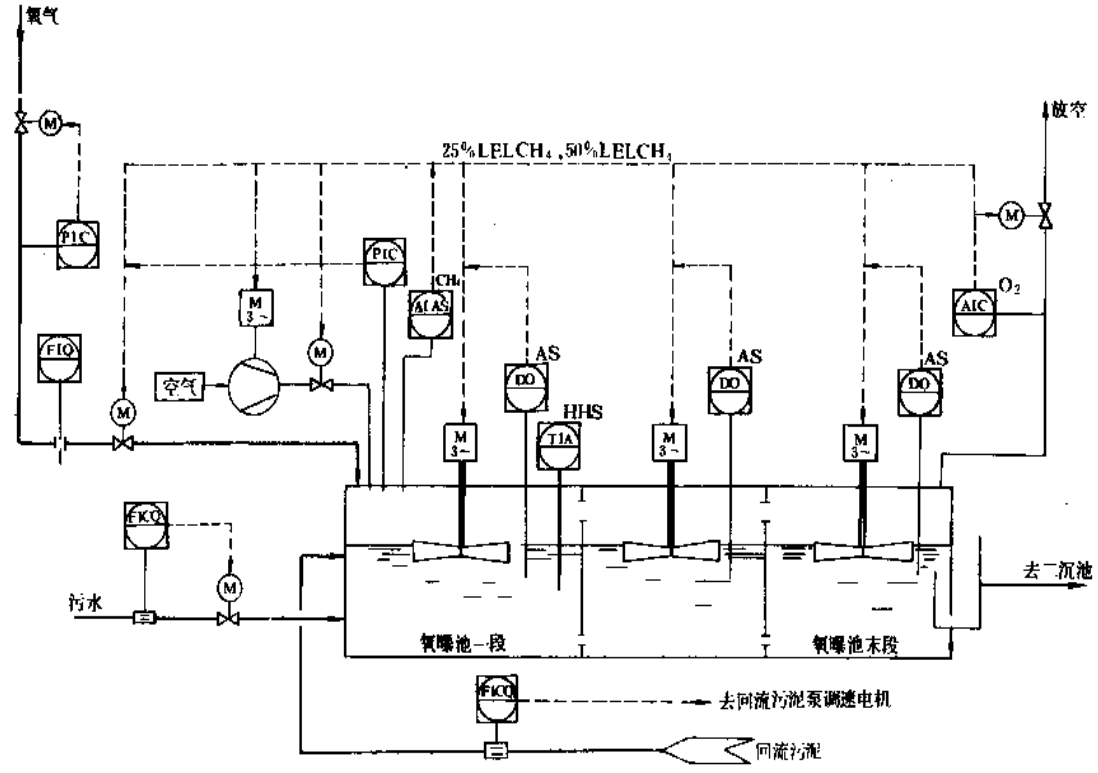


图5.5　纯氧曝气活性污泥流程的计算机控制

有约2mg/L。而且纯氧曝气法产生的污泥沉降性好，同时此法消耗动力低，建构筑物占地面积减少，其优点是明显的。但由于氧气属强助燃剂，因此在防爆控制设施上又增加了要求。其控制流程如图5.5所示。

5.3.1. 供氧压力控制

为了保证提高氧气的溶解度，曝气池气相压力保持在50mm水柱压力下，因此必须对氧气压力进行调节。由于外供氧气压力通常为兆帕级（MPa），还必须首先进行减压调节，然后在入池氧气管上进行供氧压力控制。与此同时，由可燃气体自动分析仪检测出的气相中甲烷类可燃气体含量一旦越限，供氧管线上的调节阀就需立即切断，还必须起动吹扫风机，对池内各段气相进行吹扫，并将末段排放管线上的放空阀打开，使池内可燃气体经此阀放空。在起动吹扫风机后，各段表面曝气机由MCC电机控制中心执行联锁停车。所有这一整套控制功能及程序均由计算机按预定的软件程序完成。

5.3.2. 溶解氧控制

为了得到生化过程所需的高溶解氧率，DO自动分析仪依据溶解氧含量发出联锁信号至DCS系统，经MCC控制表曝机的调速电机，使之加速或减慢气相空间内氧气向污水中的传递速率，以保证好氧微生物的高速成长，使污水中的有机物更多更快地被微生物菌胶团吸附后摄入菌体经过分解代谢后得到去除。这是溶解氧量的传质控制系统。

5.3.3. 污水/污泥比值控制

污水和带菌种的回流污泥量的比值控制，也是由计算机完成，但为了实现节能，回流污泥流量不是用调节阀控制，而是使用调节回流污泥泵扬量的办法来实现的。入池污水和回流污泥流量均使用电磁流量计测量并累计总量。

5.3.4. 尾气排放控制

纯氧曝气活性污泥流程中送入曝气池的高纯度氧气经过逐段溶解传质，到末段曝气池时，池上方气相中的氧含量可能降到40%以下时，这种浓度的含氧气体，必须排放，以保证氧气的高传质速率和好氧细菌的繁殖生长。为此，在曝气池末段设置氧含量浓度在线自动分析控制系统，它相似于化工装置中的放空调节系统。但是这里的尾气放空系统放空阀既受氧含量浓度的控制，又受可燃气体含量的控制，这两个调节信号必须送入“或门”电路，由逻辑“或”的输出接至调节阀。所有这些也全部由计算机控制。如果用常规仪表组成的系统，其线路将十分复杂。

此外，对纯氧曝气流程，有时还使用直接测量曝气池中MLSS（悬浮污泥浓度值）来控制入池污水量与回流污泥流量的比值，这时，关键是要选用性能稳定可靠的MLSS自动分析仪。

所有上述检测仪表，在线分析仪表的测量值除在现场或控制室显示外，还经过I/O接口进入计算机，在CRT上显示画面，并用操作键盘进行操作控制。

5.4. 污泥消化过程的控制

经二沉池澄清分离后的污泥，一部分回流至曝气池（大约为总量的20%左右）；另一部分则作为剩余污泥去污泥处理装置。一般经加入助凝剂后去浓缩池（未经浓缩的污泥浓度低，含水量在90%左右），然后至污泥消化池。消化后的污泥再去压滤为泥饼，泥饼的处理方法一般为焚烧、堆埋或作辅助物料。污泥消化罐的控制系统如图5.6所示。

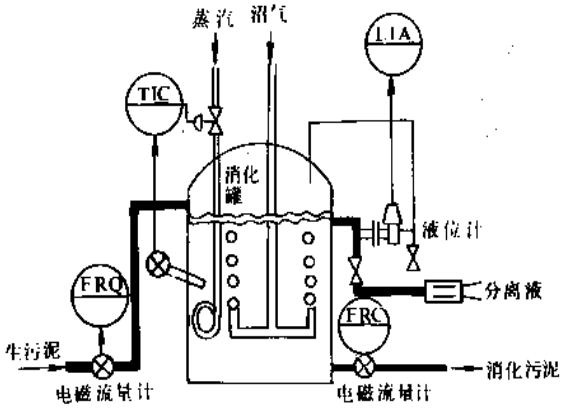


图5.6 污泥消化罐的检测控制系统

污泥消化罐内所完成的也是厌氧细菌的生化过程，由于每罐污泥的消化经历数十小时，消化罐内温度的变化有一升温过程，还有一保温阶段，所以必须设置一温度控制系统，以保证厌氧消化过程顺利完成。通常用加热蒸汽控制温度。除此以外，还必须对消化罐的分离液与污泥的界面进行检测，并及时采取措施将分离出的清液排出，以保证消化过程应具备的操作条件。在消化过程中，由于消化罐体积较大，为保证其均匀性，往往使用沼气对罐内污泥进行搅拌，所以搅拌沼气也可使用遥控操作。

在检测参数方面，一般应检测进、出消化罐的污泥流量。鉴于消化罐被测介质的特殊性，对于其液位界面的测量一次元件应慎重选择，防止测量元件长期运行后形成附着结垢，影响测量精度，甚至测不准。这是在工程实践上要慎重解决的难题。对污水处理装置中的水质检测专用仪表的选择，应着重考虑其可靠性和可维护性以及经济上是否实用等因素。

污泥消化过程产生的沼气，可作生活燃料，也可用

沼气作燃气轮机的动力，以带动发电机产生电力，供应污水处理装置的用电设备，国外有的污水厂，可实现自供三分之一的电力，其节能效果是可观的。

6. 锅炉的控制

6.1. 概　述

工业锅炉是工业生产的重要动力设备，其任务是根据负荷设备要求，生产具有一定参数（压力和温度）的蒸汽。根据不同生产过程的条件和要求，工业锅炉有各种各样的类型。按其使用燃料的不同，工业锅炉可分为燃气锅炉、燃油锅炉、燃煤锅炉、油气混合锅炉和油气煤混合锅炉。尽管类型各异，但其生产工艺是基本一致的。工业锅炉的生产工艺流程如图 6.1 所示。

在工业生产过程中，为满足负荷设备的要求，保证锅炉设备运行的安全性和经济性，工业锅炉主要有以下自动控制任务：

(1) 保证汽包水位在工艺规定的范围内。

现代锅炉趋向蒸发量大、汽包容积相对减小的方向发展，因此要使锅炉蒸发量随时适应负荷设备的需要量，汽包水位变化速度必然很快，控制不好极容易造成汽包满水或干锅，出现严重生产事故。因此，必须将汽包水位严格控制在规定范围之内。

(2) 稳定过热蒸汽温度。

过热蒸汽温度是由生产工艺确定的重要参数，是锅炉生产的直接质量指标之一。过高或过低的蒸汽温度都会给生产过程带来危害。因此，必须将过热蒸汽温度限制在其额定值范围之内。

(3) 控制蒸汽压力的稳定。

蒸汽压力是衡量蒸汽供求关系是否平衡的重要指标，蒸汽压力过高或过低对于生产设备都是不利的。因此，控制蒸汽压力是安全生产的需要，是维持负荷设备正常工作的需要，也是保证燃烧经济性的需要。

(4) 控制炉膛压力。

锅炉在正常运行中，炉膛压力应保持在一定的负压值。过大的负压使漏风严重，不利于经济燃烧；正压则向炉外喷火，不利于安全生产和环境卫生。所以必须对炉膛压力进行自动控制。

(5) 维持经济燃烧。

在当前世界能源危机的形势下，维持锅炉经济燃烧以节省能耗有重大意义。为使锅炉燃烧过程处于最佳工况，提高锅炉效率和经济性，必须使空气和燃料维持最佳配比。

工业锅炉生产是一个复杂的调节对象，有许多被调量和调节量，还存在错综复杂的扰动参数，其相互作用如图 6.2 所示。

从图中可以看出，锅炉是一个多输入多输出、多回路非线性的相互关联对象，各个量之间存在复杂的耦合关系。对于这样一个复杂的生产过程，控制系统大致应包括这样几个部分：锅炉给水系统的自动控制，燃烧系统的自动控制和蒸汽过热系统的自动控制。下面就以上提出的控制任务给出各部分的系统设计方案。

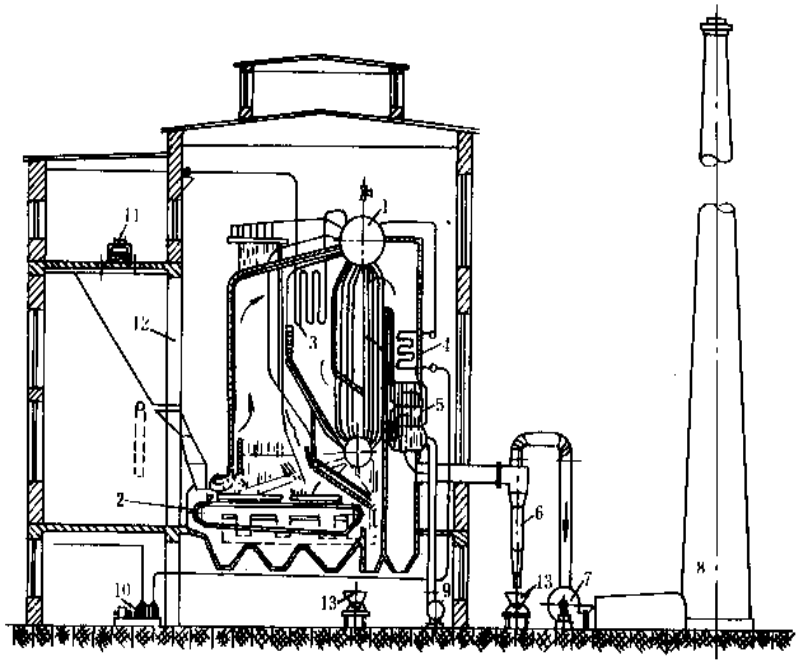


图 6.1　中型锅炉设备简图

1—锅筒；2—链条炉排；3—过热器；4—省煤器；5—空气预热器；6—除尘器；7—引风机；8—烟囱；9—送风机；10—给水泵；11—运煤皮带；12—煤斗；13—灰车

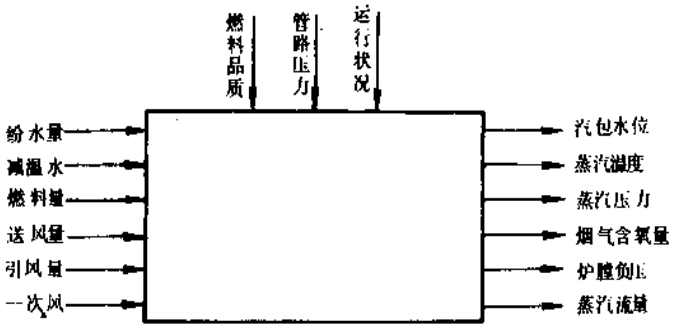


图 6.2 锅炉输入参数与输出参数之间的相互影响示意图

6.2. 锅炉给水控制系统

锅炉给出控制的目的是使给水量跟踪锅炉蒸发量，并维持汽包水位在工艺允许的范围内。给水系统如图 6.3 所示。以汽包水位大作为被调量，以给水调节阀作为调节机构来改变给水量，达到保持汽包水位稳定的目的。

锅炉汽包水位的自动调节，是根据汽包水位的动态特性来设计的。引起水位变化的因素很多，但主要是给水量和蒸汽量（负荷）。因此，锅炉给水系统的控制往往设计为成熟而又有效的三冲量控制系统，即以汽包水位为被调量，给水流量为调节量，以蒸汽流量为前馈信号的串级加前馈控制系统，如图 6.4 所示。

在汽包水位调节过程中，当锅炉蒸汽负荷突然增加（减小）时，蒸发量大于（小于）给水量，汽包贮水量减小（增加），汽包水位应下降（上升）。但实际上，水位不但不下降（上升），反而迅速上升（下降）。这种现象称为“假水位”。引起“假水位”的主要原因是，蒸汽流量增加（减小），汽包内汽压下降（上升），水的沸点降低（升高），使炉管和汽包内水汽混合物中的汽容积增加（减小），体积膨大（缩小），引起汽包水位上升（下降），而造成“假水位”。“假水位”现象对汽包水位的控制质量非常不利，因此，能否有效地克服“假水位”成为衡

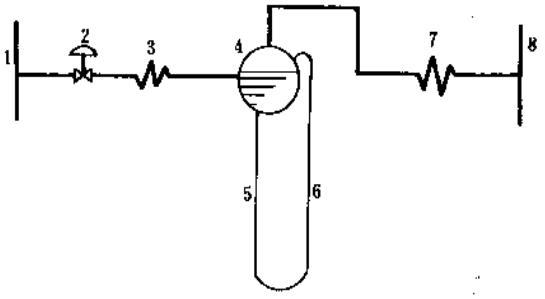


图 6.3 锅炉给水系统示意图

1—给水主管；2—给水调节阀；3—省煤器；4—汽包；5—下降水管，6—上升水管；7—过热器；8—蒸汽主管

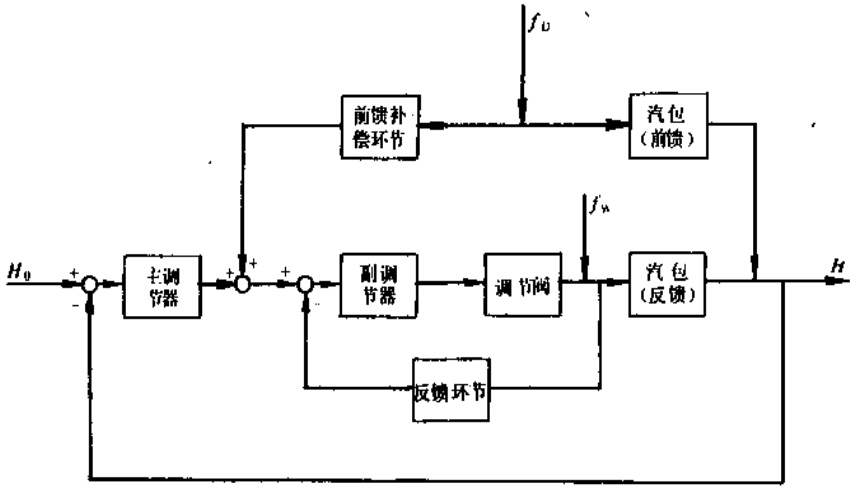


图 6.4 汽包水位三冲量调节系统

量给水控制系统调节质量的指标之一。

装有三冲量串级前馈控制系统的锅炉在运行时，由于引进给水流量和蒸汽流量作为调节信号，当负荷突然发生变化时，前馈信号使给水调节阀一开始就向正确的方向动作，抵消了由于“假水位”引起的反向动作，减小了给水流量的波动幅度，使汽包水位受到较小的影响。所以三冲量给水控制系统能有效地克服“假水位”现象。

6.3.　锅炉蒸汽过热控制系统

蒸汽过热系统自动控制的任务是维持过热器出口蒸汽温度在工艺允许的范围内。蒸汽过热系统主要包括过热器和减温器。

造成过热蒸汽温度变化的扰动因素很多而且相互影响，因而使调节过程比较复杂。除了不可控和不可测的变量外，能作为调节量来控制过热蒸汽温度的主要有两个，流经过热器的烟气量和减温水量。因此，可分别组成过热蒸汽温度控制系统。

(1) 改变烟气量的调温系统　这种系统如图6.5所示。调节机构为特殊的烟道挡板，装在与过热器烟道并联的旁路烟道中。根据过热器出口蒸汽温度变化调节挡板开度来控制流经过热器的烟气量以达到调节蒸汽温度的目的。

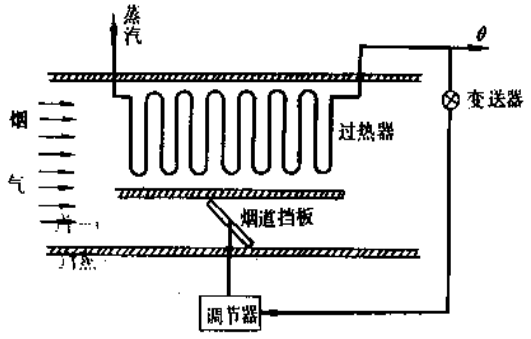


图6.5　调节烟气量控制过热器挡板

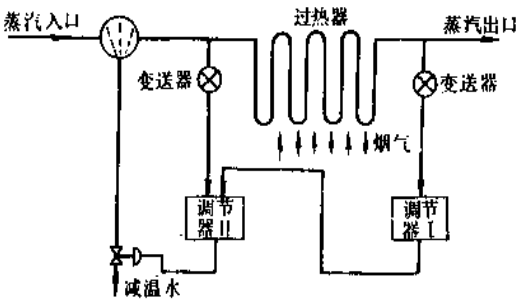


图6.6　过热器蒸汽温度串级调节系统

(2) 改变减温水量的调温系统　这是一种通过安装在蒸汽管线上的减温器水流量的改变来调节过热蒸汽温度的方法，如图6.6所示。从工艺角度上说，这是一种最直接的调温手段。这种系统实际上是双回路串级调节系统，主调节器用于控制蒸汽温度，副调节器克服副环扰动。

另外，过热蒸汽流量（即负荷）的变化往往可以作为前馈信号，以构成串级加前馈过热蒸汽温度调节系统。

6.4.　锅炉燃烧控制系统

燃烧控制系统自动调节的基本任务是使燃料燃烧产生的热量适应蒸汽负荷的需要，同时还要保证经济燃烧和锅炉安全运行，即：维持锅炉蒸汽压力稳定（汽压调节或热负荷调节）、维持炉膛负压条件（负压调节）和保持经济燃烧（氧量调节或空燃比调节）。这3项任务是相互关联的，可以通过调节燃料量、送风量和引风量来实现。

对燃烧过程自动调节的要求是：在负荷稳定时，应使燃料量、送风量和引风量各自保持不变，及时补偿系统内部扰动；负荷变化时，则应使燃料量、送风量和引风量成比例地改变，既要适应负荷要求又要使3个被调量维持在允许的范围内。为达到以上控制目的，燃烧过程的控制常采用成熟的双交叉限幅系统，如图6.7所示。

该系统的特点是采用高值限幅器和低值限幅器，其目的是保证当炉温低于设定值，需要增加燃料流量时空气先行；而当炉温高于设定值，需要减少燃料流量时燃料先行，以防止冒黑烟，故得名交叉限幅控制。双高值限幅和双低值限幅可以同时限制助燃空气量的最大和最小值。

6.5.　工业锅炉的计算机控制系统

在科学技术高度发展的今天，计算机已被广泛地应用于工业锅炉的控制系统。尽管计算机在锅炉控制系统中的应用模式很多，如数据采集型、操作指导型、DDC型等，但最为典型最为常用的还是与控制仪表和执行机构等一起构成递阶控制系统，实现工业锅炉的管理、监督和控制的一体化。工业锅炉的计算机递阶控制系统如图6.8所示。

在这样的递阶控制系统中，厂级MIS通过对全厂生产计划的制定，设备生产过程信息的收集和对锅炉产汽的需求信息等进行分析和处理，给出锅炉生产过程的指令信号，同时还完成信息显示、报表打印、定期产量累积等例行工作；车间级MIS则根据厂级MIS的指令信息和对现场设备数据的分析来协调锅炉及本车间内其余配套设备的运行，给出完成指令计划的短期生产计划，同时也完成车间级的例行显示、打印、信息贮存、设备故障检测和报警工作；SPC则根据车间短期生产计划要求，通过一定的过程数学模型进行生产过程优化以给出直接

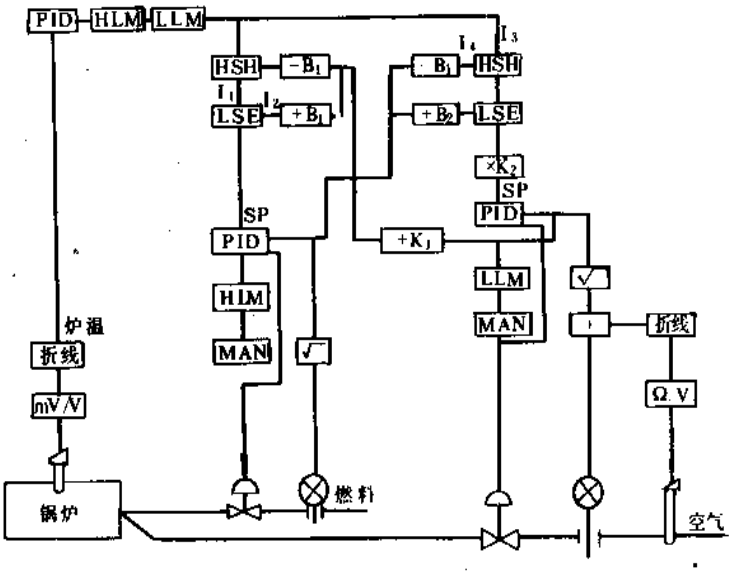


图 6.7 双交叉限幅燃烧控制原理示意图

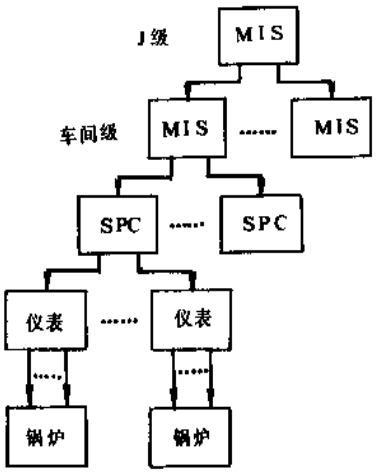


图 6.8 锅炉递阶计算机控制系统

的控制信号，使锅炉设备按照最优模式运行，同时完成锅炉生产的信息积累和显示、打印、报警工作；DDC 或仪表则通过执行机构直接实现对锅炉生产过程的控制。前几节所讨论的各种控制方案往往在 DDC 中加以实现。

随着计算机技术的发展和控制手段的不断加强，出现了大量专门用于工业生产过程控制集散计算机控制系统，如 WDPF 系统，MOD300，TDC-3000，YEWPACK MARK Ⅱ，等等。这些集散系统用于锅炉生产过程的控制大大提高了控制水平。我国的一些大型电力企业、石油化工企业和冶金企业等的工业锅炉（大都是大型高效锅炉）都已经有了成功的应用实例。

7. 冶金加热炉的控制

7.1. 概 述

冶金企业热轧生产过程中，首先将钢锭或钢坯加热到一定的温度，使之具有适宜的可塑性，然后经轧机轧制成型，而完成钢坯加热功能的主要设备是各种类型的冶金加热炉。连续型的加热炉是目前轧钢生产中应用最普遍的，钢坯不断从炉尾装入，经一定时间的加热过程从炉口不断排出，形成一个连续的钢坯加热过程。

连续加热炉中，最为常见的是推钢式和步进梁式连续加热炉，图 7.1 是一个典型的三段式推钢加热炉，待加热的钢坯由炉尾装入，炉内钢坯凭推钢机推力向前移动，燃烧所产生的高温炉气逆钢坯方向向炉尾流动，最后通过烟道排出。钢坯在炉内移动过程中，不断接受来自火焰、高温炉气和炉墙的热量，自身温度逐渐升高。当钢坯移动到出炉口时，达到轧制所要求的温度条件。步进梁式加热炉的钢坯加热过程同推钢式基本相似，主要区别是钢坯移动是通过步进梁的周期性运动来完成的。因此，对加热炉生产过程的基本要求是：

(1) 生产率高。即在保证钢坯加热质量的前提下使得钢坯加热速度尽可能快，这样既可提高生产率，同时能降低能耗和钢材烧损率。

(2) 加热质量好。因为钢坯加热质量对轧制质量有直接影响，加热时要求钢坯出炉温度符合工艺要求，断面温度分布均匀，钢坯表面氧化铁皮少。为此必须防止过烧现象，以确保加热质量。

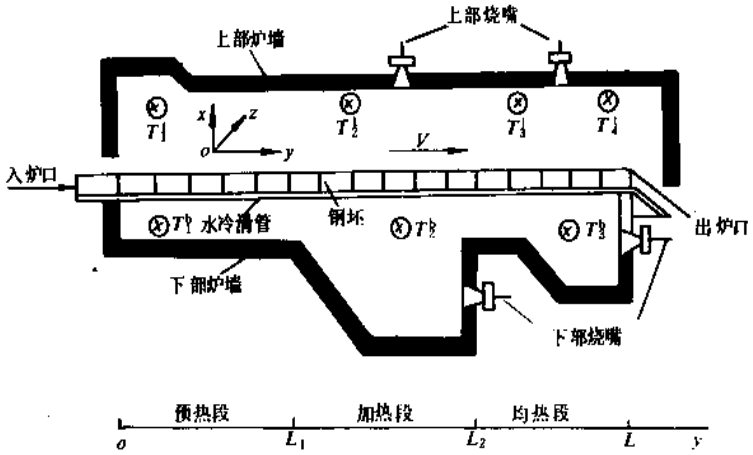


图 7.1　推钢式板坯加热炉示意图

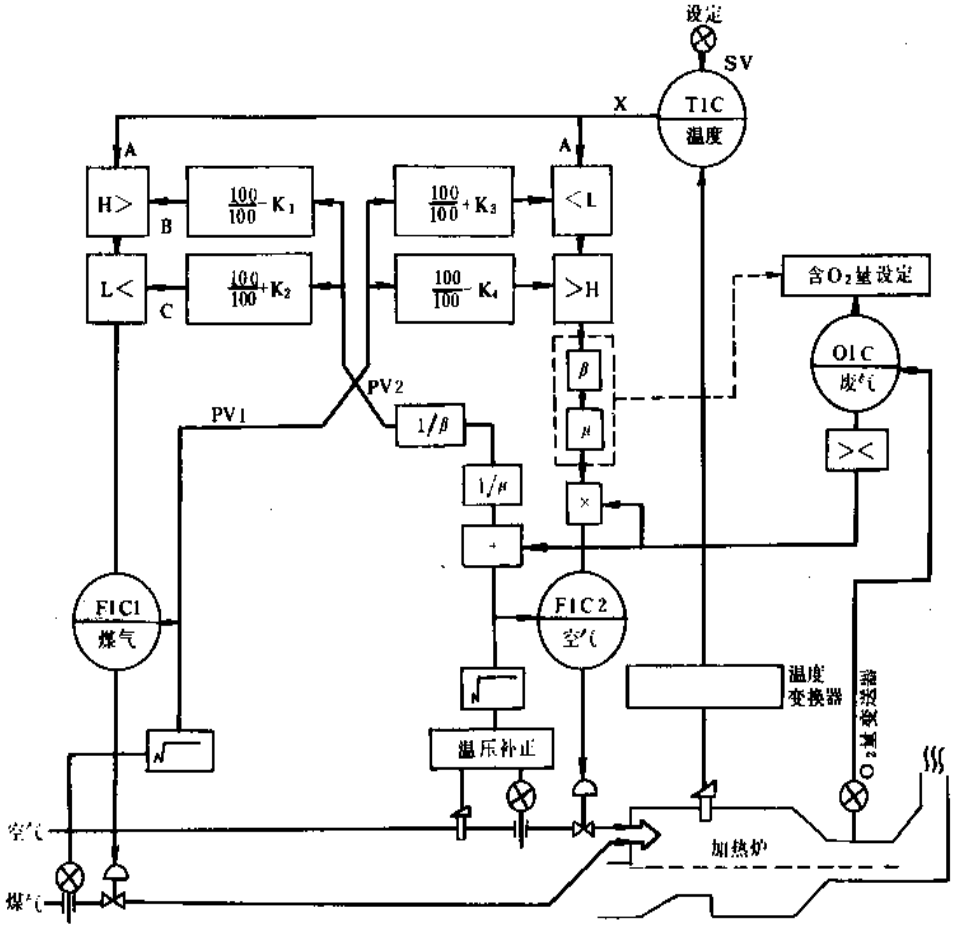


图 7.2　双交叉限幅燃烧控制系统

(3) 燃料消耗低。即要求保证钢坯加热质量及满足加热炉工艺限制的条件下尽可能减少能源消耗，降低生产成本。

(4) 操作条件好。要求加热炉生产的机械化、电气化和自动化程度高，操作条件好，无环境污染。

加热炉生产过程的控制一直是轧钢生产过程中较为薄弱的环节，其主要原因是影响加热炉生产的因素复杂繁多，炉内加热钢坯的温度难以检测以及加热炉的大热容量等。根据加热炉的生产工艺、加热炉控制的最基本任务是控制炉内燃料的燃烧气氛，以得到满足轧机轧制

要求的加热钢坯，同时极大可能地提高产量和节约能耗。

7.2. 加热炉燃烧控制系统

燃烧控制系统的基本任务，首先是保持炉温为给定的设定值分布，从而使被加热的钢坯得到均匀的符合轧制要求的温度，其次还要保证一定的炉膛微负压，以利于安全运行，再次，为使得燃烧过程在最佳的空燃比下进行，最大限度的节约能源。这三大任务构成了燃烧控制系统的主要部分，即炉温设定值控制，烟气含氧量控制和炉膛负压控制。

实现炉温设定值控制和烟气含氧量控制的方法很多，应用最普遍的为带氧量补偿的双交叉限幅控制策略，如图 7.2 所示。

该系统的特点是采用了两个高值选择器和两个低值选择器，其目的是保证当炉温低于设定值，需要增加燃料流量时空气先行；而当炉温高于设定值，需要减小燃料流量时燃料先行，以防止冒黑烟，故而得名交叉限幅控制。具体动作如下：当炉温低于设定值时温度调节器 TIC 的输出信号 X 增加，此时高值选择器在燃料流量信号 PV1 和 X 之间选择大者即 X，经空燃比系数修正后送往空气流量调节器 FIC2 作为设定值，使空气流量增加。同时，低值选择器选择 TIC 的输出 X 和按空燃比修正的空气流量信号 PV2/β（β 为空燃比）的小者即 PV2/β，并对燃料流量调节 FIC1 进行设定，使燃料流量随着空气流量的增加而增加，直到稳定状态并保持一定的空燃比，从而做到燃料增加时空气先行防止冒黑烟。反之，当炉温高于设定值时，TIC 的输出信号 X 减小，此时低值选择器选择 PV2/β 和 X 中的小者即 X，并以此对 FIC1 进行设定，使燃料流量减小。同时，高值选择器选择 X 与 PV1 中的大者即 PV1 经过空燃比校正对空气流量调节器 FIC2 进行设定，使空气流量随燃料流量的减小而减小直到稳定状态并保持一定的空燃比，作到了燃料流量减小时燃料先行，以防止冒黑烟。

要达到炉内最佳燃烧，只有串级交叉控制是不够的，因为燃烧达到最佳等于炉内气氛中的含氧量达到最佳。所以为了保持低过剩空气率的燃烧，减少热量损耗，还设置了闭环氧量补偿回路，如图 7.2 左侧所示，其功能为利用折线函数发生器 $f(x_2)$ 根据燃料流量的实测值求出对应于当时燃烧量的最佳烟气含氧量作为氧量调节器的设定值，而氧量调节器输出值经过滞后时间补偿环节、信号处理环节及信号限幅环节，反馈到空燃比调节回路对空燃比进行修正，实现了氧量补偿功能。

加热炉炉膛压力对加热炉的炉况是有很大影响的。由于连续加热炉不可能完全封闭，因此，如果炉膛压力过大，炉内火焰喷出炉外，不利于安全运行；如果压力过小，炉外空气大量渗入，降低了炉子的热效率。炉膛压力控制是通过自动调节烟道闸板，并引入送风量作为前馈信号来实现的。炉膛压力控制的前馈反馈调节系统如图 7.3 所示。

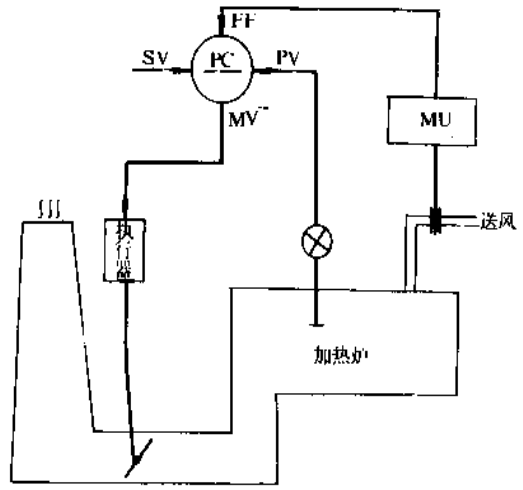


图 7.3 加热炉炉膛压力调节系统

7.3. 加热炉递阶计算机控制系统

70 年代以后，现代轧机的连续化、高速化、大型化、高精度与多品种，给连续加热炉的自动控制提出了更严格的要求，而传统的仪表调节功能已不能满足需要，这就促使人们去研究以计算机为工具的加热炉控制系统。

在加热炉计算机控制发展的初期，控制策略主要还局限于加热炉的燃烧控制。人们将上述的炉温设定值控制、烟气含氧量控制和炉膛负压控制等通过软件在计算机中加以实现，确实在一定程度上提高了调节速度，改善了控制精度。但是很快就发现，光考虑炉内燃烧过程的合理性是不够的，因为加热炉生产的直接目标是获得工艺规定的钢坯加热温度以得到良好的轧制性能并实现最小能耗。由于炉内钢坯温度的不可检测性，为了保证正常的轧制规程，只能将钢坯的加热留有较大的富裕量，以适应轧制节奏和操作条件的不可预测变化，结果致使钢坯的烧损及热损失较大。因此，建立加热炉钢坯加热过程的数学模型，以根据加热炉的可测变量来估计加热过程中的钢坯温度分布，并以此为基础实现加热炉的最优控制，成为加热炉计算机控制系统的发展方向。图 7.4 为加热炉计算机递阶优化控制系统示意图。

图 7.4 中，回路调节级是最基本的控制单元，由控制仪表和执行机构组成，直接控制加热炉的燃料量、送风量、炉压、氧量等被控参数，而其设定信号则由优化控制级给出。优化控制级一般由一台或多台有一定信息处理能力的计算机组成，其任务是根据一定的优化命题和加热炉数学模型计算出各回路调节器的最优设定值，如最优炉温分布、最优空燃比等等，并接受组织管理级的指令信息和回馈生产过程信息。组织管理级为一台信息处理能力较强的中小型计算机，其职能为通过对生产

计划、设备状况、原料和燃料供应、当前生产过程信息等的分析和优化，制定出生产实施规划和短期生产安排，并以指令信息形式下达给优化控制计算机，以保证生产计划的顺利完成。有时，为了节省硬件投资，往往将组织管理级和优化控制级合并。称为监督控制级（SPC）。

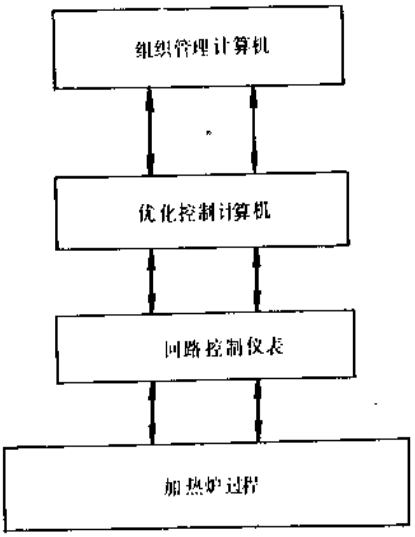


图 7.4　加热炉递阶优化控制系统

可以看出，优化控制级或SPC级功能的实现是由钢坯的炉内加热数学模型支持的，而数学模型的主要功能是根据生产过程中的可测变量，诸如各点炉温、轧钢节奏、钢种钢号及炉内加热时间等，计算炉内钢坯的温度分布，从而克服钢坯温度分布的不可检测的困难，为加热炉控制提供决策信息。下面是某轧钢厂连续加热炉控制中，依据导热过程的基本定律和能量平衡原理，运用时间、空间离散化技术建立的用以估计炉内加热钢坯温度分布的非线性离散状态空间模型：

$$X_S(k+1)=A[X_S(k),U(k),k]X_S(k)+B[X_S(k),U(k),k]U(k) \tag{7.1}$$

式中

$$X_S(k)=\begin{bmatrix} T_S(1\Delta X,k\Delta t) \\ T_S(2\Delta X,k\Delta t) \\ \cdots \\ T_S(N\Delta X,k\Delta t) \end{bmatrix},U(k)=\begin{bmatrix} U_0(T_F,k) \\ U_1(T_F,k) \end{bmatrix}$$

分别为状态向量和炉温向量；$A(\cdot)$，$B(\cdot)$为时变系统矩阵和时变控制矩阵，Δt，Δx分别为离散时，空步长；$T_S(\cdot)$钢坯温度分布，T_F炉温测点向量。以该离散状态空间模型为基础，提出了炉温设定值优化命题如下：

$$\min_{T_F\in\Omega(T_F)} J=\sum_{k=0}^{k_I} B_P^T(k)T_F(k)R_P(k) \tag{7.2}$$

$S.T.$

$$X_S(0)=X_{S0},X_c^*-\delta\leqslant X(k_I)\leqslant X_c^*+\delta$$

动态模型（3.1）

式中$\Omega(T_F)$为允许炉温值，$X_c^*\in R^n$为钢坯出炉温度期望值，δ为允许误差，R_P为加权正定矩阵。

根据这样的状态空间数学模型对以上优化问题进行求解就构成了优化控制级或SPC级的主要任务。

图7.5是某厂推钢式连续加热炉递阶计算机控制系统示意图。回路调节级采用可编程智能仪表KMM，SPC级采用通用的IBM S/1机，并配有运程终端和图形终端。

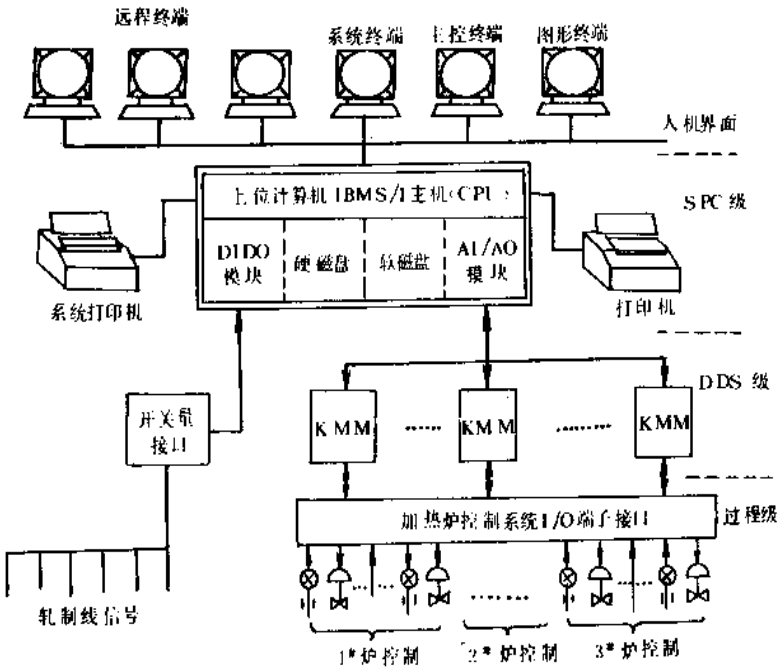


图 7.5　加热炉递阶计算机控制系统示意图

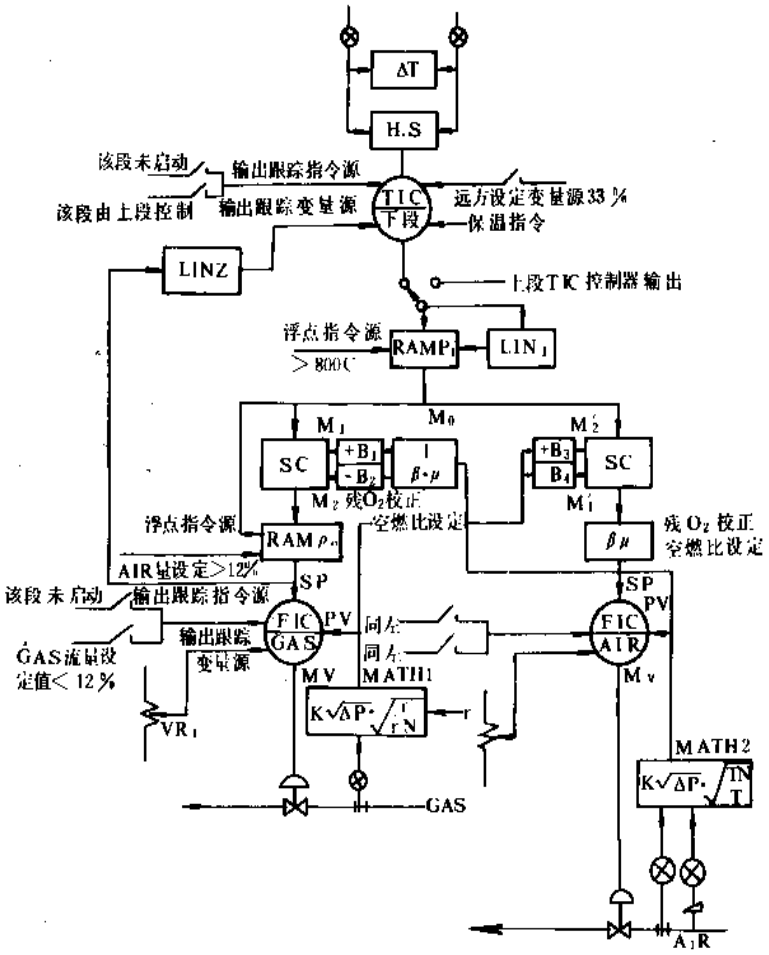


图 7.6 加热炉微集散控制系统

加热炉计算机控制系统在中国不少钢铁企业已得到了成功的应用，其中各种类型的集散控制系统已成为控制系统选型的主流，而集散控制系统以其灵活性、可靠性、多功能、易扩展等优点也日益引起更大的注意。图 7.6 是某轧钢厂步进梁式连续加热炉采用 TAYLOR 公司的 MOD-30 集散系统后燃烧控制系统的配置图。

8. 水泥机立窑的控制

8.1. 机立窑煅烧工艺及特点

水泥机立窑生产工艺可分为原料开采及生料制备、熟料烧成、水泥制成 3 个阶段，其中对水泥产量、质量起着极为关键作用的是第二阶段，即熟料烧成阶段。

机立窑是一种采用机械加卸料，连续生产水泥熟料的热工窑炉设备，它是由窑体 1、加料装置 2、卸料装置 3、卸料密封装置 4、烟囱 5 等主要部分组成。如图 8.1 所示。

在立窑沿着高度方向，工艺根据窑内料球表面的平均温度和进行的物理化学反应程度，将立窑大致地分为预热带、高温带（亦称烧成带）和冷却带，它们在窑内的位置基本上如图 8.2 所示。

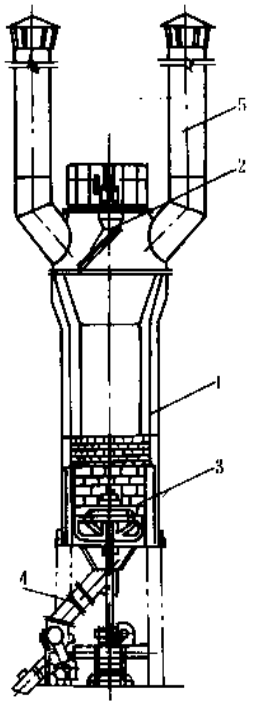


图 8.1 机立窑结构示意图

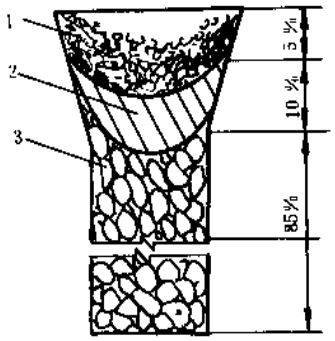


图 8.2　立窑各带示意图
1—预热带；2—高温带；3—冷却带

生料在立窑中形成熟料的经过是：生料经过成球机制成料球后用输送设备送入立窑内，均匀地撒在窑面上，在卸料机构的机械作用下，生料球经过一系列极其复杂的物理化学反应后生成的熟料由窑底卸出；燃料燃烧所需的空气由窑下部用鼓风机鼓入，在三带中分别起着冷却、助燃和预热的作用后吹出窑面，最后通过抽风机经窑罩和烟囱排出。

从过程控制的角度看，机立窑煅烧过程具有如下几个特点：

(1) 窑内整个空间充满物料，燃料的燃烧与物料的煅烧同时进行，因此在窑内任一带内都无法进行热平衡计算。

(2) 煅烧过程是一个影响因素多而且极为复杂的过程，有物理的、化学的、物理化学的等等，至今仍无法用精确的数学模型来描述。

(3) 有些重要的过程信息不能直接经数据采集进入计算机，其中包括对煅烧过程影响极大的生料参数值。

(4) 立窑作为被控对象，有时间常数大且带有纯滞后、非线性、参数分布、时变等特性。

(5) 立窑煅烧过程的重要热工参数很多，各参数间相互影响，关系复杂，是个典型的多变量而又相互耦合的系统。

(6) 自动执行机构有限，无法实行有针对性的加料和定量卸料。对于诸如“风洞”、“炼边”之类的不正常窑况缺乏相应的自动处理装置，而必须借助于人工操作。

上述特点，是以往机立窑煅烧过程实现自动控制的困难所在。

8.2.　基于语言规则的机立窑模糊逻辑控制系统

多年来，机立窑煅烧过程的控制问题一直未能很好解决。其原因有二：

其一、没能突破设计控制系统的常规方法。通常在设计控制系统时，往往是首先求得对象的数学模型，但对于机立窑煅烧过程这个较为特殊的对象，其数学模型往往极难获取。

其二、缺乏对煅烧工艺的深入了解，设计的控制系统过于简单，达不到实用要求。

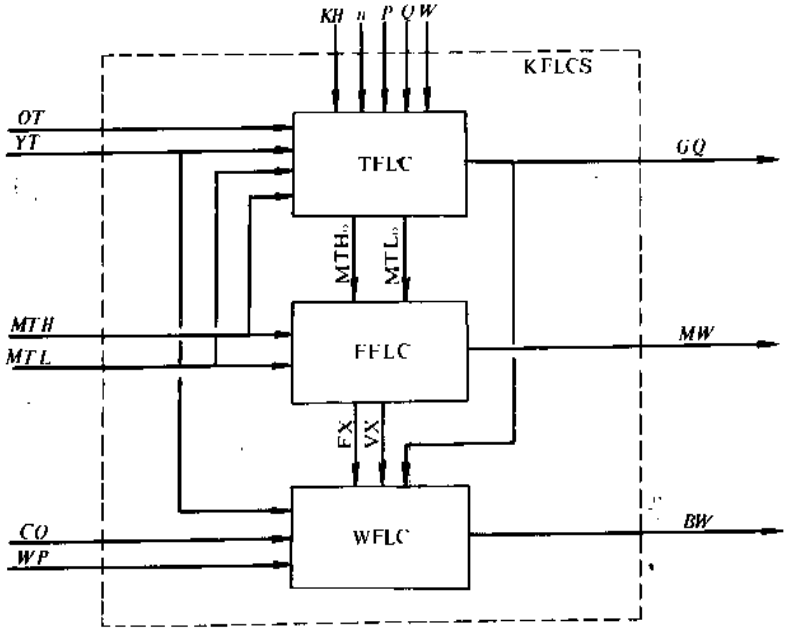


图 8.3　系统的结构

8.2.1. 系统的组成和功能

鉴于机立窑煅烧过程的特点，结合工艺详尽分析并总结操作员的人工经验，回避了通常由对象模型决定控制策略的难题，以模糊逻辑控制为根本的控制手段，通过设计3个既相对独立又有一定联系的系统FFLC、TFLC和WFLC（它们分别为底火控制系统、窑温控制系统和底风控制系统），从而组成机立窑煅烧过程的模糊逻辑控制系统（KFLCS），该系统的模块结构如图8.3所示。

该系统选择了如下一些对机立煅烧过程有影响的因素作为过程输入变量：①窑体分布温度 *MTH* 和 *MTL*，它们是预热带与高温带交界处及高温带与冷却带交界处两层各六个方位的窑壁温度；②烟气中一氧化碳的含量 CO；③熟料出口温度 *OT*；④烟气温度 *YT*；⑤底风风压 *WP*；⑥二次配煤的热值 *Q* 及水分 *W*；⑦生料的3个率值 *KH*、*n*、*P*。

系统选择了如下变量作为KFLCS的输出变量，也即控制变量，并以此来达到对煅烧过程的控制。这些过程输出变量为：①生料一二次煤配比 *GQ*；②底风放风阀开度 *BW*；③腰风阀开度 *MW*（含六路输出）。

模块之间传递的信号均采用语言变量，它们是：①MTHO，预热带与高温带交界处壁温的控制目标值；②MTLO，高温带与冷却带交界处壁温的控制目标值；③FX，底火偏火程度评估系数；④VX，底火纵向移动速度评估系数。

控制模块由语言控制规则组成，KFLCS是通过8类16组共91条类似IF（A，B，C，……）≠THEN（a，b，c，……）的语言规则来确定控制输出的，从而实现了对机立窑煅烧过程的控制。另外，该系统还具有对各类参数的采集和存贮功能，能长时间地记录并打印出多种曲线和图表，给生产管理带来方便。

8.2.2. 投运效果及意义

该控制方案通过一台工业控制计算机对某水泥厂的一台 ϕ2.5m×10m 摆辊式机立窑实施了锻烧过程控制。经长期连续运行表明：底火平整性大大改善，而且纵向位置基本固定。窑温得到了严格控制，而且其在控制过程中波动范围极小，仅为人工操作的20%左右。由于底火和窑温得到了控制，创造了使用大风操作的有利工艺条件，控制后全风率提高了40%左右，从而增加了质量。由于底火位置可以得到控制，因此煅烧过程完全可以保持在暗火状态中进行，满足了工艺要求，降低了能耗。自动控制替代了人工操作，消除了操作员技术水平和操作方法的差异，因而更有利于维持工艺过程的正常和稳定。

9. 炼油厂常减压装置的控制

9.1. 常减压装置控制的基本问题

常减压装置的主要加工任务是对原油进行初加工。它采用蒸馏方式，将原油按不同沸点分割为若干馏程范围的产品或半成品。典型工艺流程如图9.1所示。它的主要设备包括分馏塔（一般有初馏塔、常压塔、减压塔等）和加热炉两大部分，其它辅助设备还有汽提塔、冷凝系统、换热系统等。

从加工工艺原理看，常减压装置的流程并不复杂。整个加工过程无复杂的化学反应，所进行的仅为分离不同物系的传热传质过程。然而，原油的组成和性质却十分复杂，人们无法准确地了解其全部单元组成和性质。这给原油蒸馏过程的机理分析和模型化研究带来困难。另一方面：从过程控制的角度看，常减压装置是一个典型的复杂大系统。常减压装置流程长，侧线多，并有若干中段回流取热。以一典型的常压塔为例，它一般包括5

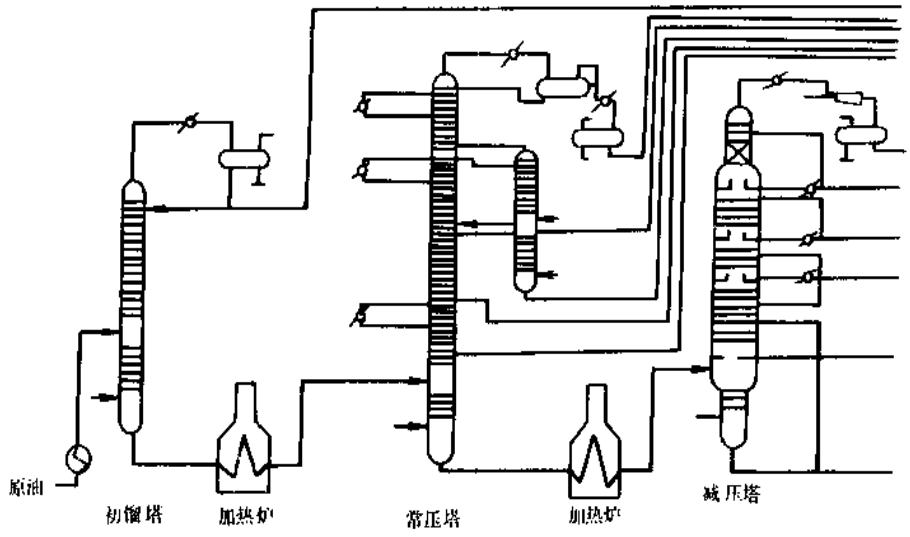


图9.1 常减压装置工艺流程示意图

条侧线出口，1个塔顶回流和2个中段回流。若按简单蒸馏塔（即仅包括一个塔顶出口）考虑，那么该塔则为由5个简单塔构成的复杂塔系。

考虑到常减压装置的复杂程度，以及该装置的分离精度要求一般不高，早期控制系统的开发应用通常仅以平稳操作为目标，控制回路多数为简单回路定值控制。这一模式为中国大部分炼厂的常减压装置所采用。计算机技术的迅速发展，使常减压装置的控制系统设计产生了根本性的变革。控制目标从单一参数的平稳定值控制向全局优化控制转变。提高常减压装置的分离精度，协调整个装置的操作条件，从而使装置的产率最大、能耗最低、达到加工过程的最佳经济效益，已成为系统控制与优化的主要目标。为此，常减压装置的控制系统设计问题可包括：基本控制回路设置；系统的模型化；以及全局优化决策与控制。

9.2. 常规控制方案

以平稳常减压装置操作为目的基本控制系统设计，一般以单回路控制为主，包括：侧线抽出流量控制，中段回流流量控制，塔顶冷回流量控制等。由于原油蒸馏过程的能量主要通过进料带入，因此，原油塔进料温度是影响操作平稳的主要因素之一。加热炉出口温度的控制对其将起主要作用。考虑整个装置的物料平衡控制，一般采用塔底液位控制，以及设置适当的侧线抽出流量值来保证。此外，对于常压塔和初馏塔的轻油质量平稳，简单的方法即采用塔顶温度或一线抽出盘温度和塔顶冷回流量构成的串级控制。对于原油加热炉的控制，主要考虑燃烧控制，这与其他加热炉控制方案相似，以控制烟道气氧量或一氧化碳含量，达到最佳燃烧效率的目的。

对于上述简单控制回路控制律设计和综合，已有许多研究工作给出了若干先进控制算法，诸如自适应控制、非线性鲁棒控制、约束控制等。其目的是克服常减压系统中的非线性，扰动的不确定性和操作的多平衡态特性。

此外，以局部控制为目标，以模型为依据的控制方案还有：塔顶恒内回流控制；中段回流恒取热量控制；过汽化率控制等。

塔顶恒内回流控制是根据塔顶段的物料衡算和热衡算计算出塔顶内回流，保持内回流的恒定是平稳操作的根本所在。

中段回流恒取热量控制则是恒定中段回流的取热比，其控制效果显然优于中段回流量的定值控制。中段回流取热量 H_i 一般可根据中段回流出入塔之温差 ΔT 和回流量 G_i 按下式简单求得：

$$H_i = C_p \cdot G_i \cdot \Delta T$$

式中 C_P 为温度适用范围内的平均热容。

回流恒取热量的控制亦是优化回流分配比实施的基本控制回路。

过汽化率控制亦是塔内回流控制的一种模式。所谓过汽化率是指由精馏段流入提馏段的塔内液相流量占进料闪蒸汽化量的分率，它反映了在此操作条件下的塔分离能力和能耗情况，因此在一个优化的过汽化率值下进行恒定值控制亦可获得平稳操作的目的。

9.3. 集成控制优化系统

上面所述的均为局部系统控制的考虑。但局部优化的叠加不等于全局优化是被工业界普遍接受的常识。因此，以提高产率、降低能耗为总目标的全局优化控制，是近年来过程控制领域热门的课题。这里描述的一个常减压装置集成优化系统，则是在全局目标下构造的一个典型实例。

9.3.1. 系统模型化与结构分解

在全局优化目标下的控制系统构筑，其系统分析和综合的基本依托为过程的行为模型。常减压过程的模型化主要为以下两个目的：一是系统结构分析与分解，一是解决原油蒸馏过程中难以直接测量的有关实时信息获取。

鉴于原油物系包含的组成十分复杂，作为结构分析的系统模型的建立，原油组成的描述方法一般采用虚拟组分法[9.8]。所谓虚拟组分法是将原油视为无数单体烃类组成的连续组分。然后将其依馏程划分为若干个假想组分（亦称虚拟组分）。在研究虚拟组分各物化性质和汽液平衡性质的基础上，采用多元精馏模型加以分析研究。其原油塔的整体动态模型，可描述为由塔盘虚拟组分 X_{ij}、液相内回流 L_i 和热负荷 h_i 为状态变量的状态空间模型。而系统的操纵变量则为侧线抽出量、循环回流量、进料温度，以及塔顶冷回流量。

通过该状态空间模型分析[9.6]认为，以下结构分解是可行的。即将原油塔的整塔模型依物料流，能量流进行分解。在该系统分解下，全塔的塔内汽液负荷分配由循环回流的控制和协调实现。以达到保证质量前提下的最小能耗热负荷分配。而物料流分配的控制，则作为产品质量的动态控制，并以塔顶冷回流作为主要产品质量的灵敏控制变量。此整塔控制系统分解模式通过理论分析和实际应用均证明了其可行性。

模型化另一侧面的工作为在线质量信号获取。根据原油蒸馏塔的操作条件变量，建立产品质量的实时计算模型，其意义不仅节省了昂贵的在线质量分析仪表投资，而且这类计算模型还能克服在线分析仪的量测滞后，因而是实现质量闭环控制的关键。典型的在线质量计算模型为蒸馏塔塔顶产品和各侧线产品的初馏点和干点计算，而其它质量指标一般也能通过初馏点和干点导出。

世界各国有多家公司在开发这类质量模型中做了大

量工作[9.1,9.2]。实用的模型也不少，但遗憾地是这一关键技术均未公开。以下描述的是中国浙江大学工业控制研究所开发的在线质量模型。该模型的技术思路是：对于原油塔侧线产品质量的初馏点与干点温度。我们可以从该产品的蒸馏曲线上进行特征综合。由一般原油蒸馏侧线产品ASTM(称为恩氏蒸馏)曲线的形状可知(如图9.2所示)，其中间段平坦两端起伏大。固此，可设想用两个特征参数来描绘其特征来确定ASTM曲线上的两端点（即初馏点和干点）。这两个特征分别为：ASTM曲线的特征线方程

$$T_i = K_{av} \cdot V_i + T_0$$

它反映该馏分的基本性质构成；另一特征为分离能力校正因子 ρ_i，该特征反映当前操作条件下的塔段分离能力，具体获得可借用 Packie[9.12]关联曲线可得到的相邻侧线产品重叠度求得。这样侧线产品初馏点 T_h 和干点 T_e 可分别算得：

$$T_h = T_0 + \rho_i^l \ (\Delta T^l_{(5-95)})$$
$$T_e = K_{av} + T_0 + \rho_i^u \ (\Delta T^u_{(5-95)})$$

其中：ρ_i^l 和 ρ_i^u 分别为本侧线与下一侧线和上一侧线的分离能力校正因子，$\Delta T^l_{(5-95)}$ 和 $\Delta T^u_{(5-95)}$ 分别为本侧线与下和上一侧线的ASTM 5%与95%重叠度。

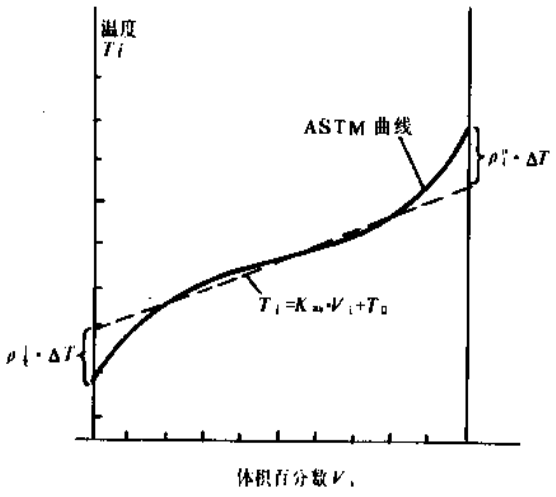


图 9.2 ASTM 曲线特征示意

对于该质量估算模型的实时行为考虑。特征线方程的估计根据蒸馏原理可选取该侧线相邻塔盘多点温度作油汽分压校正后来估算，实测温度的良好实时性可保证特征线方程估计的动态行为。ρ_i 的影响则认为在塔设备一定的情况下，其主要为内回流的影响，为此，基于塔盘水力学建立的内回流状态空间模型解决了 ρ_i 计算的实时性问题。该模型系统经实际应用证明，其精度完全满足闭环控制的要求。

此外，对蒸馏塔的全塔物料平衡、能量平衡模型，在全局决策协调中亦起到重要的信息补充作用。

9.3.2. 控制与优化的集成

根据上一小节的系统结构分解思想，原油塔系统由质量和收率子系统、能量负荷分配子系统两个主要部分构成，并在相互设置约束条件的情况下独立进行考虑。

对于质量-收率子系统，它是一个多侧线产品质量和收率控制与优化的综合系统。其基本原理可分析如下：由于上一小节已提供了可用于闭环控制使用的实时质量信号。因此使质量的定值控制成为可能。另外，我们选择冷回流量和侧线抽出流量作为质量闭环控制的操作变量。进一步考虑到被控质量的指标限为单方向限制，则将质量指标的越限方向与相应侧线抽出流量的增加方向设为一致，便可获得在质量指标“卡边”的情况下达到最大收率的目的。同时，综合考虑其它约束条件，诸如全塔物料平衡约束；原油评价对收率的限制；产品质量的动态行为品质评价等。多侧线产品质量和收率优化综合控制系统可由多关联动态大系统的递阶补偿控制和智能化约束协调算法综合而成的质量-收率集成控制。

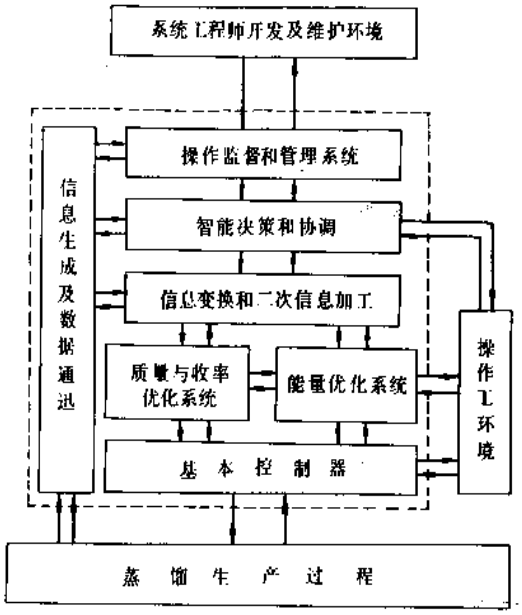


图 9.3 系统集成环境结构框图

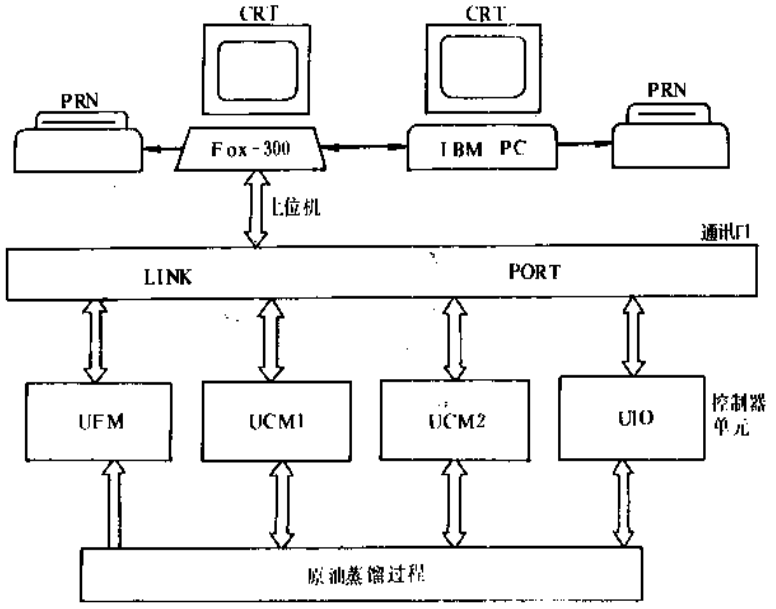


图 9.4　计算机硬件配置实例

其控制律的实现可描述为质量控制动态关联系统：

$$\begin{cases} x_i(k+1)=A_iX_i(k)+B_iu_i(k)+r_i(k) \\ y_i(k)=C_ix_i(k) \\ r_i(k)=\sum_{j\neq i}^{J}A_{ij}x_j(k) \end{cases}$$

式中 $x_i\in R^{n_i}$，$y_i\in R$ 为第 i 个侧线的被控质量；$u_i\in R$ 为第 i 条侧线抽出量。

相应的控制律

$$u_i=k_ix_i+V_i+e_i$$

式中　V_i——动态递阶关联补偿量；

e_i——智能化协调，由产生式规则获得的补偿修正量。

在能量负荷分配优化子系统中，以塔内汽液负荷精确计算为基础，以装置最低能耗为目标，构造具有产品质量约束，全塔安全操作的水力学特性约束等约束条件的非线性优化问题，求得全塔最佳循环回流分配比。

为了协调质量-收率子系统和能量负荷分配子系统的运行，可在系统的上一层次采用专家系统方法，对系统的控制与决策进行冲突检验、事故报警等，保证系统的长周期连续运行。

这样，将上述各系统模块有机地在一个集成环境下组织，可以得到图 9.3 所示的模块结构层次。作为系统实现的硬件环境，根据常减压装置的规模，一般宜选用集散型计算机控制系统。一个典型的硬件系统结构如图 9.4 所示。

对于常减压装置采用集成优化控制系统所带来的经济效益，一般认为：可使轻油收率提高 0.5～1.0%，能耗下降 5～7%，产生的经济效益在年处理能力 25Mt 的装置上，可达 300～500 万元/年。

10.　造纸机计算机控制

造纸工业中计算机控制的对象有蒸煮工段、漂白工段、打浆工段及抄纸工段（即造纸机部分）。其中抄纸工段是最重要的工段之一，它不仅是造纸生产的关键，决定着纸页的质量和产量，而且能耗最多。此外，抄纸工段还是造纸行业中仪表化最早及最好的工段，所以迄今为止，它是造纸工业中应用计算机最多和最好的工段。抄纸工段计算机控制系统的一般功能如表 10.1 所示[10.1,10.2]。

10.1.　抄纸工段工艺流程

造纸机按纸页形成部分的结构，一般可分为长网纸机、圆网纸机和尖网纸机，其中长网纸机和圆网纸机是中国最常见的两种。根据纸页的厚薄，纸机还可分为薄型纸纸机（20g/m² 以下）、中型纸纸机（20～120g/m²）和厚型纸纸机（120g/m² 以上）。不同的纸机具有不同的工艺流程，但其基本机理和基本流程是大同小异的。

图 10.1 是长网纸机抄纸的一般工艺流程。纸的主要原料是纸浆（包括木浆、草浆、竹浆等），将几种配合起来，加入填料、胶料等即可形成中浓纸浆，它与白水混合稀释后经过除砂装置由网前箱流上铜网，在铜网上滤掉大部分水成为湿纸页，湿纸页经压辊压榨又除去所含

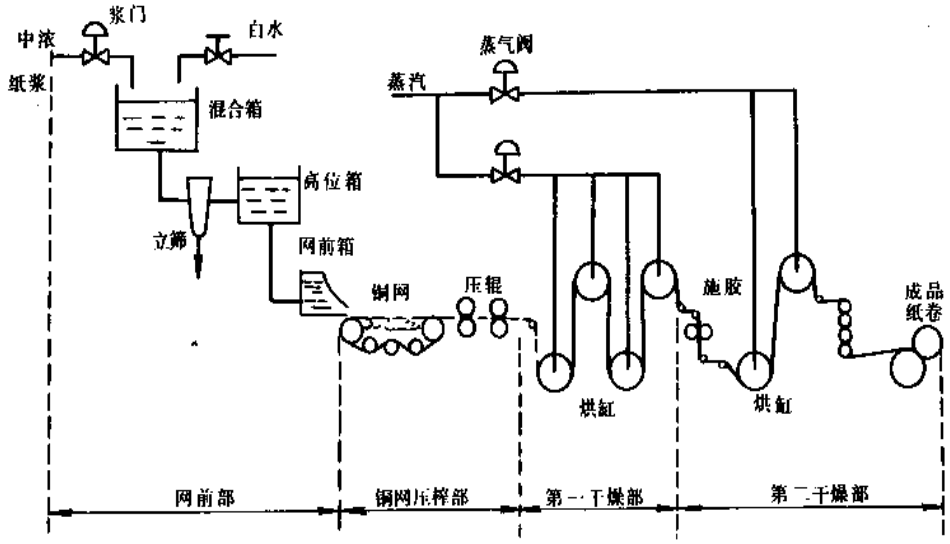


图 10.1 典型长网纸机工艺流程图

表 10.1 计算机控制系统一般功能

功 能	内 容
控制	(1) 定量 (2) 水分 (3) 中浓浆浓 (4) 蒸汽压力 (5) 网前箱（保尔池）液位 ……
统计	(1) 产量累积 (2) 消耗量的总耗、单耗 (3) 定量、水分的标准差 (4) 断纸时间、次数
屏幕显示	(1) 工艺流程 (2) 定量和水分横向分布 (3) 定量和水分控制曲线 (4) 各重要工艺参数 (5) 采样数据与工作点 (6) 人机会话 ……
打印	(1) 纸卷报表 (2) 班报表 (3) 重要工艺参数 (4) 任何屏幕请求打印

水分的大部分，然后进入烘干部烘干（有些纸在烘干过程中还需进行表面施胶）。烘干后的纸页卷成纸筒即为成品纸。

抄纸工段要求控制的是成品纸页的各项质量指标，包括定量（每平方米纸页克重）、水分（纸页含水量的重量百分比）、厚度、灰分及平滑度等。其中最重要的是定量和水分，国内的纸机计算机控制系统均以定量和水分为控制目标。

10.2. 造纸过程的建模[10.3~10.8]

建立数学模型的主要方法是机理推导和系统辨识，或是这两者的结合，造纸机也不例外。由于不同类型的造纸机或生产不同类型纸的纸机具有不同的数学模型结构和参数，因而要根据纸机的工艺流程和特点，选择合适的方法，建立与实际吻合较好的数学模型。

建立纸机的机理模型通常有两种情况，一种是对对象机理有较透彻的了解，能从机理上分析推导，或者至少能建立某一类纸机的模型结构框架；一种是缺乏在线的检测仪表，没有条件进行辨识（如低定量纸）。

例如，中定量纸（如书写纸、新闻纸）大多由长网纸机生产。经分析，可将整台纸机分成网前部、铜网压榨部、第一干燥部和第二干燥部 4 个部分（如图 10.1）。对每个部分进行机理分析处理，推导出离散状态空间模型，将这几部分的模型组合在一起便形成整机模型。模型的准确与否，可通过日积月累的生产数据进行考核。

由于造纸过程是个复杂的传质传热过程，其机理往往很难搞清楚，即使建立了机理模型，也必须经动态测试、考核方能用于控制。所以造纸过程的建模还大多依赖于系统辨识，或两者的结合。

设系统模型用二阶差分方程表示

$$\begin{aligned}Y(k)=&A_1(k)Y(k-m)\\&+A_2(k)Y(k-m-1)+B_1(k)U(k-m)\\&+B_2(k)U(k-m-1)+C(k)S(k-m)\end{aligned}$$

式中 $Y(k)=[y_1(k)y_2(k)]^T$；

$U(k)=[u_1(k)u_2(k)]^T$；

$s(k)=[s_1(k)s_2(k)s_3(k)]^T$。

$y_1(k)$为定量输出；$y_2(k)$为水分输出；$u_1(k)$为定量调节信号量；$u_2(k)$为水分调节信号量；$s_1(k)$为纸浆浓度；$s_2(k)$为一段烘缸蒸汽压力；$s_3(k)$为纸机车速；m是时滞。A、B、C均为未知的时变随机参数。

如果已知观测数据Y_N、U_{N-1}、S_{N-1}，便可得到参数A、B、C的估计序列[10.7]。

在很多情况下，人们对模型的结构是有先验知识的，这时就可以更简单地采用飞升曲线或方波响应法确定模型的参数。这是一个行之有效、广为采用的方法[10.8]。

10.3. 定量和水分的控制策略[10.9~10.23]

定量的控制是通过改变中浓浆阀开度从而改变上网纸浆流量来实现的，水分则是通过改变烘缸蒸汽阀开度来实现的。通过控制系统的作用，使纸页沿纸机的纵向和横向的定量水分都保持均匀一致，同时定量尽量接近质量标准的下限，水分尽量接近上限，实现“卡边”控制，获得原料、能源节约的经济效益。

造纸生产过程中影响产品质量的因素众多，这些因素大多是随机、时变的，要保证纸页最终的质量，控制系统必须能够克服它们带来的干扰。由于定量和水分是关联的，控制系统必须能够解耦。另外从浆阀变化到定量变化的纯滞后时间大（尤其是生产原型纸的纸机）、测量仪表尚未完全过关等等都给控制系统带来难度。考虑造纸过程特点，控制系统在控制算法上必须具有解耦、状态估计、克服参数漂移和大纯滞后影响等功能，在控制系统的设计中，针对不同的纸机采用不同的控制策略。

在造纸机计算机控制系统中，控制算法一直吸引着众多的科技人员。在造纸生产中实际应用成功或试验成功的控制算法很多，包括克服大纯滞后的带 Smith 补偿器的 PID 控制器（适用于流程稳定、数学模型准确的对象），多变量参数优化 PID 控制，鲁棒控制器，最优解耦控制器，模型预估控制算法，精确-模糊集成控制（对各子系统视情况而采用精确及常规的方法或模糊控制器）、自校正或自适应控制，广义预测控制等等。

10.4. 计算机控制系统的实施

10.4.1. 计算机控制系统的硬件实现[10.24]

计算机控制系统的硬件包括计算机、接口和常规仪表3个部分。其中关键的检测仪表如表10.2所示。

由于纸浆要比水稠得多，所以在执行机构的选择上也有些特殊的地方。纸浆流量调节阀宜采用V型球阀，这种调节阀不易挂浆，效果良好。在阀门尺寸的选择上，应按一般方法计算流通能力选择阀门通径以后再扩大一些。使用上要注意的是这种阀的气动执行机构易出现故障（包括气动放大器气路被堵塞；放大器失灵等），它要求气源净化。如气源条件不好，应考虑采用电动执行机构。除了V型球阀，亦可采用自行研制的闸板式浆门调节阀，但要注意补偿可能存在的滞环影响。当白水中固体杂质较多时，白水调节阀就要考虑采用凸轮挠曲阀，否则仍可采用一般的柱塞式调节阀。

表10.2　用于造纸机控制的关键检测仪表

仪表用途	仪表名称
成纸定量	(1) β射线测厚仪（20~120g/m²，放射源Pm147） (2) γ射线测厚仪（50~1000g/m²，放射源Kr85）
成纸水分	(1) 红外水分仪（0.25~12%） (2) 红外反射式水分仪（2~25%，不可靠）
纸浆浓度	(1) 电动转子式浓度计 (2) 刀式浓度计　（中浓） (3) 光电式纸浆浓度变送器（低浓）
纸浆流量	电磁流量计
烘缸表面温度	表面温度传感器
断纸信号发送	(1) 水银开关（卷纸部用） (2) 光电式发送器（湿部、卷纸部用）

计算机及接口的配置有几种方案可供选用，如表10.3所示。

表10.3　计算机控制系统配置

	上位机	下级配置	
两级配置	1. IBM XT及兼容机 2. IBM-286	生产过程通道	模拟调节器
			直接数字控制仪
单级	工控机	过程通道	

10.4.2. 计算机控制系统的监控软件编制[10.25]

定量和水分的控制系统如图10.2所示。定量仪和水分仪的探头安置在卷纸机前的扫描架上，在卷纸机的横方向上以一定速度进行扫描，不断检测出定量和水分的数据，并将其读入计算机。在计算机内，这些数据按一定的采样周期变换为控制用数据，与给定值进行比较后送到调节器，调节器的输出再送到浆流量和蒸汽的执行机构上。要实现计算机的这些功能，必须要有完整的监控软件支撑。通常的主要功能程序有以下几种。

(1) 采样程序　包括定量和水分的扫描采样及其它

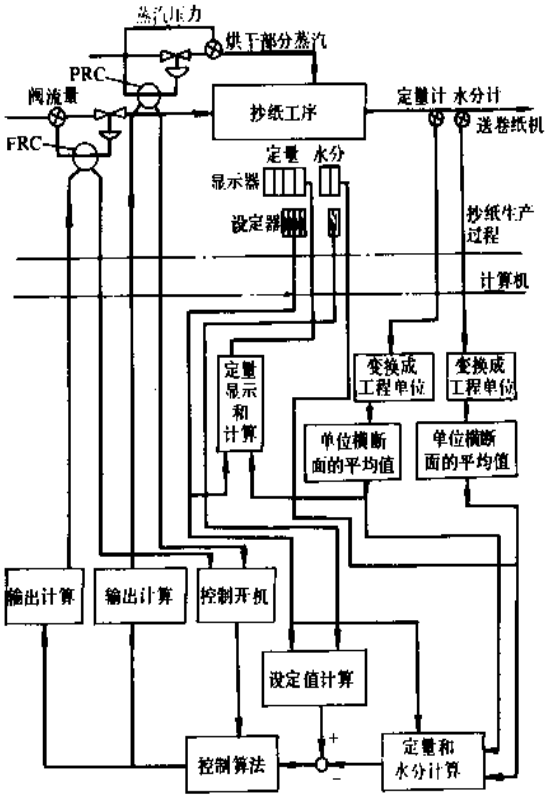


图 10.2 定量和水分控制系统

参数的采样。扫描程序需要按一定周期间隔读取横向的定量和水分值，求出整幅纸页的横向平均值。

(2) 计算程序 计算各时间段的标准差和平均值，将采样数据转换成所需要的数据形式备用。

(3) 控制程序 选择合适的控制算法以保证取得良好的控制效果。

(4) 特殊情况处理 包括断纸情况的报警及处理和采样数据的越限报警及处理。

(5) 显示程序 定量水分的横向分布、工艺参数显示、质量控制曲线、工艺流程等可供选择的屏幕显示。

(6) 人机界面 建立友好的人机界面和必要时的人工干预系统的能力。

(7) 打印程序 除了计算机控制系统的主要任务之外，系统还应承担整台纸机的简单管理，如纸卷、班组报表、产量及消耗量的累积等。

11. 罐头杀菌控制

11.1. 罐头杀菌工艺及控制要求

杀菌操作是罐头食品生产中的关键性工序。其主要目的应当是“杀菌”，即将有害细菌加热致死，使罐头内容物达到可食用的要求。同时，在操作控制上应当保证使杀菌后的罐头满足一定的食品风味及营养要求，以及商业上的外观要求。

使有害细菌杀灭的要求，在工艺上是通过反映杀菌强度的称为“致死值”F 这一指标来描述。F 的表达式为：

$$F=\int_0^t 10^{(T-T_r)/Z}dt$$

式中 T_r ——基准温度，取为 121.1℃；

T ——罐头内部温度最低的“冷点”温度；

t ——杀菌过程时间；

Z ——典型微生物致死温度时间曲线的斜率，也以温度为单位。例如对肉类罐头，典型微生物常取肉毒牙孢杆菌，它在 $T_r=121.1$℃时，$Z=10$℃。

无论是高温度短时间杀菌，还是较低温度长时间的杀菌，这一 F 值必须得到满足。

食品罐头的包装容器有金属罐、玻璃瓶、蒸煮袋(即软罐头)等几类，为了使它们满足商品的外观要求，在杀菌工艺上有较大差别。例如，在杀菌的加热介质上，金属罐头通常采用直接蒸汽杀菌方式，而玻璃罐头和蒸煮袋等采用热水杀菌方式。(在后面我们将会说明，采用后一种方式，将会使杀菌釜内的温度压力变化幅度较易于控制，防止玻璃瓶和蒸煮袋的破裂。)

在操作方式上，有连续操作方式和间歇操作方式之分，目前国外已有采用连续高温杀菌，减少杀菌时间，改进食品风味和营养，同时提高生产强度和效率。连续方式也有利于生产过程的自动化应用。

目前中国使用最广泛的杀菌设备是卧式蒸汽压力杀菌釜，如图 11.1 所示。它的操作为间歇生产方式，适合罐头食品季节性强的小批量多品种生产的灵活要求。该设备既适用于直接蒸汽杀菌，也可用于热水杀菌。下面主要说明蒸汽杀菌方式。

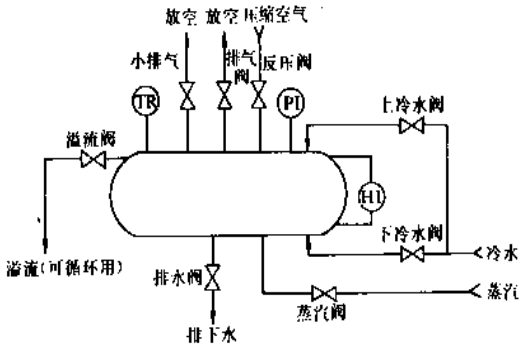


图 11.1 蒸汽压力杀菌釜

整个杀菌工艺过程可分为升温、恒温和降温 3 个大阶段，按顺序进行。鉴于食品生产的特殊性，杀菌设备的几何尺寸、工艺管道布置、测量元件型式及安装位置、杀菌操作方法等，都要符合相应的食品生产法规要求。不

同的罐头品种和规格，在杀菌操作各阶段有不同的温度、压力和时间上的要求，必须严格地满足。在商业上，甚至需要随同成批罐头产品附上相应的温度记录曲线。

杀菌过程各阶段的操作及控制要求简述如下。

(1) 升温阶段　分成两步：

a. 开加热蒸汽阀并排气；

b. 继续升温至恒温温度。

(2) 恒温阶段　保持釜内为恒定温度(±0.5℃)，至恒温结束。

(3) 降温阶段　操作分成下面几步：

a. 加反压；

b. 喷水降温；

c. 继续冷却至降温结束。

11.2. 杀菌过程的自动控制及控制难题

杀菌过程的自动控制大致有以下几类：

(1) 用常规的电动或气动控制仪表实现恒温段的温度控制（偏差不超过±0.5℃），或采用程序给定的温度控制仪，实现升温和恒温阶段的温度控制。

在恒温阶段也可采用压力控制代替温度控制，利用较快的压力响应改进温度控制指标。

(2) 采用机械凸轮式或电子式程序控制器，既实现温度控制，也实现压力控制。如上海某食品厂在80年代初采用的CMOS器件构成的电子式数字程序控制装置。

(3) 采用微型计算机实现杀菌过程的全自动控制。国内先后有用单板机、单片机、工业控制机和常用的个人计算机（如苹果机、PC机）等，实现不同程度的控制。国外（如日本的大洋渔业公司）有微机控制的成套杀菌装置或流水线提供。

不管是采用什么控制工具，要实现蒸汽杀菌方式的全自动控制，必须解决降温段的控制难题：

a. 降温初期，冷水喷淋量与釜内压力的关系，在釜内蒸汽全冷凝的前后，分别呈现负特性和正特性，时间常数也大不相同。即蒸汽全冷凝前，冷水量增大，压力下降，时间常数小；蒸汽全冷凝后，冷水量增大，压力上升，时间常数增大。

b. 在釜内液面上升到快到达顶部时，如果不控制好进水量和溢流量，鉴于液体的不可压缩性，釜压会产生飞升现象。

上述两点都是与釜内物相的变化有关。

此外，杀菌现场多台釜操作时，对蒸汽、压缩空气、冷水等能源使用相互有牵连，尤其是压缩空气的使用，相互存在大幅度干扰，杀菌操作不能只按简单的程序时间运行。

显而易见，这些问题单靠常规控制是无法解决的，即使采用计算机控制，对釜压飞升现象也不一定解决得好，80年代中期国内有的厂家使用过的电子程序控制装置和微型计算机控制，都因未解决好这一问题，导致只能处理小型罐头的杀菌，或者保留釜下部排水阀的手工操作。

11.3. SGK型罐头杀菌釜微机实时控制系统简介

该系统是以国产DBZ-80扩充单板机为核心，辅以DDZ-Ⅱ型常规控制仪表，对蒸汽杀菌过程实行温度、压力等参数的SPC控制和程序过程的开关量控制，完全实现了从关釜送汽到开釜取罐的全过程实时控制。

系统的硬件构成见图11.2。

系统在控制上具有下列特点。

(1) 单机单釜方式：适应罐头生产间歇性多品种小批量的特点，符合负荷分散和功能分散原则，利于降温段压力控制的快速响应要求。通过串行通讯接口，可实现多釜集中分散控制。

(2) 降温初期采用上冷水阀的脉冲式喷水和用软件判别蒸汽全冷凝的结束，解决正负特性的过渡控制。对

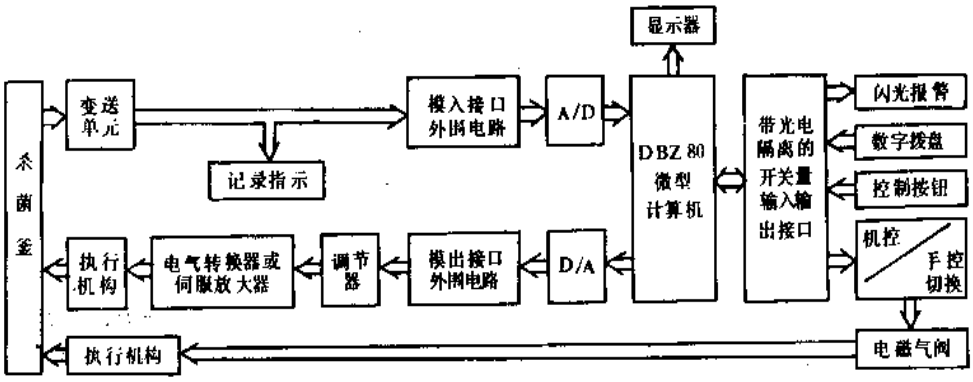


图11.2　微机控制系统硬件构成框图

釜压飞升难题，采用模拟量液位的辅助调节，即在液位上升时不仅通过冷水阀和溢流阀影响液位，还要用排水阀改变液位。对于能源的大幅度干扰，采用软件上的适应性策略（例如用模拟量信号加以判别等待的“if-then”规则等）。

(3) 考虑到调节阀在使用一段时间后存在的一定泄漏量，串联必要的开关阀。这一措施与手控相比，客观上导致了蒸汽的节省和减少金属罐头的锈蚀现象。

(4) 程序切换中，开关量的手操备用具有两种方式：

① 程序手动——按一只键开闭一组阀；

② 单阀手动——按一只键开闭一只阀。

(5) 两位开关阀采用两位四通先导电磁气阀带动气缸球阀，克服了电磁阀因两端压差状况在开闭过渡时期与其特性不匹配而导致的不可靠弊病。

(6) 操作简便，用工人熟悉的操作按钮操作。正常情况下，只要用数字拨盘设定好罐型，按一个“启动”按钮可自动进行到结束。

12. 合成氨厂的控制

12.1. 概 述

合成氨生产是现代化学工业中的一个重要部分，除了制成化肥用于农业生产之外，它在工业、国防和改善人民生活等各方面均占有重要的地位。

根据生产合成氨所用原料划分，其中主要的有3类。以煤（焦炭）为原料的，这在中国中小型厂中占绝大多数；以天然气为原料的；以重油为原料的。图12.1为这3类工艺流程的示意图。

从过程控制角度看，中国的大型氨厂一开始起点就比较高，均设置中央控制室，把重要的工艺参数都集中在控制室的仪表屏上显示，操作人员借此对工艺过程进行监视、操作和控制。为了安全生产和保护设备，设置有必要的联锁保护系统。随着半导体和计算机的飞速发展，从80年代开始，可编程调节器和分布式计算机控制系统（DCS）首先在大型氨厂得到广泛应用。采用的控制方案除了原先的常规PID控制外，越来越多地引入一些先进控制系统。如前馈、选择性控制、时滞补偿、防喘振控制、多变量控制、优化控制等。在此基础上，为了降低能耗、提高生产效率采用多级计算机结构、实现分级优化控制。例如1989年在以天然气为原料的大型合成氨装置上实现了计算机在线操作优化。通过建立数学模型，并采用大系统分解-协调算法在线调整一些关键控制回路的设定值，使生产不断趋于优化，而获得十分可观的经济效益。

12.2. 合成氨厂的新型控制系统

目前在合成氨自动化领域中简单控制系统仍被广为应用，但随着现代控制理论和自动化工具的不断发展，而且随生产水平的不断提高，对控制质量的要求越来越高，越来越多的新型控制系统被引入合成氨生产。例如前馈控制、选择性控制、纯滞后补偿、解耦控制、按计算指标的控制等，这些先进控制系统的投运，使合成氨生产水平有了进一步的提高。

12.2.1. 前馈控制系统

反馈系统的特点是对象受到扰动作用（外作用）后，在被控变量出现偏差时，调节器才动作以补偿扰动对被控变量的影响。这是按偏差进行调节的闭环控制系统。如果输入作用能够平稳下来，系统最终使偏差消除或基本消除。其特点只有在偏差形成以后，控制作用才发生变化，这样的控制不够及时，特别是对扰动较大、而且滞后也较大（即 τ/T 较大）的过程，这种反馈控制系统的控制质量较差，满足不了生产的要求。

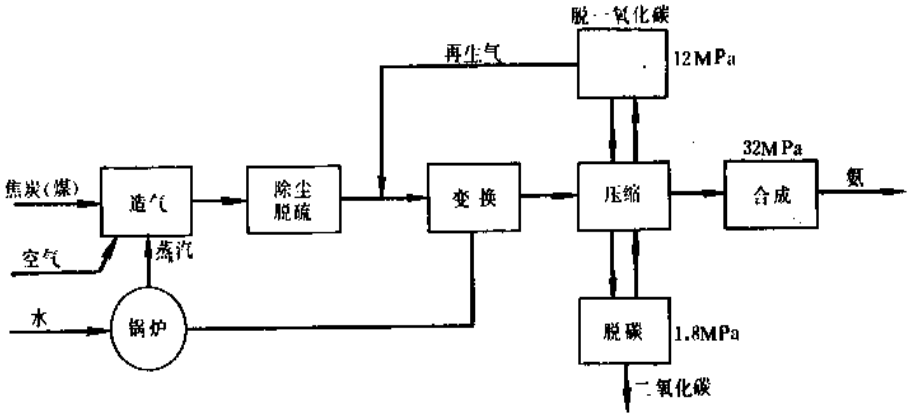
所谓前馈控制，实质上是一种按扰动进行控制的开环控制方式，它通过前馈补偿装置补偿扰动对被控变量的影响，从而达到控制的目的。作为前馈控制它有几个特点，首先因为它是按扰动进行控制，它把扰动测量出来引入到前馈补偿装置，来克服扰动对被控变量的影响，故控制及时，且控制十分有效。其次，由于前馈控制的开环特点，如果补偿装置选择得十分合适，是能够完全补偿扰动作用的影响，但若对象传递函数有偏差，或补偿装置不合适，则不能达到预期的效果，被控变量无法回到原来的值。第三，前馈控制只补偿被测的那个扰动的影响，在有几个扰动存在时，则要同时测出几个扰动分别加以补偿才行。

在实际应用中前馈控制常常和反馈控制结合起来，称之为前馈-反馈控制系统。利用前馈来克服主要扰动，其它扰动以及前馈补偿不足的部分则由反馈控制来加以克服。

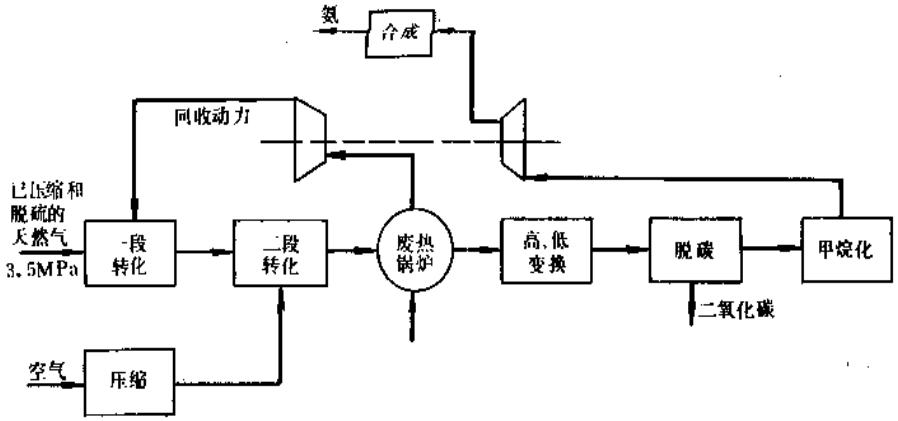
在合成氨生产中，这种前馈-反馈控制得到了广泛的应用。如天然气为原料的合成氨装置中的合成回路氢氮比控制系统，被控变量是进氨合成塔的氢氮比，操纵变量为二段炉加入空气流量，对一段转化炉负荷调整或水碳比的变化均为重要的扰动，则通过测出它们的变化引入前馈加以补偿，从而获得了较高的控制品质。又如锅炉液位的多冲量控制系统，即将蒸汽流量变化作为前馈引入，从而使对蒸汽负荷的变动具有较高的抗干扰能力。在分布式计算机控制系统应用以后，这种前馈-反馈控制方案在合成氨厂越来越多地被广泛采用。

12.2.2. 离心压缩机的防喘振控制

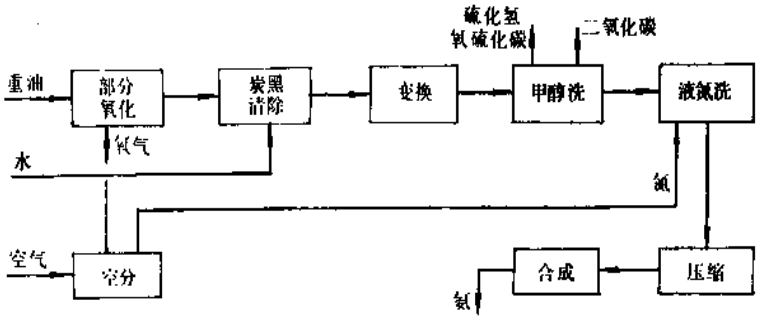
离心压缩机好比是大型氨厂的心脏，它提供正常生产所必需的动力，而且大型氨厂均采用单机运行方式，确保压缩机的安全、良好运行就显得尤为重要。



a. 以煤为原料的合成氨流程



b. 以天然气为原料的合成氨流程



c. 以重油为原料的合成氨流程

图 12.1　合成氨 3 类工艺流程示意图

离心压缩机的喘振指当负荷降低到一定程度时，气体的排送会出现强烈的振荡，因而机身亦剧烈振动。喘振会严重损坏机体，进而产生严重恶果，操作中一定要防止喘振的产生，根据离心压缩机的特性曲线分析只要保证压缩机吸入流量大于临界吸入流量，就不会发生喘振。目前工业上采用两类不同的防喘振控制方案：固定

极限流量法和可变极限流量法。

固定极限流量法（或称最小流量法），该方法是根据提供的极限流量值，当测得流量低于这一值时，打开旁路阀使部分出口气返回入口，达到避免喘振的目的。此方法实施简单，但能量浪费较大。对合成氨厂压缩机防喘振控制开始时较多采用这一方法，随着微机应用的发展与DCS在合成氨厂的广泛使用，现开始采用第二类方法——可变极限流量法。

根据压缩机的防喘振保护曲线公式

$$\frac{P_2}{P_1}=a+b\frac{Q_1^2}{T_1}$$

式中 P_1，P_2——压缩机的入口和出口压力；

Q_1——入口流量；

T_1——入口温度；

a，b——系数，由制造厂家提供。

若$\frac{P_2}{P_1}$小于$(a+b\frac{Q_1^2}{T_1})$时，工况为安全的，反之则处于危险状态。

可变极限法则可同时采集入口流量、气体温度、进出口压力诸参数，经过计算后，若处于危险状态则马上打开旁路阀，让气体循环，防止喘振发生。现在一些合成氨厂采用这一方案后，节能效益十分显著。

12.2.3. 其 它

在合成氨厂，一些时滞补偿系统、带逻辑关系的交叉比值系统、多变量控制系统也得到了广泛的应用。如水碳比控制（天然气为原料的氨厂）、氧油比控制（重油为原料的氨厂）、炉管温度解耦控制等均已获得十分满意的效果。

12.3. 合成氨厂的计算机控制系统

随着控制方案研究工作的进展，常规模拟仪表由于受到其功能方面的限制不能满足一些复杂系统的要求，而计算机由于具有能够执行复杂运算、处理速度快和管理监视集中等本征特点，此外还由于计算机自身的飞速发展、性能提高但价格却不断降低，现今在大、中型合成氨厂的控制装置，不少已采用了分布式计算机控制系统（DCS）。其中比较典型的有美国Honeywell公司的TDC-2000/3000、日本横河公司的CENTUM-XL/UXL、美国FOXBORO公司的I/A系统等，在合成氨厂的过程控制方面已经取得了良好的经济效益和丰富的运行经验。在合成氨厂采用计算机实施全面控制将是技术发展的必由之路。

合成氨厂采用计算机控制后，带来产量增加、成本降低、效益提高、停车次数减少的效果。根据一些运行厂家报告，计算机投资费用一般在不到一年的时间即可回收。有人对一些关键工艺参数采用计算机控制后的经济效果作了统计如下：

控制变量	氢氮比	水碳比	合成塔温度	一段炉燃烧	一段炉温度	合计
产量增加%	1.0～1.5%	1.0～1.5%	0.7～1.0	0.1～0.2	0.1～0.2	2.9～4.4

分布式计算机控制系统通常有基本控制单元、操作者接口（CRT显示操作台）、过程接口单元、管理计算机和通讯总线系统等5个主要组成部分。根据生产安全需要，特别控制单元，制造厂家均采用多种可靠性技术，如有的采用全双份冗余、故障自动切换。据制造厂家发表数据，对基本控制单元的平均无故障时间（MTBF）均已达到十几年，可靠性极高。

采用计算机控制系统后，不仅可以在复杂控制系统上取得巨大效益，还可利用上位机的丰富的资源，实现操作优化。例如在四川化工厂的大型合成氨装置上，在DCS控制基础上，增加上位机后，通过建立的数学模型和采用大系统分解-协调算法的操作优化，得出当时关键工艺参数的最佳设定值，返回DCS直接对控制回路进行调整，可获得年净增经济效益在100万元以上。进一步发展还可开发整个合成氨装置的调度和信息管理与决策系统。

合成氨厂的计算机控制已在大中型厂取得了相当成果，但还要进一步深入，特别在操作优化，调度和全厂管理联网方面进一步发展，取得更为实际的成果，使合成氨生产效益再上一个新台阶。

13. 乙烯生产装置的控制

13.1. 乙烯生产装置的特点

图13.1是乙烯生产装置工艺流程示意图。

国内乙烯装置按其生产乙烯的能力分为115kt/a及300kt/a两种类型。

乙烯生产装置的特点是：流程复杂，规模大，压力高，易燃易爆，有1035℃的高温，又有－169℃的低温。因生产过程要求严格控制，所以自动化水平也较高。全流程一般约有4000个检测点，其中控制回路470多个。

13.2. 乙烯生产装置的计算机总体控制方案

确定整个装置总体控制方案是一项自动化工程中首要而且是影响工程成败的关键。长期以来自动化作为工艺生产的一种辅助手段，其作用是稳定生产操作，保证生产能安全、平稳地进行。其经济效益一般是难以单独

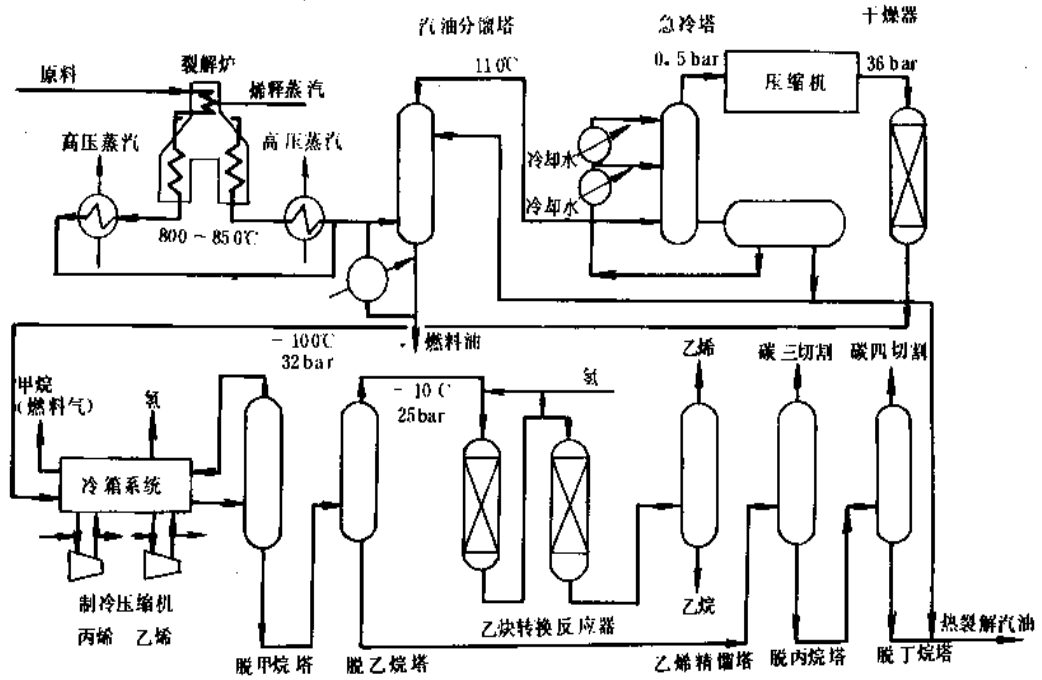


图 13.1　乙烯生产装置示意工艺流程图

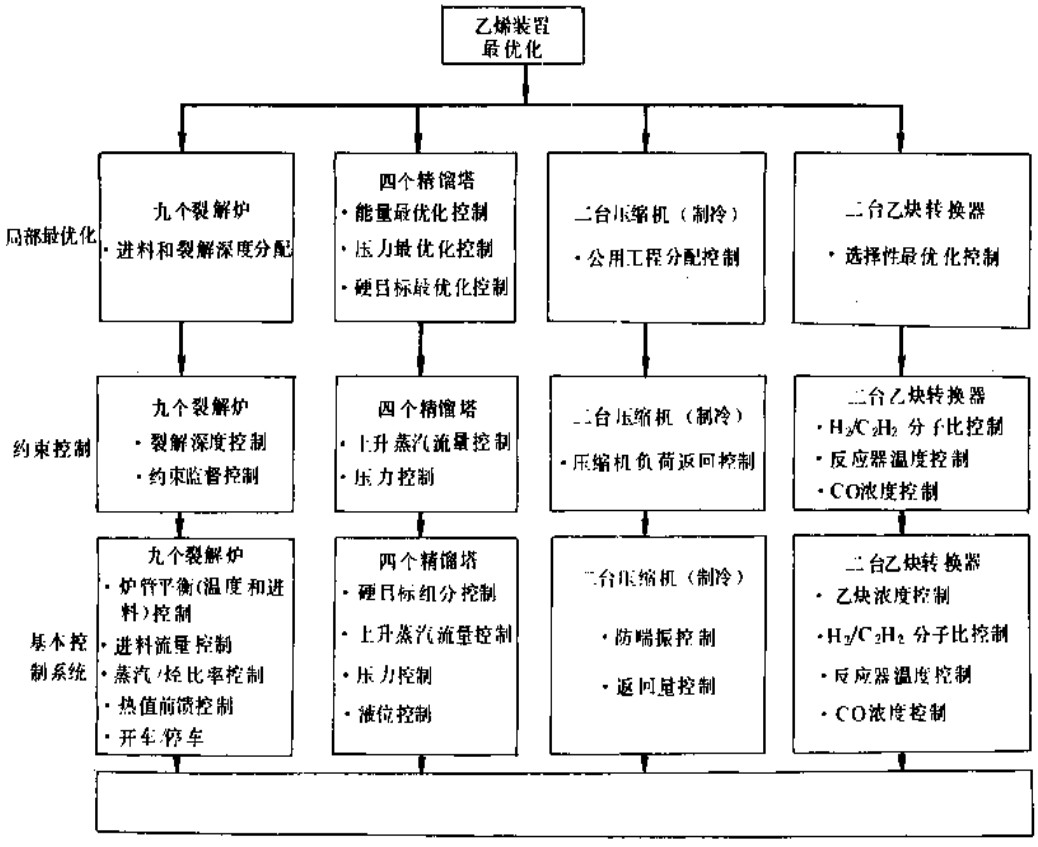


图 13.2　乙烯生产装置多级递阶控制策略

计算，它往往包括在工艺生产的经济效益之中。过去对于自动化水平的评价也往往片面地从所采用的工具来表征。例如认为采用气动、电动仪表直到采用DCS计算机来表示自动化水平在逐步提高，其实这是一种误解。这里我们不准备就此来下一个确切的定义，但如果一种先进的工具（如计算机）仅仅完成常规控制仪表的任务，那怎么说也不应该认为是高水平的。随着控制理论与计算机技术的发展，自动化已发展到在不增加设备的条件下，能通过优化操作获取巨大经济效益的一种有力手段，确定总体控制方案首先要进行生产装置现场调查，深入了解工艺计算（稳态），必要的试验及计算机仿真，确定出计算机控制可能获得最大经济效益的目标工序，对乙烯生产装置来说，它们是：

① 使裂解炉操作平稳并最优化；

② 采用冷区主要精馏塔的最优化控制增加产品的回收率；

③ 减少内部循环物流量以降低能耗；

④ 减少乙炔加氢部分的乙烯损失；

⑤ 向操作人员提供生产过程的生产状况和运行情况中更完整的信息。

其次要确定计算机控制系统的总体控制策略，乙烯工厂生产管理体制是厂部-车间-工段-班组逐级管理的，因而也就决定了计算机总体控制策略也是多级递阶控制的结构，如图13.2所示，最底层是基本控制系统，其任务是保持被控变量在它们的设定值上（设定值控制），以确保生产的平稳。根据实际需要，它们可以采用PID算法及前馈、解耦、预测控制等先进控制算法。约束控制系利用一种映射技术以保持所期望的过程变量（特别是一些不可测的计算得到的变量）靠近过程的物理约束，或者通过适当调整基本控制系统的设定值将它们保持在它们的最佳目标值上，其作用是确保生产控制的安全。最优化控制（局部及全局最优化）软件模块计算出最优目标值经由约束控制级来执行。这里的最优化计算的目标是权衡根据某些经济准则的得失求取最优的目标值，这样，这种多级递阶控制策略保证了乙烯生产过程的安全、平稳、优化。今后再进一步向上发展到公司一级的生产调度、计划决策，形成管理-控制一体化的计算机集成系统，这将会带来更大的经济效益。

13.3. 乙烯裂解炉的控制

裂解炉控制的目的是为了获得所期望的（某种意义上最佳）乙烯收率及进料流量而炉子的所有物理约束不被超越，我们知道：

$$\text{乙烯收率}=\frac{\text{反应物中乙烯组分流量}}{\text{总进料流量}}$$

$$\text{转化率（裂解深度）}=\frac{\text{参加反应的原料流量}}{\text{总进料流量}}$$

$$\text{乙烯的选择性}=\frac{\text{反应物中乙烯组分流量}}{\text{参加反应的原料流量}}$$

显然，乙烯收率等于转化率（裂解深度）与乙烯选择性的乘积。

裂解深度或转化率，它是炉管出口温度（COT）和等效停留时间（RT）的函数。对某一给定的裂解深度，它可以由无限多种COT-RT的组合来达到。反应的乙烯选择性，它是烃分压和等效平均停留时间的函数，从而可以看出这两者是相互关联的。进料流量的调整会影响到炉管压降、停留时间和COT、进料流量，稀释蒸汽流量、裂解炉出口压力、炉进口温度和原料的平均分子量等都会影响停留时间从而影响到裂解深度和选择性。然而影响裂解深度的主要因素是COT。对于一个裂解深度固定的裂解反应，选择性实际上仅受炉进料中蒸汽对原料油的比值（这个比值影响烃分压和停留时间）的影响，在设置控制系统时往往希望消除由选择性对裂解深度的耦合关系（解耦），一般采用的办法是：当进料在小范围内波动时，用保持蒸汽对进料原料油的重量比值不变来维持选择性的稳定。这种方法的实质是用烃分压的改变来补偿停留时间的变化对选择性的影响。然而，上述方法不可能在整个裂解炉运行周期中都适用，当因结焦导致炉出口压力增加时，一般不采取降低进料流量的办法而是采用逐步降低选择性的办法来解决。这种逐步降低选择性的改变量当用计算机进行优化控制时是由裂解深度控制模型来给出的，其改变的频率往往是一天多一点时间才改变一次，在其它时间里选择性维持近似不变。这样，就实现了选择性对裂解深度的单方向解耦，所以提高乙烯收率的控制就可等价于提高裂解深度的控制。

裂解炉的控制系统示意图见图13.3，炉出口温度用两种控制手段，目标炉管C出口的温度用TIC控制器来调整燃料气的加入量来加以调整，其它炉管出口温度通过调整原料油进入每根炉管的进料量来进行控制。这种控制结构在其它操作条件变化时提供了快速、灵敏的温度控制。稀释蒸汽加入量与进料原料油的量保持重量比值不变，该系统减少了选择性的变化稳定了裂解气中乙烯的收率。为减少各燃料喷嘴燃烧情况的变化对各炉管之间的相互影响，采用了一个相关多变量进料平衡控制模块，目标炉管的温度通过TIC同时调整4个压力比值控制器PrC使每个控制系统达到它们各自的目标值。当燃料气组成变化时，采用热值前馈补偿以消除其影响，进入每根炉管的原料油均设有一个流量控制器FC。以上所叙述的均属于基本控制系统。

约束控制模块有两个功能：其一是对裂解深度、进

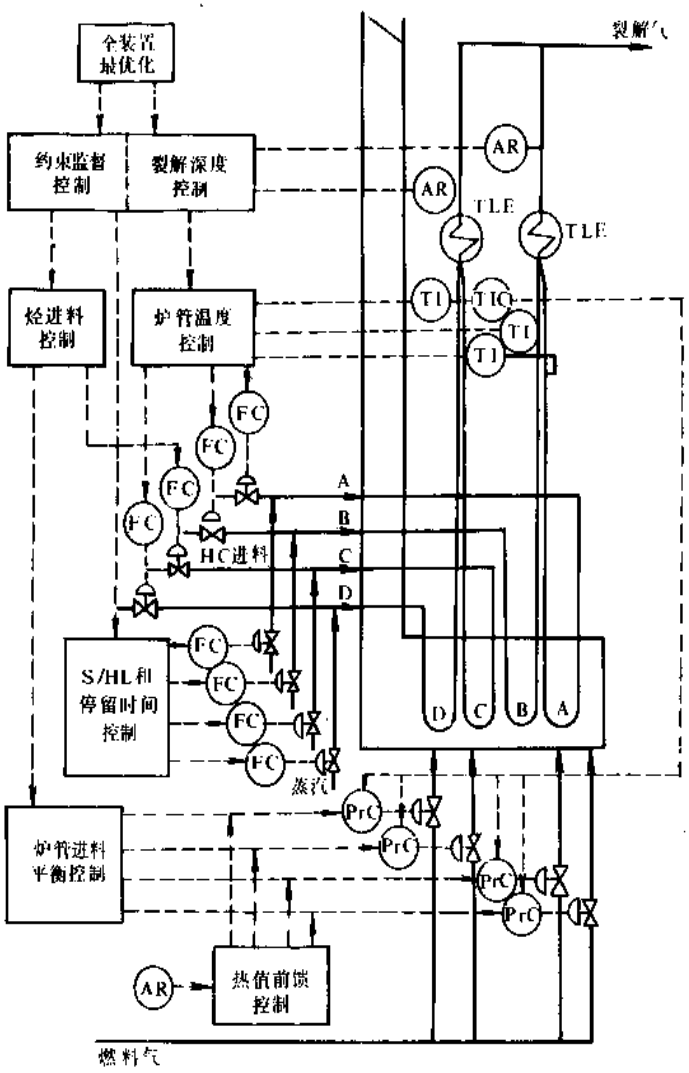


图 13.3　裂解炉控制系统示意图

料流量和 S/HC 比进行解耦，用改变 COT 来补偿进料流量和 S/HC 比对裂解深度的影响，其二是使裂解炉的产量和裂解深度在物理约束允许的范围内达到最大。裂解深度、进料流量和 S/HC 比这 3 个值由最优化计算模块给出或由人工键入。大约有 10 种约束被监视以避免裂解炉出现故障，约束代表着热裂解反应状态的极限，例如，最大裂解深度、最高炉管温度、最小停留时间、最高 COT、最高 TLE 出口温度和最大进料量；它们还代表着裂解炉的操作极限，例如，最小过剩空气、最高烟道气温度、最低热焓值、最大阀位和最高喷嘴压力（在该压力下达到声速）。对裂解深度、进料量及 S/HC 比这 3 个量通过约束变量模型映射到上述物理约束变量。当一种物理约束被超过时，进料量、S/HC 比及 COT 的目标值以一种优化的次序被松弛，直到物理约束得到满足，只有这时，裂解深度、进料量及 S/HC 的设定值才允许被执行。另外，控制显示“有色编码”，使用户能容易地检测约束或者炉子的极限运行的变量。

裂解炉局部优化模块与装置全局优化模块一起还进行进料和裂解深度的优化分配计算，计算得到的每个炉子的进料量及裂解深度值送至约束控制模块。

乙烯装置全局优化模块进行各单元（包括裂解炉及分离部分等）局部优化模块的协调，使局部优化服从于全局优化。

13.4.　精馏塔的控制

乙烯产品精馏塔系统包括冷箱、脱甲烷塔、脱乙烷塔及乙烯精馏塔，见图 13.4。各个塔的控制目标包括：在约束范围内最重要的产品纯度接近目标值且最优地利用

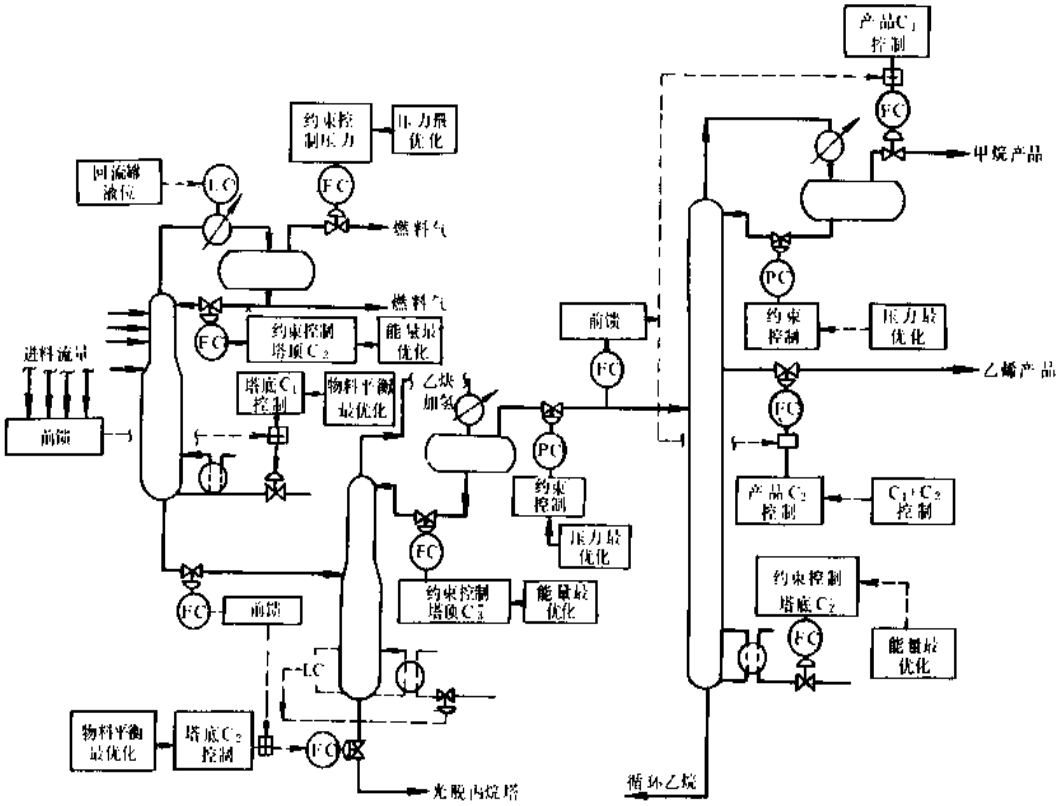


图 13.4 精馏塔控制系统示意图

能量，一个精馏塔的最重要的组分期望值被称为硬目标组分值，塔另一端的组分期望值被称为软目标值，在计算机控制中力图保持硬目标值，如果破坏了物理约束则借放宽软目标组分的纯度来加以避免。硬目标组分是采用物料平衡来加以控制的，而软目标组分是借能量平衡来加以控制的。在脱甲烷塔和脱乙烷塔中利用塔内温度和压力在线模型来预测硬目标的组分值，而该模型是根据气相色谱仪的测量值不断进行修正，这样保证了高质量的组分控制得以实现（组分控制图中未标出）。乙烯精馏塔的硬目标控制不同于其它塔，甲烷加乙烷在产品中的浓度是被控制的变量，该塔的放空流量是根据甲烷含量来加以控制的。为了控制乙烷含量将产品乙烯的量调整到与现有甲烷含量和产品纯度相应的值上。

进料流量前馈在所有塔上均被采用以补偿进料扰动的影响。

在脱甲烷塔及乙烯精馏塔中一种单方向解耦算法被采用以减小能量平衡的变化对硬目标控制器的影响。

硬目标最优化模块计算出一个馏出物对进料的比值以使产品回收率最高，该最优化模块的组分输出值要经过与纯度目标值对比以确保产品规格不被超出。

对在乙烯产品中甲烷含量，物料平衡最优化模块根据不同产品和工厂的要求，还相应调整脱甲烷塔底甲烷浓度的含量。

软目标控制通过塔顶回流量或塔底再沸器加热介质流量控制器的设定值来调整能量平衡。软目标控制的操纵变量是内部上升蒸汽量，该上升蒸汽量是在塔顶或塔底计算得到的。

一种约束控制方法是利用上升蒸汽的目标值作为约束值，塔的各种潜在的约束被测量，然后同极限值进行比较并被映射到一个等价的上升蒸汽量，大多数极限约束变成上升蒸汽控制器的目标值。潜在的操作约束包括：冷凝器和再沸器的阀位，塔压降、冷凝器温度限制及软目标组分。

能量平衡最优化模块在考虑到回收产品的价格与能量消耗两种因素情况下计算出一个最佳上升蒸汽流量，它包括了一个关联分离因子和塔的内部上升蒸汽的模型，能量平衡最优化模块包括了能量平衡、组分和总物料平衡，还考虑到相对挥发度和板效率的变化，塔的物流被简化成轻、重关键组分的伪二元混合物。

压力控制是同上升蒸汽约束控制和能量最优化模块集成在一起的，它考虑到当时的极限上升蒸汽约束并选择塔压应该移动的方向以减低耗能费用，最佳塔压通常不一定是最小的。如果一个约束，例如一个冷凝器的限制温度被达到，塔压应该增加以松弛约束。

物料平衡和能量最优化模块同塔压控制模块一起工作可以使得任何可能的操作状态的分离达到最优化。在单独使用这些优化模块时，其求解频率应与扰动频繁程度相应。通常这些最优化模块的执行周期在 1～3h 之间。

13.5. 冷量分配控制

二台多级透平压缩机由蒸汽驱动为全装置提供制冷剂，丙烯系统提供四个温度等级的制冷剂，乙烯系统提供三种温度等级的制冷剂。制冷系统计算机控制的目标是减少过量循环以减少能耗，同时在防止压缩机过负荷的前提下，用每个塔的能量最优化模块确定制冷量的需求。

由压缩机性能曲线计算每一级的最小流量目标值，根据转速与每级的压缩比分别计算喘振流量，选择两者中较大的并加上余量作为喘振流量。

计算每一级的制冷量需求并基于压缩机约束进行修正。由于冷量价格不很贵，所以总是希望塔的最优化模块要用足制冷能力。

13.6. 乙炔加氢控制

乙炔转化是在一个绝热固定床触媒加氢反应器中进行的，其目的是移去脱乙烷塔塔顶物流中的乙炔，使乙烯产品中的乙炔含量满足规程的要求。反应器中乙炔除转化成乙烯外还会伴有副反应而生成不希望的乙烷和绿油，其控制系统示意图如图 13.5 所示。

每个反应器都设置了独立的加氢和入口温度控制系统，CO 是一种反应过程的缓和剂，它可以增加选择性。

第一反应器的控制目标是确保在乙烯产品中的乙炔低于规程要求，第二反应器的控制目标是使乙烯加氢反应最少。第一反应器的扰动是进料流量、乙炔含量的波动。另外，氢的纯度和在甲烷化旁路氢中 CO 的含量。控制中的困难问题是反应过程进行很快而乙炔分析器的响应速度跟不上反应速度。

增加进入反应器的氢含量能减少出口的乙炔，但也会增加乙烯的损失，提高入口温度会减低出口乙炔含量但同时会使绿油量增加。增加进料中 CO 的含量会增加乙烯的选择性但却减低了催化剂的活性，为了恢复活性可以通过增加加入的氢以及提高入口温度来补偿。

为补偿进料流量的波动，在第一、二反应器入口均设置了加入的氢与进料量的比值控制。入口氢/乙炔比控制模块可以减少氢和乙炔组成变化的影响，第二个反应器出口乙炔浓度是用入口温度来加以控制的。在第二反应器还利用反应器入口乙炔含量的变化作为入口温度控制系统的前馈补偿信号来调整入口温度的高低。

局部最优化模块是根据在确保出口乙炔含量满足规程要求的前提下，使乙烯损失最少的目标函数而计算出上述基本控制系统的设定值。反应器系统动力学模型被用来计算操纵变量变化对乙炔和乙烯变化的影响，标准的最优化程序计算出基本控制系统的最优设定点，在运行中催化剂的活性下降被模拟成催化剂有效容积的下降。

13.7. 乙烯装置最优化

以上各节讨论的是各单位的基本控制系统、约束控

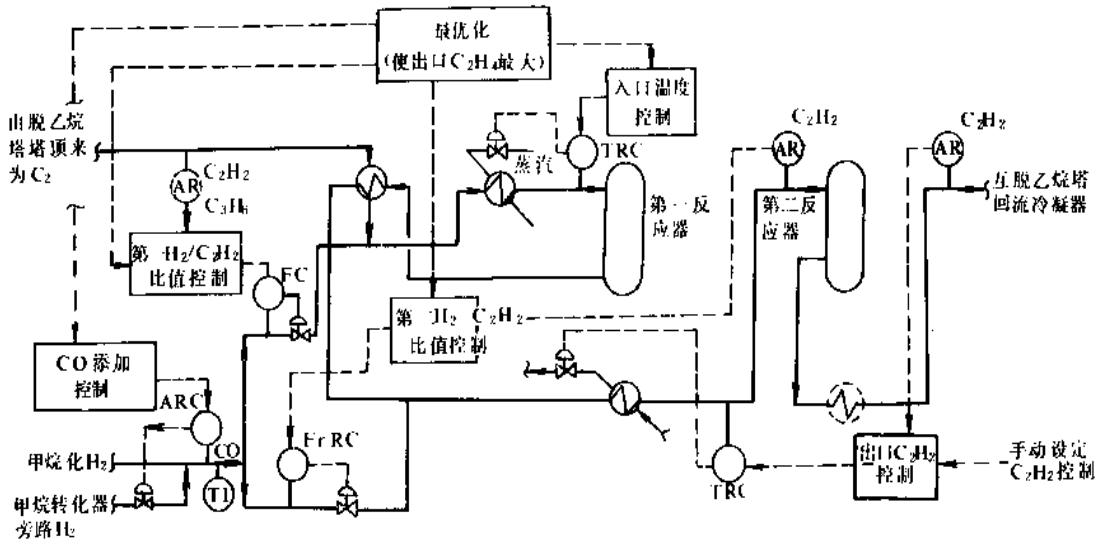


图 13.5　乙炔加氢控制系统示意图

制、局部优化控制这3层结构的控制方案与优化，但由于流程中存在反回物料流（乙烷）及有限的冷冻量分配等这些相关的因素，导致局部最优不等于全局最优，下面来讨论全局优化问题。

上面讨论过的塔的能量最优化、冷冻量分配、乙烯杂质最优化、塔压最优化，这些模块集成在一起，分离系统在任何给定的裂解炉进料和裂解深度状态下已被最优化了，裂解炉进料流量和裂解深度的设定值应该满足整个装置的目标来确定。

乙烯生产装置的控制目标是使总体裕度最大，这个裕度可以取产品总收入与可变运行费用之间的差值来表示。在最佳化算法中两个目标函数可被采用来实现这个目标。第一个目标函数是经济指标，要求在固定乙烯产量的条件下使经济效益最高。第二个目标函数是在装置约束条件下乙烯产量最高。

对于原料的选取可以取目前最不利的原料作为生产中可调节的（浮动的）原料，它的用量由最优化模块确定之。其它原料的处理量被最大限度地利用。因此，装置的独立操纵变量将仅仅是裂解深度。

事实上，这是一个非线性约束的最优化问题，因为对于不同的进料量和裂解深度，同样大小的操纵变量的变化引起过程变化的大小是不同的。为了处理非线性和约束，用一个递归的或局部的线性规划来求解。递归线性规划是一种通过围绕当前工作点解非线性问题的技术。

装置的模型是基于完整的物料平衡，循环乙烷的影响被直接计算而不迭代，用于最优化的经济指标包括增加的燃料和公用工程耗量，产品和原料的价格。9个裂解炉进料负荷和裂解深度的最优分配也在优化全局优化模块中进行。

乙烯生产装置的计算相控制国内相继都引进不少套，国外从事乙烯生产装置计算机优化控制软件研究的软件公司及单位也相当多（不下20家），它们的研究成果都已商品化，由于这些软件均属保密，难以获得更详细的资料。以上介绍的主要是美国Setpoit公司发表的文献结合浙江大学工业控制研究所的研究成果综合写成的。文中提到的有些具体控制系统方案针对具体问题可能有种种不同，但对于一些基本观点与方法无疑代表着90年代计算机控制在工业生产中应用的方向，值得借鉴。“烃加工”杂志从1986年开始每年都发表一批商品化软件的功能简介（“Advance Process Control Haxdbook”）。据Setpoiat公司报道，它们的乙烯工厂计算机控制最优化软件能增加乙烯产量3～10%，减少能耗10～15%，在较高裂解深度条件下延长裂解炉运行周期30%，产生巨大的经济效益。

14. 催化裂化装置的控制

流化催化裂化装置（FCCU）是石油二次加工中最复杂而经济效益最大的工艺装置之一，其效益约占整个炼油厂的30%以上。FCCU的操作状况直接关系到石油炼制过程中轻质油品的收率，从而影响整个炼厂的经济效益。因此，如何通过有效的控制，平稳装置的操作，提高产品的质量，优化操作条件，提高轻油收率，已成为当今世界各国一个重要的研究课题。

尽管FCCU的工艺流程及设备各具特色，但就其基本的组成部分而言，大多可分为反应再生、分馏和吸收稳定3个子系统，其核心部分——反应再生系统与分馏塔如图14.1所示。催化裂化原料油经换热后与回炼油和回炼油浆混合，进入提升管反应器与高温的再生催化剂相混合而进行裂化反应。反应后的待生催化剂经过热蒸汽汽提后送入再生器进行烧焦。经烧焦后获得再生的高温催化剂重新进入提升管反应器参加裂化反应，从而实现了催化剂的反应-再生循环过程。再生烟气进入后部的能量回收系统回收其能量。

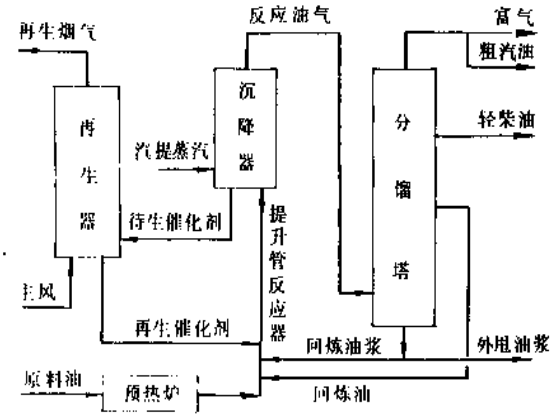


图14.1 催化裂化装置示意流程图

反应油气经分馏塔分离成富气、粗汽油、轻柴油、回炼油及油浆等。富气与粗汽油进入吸收稳定系统分离成干气、液态烃、稳定汽油等。轻柴油作为产品出装置，反应油气中未反应部分作为回炼油返回提升管反应器进行回炼。部分油浆直接作为重油出装置，另一部分直接进入提升管反应器作为渣油回炼。

作为FCCU的核心部分，反应再生系统的操作直接决定着裂解产品的分布与质量，影响着全装置的操作与轻质油收率。该系统的主要控制指标是在平稳操作的前提下优化裂解产品分布。而分馏塔的操作直接关系到反应油气中各产品的分离效果，因此分馏塔的任务是实现反应油气的理想切割，在此前提下提高其热能利用率。

14.1.　FCCU 的常规控制[14.1,14.2]

FCCU 常规控制系统的主要目的是实现装置的平稳操作。经过几十年的改进与完善，FCCU 的常规控制系统已趋向成熟。反应再生系统的常规控制方案如图 14.2 所示，其中提升管出口温度由再生单动滑阀来控制，沉降器催化剂量由待生单动滑阀控制，再生压力由再生烟气滑阀控制，主风流量由主风机入口阀控制，原料预热温度通过调节预热炉的燃料量来控制。再生器通常采用过氧操作，确保生焦与烧焦平衡。除了个别参数以外，图 14.2所示的控制系统已基本能确保装置的平稳运行。

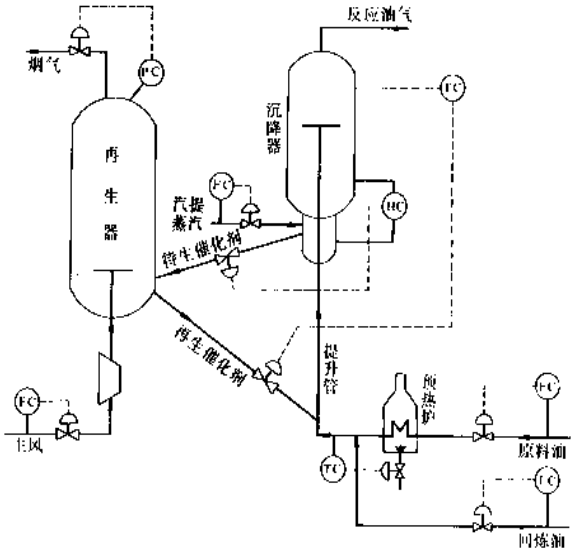


图 14.2　反应再生系统的常规控制系统

分馏塔的常规控制系统如图 14.3 所示，其主要目标是维持分馏塔合理的温度分布以使轻柴油、粗汽油等产品质量波动减少。其中粗汽油质量由塔顶温度间接控制，而塔顶温度通过调节塔顶回流的取热量来控制；轻柴油质量由轻柴油馏出板温度间接控制，轻柴油馏出板温度由一中段回流的取热量来控制，分馏塔下部温度由二中段回流的取热量来控制，分馏塔底温度由循环油浆的取热量来控制。而分馏塔底液位由油浆的排放量来控制，分馏塔顶压力通过调节压缩机的转速来控制。对于某些油浆全回炼装置或油浆排放量基本不变的装置，塔底液位由循环油浆取热量控制，而塔底温度在一定的允许范围内浮动。采用图 14.3 所示的控制系统，除了塔底温度、回炼油罐液位等个别参数以外，已基本能确保操作的平稳。

14.2.　FCCU 的高级控制[14.3]

为了进一步提高 FCCU 的适应性与轻质油收率进而

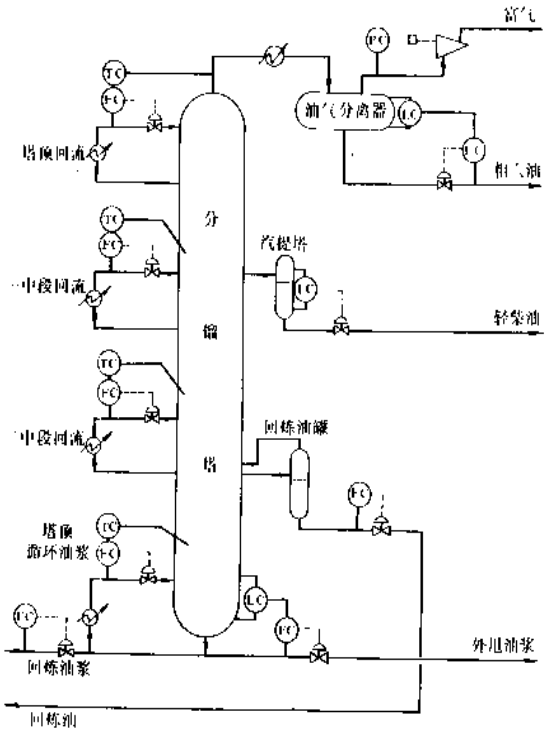


图 14.3　分馏塔的常规控制系统

提高装置的经济效益，国内外许多科技工作者进行了大量的工作。

在国内，黑龙江应用数学研究所与大庆炼油厂、胜利炼油厂等单位合作开发了催化裂化操作优化控制系统，在工业现场获得了实施[8]。该系统建立了包括几十个变量的 5 集总动力学模型，以实现对各产品收率的预报，同时，提出了一种自学习经验调优方法。石油大学以兰炼同轴式催化裂化装置为研究对象，首次开发了反应再生系统的动态模型，提出了一个基于反应热估计的预测控制系统，并在实际工业装置上实现了在线闭环运行[14.4]。洛阳石化工程公司和华东化工学院，在 Weekman 所指出的 10 集总动力学模型[14.5]的基础上，联合开发了催化裂化 11 集总动力学模型[14.6]，并利用模拟软件离线计算来确定最佳操作条件[14.7]。石油化工科学研究院等单位联合开发了一个既适用于馏分油催化裂化又适用于在特定条件下掺炼渣油催化裂化的 BDL 数学模型[14.8]，同时实现了反应温度的离线操作指导、系统平衡催化剂活性预测和产品性质的预估[14.9]。此外，浙江大学与上海炼油厂合作开发了催化裂化装置递阶计算机实时优化专家控制系统[14.10~14.12]，如图 14.4 所示。该系统运用大系统分散控制理论与方法、人工智能与专家系统、模糊集理论和模式识别等近代技术，成功地实现了在平稳操作约束下的裂解产品分布实时优化控制。

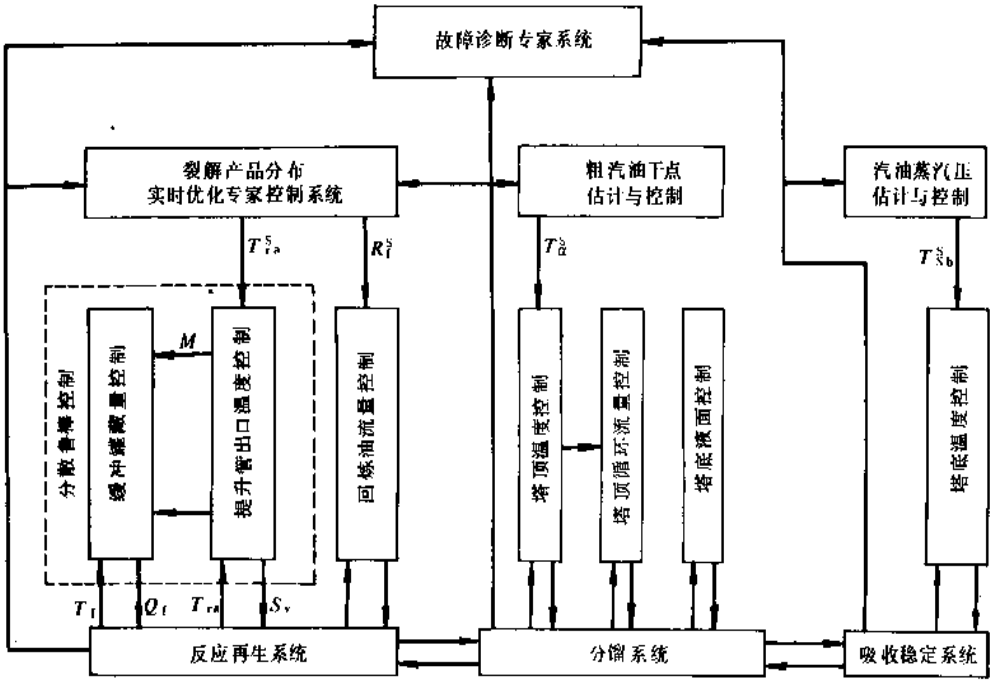


图 14.4 FCCU 递阶计算机优化控制系统

T_f—炉出口温度；T_{rs}—反应温度设定值；S_v—再生滑阀开度；T_{sa}^s—分馏塔顶温度设定；
Q_f—进炉燃料流量；T_{rs}—反应温度；M—逻辑耦合信号；T_{sb}—稳定塔底温度设定

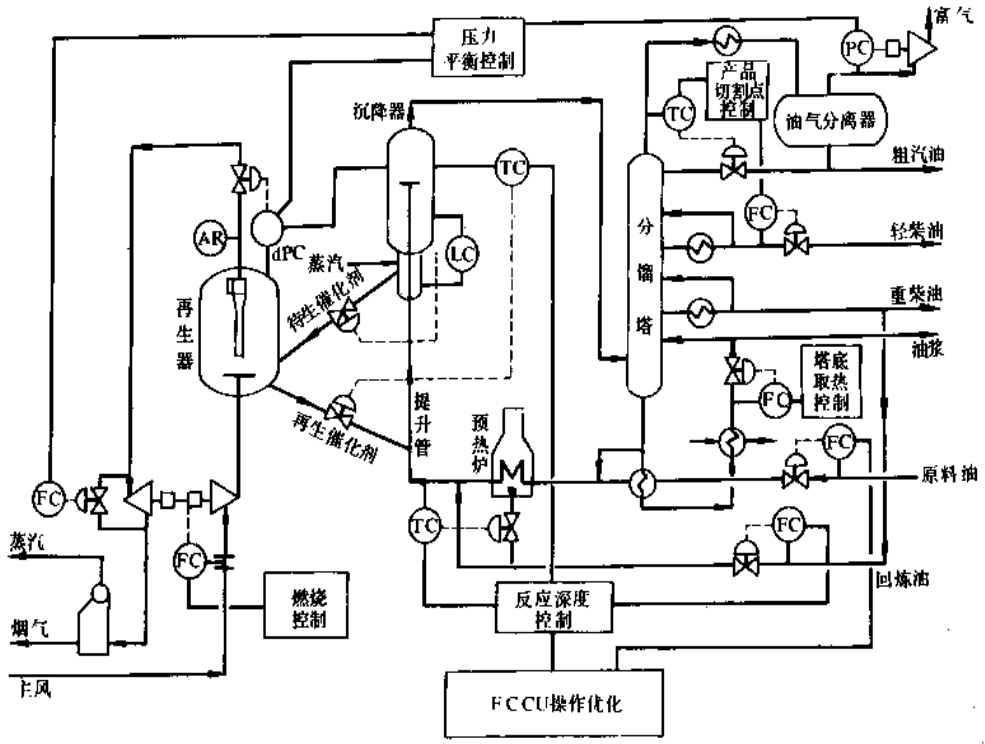


图 14.5 FCCU 高级控制系统

世界上许多软件公司，如美国 Profimatics 公司、Setpoint 公司、KBC 过程自动化公司等，都推出了 FCCU 的优化控制系统[14.13~14.16]。这里以 Setpoint 公司为例说明。其总体结构如图 14.5 所示。其中两器压力平衡控制系统采用约束控制技术以调整全装置的压力操作，实现最佳压力分配。再生器燃烧控制系统为稳定的反应器/再生器操作提供热量与物料平衡控制，该系统基于烟气组成和装置约束条件，通过调节主风量（由主风机的转速控制）、裂解深度或者处理量以控制生焦与烧焦平衡，并确保再生器操作在允许的范围内。该系统采用了 IDCOM 多变量预测控制技术，已获得成功的应用。FCCU 操作优化系统以最大经济效益为目标，以处理量与反应深度为优化手段，充分考虑各个设备的操作极限，实现全装置的优化。而反应深度控制系统通过调节提升管出口温度、原料预热温度与回炼油流量以接近反应深度的最优设定值。

分馏塔裂解产品切割点控制系统用于控制轻柴油、粗汽油的质量，并使价值最大的物流产量最大以提高全装置的经济效益。而塔底的取热控制系统用于平稳分馏塔的操作，使塔底温度与塔底液位在允许的操作范围内，并尽可能提高热能的利用率，增加塔底的取热量。各控制系统不同程度地采用了预热控制、约束控制与非线性控制等先进技术，为国内催化裂化装置高级优化控制系统的研究提供了今后的发展方向。

参考文献

[1.1] 俞安然，《化学反应器的自动调节》，化学工业出版社，北京，1985 年。

[1.2] 蒋慰孙、俞金寿，《过程控制系统》，烃加工出版社，北京，1988 年。

[1.3] 李绍芬，《反应工程》，化学工业出版社，北京，1990 年。

[1.4] 俞安然，“低阶系统实用最短时间控制公式”，炼油化工自动化，(4)，(1988)。

[1.5] 黄道、侍洪波、蒋慰孙，“合成氨二级计算机优化控制”，化工自动化及仪表，(3)，(1991)。

[1.6] 《工业自动化与微机应用专辑》，华东化工学院学报，(增刊)，(1986)。

[1.7] Moogendoorn, K., Shaw, R., “Control of Polymerization Processes, IFAC PRP 4 Automation”, Ghent, Belgium, 1980.

[1.8] Singh Madan G., “Decentralised Control”, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1981.

[2.1] 龚剑平，《精馏塔的自动调节》，化学工业出版社，北京，1984 年。

[2.2] Shinskey, F. G., “Distillation Control”, 2nd ed., McGraw-Hill, 1984.

[2.3] Rademake, O., Rijnsdop, J. E., Maareleveld, A., “Dynamics and Control of Continuous Distillation Units”, Elsever, 1975.

[2.4] Ryskamp, C. J., *Hydrocarbon Processing*, **59**, 6, 51(1980).

[2.5] Takamatsu, T., Hashimoto, I., Hashimoto, Y., *Pros. of IFAC 9th Triennial world Congress*, 1685(1984).

[2.6] Skogested, S., Morari, M., *AIChE J.*, **33**(10), 1620 (1987).

[2.7] Haggblom, K. E., Waller, K. V., *AIChE J.*, **34**(10), 1634 (1988).

[2.8] Yang, D. R., Seborg, D. E., Mellichamp, D. A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**(9), 2159(1991).

[2.9] Buckley, P. S., Luyben, W. L., Shunta, J. P., “Design of Distillation Column Control Systems”, ISA: Research Triangle Park, NC, 1985.

[2.10] 《化学工程手册》编辑委员会，《化学工程手册》，第 25 篇，化学工业出版社，北京，1982 年。

[2.11] Joseph, B., Brosilow, C. B., Howell, J. C., Kerr, W. R. D., *Hydrocarbon Processing*, **55**(3), 127(1976).

[2.12] Mejdell, T., Skogested, S., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**(12), 2555(1991).

[2.13] Arkum, Y., Manouslouthakis, B., Palazoglu, A., *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, **23**(1), 93(1984).

[2.14] Takamatsu, T., Hashimoto, I., Hashimoto, Y. *Int. Chem. Eng.*, **27**(4), 669(1987).

[2.15] Gomatam, R. A., Deshpande, P. B., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**(2), 347(1987).

[2.16] Levien, K. L., Morari, M., *AIChE J.*, **33**(1), 88(1987).

[2.17] 王纲、柴天佑，《中国自动化学会第三届过程控制科学报告会论文集·工业过程模型化及控制》，111 页，清华大学出版社，北京，1989 年。

[2.18] Tzounas, V. K., Luyben, W. L., Georakis, C., Ungar, L. H., *Ind. Eng, Chem. Res.*, **29**(3), 382(1990).

[2.19] Matin-Sanchez, J. M., Shah, S. L., *Automatica*, **20**(5), 607 (1984).

[2.20] Stewart, W. B. Jr., *Oil and Gas J.*, **86**(13), 40(1988).

[2.21] McAvoy, T. J., Wang, Y. H., *ISA Trans.*, **25** (1), 5 (1986).

[2.22] 千松汉主编，《引进的乙烯生产技术》，中册，石油化工编辑部，1990 年。

[2.23] Ding, S. S., Luyben, W. L., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**(7), 1240(1990).

[2.24] 曾文华、高衿畅、周春晖，《中国自动化学会第二届过程控制科学报告会论文集·工业过程模型化及控制》，41 页，华东化工学院出版社，上海，1988 年。

[2.25] 龚剑平，炼油化工自动化，(2)，34(1982)。

[2.26] 刘鸿强、杜仰光、邵惠鹤、蒋慰孙，《中国自动化学会首届过程控制科学报告会论文集·工业过程模型化及控制》，405 页，浙江大学出版社，杭州，1987 年。

[2.27] “Advanced Process Control Handbook V”, *Hydrocarbon Processing*, **69**(9), 51(1990).

[3.1] 俞金寿，《传热设备的自动调节》，化学工业出版社，北

京，1981年。
[3.2] 蒋慰孙、俞金寿，《过程控制工程》，烃加工出版社，北京，1988年。
[3.3] 俞金寿，《新型控制系统》，化学工业出版社，北京，1990年。
[3.4] 陆德民，《石油化工自动控制设计手册》，化学工业出版社，北京，1988年。
[3.5] 张蕴端，《化工自动化及仪表》，华东化工学院出版社，上海，1990年。
[4.1] 石油化工自控设计手册编写组，《石油化工自动控制设计手册》，石油化学工业出版社，北京，1978年。
[4.2] 美国仪表学会著，李斯特等译，《离心式压缩机的操作与控制》，化学工业出版社，北京，1980年。
[4.3] 《离心泵设计基础》，机械工业出版社，北京，1974年。
[4.4] 徐炳华等编，《流体输送设备的自动调节》，化学工业出版社，北京，1982年。
[4.5] 徐炳华，"离心式压缩机控制系统的进展"，炼油化工自动化，(4)，(1990)。
[4.6] F.G.欣斯基著，谢雪峰等译，《节能与控制》，机械工业出版社，北京，1987年。
[4.7] M.R.斯克罗科夫主编，赵觉声等译，《工业过程的小型微型计算机控制——系统和应用手册》，化学工业出版社，北京，1987年。
[4.8] 柯熙政，"故障诊断型防喘振装置方案探讨"，流体工程，(5)，(1988)。
[4.9] Liptak, G., "Instrument Engineers' Handbook", vol. II, New York, London, 1984.
[4.10] Holloway, M., "Instrument & Control Systems", vol. 4, 1976.
[4.11] Hudachek, R. J., Dodd, U. R., "Synthesis-Gas Compressor Failure", *Oil and Gas Journal*, **69**, (1971).
[4.12] White, M. H., "Surge Control for Centrifugal Compressor", *Chemical Engineering*, **79**, (1972).
[4.13] Warnock, John D., "Are Your Compressor Waste The Energy?" *Instrument And Control systems*, **3**, (1977).
[5.1] 张震智等，《小型氮肥厂水处理》，第一版，化学工业出版社，北京，1986年。
[5.2] 赵连生等译，《水污染的自动分析》，第一版，中国建筑工业出版社，北京，1982年。
[5.3] 徐炳华等，《赴西德、瑞士污水处理装置联合设计及考察报告》。
[5.4] 余必敏编，《工业废水处理与利用》，第一版，科学出版社，北京，1979年。
[5.5] 王兆熊等编著，《化工环境保护和三废治理技术》，第一版，化学工业出版社，北京，1984年。
[5.6] 李锡川编，《工业污染源控制》，第一版，化学工业出版社，北京，1987年。
[5.7] 张宗城、顾士龙，"污泥厌氧消化过程的控制"，环境科学，**9**(5)，(1988)。
[5.8] Ralph L. Moore, "Automatic control of pH", in Paul N. Cheremisinoff, Harlam J. Perlis(eds), "Analytical Measurements and Instrumentation for Process and Pollution Control", Ann Arbor Science Publishers, Inc., Michigan, 1981.
[5.9] Paul H. Woodruff, "Dissolved Oxygen Control for the Activated-Sludge Process", in Andrews., J. F., Briggs, R., Jenkius, S. H. (eds), "Progress in Water Technology. vol. 6. Instrumentation Coutrol and Automation for Waste-Water Treatment Systems", 1st ed., Pergamon Press, Oxford. New York. Toronto. Sydney, 1974.
[5.10] F. Greg Shinskey, "pH Control Problems", the Foxboro Company, 1978.
[5.11] "Industrial Environmental Control Systems", the Foxboro Company, 1976.
[5.12] Eckenfelder, W. W., Jr., Adams, C. E., "Process Control For Biological Treatment of Organic Industrial Waste Waters" in Andrews., J. F., Briggs, R., Jenkius, S. H. (eds), "Progress in Water Technology. vol. 6. Instrumentation Coutrol and Automation for Waste Water Treatment Systems", 1st ed., Pergamon Press, Oxford. New York. Toronto. Sydney, 1974.
[5.13] Liptak, G., "Instrament Engineers' Handbook", vol. II, New York, London, 1984.
[5.14] "下水道の計装"，北辰電機，Cat. No. 082.
[5.15] 李天璟、高延耀、赵俊英，"联邦德国三大化工公司的废水生物处理"，化工环保，**8**(6)，(1988)。
[5.16] N. L. NEMEROW 著，张中和译，《工业废水处理概论》，中国建筑工业出版社，北京，1976年。
[6.1] 李之光、范柏樟，《工业锅炉手册》，天津科学技术出版社，天津，1988年。
[6.2] 孙优贤、孙红，《锅炉设备的自动调节》，化学工业出版社，北京，1982年。
[6.3] 王骥程等，《化工过程控制工程》，化学工业出版社，北京。
[6.4] 张玉铎、王满稼，《热工自动控制系统》，水力电力出版社，北京，1984年。
[6.5] 张兆明、夏桂娟，《工业锅炉自动控制》，中国建筑工业出版社，北京，1987年。
[6.6] 步子祥等，"工业燃煤锅炉燃烧自动化"，自动化学报，(6)，(1980)。
[6.7] 林伟、刘伯明等，《分布参数控制系统》，国防工业出版社，北京，1981年。
[7.1] 何用梅，《现代连续加热炉》，冶金工业出版社，北京，1981年。
[7.2] 蔡乔方，《加热炉》，冶金工业出版社，北京，1983年。
[7.3] 杨永耀，《工业过程递阶智能控制及应用》，浙江大学博士学位论文，1987年。
[7.4] 杨永耀、吕勇哉，"钢坯加热炉计算机控制动态数模型的开发"，自动化学报，**13**(4)。
[7.5] 杨永耀、梁军，"加热炉多模式控制"，冶金自动化，**15**

(5)。
[7.6] 张绪仙,"加热炉的燃烧控制系统",冶金自动化,4(6)。
[7.7] 曾捷,"连续式加热炉废气残氧控制",《第二届全国工业锅窑自动控制学术会议论文集》,1990年。
[8.1] 刘进之等,"机立窑水泥厂生产过程微机控制现状剖析",《1991年硅酸盐自动化学术年会论文集》,1~3页,1991年。
[8.2] 权太范等,"模糊控制技术在过程中的应用现状及其前景",控制与决策,(1),59~62(1988)。
[8.3] 高云深、张建国,"微机对水泥机械立窑煅烧过程的自动控制",山东建材学院学报,1(3),1~6(1987)。
[8.4] 高玉琦等,"水泥回转窑的计算机控制",《中国自动化学会1988年学术年会论文集》,416~419页。
[8.5] 徐春,"模糊逻辑控制在水泥机立窑煅烧过程中应用",浙江大学硕士学位论文,1991年。
[8.6] 《立窑水泥技术》,50~67页,浙江省水泥协会编印。
[8.7] "国外立窑发展概况",水泥技术,(2),42(1986)。
[8.8] 《水泥工业进展》,中国建材工业出版社,北京。
[9.1] Les Kane (ed.), "1986 Advanced Process Control Handbook I", *Hydrocarbon Processing*, 65(6), 74(1986).
[9.2] Les Kane(ed.), "1987 Advanced Processing Control Handbook II", *Hydrocarbon Processing*, 66(3), 57(1987).
[9.3] Rinne, R. et al., "Experience with Distillation Unit Computer Control", *Hydrocarbon Processing*, 61(3), 141~148(1982).
[9.4] 应素霞,"常压塔过汽化率计算和控制",石油炼油,(12),1(1981)。
[9.5] 兰炼自动化所数值组,"常压静态模型的建立与控制方法",化工自动化及仪表,7(5),31(1981)。
[9.6] 龚建平,"大型原油蒸馏装置全局最优控制与决策的研究",浙江大学博士学位论文,1988年。
[9.7] 赵宏、龚建平,"系统辨识在常压塔航煤质量控制中的应用",信息与控制,17(6),13(1988)。
[9.8] Hariu, O. H., Sage, R. C., "Crude Split Figured by Computer", *Hydrocarbon Processing*, 48(4), 143(1969).
[9.9] 龚建平、高衿畅、周春晖,"动态递阶控制在原油蒸馏塔中的应用",《中国自动化学会1988年学术年会论文集》。
[9.10] 龚建平、俞蒙槐、胡上序,"连续生产企业信息系统组织",信息系统工程,(2),7(1990)。
[9.11] 杨名滨等整理,《与法国ELF石油公司座谈技术交流总结——炼厂自动化》,石油部规划总院,1982年(内部资料)。
[9.12] Watkins, R. N., "Petroleum Refinery Distillation", Gulf Publishing Co., 1973.
[9.13] 华东石油学院,《石油炼制工程》,上册,石油工业出版社,北京,1979年。
[9.14] 《常压塔计算机集成优化系统科学技术鉴定书》,中国石化总公司发展部,1990年。
[10.1] Guy A. Dumont, "Application of Advanced Control Methods in the Pulp and Paper Industry ——a Survey", *Automatica*, 22(2), 143~153(1986).
[10.2] 松本吉弘编,李兴烈等译,《计算机控制系统》,冶金工业出版社,北京,1985年。
[10.3] 孙优贤、王庆国、应依群、李平,"造纸机数学模型的开发",信息与控制,(4),(1989)。
[10.4] 李平、孙优贤、应依群、周春晖,"长网造纸机数学模型的开发",中国造纸,10(2),31~36(1991)。
[10.5] 王庆国,"造纸过程建模与控制",浙江大学硕士论文,1982年。
[10.6] 夏启军、孙优贤、周春晖、应依群,"造纸机烘干部等效烘缸模型及成纸水分计算机控制",《中国自动化学会1988年学术年会论文集》,第二集,pp. 372~375,1988.
[10.7] 韩志刚、汤兵勇、石礎,"纸张定量水分控制系统的数学模型和参数辨识方法",自动化学报,13(4),281~285(1987)。
[10.8] 王慧,"造纸过程控制通用算法的开发研究及应用",浙江大学硕士论文,1988年。
[10.9] Lebeau, B. et al., "Nonmteracting Multiuariable Paper Machine Headbox Control; Some Comparisons with Classical loops, Instrumantation and Automation in the Paper, Rubber, Plastics and Polymerisation Industries", Proc. of the 4th IFAC Cong., June, 1980.
[10.10] 李平,"现代控制理论在造纸过程微机控制系统中的应用",浙江大学硕士论文,1984年。
[10.11] 熊菊秀,"大纯滞后多变量耦合系统的控制算法研究及应用",浙江大学硕士论文,1987年。
[10.12] 夏启军,"状态估计器和解耦控制器研究及在造纸过程中的应用",浙江大学硕士论文,1987年。
[10.13] 祝和云、阮学斌、孙红、周春晖,"箱版纸机生产过程的自校正控制",《中国自动化学会第二届过程控制科学报告会论文集》,1988年10月。
[10.14] 王慧、钱积新、李平、孙优贤、周春晖,"造纸机定量水分计算机控制的建模与控制",中国造纸,10(5)22~27(1991)。
[10.15] 王庆国、孙优贤、周春晖,"多变量PID控制器参数优化设计",信息与控制,13(6),(1984).
[10.16] 夏启军等,"超薄型电容器纸定量水分计算机控制",中国造纸,(3),(1989)。
[10.17] 王慧、钱积新、周春晖,"模糊控制器在造纸生产过程中的应用",《中国自动化学会首届过程控制科学报告会论文集》,1987年10月。
[10.18] Cegrell, T., Hedqvist, T., "Successful Adaptiue Control of Paper Machine", *Automatic*, 11, 53~59(1975).
[10.19] 缪尔康、袁著祉、肖功伟,"造纸机不同时滞多变量自校正控制",《中国自动化学会1988年学术年会论文集》第二集,430~436页,1988年5月。

[10.20] 吴宏鑫执笔，"自适应控制技术的应用和发展"，控制理论与应用，9(2)(1992)。

[10.21] 李平，"精确-模糊集成控制策略的研究及工程应用"，浙江大学博士论文，1987年。

[10.22] Xu, W., Qian, J. X., Sun, Y. X., "Model Algrithmic Control and Its Application to a Paper-making Process", Proc. of the 4th World Congress of Chemical Engineering, Karlsruhe, Germary, June, 1991.

[10.23] Åström, K. J., "Introduction to Stochastic Control Theory", Academic Press, 1970.

[10.24] 钱积新、王慧、黄承祉、孙红，"造纸生产过程自动化中的计算机与仪表配置"，《第一届中国机电一体化学术会议论文集》，上册，281～288页，1988年5月。

[10.25] 李平、夏启军、王慧、祝和云，"造纸生产过程微机控制系统的软件设计"，《第一届中国机电一体化学术会议论文集》，上册，289～296页1988年5月。

[11.1] В. И. 卢加却夫、В. П. 巴巴林著，福建省晋江地区科技情报研究所译，《罐头杀菌学与连续杀菌设备》，1981年。

[11.2] 松田典彦，"食品プロセス工学計算法"，食品工業，25(2)，(1982).

[11.3] 林金泉编著，《罐头制造与检验法》，台南市复文书局，1984年。

[11.4] 赵鹏程、许洪光、王骥程等，"SGK——罐头杀菌釜微机实时控制系统"，信息与控制，(5)，60～62(1986)。

[11.5] 李桂樵、赵鹏程、钟乃言，"微机在罐头食品杀菌工艺条件计算中的应用"，轻工自动化与仪表，(1)，42～51(1986)。

[12.1] 吕勇哉著，《前馈调节》，第一版，化学工业出版社，北京，1980年。

[12.2] 蒋慰孙、俞金寿编著，《过程控制工程》，第一版，烃加工出版社，北京，1988年。

[12.3] 黄道，"合成氨厂计算机控制系统"，现代化工，10(3)，(1991).

[12.4] 黄道等，"合成氨厂实时操作优化控制"，华东化工学院学报，17(3)，(1991)。

[12.5] Patnaik, L. M. et al., "State Space Formalation of Ammonia Reaction Dynamics", *Computer & Chemical Engineering*, 4, (1980).

[12.6] 张成芳，《合成氨工艺与节能》，第一版，华东化工学院出版社，上海，1988年。

[12.7] 上海化工研究院情报室，《合成氨生产的计算机控制译文集》，上海科学技术情报研究室，上海，1974年。

[12.8] 吕勇哉著，《化工过程模型化及计算机控制》，第一版，化学工业出版社，北京，1986年。

[12.9] 徐炳华编，《流体输送设备的自动调节》，第一版，化学工业出版社，北京，1982年。

[12.10] 纺织工业部设计院二室自控组编译，《分散型综合控制系统》，第一版，纺织工业出版社，北京，1982年。

[13.1] 《轻柴油裂解年产卅万吨乙烯技术资料·第一册·综合资料》，化学工业出版社，北京，1979年。

[13.2] Lator, P. R., "Online Computer Optimization 1: What It Is and Where To Do It", HP, 1979.

[13.3] Lator, P. R., "Online Computer Optimization 2: Benefits and Implementation", HP, 1979.

[13.4] Darby, M. L., White, D. C., "Online Optimization of Complex Process Units", CEP., 1988.

[13.5] Nasi, M., White, D. C., Darby, M. L. et al., "Experience with Ethylene Plant Computer Control", HP, 1983.

[13.6] Sourander, M. L., "Control and Optimization of Olefin-Cracking Heaters", HP, 1984.

[13.7] Nasi, M., White, D. C., "Advance Control of Acetylene Hydrogenation Reactors", HP, June, 1985.

[13.8] William B. Stewart, "Advance Computer Control Aids Ethylene/Ethane Splitter Column Operation", *Oil Gas*, (Mar), (1988).

[13.9] Asgari, M., Yang, C. H. et al., "Computerization of a Modern Ethylene Plant", CEP, Nov., 1983.

[13.10] "Advance Process Control Handbook V", HP, Sep., 1990.

[14.1] Lee, W., Weekman, V. W., Jr., "Advanced Control Practice in the Chemical Process Industry: a View from Industry", *AIChE J.*, 22(1), 27～38(1976).

[14.2] Bromley, J. A., Ward, T. J., "Fluidized Catalytic Cracker Control: a Structural Aralysis Approach", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 20(1), 74～81(1981).

[14.3] 《胜利炼油厂催化裂化微机操作优化及生产管理系统鉴定报告》，1986年。

[14.4] 《兰州炼油化工总厂催化裂化计算机控制系统鉴定报告》，1989年。

[14.5] Jacob, S. M., Gross, B., Voltz, S. E., Weekman, V. W. Jr., "a Lumping and Reaction Scheme for Catalytic Cracking", *AIChE J.*, 22(4), 701～713(1976).

[14.6] 沙颖逊、翁惠新等，"催化裂化集总动力学模型的研究"，石油学报(石油加工)，(1985)。

[14.7] 康飚等，"催化裂化反应动力学模型的应用"，石油炼制，(1989)。

[14.8] 李松年等，"催化裂化掺炼渣油的数学模型与操作优化"，石油炼制，(1988)。

[14.9] 崔平、应素霞，"催化裂化装置优化控制模型的开发及应用"，石油炼制，(1989)。

[14.10] 浙江大学、上海炼油厂，"催化裂化装置计算机应用的研究——研究、开发、工业应用技术报告"，1989年。

[14.11] 戴连奎、吕勇哉，"催化裂化反应再生系统的分散鲁棒控制"，信息与控制，17(1)，5～10(1988)。

[14.12] "Computer Control of a Reacter-Regenuerator System in FCCU —— a Case Study", Proceedings of IFAC to the World Congress, Munich, 1988.

[14.13] Brice, J. C. , Krikorian, K. V. , "Improve FCC Profitability With Better Control", *Hydrocarbon Processing*, (May), 83～87(1983).

[14.14] Mcpherson, M. , "Experience with FCCU Computer Control", National Petroleum Refiners Association Computer Conference, New Orleans , La. , 1985.

[14.15] Rhemann, H. et al. , "Online FCCU Advanced Control and Optimization", *Hydrocerbon Processing*, (June), 64～71 (1989).

[14.16] "FCCU Advanced Control", *Hydrocerbon Processing*, (Februray), 70～74(1986).

huagong jichu shuju

化工基础数据　Property Data of Chemical Substances

马沛生　天津大学
金彰礼　北京化工学院

1.　概论 …… 174
1.1.　定义及用途 …… 174
1.2.　有关化工数据的主要内容 …… 175
1.3.　各类主要化工数据概况 …… 175
2.　测定方法 …… 176
2.1.　概述 …… 176
2.2.　蒸汽压与沸点测定 …… 177
2.2.1.　动力学方法（测沸点） …… 177
2.2.2.　静力学方法 …… 177
2.3.　*PVT* 及临界常数的测定 …… 177
2.4.　汽液相平衡测定 …… 178
2.5.　量热测定 …… 179
2.5.1.　比热容测定 …… 179
2.5.2.　相变热的测定 …… 180
2.5.3.　混合热的测定 …… 180
2.5.4.　燃烧热的测定 …… 181
2.6.　传递性质测定 …… 181
2.6.1.　粘度的测定 …… 181
2.6.2.　导热系数的测定 …… 181
2.6.3.　扩散系数的测定 …… 182
2.6.4.　表面张力的测定 …… 182
3.　数据的收集、整理和评价 …… 183
3.1.　概述 …… 183
3.2.　数据的收集 …… 183
3.3.　数据的评估 …… 184
3.4.　数据机构 …… 185
4.　数据手册 …… 185
4.1.　数据手册的分类 …… 185
4.2.　主要综合性化学化工手册介绍 …… 186
4.3.　各项物性的查找 …… 187
5.　化工数据回归分析 …… 189
5.1.　概述 …… 189
5.2.　回归方法简述 …… 189
5.2.1.　一元线性回归分析法 …… 189
5.2.2.　一元非线性回归分析法 …… 189
5.3.　多元线性回归分析法 …… 190
5.4.　非线性代数模型 …… 190
6.　化工物性的估算 …… 190
6.1.　概述 …… 190
6.2.　对应状态法 …… 192
6.2.1.　两参数法 …… 192
6.2.2.　三参数法 …… 192
6.2.3.　使用沸点参数的对应状态法 …… 193
6.2.4.　使用极性参数的对应状态法 …… 193
6.2.5.　使用量子参数（第五参数）的对应状态法 …… 198
6.2.6.　对应状态法与状态方程法 …… 199
6.3.　基团贡献法 …… 199
6.3.1.　概述 …… 199
6.3.2.　发展和分类 …… 199
6.3.3.　用于单温度点的基团贡献法 …… 200
6.3.4.　与温度关联式相结合的基团贡献法 …… 200
6.3.5.　用于传递性质的基团贡献法 …… 207
6.3.6.　基团贡献法用于相平衡 …… 207
6.4.　参考物质法 …… 209
6.5.　混合物物性的估算 …… 209
6.5.1.　对应状态法用于估算混合物物性 …… 209
6.5.2.　从纯物质物性计算混合物物性 …… 209
6.6.　物性的半理论（微观）估算 …… 210
参考文献 …… 210

物性符号表

B	第二维里系数，$cm^3 \cdot mol^{-1}$
B_r	对比第二维里系数
C_p	真实流体定压热容，$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
C_{pg}	气体定压热容，$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
C^0_{pg}	理想气体定压，热容 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
C_{pl}	液体定压热容，$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
C_{ps}	固体定压热容，$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
C_{vl}	液体定容热容，$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
d^{20}	20℃液体或固体密度，$g \cdot cm^{-3}$
d^{25}	25℃液体或固体密度，$g \cdot cm^{-3}$
d_4^{20}	20℃液体或固体相对密度
d_4^{25}	25℃液体或固体相对密度
d_c	临界密度，$g \cdot cm^{-3}$
d_g	气体密度，$g \cdot cm^{-3}$
d_l	液体密度，$g \cdot cm^{-3}$
d_{lb}	沸点下液体密度，$g \cdot cm^{-3}$
d_{lr}	液体对比密度
d_r	对比密度
d_{sl}	饱和液体密度，$g \cdot cm^{-3}$
D_g	气体扩散系数，$cm^2 \cdot s^{-1}$
D_l	液体扩散系数，$cm^2 \cdot s^{-1}$
G^E	超额自由能，$kJ \cdot mol^{-1}$或$J \cdot mol^{-1}$
H^0	理想气体焓，$J \cdot mol^{-1}$
H	真实流体焓，$J \cdot mol^{-1}$
H^E	超额焓，$J \cdot mol^{-1}$
p	压力，MPa
p_c	临界压力，MPa 或 kPa
p_{cM}	混合物虚拟临界压力，MPa 或 kPa
p_r	对比压力
p_v	蒸气压，MPa 或 kPa
p_{vr}	对比蒸气压
S	真实流体熵，$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
S^E	超额熵，$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
S^0	理想气体熵，$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
S^0_{298}	标准态熵，$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
S^0_g	标准态气体熵，$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
T	温度，K
T_b	沸点，K
T_{br}	对比沸点
T_c	临界温度，K
T_{cM}	混合物虚拟临界温度，K
T_f	凝固点，K
T_m	熔点，K
T_r	对比温度
T_{tr}	三相点，K
V	摩尔体积，$cm^3 \cdot mol^{-1}$
V_c	临界体积，$cm^3 \cdot mol^{-1}$
V_{cM}	混合物虚拟临界体积，$cm^3 \cdot mol^{-1}$
V^E	超额体积，$cm^3 \cdot mol^{-1}$
V_{lb}	沸点下液体体积，$cm^3 \cdot mol^{-1}$
V_r	对比体积
V_{sl}	饱和液体体积，$cm^3 \cdot mol^{-1}$
Z	压缩因子
Z_c	临界压缩因子
Z_{cM}	混合物虚拟临界压缩因子
Z_g	气体压缩因子
Z_l	液体压缩因子
$\Delta_c H^0$	标准燃烧焓，$kJ \cdot mol^{-1}$或$J \cdot mol^{-1}$
$\Delta_f G^0$	标准生成自由能，$kJ \cdot mol^{-1}$或$J \cdot mol^{-1}$
$\Delta_f H^0$	标准生成焓，$kJ \cdot mol^{-1}$或$J \cdot mol^{-1}$
$\Delta_m H$	熔化焓，$kJ \cdot mol^{-1}$或$J \cdot mol^{-1}$
$\Delta_s H$	升华焓，$kJ \cdot mol^{-1}$或$J \cdot mol^{-1}$
$\Delta_v H$	蒸发焓，$kJ \cdot mol^{-1}$或$J \cdot mol^{-1}$
$\Delta_v H_b$	沸点下蒸发焓，$kJ \cdot mol^{-1}$或$J \cdot mol^{-1}$
$\Delta_v S$	蒸发熵，$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
$\Delta_v S_b$	沸点下蒸发熵，$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
$\Delta_v Z$	气液压缩因子差
ω	偏心因子
ω_M	混合物虚拟偏心因子
ϕ	逸度系数
μ	偶极矩
σ	表面张力，$mN \cdot m^{-1}$
σ	Lennard-Jones 12-6 参数，Å
σ_b	沸点下表面张力，$mN \cdot m^{-1}$
ε/k	Lennard-Jones 12-6 参数，K
η_g	气体粘度，$N \cdot s \cdot m^{-2}$
η_{gp}	加压下气体粘度，$N \cdot s \cdot m^{-2}$
η_l	液体粘度，$N \cdot s \cdot m^{-2}$
λ_g	气体导热系数，$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
λ_l	液体导热系数，$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$

1. 概 论

1.1. 定义及用途

对化工数据有广义和狭义两种理解。广义的是指与化工生产有关的各种数据，包括热力学数据、微观数据、传递性质数据、与安全有关的数据、反应速度数据等。狭义的理解所包括的范围要小些，它不包括反应速度数据，一般也不包括毒性、闪点、爆炸范围等与安全有关的数据。化工基础数据只包括热力学数据、微观数据、传递性质数据，因此它是化工数据的一部分，也可理解为一种别称。化工数据中的绝大部分是各种纯物质或混合物

的物理或化学性质，因此也有人称之为物化性质，甚至简称为物性。

化工数据应用于每一个化学工程计算，因而在化工设计、生产、科研工作中必不可少。例如，可靠的沸点、蒸气压、汽液平衡数据是精馏、冷凝、蒸发、闪蒸计算或设计的依据。在过程模拟计算中所化的机时的绝大部分是有关化工数据的计算，其估算方法的可靠性在很大程度上决定了过程模拟计算的成败。

1.2. 有关化工数据的主要内容

(1) 定义　为了准确地理解和使用各项化工数据，首先应掌握它们的定义，这对于一般的使用者是不困难的。

(2) 测定方法　一般使用者不需要了解测定的细节，但若能大致了解测定的基本原理及可靠性，就易于恰当地选择数据。

(3) 数据的收集和评审　对使用者来说，首先要力求在最短的时间内找到基本可靠的数据，因此必需熟练地使用数据手册，并能通过各种检索系统很快找到主要有关的原始文献，得到原始数据。所查到的数据往往是重复的，甚至是矛盾的，因而数据评审是非常重要的。为了进行严格的评审，必需遵循合理的公认的评审规则。

(4) 数据的关联　大部分数据是温度、压力或组成的函数，为此使用者不得不选择和使用各种关联式，在必要时还要进行数据拟合。

(5) 估算方法　对基本无机工业和石油化学工业中的主要产品和原料而言，它们的纯物质的化工数据一般是齐全的；但对于大量化工生产中的副产品、中间物及精细化工有关物质而言，它们的化工数据往往是缺乏的；而对化工生产中的各种混合物，它们的化工数据更显稀少，因此必需用估算方法予以解决。使用者应该能在不同体系和不同条件下恰当地选择适宜的估算方法，来满足工程计算的要求。

1.3. 各类主要化工数据概况

在表1.1中列出主要的化工数据项目，同时给出有关它们的测定、数据收集和评审及估算方法的基本情况。

在表1.1中的主要项目是：

(1) 基本物性常数　这些项目中的大部分是属于热力学性质的。这些性质又都是不随温度而变化的，因此习惯地称为物性常数。所列项目中的物性也有与温度有关的，例如液体密度，但列入基本物性常数中的是常温下(20或25℃)的液体密度或相对密度。

折射指数(折射率)是物质的一种光学性质，也是温度的函数，室温下(20或25℃)的折射指数常作为鉴定物质纯度的一种特性值，因此也常作为基本物性常数之一而列入许多手册中。

表1.1　主要化工数据项目表

分类	项目	数据测定	数据收集	数据评审	估算方法 多少	估算方法 可靠性
基本物性常数	三相点 (T_{tr})	少	少	少	少	差
	熔点或凝固点 (T_m 或 T_f)	多	多	少	少	差
	(常压)沸点 (T_b)	多	多	少	少	差
	临界温度 (T_c)	较少	多	多	多	较好
	临界压力 (p_c)	较少	多	多	多	较好
	临界体积 (V_c)	较少	多	多	多	好
	临界压缩因子 (Z_c)	少	多	少	少	较差
	偏心因子 (ω)	较少	较多	少	较少	较好
	常温液体密度或相对密度 (d^{20}、d^{25}或d_4^{20}、d_4^{25})	多	多	少	少	差
	常温折射率 (n_D^{20}、n_D^{25})	多	多	少	少	差
微观参数	偶极矩 (μ)	多	多	较多	少	差
	Lennard-Jones 参数 (σ 和 ε/k)	较少	多	较少	少	差
热力学性质	气体 PVT (包括超临界区 PVT)	较少	较少	少	多	好
	气体第二维里系数 (B)	较多	较多	较少	较多	好
	液体密度 (d)	多	少	少	较多	较好
	蒸气压 (p_v)	多	多	多	多	好
	气体热容 (C_{pg}或C_{pg}^0)	多	多	较多	多	好
	液体热容 (C_{pl})	多	较多	较少	较多	较好
	固体热容 (C_{ps})	较多	较多	较少	少	差
	超额体积 (V^E)	较多	多	少	少	差
	超额焓 (H^E)	较多	多	少	少	差
	蒸发焓 ($\Delta_v H$)	多	多	较多	多	好
	熔化焓 ($\Delta_m H$)	多	较多	少	少	差
	升华焓 ($\Delta_s H$)	少	少	少	少	差
	标准燃烧焓 (热) ($\Delta_c H^0$)	多	多	多	少	差
	标准生成焓 (热) ($\Delta_f H^0$)	多	多	多	多	好
	标准生成自由能 ($\Delta_f G^0$)	多	多	多	多	较好
	熵 (S)	多	多	多	多	好
相平衡数据	汽(气)液平衡 (vle)	多	多	多	少	较差
	气液平衡 (gle)	多	多	较少	少	差
	液液平衡 (lle)	多	多	较多	少	较差
	固液平衡 (sle)	多	较多	较多	少	差
	固固平衡 (sse)	多	较少	较少	少	差
	气固平衡 (gse)	较少	少	少	少	差
	超临界萃取 (sfe)	较少	少	少	少	差
传递性质	气体粘度 (η_g)	少	较多	较多	较多	较差
	液体粘度 (η)	多	较多	较少	较多	较差
	气体导热系数 (λ_g)	少	较少	少	较少	差
	液体导热系数 (λ_l)	少	较少	少	较少	差
	表面张力 (σ)	多	多	较多	较多	较差
	气体扩散系数 (D_g)	少	少	少	较少	差
	液体扩散系数 (D_l)	少	少	少	较少	差

临界压缩因子（Z_c）和偏心因子（ω）都不能由实验直接测出，Z_c 由临界温度、临界压力、临界体积按定义式算出的，ω 是由蒸气压、临界温度、临界压力数据算得的。由于它们被广泛使用，目前也常被列入基本物性常数之中。

（2）微观参数　由于统计力学和分子热力学的发展，愈来愈多的微观概念被引入于物性计算中，因此微观性质与化工计算的关系愈来愈密切。

偶极矩反映分子中正负电荷分布的不均衡性，它由电学性质的测定转算而得。由于它能反映分子的极性，因而在物性计算中有重要的作用。

σ 和 ε/k 是 Lennard-Jones 12-6模型的二个特性参数，分别表征分子的几何和能量值。该模型是目前使用最广泛的表达分子间作用力的微观模型，已被应用于第二维里系数和气体粘度的计算。虽然该模型在原则上只适用于非极性物质，并且有许多改进的模型提出，但Lennard-Jones 模型仍然是最重要的，而新模型并没有被广泛地接受或使用。Lennard-Jones 模型参数不能直接测量，而由实验的第二维里系数或气体粘度反算而得。

（3）热力学性质　热力学性质的范围极其广泛，它可以包括三相点、沸点、临界点等基本物性常数，也可以包括各种相平衡数据。相平衡数据量大而且很重要，在表1.1中已把它单独地列成一类。

在表1.1中，热力学性质主要包括由 PVT 测量和量热法测定所求得的数据。PVT 数据包括气相 PVT 和第二维里系数测定数据，也包括高压下超临界区 PVT、液体 PVT 和超额体积测定数据。与 PVT 数据密切有关的还有蒸气压数据，虽然测定方法可以有很大的区别。由量热测定可以得出一系列的热力学性质，其中有热容、各种相变焓、超额焓，结合化学反应还可测定燃烧焓和生成焓。除了可用量热法测定热容数据外，更多的热容数据得自光谱数据。熵值不能直接测定，由光谱数据结合分子结构按统计热力学方法计算而得，也可由热容数据按熵定义式计算而得。同样，标准生成自由能数据也是由其他热力学性质或由光谱数据计算而得的。

热力学性质都是温度、压力的函数，因此需要热力学性质与温度或压力的函数式。在大量数据中以标准态的值最常用，因此常把它列入手册中。

（4）相平衡数据　相平衡数据是精馏、吸收、萃取、结晶等分离操作的重要设计依据，在化工数据中占有重要地位。为了准确地进行分离设备的设计，也为了相平衡关系难于估算，不得不进行大量的实验测定工作。在各种相平衡数据中，为精馏操作所必需的汽液平衡数据量最大，其次是气液平衡和液液平衡数据。

相平衡关系的关键是活度系数与浓度的关系式及相应的各相组成间的关系式，利用这些关系式可求解各相组成或从实验值关联活度系数与浓度关系式中的系数值。

（5）传递性质　粘度、导热系数、表面张力、扩散系数等广泛用于化工过程计算中，是化工数据中的重要组成部分。某些手册中把它们称为热物理数据，但热物理数据的范围更广泛些，它可以包括热容、蒸气压、相变热等部分热力学性质。

每一种传递性质都有许多种测定方法，每种方法的测定原理和设备相差也很大。液体粘度和表面张力的测定技术比较简单，其实验数据量也大，而其它各种传递性质的测定值都很稀缺。

2. 测定方法

2.1. 概　述

测定物质的物性数据，首先要能提供纯物质。当所得的物质不纯时，应设法将其提纯，提纯的方法很多，如精馏、结晶、升华、萃取、色层法、离子交换和熔融法等，这些方法已在很多的书上作了详细讨论，在一般的物性数据研究室中，常备有高效填料精馏塔。

物质的纯度可通过测定其物理常数，或用化学分析方法加以确定，文献上常用沸点、折光指数和密度测定值来恒量物质的纯度，通过化学分析方法或仪器分析方法得出该物质的百分含量。

任何物性数据测定中，都需要测定温度和压力，它们的读数正确与否也直接影响物性数据测定值的精确度，因此研究工作者对温度测量和压力测量十分重视，国际上已有统一的标准温度计和标准压力计。在严格的测量中，应要求将选用的精密温度计和精密压力计定期地送到国家计量部门进行标定，在我国的各大省市计量院已配备可供标定的一级标准温度计和标准压力计。

有关温度测量在专著[1]中有详细介绍，常遇见的温度测量方法有五种，包括玻璃液体温度计、热电偶、电阻、辐射和气体温度计等测温方法。随着测温仪表的不断进展，玻璃温度计的使用逐渐减少，然而，玻璃液体温度计价廉、使用方便，仍然被普遍地选用，为此，这里特别提出使用玻璃温度计要注意的一个问题，即由于玻璃温度计原始分度在液柱全浸的情况下进行分度，液柱温度接近被测温度，在实际使用中因有一部分温度计的介质是露在液面上，需要修正。

$$\Delta T = kn\ (T_{ct} - T_{sd})$$

式中　ΔT——加在读数上的修正量（以度表示）；

n——露出液柱所读得的读数；

k——温度计充填介质有效膨胀系数，对于玻璃中水银一般用0.00016℃$^{-1}$；

T_{ct}——测量温度计读数；

T_{sd}——露出液柱的平均温度。

精密玻璃温度计当仔细读数时，其准确度可达到零点几度，在有精密的恒温装置下，用高精度玻璃温度计时，才可达百分之几度。

关于压力计的选择、安装和测量亦有专著[2]作详细介绍。压力计一般分为液体压力计和弹性压力计两大类，液体压力计是以液体作工作介质，使液柱或物体的重量与工作液体所受的压力相平衡，弹性压力计是以弹性体作感压元件、使弹性体所受压力和弹性体的弹性变形产生的弹性力相平衡。现介绍一种能测量较宽压力范围，还可对各种压力计进行校正的活塞式压力计。

活塞压力计是利用活塞-活塞筒机构把被测压力变换成力，再使该力与活塞-砝码系统的重力平衡，通过测量该力求出被测的压力，活塞式压力计按工作介质分类，有液体（油压）式和气体（空气压）式两大类，在实验室里常用油压式压力计来校正和检查弹性压力计或直接用来测量中高压的压力，这是由于它具有较高的测量精度。一般的标准活塞压力计，测量值在60MPa以下时，测量精度为0.2%。

2.2. 蒸汽压与沸点测定[3]

从测定原理上说，有两种测量物质蒸汽压与沸点的方法：

(1) 动力学方法；

(2) 静力学方法。

在使用动力学方法时，通常测量在恒压下液相与汽相平衡时的温度。在使用静力学方法时，是测量液体在恒温下建立的汽压。

当正确使用测定方法时，两种方法是彼此一致的，可给出相同的结果。使用何种方法要取决于要覆盖的压力范围和可获得的物质的量。

2.2.1. 动力学方法（测沸点）

测沸点最老的方法是用一个含沸腾液体的容器，温度计浸于液体中。由于液体的表面张力阻止了小汽泡的溢出，沸腾的液体总是过热的，需要高的蒸汽压来克服它，这一误差源是根本不可免除的。为此进一步提出了带汽液提升管（称为Cottrell泵）的沸点计[4~8]，如图2.1所示。

此沸点计测温阱的保温是利用由沸腾室液体被加热后通过提升管 C 喷到测温阱 D 管壁向下作螺旋式流动，而有效地达到保温目的，在自保温屏外，还有一层镀银的真空夹套 H，使测温阱 D 不再受散热的影响。在正常操作下，通过控制加热功率，使滴数器 F 的回流滴数保持一定。由测温阱测得的温度为试样在指定压力下的沸点（T_b）。

这类基于Cottrell泵原理的沸点计，若系统压力能保持恒定，测温的精密度可达到0.001℃。

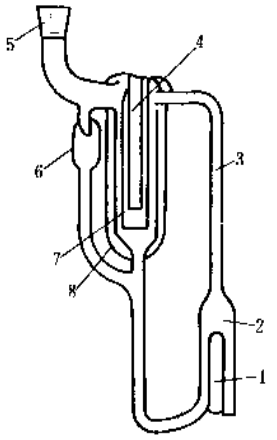


图2.1　沸点计

1—加器阱；2—沸腾室；3—汽液提升管；4—测温阱；5—接冷凝器；6—滴数器；7—自保温屏；8—镀银真空夹套

2.2.2. 静力学方法

最广泛被应用于测量纯物质汽压的是由Smith和Menzies[9]提出的等张计，如图2.2所示。

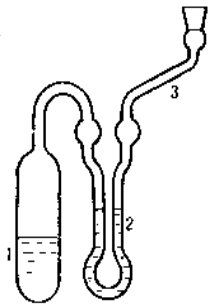


图2.2　等张计

1—容器；2—压力计管；3　出口管

测定时要先用沸腾法或者真空法脱去试样中溶解气，脱气后将等张计放入恒温浴中，保持温度 T，然后将试样从 A 倾注到压力计管 B 中，调节出口 C 的压力使 B 中两臂液面保持平衡，从 C 管测得的压力就是试样在温度 T 下的蒸汽压。

Booth和Halbedel[10]提出以汞作为测压液体的等张计，这类测压计必须在恒温器中使液体充分混合，所以不适用于测量混合物的蒸汽压。静力学方法可测几毫米汞柱到几十大气压，而动力学法常用于测量常压附近的压力。

测量蒸汽压的方法中，有的沸点计为 cm^3 物质[11]等张计，还可能使用更少量的物质，Emich和Gareiá[12]给出一个只用0.002cm^3物质的测沸点的微量法。

2.3. PVT及临界常数的测定

从测定原理分所有的方法为等温法和等容法。测量

中常用固定温度 T 或容积 V，去测量另外两个量。温度 T 是最容易准确测定，可达到0.01K。压力 p 测定的精度稍差一些，高精度的压力计在10MPa的范围内，可准确到0.001MPa。最难于准确定的是体积 V。关于气体的 PVT 测定方法，Neindre 等[13]已作了综合性的介绍。

此处介绍一种类似量管的测试容器，采用等温法操作，可以同时测出某一纯物质 P、V、T3个数据，也可用来测定某些物质的临界常数 P_c、T_c 和 V_c。测试容器内装有水银作介质，用来压缩液体，图2.3为所示的测定装置，它具有一个透明液体所形成的恒温夹套 A，中间是一根内径均匀的厚壁管 B 作为测试容器，B 的上端封闭，在测定之前，B 中充满水银，被测定物料（气体）可由加料管 C 通过水银池 D 充入到容器 B 中，进入 B 的气体体积可用测高仪测定算出。此容器 B 可耐100atm 压力，变容是依靠加压的水银实现的。当用来测量临界数据时，在改变温度过程中，达到临界温度时压力变化在经过临界压力瞬间，试样中会产生乳光现象且相界面消失。V_c 的测定比较困难，因为在临界点附近，$T=T_c$ 的等温线斜率 $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T_c}=0$，无法判断正确的 V_c 点，要从 T-$\rho\left(\frac{1}{V}\right)$ 曲线按照“直线对经定律”来求得。按这一定律，两相区内等温线（也是等压线）段的中点在一条直线上。

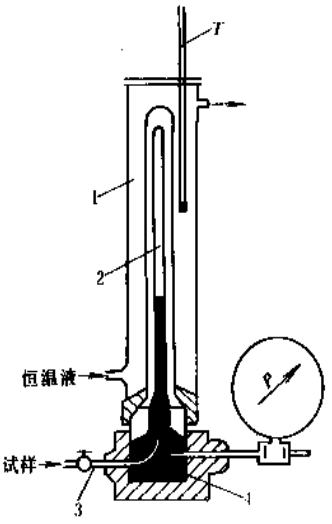


图2.3 总压法装置示意图

1—恒温夹套；2 测试容器；3 进样毛细管；4—水银池

2.4. 汽液相平衡测定

汽液相平衡直接实验测定，就是分离真正平衡状态下的汽和液样品，通过分析确定两相的浓度。

汽液相平衡的测定或在恒温下进行或在恒压下进行。在测量中，需要对温度和压力进行非常谨慎和精确的测量和控制。

从操作原理上可将各种测定方法分为：

（1）蒸馏方法；

（2）循环方法；

（3）静力学方法；

（4）露点和泡点的方法；

（5）流动方法。

蒸馏方法[14]是最古老的方法，由于它需要大量的液体样品，测量误差较大，已很少采用。目前应用最广泛的方法是循环方法，尽管带循环的平衡釜构造细节上是不相同的，它们都是基于一个共同的原理，如图2.4所示，蒸汽从蒸馏釜 A 的沸腾混合物中逸出，通过蒸汽管道，完全凝聚合，收集到液体接收器 B 中。当 B 中充满液体后，又通过液体管道返回到蒸馏瓶中，随着不断运行，直到达到平衡状态，容器中的成分不再随时间变化。

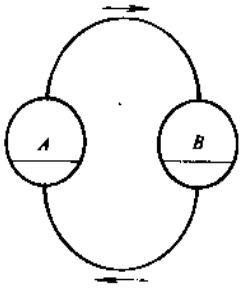


图2.4 循环釜的流程图

循环方法装置可分汽相循环蒸馏釜和汽液两相循环蒸馏釜。Othmer[15]改进了汽相循环釜，由于汽相循环蒸馏釜，存在不能精确测量沸点缺点，因在沸腾液体或在蒸汽中测量的温度并不相应于正确的沸点。这一误差可通过带 Cottrell 泵的平衡釜避免，而且 Cottrell 泵使汽相样品中携带液体的问题亦得到了很好的解决。Gillespic[16]第一个提出能给出精确结果的这种类型仪器。Dvořák 和 Boublik[17]提出一个能测较高相对挥发度体系的汽液循环蒸馏釜。金彰礼等[18]将 Dvořák 和 Boublik 釜用于测量较高沸点体系的相平衡数据时，又作了改进。见图2.5。

静力学方法是将溶液送入一个在恒温计中的封闭真空圆柱中，通过搅拌或振荡直到液体和汽体间建立平衡，此法取样时有困难，因此不常用于中压或低压，而常用在高压数据的测量[19]中。近年来提出一种“总压法”，其测定原理属静力学方法，此法的液相组成由计量泵读数得知，汽相组成不作分析，由 P、T、和 X_i 数据去推算，此法可用来测定低压或中压汽液相平衡数据[20,21]。

泡点露点法[22]最大的优点是不需要对汽液两相进行分析，且消耗物料量少，但不可用于三组分或多组分系统的平衡测定。

流动法[23]与循环法相比，循环法测液相内有部分互溶物系相平衡数据时有较大困难，而流动法不仅克服了

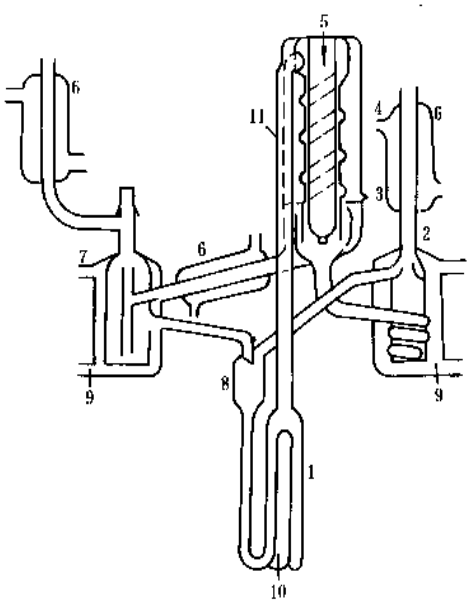


图2.5　Dvořák and Boublík 平衡釜

1—蒸馏釜；2—液体接受器；3—汽液分离器；4—真空室；5—温度计阱；6—冷凝器；7—冷凝液接受器；8—混合器；9—水冷夹套；10—加热阱；11—Cottrell 泵

这一困难，且达到稳定态很快，林河木[24]等还用流动法测量高压高温相平衡数据。

2.5. 量热测定

在化工单元操作或工艺过程中，不可避免地有热量的发出或吸入，在设计计算或控制这些过程中，必须知道各种有关热量的基础数据，这里对于比热容、相变热、混合热和反应热的测定作简单介绍。

2.5.1. 比热容测定

比热容数据有定压比热容 C_p 与定容比热容 C_v。气体、液体或固体都具有 C_p 或 C_v。但是它们难于在定容下进行实验。对于液体和固体更难于做到定容。在实际应用中总是用到定压比热容 C_p，因此总是测定定压比热容 C_p。

测得了 C_p 以后，可以根据热力学基本关系式去推算 C_v。

$$C_p-C_v=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

$$=-T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$$

$$=-T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2\Big/\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

(1) 气体或液体等压比热容 (C_p) 的测定　测定方法有绝热式流动法或温差式流动法之分。

绝热式流动法是将流体以稳定的流量流过绝热的盘管，在盘管的始端以一定电流和电压加热，因此输入流量和热量可以很精确地计量，流体受热升温后流过一段一定长的管道使之温度均匀，然后测出温度升高值。根据温度升高值，流体流量和加热功率可以计算出流体的 C_p 值。

温差式流动法是在恒温浴中，先测得流体的初始温度，然后经过加热器，升温后流体流过相隔一定距离的两个测温温度计，分别得出升温后的温差，当流体流量为无穷大时，由这两个温度计测得的温度去计算 C_p 值，应该都与 C_p 真值相等。此法测定仪器简图为2.6所示。

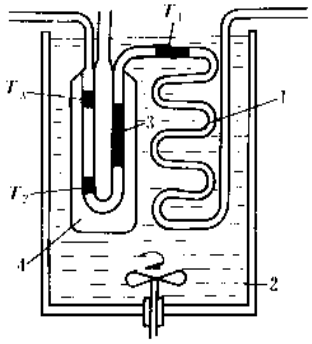


图2.6　温差式流动法 C_p 测定仪

1—盘管；2—恒温浴；3　加热器；4　真空夹套

T_1，T_2，T_3为测量温度计

(2) 固体 C_p 的测定　测定方法有绝热式和跌落式之分。

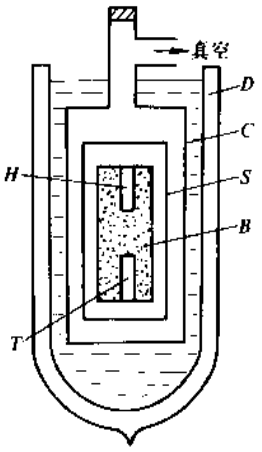


图2.7　绝热式压块法 C_p 测定仪

B—样品-铜粉块体；C—量热容器；D—杜瓦瓶；H—电加热器；T—温度计；S—隔辐射屏

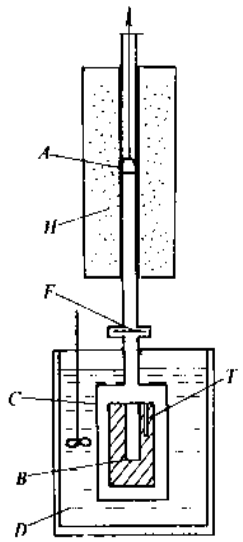


图2.8 跌落式 C_p 测定仪

A—样品罐；*B*—金属锭；*C*—量热容器；*D*—恒温槽；*F*—快门；*H*—加热炉；*T*—温度计

绝热式压块法 C_p 测定仪如图2.7所示。整个量热容器 *C* 被浸没在恒温浴中，*B* 块内设加热器 *H* 和铂电阻精密温度计 *T*。当向电加热器 *H* 输入一定电流，一定电压和一定时间后，可以从温度计测得 *B* 的升高度数，从而得知 C_p 值。

跌落式测 C_p 仪（图2.8），可以测高达700*K* 的 C_p，其测定原理是先将样品加热到指定温度，并迅速将样品跌落到事先知道热容量的仪器中，然后测定整个仪器温度的升高值，就可算出样品的 C_p。跌落式测 C_p 仪亦可用来测定混合物的混合热。

液体的比热容亦可用测定混合热的 Calvet[25] 微量量热计测定。

2.5.2. 相变热的测定

由于相变是在恒温中进行的，量热器 *C* 中温度可以控制得和环境（恒温浴）的温度非常接近，因此测量比热的量热仪容易做到“绝热”。

图2.9为蒸发热测定仪。脱气的液体自恒温浴 *B* 达到沸点（但不能汽化），流入量热器 *C* 中，在液体汽化同时，控制流量使 *C* 中的液面基本保持不变，*C* 中有加热器 *H*，汽化后的蒸汽经冷凝冷却收集在容器 *F* 中，*F* 则浸没于液氮杜瓦瓶 *D* 中，根据 *F* 中收集的物料的量及输入的电能就可得知蒸发潜热 $\Delta_v H$。量热容器 *C* 内设有喷管 *E*，以防止暴沸现象，并使温度均匀，*C* 与抽真空的外壳容器 *V* 之间有隔辐射屏 *S* 绝热。

Wadsö[26] 提出一种只需用0.15g 样品在0～0.013MPa 范围内25℃时的液体汽化热测定方法，测量精度可达到0.5%。

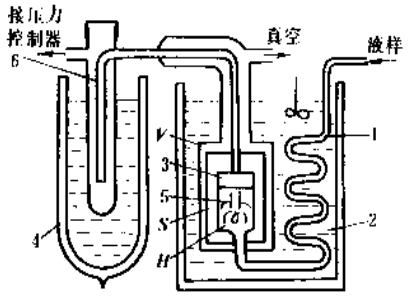


图2.9 蒸发热测定仪

1—毛细管；2—恒温浴；3—量热容器；4—杜瓦瓶；5—喷管；6—容器；7—加热器；*S*—隔辐射屏；*V*—真空容器

2.5.3. 混合热的测定

测定混合热的量热计主要有3种类型，即绝热量热计[27]，等温量热计[28]及流动型量热计。由于流动型量热计需要大量的纯液体、构造复杂，不易制造，所以固定式量热计用得比较广泛。法国 Setaram 公司制造的 Calvet 微量量热计（图2.10），得到国内外的广泛应用。它主要由5个部分组成：量热主体、程序控温器、放大器、焦耳效应器和积分仪。其简单构造图如图2.10。其中量热主体是处于绝热真空腔中，由外包热电堆的实验池组成，当实验池中发生混合时，造成实验池与参考池之间温度差，从而产生一定的热流量，在构成热电堆的热电偶中产生热电势，这样就将热信号采出，经放大器放大送入积分仪中。将此热电势信号对时间积分，积分值乘以量热系数，就是所要测定的热值。量热系数可以通过焦耳效应或标准物系标定得到。

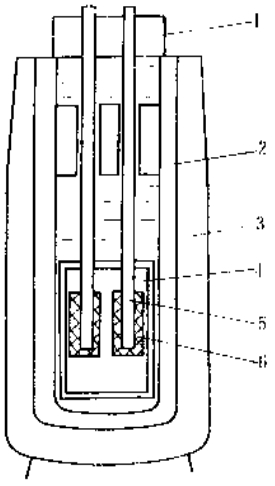


图2.10 Calvet 微量量热计主体图

1—抽真空腔；2，3—隔热层；4—均热块；5—有效量热空间；6—热电堆

2.5.4.　燃烧热的测定

反应热常常通过生成热和燃烧热根据它们之间关系式求得。反应热、生成热多数不能直接测定，必须依靠燃烧热的测定值进行计算，有一些反应热、生成热也可在类似燃烧热测定仪中进行测定。

气体物料的燃烧热常用 Jonker 式气体量热计测定。液体或固定的燃烧热常用氧弹式量热计或旋转氧弹式量热计。

氧弹式量热计的测定装置如图2.11。这一量热计的测定核心部分是称作“氧弹”的量热器 B，弹体中有样品受皿 S，可以放入已知重量的试样，并可以充入高压的氧气为助燃剂，弹体上有点火电极。通入电流弹体内的点火铁丝燃烧点火使燃烧反应进行。由于“绝热”做不到，因此多数的量热计是依靠空白试验来排除热交换。

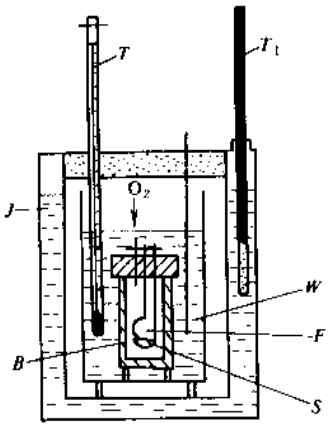


图2.11　氧弹式量热计

B—氧弹弹体；F—点燃；J—水套；S—样品器；W—水池；T—白克曼温度计；T_1—精密温度计

2.6.　传递性质测定

2.6.1.　粘度的测定

测定粘度的方法很多，大致可分为3类：旋转式粘度计、毛细管粘度计和落球式粘度计。毛细管粘度计是常见的，落球式粘度计常用于压力下，现介绍典型的旋转式粘度计如图2.12所示。

测定方法的原理是根据牛顿粘性定律直接测定剪切应力 τ 和速度梯度 dv_y/dz，从而得到比例系数——粘度 η 的方法

$$\tau = -\eta \frac{dv_y}{dz}$$

测定时以较缓的（否则会引起湍流）恒速旋转的同步电机1，带动转筒2在流体中旋转，由于受到剪切应力

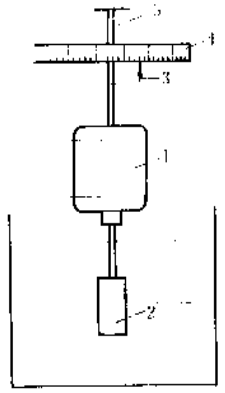


图2.12　旋转式粘度计原理图

的反作用，电动机1本身受到一个反转的扭矩。悬挂电动机1用弹性游丝的扭矩和剪切应力相平衡时，与电机壳相联的指针3便在刻度盘4上指出某一数值，表征着剪应力 τ 的大小。如果转筒2的面积已经标准化，也可以直接从刻度盘上读出粘度值。一般，市售的旋转式粘度计配有已经经过标定的不同面积大小的转筒，这样可以测定不同粘度范围的流体。由于非牛顿型流体的 τ 与 dv_y/dz 并不是一次方等比关系，用旋转式粘度计只能测得非牛顿型流体的表观粘度。旋转式粘度计是唯一能够直接测定绝对粘度的仪器，不需标准液体作为对比。

2.6.2.　导热系数的测定

无论是气体、液体或固体的导热系数的测定都是基于傅立叶定律

$$q/A = -\lambda \frac{dT}{dz}$$

因此测定时要以恒定的热流 q，流过面积为 A，厚度为 dz 的被测定物料层。测出其物料层两边的温差 dT 就可计算出导热系数 λ。应注意保证在整个面积上的热流均匀分布，因而必须排除传热面边界热流不匀的“边界效应”。

测定方法现有“无限大”平板层法，“无限长”圆筒层法，圆球壁法和热流比较法等，此处简单介绍常用较精确的“无限大”平板层法。

如果平板层是无限大，则可以完全消除边界效应。对于具体的测定仪器，平板层并不是越大越好。面积大就不容易保证热流均匀，一般导热不良的物料取 $D \geqslant 7 \sim 10\delta$，$D$ 为平板传热面直径，δ 为物料厚度。一般认为在这一范围内，边界效应的影响可以忽略。将傅立叶定律积分，并代入无限大平板传热的边界条件：

$z=0$ 时　$T=T_2$

$z=\delta$ 时　$T=T_1$

可得到平板传热公式

$$q/A=\frac{\lambda}{\delta}(T_1-T_2)$$

这一公式就是“无限大”平板层法导热系数测定仪的基本公式，测定装置见图2.13。

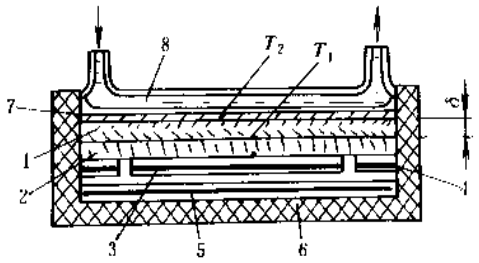


图2.13 平板式热导测定仪

1—被测试样圆板；2—厚金属板；3—电热元件；4—环形电热元件；5—补偿电热元件；6—保温层；7—金属薄板；8—水冷却装置

被测试样圆板应精密加工，以保证与上下金属板紧密无隙，没有附加热阻。温度计T_1和T_2用标准热电偶测量。加热的热源是电热元件3，电热丝均匀地布满电热元件3的全部表面A，另有环形电热元件4，以排除边界效应——径向导热，补偿电热元件5以补偿通过保温层6的热损。测得电热元件3的功率q及其它值A，T_1，T_2，δ的值后，就可算出导热系数λ。

2.6.3. 扩散系数的测定

常用的测定方法有膜扩散法和管扩散法两种。管扩散法比膜扩散法要快得多。其测定原理由图2.14所示。

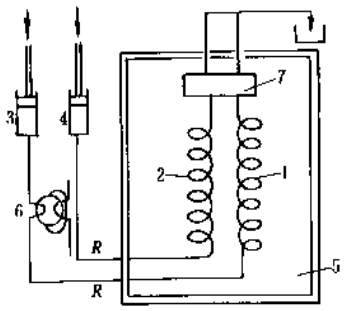


图2.14 脉冲式管扩散仪

1，2—毛细管测量臂；3，4—高压平流泵；5—恒温槽；6—六通阀；7—检测器

在恒温槽5内装了两支细而长的不锈钢毛细管，尺寸完全相同，内径0.2mm左右，长50m左右，其中一根毛细管为测量臂1，另一根为参考臂2。用两台高压平流泵3、4向两臂以同样的流量注入液体相R，使流速$\bar{u}<10^{-2}$m/s，则经过管线的时间为5000~50000s，含A的脉冲p用六通阀6引入测量臂1中，1和2两股流体通过检测器7测得1中流体内A的浓度分布曲线，从而计算得扩散系数D_{AB}

$$D_{AB}=\frac{\bar{u}^2\cdot r^2\cdot z}{(48\ln 2)\ \tau_{1/2}^2}$$

式中$\bar{u}$为平均的轴向流速，ms^{-1}；r为管线内径，m；τ为经过管线的时间；$\tau_{1/2}$为半高峰宽。

半高峰宽$\tau_{1/2}$与浓度分布曲线的形状有关，对比过量浓度$\bar{C}_A^*$随着τ的变化为高斯曲线，可由实际测定，并从此图（2.15）上可求得$\tau_{1/2}$

$$\bar{C}_A^*=(\bar{C}_A-C_{AR})/(\bar{C}_{AP}-\bar{C}_{AR})$$

式中 $\bar{C}_A$——管线横断面上的平均浓度，mol/m^3；

$\bar{C}_{AR}$ 流体R中的A的平均浓度，mol/m^3；

C_{AP}——矩形脉冲A平均浓度，mol/m^3。

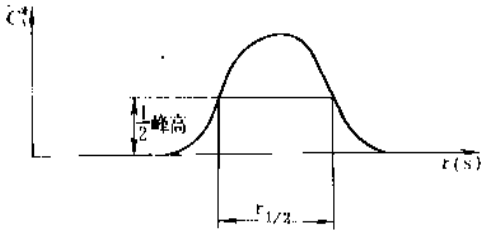


图2.15 浓度分布曲线

2.6.4. 表面张力的测定

测定表面张力的方法可分为静态方法及动态方法，由于动态方法理论上及实际上有一定难度，一般不常用。静态方法有毛细管上升法、液滴重量法、最大气泡压力法和拉环法。

毛细管上升法[29]是将玻璃毛细管垂直竖立于液体中，由于液体表面有分子引力，液体沿毛细管上升，其上升高度，因受自身重力限制而停止于某一高度。此法仪器简单，但精确度稍差。液滴重量法[30]操作简便，得到较广泛的应用。此法测定仪器只为一根滴数计（图2.16），其下部为毛细管，管口外半径稍大，且磨的很光滑，使液体下落速度为每10s 1滴。通过一滴的重量m可求得表面张力。此法常以20℃蒸馏水作为标准液体，利用同一地区，同一测定管，其滴数与液滴的体积成反比

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\cdot\frac{v_1\rho_1}{v_2\rho_2}=\frac{n_2\rho_1}{n_1\rho_2}$$

式中v为液滴体积，ρ为密度，n为滴数。可利用上式求得

任一液体的表面张力计算式为

$$\sigma=\frac{72.8dn_w}{n}$$

式中 n_w 为蒸馏水的滴数，n、d 为试料液体的滴数及密度。

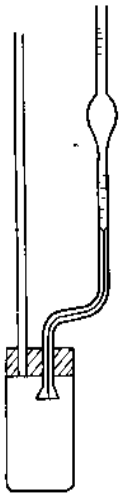


图2.16　Traube 滴数计

最大气泡压力法[31]是使毛细管的端面与液面相切，液面即沿着毛细管上升，若降低液面上的压力时，毛细管内的液面逐渐下降，并从毛细管管端缓慢地逸出气泡（最大气泡）。附加压力 ΔP 和溶液的表面张力 σ 成正比，与气泡的曲率半径 R 成反比，其关系式为

$$\Delta P=\frac{2\sigma}{R}$$

拉环法[31]是用一个金属环放在液面上与润湿该金属环的液体相接触，把金属环从该液体拉出所需的拉力 P 是由液体表面张力、环的内径及环的外径所决定。计算表面张力的公式为

$$\sigma=\frac{PF}{4\pi R}$$

式中总拉力 $P=mg$（液柱重量），F 为校正因子[31]，R 为环的平均半径。拉环法的优点是快速，缺点是很难避免液面振动，影响一定准确度。

3.　数据的收集、整理和评价

3.1.　概　述

化工数据量极大。美国化学文摘（*CA*）每年收集100多万篇化学、化工文献，估计有10%左右的文献中具有有价值的数据信息，这样每年约有10万篇文献中提供了数据。这样大的数据信息，难于直接面对使用者，因而在文献值与使用者之间很需要一个中间媒介，其作用可见图3.1。

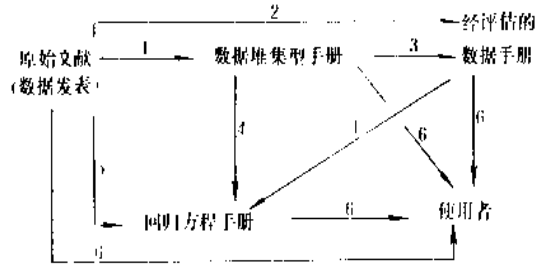


图3.1　数据处理的一般过程

1—数据收集；2—数据收集和评估；3—数据评估；4—数据回归；5—数据收集和回归；6—使用者寻找数据

从图3.1可见，对一般使用者来说，寻找数据的最主要途径是使用数据手册，因而在第四部分将加以专门讨论。由于大部分化工数据是温度、压力和组成的函数，为了便于内插使用，也为了使用计算机时方便，需要把实测的数据表变成函数关系式，这就是回归，有关回归的内容见第五部分。

3.2.　数据的收集

作为数据处理的第一步，是数据的收集，其最基本的方法是系统地查找检索性文献（例如美国化学文摘），然后按年代排列，注明作者、方法、数值，以便于比较和评估。现列出 CH_4 的临界数据值见表3.1，表中暂不列入测定方法。

表3.1　CH_4 的临界数据测定值

年代	t_c ℃	P_c MPa	d_c g·cm^{-3}	作　者	文献①
1913	−82.85	4.62	0.1623	Cardoso	(1)
1922	−82.11	4.640	0.1613	Keyes et al.	(2)
1930	−82.13			Wiebe, Brevoort	(3)
1945	−82.5	4.64	0.1381	Corcoran et al.	(4)
1952	−82.60	4.607	0.1625	Bloomer, Parent	(5)
1962		4.601		Hestermans, White	(6)
1963	−82.85			Jones, Rowlinson	(7)
1968	−82.6	4.62	0.1626	Grigor, Steele	(8)
1969	−82.60		0.166	Ricci, Scafe	(9)
1970	−82.65	4.5947	0.1628	Jansone et al.	(10)
1970	−82.38	4.626	0.1625	Vennix et al.	(11)
1971	−82.62	4.612		Rhodos et al.	(12)
1972	−82.62	4.5957		Prydz, Goodwin	(13)
1974	−82.595	4.5945	0.1628	Chapela, Rowlinson	(14)
1975			0.1630	Olson	(15)
1976	−82.62	4.595	0.1629	Gammon, Douslin	(16)
1978	−82.63			Acherson, Handey	(17)
1986	−82.599	4.5992	0.16266	Kleinrahm, Wagne	(18)

续表

年代	t_c ℃	P_c MPa	d_c g·cm^{-3}	作 者	文献①
几个推荐值：					
1953	−82.1	4.64	0.162	Kobe,Lynn	(19)
1968	−82.60	4.604	0.162	Kudchadker et al.	(20)
1975	−82.62	4.596	0.163	马沛生、高铭书	(21)
1986	−82.45	4.63	0.162	Simmrock et al.	(22)
1988	−82.60	4.599	0.1627	Ma Peisheng	(23)

① 文献：

(1) Cardoso, E., *Arch. Sci.* (Geneva), **36**, 97 (1913).

(2) Keyes, F. G., Taylor, R. S., Smith, L. B., *J. Math. Phys.*, **1**, 211 (1922).

(3) Wiebe, R., Brevoort, M. J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **52**, 622 (1930).

(4) Corcoran, W. H., Bowles, R. R., Sage, B. H., Lacey, W. N., *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 825 (1945).

(5) Bloomer, O. T., Parent, J. D., *Inst. Gas Technol., Res. Bull.*, (17), (1952).

(6) Hestermans, P., White, D., *J. Phys. Chem.*, **65**, 362 (1961).

(7) Jones, L. W., Rowlinson, J. S., *Trans Faraday Soc.*, **59**, 1702 (1963).

(8) Grigor, A. F., Steele, W. A., *J. Chem. Phys.*, **48**, 1032 (1968).

(9) Ricci, F. P., Scafe, E., *Phys. Lett.*, **A29**, 650 (1969).

(10) Jansone, V., Gielen, H., Boelpaep, J. De, *Physica*, **46**, 213 (1970).

(11) Vennix, A. J., Leland, T. W., Kobayasibi, R., *J. Chem. Eng. Data*, **15**, 238 (1970).

(12) Rhodos, H. L., DeVaney, W. E., Tully, P. C., *J. Chem. Eng. Data*, **16**, 19 (1971).

(13) Prydz, R., Goodwin, R. D., *J. Chem. Thermodyn.*, **4**, 127 (1972).

(14) Chapela, G. A., Rowlinson, J. S., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, I, **70**, 584 (1974).

(15) Olson, J. D., *J. Chem. Phys.*, **63**, 474 (1975).

(16) Gammon, B. E., Douslin, D. R., *J. Chem. Phys.*, **64**, 203 (1976).

(17) Acherson, B. J., Handey, H. J. M., *Chem. Phys. Lett.*, **53**, 596 (1978).

(18) Kleinrahm, B., Wagne, W., *J. Chem. Thermodyn.*, **18**, 739 (1986).

(19) Kobe, K. A., Lynn, R. E., *Chem. Rev.*, **52**, 117 (1953).

(20) Kudchadker, A. P., Alani, G. H., Zwolinski, B. J., *Chem. Rev.*, **68**, 659 (1968).

(21) 马沛生、高铭书，石油化工，**4**，417 (1975)。

(22) Simmrock, K. H., Janowsky, R., Ohnsorge, A., "Critical Data of Pure Chemical Compounds", DECHEMA, Frankfurt, 1986.

(23) Ma Peisheng, 11th International CODATA Conference, Karlsruhe, FRG, 1988.

3.3 数据的评估

从表3.1可见，对于象 CH_4 这样的重要的化工原料，其化工数据往往被重复测定。由于测定方法、技术的不同，温度和压力条件的控制精度不同，也由于原料纯度有异，甚至由于所使用的温标或原子量（或摩尔质量）的不同，也可能引起数据值的差异，常使使用者在大量有矛盾的数据前难以选择。为评价这些数据，必须遵循一定的规则，然后才能给出较为可靠的推荐值。

主要的评估规则如下：

(1)一般应选用经典的实验方法所得的数据。同时要注意有些物性项目在不同条件下有不同的经典方法，例如不同压力下蒸气压的适宜测定方法差异很大，又例如一般选用静弹测定 C H、C H O、C H N 有机物的燃烧热（焓），而用旋弹测定 C—H—S、C—H—X（卤族）有机物的燃烧热。选用非标准方法的测定值，应该有一定理由。

(2) 采用较新年代的实验（或评选）数据。一般而言新的数据往往意味着新的测定方法、技术及设备，意味着较高的物料纯度。对某些性质的测定这一点也许不重要，而对有些物性时间是很关键的，例如在1968年前测定的气体粘度数据是不可靠的[3,11]。

对于年代标准不能看得太绝对，还是应该把测定方法看得更重要些，有的新测定的数据还不如从前的“老数据”可靠。当有些文献或手册中所载数据来历不清楚，更没有介绍测定方法、物料纯度、误差等背景时，年代不得不上升为主要依据。

(3)宜采用经过评估的数价。经过有关专家或数据组织的评论或肯定的数据往往易于被引用，若有评论过程的介绍的就更可信了。某些数据虽未被系统评价，但常被其他作者所引用，这种引用在一定程度上也是一种评价。

(4)要善于使用数据手册或综述性数据文献。一般使用者最常用这些材料，首先是这些材料中集中了大量数据，使用方便，也为了这些材料中的数据往往是经过评选的。使用者若能正确了解这些手册或综述文献，也能增加使用时的可靠性。

(5)优先使用高知名度的测定者或实验室。若某项数据的测定者是长期从事该项数据测定的，该作者（及相应的实验室）一般具有丰富的经验，可靠的设备，因而其数据可靠性高。以临界数据为例，从80年代起，英国的 Ambrose（在著名的英国国立物理实验室工作）及美国的 Teja 都进行了大量测定，各自公布了十几篇论文，所提供的临界数据常被引用。

(6)注意作者自己公布的测定误差。误差小的数据可靠性好些。实验的重复次数及数据的重复性也是重要指标。

(7) 注意原料的提纯和纯度，也要了解分析方法的

可靠性。

(8) 注意温度、压力的测定方法及精度，注意恒温装置的可靠性。

(9) 了解实验的目的。为了其它目的而附带测定的数据一般不宜采用。以蒸气压测定为例，一般选用专门测量蒸气压的论文中的数据。以气液平衡数据为目的的测定中，利用气液平衡装置常常附带提供一些纯物质的蒸气压，一般说来，这些数据可靠性差些，只有在缺乏专门蒸气压测定数据时，才引用这样的数据。

使用以上这些评估规则于每一类化工数据时还需要具体化，但基本原则是相似的。在表3.1中，也提供了不同年代各评估者评价 CH_4 临界数据后所给出的推荐值，选用推荐值时所依据的就是上述这些评估规则。

3.4. 数据机构

从上一世纪末就有数据工作者进行化学化工数据的整理工作，当时主要集中在德国。数据收集工作从个人开始，通过出版手册，逐步形成一些团体。在国际纯粹和应用化学联合会 (Int. Union of Pure and Applied Chemistry) 的推动下，在本世纪20年代，出版了著名的"国际评选数据表"(International Critical Tables，简称"ICT")，提供了大量数据，是50年代前化学化工工作者必用的手册。

一些数据机构在发展化学化工数据的收集及评估工作中起了重要作用。40年代美国石油学会 (API) 在其44号计划推动下，组织了大量烃类的化学化工数据的测定工作，也推进了烃类数据的收集、整理、评估和回归。1953年出版的手册被广泛引用，所建数据机构于60年代与API脱钩后成立的热力学研究中心 (Thermodynamic Research Center，简称 TRC) 一直从事化学化工数据 (烃类与非烃类) 的收集、评估和回归，出版了许多手册。美国的热物理研究中心 (TPRC) 以收集、整理、评估和回归热物理数据为特点，其中包括大量固体数据，现改名为 CINDAS (Center for Information and Data Analysis and Synthesis)。美国国家标准局在组织美国的数据机构中起了重大作用，CINDAS 就是 NBS 所属的国家标准文献数据系统 (National Standard Reference Data System，简称 NSDRS) 成员之一。德国化工学会 (DECHEMA) 从70年代开始进行了一系列的化学化工数据收集和评估工作，出版了有关临界性质、气液平衡和液液平衡等一系列的重要手册。

数据机构早已向国际化发展，例如从1969年开始成立的"国际科技数据委员会" (Committee on Data for Science and Technology，简称 CODATA) 在组织和协调数据工作中起着重大作用。化学化工数据是 CODATA 工作中的重点之一。

4. 数据手册

数据收集、整理和评估的成果大量反映在数据手册中，广大使用者寻找化工数据时首先想到的也是寻找手册，因此数据手册作为中间媒介是化工数据中的一个重要问题。

某些杂志上也发表数据整理、评估工作的文献，可长达几十页，甚至上百页，有时还单独成册，这样的数据文献主要见于《化学评论》(Chemical Review) 和《物理和化学文献数据杂志》(Journal of Physical and Chemical Reference Data)，这种文献也可视为数据手册。

4.1. 数据手册的分类

化工数据手册是多种多样的，从内容、水平、范围差别很大，难以严格分类，下面从不同的角度介绍几种分类方法，同时讨论一些相关的问题。

(1) 专用型和非专用型　人们最常用的数据手册大都是专用型的，即该手册整本或整套 (由若干本组成) 都是由数据组成或只带有部分相关的讨论，另外一些手册或专著只是部分地 (常常是较小的部分) 提供了数据，这就是非专用型的了。

在非专用型手册中首先应该提到著名的 Beilstein 有机化学手册[4.1]和 Gmelin 无机化学手册[4.2]，它们的历史都可追溯到19世纪，但目前经常使用的分别是1918和1924年开始出版的那个系列。有一套编辑班子长期从事这两套书的出版，每套书各已有几百本，文字也已由德文改为英文。书中提供了大量化合物的各种信息，其中包括许多化学化工数据的信息，所提供的数据信息总量还是很大的。另外的一个例子是 Perry 的《化学工程师手册》[4.3]，在此书中列有化工数据篇，由于其数据量有限，至今十几年已很少提到了。

(2) 综合性和专项性　有些手册包含有各类物性可称为综合型手册，最典型的例子是 CRC 出版社出版的《CRC 化学与物理手册》[4.4]。这类手册包括各种化学化工数据，数据面很广，但包括的化合物少，数据评估也差。近30多年来更多地发展了专项数据手册，只涉及一项、几项或一类数据。这些手册的编著者一般都是从事该项物性研究的专家，因此数据的权威性和可靠性都高。专项手册另一明显优点是可以容纳大量数据信息，例如 Weast 等的《有机化合物数据手册》[4.5]给出了几万种有机物的基本信息，Tamir 等的《纯物质和混合物相变热》[4.6]中有8600种纯物质和几百种混合物的相变热。当信息量更大时，还可分卷出版，如 Gmehling 等主编的《气液平衡数据汇编》[4.7]按化合物分类提供了大量气液平衡数据及其回归结果，目前已出版了十几本，并被广泛使用。

(3) 索引型、堆集型和评审型　索引型手册中只列

出有关物性的文献，无具体值，更没有对数据的评论。这种手册容纳信息量最大，所附文献成千甚至上万，但要求读者寻找原始文献，其中相当一部分是一般读者难于找到的，读者找到一些数据后还要自己逐个评选数据。上面所提到的 Tamir 等的相变热的手册[4.6]就是典型的索引型的，化合物和所列文献量极大，但所提供的数据中混有大量估算值。

堆集型手册把原始文献所提供的数据“堆集”在手册中，免除了查找原始文献的麻烦，但仍需读者评选数据。Dymond 的《纯气体和混合物的维里系数》手册[4.8]是典型的堆集型手册。

评审型手册给出经作者评选的数据。这类手册常常刊有选择数据的过程和依据，在出现新数据时，读者易于和手册上数据作比较。这类手册对使用者最方便，但难于编辑，即对手册的编者要求最高。Kudchadker 等关于临界性质的论文[4.9]和 Pedley 等关于生成焓的手册[4.10]是2个实例。

(4) 数据来源的注释 上文提到的索引型、堆集型和大部分评审型手册都注明数据来源，而一些综合型手册为了缩小篇幅，往往只粗略地提供数据来源的概况，有的甚至不提供数据源。例如 Reid 等有关估算方法专著的两个版本上[4.11,4.12]都附有数据集(Data Bank)，至今也有人在引用这个非专用型手册上的数据，但不得不指出，该数据集中数据未注明出处，明显地不是经严格评估的，其中混有许多估算值。这样的数据可用于一般工程计算，但不适于有严格要求的场合。

(5) 数据的提供方式 在20或30年代提供数据的方式是图和表。早期的数据手册常含有大量数据图，也有以图为主的，其中 Jorden 的“有机化合物蒸气压”[4.13]就是一个实例。在50、60年代的数据手册中以数据表为主，或有少量关联式。随着计算机的广泛使用，也由于过程模拟计算的需要，在数据手册中关联式的部分愈来愈多。

以数据表为主的数据手册也有两种类型。一种是提供原始实验点的表，这样表中温度、压力、浓度条件基本上不是整数，Boublick 等“纯物质的蒸气压”手册[4.14]就是一个实例，每个化合物大致上占一页。这类手册的可靠性最好，但占篇幅较大，能容纳化合物数有限。另一种是提供经加工后的实验点的表，这样的表中温度、压力、浓度条件值是整数，以热容～温度关系为例，温度值常常是以10、50、100℃（或K）为间距，排出整齐的表。这样制作的表便于容纳大量化合物，也便于内插，但实验值经处理（内插或外推）往往有一定失真，对于高要求的使用者（例如用作考核估算方法）就不一定适宜了。也应该注意到，这种“整齐”的表常常作大量的外推，表中值的一部分（或大部分）是外推的，外推的数据表的可靠性就更差了！

以上的分类方法都不是绝对的，例如有一些综合性手册有许多分册，每一本或几本分册专门讨论一二类数据，因此这些分册又都是专项性手册。

4.2. 主要综合性化学化工手册介绍

综合性手册在过去曾是最重要的化学化工数据手册。目前，一些综合性手册的规模愈来愈大，一套书的总量可达几十本或几百本，每一本或几本形成一个体系讨论一项或几项数据，因此它们又同时成为重要的专项性手册。

一些起过重要作用的和目前在广泛使用的综合性手册如下所述。

(1)《国际评选数据表》(International Critical Tables，简称 ICT)[4.15] 共8册，本世纪20年代出版，同一内容用英、法、德、意4种文字表达，包括各种化学化工数据。目前还可用于查对上一世纪和本世纪20年代以前的数据。

(2)《(简称 LB) 手册》Landolt-Bornstein 是历史最悠久的有关化学化工的专用型手册，第一版由 Landolt 和 Bornstein 编辑于1883年世版。该手册以物理学为中心，包括物理化学、物质科学和技术，其中有许多是与化学化工有关的，例如热容、蒸气压、生成焓、汽液平衡、固液平衡、固固平衡、粘度、导热系数、扩散系数、电磁性质、分子结构参数等。在这100多年中，有许多版本，目前在应用的是第6版和新系列。其中第6版从1950年至1980年，共28卷，2万多页；新系列从1960年开始，至今已出版100多卷。本手册中虽然只有一部分对化学化工者有用，但这些分册质量很高，例如有关液体密度[4.16a]、粘度和扩散系数[4.16b]、导热系数[4.16c]都是很重要的。

(3)《TRC 手册》 是在美国石油学会（API）44号计划（1942年）基础上发展起来的，当时该项目集中于烃类及含硫化合物，并于1947及1953年出版了两个版本的手册。以此为基础于1961年在 Texas 成立了热力学研究中心（TRC），从1981年开始，本工作分成烃和非烃两个部分出版，每年出4个补充内容，过几年出一批合订本，目前常用的是1981年手册[4.18,4.19]和1987年手册[4.20,4.21]，后者每一套都已有十几本。

除缺少表面张力、导热系数、气体粘度等数据外，TRC 手册几乎包括各种化学化工数据，评选过程严格，是目前广泛被引用的综合性手册。

与 API 有关的还有石油炼制手册[4.22]，目前常用的第4版。手册中的物系主要是烃类，提供数据的方式以图为主，也包括大量列线图和估算方法。该手册广泛应用于炼油行业。

(4)《美国热物理中心手册》 这组织在美国 Prudue 大学，所出版的主要有两套手册：一套是索引型的[4.23]，包括1900～1980发表的大量热物理数据；另一套是评审

型的，有手册13本，与化工有关的主要有3本[4.24]，该手册所包括的物质不多，但以严格评审著称。这两套手册所包括的数据中，固体物质的数据占有很大比例。在80年代，该中心又开始出版新的系列手册（CINDAS Data Series on Material Properties），内容更广泛，重点还是热物理数据，例如第5卷第1册是一些重要物质的热容、粘度和导热系数[4.25]。

(5)《德国 DECHEMA 手册》　这是较新的系列手册，其中第1卷是常压附近的汽液平衡数据（已出13本）[4.7]，第6卷是高压汽液平衡数据（1本）[4.26]，第5卷是液液平衡数据（3本）[4.27]。以上各套书所包括的化合物和数据量都很大，广泛被使用。关于临界数据的这一卷（第2卷）[4.28]，没有严格区分实验量和估算值，使用时要谨慎。

(6)《物性定数》　它由日本化学工学协会编辑，从1963至1972年间出了10卷[4.29]。该手册中部分材料只提供了索引，同时也转载了部分数据值，因此它介于索引型和堆集型之间。从1977年开始，该手册又用英文出版[4.30]。

(7) Vargaftik 的《气体和液体的热物理性质表》　此书原为俄文，第2版出版于1972年，英译本出版于1975年[4.31]。除热化学数据外，该手册包括各项物性，但化合物数有限。手册中大量数据均已圆整化处理，并有一大批数据是估算的，这样的手册对工程计算十分方便，但不适于高要求的数据使用者。

(8)《CRC 化学和物理手册》　CRC 出版社出版了许多数据手册，CRC 化学与物理手册[4.4]是使用极广泛的一本。这本手册数据面很广，但化合物不多。从1918年开始出版以来，几乎每年有一新版本，但每一版本与旧版本差别很小，数据并未及时更新。总之本手册只宜作一般检索或实验室检索使用。

(9)《Timmermans 手册》　Timmermans 靠个人编辑前后出版了几本纯物质[4.32]和混合物的手册[4.33]，列出了各种基本物性常数和热力学性质，收集了大量实验值。这是最后一套靠个人力量编辑的手册。

(10)《纯化合物物性数据集》[4.34]　该手册由美国化学工程师学会（AIChE）主办，经几次扩充，目前已包括近千种物质。为适应化工数据新要求，该数据表特别注意提供数据关联式，同时又有软件供应。

(11) 一类化合物的综合性数据手册　某些手册虽是综合性的，但所涉化合物只涉及一类化合物，典型的例子有关于饱和醇的数据手册[4.35]，烃和酮、卤烃和醇的数据手册[4.36]，有机氟化物数据手册[4.37]。

(12) 只供工程计算的综合性数据手册　某些手册所提供的数据比较粗糙，但还能满足工程计算需要，提供数据的方式是表或图，典型的例子有 Yaws 关于60种重要工业产品的数据图[4.38]，属于这一类的还有众多的溶剂手册。

4.3.　各项物性的查找

表4.1提供各项物性该查找的手册，并说明查找中应注意的一些问题。

表4.1　物性查找指南

物性项	主要手册	基本情况	物性项	主要手册	基本情况
T_m，T_b，d_4^{20}，d_4^{25}，n^{20}，n^{25}	CRC 手册：[4.4]、[4.5] TRC 手册：[4.18]、[4.19]、[4.20]、[4.21] Beilstein 手册[4.1] 其它：[4.34]、[4.35]、[4.36]、[4.39]、[4.45]	缺少评估工作，难于肯定哪本手册更可靠	μ	[4.46]、[4.34]、[4.36]、[4.12]	偶极矩是从电学测量转算而得的，气相、液相、溶液的 μ 值不同，也与温度有关，但工程计算中常取为定值。McClellan 的评估工作[4.46]最细致
			L-J-12-6 参数	[4.12]、[4.47]	从气体粘度[4.12]和维里系数[4.47]可得这两个参数，前者可靠性好，后者可包括更多的化合物
T_c，P_c，V_c，d_c，Z_c	系统评估成果：[4.40-4.44]、[4.28] 其它：[4.18-4.21]、[4.34]、[4.36]	评估工作很好。有实验值的化合物不多，某些手册上所介绍的数据混有估算值	B	[4.8]、[4.47]、[4.48]、[4.36]、[4.49]	Dymond 的手册[4.8]载有大量数据，最为常用。王延儒等[4.47]给出 B 与温度的关联式
ω	[4.12]，[4.34]，[4.36]	至今缺乏令人信服的评估结果。ω 值需要临界性质及蒸气压，实验值明显不足。手册中的一些推荐值是估算的	高压 *PVT*	[4.31]、[4.48]、[4.8]、[4.49]	*PVT* 测定值集中在不多的几个化合物上，评选工作少

续表

物性项	主要手册	基本情况
d	[4.36]、[4.34]、[4.31]、[4.35]、[4.18]、[4.19]、[4.20]、[4.21]、[4.51]、[4.33]、[4.1]	测定值较多，但缺乏数据的收集和评估，大量数据尚散落在原始文献中。文献[4.51]和[4.33]中有许多混合物的液体密度
p_s	[4.14]、[4.18]、[4.19]、[4.20]、[4.21]、[4.36]、[4.45]、[4.34]、[4.52]、[4.53]、[4.54]、[4.55]	(a)测定值多，提供数据的手册也多，还有大量数据要从原始文献中查找。(b)有的手册提供原始数据，还提供回归方程系数，如 Boublick 等[4.14]的手册；有的手册提供回归系数和圆整后的(用关联式计算的)蒸气压值，如TRC手册[4.18,4.21]；有的手册只提回归方程系数，例如手册[4.34]和[4.45]。(c)所用的回归方程中以 Antoine 方程为最常见。(d)绝大部分实验值是在常压附近的，缺乏高压数据及相应的回归结果
C_{ps}或C_{ps}^0	[4.56 4.61]、[4.18-4.21]、[4.62]、[4.63]、[4.34]、[4.36]、[4.24b]	(a)数据主要得自光谱，处理结构复杂一些的化合物时，常引入一些假定。(b)文献[4.62]、[4.63]、[4.34]中有大量C_{ps}^0温度关联式的系数
C_{pl}或C_{pv}	[4.56]、[4.68-4.61]、[4.64-4.66]、[4.36]、[4.34]、[4.67]、[4.24b]	数据量很大，在各手册中的数据只是其中一部分。数据评估成果少
V^E, H^E	[4.68]、[4.69]、[4.70]、[4.17c]	各种手册都是索引或堆集型的，缺少评估
$\Delta_c H^0$, $\Delta_f H^0$	--298.15K 下：[4.10]、[4.71]、[4.72]、[4.18~4.21]、[4.34] 各温度下：[4.56 4.61]	298.15K 下的数据多，也有严谨的评估工作
S, $\Delta_f G^0$	[4.57~4.61]、[4.71]、[4.64~4.66]、[4.18~4.21]	S 数据与 C_p 数据对应。$\Delta_f G^0$ 主要是由 $\Delta_f H^0$ 与 S 的数据计算而得的
$\Delta_v H$, $\Delta_m H$, $\Delta_s H$	[4.6]、[4.73]、[4.10]、[4.71]、[4.18~4.21]	相变热中以蒸发热最重要，数据也最多。各种手册中，Tamir 等[4.6]所包括的物质最多，但只提供文献；Majer 等的手册[4.73]中的评选工作最详尽，但只包括量热法的蒸发热，也只有这手册提供关联式及大量系数值
sle	[4.7]、[4.74 4.79]、[4.26]	sle 数据量很大，其中 Gmehling 等[4.7]的整理工作最好，并进行了大量的回归，Wichterle 等手册[4.74]收集的文献最多，是检索型的
lle	[4.80 ~ 4.82]、[4.27]	lle 数据量很大，手册也很多。由 Kertes 主编的系列手册[4.80]包括气、液、固三态在液体中的溶解度，每一本包括一个或几个物质在各种溶剂中的溶解度，目前已出版了约40册，其中有许多是液液平衡的内容
gle	[4.80]、[4.83]、[4.84]	Kertes 的系列手册中[4.80]gle 占有很大比重
sle	[4.80]、[4.81]、[4.83]、[4.87]	数据分散
η	[4.16a]、[4.25]、[4.24c]、[4.85]、[4.51]、[4.86]、[4.31]、[4.51]	(a)气体粘度数据少；液体粘度数据多，但有大量数据散落在原始文献中。评估工作较缺乏。 (b)气体粘度的关联成果见文献[4.86]，液体粘度的关联成果见文献[4.85]
λ	[4.16b]、[4.24a]、[4.85]、[4.88]、[4.89]、[4.31]	数据及评选工作都缺少
σ	[4.90]、[4.31]、[4.51]	文献[4.90]有2000多种物质的表面张力，但高于沸点的数据较少
D	[4.16a]	数据、收集、评估都很少

5. 化工数据回归分析

5.1. 概　述

回归分析是处理变量之间相互关系的一种数理统计方法。从不同角度描述同一事物的各个变量之间的关系，可以分成两种类型。一种类型是其变量之间存在着确定的关系。例如理想气体的压力、体积与温度的关系为

$$\frac{PV}{T}=常数$$

变量间的这种确定关系称为函数关系。

另一种类型是其变量之间存在着一定的不确定性。例如对非理想气体的压力、体积与温度之间的关系不能简单地用前式表示，为较好地表示不同情况下的 PVT 关系，提出了一系列的经验方程和理论方程。造成这种情况的原因是实际上存在着各种复杂的影响因素。其中某些因素是暂时还没有认识到的；也有一些因素虽然已经认识到，但却一时还无法控制或测量，此外在测定各变量时又不可避免地存在着不同程度的误差，所有各种因素的随机性综合作用造成了主要变量之间关系的不确定性，然而从统计的角度看，它们之间又确实存在着一定的关系。回归分析就是应用数学的方法，对大量的实验数据进行处理和分析，从而得出能正确地反映变量之间相互关系的规律，也就是通过回归分析可以得出描述几个存在相互关系的变量之间的数学表达式——回归方程。

5.2. 回归方法简述

变量之间统计相关的问题中最简单的情况是两个变量间的关系，在物性数据实验测定中应用最多的是一元线性回归和一元非线性回归问题，在原理上多元回归分析和一元回归分析十分相似，只是在计算上更复杂一些，因此，以下主要介绍一元线性回归和一元非线性回归分析方法。

5.2.1. 一元线性回归分析法

一元回归是用于处理两个变量之间关系的一种方法。若已知变量 x 和 y 之间存在着对应关系，变量 y 随着变量 x 变化而变化。通常称 y 为因变量，x 为自变量。假如两个变量之间的关系是线性的，就可以用一元线性回归分析方法找出能统计地描述这两个变量之间定量相关的表达式。一元线回归的一般数学模型为：

$$u_i=b_0+b_1x_i \tag{5.1}$$

在每一个 x_i 处确定的回归值 u_i，与实际观察值 y_i 之差，称之为余差或残差：

$$y_i-u_i=y_i-b_0-b_1x_i \tag{5.2}$$

余差值描述了 y_i 与回归值 u_i 的偏离程度；显然，y_i 与 u_i 的差值越小，则回归直线与所有测量值拟合得愈好。设全部测量值 y_i 与回归值 u_i 的偏离平方和为 Q，则

$$Q=\sum_{i=1}^{N}(y_i-u_i)^2=\sum_{i=1}^{N}(y_i-b_0-b_1x_i)^2 \tag{5.3}$$

Q 值的大小当然反映了全部测量值与回归直线的偏离程度。方程的常数 b_0 和 b_1 可根据最小二乘法原理确定。

5.2.2. 一元非线性回归分析法

在处理实际问题中，变量之间的内在关系从机理来分析就不是线性关系，而是曲线关系。这类问题的回归，一般是先选取并确定两变量函数关系的类型，如双曲线、指数曲线、幂函数曲线、双对数曲线等等，再通过变量代换，化曲线回归为直线回归来求解，或者把回归曲线展成回归多项式，而以回归多项式来描述两个变量之间的关系，以简化计算。

首先根据专业理论，或者经过对测量数据的标绘，选定能较好反映两个变量间关系的曲线类型。再根据所选定的曲线类型，找到能表示这种曲线的函数形式，然后将两个变量作相应的变换而得到线性化的关系式。例如 y 和 x 的关系若以：

$$y=b_0\exp(b_1/x)$$

若令 $Y=\ln(y)$，$B_0=\ln(b_0)$，$X=\frac{1}{x}$，则线性化为

$$Y=B_0+b_1X$$

这样经过变换后的自变量 X 和因变量 Y 之间仍应视为存在着线性关系。若以 Y 和 X 的变量作图，如果所获得的图形为一直线，则表明预选的函数类型是合适的。

常用的易于作变换而线性化的方程可罗列如下：

(1) 双曲线

$$\frac{1}{y}=a+\frac{b}{x} \tag{5.4a}$$

令 $Y=\frac{1}{y}$，$X=\frac{1}{x}$，则线性化为

$$Y=a+bx \tag{5.4b}$$

(2) 幂函数

$$y=ax^b \tag{5.5a}$$

令 $Y=\ln(y)$，$X=\ln(x)$，$A=\ln(a)$，则线性化为

$$Y=A+bx \tag{5.5b}$$

(3) 指数函数

$$(a)\ y=ae^{bx} \tag{5.6a}$$

令 $Y=\ln(y)$，$A=\ln(a)$，则线性化为

$$Y=A+bx \tag{5.6b}$$

$$(b)\ y=ae^{b/x} \tag{5.7a}$$

令 $Y=\ln(y)$，$A=\ln(a)$，$X=\frac{1}{x}$，则线性化为

$$Y=A+bx \tag{5.7b}$$

(4) 对数曲线

$$y=a+b\lg x \tag{5.8a}$$

令 $X=\lg x$，则线性化为

$$y=a+bx \tag{5.8b}$$

(5) S 型曲线

$$y=\frac{1}{a+be^{-x}} \tag{5.9a}$$

令 $Y=\frac{1}{y}$，$X=\exp(-x)$，则线性化为

$$Y=a+bx \tag{5.9b}$$

5.3. 多元线性回归分析法

在实际问题中，影响因变量的因素很少是一个，对于这类问题的回归就称为多元回归分析，在计算上比一元线性回归分析要复杂一些。

例如已知溶液由两种物质所组成，和有关此溶液粘度的实验数据，试求其回归方程。

设 x_1 为物质 A_1 的浓度 (g/L)，x_2 为物质 A_2 的浓度 (g/L)，y 为溶液的粘度 (cP)；设其数学模型为

$$y=b_0+b_1x_1+b_2x_2 \tag{5.10}$$

式中 b_0 为常数项；b_1 和 b_2 分别称为 y 对 x_1、x_2 的回归系数。要想用这个回归模型拟合实验数据，则对其系数 b_0、b_1 和 b_2 必须进行最小二乘法估计。

上述3个变量之间的关系，同样能推广到更多变量的回归问题中去。

5.4. 非线性代数模型

随着数学模型化方法广泛应用，人们对研究过程的物理、化学现象，从本质和机理角度进行深入研究、推导出能描述各变量之间关系的数学方程，称之为机理模型。由于机理模型中待定参数存在明确的物理含义，这些参数求取的最基本方法，是把非线性模型函数在一局部范围内进行泰勒一阶展开，作为原函数的线性近似，代入目标函数则成为线性最小二乘方，因为它有解析解，所以可求出它的精确的极小值，以此点作为下一次线性近似的出发点。这样反复采用同样方法逐次逼近真正的极小点，所以此法实质是逐次“线性化”。用这一方法求取 Wilson 活度系数方程中的参数已详细地由郭天民等编写的《多元汽-液平衡和精馏》一书中举例说明。

6. 化工物性的估算

6.1. 概 述

虽然已测定了大量的化工物性数据，又选择了适宜的回归方程，使之能正确的内插，有时还能作有限的外推，但化工生产所涉及的物质超过万种，其中大部分是缺乏所需要的物性数据的。化工生产流程各个环节中的绝大部分是在处理混合物，而混合物的化工数据是严重缺乏的。因此，为使化工计算或设计得以进行，一般还必须进行一系列的物性数据估算。

一个良好的估算方法应该尽可能地满足：

(1) 误差小，所得的估算值与实验值接近。若该物性有1个或几个实验点，要把估算值与实验值对比；当该物系完全缺乏实验值时，宜用该法于相近的物系以进行考验。一般要求使用者在几个估算方法中选择误差相对小些的。

不同的物性对估算的准确程度的要求不同，在表1.1中已表明某些物性是极难估算的，方法少，误差大，有5～10%（甚至更大）的误差就能接受；而另一些物性估算的效果良好，有1～2%误差的方法不一定是最好的方法。同一物性在不同条件下的估算误差也可能相差很大。

(2) 估算方法中所用的其它物性或参数尽可能地少，所涉及的物性必须是容易找到的，而且是定值（无争议），只有这样的方法才是实用的。若参数要用本物性来确定，则此方法还是一个回归或关联的方法，关联的方法与估算的方法原则上不是同一类型的，不应该在一起比较。

(3) 计算过程不要太复杂，使之在过程模拟中使用时不占更多的机时。

(4) 估算方法要尽可能具有通用性，使之既可适用于有机物，又适用于无机物；既适用于非极性化合物，又适用于极性化合物；既适用于直链化合物，又适用于含支链化合物；既适用于烃类，又适用含氧、含氮或含硫有机物；既适用于单种特性基团，又适用于多种特性基团的化合物。能全面满足上述要求的估算方法不多，但尽可能广的通用性仍然是对估算方法的重要要求。

(5) 估算方法最好具有一定理论基础。目前通用的估算方法主要有对应状态法和基团法，它们占目前使用的估算方法中的90%以上。此外，偶而也使用参考物质法和物性间相互估算法。也有把物性与化合物的碳数相联系的方法，这类方法一般只能用于直链化合物，而直链化

合物的数据比较齐全，估算的重要性小得多，因而主要在早期使用。

6.2. 对应状态法

6.2.1. 两参数法

对应状态和对应状态原理是由 van der Waals 在1873年提出的。按对应状态原理，任何物质用对应态表示后，其 p-V-T 函数间有普遍适用的函数关系：

$$\phi\left(\frac{p}{p_c},\ \frac{T}{T_c},\ \frac{V}{V_c}\right)=0 \tag{6.1}$$

或

$$\phi\ (p_r,\ T_r,\ V_r)=0 \tag{6.1a}$$

或

$$Z=\frac{pV}{RT}=F\ (p_r,\ T_r) \tag{6.1b}$$

30年代制成了普遍适用的两参数压缩因子（Z）图[6.1]，由图可由对比压力（p_r）和对比温度（T_r）确定 Z 或对比体积 V_r，随后又有许多改进图发表，其中由 Hougen 和 Watson 于1947年发表的图[6.1a]最为流传。Nelson和 Obert 在1954年所发表的图[6.2]又作了很大的改进，他们按 p_r 大小把 Z 图画分为4个区间，使用了 Su 和 Chang 的假对对比体积概念[6.3]，提高了计算精度。

以 PVT 关系为基础，可导出一系列两参数计算图，其中较重要的有与理想气体焓差图[6.4,6.4a]，与理想气体的热容差图[6.5,6.5a]，逸度系数图等[6.6]。

6.2.2. 三参数法

使用两参数法的概念于临界点，当 $T_r=P_r=1$ 时，各种物质应该有相同的临界压缩因子 Z_c，但实际上各种物质的 Z_c 值不同，大致上处在0.2～0.3，90%以上的物质在0.24～0.28之间，个别的物质相差更大，例如 $AlCl_3$ 的 Z_c 为0.13，而 Hg 的 Z_c 高达0.44。Z_c 值的不同说明两参数对应状态法很不严格，只用 P_r 和 T_r 还难于精确地确定 V_r（或 Z）。在50年代初，提出了几种三参数对应状态法，即除了 P_r 和 T_r 外，还选择另一个反映该物质特性的第三参数，所选择的第三参数有 ω、Z_c、α_c。偏心因子 ω 的定义是[6.7]：

$$\omega=-\lg P_{vr(T_r=0.7)}-1.000 \tag{6.2}$$

式中 $P_{vr(T_r=0.7)}$ 是对比温度为0.7时的对比饱和蒸气压。α_c 的定义为在临界点处对比蒸气压对数值与对比温度对数值的斜率[6.8]

$$\alpha_c=\left(\frac{\mathrm{d}\ln P_{vr}}{\mathrm{d}\ln T_r}\right)_{T_c} \tag{6.3}$$

Z_c 值由 T_c、p_c、V_c 值决定，V_c 值的误差大一些，有可能影响 Z_c 值的可靠[6.9]。ω 值由 T_c、p_c 和蒸气压数据确定，其中蒸气压数据一般是由实验值选择回归方程后内插而得的，因此方程的选择及回归误差都影响 ω 值的一致性。由于 T_c、P_c 数据的不充分，使用 Z_c 和 ω 时都苦于数据不足，而 α_c 的值更为缺乏。

在 PVT 及其它热力学性质的计算中，用 ω 及 Z_c 的两种计算方法的精度大致相当，但 ω 的使用广泛得多，而在传递性质的计算中，用 Z_c 的方法更多些。

表6.1和表6.3是利用 ω 和 Z_c 作为第三参数的一些估算式的实例。从表中可见，使用 ω 时，常用 ω 作线性修正项的系数，而 Z_c 在估算式中的使用位置变化很大。表6.2给出式（6～10）中的数据。

表6.1　用 ω 作第三参数对应状态法的一些实例

项　目	主　要　计　算　式		说　　明
Z	$Z=Z^{(0)}+\omega Z^{(1)}$	(6.4)	Pitzer 等[6.10]在 $P_r=0\sim9$ 和 $T_r=0.8\sim4.0$ 的范围内用列表提供了 $Z^{(0)}$ 和 $Z^{(1)}$ 值。Edmister[6.11]用图表达了上述关系。Hsi 等[6.12]和 Lu 等[6.13]都使 T_r 的低温范围下延至0.5，此外，也有更大范围使用的报道
B	$B_r-\frac{BP_c}{RT_c}=B_r^{[0]}+\omega B_r^{[1]}$	(6.5)	曾提出多个 $B_r^{[0]}$、$B_r^{[1]}$ 的表达式，例如： (a) Abbott 法[6.14]； (b) Pitzer 等法[6.15]； (c) Tsonopoulos 法[6.16]
	(a) $B_r^{[0]}=0.083-\frac{0.422}{T_r^{1.6}}$	(6.6)	
	$B_r^{[1]}=0.139-\frac{0.172}{T_r^{4.2}}$	(6.7)	
	(b) $B_r^{[0]}=0.1445-\frac{0.330}{T_r}-\frac{0.1385}{T_r^2}-\frac{0.0121}{T_r^3}$	(6.8)	
	$B_r^{[1]}=0.073+\frac{0.46}{T_r}-\frac{0.50}{T_r^2}-\frac{0.097}{T_r^3}-\frac{0.0073}{T_r^8}$	(6.9)	
	(c) $B_r^{[0]}=0.1445-\frac{0.330}{T_r}-\frac{0.1385}{T_r^2}-\frac{0.0121}{T_r^3}$	(6.10)	
	$B_r^{[1]}=0.0637+\frac{0.331}{T_r^2}-\frac{0.423}{T_r^3}-\frac{0.008}{T_r^8}$	(6.11)	

续表

项 目	主 要 计 算 式		说 明
V_{sl}	$\frac{V_{sl}}{V_c}=V_r^{(0)}+\omega V_r^{(1)}+\omega^2 V_r^{(2)}$	(6.12)	Chueh 和 Prausnitz 法[6.17]，适用范围为0.560<T_r<0.990，式中各系数值见表6.2
	$V_r^{(j)}=a_j+b_jT_r+c_jT_r^2+d_jT_r^3+\frac{e_j}{T_r}+f_j\ln(1-T_r)$	(6.13)	
	$\ln\left(\frac{P_cV_{sl}}{RT}\right)=a+\omega b$	(6.14)	Bhirud 法[6.18]，只适用于非极性物质，当T_r>0.98时，宜用表表达a和b与T_r的关系
	$a=1.39644-24.076T_r+102.615T_r^2-255.719T_r^3$ $+355.805T_r^4-256.671T_r^5+75.1088T_r^6$	(6.15)	
	$b=13.4412-135.7437T_r+533.380T_r^2-1091.453T_r^3$ $+1231.43T_r^4-728.227T_r^5+176.737T_r^6$	(6.16)	
	$V_{sl}=V_{sc}V_r^{(0)}(1-\omega r)$	(6.17)	Gunn-Yamada 法[6.20]
	$V_{sc}=\frac{RT_c}{P_c}(0.2920-0.0967\omega)$	(6.18)	
	$r=0.29607-0.09045T_r-0.04842T_r^2$	(6.19)	
	$V_r^{(0)}=0.33593-0.33953T_r+1.51941T_r^2-2.02512T_r^3$ $+1.11422T_r^4$ $0.2\leqslant T_r\leqslant 0.8$	(6.20)	
	$V_r^{(0)}=1.0+1.3(1-T_r)^{1/2}\log(1-T_r)-0.50879(1-T_r)$ $-0.91534(1-T_r)^2$ $0.8<T_r<1.0$	(6.21)	
P_r	$\lg P_{vr}=\lg P_{vr}^{(0)}+\omega\log P_{vr}^{(1)}$	(6.22)	Pitzer 等[6.10]用列表方式表达，适用范围为0.56 $\leqslant T_r\leqslant$1.0，Chao 等[6.19]使下限至0.35，Carruth 等[6.20]至0.25
	$\ln P_{vr}=f^{(0)}+\omega f^{(1)}$	(6.23)	Lee-Kesler 法[6.21]
	$f_0^{(0)}=5.92714-\frac{6.09648}{T_r}-1.28862\ln T_r+0.169347T_r^6$	(6.24)	
	$f^{(1)}=15.2518-\frac{15.6875}{T_r}-13.4721\ln T_r+0.43577T_r^8$	(6.25)	
P_r	$2A\log P_{vr}=-B+\left[B^2-4A\left(\frac{1}{T_r}-C\right)\right]^{1/2}$	(6.26)	Nath 等的方法[6.22]。已知ω值可求P_{vr}，反之，已知P_{vr}时，也可用于求ω
	$A=0.0094-0.0144\omega^2$	(6.27a)	
	$B=0.4506-0.4371\omega+0.2127\omega^2$	(6.27b)	
	$C=0.9827+0.0736\omega-0.0210\omega^2$	(6.27c)	
Δ_vH 或 Δ_vS	$\frac{\Delta_vH}{RT_c}=\frac{T_r}{R}\left[\Delta_vS^{(0)}+\omega\Delta_vS^{(1)}+\omega^2\Delta_vS^{(2)}\right]$	(6.28)	Pitzer 等[6.10]提供了$\Delta_vS^{(0)}$、$\Delta_vS^{(1)}$、$\Delta_vS^{(2)}$与T_r关系表，Carruth 等[6.20]扩大了T_r的范围。在0.6$\leqslant T_r\leqslant$1.0范围内
	或 $\Delta_vS=\Delta_vS^{(0)}+\omega\Delta_vS^{(1)}+\omega^2\Delta_vS^{(2)}$	(6.29)	$\frac{\Delta_vH}{RT_c}=7.08(1-T_r)^{0.354}+10.95\omega(1-T_r)^{0.456}$ (6.28a)
	$\frac{\Delta_vH}{RT_c\Delta Z_v}=6.09648-1.28862T_r+1.016T_r^7+$ $\omega(15.6875-13.4721T_r+2.615T_r^7)$	(6.30)	在0.5<T_r<0.7小范围内，Nath[6.23]提出$\Delta_vS^{(0)}$、$\Delta_vS^{(1)}$和$\Delta_vS^{(2)}$与T_r的关系式。 Lee-Kesler 法[6.21]，式中$\Delta_vZ=Z_g-Z_l$
H^0-H 或 S^0-S	$\frac{H^0-H}{RT_c}=\left(\frac{H^0-H}{RT_c}\right)^{(0)}+\omega\left(\frac{H^0-H}{RT_c}\right)^{(1)}$	(6.31)	用于计算理想气体与真实流体焓差或熵差。Curl 等[6.9]提供数据表，适用于0.8$\leqslant T_r\leqslant$4.0、0.2$\leqslant P_r\leqslant$9.0；Lee-Kesler 法[6.21]可用方程计算，也可用数据表，范围也大
	$\frac{S^0-S}{R}=\left(\frac{S^0-S}{R}\right)^{(0)}+\omega\left(\frac{S^0-S}{R}\right)^{(1)}$	(6.32)	

续表

项　目	主　要　计　算　式	说　　明
ϕ	$\ln\phi=\ln\phi^{[0]}+\omega\ln\phi^{[1]}$　(6.33)	Pitzer 等[6.10]提供数据表计算逸度 ϕ，而 Hsi 等[6.12]、Chao 等[6.19]、Carruth 等[6.20]把低温范围分别扩充至 $T_r=0.5$、0.35、0.25。Lee-Kesler 法[6.21]可用方程计算，也可用数据表，范围也大，T_r 可至0.3，P_r 可至10

表6.2　式（6～10）中的系数值

j	a_j	b_j	c_j	d_j	e_j	f_j
0	0.11917	0.009513	0.21091	−0.06922	0.07480	−0.084476
1	0.98465	−1.60378	1.82484	−0.61432	−0.34546	0.087037
2	−0.55314	−0.15793	−1.01601	0.34095	0.46795	−0.239938

表6.3　用 Z_c 作第三参数对应状态法的一些实例

项　目	主　要　计　算　式	说　　明
Z	$Z=Z^0+D\ (Z_c-0.27)$　(6.34)	Hougen 等[6.1b]列表提供不同 P_r、T_r 下的 Z^0、D 值
H^0-H，S^0-S，ϕ	$\frac{H^0-H}{T_c}=\left(\frac{H^0-H}{T_c}\right)^{(0)}+D\ (Z_c-0.27)$　(6.35) $S^0-S=(S^0-S)^{(0)}+D\ (Z_c-0.27)$　(6.36) $\phi=\phi^0\cdot10^{D(Z_c-0.27)}$　(6.37)	Hougen 等[6.1b]列表提供有关的值，Yen-Alexander[6.28]提供 Z_c 为0.23、0.25、0.27、0.29下 p_r、T_r 对 $\frac{H^0-H}{T_c}$、S^0-S、ϕ 的图
V_{sl} 或 d_{sl}	$\frac{V_c}{V_{sl}}=\frac{d_{sl}}{d_c}=1.20+(5.563-11.03Z_c)\times(1-t_r)^{0.8002Z_c+0.310}$　(6.38) $V_{sl}=\frac{RT_c}{p_c}Z_c^{[1+(1-T_r)^{2/7}]}$　(6.39) $\frac{V_c}{V_{sl}}=\frac{d_{sl}}{d_c}=1+A\ (1-T_r)^{1/3}+B\ (1-T_r)^{2/3}+(0.93-B)\ (1-T_r)^{4/3}$　(6.40) $A=17.4425-214.578Z_c+989.625Z_c^2-1522.06Z_c^3$　(6.41a) $B=-3.28257+13.6377Z_c+107.4844Z_c^2-384.211Z_c^3$ （当 $Z_c\leqslant0.26$）　(6.41b) $B=60.2091-402.063Z_c+501.0Z_c^2+641.0Z_c^3$ （当 $Z_c>0.26$）　(6.41c)	Wicks 法[6.27]适用于 $Z_c=0.25-0.29$，$T_r<0.99$。 Rackett 法[6.28] Yen-Wood 法[6.30]
V_l 或 d_l	$\frac{d_l-d_{sl}}{d_c}=\Delta d_r+\delta Z_c$　(6.42) $\Delta d_r=E+F\ln\Delta p_r+G\exp(H\Delta p_r)$　(6.43a) $\Delta p_r=(p-p_r)/p_c$　(6.43b) $\delta Z_c=L+J\ln\Delta p_r+K\exp(L\Delta p_r)$　(6.43c) $d=d_{sl}\left[1+\frac{9Z_cN(p-p_r)}{p_c}\right]^{1/9}$　(6.44) $\frac{d}{d_l}$ 与 $Z_c^{0.77}$、T_r、p_r 关系图	Yen-Wood 法[6.30]，式中 E、F、G、H、I、J、K、L 都是 T_r 的函数，而 I、J、K、L 又与 Z_c 值有关。当 $p_r<0.2$时，不能只使用式（6.43a），而要先用式（6.43a）计算 $p_r=0.2$时的 Δd_r，然后再用下式计算 $\Delta d_r=\Delta d_r\ (p_r=0.2)\frac{\Delta p_r}{0.2}$　(6.43d) 当 $Z_c=0.27$时，$\delta Z_c=0$ Chueh-Prausnitz 法[6.17]。由于 N 也是 ω 的函数，因此本法选用了 Z_c 和 ω 两种第三参数。Lu 法[6.31]

续表

项　目	主　要　计　算　式		说　　明
η_g	$\eta_g\xi=4.610T_r^{0.618}-2.04e^{-0.449T_r}+1.94e^{-4.058T_r}+0.1$	(6.45a)	Thodos 法[6.32]。(6-45a) 适用于非极性气体；(6.45b) 适用于非氢键极性气体，$T_r<2.5$；(6.45c) 适用于含氢键极性气体，$T_r<2.0$。式 (6.47) 中 p_c 的单位为 atm
	$=(1.90T_r-0.29)^{4/5}Z_c^{2/3}$	(6.45b)	
	$-(0.755T_r-0.055)Z_c^{-5/4}$	(6.46b)	
	$\xi=T_c^{1/6}/(M^{1/2}\cdot p_c^{2/3})$	(6.47)	
λ_g	$\lambda_g\Gamma/C_p=0.445\cdot10^{-5}T_r$	(6.48a)	Misic-Thodos 法[6.33]。(6.48a) 式适用于甲烷、环烷烃、芳烃，$T_r<1.0$；(6.48b) 式适用于除上述以下的烃类，T_r 范围不限；(6.48c) 适用于非烃类，$T_r<1.0$；(6.48d) 适用于非烃类 $1.0\leqslant T_r\leqslant3.0$；(6.48c) 适用于非烃类，$3<T_r<15$。式 (6.48) 各式 λ 单位为 cal/(cm·s·K)，C_p 为 cal/(mol·K)，式 (6.49) 中 p_c 单位为 atm
	$\lambda_g\Gamma/C_p=10^{-6}(14.52T_r-5.14)^{2/3}$	(6.48b)	
	$\lambda_g\Gamma/C_p^{3/4}=10^{-5}(20.0Z_c+1.08)T_r^{(1.810-2.604Z_c)}$	(6.48c)	
	$\lambda_g\Gamma/C_p^{3/4}=10^{-6}[(195Z_c-31.94)T_r+16.83-82.5Z_c]^{(1.524-2.800Z_c)}$	(6.48d)	
	$\lambda_g\Gamma/C_p^{3/4}=10^{-5}[(7.18-18.25Z_c)T_r+10.21Z_c-4.91]^{(1.079-1.97Z_c)}$	(6.48e)	
	$\Gamma=T_c^{1/6}M^{1/2}/P_c^{2/3}$	(6.49)	
	$(\lambda_g-\lambda_g^0)\Gamma Z_c^5=0.0122[\exp(0.535d_r)-1]$	(6.50a)	Stiel-Thodos 法[6.34]，用于计算加压下 λ_g 与同温度下常压气体 λ_g^0 差。(6.50) 的3个式子分别用于 $d_r<0.5$，$0.5<d_r<2.0$，$2.0<d_r<2.8$。Γ 由式 (6.49) 计算
	$(\lambda_g-\lambda_g^0)\Gamma Z_c^5=0.0144[\exp(0.67d_r)-1.069]$	(6.50b)	
	$(\lambda_g-\lambda_g^0)\Gamma Z_c^5=0.00260[\exp(1.155d_r)+2.016]$	(6.50c)	

上述用 ω 的三参数法用球形流体 (A_r, K_r, X_c) 为参考流体，其它流体与球形流体的偏差用 ω 表达。Lee 和 Kesler[6.21]提出用两类流体作参考流体，第一类流体仍然是球形流体，第二类流体是“长”流体-正辛烷，这样的方法可称为双参考流体法。计算 Z 时的基础方程是：

$$Z=Z^{(0)}+\frac{\omega}{\omega^{(R)}}[Z^{(R)}-Z^{(0)}] \tag{6.51}$$

式中上标“(0)”表示球形流体，“(R)”表示长流体。计算 $Z^{(0)}$ 和 $Z^{(R)}$ 时使用修正的 BWR 方程，因此本法也可认为是对应状态法和状态方程法的结合。由于方程复杂，必须在计算机上进行运算。该文作者在论文中也提供一批 Z 与 T_r、P_r 的表，供手算用，此时基本方程同式 (6.4)。

在上述 PVT 关系的基础上，有相应的 H^0-H、S^0-S、ϕ 等关系式

$$\frac{H^0-H}{RT_c}=\left(\frac{H^0-H}{RT_c}\right)^{(0)}+\frac{\omega}{\omega^{(R)}}\left[\left(\frac{H^0-H}{RT_c}\right)^{(R)}-\left(\frac{H^0-H}{RT_c}\right)^{(0)}\right] \tag{6.52}$$

$$\frac{S^0-S}{R}=\left(\frac{S^0-S}{R}\right)^{(0)}+\frac{\omega}{\omega^{(R)}}\left[\left(\frac{S^0-S}{R}\right)^{(R)}-\left(\frac{S^0-S}{R}\right)^{(0)}\right] \tag{6.53}$$

式中两种参考流体的函数值可用 Lee-Kesler 法所提供的关系式计算，也可使用他们提供的 T_r、P_r 关系表，后者中的一部分已在表6.1中介绍。

Lee-Kesler 法的两个参考流体是固定的，若根据不同情况选择不同的物质作为参考流体也许能得出更好的结果。这样的方法称为无固定参考流体的双参考流体法，目前已使用于多种物性的估算，在表6.4中载有一些实例，其中大部分都是由 Teja 和他的同事所发表的。

无固定参考流体的主要特点是所用的参考流体不必固定，在计算同一物性时也不一定是固定的。一般说来，所选参考流体的物性必须是实验值，而且能给出某种可靠的关联式。另外，参考流体的化学结构应尽可能与未知物接近，有时还要求未知物性物质的 ω 值在两种参考物质之间。

使用本法的精度可能很好，但对使用者要求太高，且已考验的物系还有限，在过程模拟中使用也不太方便，因此目前使用不广。

6.2.3. 使用沸点参数的对应状态法

沸点 (T_b) 反映物质的特性，从微观的角度说，反映分子间作用力，其实验数据又很充分，因此 T_b 也可用作特性参数以补充 T_r、P_r 的不足。由于 T_b 也可反映蒸气压的特性，因此 T_b 或对比沸点 (T_{br}) 广泛应用于蒸气压及与之有关的蒸发焓计算，一些计算实例见表6.5。

6.2.4. 使用极性参数的对应状态法

物质的极性对分子间作用力影响很大，因而对热力学性质或传递性质都有很大影响。除了第一和第二参数 (T_r 和 p_r) 外，第三参数 ω 或 Z_c 中也已反映了分子的极性，但这两个参数又都与分子形状有关，因此为了更确切地反映极性影响，一些研究者所提出的对应状态法中又增加了另一个与分子极性有关的参数，有时也称为第四参数。使用第四参数的几个实例见表6.6。从表中可

表 6.4　不固定的双参考流体对应状态法的一些实例

项　目	主　要　计　算　式	说　　明
Z	$Z-Z^{(r1)}+\frac{\omega-\omega^{(r1)}}{\omega^{(r2)}-\omega^{(r1)}}\left[Z^{(r2)}-Z^{(r1)}\right]$ (6.54) 式中上标（r1）和（r2）指两种参考流体	Teja 的方法[6.35,6.36] 在计算烃类时，建议使用乙烷和正癸烷为两个参考流体。计算各物质的 Z 时建议用经扩充后的 RK 方程
V_{sl}	$\frac{V_{sl}}{RT_c/p_c}=\frac{V_{sl}^{(r1)}}{RT_c^{(r1)}/p_c^{(r1)}}+\frac{\omega-\omega^{(r1)}}{\omega^{(r2)}-\omega^{(r1)}}\left[\frac{V_s^{(r2)}}{RT_c^{(r2)}/p_c^{(r1)}}-\frac{V_s^{(r1)}}{RT_c^{(r1)}/p_c^{(r1)}}\right]$ (6.55)	也是 Teja 的方法[6.35]，用甲烷和正丁烷计算其它烷烃
p_v	$\ln p_{vr}=\ln p_{vr}^{(r1)}+\frac{\omega-\omega^{(r1)}}{\omega^{(r2)}-\omega^{(r1)}}\left[\ln p_{vr}^{(r2)}-\ln p_{vr}^{(r1)}\right]$ (6.56)	Teja[6.35]使用 Antoine 方程求参考物质的 p_v，用苯和正丁苯作参考物质计算其它芳烃。Ambrose 和 Patel[6.37]用 Wagner 式计算 p_v，用丙烷-正辛烷或苯-全氟甲苯计算各类化合物的 p_v，并建议 $\omega^{(r1)}<\omega<\omega^{(r2)}$
$\Delta_v H$	$\frac{\Delta_v H}{RT_c}=\frac{\Delta_v H^{(r1)}}{RT_c^{(r1)}}+\frac{\omega-\omega^{(r1)}}{\omega^{(r2)}-\omega^{(r1)}}\left[\frac{\Delta_v H^{(r2)}}{RT_c^{(r2)}}-\frac{\Delta_v H^{(r1)}}{RT_c^{(r1)}}\right]$ (6.57)	Sivaraman 等[6.38]用苯和咔唑作参考流体计算芳烃和其它一些含环化合物的 $\Delta_v H$，同时给出参考物质的 $\left(\frac{\Delta_v H}{RT_c}\right)$ 与 T_r 的关联式
η_l	$\ln(\eta_l\phi)=\ln(\eta_l\phi)^{(r1)}+\frac{\omega-\omega^{(r1)}}{\omega^{(r2)}-\omega^{(r1)}}\left[\ln(\eta\phi)^{(r2)}-\ln(\eta\phi)^{(r1)}\right]$ (6.58) 式中 $\phi=V_c^{2/3}M^{1/2}/T_c^{1/2}$ (6.59)	Teja 和 Rice[6.39]用此法于混合物，以两个纯物质为参考流体
λ_L	$\lambda_L\phi=(\lambda_L\phi)^{(r1)}+\frac{\omega-\omega^{(r1)}}{\omega^{(r2)}-\omega^{(r1)}}\left[(\lambda_L\phi)^{(r2)}-(\lambda_L\phi)^{(r1)}\right]$ (6.60)	Teja 和 Rice[6.40]用乙醇和正己醇计算其它醇，$\omega^{(r1)}<\omega<\omega^{(r2)}$，参考物质的 λ_L 用温度关联式计算。本法可用于混合物
σ	$\sigma\phi'=(\sigma\phi')^{(r1)}+\frac{\omega-\omega^{(r1)}}{\omega^{(r2)}-\omega^{(r1)}}\left[(\sigma\phi)^{(r2)}-(\sigma\phi)^{(r1)}\right]$ (6.61) 式中 $\phi'=V_c^{2/3}/T_c$ (6.62)	Rice 和 Teja[6.41]用正庚烷和正十二烷作双参考流体估算烃类和卤芳烃的 σ，用乙醇和戊醇作参考流体估算各种醇的 σ，平均误差在 1%左右

表 6.5　用 T_b 作参数的对应状态法的一些实例

项　目	主　要　计　算　式	说　　明
d_g	$\ln(1/d_{gr})=1.4794(1-X_{Tr})^{0.35}+14.7394(1-X_{Tr})-6.4486(1-X_{Tr})^2+17.652(1-X_{Tr})^3$ (6.63) $X_{Tr}=\frac{T_r(T_{br}-1)}{T_{br}-T_r}$ (6.64)	UNISAT 法[6.42]用于求气体对比密度（$d_{gr}=d_g/d_c$）
d_l	$d_{lr}-1=1.5914(1-X_{Tr})^{0.35}+0.26942(1-X_{Tr})+0.53463(1-X_{Tr})^{4/3}-0.013916(1-X_{Tr})^{5/3}$ (6.65)	UNISAT 法[6.42]用于求液体对比密度（$d_{lr}=d_l/d_c$），X_{Tr}仍用式（6.64）

续表

项 目	主 要 计 算 式		说 明
p_v	$\ln\left(\frac{p_{vr}}{T_r}\right)=-2.8225-2.8331\left(\frac{1}{X_{Tr}}\right)-5.3727\times10^{-4}\left(\frac{1}{X_{Tr}}\right)^6$	(6.66)	UNISAT 法[6.42]
	$\ln p_{vr}=k\left(1-\frac{1}{T_r}\right)$	(6.67a)	本式可从 Clausis-Clapeyron 方程直接导出。式中 p_c 单位为 atm
	或 $\log p_{vr}=k'\left(1-\frac{1}{T_r}\right)$	(6.67b)	
	$k=T_{br}\frac{\ln p_c}{1-T_{br}}$	(6.68a)	
	或 $k'=T_{br}\frac{\log p_c}{1-T_{br}}$	(6.68b)	
	$\ln p_{vr}=A^+-\frac{B^+}{T_r}+C^+\ln T_r+D^+T_r^6$	(6.69)	Riedel 式[6.43]。式中 p_c 单位为 atm
	$A^+=-35Q;\ B^+=-36Q,\ C^+=42Q+d_c,\ D^+=-Q$	(6.70a)	
	$Q=0.0838\ (3.758-\alpha_c)$	(6.70b)	
	$\alpha_c=\frac{0.315\phi_b+\ln p_c}{0.0838\phi_b-\ln T_{br}}$	(6.70c)	
	$\phi_b=-35+\frac{36}{T_{br}}+42\ln T_{br}-T_{br}^6$	(6.70d)	
	$\ln p_{vr}=-\frac{G}{T_r}\left[1-T_r^2+k\ (3+T_r)\ (1-T_r)^3\right]$	(6.71)	Riedel-Plank-Miller 法[6.44][6.6a]，k 仍用 (6.68a)
	$C=0.4835+0.4605k$	(6.72a)	
	$k=\frac{\frac{k}{G}-(1+T_{br})}{(3+T_{br})\ (1-T_{br})^2}$	(6.72b)	
	$\ln p_{vr}=B\left(\frac{1}{T_r}-1\right)+C\ln T_r+\frac{27}{64}\left(\frac{p_{vr}}{T_r^2}-1\right)$	(6.73)	Frost-Kalkwarf-Thodos 法[6.45]，p_c 单位为 atm
	$B=\frac{\ln p_c+2.67\ln T_{br}+\frac{27}{64}\left(\frac{1}{p_c T_{br}^2}-1\right)}{1-\frac{1}{T_{br}}-0.7816\ln T_{br}}$	(6.74)	
	$\ln p_{vr}=\beta\left(\frac{1}{T_r^m}-1\right)+\gamma\ (T_r^7-1)$	(6.75)	Gomez-Thodos 法[6.46]，k 仍用 (6.68a)
	非极性化合物		
	$\gamma=ak+b\beta$	(6.76a)	
	$a=\frac{1-T_{br}^{-1}}{T_{br}^7-1}$	(6.76b)	
	$b=\frac{1-T_{br}^{-7}}{T_{br}^7-1}$	(6.76c)	
	$\beta=-4.26700-\frac{221.79}{k^{2.5}\exp\ (0.384k^{2.5})}+\frac{3.8126}{\exp\ (0.74826k)}$	(6.76d)	
	$m=0.78425\exp\ (0.089315k)-\frac{8.5217}{\exp\ (0.74826k)}$	(6.76e)	
	非氢键极性化合物		
	$m=0.466\,T_c^{0.166}$	(6.76f)	
	$\gamma=0.08594\exp\ (7.462\times10^{-4}T_c)$	(6.76g)	
	水和醇		
	$m=0.0052M^{0.29}T_c^{0.72}$	(6.76h)	
	$\gamma=\frac{2.464}{M}\exp\ (9.8\times10^{-5}MT_c)$	(6.76i)	

续表

项　目	主　要　计　算　式		说　　明
p_v	所有极性化合物		
	$\beta=\frac{\gamma}{b}-\frac{ah}{b}$	(6.76j)	
	$\ln p_{vr}=a\left(1-\frac{1}{T_r}\right)-b\ln T_r+\frac{b}{n\ (n-1)\ T_f^{n-1}}\ (T_r^{n-1}-1)$	(6.77)	Vetere 式[6.47]，式中 p_c 用 atm
	$a=\frac{n-1}{n}\cdot\frac{\alpha'_c}{1-T_f^{n-1}}$	(6.78a)	
	$b=\frac{\alpha'_c\ T_f^{n-1}}{1-T_f^{n-1}}$	(6.78b)	
	$\alpha'_c=0.9076\left(1+\frac{T_{br}\ln p_c}{1-T_{br}}\right)$	(6.78c)	
	$T_f=0.0638+0.9693T_{br}+0.04193\ln p_c$	(6.78d)	
	$n=-1.4+14.62T_{br}$（非极性物质）	(6.78e)	
	$n=-9.32+0.28p_c$（醇）	(6.78f)	
	$n=3.375+0.019T_b$（其它极性物质）	(6.78g)	
	$\ln p_{vr}=A\ (1.14893-T_r^{-1}-0.11719T_r-0.03474\ T_r^2-0.375\ln T_r)$ $+\ (1.042\alpha_c-0.46284A)\times\left[\frac{T_r^6-1}{B}+0.040\ (T_r^{-1}-1)\right]$	(6.79)	Thek-Stiel 式[6.48]，本法除需要 T_b 外，还要沸点下蒸发焓（$\Delta_v H_b$）。α_c 用式（6.70c）计算，k 用式（6.68a）计算
	$A=\frac{\Delta_v H_b}{RT_c\ (1-T_{br})^{0.375}}$	(6.80a)	
	$B=5.2691+2.0753A-3.1738k$	(6.80b)	
$\Delta_v H_b$	$\Delta_v H_b=RT_cT_{br}\frac{\ln p_c}{1-T_{br}}$	(6.81)	Giacalone 式[6.49]，p_c 单位用 atm
	$\Delta_v H_b=1.093RT_c\left(T_{br}\frac{\ln p_c-1.013}{0.930-T_{br}}\right)$	(6.82)	Riedel 式[6.50]，p_c 单位用 atm
	$\Delta_v H_b=RT_cT_{br}\frac{3.978T_{br}-3.938+1.555\ln p_c}{1.07-T_{br}}$	(6.83)	Chen 式[6.51]，p_c 单位用 atm
	$\Delta_v H_b=RT_bT_{br}\frac{0.4343\ln p_c-0.68859+0.89584T_{br}}{0.37691-0.37306T_{br}+0.14878\ T_{br}^{-2}p_c^{-1}}$	(6.84)	Vetere 式[6.5]，p_c 单位用 atm
	$\Delta_v H_b=1.024RT_cT_{br}\frac{(1-p_c^{-1})\ \ln p_c}{1-T_{br}}$	(6.85)	Procopio-Su 式[6.52]，p_c 单位用 atm
$\Delta_v H$	$\frac{\Delta_v H}{RT_c\Delta_v Z}=B^+ +C^+T_r+D^+T_r^7$	(6.86)	Riedel 式[6.43]，用式（6.70）计算 B^+、C^+ 和 D^+，在这些计算式中需要 T_{br}
	$\frac{\Delta_v H}{RT_c\Delta_v Z}=G\ [1+T_r^2+3k\ (1-T_r^2)^2]$	(6.87)	Riedel-Plank-Miller 式[6.44]，用式（6.72）计算 G 和 k，在这些计算式中需要 T_{br}
	$\frac{\Delta_v H}{RT_c\Delta_v Z}=7\gamma T_r^6-\frac{\beta m}{T_r^{m-1}}$	(6.88)	Gomez-Thodos 式[6.46]，用式（6.76）计算 γ、β 和 m，在这些计算式中需要 T_{br}
σ	$\sigma=p_c^{2/3}T_c^{1/3}Q_b\ (1-T_r)^{11/9}$	(6.89)	Bruck-Bird 法[6.53]，式中 p_c 用 atm
	$Q_b=0.1207\left(1+\frac{T_{br}\ln p_c}{1-T_{br}}\right)-0.281$	(6.90)	
	$\sigma/T=\left(\sigma_b/T_b\right)\times1.002855T^{*1.11891}$	(6.91)	Lielmez-Herrick 法[6.54]，该法用沸点下表面张力（σ_b）求取任意温度下表面张力
	$T^*=\frac{1-T_r^{-1}}{1-T_{br}^{-1}}$	(6.92)	

表 6.6　使用第四参数对应状态法计算的一些实例

项　目	主　要　计　算　式		说　　明
B	$B_r=\frac{Bp_c}{RT_c}=B_r^{(0)}+\omega B_r^{(1)}+\frac{a}{T_r^6}-\frac{b}{T_r^8}$	(6.93)	Tsonopolous 法[6.16]，式中 $B_r^{(0)}$ 及 $B_r^{(1)}$ 用式 (6.8)。式 (6.94a) 适用于醛、酮、腈、酯、醚、NH_3、H_2S、HCN，式 (6.94b) 适用于单卤烃，式 (6-94c) 适用于酮，式 (6-94d) 适用于醚。硫醇的 $a=0$，醇类的 $a=-0.0870$，酚类的 $a=-0.0136$。除醇 ($b=0.04\cdots0.06$) 外，$b=0$，式 (6.95) 中，μ 用 debye 单位，p_c 用 atm
	$a=-2.112\times10^{-4}\mu_r-3.877\times10^{-21}\mu_r^8$	(6.94a)	
	$a=2.076\times10^{-11}\mu_r-7.048\times10^{-21}\mu_r^8$	(6.94b)	
	$a=-0.00020483\mu_r$	(6.94c)	
	$\ln(-a)=-12.63147+2.09681\ln\mu_r$	(6.94d)	
	$\mu_r=10^5\cdot\mu^2p_c/T_c^2$	(6.95)	
Z	$Z=Z^{(0)}+\omega Z^{(1)}+xZ^{(2)}+\omega xZ^{(3)}+x^2Z^{(4)}$	(6.96)	Stipp-Bai-Stiel 法[6.58]，适用范围为，T_r：0.8～1.15，p_r：0.2～6.0。式中 $Z^{(0)}$ 和 $Z^{(1)}$ 为非极性物质的值，用 Pitzer 等[6.10]提供的表求得；$Z^{(2)}$、$Z^{(3)}$ 和 $Z^{(4)}$ 也是 p_r 和 T_r 的函数。极性因子 x 用式 (6.97) 表达，式中 $p_{vr(T_r=0.6)}$ 表示物质在 $T_r=0.6$ 时的对比蒸气压
	$x=\lg p_{vr(T_r=0.6)}+1.70w+1.552$	(6.97)	
	$Z=Z^{(0)}+\omega Z^{(1)}+YZ^{(2)}$	(6.98)	Wu-Stiel 法[6.5a]。式中 $Z^{(0)}$ 用一般方法求得，$Z^{(1)}$ 用 Lee Kesler 法[6.21]求得
	$V_{rs(T_r=0.8)}=0.1326-0.0547\omega-0.0222Y$	(6.99)	Y 是极性参数，以水为参考流体，即水的 $Y=1$，其它物质的 Y 可从 $T_r=0.8$ 时液体饱和体积 (V_{rs}) 由式 (6.99) 求得
V_{sl}	$V_{sl}=\frac{RT_c}{p_c}Z_{rA}[1+(1-T_r)^{2/7}]$	(6.100)	Campbell-Thodos 法[6.55]。此式与 Rackett 法[6.28]类似，而用 Z_{rA} 代替原式 (6.39) Z_c 后，精度提高，而 Z_{rA} 与第四参数 θ 有关
			$\theta=\frac{\mu^2}{T_c}p_c$ (6.101)
			式中 μ 用 Debye，p_c 用 atm
	$\frac{V_c}{V_{sl}}=1+\alpha(1-T_r)^{2/3}+\beta(1-T_r)^n$	(6.102)	Campbell Thodos 法[6.56]，式中 α、β 也与表达极性的第四参数有关
η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{\eta_{s0}}=1+(1-0.45q)\frac{Ap_r^{1.5}}{Bp_r+(1+Cp_r^D)^{-1}}$	(6.103)	Reichenberg 法[6.6a]用于计算加压下气体粘度 (η_{sp}) 与常压气体粘度 (η_{s0}) 之比。A、B、C、D 都是 T_r 的函数。式 (6.104) 中 μ 用 Debye，p_c 用 atm
	$q=\frac{668\mu^2}{T_c^2}p_c$	(6.104)	

见，所用第四参数大都与偶极矩有关，但并未统一，至今第四参数法还只在少数物性估算中应用。

6.2.5. 使用量子参数（第五参数）的对应状态法

由对应状态原理的统计力学基础可知，由于使用了经典的统计力学，忽略了移动自由度的量子化效应，因此不能应用于 H_2、He、Ne 等被称为量子流体的小分子。早在使用两参数法 Z 图时，就曾提出把 H_2 的临界参数加 8 的规则，即用 H_2 的真实临界温度 (33.2K) 加 8 (41.2K) 来求 T_r，用 H_2 的真实临界压力 (12.8atm) 加 8 (20.8atm) 求 p_r。这样的方法是很粗糙的，在不同温度下适用性也不同。

从理论上分析，可以加入与分子大小有关的量子参数（或称第五参数），但未得广泛使用。目前广泛应用的是临界参数的经验修正法[6.57]：

$$T_c=\frac{T_c^0}{1+21.8/MT}\qquad(6.105a)$$

$$p_c=\frac{p_c^0}{1+44.2/MT} \tag{6.105b}$$

$$V_c=\frac{V_c^0}{1-9.91/MT} \tag{6.105c}$$

式中T_c^0、p_c^0和V_c^0是经验修正后而非实验的临界参数(表6.7)。从式(6.105)可见，本法把量子效应纳入于改变T_c、p_c、V_c中，即首先提出各个物质的经验T_c^0、p_c^0、V_c^0值，然后考虑摩尔质量及温度的影响，摩尔质量越小或温度愈低，量子效应越大。当温度超过80K时，已可直接使用T_c^0、p_c^0、V_c^0代替T_c、p_c、V_c。

表6.7　量子流体的T_c^0、p_c^0和V_c^0值

项　目	Ne	He^4	He^3	H_2	HD	HT	D_2	DT	T_2
T_c^0, K	45.5	10.47	10.55	43.6	42.9	42.3	43.6	43.5	43.8
p_c^0, MPa	2.73	0.676	0.607	2.05	1.99	1.94	2.04	2.06	2.08
V_c^0, $cm^3 \cdot mol^{-1}$	40.3	37.5	42.6	51.5	52.3	52.9	51.8	51.2	51.0

6.2.6.　对应状态法与状态方程法

以状态方程为基础，除了可以直接算出Z、B、V、p_c外，还可相应地导出许多方程，算出许多热力学性质，其中最主要的有H^0-H、S^0-S、C_p^0-C_p、C_p-C_v、ϕ等。提出有一定理论基础而又简单实用的状态方程，也是估算方法中的重要内容。

对应状态法与状态方程法是处理PVT关系及相应热力学性质的两个基本方法。目前几乎所有的状态方程都用临界参数求得状态方程参数，因此这两种方法已在一定程度上互相渗透了。

6.3.　基团贡献法

6.3.1.　概　述

对应状态法的优点是通用和简捷，一般说来，有一定的可靠性，也便于计算机使用。对应状态法的不足之处是该法过于依赖于临界性质，而至今具有临界数据的有机物只有400多种[6.60]。若使用估算的临界性质，当估算值不可靠时，将使随后的对应状态法处于危险的基础上。还要指出，有许多类型的化合物（多元醇、醇醚、芳香酸、醛等）至今难于估算其临界性质，因而可以说对应状态法也难于估算这些类型化合物的所有物性。

基团贡献法是把物性与分子的基团结构相联系，其基本假定是：纯物质或混合物的物性等于构成此纯物质或混合物基团对于此物性贡献值的总和。也就是说，基团贡献法假定在任何体系中，同一种基团对某个物性的贡献值都是相同的。

基团贡献法的优点是具有最大的通用性。以周期表中100个元素所组成的双原子分子就能达5000种，三原子分子有几十万种，只以C和H组成的有机烃类化合物中有工业意义的就超过1万种。由这些分子构成的混合物更是难以计数了！要通过实验取得这些纯物质或混合物的全部物理化学性质几乎是不可能的，但是，构成常见有机物的基团不过近百种。因此，若能利用已有一些实验数据来确定这些为数不多的基团对各种物性的贡献值，就可以再利用它们去预测无实验值物系的物性值。

目前，基团贡献法主要只用于计算有机化合物的物性。

大多数基团贡献法不依赖于任何其它物性，但计算某些物性时，关系式中也需要其它物性参数，例如计算临界温度时常引入沸点值，计算相平衡时，要引入微观参数（基团的表面积参数和体积参数）。

6.3.2.　发展和分类

(1) 在20年代所提出的Macleod-Sugden[6.61]计算等张比容基团贡献法和比它更早一些的其它基团法一样，都是很粗糙的，所划基团很少，也难于计算各类有机物。在40年代发展的几个估算298.15K下生成热($\Delta_f H_{298}^0$)和50年代开始提出的估算临界性质的方法在划分基团时都比较细，因而基团数也较多，基本上已可计算各类有机物。在80年代所提出的一些基团贡献法中，划分基团更为细致，出现了—CF_3、—CCl_3、—CF_2Cl等基团，这样的划分可解决过去一些基团贡献法计算多卤化物时误差很大的缺点。划分基团过细，也使基团贡献法的通用性减弱，使用早期的划分方法，只要有—F、—Cl和烃的基团贡献值即可计算所有含F、Cl烃的物性，现在则需要十几个基团贡献值(—CF_3、—CF_2—、—CHF—、CHF_2—、—CH_2F、CCl_3—、CCl_2—、—CHCl—、—$CHCl_2$、CH_2Cl—、—CF_2Cl、—$CFCl_2$、—CHFCl—、CFCl—)，若缺乏含这些基团化合物的物性值时，就不能得出相应的基团贡献值，也就限制了基团贡献法的广泛使用。

划分基团的详或略体现了基团贡献法的发展过程，也是基团贡献法的分类方法之一，由于没有明显的界限，这种分类方法不常用。

(2) 在一些简单的基团贡献法中，不考虑各种基团间的相互作用，表达式常简化为：

$$B=\sum_k \nu_k \Delta B_k \tag{6.106}$$

式中B代表纯物质的某物性，ν_k是分子所包含的基团k的个数，ΔB_k是基团k对性质B的贡献值。由于各种基团间必然有相互作用，式(6-106)的估算结果对某些类型

化合物可能有很大误差。

为了考虑基团间相互作用，特别是邻近基团间相互作用，在40年代开始的估算$\Delta_f H^0$基团贡献法中，已开始修正邻近基团的影响，至1976年后，Bensen提出的计算$\Delta_f H^0_{g298}$、S^0_{g298}、C^0_{pg298}和C^0_{pT}的方法中[6.62]，更为系统地考虑结构校正，其中除包括邻位校正外，还包括环校正、顺反校正等5项。Bensen法在计算热力学性质中取得较大成功，但校正方法过于繁琐，很难在各种物性计算中应用。考虑“结构校正”是必要的，在大部分基团贡献法中已或多或少考虑了这一点，例如把—CF_3、—CF_2—作为一个单独的基团也是一种结构校正，即把在同一个碳原子上的F原子间相互影响加以校正的一个办法。

一般说来，“结构校正”项愈多，估算结果愈好，估算方法愈繁琐，对实验值依赖愈大，通用性也愈差。到了极端的情况，每种分子就有一种“结构校正”方案，也就不成为基团贡献法了。实际上，在保证一定预测精度前提下，基团划分或结构校正应尽量（或适度）简单。

结构校正（或邻近基团相互作用项的建立）已渗入到各种基团贡献法中了，但也由于界线不分明，难于作为良好的基团贡献法的分类方法。

(3)基团贡献法是从计算固定温度点的物性开始的，这些温度点主要是25℃(298.15K)、沸点和临界温度。后来也提出了可以估算不同温度点物性的基团贡献法，甚至可以得出物性温度关联式中的系数值。这是一种明确的分类方法。

6.3.3. 用于单温度点的基团贡献法

单温度点的基团贡献法是最常用的基团贡献法，它包括估算25℃、沸点和临界温度下的物性，也包括用不同基团贡献值估算几个温度点下的物性的方法。由这种方法能估算T_b、T_f、T_c、p_c、V_c、$\Delta_f H^0_{298}$、$\Delta_f H^0_T$（其中T可以是几个温度点）、S^0_{298}、$\Delta_f G^0_{298}$等，而用对应状态法估算这些物性是不成功的。一些实例见表6.8。限于篇幅，本文只提供了其中几个方法的基团贡献值（表6.9和表6.10），其它方法的基团贡献值请查找原文。

6.3.4. 与温度关联式相结合的基团贡献法

本法用基团温度关联式系数相加，得出化合物的温度关联式。由于可用于各种温度，这样的方法是很受欢迎的，但目前已这样使用的物性项目不多，一些实例见表6.11。

表6.8 基团贡献法计算单温度点物性的一些实例

项目	主要计算式		说明
T_b	$T_b = py + q$	(6.107)	Ogata-Tsuchida法[6.63]，式中p、q、y都与结构有关，作者所提出的600个化合物中80%误差在2℃以内
	$T_b = 198 + \sum\Delta_b$	(6.108)	Joback法[6.6b]，平均误差为12.9℃，能适用于各类化合物，基团贡献值见表6.9
T_f	$T_f = 122 + \sum\Delta_f$	(6.109)	Joback法[6.6b]，平均误差达23℃，但由于没有更好的方法，Joback法仍是估算T_f的主要方法。基团贡献值见表6.9
T_c，p_c，V_c	$T_c = T_b[0.567 + \sum\Delta_T - (\sum\Delta_T)^2]^{-1}$	(6.110a)	Lydersen法[6.6b]是1955年提出的，在70年代以前，曾是临界性质唯一实用和广泛使用的估算方法。本法不适于多卤化物和其它多极性基团化合物。p_c单位是atm
	$p_c = M(0.34 + \sum\Delta_p)^{-2}$	(6.110b)	
	$V_c = 40 + \sum\Delta_v$	(6.110c)	
	$T_c = T_b[0.584 + 0.965\sum\Delta_T - (\sum\Delta_T)^2]^{-1}$	(6.111a)	Joback法[6.6b]是Lydersen法的改进，提出于1984年，但仍难用于多卤化物和其它多极性基团化合物。式中n_A是分子中的原子数，基团贡献值见表6.9。p_c的单位是bar
	$p_c = (0.113 + 0.0032n_A - \sum\Delta_p)^{-2}$	(6.111b)	
	$V_c = 17.5 + \sum\Delta_v$	(6.111c)	

续表

项　目	主　要　计　算　式		说　　明
T_c, P_c, V_c	$T_c = T_b[1 + (1.242 + \sum\Delta_T)^{-1}]$	(6.112a)	Ambrose 法[6.64][6.65]是在 70 年代末所提出的方法，该法首先把—CF_3、—CF_2—等作为一个基团处理。p_c 的单位是 bar
	$p_c = M(0.339 + \sum\Delta_p)^{-2}$	(6.112b)	
	$V_c = 40 + \sum\Delta_v$	(6.112c)	
	$T_c = T_b[0.573430 + 1.07746\sum\Delta_T - 1.78632(\sum\Delta_T)^2]^{-1}$	(6.113a)	MXXC 法[6.66]有多项改进，可成功地用于多卤化物。T_c、p_c、V_c 平均误差为 0.75%、2.72%和 2.50%。基团贡献值见表 6.10。p_c 的单位是 atm
	$p_c = \ln T_b[0.466716 + 2.85250\sum\Lambda_p + 0.505107(\sum\Lambda_p)^2]$	(6.113b)	
	$V_c = 28.89746 + 14.75246\sum\Delta_v + 6.038530/\sum\Delta_v$	(6.113c)	
	$T_c = 535\log\sum\Delta_T$	(6.114)	Fedors 法[6.67]，该法计算 T_c 时不需要 T_b，但误差可能很大[6.66]
	$T_c = d_4^{20}(0.0017530 + \sum\Lambda_T)^{-1}$	(6.115)	本法[6.68]平均误差为 0.88%，大致相当于 MXXC 法。本法的优点是不需要 T_b，而用对比密度（d_4^{20}）代替，因而可适用于缺乏 T_b 的化合物
V_{lb}	$V_{lb} = \sum\Lambda V_b$	(6.116a)	Schroeder 法[6.6a]，是很早期的方法，基团划分很粗
	$V_{lb} = \sum\Lambda V_b$	(6.116b)	Le Bas 法[6.6a]，是 Schroeder 法的改进，但基团划分仍很粗
$\Delta_v H_b$, $\Delta_v S_b$	$(\Delta_v H_b)^2 = a + \sum n_i(\Delta_i^0 + x_i\Delta_i')$ $a = 158.834$	(6.117)	马沛生等的方法[6.69]，n_i 是分子中 i 类的基团数。本法首次引入基团浓度（x_i）和双基团贡献值（Λ_i^0 和 Λ'）的概念。 $x_i = \frac{\text{一种物质的 } i \text{ 种基团数}}{\text{此物质的基团总数}}$
	$\Delta_v S_b = \frac{\Delta_v H_b}{T_b} = \sum\Delta S_i$	(6.118)	Hoshino 等的方法[6.70]计算某些化合物时误差可达 10 倍[6.69]。熵的单位是 cal·mol^{-1}·K^{-1}
C_{vl}	$C_{vl} = \sum\Delta C_{vl}$	(6.119)	Ugiwara 等的方法[6.71]，划分基团粗，不能用于各种化合物。本法由 C_p 值和 PVT 值通过计算确定基团贡献值（ΔC_{vl}）
C_{pl}	$C_{pl\,293} = \sum\Delta C_{pl}$	(6.120a)	Johnson-Huang 法[6.72]，划分基团粗，应用面不广，精度难于保证。C_{pl} 的单位是 cal·mol^{-1}·K^{-1}
	$C_{pl\,293} = \sum\Delta C_{pl}$	(6.120b)	Chueh-Swanson 法[6.73]，划分基团较细，一般来说误差小于 5%。C_{pl} 的单位是 cal·mol^{-1}·K^{-1}
	$C_{pl} = \sum\Delta C_{pl}$	(6.121)	Missenard 法[6.74]提出了 6 个温度（−25，0，25，50，75，100℃）的基团贡献值。本法不适用于多类有机物，也不能用于 $T_r > 0.75$。C_{pl} 的单位是 cal·mol^{-1}·K^{-1}
C_{pg}^0	$C_{pg}^0 = \sum\Delta C_{pg}^0$	(6.122)	Benson 法[6.62]。结构校正项很多。本法提供了 300、400、500、600、800、1000K 的基团贡献值
S_g^0	$S_{g298}^0 = \sum\Delta S_g - R\ln\sigma + R\ln\eta$	(6.123)	Benson 法[6.62]。结构校正项很多，其中包括对称数（σ）校正和可能旋光异构物数（η）校正

续表

项 目	主 要 计 算 式		说 明
S_g^0	增量加和求取$S_{g\,298}^0$		ABW 法[6.75]。本法以甲烷、环戊烷、环己烷、苯、萘、甲胺、二甲胺、三甲胺、二甲醚、甲酰胺为母体，进行—CH_3基或其它基取代，逐步形成被计算化合物的结构，每次取代各有一个增量，各种增量和即为所求熵值。这是一种特殊的基团贡献法
	增量加和求取$S_{g\,298}^0$		Yoneda 法[6.76]。本法是 ABW 法的改进，母体减为甲烷、环戊烷、环己烷、苯、萘 5 种
$\Delta_f H_g^0$	$\Delta_f H_g^0 = \sum \Delta H^0$	(6.124)	Franklin 法[6.77]。本法提供了 0、298、400、500、600、800、1000、1200、1500K 的基团贡献值。所用单位为 kcal·mol^{-1}
	$\Delta_f H_g^0 = \sum \Delta H^0$	(6.125)	Verma-Doraiswamy 法[6.78]，原先只用于$\Delta_f H_g^0$温度关联式，Reid 等[6.6a]使之用于 298.15K。所用单位为 kcal·mol^{-1}
	$\Delta_f H_{g\,298}^0 = \sum \Delta H_{fg\,298}^0$	(6.126a)	Pedley 等方法[6.79]，本法考虑了周围所有基团，基团数高达 427 个
	$\Delta_f H_{g\,298}^0 = \sum \Delta H_{fg\,298}^0$	(6.126b)	Benson 法[6.62]，有多项结构校正
	$\Delta_f H_{g\,298}^0 = 68.29 + \sum \Delta H_{fg\,298}^0$	(6.127)	Joback 法[6.6b]。本法划分基团较细，但远比 Benson法简单，而精度也不如 Benson 法
	增量加和求取$\Delta_f H_{g\,298}^0$		ABW 法[6.75]
	增量加和求取$\Delta_f H_{g\,298}^0$		Yoneda 法[6.76]
$\Delta_c H^0$	$\Delta_c H_{g\,298}^0 = -198.42 - 615.14(N_c + \sum \Delta H_c)$	(6.128a)	Cardozo 法[6.80]，式中 N_c 是化合物中 C 原子数。$\Delta_c H_{g\,298}^0$的主要用途是求取 $\Delta_f H_{298}^0$，若采用本法求取 $\Delta_c H_{g\,298}^0$后再计算 $\Delta_f H_{g\,298}^0$，其结果明显地差于直接使用 Benson 法
	$\Delta_c H_{c298}^0 = -196.98 - 610.13(N_c + \sum \Delta H_c)$	(6.128b)	
	$\Delta_c H_{c\,298}^0 = -206.21 - 606.56(N_c + \sum \Delta H_c)$	(6.128c)	
$\Delta_f G_g^0$	$\Delta_f G_g^0 = \sum \Delta G_{fg}^0$	(6.129)	Franklin 法[6.77]。本法提供了 0～1500K 下几个温度点的基团贡献值。所用单位为 kcal·mol^{-1}
	$\Delta_f G_{g\,298}^0 = 53.88 + \sum \Delta G_{fg\,298}^0$	(6.130)	Joback 法[6.6b]

表 6.9 Joback 法估算 T_b、T_f、T_c、p_c、V_c 的基团贡献值（式 6.108、6.109、6.111）

基 团	Δ_b	Δ_f	Δ_T	Δ_p	Δ_v
非环增量					
—CH_3	23.58	−5.10	0.0141	−0.0012	65
—CH_2—	22.88	11.27	0.0189	0	56
>CH—	21.74	12.64	0.0164	0.0020	41
>C<	18.25	46.43	0.0067	0.0043	27
=CH_2	18.18	−4.32	0.0113	−0.0028	56

续表

基　团	Δ_b	Δ_f	Δ_T	Δ_p	Δ_v
═CH—	24.96	8.73	0.0129	−0.0006	46
	24.14	11.14	0.0117	0.0011	38
═C—	26.15	17.78	0.0026	0.0028	36
≡CH	9.20	−11.18	0.0027	−0.0008	46
≡C—	27.38	64.32	0.0020	0.0016	37
环增量					
—CH_2—	27.15	7.75	0.0100	0.0025	48
	21.78	19.88	0.0122	0.0004	38
	21.32	60.15	0.0042	0.0061	27
═CH—	26.73	8.13	0.0082	0.0011	41
	31.01	37.02	0.0143	0.0008	32
卤增量					
—F	−0.03	−15.78	0.0111	−0.0057	27
—Cl	38.13	13.55	0.0105	−0.0049	58
—Br	66.86	43.43	0.0133	0.0057	71
—I	93.84	41.69	0.0068	−0.0034	97
氧增量					
—OH（醇）	92.88	44.45	0.0741	0.0112	28
—OH（酚）	76.34	82.83	0.0240	0.0184	−25
—O—（非环）	22.42	22.23	0.0168	0.0015	18
—O—（环）	31.22	23.05	0.0098	0.0048	13
（非环）	76.75	61.20	0.0380	0.0031	62
（环）	94.97	75.97	0.0284	0.0028	55
—CHO（醛）	72.24	36.90	0.0379	0.0030	82
—COOH（酸）	169.09	155.50	0.0791	0.0077	89
—COO—（酯）	81.10	53.60	0.0481	0.0005	82
═O（上述以外）	−10.50	2.08	0.0143	0.0101	36
氮增量					
—NH_2	73.23	66.89	0.0243	0.0109	38
—NH—（非环）	50.17	52.66	0.0295	0.0077	35
—NH—（环）	52.82	101.51	0.0130	0.0114	29
（非环）	11.74	48.84	0.0169	0.0074	9
—N═（非环）	74.60	—	0.0255	−0.0099	
—N═（环）	57.55	68.40	0.0085	0.0076	34
—CN	125.66	59.89	0.0496	−0.0101	91
—NO_2	152.54	127.24	0.0437	0.0064	91

续表

基 团	Δ_b	Δ_f	Δ_T	Δ_p	Δ_v
S增量					
—SH	63.56	20.09	0.0031	0.0084	63
—S— (非环)	68.78	34.40	0.0119	0.0049	54
—S— (环)	52.10	79.93	0.0019	0.0051	38

表 6.10 MXXC 法基团贡献值（式 6.113）

变量	—CH_3	—CH_2—	>CH—	>C<	=CH_2	=CH—	=C<	=C=
Δ_T	0.0184	0.0200	0.0128	0.0047	0.0119	0.0159	0.0213	0.0092
Δ_p	0.1068	0.0849	0.0647	0.0366	0.0965	0.0590	0.0569	
Δ_v	4.4735	3.5649	2.2064	1.0738	3.6174	2.7312	1.7955	
变量	≡CH	≡C—	$(-CH_3)_{RC}$	$\left(>CH_2\right)_R$	$\left(>CH-\right)_R$	$(=CH-)_R$	$(-CH_3)_{Ac}$	
Δ_T	−0.0220	0.0020	0.0058	0.0110	0.0278	0.0093	0.0201	
Δ_p	0.0695	0.0018	0.1222	0.0613	0.0421	0.0558	0.1253	
Δ_v	2.8131	1.8255	4.5589	3.1398	2.6036	2.9792	4.3789	
变量	$(-CH_2-)_{Ac}$	$\left(>CH-\right)_{Ac}$	$(=CH-)_A$	$\left(=C<\right)_A$	$(-CH_3)_{Nc}$	$(=CH-)_N$	$\left(=C<\right)_N$	—CF_3
Δ_T	0.0269	0.0262	0.0077	0.0148	0.0290	0.0099	0.0053	0.0524
Δ_p	0.1336	0.1095	0.0427	0.0167		0.0371	0.0511	0.2468
Δ_v	3.4414	1.9475	2.8582	1.7158		2.6926	2.2395	6.6216
变量	—CF_2—	>CF—	=CF_2	=CF—	$(-CF_2-)_R$	$(-F)_{Ac}$	—CCl_3	—CCl_2—
Δ_T	0.0362	0.0103	0.0453	0.0205	0.0311	0.0057	0.0452	0.0282
Δ_p	0.1589	0.0556	0.1643	0.0969	0.1468	0.0668	0.2277	0.1587
Δ_v	5.3239	4.1673	4.6069	−4.0561	4.8351	1.8469	14.0188	9.2805
变量	>CCl—	=CCl—	$(-Cl)_{Ac}$	$(-Cl)_F$	—(H) $_{F,Cl}$	—Br	$(-Br)_{Ac}$	—I
Δ_T	0.0117	0.0114	0.0140	0.0152	0.0081	0.0087	(0.0173)	(0.0047)
Δ_p	0.1153	0.1206	0.0859	0.0827	0.0016	0.0785	(0.0952)	
Δ_v	5.6184	6.2899	2.8881	3.5259	0.4916	4.7187	(3.9762)	
变量	$(-I)_{Ac}$	—OH	—$(OH)_{Rc}$	—$(OH)_{Ac}$	—CHO	>C=O	$\left(>C=O\right)_{Rc}$	—COOH
Δ_T	(0.0167)	0.0726	0.0282	0.0269	(0.0467)	0.0332	0.0352	0.0898
Δ_p	(0.1016)	−0.0159	(−0.0633)	−0.0324		0.0473	0.0752	0.1357
Δ_v	(5.8081)	1.4920		−0.2014		2.5146		5.1564
变量	—COO—	—C(=O)—O—C(=O)—	=O (非酮)	—O—	$(-O-)_R$	$(-O-)_{Ac}$	—NH_2	—NH—
Δ_T	0.0469	(0.4460)	(0.0136)	0.0183	−0.0002	0.0228	0.0235	0.0220
Δ_p	0.0837	(0.1626)	(0.0789)	0.0233	0.0046	0.0228	0.0106	0.0627
Δ_v	5.1258		(1.7704)	0.5893	0.8796		2.3731	

续表

变量	$\diagdown$N—	$\left(\diagdown\text{NH}\right)_R$	$(=\text{N}-)_R$	$(-\text{NH}_2)_{Ac}$	$(-\text{NH}\cdots)_{Ac}$	$(-\text{N}\cdots)_A$	—NHNH_2
Δ_T	(0.0112)	0.0191	0.0786	0.0499	0.0340	0.0064	(0.5169)
Δ_p	(0.0203)	−0.0332		0.1184	−0.0727	−0.0010	(−0.0082)
Δ_v	(1.8112)	2.3331		0.3192		1.5491	(11.9125)

变量	—SH	—S—	$(-\text{S}-)_R$	$\diagdown$S=O	=S
Δ_T	0.0036	0.0124	0.0066	(0.0500)	(−0.0023)
Δ_p	0.0101	0.0097	−0.0173	(−0.0013)	(0.0188)
Δ_v	3.5132	2.8133	0.9381	(7.7784)	(3.1346)

注：1. 下标，A（芳环），R（非芳烃），N（杂环），Ac（与芳环上的碳相连），Rc（与非芳环上的碳相连），Nc（与杂环上的碳相连）。

2. 对于非芳香环的卤化物，用 $(-\text{CF}_2-)_R$ 基团或不带下标的含卤基团。

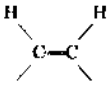
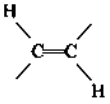
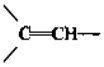
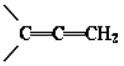
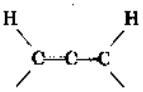
3. $(-\text{Cl})_F$ 表示含氟烷烃中的氯，$(-\text{H})_{F,Cl}$ 表示含氟或含氯烷烃中碳原子上的氢。

4. 括号中数据因可用实验数据少，可靠性差。

表 6.11　基团温度关联式系数法的一些实例

项　目	主　要　计　算　式		说　明
C_{pl}	$C_{pl}=\sum G_{Ni}(A_i+B_iT+C_iT^2+D_iT^3)$	(6.131)	Luria-Benson 法[6.81]，只适用于烃类及沸点前。式中 G_{Ni} 为 i 基团的个数
C_{pg}^0	$C_{pg}^0=\sum G_{Ni}(A_i+B_iT+C_iT^2+D_iT^3)$	(6.132)	本法先由 Rihani 和 Doraiswamy 提出[6.82]误差一般小于2～3%。董茜等[6.82a]对上述方法加以补充和修正。基团贡献值见表 6.12。所用单位为 $cal\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$
	$C_{pg}^0=(\sum G_{Ni}A_i-37.93)+(\sum G_{Ni}B_i+0.210)T+(\sum G_{Ni}C_i-3.91\times10^{-4})T^2+(\sum G_{Ni}D_i+2.06\times10^{-7})T^3$	(6.133)	Joback 法[6.64]，比较简单，也还可靠
	增量加和法求取 $\sum(A_i+B_iT+C_iT^2)$ 求 C_{pg}^0		ABW 法[6.75]，一种特殊的基团贡献法，见表 6.8
	同上		Yoneda 法[6.76]，也是一种特殊的基团贡献法，见表 6.8
$\Delta_f H_g^0$	$\Delta_f H_g^0=\sum G_{Ni}(A_i+B_iT)$	(6.134)	Verma-Doraiswamy 法[6.78]，从 300～1500K 范围内分成两个区间，提供不同的 A_i、B_i 值。所用单位为 $kcal\cdot mol^{-1}$
$\Delta_f G_g^0$	$\Delta_f G_g^0=\sum G_{Ni}(A_i+B_iT)$	(6.135)	Van Krevelen-Chermin 法[6.83]，从 300～1500K 范围内分成两个区间（300～600，600～1500K），提供不同的 A_i、B_i 值。所用单位为 $kcal\cdot mol^{-1}$

表 6.12 Rihani 等[6.82]和董茜等[6.82a]的气体热容（C_p^0）基团贡献法（式 6.132）

基 团	A_i	$B_i\times10^2$	$C_i\times10^4$	$D_i\times10^8$
—CH_3	0.6087	2.1433	−0.0852	1.135
—CH_2—	0.3945	2.1363	−0.1197	0.2596
	−3.5232	3.4158	−0.2816	0.8015
	−5.8307	4.4541	−0.4208	1.2630
=CH_2	0.5266	1.8357	−0.0954	0.1950
—CH=CH_2	0.2773	3.4580	−0.1918	0.4130
	−0.4173	3.8857	−0.2783	0.7364
	−3.1210	3.8060	−0.2359	0.5504
	0.9377	2.9904	−0.1749	0.3918
	−1.4714	3.3842	−0.2371	0.6063
	0.4736	3.5183	−0.3150	0.9205
—HC=C=CH_2	2.2400	4.2896	−0.2566	0.5908
	2.6308	4.1658	−0.2845	0.7277
	−3.1249	6.6843	−0.5766	1.7430
—C≡C—	3.3630	1.3900	−0.0955	0.2643
—C≡CH	1.7360	2.5960	−0.2266	0.7822
	−1.4572	1.9147	−0.1233	0.2985
	−1.3883	1.5159	0.1069	0.2659
	0.1219	1.2170	−0.0855	0.2122
三元环校正	−3.5320	−0.0300	0.0747	−0.5514
四元环校正	−2.9070	0.2349	−0.07362	0.5429
五元环校正（环烷）	−12.2850	1.8609	−0.1037	0.2145
五元环校正（环烯）	−6.8813	0.7818	−0.0345	0.0591
六元环校正（环烷）	−13.3923	2.1392	−0.0429	−0.1865
六元环校正（环烯）	−8.0238	2.2239	−0.1915	0.5473
—OH	0.4702	1.3660	−0.1162	0.4108

续表

基　团	A_i	$B_i\times10^2$	$C_i\times10^4$	$D_i\times10^8$
—O—	2.8461	0.0100	0.0454	−0.2728
—CHO	3.5184	0.9437	0.0614	−0.6978
	1.0016	2.0763	−0.1636	0.4494
—COOH	1.4055	3.4632	−0.2557	0.6886
—COO—	2.7350	1.0751	0.0667	−0.9230
	−3.7344	1.3727	−0.1265	0.3789
—CN	4.5104	0.5461	0.0269	−0.3790
—NC	5.8060	0.3492	0.0259	−0.2436
—NH_2	4.1783	0.7378	0.0679	−0.7310
	−1.2530	2.1932	−0.1604	0.4237
	−3.4677	2.9433	0.2673	0.7828
	2.4458	0.3436	0.0171	−0.2719
—NO_2	1.0898	2.6401	−0.1871	0.4750
—NO_3	1.2010	4.5330	−0.3937	1.2400
—SH	2.5597	1.3347	−0.1189	0.3820
—S—	4.2256	0.1127	0.0026	−0.0072
	4.0824	0.0301	0.0731	−0.6081
—SO_3H	6.9218	2.4735	0.1776	−2.2445
—F	1.4382	0.3452	0.0106	−0.0034
—Cl	3.0660	0.2122	−0.0128	0.0276
—Br	2.7605	0.4731	−0.0455	0.1420
—I	3.2651	0.4901	−0.0539	0.1782
$—(F)_{Ac}$	0.8503	1.6300	0.2157	0.9301
$—(Cl)_{Ac}$	2.4570	1.3210	−0.1990	0.9049

注：下标“Ac”表示与芳环上的碳相连，“”表示共轭键。

6.3.5.　用于传递性质的基团贡献法

基团贡献法应用于传递性质时主要只限于液相，一般能给出温度关系式，式中有温度或对比温度项，另外还常需要别的物性值。一些实例见表6.13。除了极少的例外，基团划分都还比较粗，很少考虑邻近基团的影响。

6.3.6.　基团贡献法用于相平衡

原来，基团贡献法只用于纯物质性质的计算。从60年代，基团贡献法用于汽液平衡，也就开始应用于混合物。Pierotti、Deal和Derr最早将基团贡献法用于预测无限稀释的溶质的活度系数[6.90]，后来，Derr、Deal和Wilson

表 6.13 基团贡献法计算传递性质的一些实例

项目	主要计算式		说明
η_L	$\lg\left[8.569\frac{(\eta_L/1000)}{d^{1/2}}\right]=\theta\left(\frac{1}{T_r}-1\right)$	(6.136)	Thomas 法[6.84]。式中 θ 与结构有关，但划分极粗，使用面也有限
	$\lg\frac{\eta_L}{\eta^+}=J\left(\frac{1}{T_r}-1\right)$	(6.137)	Morris 法[6.66]。式中 G_{Ni} 是 i 基团的个数，b_i 是基团贡献值，η^+ 也与有机物类别有关，η_L 与 η^+ 应该用同一单位
	$J=[0.0577+\sum(G_{Ni}b_i)]^{1/2}$	(6.138)	
	$\ln\frac{(\eta_L/1000)}{d^{2.0}\cdot M}=A+\frac{B}{T}$	(6.139)	Orrick Erbar 法[6.65]，A、B 与结构有关，但划分结构很粗
	$\lg\left(\frac{\eta_L}{1000}\right)=B\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right)$	(6.140)	Van Velzen 等方法[6.85]。B 与 T_0 都与结构有关，相关的关系十分复杂，这是计算 η_L 时最重要的基团贡献法
λ_L	$\lambda_L=\frac{(36.8-2.07H)}{\frac{\Delta_v H_b}{T_b}+R\ln\left(\frac{273}{T_b}\right)}\left(\frac{0.55}{T_r}\right)^N C_p\left(\frac{d}{M}\right)^{4/3}$	(6.141)	Robbins-Kingrea 法[6.86]，式中 H 与结构有关
	$\lambda_L=C\frac{M^n}{V_L}$	(6.142)	PaChaiyappan 等的方法[6.87]。n 和 C 与有机物结构有关
	$\lambda_L=\frac{A(1-T_r)^{0.38}}{T_r^{1/6}}$	(6.143)	Latini 等的方法[6.88][6.66]。A^*、α、β、γ 与结构有关，见表 6.14。虽然这是一种较新较好的方法，但基团划分仍然是较粗的
	$A=A^* T_b^\alpha/(M^\beta T_c^\gamma)$	(6.144)	
σ	$\sigma^{1/4}=1\times10^{-3/4}[p]\left(\frac{d_L-d_v}{M}\right)$	(6.145)	式 (6.145) 和 (6.146) 都是用等张比容 $[p]$ 求表面张力的方法[6.91]，式 (6.145) 需要所求温度下液相密度 d_L，而式 (6.146) 只要沸点下液相密度 d_{Lb}。在式 (6.146) 中，$x=0.25$ (醇)、0.29 (烃和醚) 和 0.31 (其它有机物)。$[p]$ 可由基团贡献法求得
	$\sigma=0.001([p]d_{Lb})^4\left(\frac{1-T_r}{1-T_{rb}}\right)$	(6.146)	
	$\sigma=0.001\left[\frac{[p](1+k)}{V_{Lb}}\left(3-\frac{2T}{T_b}\right)^n\right]^4$	(6.147)	Grain 法[6.89]，式中 $[p]$、k 和 n 均和结构有关

等人[6.91]又把它发展为一个比较实用的估算汽液平衡方法，称为 ASOG 法。

目前为人们广泛使用的汽液平衡估算方法是 UNIFAC法[6.92,6.93]，该法是在 UNIQUAC 模型的基础上发展起来的。UNIFAC 法的基本关系式是

$$\ln\gamma_i=\ln\gamma_i^C+\ln\gamma_i^R \qquad (6.148)$$

式中第一项称为“组合部分”，表示分子大小和形状对活度系数的影响，可由纯物质各基团的微观参数（表面积参数和体积参数）求得，与混合物性质无关；式中第二项称为剩余部分，表示基团间相互作用对活度系数的影响，它是由大量汽液平衡实验值回归而得的，并已提供了一大批基团间相互作用参数。本法从 1975 年后经过多次修订[6.93~6.97]，所提供的基团间相互作用参数也大大增加，所用的温度范围为 300～425K。当缺乏汽液平衡实

表 6.14 用 Latini 等的方法计算 λ_L 时的参数值（式 6.144）

物料	A^0	α	β	γ
饱和烃	0.00350	6/5	1/2	1/6
烯烃	0.0361	6/5	1	1/6
环烷烃	0.0310	6/5	1	1/6
芳烃	0.0346	6/5	1	1/6
醇	0.00349	6/5	1/2	1/6
有机酸	0.00314	6/5	1/2	1/6
酮	0.00383	6/5	1/2	1/6
酯	0.0415	6/5	1	1/6
醚	0.0385	6/5	1	1/6
冷冻剂 (R20,R21,R22,R23)	0.562	0	1/2	−1/6
其它冷冻剂	0.494	0	1/2	−1/6

验值时，UNIFAC法已成为主要的估算方法了。

UNIFAC法已广泛用于汽液平衡，也应用于气体在液体中溶解和液液平衡，在某些情况下也可用于固体在液体中溶解[6.98]。

UNIFAC法甚至可以返回到估算某项纯物质性质—蒸气压[6.99]，但由于误差大，过程复杂，适用面也有限，因而尚缺乏工程实用意义。

6.4. 参考物质法

狭义的参考物质法主要用于估算蒸气压。早年，Cox[6.100]、Calingaert和Davis[6.101]及Othmer等[6.102]都提出以水为参考物质，利用同类物质相似的规律，作出对应的蒸气压关系图，这类方法目前已不再使用。

在某种意义上说，无固定参考流体的对应状态法也是一种参考物质法。

6.5. 混合物物性的估算

在化工操作中，所处理的物系基本上都是混合物，而混合物的物性实验值又十分缺乏，因此发展混合物物性估算是十分重要的。混合物物性估算的基础在很多情况下是组成该混合物各纯组分的物性，因此常常首先需要寻找各纯组元物性值或选择恰当估算方法计算各纯组元物性。

6.5.1. 对应状态法用于估算混合物物性

处理这类问题的最主要方法是把混合物视为一种新的“纯流体”，该新流体具有临界参数T_{cM}、p_{cM}和V_{cM}。为了从组成混合物的各纯物质的T_c、p_c和V_c求得T_{cM}、p_{cM}和V_{cM}，需要引入混合规则。虽然有可能从统计力学从理论上导出混合规则，但目前广泛使用的混合规则主要是纯经验性的，其中最简单的然而却被广泛使用的*Kay*规则[7.103]，它是由纯组分参数简单加和而得的

$$T_{cM}=\sum y_i T_{ci} \tag{6.149a}$$

$$p_{cM}=\sum y_i p_{ci} \tag{6.149b}$$

在Kay以后，有许多更复杂的混合规则问世，在一些专著中也有系统总结[6.6][6.104]。目前很常用的是Chueh和Prausnitz的方法[6.105]

$$T_{cM}=\sum\sum y_i y_j T_{cij} \tag{6.150a}$$

$$V_{cM}=\sum\sum y_i y_j V_{cij} \tag{6.150b}$$

$$\omega_M=\sum y_i \omega_i \tag{6.150c}$$

$$Z_{cM}=\sum y_i Z_{ci} \tag{6.150d}$$

或

$$Z_{cM}=0.291-0.08\omega_M \tag{6.150e}$$

$$p_{cM}=RZ_{cM}T_{cM}/V_{cM} \tag{6.150f}$$

当$i=j$时，$T_{cij}=T_{ci}$，$V_{cij}=V_{ci}$；当$i\neq j$时，

$$T_{cij}=(T_{ci}T_{cj})^{1/2}(1-k_{ij}) \tag{6.151a}$$

$$V_{cij}=\left(\frac{V_{ci}^{1/3}+V_{cj}^{1/3}}{2}\right)^3 \tag{6.151b}$$

在T_{cij}的关系式中(6.151a)引入了一个交互作用系数k_{ij}，这个参数需要用实验数据拟合，因此上述方法在一定程度上是一种关联方法。引入k_{ij}后，精度可明显地提高，但又往往因缺乏这个数而失去了一般性。

在状态方程中，也有方程系数的混合规则问题。以著名的Redlich-Kwong（RK）方程为例，原作者的混合规则是

$$a=\sum\sum y_i y_j a_{ij} \tag{6.152a}$$

$$a_{ij}=(a_i a_j)^{1/2} \tag{6.152b}$$

$$b=\sum y_i b_i \tag{6.152c}$$

为了改善精度，也可把式（6.152b）改为

$$a_{ij}=(a_i a_j)^{1/2}(1-k_{ij}') \tag{6.152d}$$

k_{ij}'也需要从实验数据拟合。

用状态方程处理强极性混合物或含氢混合物时，需要更复杂的混合规则。

6.5.2. 从纯物质物性计算混合物物性

（1）大部分混合物的热力学性质是从相应的各纯物质物性加和而得的。例如液体混合物体积就可以从纯物质摩尔体积简单加和求得，这是因为一般情况下超额体积很小，不影响工程计算。超额焓虽然比超额体积重要得多，但除个别体系外，往往也是被忽略的，因此混合物的焓或热容也往往是由纯物质的焓或热容简单加和而得。

（2）相平衡性质是极重要的混合物性质，除了理想溶液外，一般不能从纯物质物性简单求得，这也就是需要更多的相平衡实验、关联方程及相应的研究的原因。

（3）混合物传递性质基本上不能简单地用纯物质性质加和，方法变化很多。以气体粘度（η_g）为例，比较简单的两种方法是Wilke法[6.106]和Herning-Zipperer法[6.107]，所用的基本关系式都是

$$\eta_{gM}=\sum_i \frac{y_i\eta_{gi}}{\sum_j y_j \phi_{ij}} \tag{6.153}$$

前者

$$\phi_{ij}=\frac{\left[1+\left(\frac{\eta_{gi}}{\eta_{gj}}\right)^{1/2}\left(\frac{M_j}{M_i}\right)^{1/4}\right]^2}{\left[8(1+M_i/M_j)\right]^{1/2}} \tag{6.154a}$$

$$\phi_{ij}=\frac{\eta_{gi}}{\eta_{gj}}\frac{M_i}{M_j}\phi_{ji} \tag{6.154b}$$

后者
$$\phi_{ij}=\left(\frac{M_j}{M_i}\right)^{1/2}=\phi_{ji}^{-1} \tag{6.155}$$

更好的和更复杂的是 Reichenberg 法[6.6b]和 Brokaw 法[6.6a,6.108]，其中又引入了许多修正项，也还需要一些不易找到的参数。

对于表面张力而言，由于各物质在表面聚集情况的复杂性，至今尚无一个适用于各种物系溶液的表面张力的通用办法。

6.6. 物性的半理论（微观）估算

从微观的角度而言，物性是由分子内和分子间作用力所决定的。由分子内作用力（或分子的内部运动形态如转动、振动、电子运动等）决定一些理想气体性质（C_{pi}^0、S_i^0等），目前已广泛使用的光谱数据与统计力学相结合的办法可以精确的计算一些简单分子的理想气体性质，对于复杂一些的分子，由于在计算中要对其微观结构作出一些假定，因此其物性计算也有一定的近似性。

下述物性主要决定于分子间力：(a) PVT 关系；(b) 对理想气体性质的偏离，例如C_p^0—C_p、H^0—H、S^0—S、逸度系数中等，以及它们随温度、压力的变化；(c) 相变过程中热力学性质的变化，例如各种相变热；(d) 混合过程中热力学性质的变化，例如ΔV^M、ΔH^M、ΔS^M、ΔG^M，以及相应的超额性质V^E、H^E、S^E、G^E等；(e) 传递性质，例如η、λ、σ、扩散系数D等。

人们对分子间力的认识远非完全，而联系分子间力与物性的桥梁——统计力学也还有许多困难，因此需要许多简化和假定，由此利用分子间力的计算也是一种估算。在简化中常用的“工具”是位能函数，即简化的分子对位能与分子间距的函数关系。这种函数关系应该接近实际情况，又要在数学上足够简单以便于在各种复杂计算中的应用。目前常用的位能函数是：方阱模型、Sutherland 模型、Lennard-Jones 模型，其中尤以 Lennard-Jones 12-6 模型最为重要，通过它可以估算第二维里系数B及气体粘度[6.6b,6.109,6.110]。

参考文献

[2.1] R.E.贝德福德等著，袁先富译，《温度测量》，1页，计量出版社，北京，1983年。

[2.2] 知久旺等著，袁先富译，《压力测量仪器的管理》，25页，计量出版社，北京，1983年。

[2.3] Hála, Eduard et al., “Vapour-Liquid Equilibrium”, 2nd ed., p. 237, Pergaman Press, 1967.

[2.4] Cottrell, F. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, **41**, 721(1919).

[2.5] Świetoslawski, W., *Roczn. Chem.*, **5**, 96(1925).

[2.6] Świetoslawski, W., *Roczn. Chem.*, **9**, 608(1929).

[2.7] Świetoslawski, W., *Bull. Acad. Polon. Sci.* A, 501(1930); 177(1933).

[2.8] Świetoslawski, W., “Ebulliometric Measurements”, New York, 1945.

[2.9] Smith, A., Menzies, A. W. C., *J. Amer. Chem Soc.*, **32**, 1412(1910).

[2.10] Booth, H. S., Halbedel, H. S., *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 2652(1946).

[2.11] Willard, M. L., Crabtree, D. E., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **8**, 76(1936).

[2.12] Garciá, C. R., *Ind. Eng. Chemc., Anal. Ed.*, **8**, 286(1936).

[2.13] Neindre, B., Le, Vodar, B., “Experimental Thermodynamics”, vol. **I**, p. 321, London Butterwords, 1968.

[2.14] Aristovich, V. Yu. et al., *Tr. Vses. Nauchn-Issled. Neftekhim. Processa*, **5**, 84～101(1962).

[2.15] Othmer, A. L., Washburn, E. R., *J. Phys. Chem.*, **20**, 745 (1928).

[2.16] Gillespie, D. T. C., *Ind. Eng. Chem.*, *Anal. Ed.*, **18**, 575 (1946).

[2.17] DvoŘÁk, K., Boublik, T., *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **28**, 1249(1963).

[2.18] 金彰礼等，化学工程，**19**，6，56(1991)。

[2.19] Verschoyle, T. T. H., *Trans. Roy. Soc.* (*London*), **A 230**, 189(1931).

[2.20] Jin Zhangli et al., “AIChE Symposium Series”, p. 151, American Institute of Chemical Engineers, p. 151, 1985.

[2.21] 同[2.20]，p. 90.

[2.22] Zeininger, H., *Chem. Ing. Techn.*, **26**, 327(1954).

[2.23] Colburn, A. P. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 1250(1943).

[2.24] Kim, H. et al., “AIChE Symposium Series”, p. 86, American Institute of Chemical Engineers, p. 86, 1985.

[2.25] Calvet, E., Prat, H., “Recents progres en microcalori metrce”, Dunod, Paris, 1958.

[2.26] Wadsö, I., *Acta Chem. Scand.*, **14**, 566(1960).

[2.27] Larkin, J. M., Mcglashan, *J. C. S.*, 3425(1961).

[2.28] Van Nass, H. C., *AIChE J.*, **7**, 190(1961).

[2.29] Davis, Bartell, *Anal. Chem.*, **20**, 1182(1948).

[2.30] 曹简禹、黄宪加，《物理化学实验学》，9页，国立编辑馆。

[2.31] 东北师范大学等编，《物理化学实验》，212页，高等教育出版社，北京，1989年。

[3.1] 马沛生、江碧云、张建侠，化工学报，(3)，193(1981)。

[4.1] “Beilstein Handbuch der Organischen Chemie”, Springer-Verlag, Berlin, 1918.

[4.2] “Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie”, Springer-Verlag, Berlin, 1924.

[4.3] Perry, R. H. Green, D. W., Maloney, J. O., “Chemical Engineers' Handbook”, 6th, ed., McGraw-Hill, New York,

1984.

[4.4] Weast, R. C., "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 70th, CRC, Boca Raton, 1989～1990.

[4.5] Weast, R. C., Astle, M. J., "CRC Handbook of Data on Organic Compounds", CRC, Boca Raton, 1985.

[4.6] Tamir, A., Tamir, E., Stephan, K., "Heats of Phase Change of Pure Components and Mixtures", Elsevier, Amsterdam, 1983.

[4.7] Gmehling, J., Onken, U., "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", part 1～8, DECHEMA, Frankfurt, 1977～1984.

[4.8] Dymond, J. H., "The Virial Coefficients of Pure Gases & Mixtures——A Critical Compilation", Clarendon, Oxford, 1980.

[4.9] Kudchadker, A. P., Alani, G. H., Zwolinski, B. J., *Chem. Rev.*, **68**, 659(1968).

[4.10] Pedley, J. B., Naylor, R. D., Kirby, S. B., "Thermochemical Data of Organic Compounds", 2nd ed., Chapman and Hill, London, 1986.

[4.11] Reid, R. C., Prausnitz, J. M., Sherwood, T. K., "The Properties of Gases and Liquids", 3rd ed., McGraw-Hill, New York, 1977.

[4.12] Reid, R. C., Prausnitz, J. M., Poling, B. E., "The Properties of Gases and Liquids", 4th ed., McGraw Hill, New York, 1987.

[4.13] Jorden, T. E., "Vapor Pressure of Organic Compounds", Interscience, New York, 1954.

[4.14] Boublick, T., Fried, V., Hala, E., "The Vapor Pressures of Pure Substances", 2nd ed., Elsevier, New York, 1984.

[4.15] "International Critical Tables", vol. 1～Ⅶ, McGraw Hill, New York, 1926～1930.

[4.16] "Landolt-Bornstein Zahlenwerte and Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie und Technik", 6, Aufl., 5, Teil, Springer, Berlin, 1968～1969.

[4.17] "Landolt-Bornstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology", New Series, group Ⅳ, vol. 1, vol. 2, Springer, Berlin, 1974～1977.

[4.18] Hall, K. R., "Selected Values of Properties of Chemical Compounds", TRC, College Station, 1981.

[4.19] Hall, K. R., Wilhoit, R. C., "Selected Values of Properties of Hydrocarbons and Related Compounds", TRC, College Station, 1981.

[4.20] "TRC Thermodynamic Tables Hydrocarbons", TRC, College Station, 1987.

[4.21] "TRC Thermodynamic Tables-Non-Hydrocarbons", TRC, College Station, 1987.

[4.22] "Technical Data Book Petroleum Refining", 4th ed., API, Washington, 1983.

[4.23] Chaney, J. F., Ramidas, V., Rodriguez, C. R., Wu, M. H., "Thermophysical Properties Research Literature Retrieval Guid 1900—80", IFI/Plenum, New York, 1982.

[4.24] Touloukian, Y. S., "Thermophysical Properties of Matter", vol. 3, vol. 6, vol. 11, IFI/Plenum, New York, 1970～1978.

[4.25] Ho, C. Y., Liley, P. E., Makita, T., Tanaka, Y., "Properties of Inorganic and Organic Fluids", Hemisphere, New York, 1988.

[4.26] Knapp, H., Doring, R., Oeirich, L., Plocker, U., Prausnitz, J. M., "Vapor-Liquid Equlibria for Mixtures of Low Boiling Substances", DECHEMA, Frankfurt, 1982.

[4.27] Sorensen, J. M., Arit, W., "Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection", part 1, part 2, part 3, 1979～1980.

[4.28] Simmrock, K. H., Janowsky, R., Ohnsorge, A., "Critical Data of Pure Chemical Compounds", DECHEMA, Frankfurt, 1986.

[4.29] "物性定数", 1～10集, 丸善, 東京, 1963～1972.

[4.30] "Physico Chemical Properties for Chemical Engineering", vol. 1, vol. 2, vol. 3, vol. 4, Maruzen, Tokyo, 1977～1980.

[4.31] Vargaftik, N. B., "Tables on the Thermophysical Properties of Liquid and Gases", 2nd ed., 1972; "Eng. Trans", Wiley, New York, 1975.

[4.32] Timmermans, J., "Physico-Chemical Constant of Pure Organic Compounds", vol. Ⅰ, Elsevier, New York, 1950; vol. Ⅱ, Elsevier, Amsterdam, 1965.

[4.33] Timmermans, J., "The Physico-Chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions", vol. 1, vol. 2, vol. 3, vol. 4, Interscience, New York, 1959～1960.

[4.34] Daubert, T. E., Danner, R. P., "Data Compilation Tables of Properties of Pure Compounds", AIChE, New York, 1985.

[4.35] Wilhoit, R. C., Zwolinski, B. J., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **2** (suppl. 1), (1973).

[4.36] Smith, B. D., Srivastara, R., "Thermodynamic Data for Pure Compounds", part A, part B, Elsevier, Amsterdam, 1986.

[4.37] Максимов, Б. Н., Барабанов, В. Г., Серушкин, И. Л. и др., "Промышленные фтор органические продукты", Справочник, Химия, Ленинград, 1990.

[4.38] Yaws, C. L., "Physical Properties, A Guide to the Physical, Thermodynamic and Transport Property Data of Industrally Important Chemical Compounds", McGraw-Hill, New York, 1977.

[4.39] Ефимов, А. И., "Свойства неорганических соединений", Справочник, Химия, Ленинград, 1983.

[4.40] Kobe, K. A., Lynn, R. E., *Chem. Rev.*, **52**, 117(1953).

[4.41] Kudchadker, A. P., Alani, G. H., Zwolinski, B. J., *Chem. Rev.*, **68**, 659(1968).

[4.42] Mathews, J. F., *Chem. Rev.*, **72**, 71(1972).

[4.43] 马沛生, 高铭书, 石油化工, **4**, 417(1975)。

[4.44] Ambrose, D., "Vapour-Liquid Critical Properties", NPL Rep. Chem., 107, Teddington, 1980.

[4.45] Stephenson, R. M., "Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds", Elsevier, New York, 1987.

[4.46] McClellan, A. L., "Tables of Experimental Dipole Momento", Freeman, San Francisco, 1963.

[4.47] 王延儒、马沛生、化工学报, **39**, 608(1988)。

[4.48] Mason, E. A., Spurling, T. H., "The Virial Equation of State", Pergamon, Oxford, 1969.

[4.49] Cholinski, J., Szafranski, A., "Wyrzykowska-Stankiewica D • Computer-Aided Second Virial Coefficients for Pure Organic Compounds and for Binary Organic Mixtures", Polish Scientific Publishers, Warsaw, 1986.

[4.50] Sohnel, O., "Densities of Aqueous Solution of Inorganic Substances", Elsevier, Amsterdam, 1985.

[4.51] Крестов, Г. А., Афанасьев, В. Н., Ефремова, Л. С., "Физико-Химические Свойства Бинарных Растворителей", Справочник, Химия, Ленинград, 1988.

[4.52] Ohe, S., "Computer Aided Data Book of Vapor Pressure", Data Book Publishing, Tokyo, 1976.

[4.53] 三澤忠則, "化学工学データ蒸気圧線図", 化学工業社, 東京, 1983.

[4.54] Lencka, M., Szafranski, A., Maczynski, A., "Verified Vapor Pressure Data • Organic Compounds Containing Nitrogen", PWN, Warsaw, 1984.

[4.55] 张建侯、马沛生、徐明, 化工学报, (1), 69(1986)。

[4.56] Глушко, В. П., "Термодинамические свойства индивидуальных веществ", том Ⅰ, том Ⅱ, том Ⅲ, том Ⅳ, АН СССР, Москва, 1978～1982.

[4.57] Stull, D. R., Westrum, E. F., Jr., Sinke, G. C., "The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds", Wiley, New York, 1969.

[4.58] Васильев, И. А., Петров, В. М., "Термодинамические свойства кислородсодержащих органических соединений", Справочник, Химия, Ленинград, 1984.

[4.59] Wagner, R. D., Evan, W. H. et al., "The NBS Tables of Inorganic and C_1 and C_2 Organic Substances in SI Units", NSRDS, New York, 1982.

[4.60] Chase, M. W., Jr., Davis, C. A., Downey, J. R., "JANAF Thermochemical Tables", 3rd ed., NSRDS, New York, 1985.

[4.61] Barin, I., Knoche, O., "Thermochemical Data of Pure Substances", VCH, Weinheim, 1989.

[4.62] Thinh, T. P., Duran, J. L., Ramaiho, R. S., Kahgtine, S., *Hydrocarbon Process.*, **50**(1), 98(1971).

[4.63] 马沛生、高铭书、江碧云、张建侯, 化工学报, (2), 109(1979)。

[4.64] Domalski, E. S., Evans, W, H., Hearing, E. D., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **13**(suppl. 1), (1984).

[4.65] Domalski, E. S., Hearing, E. D., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **19**, 881(1990).

[4.66] Wilboit, R. C., Chao, J., Hall, K. R., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **14**, 1(1985).

[4.67] Tamplin, W. S., Zuzic, D. A., *Hydrocarbon Process.*, **46**(8), 145(1967).

[4.68] Wisniak, J., Tamir, A., "Physical Sciences Data • Ⅰ • Mixing and Excess Thermodynamics Properties, a Literature Source Book", Elsevier, New York, 1978; supple. 1, 1982; supple. 2, 1986.

[4.69] Christensen, J. J., Hanks, R. W, Izatt, R. M., "Handbook of Heats of Mixing", Wiley, New York, 1982; supplementary volume, 1988.

[4.70] Christensen, C., Gmehling, J., Rasmussen, P., Weidlich, U., "Heat of Mixing Data Collection", DECHEMA, Frankfurt, 1984.

[4.71] 马沛生, 石油化工, (2), 125(1980); (3), 183(1980); (12), 810(1982); (1), 47(1983); (2), 104(1983)。

[4.72] Cox, J. D., Pilcher, G., "Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds", Academic, London, 1970.

[4.73] Majer, V., Svoboda, V., "Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds, a Critical Review and Data compilation", Blackwell, Oxford, 1985.

[4.74] Wichterle, I., Linke, T., Hala. E., "Vapor-Liquid Equilibrium Data Bibliography", 1973; supple. 1, 1976; supple 2, 1979; supple. 3, 1982; supple. 4, 1985.

[4.75] 平田光穂, 大江修造, 長浜邦雄, "電子計算機による気液平衡データ", 講談社, 東京, 1975.

[4.76] 大江修造, "気液平衡データ集", 講談社, 東京, 1988.

[4.77] Maczynski, A. et al., "Verified Vapor Liquid Equilibrium Data", vol. 1～7, PWN, Warszawa, 1976～1983.

[4.78] Людмирская, Г. С., Барсукова, Т. А., Богомольный, А. М., "Равновесие Жидкость-пар", справочник, Химия, Ленинград, 1987.

[4.79] Ohe, S., "Vapor-Liquid Equilibriam Data——Salt Effect", Elsevier, Amsterdam, 1991.

[4.80] Kertes, A. S. (ed.), "Solubility Data Series", vol. 1, Pergamon, Oxford, 1979.

[4.81] Коган, В. Б., Фридман, В. М., Кафаров, В. В., "Справочник по растворимости", ТОМ 1～2, ИАН Ленинград, 1961～1969.

[4.82] Wisniak, J., Tamir, A., "Liquid-Liquid Equilibrium and Extraction, A Literature Source Book", part A, part B, supple. 1, Elsevier, Amsterdam, 1980～1985.

[4.83] Wisniak, J., Herskowitz, M., "Solubility of Gases and Solids", Elsevier, Amsterdam, 1984.

[4.84] Fogg, P. G. T., Gerrad, W., "Solubility of Gases in Liquids, a Critical Evaluation of Gas/Liquid Systems in Theory and Practice", Wiley, Chichester, 1991.

[4.85] Viswanath, D. S., Natarajan, G., "Data Book on the Viscosity of Liquids", Hemisphere, New York, 1989.

[4.86] 马沛生、汪碧云、张建侯，化工学报，(3)，193(1981)。
[4.87] Szafranski, A., Cholinski, J., Wyrzykowska-Stankiewicz, A., "Solid-Liquid Equilibrium", PWN, Warsaw, 1983.
[4.88] Недерберг, Н. В., "Теплопроводность газов и жидкостей", Госуд. Энер. Изд., Москва, 1963.
[4.89] Jamieson, D. T., Irving, J. B., Tudhope, J. S., "Liquid Thermal Conductivity, a Data Survey to 1973", H. M. Stationary Office, Edinburgh, 1975.
[4.90] Jasper, J. J., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1**, 841(1972).
[6.1] Dodge, B. F., *Ind. Eng. Chem.*, **24**, 1353(1932).
[6.1a] Hougen, O. A., Watson, K. M., "Chemical Process Principles", part 2, Wiley, New York, 1947.
[6.2] Nelson, L. C., Obert, E. F., *Trans. ASME*, **76**, 1057(1954); *Chem. Eng.*, (7), 203(1954).
[6.3] Su, G. J., Chang, C. H., *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 802(1946).
[6.4] Kordbachen, R., Chi Tien, *Can. J. Chem. Eng.*, **37**, 162(1959).
[6.5] Edmister, W. C., *Petrol. Refiner*, **27**(11), 609(1948).
[6.6] Reid, R. C., Sherwood, T. K., "The Properties of Gases and Liquids", 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1966.
[6.7] Pitzer, K. S., *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3427(1955).
[6.8] Riedel, L., *Chem. Ing. Tech.*, **26**, 83, 257, 679(1954).
[6.9] Curl, R. F., Pitzer, K. S., *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 285(1958).
[6.10] Pitzer, K. S., Lippmann, D. Z., Curl, R. F., Jr., Huggins, C. M., Donald. E., *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3433(1955).
[6.11] Edmister, W. C., *Petrol. Refiner*, **37**(4), 173(1958).
[6.12] Hsi, C., Lu, B. C.-Y., *AIChE J.*, **20**, 109(1974).
[6.13] Lu, B. C.-Y., Hsi, C., Chang, S.-D., Tsang, A., *AIChE J.*, **19**, 748(1973).
[6.14] Van Ness, H. C., Abbott, M. M., "Classical Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions", McGraw-Hill, New York, 1982.
[6.15] Pitzer, K. S., Curl, R. F., Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 2369(1957).
[6.16] Tsonopoulos, C., *AIChE J.*, **20**, 263(1974); **21**, 827(1975); **24**, 1112(1978).
[6.17] Chueh, P. L., Prausnitz, J. M., *AIChE J.*, **13**, 1099(1967); **15**, 471(1969).
[6.18] Bhirud, V. L., *AIChE J.*, **24**, 880, 1127(1978).
[6.19] Chao, K. C., Greenkorn, R. A., Olabisi, O., Hensel, B. H., *AIChE J.*, **17**, 353(1971).
[6.20] Carruth, G. F., Kobayashi, R., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **11**, 509(1972).
[6.21] Lee, B. I., Kesler, M. G., *AIChE J.*, **21**, 510(1975).
[6.22] Nath, J., Das, S. S., Yadava, M. L., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**, 223(1976).
[6.23] Nath, J., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **18**, 297(1979).
[6.24] Bondi, A., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **5**, 442(1966).
[6.25] Lucas, K., *Chem. Ing. Tech.*, **53**, 959(1981).
[6.26] Yen, L. C., Alexander, R. E., *AIChE J.*, **11**, 334(1965).
[6.27] Wicks, M. Ⅱ, *Petrol. Refiner*, **40**(3), 193(1961).
[6.28] Rackett, H. G., *J. Chem. Eng. Data*, **15**, 514(1970).
[6.29] Gunn, R. D., Yamada, T., *AIChE J.*, **17**, 1341(1971).
[6.30] Yen, L. C., Wood, S. S., *AIChE J.*, **12**, 95(1966).
[6.31] Lu, B. C. Y., *Chem. Eng.*, **66**(9), 137(1959).
[6.32] Yoon, P., Thodos, G., *AIChE J.*, **16**, 300(1970).
[6.33] Misic, D., Thodos, G., *AIChE J.*, **7**, 264(1961); *J. Chem. Eng. Data*, **8**, 540(1963).
[6.34] Stiel, L. I., Thodos, G., *AIChE J.*, **10**, 26(1964).
[6.35] Teja, A. S., *AIChE J.*, **26**, 377(1980); *Chem. Eng. J.*, **21**, 21(1981).
[6.36] Teja, A. S., Rice, P., *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 1(1981).
[6.37] Ambrose, D., Patel, N. C., *J. Chem. Thermodyn.*, **16**, 459(1984).
[6.38] Sivaraman, A., Magee, J. W., Kobayashi, R., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **23**, 97(1984).
[6.39] Teja, A. S., Rice, P., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **20**, 77(1981); *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 7(1981).
[6.40] Teja, A. S., Rice, P., *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 417(1981); **37**, 788(1982).
[6.41] Rice, P., Teja, A. S., *J. Colloid Interface Sci.*, **86**, 158(1982).
[6.42] Hacker, B. A., Hall, C. K., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **24**, 262(1985).
[6.43] Riedel, L., *Chem. Ing. Tech.*, **26**, 83(1954).
[6.44] Miller, D. G., *Ind. Eng. Chem.*, **56**(3), 46(1964).
[6.45] Frost, A. A., Kalkwarf, D. R., *J. Chem. Phys.*, **21**, 264(1953).
[6.46] Gomez-Nieto, M., Thodos, G., *Can. J. Chem. Eng.*, **55**, 445(1977); *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **16**, 254(1977), **17**, 45(1978).
[6.47] Vetere, A., *Chem. Eng. J.*, **32**, 77(1986).
[6.48] Thek, R. E., Steil, L. I., *AIChE J.*, **12**, 599(1966); **13**, 626(1967).
[6.49] Giacalone, A., *Gazz. Chim. Ital.*, **81**, 180(1951).
[6.50] Riedel, L., *Chem. Ing. Tech.*, **26**, 679(1954).
[6.51] Chen, N. H., *J. Chem. Eng. Data*, **10**, 207(1965).
[6.52] Procopio, J. M., Su, G. J., *Chem. Eng.*, **75**(12), 101(1968).
[6.53] Brock, J. R., Bird, R. B., *AIChE J.*, **1**, 174(1955).
[6.54] Lielmezs, J. Herrick, T. A., *Chem. Eng. J.*, **32**, 165(1986).
[6.55] Campbell, S. W., Thodos, G., *J. Chem. Eng. Data*, **30**, 102(1985).
[6.56] Campbell, S. W., Thodos, G., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **23**, 500(1984).
[6.57] Chueh, P. L., Prausnitz, J. M., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **6**, 492(1967).
[6.58] Stipp, G. K., Bai, S. D., Stiel, L. I., *AIChE J.*, **19**, 1227

(1973).

[6.59] Wu, G. Z. A., Stiel, L. I., *AIChE J.*, **31**, 1632(1985).

[6.60] Ma Peisheng, Xu Ming, Xu Wen, Zhang Jianhou, *J. Chem. Ind. Eng. (China)*, **5**, 235(1990).

[6.61] Macleod, D. B., *Trans. Faraday Soc.*, **19**, 38(1923); Sugden, S., *J. Chem. Soc.*, **125**, 1177(1924).

[6.62] Benson, S. W., "Thermochemical Kinetics", Wiley, New York, 1968; Benson, S. W., Cruickshank, F. R., Golden, D. M. et al., *Chem. Rev.*, **69**, 279(1969); O'Neal, H. E., Benson, S. W., *J. Chem. Eng. Data*, **15**, 266(1970); Shaw, R., *J. Phys. Chem.*, **75**, 4047(1971); Eigenmann, H. K., Golden, D. M., Benson, S. W., *J. Phys. Chem.*, **77**, 1687 (1973); Stein, S. E., Golden, D. M., Benson, S. W., *J. Phys. Chem.*, **81**, 314(1977).

[6.63] Ogata, Y., Tsuchida, M., *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 415 (1957).

[6.64] Ambrose, D., "Correlation and Estimation of Vapour-Liquid Critical Properties • I • Critical Temperatures of Organic Compounds", National Physical Laboratory, Teddington, NPL Rep. Chem. 92, 1978; "Correlation and Estimation of Vapour-Liquid Critical Properties • **I** • Critical Pressures and Volumes of Organic Compounds", National Physical Laboratory, Teddington, NPL Rep. Chem., 98, 1979.

[6.65] Klincewicz, K. M., Reid, R. C., *AIChE J.*, **30**, 137 (1984).

[6.66] Ma Peisheng, Xu Ming, Xu Wen, Zhang Jianhou, *J. Chem. Ind. Eng. (China)*, **5**, 235(1990).

[6.67] Fedors, R. F., *Chem. Eng. Commun.*, **16**, 149(1982).

[6.68] 同[6.60], **6**, 224(1991).

[6.69] 马沛生、许文、刘贻胜、阮永嗣, 石油化工, **21**, 613 (1992)。

[6.70] Hoshino, D., Nagahama, K., Hirata, M., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **22**, 430(1983).

[6.71] Ugiwara, K., Arai, Y., Saito, S., *J. Chem. Eng. Japan*, **14**, 156(1981).

[6.72] Johnson, A. I., Huang, C. J., *Can. J. Technol.*, **33**, 421 (1955).

[6.73] Chueh, C. F., Swanson, A. C., *Chem. Eng. Prog.*, **69**(7), 83(1973); *Can. J. Chem. Eng.*, **51**, 596(1973).

[6.74] Missenard, F. A., *C. R.*, **260**, 5521(1965).

[6.75] Hougen, O. A., Watson, K. M., Ragatz, R. A., "Chemical Process Principle", 2nd ed., part **I**, "Thermodynamics", Wiley, New York, 1959.

[6.76] Yoneda, Y., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **52**, 1297(1979).

[6.77] Franklin, J. L., *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1070(1949).

[6.78] Verma, K. K., Doraiswamy, L. K., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **4**, 389(1965).

[6.79] Pedley, J. B., Naylor, R. D., Kirby, S. B., "Thermochemical Data of Organic Compounds", 2nd ed., Chapman and Hall, London, 1986.

[6.80] Cardozo, R. L., *AIChE J.*, **32**, 844(1986).

[6.81] Luria, M., Benson, S. W., *J. Chem. Eng. Data*, **22**, 90 (1977); **24**, 78(1979).

[6.82] Rihani, D. N. Doraiswamy, L. K., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **4**, 17(1965).

[6.82a] 革茜、严新建、许志宏, 化工学报, **40**, 521(1989)。

[6.83] Van Krevelen, D. W., Chermin, H. A. G., *Chem. Eng. Sci.*, **1**, 66(1951); **1**, 238(1952).

[6.84] Thomas, L. H., *J. Chem. Soc.*, 573(1946).

[6.85] van Velzen, D., Cardozo, R. L., Langenkamp, H., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **11**, 20(1972).

[6.86] Robbins, L. A., Kingrea, C. L., *Hydrocarbon Proc. Pet. Refiner*, **41**(5), 133(1962).

[6.87] Pachaiyappan, V., Ibrahim, S. H., Kuloor, N. R., *J. Chem. Eng. Data*, **11**, 73(1966); *Chem. Eng.*, **74**(4), 140 (1967).

[6.88] Baroncini, C., Latini, G., Pierpaoli, *Intern. J. Thermophy.*, **5**(4), 387(1984); Latini, G., Baroncini, C., *High Temp-High Press.*, **15**, 407(1983).

[6.89] Lyman, W. J., Reehl, W. F., Rosenblatt, D. H., "Handbook of Chemical Property Estimation Methods, Enviromental Behavior of Organic Compounds", McGraw-Hill, New York, 1982.

[6.90] Pierotti, G. J., Deal, C. H., Derr, E. L., *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 59(1959).

[6.91] Wilson, G. M., Deal, C. H., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **1**, 20(1962); Wilson, G. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 127, 133(1964); Derr, E. L., Deal, C. H., *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser. London*, **3**(32), 40(1969).

[6.92] Fredenslund, A., Jones, R. L., Prausnitz, J. M., *AIChE J.*, **21**, 1086(1975).

[6.93] 许志宏等译,《UNIFAC 功能团法推算汽 液平衡》, 化学工业出版社, 北京, 1982 年。

[6.94] Skjold Jogensen, S., Kolbe, B., Gmehling, J., Rasmussen, P., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **18**, 714(1979).

[6.95] Gmehling, J., Rasmussen, P., Fredenslund, A., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **21**, 118(1982).

[6.96] Macedo, E. A., Gmehling, J., Rasmussen, P., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **22**, 676(1983).

[6.97] Tiegs, D., Gmehling, J., Rasmussen, P., Fredenslund, A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 159(1987).

[6.98] Gmehling, J., Anderson, T. F., Prausnitz, J. M., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **17**, 269(1978).

[6.99] Jensen, T., Fredenslund, A., Rasmussen, P., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **20**, 239(1981); Yair, O. B., Fredenslund, A., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **22**, 433 (1983); Chandar, S. C. R., Singh, R. P., *Fluid Phase Equil.*, **24**, 177(1985).

[6.100] Cox, E. R., *Ind. Eng. Chem.*, **15**, 592(1923).

[6.101] Calingaert, G., Davis, D. S., *Ind. Eng. Chem.*, 17, 1287 (1925).

[6.102] Othmer, D. F., Yu, E.-S., *Ind. Eng. Chem.*, 60, 22 (1968).

[6.103] Kay, W. B., *Ind. Eng. Chem.*, 28, 1014 (1936).

[6.104] 胡英,《流体的分子热力学》,高等教育出版社,北京,1982年。

[6.105] Chueh, R. L., Prausnitz, J. M., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 6, 492 (1967).

[6.106] Wilke, C. R., *J. Chem. Phys.*, 18, 517 (1950).

[6.107] Herning, F., Zipperer, L., *Gas Wasserfach*, 79, 49 (1936).

[6.108] Brokaw, R. S., *Ind. Eng. Chem. Process Des Dev.*, 8, 240 (1969).

[6.109] Hirschfelder, J. O., Curtiss, C. F., Bird, R. B., "Molecular Theory of Gases and Liquids", Wiley, New York, 1954.

[6.110] 蒔田董,"粘度と熱伝導率",培风館,東京,1975.

huagong jisuan

化工计算 Chemical Engineering Calculations

时 钧 南京化工学院

1. **发展简史** …… 217
2. **物料衡算** …… 218
2.1. 物料衡算式 …… 218
2.2. 计算基准 …… 219
2.3. 物料衡算的代数解法 …… 220
2.4. 联系物质 …… 220
2.5. 具有循环过程的物料衡算 …… 222
2.6. 具有排放过程的物料衡算 …… 222
2.7. 具有旁路以及补充进料过程的物料衡算 …… 222
2.8. 非稳态过程的物料衡算 …… 224
3. **能量衡算** …… 224
3.1. 概述 …… 224
3.2. 能量守恒的表达式 …… 224
3.3. 总能量衡算式 …… 224
3.4. 焓的计算 …… 225
3.4.1. 平均比热容 …… 225
3.4.2. 混合物的焓值 …… 225
3.5. 具有化学反应时的热量衡算 …… 225
3.6. 非稳态过程的热量衡算 …… 226
4. **化工计算与计算机** …… 226
参考文献 …… 227

化工计算是利用物理和化学的基本定律，对化工过程、单元操作和生产装置的运行及性能进行定量的计算。根据计算结果，进而对整个流程进行剖析和说明，从而做出经济评价。这些计算方法同样适用于新过程、新操作和新装置的开发及设计。它是一个化学工程师必须掌握的而且能熟练运用的基本手段。

1. 发展简史

在化学学科中，计算的涵义是指计量学 (stoichiometry)。这个词是由希腊语两个字组合而成：stoicheion (元素) 和 metrein (计量)，说明在化学反应中反应物和生成物之间的质量关系服从定比定律和倍比定律，这主要用于说明实验室中参与化学反应各元素之间的定量关系。在20世纪20年代中，美国麻省理工学院化工系的3位教授 (Walker-Lewis-McAdams) 撰写了化学工程专业用教材《化学工程原理》一书之后，W. K. Lewis 教授于1926年与 A. H. Radasch 合著出版了《工业计算》(Industrial Stoichiometry)[1]一书。该书的副标题是"生产过程的化学计算"。它与实验室的化学计算不同，是以化工生产过程为对象的；又不像一般的工业化学书籍中单纯以描述为主，而是强调了"计算"二字。他们认为，通过对操作数据的分析和计算，可以获得非常多的信息，而并不需要实际去测量。他们写这本书有两个目的：对操作工程师而言，能根据工厂操作数据，进而判断操作是否正常，条件是否合适；对设计工程师而言，则是为了设计新的设备，或者确立新的操作方法。由于当时的工业生产实际情况，这书的内容局限于无机化学工业和工业炉及燃料燃烧。较此稍后，美国威斯康辛大学的 Hougen 和 Watson 两教授编写出版了《工业化学计算》一书[2]，基本内容与 Lewis-Radasch 一书相仿，但对理论基础有更多阐述。这两本书的作者都认为，所有生产过程的化工计算，基本原理只有4个：

(1) 物质守恒定律，主要是指元素的守恒以及定比定律和倍比定律。

(2) 能量守恒定律，也就是热力学第一定律。在化学过程中必须考虑所有化学反应的热效应，以及和操作相联系的各种物理能量效应 (热损失、热效应等)。

(3) 体系的平衡关系，要充分了解在涉及的体系中所有反应的和相互间作用的物理和化学的平衡关系。

(4) 体系的速率关系，包括一切所发生的物理变化和化学变化在内的速率关系。

实际上，这4个基本概念涉及到所有化工系的课

程[3,4]. 所以 Hougen-Watson 两教授早在 1943 年就在《工业化学计算》的基础上，编写出版了《化学过程原理》一套共 3 册[5]，第一册为物料衡算和能量衡算，第二册为热力学，第三册为化学反应动力学。他们认为，一个化学工程师在实际工作中所遇到的技术问题，不论其为过程计算，或者单元操作，或者工厂设计，都是以这 3 册的内容为基础。而为了学习的循序渐进，他们又认为首先以工业计算为开导，内容应以物料衡算及热量衡算为主，因为这是一切生产过程校核的基础。在这个思想体系的指引下，国内外各工科院校的化工系陆续开设了《工业计算》这门课程，后来又很多改名为《化工计算》。目前比较统一的理解，化工计算或者工业计算一般只包括物料衡算及能量衡算。在美国，自 40 年代起，新出版的或多次再版的这方面书籍不胜枚举。参考文献 [6～19] 中仅列出若干本比较常见的书名。这些书中，有的明确标明《物料衡算及能量衡算》或者《质量及能量守恒》，有的则为《化学工程引论》或者《化学过程的基本原理》等等（不少已经多次再版），名称虽有差异，但内容都是围绕着化工计算而编写的，也就是物料衡算及能量衡算两部分。中国一直到 1990 年才开始出版了一本高校教材《化工计算》[20]。

在本世纪 60 年代以前，所有的工业计算问题基本上都是由人工计算完成的。在早期出版的有关书籍中都对这问题做了充分的说明。由于计算机的发展和逐步普及，作为解题方法，特别对于包含着大量计算量的复杂问题，自然将采用计算机计算。这在有些书中也做了比较详细的介绍[16,21,22]。这样将以高度精确的技术来替代粗略的技术，以更加精确的答案来替代近似的估值。遗憾的是大量的计算程序都是专用的、保密的。所以用计算机计算时，往往要自编程序，反而不如用计算器手工计算来得方便而简捷，特别是对于不需要反复计算的问题，用高性能的计算器往往就能解决。在讨论了经典解题方法之后，再对此新技术稍加说明。

此外，化工计算的方法不仅适用于化学工业，同样也可用于炼油[23]、冶金[24]、轻工[23]、环保[25]、制药[18]、核化工[23]、生物化工[26]等工业过程计算之中。也可以说，任何一个生产工艺都有物料衡算及能量衡算问题，只是在化工生产中显得特别重要和更为复杂而已。

2. 物料衡算

物料衡算就是物质守恒定律在工业中的实际应用。除了有核反应发生的过程而外，这个定律是普遍适用的。

2.1. 物料衡算式

[例 1] 设有一个过程单元，如图 1 所示。

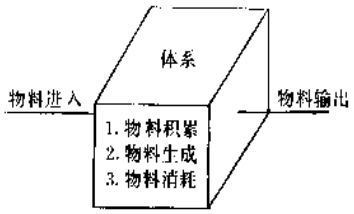


图 1 单元操作过程示意图

对于这一个普遍化的单元，可以写出物料衡算：

$$\begin{Bmatrix}\text{在体系中}\\ \text{积累的}\\ \text{物料量}\end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix}\text{进入体系}\\ \\ \text{的物料量}\end{Bmatrix} - \begin{Bmatrix}\text{从体系中}\\ \text{输出的}\\ \text{物料量}\end{Bmatrix}$$

(A) (I) (O)

$$+\begin{Bmatrix}\text{在体系中}\\ \text{生成的}\\ \text{物料量}\end{Bmatrix} - \begin{Bmatrix}\text{在体系中}\\ \text{消耗的}\\ \text{物料量}\end{Bmatrix}$$

(G) (L)

或者写成：(A) = (I) − (O) + (G) − (L)

上式在不同情况下可以简化。

(1) 如为稳定操作过程，则在体系内部没有物料积累。物料的生成和消耗，则因发生了化学反应的结果。可得：

$$(I) + (G) = (O) + (L)$$

(2) 如无化学反应，则体系内部既无物料生成，(G) =0，也无物料消耗，(L) =0，但因不是稳定操作，故 (A) ≠0，因此：

$$(A) = (I) - (O)$$

(3) 如为稳定操作过程，又无化学反应，则 (A) = 0，(G) =0，(L) =0，由此：

$$(I) = (O)$$

或者写成： 进入的物料量=输出的物料量

(4) 对于间歇过程，但有化学反应发生，则 (A) = 0，而 (I) 及 (O) 不是稳定值，仅有 $(I)_t$ 及 $(O)_t$ 是个定值，即：

$$(I)_t + (G) = (O)_t + (L)$$

须要说明的是，上述各式，既适用于总的物料量，也可用于每一个组分，或者组成的各个元素。例如，稳定情况下碳在氧中燃烧生成二氧化碳，则碳与氧的量的总和必等于二氧化碳的总量。同时，在二氧化碳中的碳量必等于进入燃烧室的碳量。

在化学工业中最常见的是稳定状态下有化学反应（化学反应器）的或者没有化学反应（单元操作设备）的物料衡算。

2.2. 计算基准

对于任何一个化工问题，在进行具体计算之前，首先要确定一个计算的基准。这是进行计算的出发点。基准如能选择好，往往能事半功倍。

有几条常用的选择基准的准则如下：

（1）应选择已知变量数最多的流股作为计算基准。

（2）气体分析都是以体积为基准的，所以如果题目内容只含有气体组成的混合物，计算时就取100mol的气体流股作为基准。如果温度、压力等均是已知的，则也可选取体积作为基准。

（3）对于固体流股，用100kg或者1mol（或100mol）的组分流股作为基准较为方便。如果固体混合物中含有杂质如灰分或惰性材料等，则唯一合理的选择应该是重量基准，因为固体物料的分析一定是用重量百分数表示的。

（4）液体的组成通常是用重量百分数或摩尔百分数表示的，因此可用与处理固体的同样方法选用基准。但是液体的组成有时也有用体积百分数表示的。这样，如选择体积为基准，就须知道密度，然后经过换算，得出摩尔的数量。

（5）如果题目要求的答案包含着速率因素，比较方便的基准应该是单位时间内在一个流股内流动的物料量，如1h内的投料量或产品量。

（6）对间歇操作的体系，可选加入设备的批量作为计算基准。

举一个燃烧的例子来说明基准选择恰当与否，将怎样影响到计算的程序以及解题的繁简。

[例2] 有100kg某种燃料油，其组成为15%氢和85%碳（均为重量比）。用50%过量的空气将其燃烧。试求：(a) 烟道气的组成（干基）；(b) 所用空气的量，kg。

解：画出方框图（见图2），注明流股。

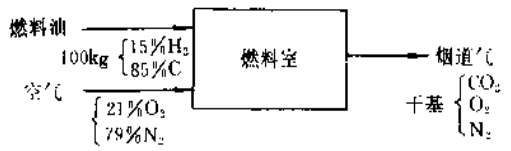


图2 [例2]流程示意图

反应式：

$$C+O_2 \longrightarrow CO_2$$

$$H_2+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O$$

有3个可供选择的基准：

A. 100kg 燃料油

B. 100mol 空气

C. 100mol 烟道气

现分别计算如下。

A. 基准：100kg燃料油

其中含有 H_2 $15kg \div \frac{15}{2}=7.5kmol$

C $85kg \div \frac{85}{12}=7.08kmol$

根据反应式可以算出需用的 O_2 量

对 H_2 $\frac{1}{2}(7.5)=3.75kmol$

对 C 7.08 kmol

所需 O_2 的总量＝ 10.83kmol

实际用 O_2 量＝$10.83\times1.5=16.25kmol$

实际用空气量＝$16.25/0.21=77.38kmol=2244kg$

其中 N_2 量＝$77.38\times0.79=61.13kmol$

∴ 烟道气组成

N_2	61.13kmol	83.02%
O_2	5.42kmol	7.36%
CO_2	7.08kmol	9.62%
合计	73.63kmol	100.00%

必须说明，上述烟道气的分析是用干基表示的。实际上，烟道气中还含有7.50mol的 H_2O。但用奥萨特（Orsat）气体分析仪分析烟道气，这个数字是不会显示的。

B. 基准：100kmol空气

其中含 O_2 21kmol。燃烧时用掉 $21\times\frac{1}{1.5}=14kmol$，剩下的7kmol进入烟道气。

设 x 为与100kmol空气相对应的燃料油重量，则

$0.15\left(\frac{x}{2}\right)$＝燃料油中的 H_2，kmol

$0.85\left(\frac{x}{12}\right)$＝燃料油中的C，kmol

燃烧后生成的 H_2O：$\frac{0.15}{2}x$ kmol

生成的 CO_2：$\frac{0.85}{12}x$ kmol

写出 O_2 平衡：

$$21 = 7 + \frac{1}{2}\left(\frac{0.15}{2}x\right)+\frac{0.85}{12}x$$

进入的氧量 = 烟道气中氧量 + 燃烧H_2用的氧量 + 燃烧C用的氧量

∴ $x=129.23kg$ 燃料油

亦即燃烧100kg燃料油所需的空气量为：

$(100\div129.23)\times100=77.38kmol=2244kg$

答案与A相同。关于烟道气的组成计算方法，与A相同，此处不重复。

C. 基准　100kmol 烟道气（干基）

由于对应于这个基准的空气量或燃料油量都是未知的，故须用代数法求解。

设：N=在烟道气中 N_2 量，kmol；

Q=在烟道气中 O_2 量，kmol；

C=在烟道气中 CO_2 量，kmol；

W=在烟道气中 H_2O 量，kmol；

A=所用空气量，kmol；

G=燃烧掉的油的重量，kg。

写出各有关的方程。

(1) 烟道气衡算

$$N+Q+C=100$$

(2) 过剩空气量

$$(0.21A)\div(C+\frac{1}{2}W)=1.5$$

或者

$$Q\div(C+\frac{1}{2}W)=0.5$$

(3) C 衡算　$\frac{0.85}{12}G=C$

(4) N_2 衡算　$0.79A=N$

(5) O_2 衡算　$0.21A=Q+C+\frac{1}{2}W$

(6) H_2 衡算　$\frac{0.15}{2}G=W$

(7) 空气衡算　$A=N+Q+C+\frac{1}{2}W$

(8) 总物料衡算（重量）

$$29A+G=100m+18W$$

式中　m=烟道气的分子量$=\frac{28}{100}N+\frac{32}{100}Q+\frac{44}{100}C$

实际上，这 8 个方程不是完全独立的，其中

式 (7) =式 (4) +式 (5)

式 (8) =式 (3) +式 (4) +式 (5) +式 (6)

有 6 个独立方程，可以求解 6 个未知量，但手续明显要繁杂得多。由此可见，所取计算基准不同，虽都可求解，但计算的繁简程度各异。可见，基准“C”是不可取的，基准“B”还要用代数法，最简捷而合理的基准应该取“A”。所以说，恰当地选择基准，是计算中极为重要的一步。

2.3. 物料衡算的代数解法

只有几个流股的以及少量未知数的简单物料衡算问题一般都可以用直接法求解。对于比较复杂的问题，尤其是包含着很多加工步骤的问题，就须采用更为正规的代数方法。如果用手工计算，则计算程序往往很繁杂。

所有的设计问题首先要求解物料的衡算问题。流股的流量及组成都可以成为未知数。根据质量守恒定律和反应的计量关系，可以写出有关的方程。众所周知，为了使问题得到单一解，必须要能写出与未知数数目相同的独立方程式。

设有一个设备（其中不发生化学反应），有 N_s 个流股进入及流出，每个流股含有 N_c 个独立组分，这样变量的总数 N_v 将为：

$$N_v=N_s\times N_c$$

如果可以写出 N_e 个独立方程，则为了求得单一解，必须规定的变量的数目 N_d 将为：

$$N_d=(N_s\times N_c)-N_e$$

[例 3] 有一个精馏塔（见图 3），将含有 3 个组分的原料液分成馏出液和残液两个流股。流股总数为 3，每个流股含有 3 个组分，故：

变量总数（组分的流率）$=3\times3=9$

独立的物料衡算方程$=3$

$$\begin{cases}F=D+W\\F_{z_1}=D_{y_1}+W_{x_1}\\F_{z_2}=D_{y_2}+W_{x_2}\end{cases}$$

$\because$ $\Sigma x=1$，$\Sigma y=1$，$\Sigma z=1$

$\therefore$ $F_{z_3}=D_{y_3}+W_{x_3}$　不是独立的。

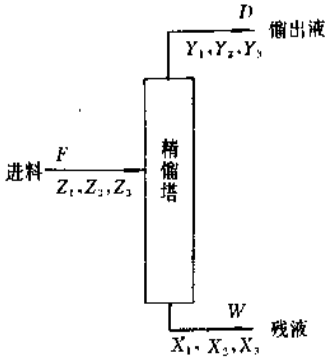


图 3　[例 3]流程示意图

为了求得单一解而必须确定的变量数$=9-3=6$。6 个变量中一般有 3 个可以确定的，往往是已知的，如进料液的流量及其组成，即等于进料中每个组分的流量是确定的。这样，设计者可以确定的变量数（即设计变量）将是 $6-3=3$。任何 3 个组分流量可以选用。一般可以选定馏出液的流量及其组成，或者选定塔底残液的流量及其组成。

2.4. 联系物质

如上所述，物料衡算一般均用代数法求解。在某些情况下，也可用“联系物质”求解。所谓联系物质是指随某一流股进入体系，但不参加反应，而仅在某一个输出物料流股中出现的物质。在整个反应过程中，它的数

量不变。最简单的例子如在燃烧过程中，氮气 N_2 即可用作为联系物质。它随空气进入燃烧室，又随烟道气逸出，它的量始终保持恒定。当然，根据题意，在计算过程中可以随时选定联系物质。下面的例子可以充分说明这一点。

[例 4] 设有一种铁矿石具有下列组成：Fe_2O_3 76%，SiO_2 14%，MnO 1%，Al_2O_3 9%。在鼓风炉中熔炼制得具有下列组成的生铁：Fe 94.2%，C 3.5%，Si 1.5%，Mn 0.8%。每吨生铁需用 550kg 焦炭。焦炭的组成为 C 88%，Si 12%。鼓风炉煤气的组成为 CO 26%，CO_2 13%，N_2 61%。可以假设在炉渣中不含有铁，但含 CaO 36%。对于每吨生铁，计算铁矿石及石灰石（假设为纯 $CaCO_3$）的用量，以及鼓风用空气及炉顶出口煤气的体积。

解：画出流程示意图（见图 4）。

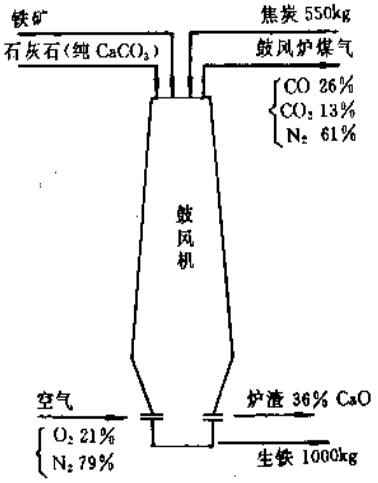


图 4　[例 4]流程示意图

基准：1000kg 生铁

由题意可以看出，可取元素铁为联系物质，因为它在铁矿中及生铁产品中的组成是已知的，而且它又不存在于其它流股之中。也就是它联系着原料铁矿和产品生铁。因此根据铁元素衡算，就可算出所需要的铁矿量。

铁衡算：生铁中的铁＝铁矿中的铁

$$1000\ (0.942) = (\text{铁矿量})\ (0.76)$$
$$(111.7/159.7)$$

式中 159.7 为 Fe_2O_3 的分子量，111.7 为 2×Fe 原子量。

∴　铁矿量＝1772kg

为了求出石灰石用量，首先要考虑矿渣的成分：

MnO
SiO_2 ——由铁矿中来
Al_2O_3
SiO_2 ——由焦炭中来
} 这些组分占炉渣的 64%

CaO ——由石灰石来——这个组分占炉渣的 36%

可以写出每一个组分的物料衡算式

$$\underset{\left(\begin{array}{l}\text{分子量 }70.9\\ \text{Mn原子量54.9}\end{array}\right)}{\text{MnO}} : \underset{\text{(铁矿中的量,mol)}}{\frac{1772\times0.01}{70.9}} -$$

$$\underset{\text{(生铁中的量,mol)}}{\frac{1000\times0.008}{54.9}} = \underset{\left(\begin{array}{l}\text{矿渣中的}\\ \text{量,mol}\end{array}\right)}{0.104} \Rightarrow \underset{\left(\begin{array}{l}\text{矿渣中的}\\ \text{重量,kg}\end{array}\right)}{7.37}$$

$$\underset{\left(\begin{array}{l}\text{分子量 }60\\ \text{Si原子量 }28\end{array}\right)}{SiO_2} : \underset{\text{(铁矿中的量,mol)}}{\frac{1772\times0.14}{60}} - \underset{\text{(生铁中的量,mol)}}{\frac{1000\times0.015}{28}} +$$

$$\underset{\text{(焦炭中的量,mol)}}{\frac{550\times0.12}{28}} = \underset{\text{(矿渣中的量,mol)}}{2.96} \Rightarrow$$

357.6
(矿渣中的重量,kg)

$$\underset{\text{(分子量 102)}}{Al_2O_3} : \underset{\text{(铁矿中的量,mol)}}{\frac{1772\times0.09}{102}} = \underset{\left(\begin{array}{l}\text{矿渣中的}\\ \text{量,mol}\end{array}\right)}{1.56} \Rightarrow$$

159.1
(矿渣中的重量,kg)

∴　矿渣的 64%的重量＝7.37＋357.6＋159.1
＝524.07kg

即　矿渣的总重量＝524.07÷0.64＝818.9kg

再用 CaO 作为联系物质以求 $CaCO_3$ 的用量：

$$CaCO_3\text{ 用量}=818.9\times0.36\times\frac{100.1}{56.1}=526\text{kg}$$

式中 56.1 和 100.1 分别为 CaO 和 $CaCO_3$ 的分子量。

运用碳衡算，可求出出口炉气的体积：

$$\underset{\left(\begin{array}{l}\text{焦炭中C}\\ \text{量,kmol}\end{array}\right)}{\frac{550\times0.88}{12}} + \underset{\left(\begin{array}{l}\text{石灰石中}\\ \text{C量,kmol}\end{array}\right)}{\frac{526}{100.1}} - \underset{\left(\begin{array}{l}\text{生铁中C}\\ \text{量,kmol}\end{array}\right)}{\frac{1000\times0.035}{12}}$$

$$= 42.66\text{kmol}\ \left(\begin{array}{l}\text{出口炉气中}\\ CO+CO_2\\ \text{总量}\end{array}\right)$$

∴　炉气总量＝42.66÷(0.26＋0.13)＝109.4kmol

炉气重量＝109.4×0.26×28＋109.4×0.13×44
＋109.4×0.61×28＝3382.5kg

又可用 N_2 作为空气与出口炉气之间的联系物质，从而求出所用的空气量：

鼓风中的 N_2＝出口炉气中的 N_2

(鼓风量)(0.79) ＝ (109.4)(0.61)

∴　鼓风量（即空气量）＝84.4kmol＝2449.7kg

列出物料衡算表：

	进　料，kg		出　料，kg
铁矿	1772	生铁	1000
石灰石	526	炉渣	818.9
焦炭	550	出口炉气	3382.5
空气	2449.7		
	5297.7		5201.4

进料与出料量相比较，相差不到100kg，可说是基本平衡。

此外，联系物质的概念也可用作流量测定的方法，即将某种容易分析测定而与待测流体不发生作用的“惰性”物质，以一定的流速在流股的上游处加入，待在管中充分混合后，在下游某处测定其组成，根据物料衡算，即可求得其流量。

[例5]在一个管道中，有含5%氧的丁烷气(0.6MPa即6atm，40℃)流过。为了测定其流量，在管道的入口附近注入3m³/min的纯氧(0.1MPa即1atm，5℃)。在下游处测得氧的浓度为10%。试求原来丁烷气的体积流量。

解：画出流程示意图（见图5）。

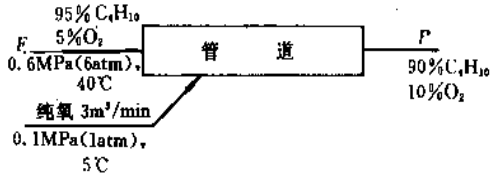


图5 [例5]流程示意图

基准：1min

$$\text{纯氧流量 } n=\frac{PV}{RT}=\frac{(1)\ (3)}{(0.08206)\ (278)}$$

$$=0.132\text{kmol/min}$$

丁烷衡算　$0.95F=0.90P$

氧衡算　$0.05F+0.132=0.10P$

$$=0.10\left(\frac{0.95}{0.90}\right)F$$

$$=0.1056F$$

$$F=\frac{0.132}{0.1056-0.05}=2.374\text{kmol/min}$$

$$V=\frac{2.374\times0.08206\times\ (273+40)}{6}$$

$=10.17\text{m}^3/\text{min}$ 丁烷气（含氧5%）

2.5. 具有循环过程的物料衡算

在化工加工过程中，经常为了增加产率、增浓产品、节约能量、或者改善操作而将出口流股部分循环（或称回流），重新送入加工设备。例如，在氨合成器中，每一次按规定比例送入的氢氮混合气流股，经过一次反应，氨的最高产率一般不会超过20%。这样，从合成氨反应器流出的混合气（含氢、氮、氨及惰性气体），在回收氨之后，就必须将未起反应的氢氮混合气循环送回反应器。又如，在精馏塔操作中将从塔顶出来的馏出液部分地回流进塔，以提高产品浓度。又如，在干燥器操作中将出口空气部分地回流与新鲜空气混合后共同进入干燥器，可以节约热量，并控制干燥质量。在纯碱生产焙烧过程中，将部分产品(Na_2CO_3)循环送回焙烧炉，用以防止粘壁并改进产品质量。在吸收过程中，将部分出口液体循环送回塔内，可提高填料的润湿率。在石油加工过程中，几乎每一步操作都包含着物流的循环。

有了循环流股之后，计算就要明显地复杂得多。一般可以有两种解法：

(1) 正规的代数解法。将循环流股作为未知数，列出方程组，然后采用常规方法求解。

(2) 试差法。估计循环流股的流量，然后按常规方法循序计算，求出循环量。如此反复计算，一直到估计值与计算值相差数在一个允许的误差范围之内。

2.6. 具有排放过程的物料衡算

在化工生产过程中，如果进料中含有不反应的杂质或惰性物质时（如合成氨原料气中的氩等），经过一个时期的循环，将使杂质的浓度增加，从而影响反应平衡。必须把一部分循环物料不断地排放掉，使反应能正常进行。

在稳定状态下

[在排放流股中放掉的惰性物料]=[对系统中送入的惰性物料的速率]

在排放点处，排放流股中任何组分的浓度一定和循环流股中的浓度相等。因此，需要排放的速率可以从下列关系式中求出：

[进料流股的流率]×[进料流股中惰性物料的浓度]=[排放流股的流率]×[规定的循环流中的惰性物料的浓度]

2.7. 具有旁路以及补充进料过程的物料衡算

将一部分物料绕过一个或几个设备，直接与另一股物料相混，目的在于严格控制浓度、温度或其它性质。对于有旁路的物料衡算，与有循环流股的计算是类似的，区别仅是旁路是向前进料而循环则是向后进料。因此旁路的计算一般要比循环流股的计算容易一些。

此外，在有物料排放的情况下，往往要补充进料以调节循环流的组成。

试以由甲苯经催化重整制苯为例说明循环、排放及补充进料各流股之间的关系。

[例6] 流程示意图及典型数据见图6。

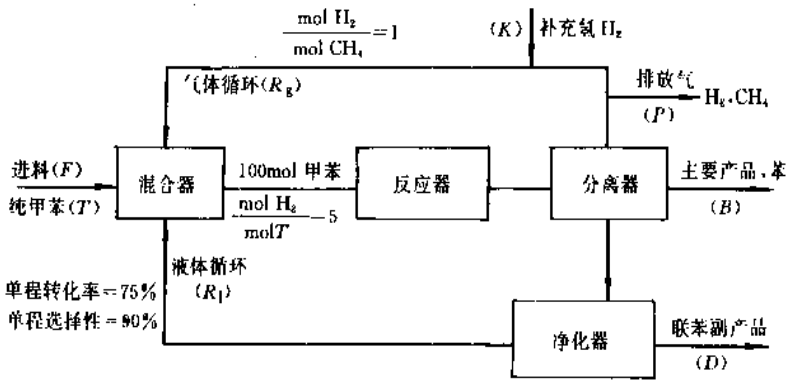
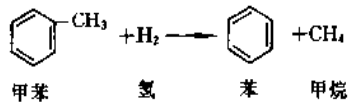


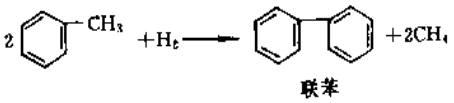
图6　[例6]流程示意图

设以100mol进入反应器的甲苯为基准，求出循环、排放以及补充加料各个流股的流量。

已知主反应：



副反应：



转化率＝甲苯发生反应的百分数

选择性＝甲苯反应生成苯的百分数

100－选择性＝甲苯反应生成联苯的百分数

(1) 对反应器作物料衡算　已知单程转化率为75%，故发生反应的甲苯为75mol，离开反应器的流股中含甲苯数为100－75＝25mol。

又因单程选择性为90%，故离开反应器的流股中，苯：联苯＝90：10，

故每一单程生成的苯量＝75×0.9＝67.5mol

每一单程生成联苯量＝$75\times0.1\times\frac{1}{2}$＝3.75mol

(∵　2mol甲苯生成1mol联苯)

消耗掉的氢：

主反应　67.5mol
副反应　3.75mol
} 71.25mol

生成的CH_4：

主反应　67.5mol
副反应　7.5mol
} 75mol

已知：　$\frac{\text{mol}H_2}{\text{mol 甲苯}}=5$

∴　进入反应器的氢＝5×100＝500mol

离开反应器的氢＝500－71.25＝428.75mol

已知进入反应器的$H_2/CH_4=1$，故

进入反应器的CH_4＝500mol

离开反应器的CH_4＝500＋75＝575mol

列出进入和离开反应器的物料表：

组分	分子量	进　入		流　出	
		mol	kg	mol	kg
氢	2	500	1000	428.75	857.50
甲烷	16	500	8000	575.00	9200.00
苯	78	0	0	67.50	5250.00
甲苯	92	100	9200	25.00	2300.00
联苯	154	0	0	3.75	578.00

循环气量　R_g＝(进入的H_2＋进入的CH_4)

＝1000＋8000＝9000kg

由于只有纯甲苯是循环的，也就是只有未反应的甲苯组成了液体循环R_l

∴　R_l＝25mol(＝25×92)＝2300kg

(2) 对混合器作物料衡算　写出甲苯的物料衡算：

$$F+R_l=100\text{mol}$$

已知R_l＝25mol，∴　F＝75mol＝75×92＝6900kg

在排放气体中有H_2和CH_4

排放的CH_4量＝生成的CH_4量

已知单程生成的CH_4量为75mol，故排放的CH_4量为75mol＝1200kg。

排放气体总量中，$H_2:CH_4$＝428.75：575

∴　排放掉的$H_2=\frac{428.75}{575}\times75$

＝55.8mol＝111.6kg

总排放量＝75＋55.8＝130.8mol＝1200＋111.6

$=1311.6kg$

补充氢量＝消耗掉的 H_2＋排放的 $H_2=71.25+55.8$

$=127.05mol=254.10kg$

校核：全流程的物料总衡算

$$F+K=P+B+D$$

$$6900+254.1=1311.6+5250+578$$

$$7154.1\longleftrightarrow 7139.6$$

可以认为在计算误差范围之内。

2.8. 非稳态过程的物料衡算

当操作条件随时间而变化时，即为非稳态操作。在生产实际中这也是常见的，主要是在开始运转或停工、或者操作条件有变动时。所以在过程控制中普遍遇到的是非稳定状态。非稳态的问题都是非常复杂的，求解时往往要用到很多的数学。

进行非稳态的物料衡算，必须考虑时间因素，也就是衡算中各项都将具有速率的因次。对于一个没有化学反应的非稳态体系，物料衡算将具有下列的形式：

积累的速率＝瞬间的进入量－瞬间的输出量

或者 $$\frac{d}{dt}(V_t\cdot C_t)=Q_iC_i-Q_oC_o$$

式中 V_t——瞬间的总体积；

C_t——瞬间的浓度；

t——时间；

Q_i——进入的流率，其浓度为 C_i；

Q_o——输出的流率，其浓度为 C_o。

上式可依不同的具体情况而求解。

假如 $Q_i=Q_o=Q=$定值，则 V_t 也为定值。

这样 $$V_t\frac{dC_t}{dt}=Q(C_i-C_o)$$

假设理想混合，即出口浓度等于体系中的浓度，$C_o=C_t$，上式又可简化成：

$$\left(\frac{Q}{V_t}\right)dt=\frac{dC_o}{C_i-C_o}$$

可以积分得出：

$$C_o=C_i+(C_{t=o}-C_i)\cdot\exp\left(-\frac{Q}{V_t}t\right)$$

或者写成： $$t=-\frac{V_t}{Q}\ln\left[\frac{C_o-C_i}{C_{t=o}-C_i}\right]$$

假如体系内还有化学反应，需将反应速率常数并合物料衡算一起计算，当然问题要复杂得多。

3. 能量衡算

3.1. 概　述

物料衡算在化工计算中是极为重要的一部分，但它往往只是整个计算的一部分，另一部分就是在每一个物理过程或化学反应中所涉及到的能量的衡算问题。这部分能量有时很大，如在燃烧过程中；有时较小，如在一般有机合成反应中。在化工生产过程中，所谓衡算就须包括物料衡算和能量衡算两部分。能量可以具有不同的形式，如热能、机械能、电能等等。在化工过程中，能量往往仅以“热”的形式在传递，故能量衡算可简化成热量衡算。

能量衡算实质上就是热力学第一定律的数学表达式。如果我们不考虑核反应过程，则能量是不生不灭的，也就是能量守恒定律。然而能量守恒又不同于质量（物料）守恒，因为在一个化学反应过程中，能量可以产生或者消耗掉。即使是一个稳定过程，出口流股的总热焓，可能不等于入口的热焓。

能量衡算适用于全流程，也可以用于一个设备，或者一个反应器。

进行能量衡算之前，首先要完成物料衡算。一方面因为物料衡算是能量衡算的基础，另一方面，又可校核计算结果的准确性。在物料衡算完成之后，进一步的工作就在于算出物料衡算中每一项的能量。

3.2. 能量守恒的表达式

采用和物料衡算相同的方法，可以写出一个特定体系的能量守恒关系。

$$\left\{\begin{matrix}\text{在系统中}\\\text{积累的能量}\end{matrix}\right\}=\left\{\begin{matrix}\text{通过系统的}\\\text{边界传给}\\\text{系统的能量}\end{matrix}\right\}-\left\{\begin{matrix}\text{通过系统的}\\\text{边界从系统}\\\text{传出的能量}\end{matrix}\right\}$$

$$+\left\{\begin{matrix}\text{在系统中}\\\text{产生的能量}\end{matrix}\right\}-\left\{\begin{matrix}\text{在系统中}\\\text{消耗的能量}\end{matrix}\right\}$$

对于一个稳定过程，物料和能量的积累均等于零。

化学反应将产生能量（放热反应）或消耗能量（吸热反应）。

能量可以以不同形式存在，因此能量衡算也就比物料衡算更为复杂。

3.3. 总能量衡算式

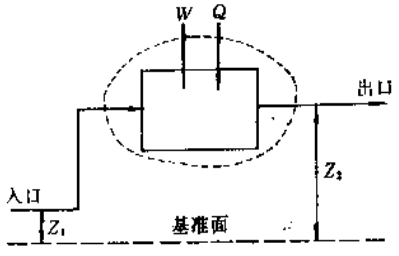


图7　能量衡算示意图

图7所示是一个稳定状态流动过程。对于一个单位质量的流体（$m=1$），可以写出能量衡量总式：

$$U_1+K_1+\phi_1+P_1v_1+Q=U_2+K_2+\phi_2+P_2v_2+W$$

式中　U_1——流入体系的物料的内能，kJ/kg；

U_2——流出体系的物料的内能，kJ/kg；

K_1——流入的物料带进的动能，kJ/kg；

K_2——流出的物料带走的动能，kJ/kg；

ϕ_1——流入的物料带进的位能，kJ/kg；

ϕ_2——流出的物料带走的位能，kJ/kg；

P_1——物料在入口处的压力，kPa；

P_2——物料在出口处的压力，kPa；

v_1——物料在入口处的比容，m^3/kg；

v_2——物料在出口处的比容，m^3/kg；

（Pv项来自当物料被压入或被压出时必须具有的功量）

Q——通过边界传给体系的净热量，kJ/kg；

W——体系对周围环境所做的功，kJ/kg。

在化工过程中，K项和ϕ项与Q和W相比较，往往可略去不计。

经整理后，上式可简化为：

$$\Delta(U+Pv)=Q-W$$

根据焓（H）的定义，$H=U+Pv$

$$\therefore \quad \Delta H=Q-W$$

因为在导出上式的过程中，已将与流动有关的能量除去，故上式可以应用于流动体系及非流动体系。

如果在系统内发生化学反应，则出口流股的焓量应该包括由于反应而产生的净焓值：

$$Q=Q_p+Q_r$$

式中　Q_r——反应体系发生的热量，放热反应其值为正，吸热反应其值为负；

Q_p——为了保持反应体系所需的温度，从外界加入的热量。

对于大多数化工过程而言（主要指单元操作），W项往往为零，则上式又可简化为简单的热量衡算式：

$$Q=H_2-H_1$$

对于一个多流股的过程，例如有N个进料，流量和热焓分别为F_n和h_n^r；有M个出料，流量和热焓分别为P_m和h_m^r，则

$$\sum_{m=1}^{M}P_mh_m^r-\sum_{n=1}^{N}F_nh_n^r=Q-W$$

3.4. 焓的计算

当物料的焓值无法从有关书籍中查到时，可按下式估算[27~29]。

对纯物料，当没有相变时：

$$H_T=\int_{T_d}^{T}C_p\mathrm{d}T$$

式中　T_d——基准温度。

如有相变，则须加入潜热，而且显热亦将分两段计算：

$$H_T=\int_{T_d}^{T_p}C_{p_1}\mathrm{d}T+\Delta H+\int_{T_p}^{T}C_{p_2}\mathrm{d}T$$

式中　T_p——相转变温度。

3.4.1. 平均比热容

在t_1与t_2温度范围内，平均比热容的定义为：

$$C_{p,m}=\int_{t_1}^{t_2}C_p\mathrm{d}t\div\int_{t_1}^{t_2}\mathrm{d}t$$

当$C_p=a+bt+ct^2+dt^3$，如取参考温度为0℃，则

$$C_{p,m}=a+\frac{b}{2}t+\frac{c}{3}t^2+\frac{d}{4}t^3$$

3.4.2. 混合物的焓值

对于气体，混合热往往可略去不计，故求出混合物的平均比热容，即可求得混合气在温度变化时的焓值：

$$C_p(\text{混合气体})=x_aC_{Pa}+x_bC_{Pb}+x_cC_{Pc}+\cdots\cdots$$

式中x_a，x_b，x_c为组分a，b，c的摩尔分数。

对于液体或溶液，则须考虑混合热。例如，对二元混合物：

$$H_{\text{混合物},t}=x_aH_{a,t}+x_bH_{b,t}+\Delta H_{m,t}$$

式中　$H_{a,t}$，$H_{b,t}$——分别是组分a和b的单位焓值；

$\Delta H_{m,t}$——在温度为t时生成1mol溶液时的混合热。

3.5. 具有化学反应时的热量衡算

当过程中有化学反应发生时，往往需要加进或者移去热量。在一个化学反应中所放出的热量与发生反应时的条件有关。所谓标准反应热（ΔH_r^0）是指当一个反应在标准状态下发生时所释放出来的热量。所谓标准状态是指反应物是纯组分，压力为0.1MPa（1atm），温度25℃。

对于放热反应，焓变ΔH_r^0是负值，但反应值$-\Delta H_r^0$为正值。上标0是指标准状态，下标r是指化学反应。

试以二氯乙烷（DCE）裂解制造氯乙烯（VC）为例，说明反应器热量衡算的方法。

［例7］已知二氯乙烯制造氯乙烯的反应是吸热的，

(即 ΔH_r^0 为正值)。反应器的操作条件见图8所示。裂解采用管式反应器。用煤气加热，热值为33.5MJ/m³。需要估计煤气的用量。

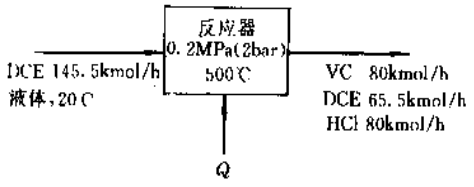


图8 ［例7］流程示意图及操作条件

解：反应如下式所示：

$$C_2H_4Cl_2(g)\longrightarrow C_2H_3Cl(g)+HCl(g)$$

$$\Delta H_r^0=70.224\text{kJ/kmol}$$

已知热容数据：

汽相　$C_P^0=a+bT+cT^2+dT^3$　kJ/(kmol·K)

	a	$b\times10^2$	$c\times10^5$	$d\times10^9$
VC	5.94	20.16	−15.34	47.65
HCl	30.28	−0.761	1.325	−4.305
DCE	20.45	23.07	−14.36	33.83

液相：

DCE（20℃）　$C_P=116\text{kJ/(kmol·K)}$

汽化潜热：

DCE（25℃）34.3MJ/kmol

压力变化对 C_P 的影响可略去不计。

基准温度：25℃

进料的焓$=145.5\times116\ (293-298)$

$=-84.390\text{kJ/h}=-84.4\text{MJ/h}$

$$\text{产品的焓}=\int_{298}^{773}\sum\ (n_iC_P)\ dT$$

组分	n_i (mol/h)	n_ia	$n_ib\times10^2$	$n_ic\times10^5$	$n_id\times10^9$
VC	80	475.2	1612.88	−1227.2	3812.0
HCl	80	2422.4	−60.88	106.0	−344.4
DCE	65.5	1339.5	1511.0	−940.6	2215.9
		4237.1	3063.0	−2061.8	5683.5

$$\int_{298}^{773}\sum n_iC_P dT=\int_{298}^{773}(4237.1+3063.0\times10^{-2}T-2061.8\times10^{-5}T^2+5683.5\times10^{-9}T^3)\ dT=7307.3\text{MJ/h}$$

由于吸热反应所消耗掉的热量：

$\Delta H_r^0\times$（生成量，mol）$=70224\times80$

$=5617920\text{kJ/h}$

$=5617.9\text{MJ/h}$

使进料汽化所需的热量：

$$145.5\times34.3=4997.9\text{MJ/h}$$

热量衡算：

产品带走的热量＋反应和汽化消耗掉的热量

＝进料带入的热量＋外界输入的热量

$$7307.3+(5617.9+4997.9)=-84.4+Q$$

$$Q=18007.5\text{MJ/h}$$

假设燃烧煤气的总热效率为70%，则

$$\text{所需的煤气流率}=\frac{18007.5}{33.5\times0.7}=768\text{m}^3/\text{h}$$

除以上所举的例子而外，能量衡算的用途还有很多，例如求算理论火焰温度、多元体系的闪蒸、气体的压缩和膨胀、能量回收、热交换网络、废热锅炉等等。

3.6. 非稳态过程的热量衡算

在上述稳态过程中，能量的产生率或消耗率均不随时间而变，故积累的热量为零。对于一个间歇过程，当热量的产生率或消耗率随时间而变化时，就须列出热量衡算微分式，然后求解。在这种情况下，一般都取一次批量为基准，算出总的消耗量。

例如在反应锅内有一批水溶液需要从起始温度 t_1 被加热至终温 t_2。已知传热总系数为 U，传热总面积为 A，加热用蒸汽的温度为 t_s，求出加热需要的时间 θ。

根据传热速率方程：

$$\frac{dQ}{d\theta}=UA\ (t_s-t)$$

$$dQ=WC_Pdt$$

式中 WC_P 为体系的热容量。因此

$$WC_P\frac{dt}{d\theta}=U\cdot A\cdot\ (t_s-t)$$

$$\int_0^{\theta}d\theta=\frac{WC_P}{UA}\int_{t_1}^{t_2}\frac{dt}{t_s-t}$$

$$\theta=-\frac{WC_P}{UA}\ln\frac{t_s-t_2}{t_s-t_1}$$

实际所需时间将较此值为大，因为计算中没有考虑热损失以及加热锅本身的热容量。

4. 化工计算与计算机

在工业计算的领域内引入计算机技术，对于设计工程师和复杂的化工厂中的操作工程师而言，就增强了计

算的价值，提高了数据的精度。计算机可以对操作变量、回流速率、旁路流量、弛放流股等这些复杂因素的影响进行反复推敲，求得最佳的效果。但与此同时，对工程师的工作量并不增加多少。在计算机没有广泛应用之前，过去的做法是对每一个新流程只作为一个仅有唯一解法的独特问题。有了现代化计算机，就可以建立一个通用的程序，适用于所有的繁杂的计算过程，而且计算的精度远非传统的方法所能比拟。

显然，关键问题在于要有一个适用的计算程序。然而，在有些场合，编制一个新的计算程序所花费的时间，可能要比直接用人工计算还要多。因此，除非在计算机程序库中早已贮存有这种可用的程序，否则，是否要用计算机，则应根据估计编制程序所花费的时间而定。

在过程设计中为了流图所需的计算机程序可以分为两种基本类型：

(1) 简单的物料衡算程序；

(2) 整套模拟程序，一般适用于稳态操作。

利用模拟程序可以进行严格的联立的物料衡算和能量衡算，以及设备的初步设计，从而提供精确的详细的流图。在规划的初期，引用一个整套的模拟程序包往往是不必要的，反不如仅用一个简单的物料衡算程序更为合适。这样，有利于手工计算，可以使初步的流图能更快更省地完成。

一个典型的计算机模拟程序的结构如图9所示。

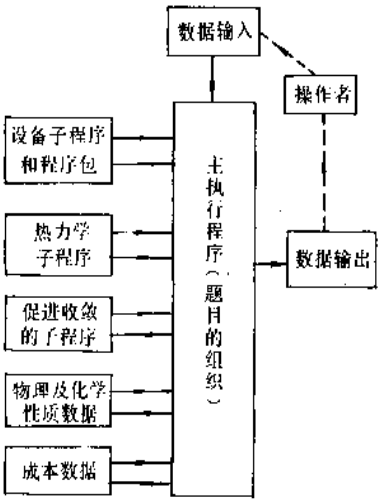


图9　典型的计算机模拟程序的结构图

整套程序包括如下。

(1) 一个主（执行）程序　它控制着流图的计算，以及各个子程序中信息的往返传递；还包括误差核对、优化程序等。

(2) 设备性能的子程序库（模块），可能包括有程序包　它们模拟设备，同时可以从进口流股的信息计算出口流股。这些程序中除了单元操作设备如换热器、精馏塔、吸收塔等之外，还包括有化学反应的计算程序。

(3) 各种物料的物理的和化学的性质数据库　一个细致的流程程序的实用性在很大程度上与物理化学性质的数据库的完善与否密切相关。而物化数据的收集、整理、关联、预测以及列表等等，都是非常费时的。

(4) 热力学计算的子程序　例如泡点计算程序、露点程序、混合程序、溶解热程序、闪蒸程序、汽液平衡程序等等。

(5) 成本计算的子程序和数据库　用以估算设备资金和操作费用。有了成本的数字，设计人员就有了用以比较各种不同操作方案的根据。这种程序当然要包括优化方法在内。

(6) 促进收敛的子程序　要使问题得解，必须要使数值能收敛。收敛越快，解题时间越短。操作者要善于应用不同的收敛程序。

如果工艺流程中不含有回流（循环）流股，则物料衡算和能量衡算的求解往往可以用直接的计算技术进行，这种方法既有效也很快。有了循环流股，就要采用某种试差法。简单地说，就是把循环流股切断，作为进入过程的一个进料流股，又作为离开过程的一个产品流股。然后，对进入过程的循环流股指定一个值，把这个指定值与由计算而得的出料流股之值相比，适当地对指定值进行修改，重复计算，一直到指定值与计算值相差在一个预先设定的数值范围之内。

化工计算一般均为了达到某种预定目标而进行。这个目标一般包括最小的成本、最大的产率、确立操作时间的历程等等。概括地说，要求得出一整套操作条件，能最好地满足某种有利的目标函数。用了计算机，就有可能在计算程序系统中包含有目标函数的细节以及优化技术。一般来说，这也就是手工计算技术所不能达到的优化条件。

参考文献

[1] Lewis, W. K., Radasch, A. H., "Industrial Stoichiometry", 1st ed., McGraw-Hill, New York, 1926; with Lewis, H. C., 2nd ed., McGraw Hill, New York, 1954.

[2] Hougen, O. A., Watson, K. M., "Industrial Chemical Calculations", 2nd ed., John Wiley, New York, 1936.

[3] Kirkbride, C. C., "Chemical Engineering Fundamentals", McGraw-Hill, New York, 1947.

[4] Peters, M. S., "Elementary Chemical Engineering", McGraw-Hill, New York, 1954.

[5] Hougen, O. A., Watson, K. M., "Chemical Process Principles", Ⅰ～Ⅲ, 1st ed., McGraw Hill, New York, 1943; with Ragatz, R. A., 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1954.

[6] Williams, E. T., Johnson, R. T., "Stoichiometry for Chemical

Engineers", McGraw-Hill, New York, 1958.

[7] Henley, E. J., Bieber, H., "Chemical Engineering Calculations, Mass and Energy Balances", McGraw Hill, New York, 1959.

[8] Tyner, M., "Process Engineering Calculations, Material and Energy Balances", Ronald Press, New York, 1960.

[9] Schmidt, A. X., List, N. L., "Material and Energy Balances", Prentice-Hall, Engelwood Cliffs, N. J., 1962.

[10] Benson, S. W., "Chemical Calculations", 2nd ed., John Wiley, New York, 1963.

[11] Nash, L., "Stoichiometry", Addison, Wesley Reading, Mass., 1966.

[12] Henley, E. J., Rosen, E. M., "Material and Energy Balance Computations", John Wiley, New York, 1969.

[13] Whitwell, J. C., Toner, R. K., "Conservation of Mass and Energy", Ginn/Blaisdell, Waltham, Mass., 1969.

[14] Russell, T. W. F., Denn, M. M., "Introduction to Chemical Engineering Analysis", John Wiley, New York, 1972.

[15] A. L. 迈尔斯, W. L. 赛德著, 王庆田等译, 《化学工程与计算机计算导论》, 化学工业出版社, 北京, 1982年。

[16] Reklatis, G. V., "Introductien to Material and Energy Balances", John Wiley, New York, 1983.

[17] Felder, R. M., Rausseau, R. W., "Elementary Principles of Chemical Processes", 2nd ed., John Wiley, New York, 1986.

[18] Luyben, W. L., Wenzel, L. A., "Chemical Process Analysis: Mass and Energy Balances", Prentice-Hall, Engelwood Cliffs, N. J., 1988.

[19] Himmelblau, D. M., "Basic Principles of Calculations in Chemical Engineering", 5th ed., Prentice-Hall, Engelwood Cliffs, N. J., 1989.

[20] 葛婉华、陈鸣德编, 《化工计算》, 化学工业出版社, 北京, 1990年。

[21] Raman, R., "Chemical Process Computations", Elsevier, London, 1985.

[22] Westerberg, A. W., Hutchinson, H. P., Motard, R. I., Winter, P., "Process Flow Sheeting", Cambridge University Press, Cambridge, 1979.

[23] Thompson, E. V., Ceckler, W. H., "Introduction to Chemical Engineering", McGraw-Hill, New York, 1977.

[24] Rao, Y. K., "Stoichiometry and Thermodynamics of Metallurgical Process", Cambridge University Press, New York, 1985.

[25] Shaheen, E. I., "Enviromental Pollution, Awareness and Control", Engineering Technology, Inc., Mahemet, Ill. 1974.

[26] Segel, I. A., "Biochemical Calculations", 2nd ed., John Wiley, New York, 1976.

[27] Reid, R. C., Prausnitz, J. M., Poling, H., "Properties of Gases and Liquids", 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1986.

[28] "Perry's Chemical Engineers Handbook", 6th ed., McGraw-Hill, New York, 1984.

[29] 《化学工程手册》编委会, 《化学工程手册·第1篇·化工基础数据》, 化学工业出版社, 北京, 1989年。

huagong relixue

化工热力学　Chemical Engineering Thermodynamics

朱自强　浙江大学化工系

1. **热力学基本定律及其主要应用** …… 231
1.1. 基本定律 …… 231
1.1.1. 第一定律 …… 231
1.1.2. 第二定律 …… 231
1.2. 定组成体系的热力学关系式 …… 232
1.2.1. 焓和熵是 T 和 P 的函数 …… 232
1.2.2. 内能和熵是 T 和 V 的函数 …… 232
1.2.3. 热容关系式 …… 232
1.3. 稳定流动过程的能量方程 …… 233
1.4. 热机和热泵 …… 234
1.5. 化工过程热力学分析 …… 234
1.5.1. 㶲和炕 …… 235
1.5.2. 化工过程的㶲分析 …… 235
2. **流体的 PVT 关系和状态方程** …… 236
2.1. 纯物质的容积和相行为 …… 236
2.2. 剩余性质 …… 237
2.3. 维里方程 …… 237
2.4. 立方型状态方程 …… 238
2.5. 普遍化关联式 …… 238
3. **溶液的热力学性质** …… 239
3.1. 偏摩尔性质 …… 239
3.2. 混合性质 …… 240
3.3. 过量性质 …… 241
3.4. 逸度和活度 …… 241
4. **流体相平衡** …… 242
4.1. 相平衡判据及条件 …… 242
4.2. 汽-液平衡 …… 242
4.3. 其它相平衡 …… 243
5. **化学反应平衡** …… 243
5.1. 化学反应计量学 …… 243
5.2. 化学反应平衡的条件 …… 244
5.3. 化学反应的热力学性质变化 …… 244
5.4. 化学反应平衡常数 …… 244
6. **现状和展望** …… 245
参考文献 …… 246

主要符号表

A　Helmholtz 自由能，$J \cdot mol^{-1}$；化学组分
A_x　炕，$J \cdot mol^{-1}$
a　状态方程参数
$\hat{a}$　组分活度
a_{ij}　交叉参数
a_x　比炕，$J \cdot g^{-1}$
B　第二维里系数，$m^3 \cdot mol^{-1}$
b　状态方程参数
C　第三维里系数，$m^6 \cdot mol^{-2}$
C_m　摩尔热容，$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
$\bar{c}$　平均比热容，$J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$
E　总能量，J
E_K　动能，J
E_P　位能，J
e　比能，$J \cdot g^{-1}$
E_x　㶲，$J \cdot mol^{-1}$
e_x　比㶲，$J \cdot g^{-1}$
f　逸度，Pa
G　自由焓，$J \cdot mol^{-1}$
g　重力加速度，$m \cdot s^{-2}$
H　焓，$J \cdot mol^{-1}$
h　比焓，$J \cdot g^{-1}$
K　汽-液平衡比；化学反应平衡常数
M　泛指的热力学函数
m　质量，g
n　物质的量，mol
P　压力，Pa

P^{sat} 饱和蒸汽压，Pa
Q 热能，J
R 通用气体常数，$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
S 熵，$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
s 比熵，$J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$
T 热力学温度，K
U 内能，$J \cdot mol^{-1}$
u 比内能，$J \cdot g^{-1}$
u' 速度，$m \cdot s^{-1}$
V 体积，$m^3 \cdot mol^{-1}$
v 比体积，$m^3 \cdot g^{-1}$
W 功，J
W_f 流动功，J
W_s 轴功，J
x 液相摩尔分数
y 汽相摩尔分数
Z 压缩因子
z 基准面上的位高，m

希腊字母

γ 活度系数
$\triangle$ 差值
ε 反应进度
η 热效率
μ 化学位
ν 化学计量系数
Π 连乘符号
π 泛指的对比态原理中的第三参数
ρ 密度，$g \cdot cm^{-3}$
Σ 加和符号
ϕ 逸度系数
Ω 能级
ω 偏心因子

上标

E 过量性质
f 生成
g 产生
id 理想溶液
L 液相
LV 汽-液
r_i 参考流体
V 汽相
α α相
β β相
' 剩余性质
* 理想气体
— 偏摩尔性质
^ 组分的性质
0 标准态

下标

amb 环境
C 临界性质
i 进入；i组分
isol 孤立
j 出去；j组分
l 损失，耗散
P 等压过程
r 对比性质
rev 可逆
sys 体系
t 总量
T 等温过程
V 等容过程

热力学是物理科学的一个分支，主要讨论各类物理和化学过程中热的转移、功的出现和消失。整个热力学的内容都是建立在3个完全由宏观现象归纳总结出来的基本定律上。由于所根据的事实正确无疑，演绎的方法也合乎科学，因而所得的各种普遍联系非常可靠，可以适用于科学技术的有关领域。化工热力学属化学工程中的一个分支，是热力学基本定律应用于化学工程领域中而形成的一门学科。主要研究化工过程中各种形式的能量之间相互转化的规律，以及过程趋于平衡的极限条件，为有效利用能量和改进实际过程提供理论依据。

从历史发展看，由对热现象和热运动的研究诞生了热力学，但在热力学的发展进程中，却早就超越了热的范围，成为关于能量及其转换的普遍学说。按照第一定律的能量衡算关系，建立起各种能量形式间的相互联系，在第二定律的基础上阐明了自然现象和技术过程中各种能量形式相互转化的条件及其限度。热力学还研究在不同聚集状态下物质的性质和在化学过程中物质变化的基本原理，确立平衡态下纯物质和混合物的宏观性质间的普遍关系。热力学的高度普遍性和可应用性使其成为解决许多重要课题的有力工具。同时，热力学也有其局限性，在解决这些课题时，无法回答与其相关的许多特殊问题，如有关物质的结构和过程的某些细节等。众所周知，在热力学的发展初期，很少在化工和其相关行业中得到应用。一个多世纪来，热力学的应用日趋广泛，遍及化工、冶金、材料、能源、资源利用和环境保护等各重要领域。近来，不少热力学的研究者又在向新的领域——生物工程——进军。可以说，凡有以气、液、固三相存在的单质或混合物，又伴有热、能和功的过程中就一定有热力学的研究对象。因此化工热力学已成为化学工

程中的重要分支学科之一。已出版许多教科书和专著[1~8]。

1. 热力学基本定律及其主要应用

1.1. 基本定律

1.1.1. 第一定律

能量可在物体间传递，也可从一种形式转化成另一种形式，但是，“能量不会无中生有，也不能无偿消失”。这就是著名的能量守恒原理。把能量守恒原理用于宏观的热力学体系，就形成了热力学第一定律。

能量守恒定律可以用数学方程表达。对于不同的体系，表达式也有所不同。闭系指的是体系和环境间只有能量交换而无物质交换，但体系内可能由于发生化学反应而使其组成变化。对于有限过程，第一定律可写成：

$$\Delta U=Q-W \tag{1}$$

对微量变化过程，则：

$$\mathrm{d}U=\delta Q-\delta W \tag{2}$$

内能是状态函数，热和功都是途径函数，在计算时需把经历的过程考虑进去。功的形式众多，除常见的膨胀功、压缩功外，尚有电功、表面功等。按数学语言，状态函数的微小变化用全微分“d”来描述，而途径函数的微小变化用非全微分“δ”来表达。若将式（1）和（2）用于化学体系，即成为物理化学和热化学的讨论内容。至于开系的第一定律数学表达式将在1.3.节阐述。

1.1.2. 第二定律

热力学第一定律在数量上把不同形式的能量统一起来，但在质量上的差异却被掩盖了。根据热功当量，每消耗1kW·h的电，电炉可供热3600.8kJ，但3600.8kJ的热却不能还原为1kW·h的电。第一定律建立了内能和焓两个热力学函数，通过对所研究过程计算ΔU或ΔH的方法，解决了物理变化和化学变化中的热效应问题。然而，化工和化学工作者还关心着另一个更有普遍意义的问题，即物理变化和化学变化进行的方向和限度。第二定律确能指出自发变化进行的方向和达到平衡的必要条件。

可逆过程是一种极限，实际过程可以在不同程度上与其接近，这意味着各种过程的不可逆程度是不一样的。正是自发过程都具有不可逆性，它们的进行具有确定的方向和限度。这是不依人的意志而转移的客观事实。人们不只在于承认自发过程有确定的方向和限度，更重要的是必须知道过程的自发方向如何，以及能够进行到怎样的限度为止。

在热力学的研究史上，人们是从研究热功转换的不可逆性入手的，在了解热变为功和功变为热等两个方向的不等价性及推导热转化为功的限度的过程中，得出：

$$\mathrm{d}S\geqslant\frac{\delta Q}{T} \tag{3}$$

式中的S为熵，式（3）取等号时就是熵的宏观定义。熵和焓一样，是个状态函数，也是个广度性质，它们都是体系状态变数的函数。必须指出，熵变只是对可逆过程定义的，但熵是状态函数，只与初态和终态有关，而与途径无涉，这是可找一条可逆途径来计算过程熵变的重要依据。可用下式计算熵变：

$$\Delta S=S_2-S_1=\int_1^2\frac{\delta Q_{rev}}{T} \tag{4}$$

设有一个过程，从初态1到终态2如图1所示。要决定熵的增减，不是研究从态1到态2的一个实际变化所能做到的，必须在初、终态间想象一个或几个可逆过程来代替所讨论的实际变化（不可逆过程），再沿这系列可逆过程按式（4）来计算熵的增减。式（4）只能用来计算熵变，不能计算熵的绝对值。关于熵的绝对值则要求助于热力学第三定律。

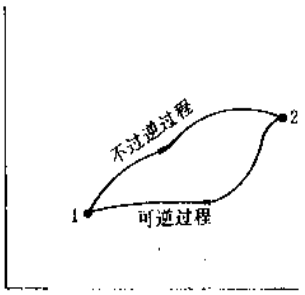


图1　不可逆循环

由于各种热力学过程的不可逆性具有相关性，式（3）虽由热功转换的限度得来，但能适用于其它各类热力学过程方向及限度的判断。可以说，已突破了热功转换过程的范围，由式（3）可得出如下的要点。

$\mathrm{d}S>\frac{\delta Q_{rev}}{T}$是可进行的不可逆过程的标志，如果满足不接受其它功的条件，它又是自发过程的标志。

$\mathrm{d}S=\frac{\delta Q_{rev}}{T}$是可逆过程，或已达平衡态的标志，即限度的所在。

$\mathrm{d}S<\frac{\delta Q_{rev}}{T}$是违反第二定律的。这是不能实现的假想过程的标志。

人们根据无数经验概括得出：对于孤立体系，凡是自发过程都是不可逆的。任何体系，若不受外界的影响，

总是单向地趋向平衡状态，这就是热力学第二定律的主要内容。从统计力学的观点来看，在孤立体系内所进行的任何不可逆过程都伴随着体系混乱程度的增加，充分说明热力学第二定律涉及过程的方向问题，并预示着可用一种热力学函数来判别过程的方向。而熵函数正好能满足第二定律的要求，具备了对过程方向判别的条件。

对于孤立体系，式 (3) 可写成 $dS_{isol}\geqslant 0$。若在孤立体系内发生不可逆过程，$dS_{isol}>0$，这就是熵增原理，在孤立体系中的自发过程总是伴随着熵的增加。

若 $dS_{isol}=0$，这是可逆过程，意味着到达了平衡态。

对于非绝热体系，根据 (3) 式可写出 $dS_t=dS_{sys}+dS_{amb}\geqslant 0$。借此也可判别过程的性质。

由此可见，式 (3) 是热力学第二定律的核心，也可认为是第二定律的热力学表达式。除熵外，在某种特定的条件下，自由能和自由焓都可作为过程方向、限度的判据，尤以后者更为重要。

1.2. 定组成体系的热力学关系式

化工生产中常需计算过程的能量变化以及伴随的热和功等。但在所用的衡算方程中又含有某些难以测量的热力学函数，如内能、焓和熵等，需要通过其它易测数据来计算。流体的容量性质和热容是较易测量的数据。为此，需要建立上述有关热力学函数与流体容量性质和热容间的关系式。

1.2.1. 焓和熵是 T 和 P 的函数

对于定常组成的均相流体：

$$H=H(T,P) \tag{5}$$

和

$$S=S(T,P) \tag{6}$$

全微分

$$dH=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT+\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \tag{7}$$

和

$$dS=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT+\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP \tag{8}$$

根据定义

$$C_{P,m}\equiv\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \tag{9}$$

由第一定律和第二定律的联合表达式

$$dH=TdS+VdP \tag{10}$$

在定常压力下，除以 dT，得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \tag{11}$$

将式(9)代入式(11)，得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P=\frac{C_{P,m}}{T} \tag{12}$$

由式 (10) 在定常温度下除以 dP 和相应的 Maxwell 关系式，得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T=V-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{13}$$

合并式 (7)、(9) 和 (13)，得

$$dH=C_{P,m}dT+\left[V-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]dP \tag{14}$$

同样，合并式 (8)、(12) 和 (15)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{15}$$

得

$$dS=\frac{C_{P,m}}{T}dT-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \tag{16}$$

只要具备 $C_{P,m}$ 和 PVT 的数据或适合的状态方程，通过式 (14) 和 (16) 的积分，可以求出 ΔH 和 ΔS。

1.2.2. 内能和熵是 T 和 V 的函数

对定常组成的均相流体，也可取 T 和 V 作为独立变量，则

$$U=U(T,V) \tag{17}$$

和

$$S=S(T,V) \tag{18}$$

与上节中讨论的相似，可以导出

$$dU=C_{V,m}dT+\left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V-P\right]dV \tag{19}$$

和

$$dS=\frac{C_{V,m}}{T}dT+\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \tag{20}$$

同样，若具备 $C_{V,m}$ 和 PVT 的数据或适合的状态方程，通过式 (19) 和 (20) 的积分，可以求出 ΔU 和 ΔS。

1.2.3. 热容关系式

式 (14) 和 (19) 中的 dH 和 dU 都是全微分，根据二阶混合偏微分相等[9]，可得

$$\left(\frac{\partial C_{P,m}}{\partial P}\right)_T=-T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \tag{21}$$

和

$$\left(\frac{\partial C_{V,m}}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V \tag{22}$$

说明在温度不变时 $C_{P,m}$ 随 P 的变化和 $C_{V,m}$ 随 V 的变化也

可以从流体的容积数据 PVT 获得。再从式（16）和（20），可得

$$\frac{C_{P,m}-C_{V,m}}{T}\mathrm{d}T=\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\mathrm{d}V+\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\mathrm{d}P \qquad (23)$$

当容积不变时，上式可写为：

$$(C_{P,m}-C_{V,m})_V=T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \qquad (24)$$

当压力不变时，式（23）也可写为：

$$(C_{P,m}-C_{V,m})_P=T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

上式和式（24）完全一致，若再用偏微分的循环关系，则式（24）还可写成：

$$C_{P,m}-C_{V,m}=-T\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} \qquad (25)$$

说明热容差也能从 PVT 数据获得。借助相应的 Maxwell 关系式和$\frac{C_{V,m}}{T}=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$、$\frac{C_{P,m}}{T}=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$可得热容比

$$\gamma=\frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}=\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \qquad (26)$$

热力学的用途之一，在于从易测的物性去计算难测的物性。例如，$C_{V,m}$不易测得，但由式（25），可从易测的 $C_{P,m}$值和 PVT 数据计算得到。这表明 ΔH、ΔU 和 ΔS 可以从 PVT 数据和 $C_{P,m}$、$C_{V,m}$值计算得出，有了式（25）后却只要 PVT 数据和 $C_{P,m}$（或 $C_{V,m}$）就足够了。由于自由焓和 Helmholtz 自由能是 H 和 S 或 U 和 S 的函数，它们也可从 PVT 数据和 $C_{P,m}$（或 $C_{V,m}$）值算得。

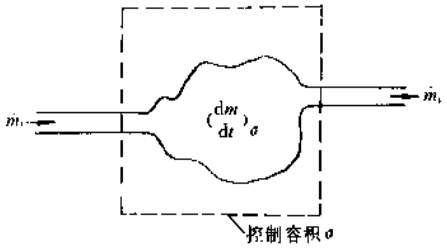
1.3. 稳定流动过程的能量方程[10,11]

化工生产中大都是连续过程，体系和环境之间不仅有能量（热和功）交换，而且有物质交换，这样就组成了开系。根据能量守恒原理，体系中的能量变化应与环境的能量净交换相等。值得注意的是，对于开系，除了热与功的交换外，还应包括由于物质的进入和离开该体系而引起的能量交换。

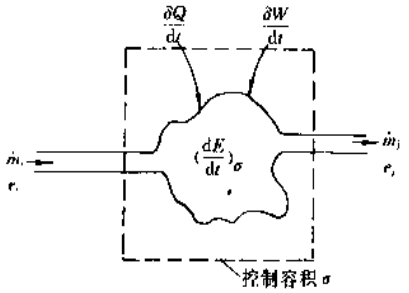
所选择的体系是一个控制容积，它是空间的某一区域，如图 2 所示。若把通过边界的能量只限于内能、重力场中的位能和线性运动的动能，则单位质量流体所带的能量为：

$$e=u+gz+\frac{u^2}{2}$$

对于非稳态情况，质量流和能流均随时间变化。在



(a)



(b)

图 2　开系的衡算

(a) 质量衡算；　(b) 能量衡算

一个时间区间内，体系的总能量变化为：

$$\Delta E=Q-W+\sum_i\int e_i\mathrm{d}m_i-\sum_j\int e_j\mathrm{d}m_j \qquad (27)$$

式中的 Q 与 W 是代数和。由于在给定时间区间内质量流可以变化，故伴随每一质量流的能流用积分写出。W 包括两部分，即流动功 W_f 和轴功 W_s

$$W=W_S+W_f \qquad (28)$$

为了使质量流通过一定的体积范围，必定要有一种迫使其通过的力。这个力由体系的压力提供，进入体系的单元流体在压力 P_i 时的体积为 v_i，上部的流体对其作功，其值为 P_iv_i。同样，有单元流体在压力 P_j 时离开体系，其体积为 v_j，对下部流体所作的功为 P_jv_j。因此，总的流动功为：

$$-W_f=\sum_i\int P_iv_i\mathrm{d}m_i-\sum_j\int P_jv_j\mathrm{d}m_j \qquad (29)$$

轴功（W_s）代表推动此控制体积中的过程（或设备）所需的净功或从此过程（或设备）得出的净功，常以转动轴或往复轴的形式出现。把式（28）、（29）代入式（27），得：

$$\Delta E = Q - W_S + \sum_i \int (e_i + P_i v_i) \mathrm{d}m_i - \sum_j \int (e_j + P_j v_j) \mathrm{d}m_j \tag{30}$$

式中 $e_i + P_i v_i = u_i + P_i v_i + g z_i + \frac{u_i'^2}{2}$

$$= h_i + g z_i + \frac{u_i'^2}{2}$$

$$e_j + P_j v_j = u_j + P_j v_j + g z_j + \frac{u_j'^2}{2}$$

$$= h_j + g z_j + \frac{u_j'^2}{2}$$

故第一定律最普遍的流动方程为：

$$\Delta E = Q - W_S + \sum_i \int \left(h_i + g z_i + \frac{u_i'^2}{2} \right) \mathrm{d}m_i - \sum_j \int \left(h_j + g z_j + \frac{u_j'^2}{2} \right) \mathrm{d}m_j \tag{31}$$

化工生产中通常是稳定流动过程，即进出体系的物料相等，在过程内任何一点的物料状态不随时间变化。体系的总能又不随时间变化，则 $\Delta E = 0$，故式(31)可写成：

$$Q - W_S - \Delta H - \Delta E_P - \Delta E_K = 0 \tag{32}$$

式中

$$\Delta H = \sum_j h_j m_j - \sum_i h_i m_i \tag{33}$$

$$\Delta E_P = \sum_j m_j g z_j - \sum_i m_i g z_i \tag{34}$$

$$\Delta E_K = \sum_j \frac{m_j u_j'^2}{2} - \sum_i \frac{m_i u_i'^2}{2} \tag{35}$$

若进入和离开该体系的物料只有一种，则：

$$m = m_i = m_j$$

式(33)～(35)简化为

$$\Delta H = m \Delta h \tag{36}$$

$$\Delta E_P = mg \Delta z \tag{37}$$

$$\Delta E_K = \frac{m \Delta u'^2}{2} \tag{38}$$

式(32)是稳定流动的第一定律表达式。该式应用广泛，如热量衡算，透平、泵、风机和压缩机的工况分析，喷管、扩张器中的流体终温、质量流率、出口截面积、传热量等的计算以及节流装置中流体的质量等。

1.4. 热机和热泵

热机是一种由热转变为功的装置，工质经历一系列的状态变化过程后，又回复到最初的状态，故也是个热力循环，且自成封闭系统。“所有工作于同温热源和同温冷源之间的热机，以可逆机的热效率为最大”，这就是著名的“Carnot 定理”。从此还可得出推论，即在相同的操作温度下，所有的可逆热机，不论其用何种工质或所用循环的性质，它们具有相同的热效率。

图3(a)示出了热机从温度为 T_H 的热源中吸取 $|Q_H|$ 的热量，向温度为 T_C 的冷源放出 $|Q_C|$ 的热量，作出的功为 W，则其热效率为：

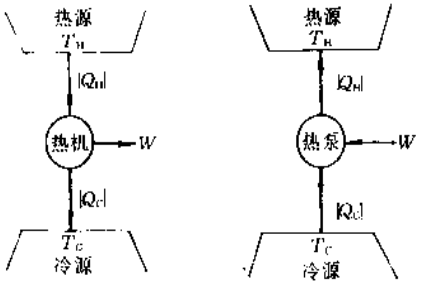
$$\eta = \frac{W}{|Q_H|} = \frac{|Q_H| - |Q_C|}{Q_H} \tag{39}$$

若是 Carnot 循环，则其热效率为：

$$\eta = \frac{W}{|Q_H|} = 1 - \frac{T_C}{T_H} \tag{40}$$

式中的 $1 - \frac{T_C}{T_H}$ 也称为 Carnot 因子[12]，表明转化为功的程度。若将 Carnot 循环逆转，就成为 Carnot 热泵。热泵与制冷器是相同的，通过功的加入，从冷源取热，而在热源放热，如图3(b)所示。用工况系数(C. O. P.)来衡量 Carnot 热泵的性能，

$$\text{C. O. P.} = \frac{|Q_C|}{W} = \frac{T_C}{T_H - T_C} \tag{41}$$



(a) Carnot 热机　　(b) Carnot 热泵

图3 Carnot 热机和 Carnot 热泵

1.5. 化工过程热力学分析

用热力学原理认识能量、了解能量，在生产实践中能合理地使用能量、节约能量，是热力学的一项重要任务。近十几年来过程热力学分析已跨出热力、深冷等经典应用领域，深入到化工、炼油、冶金、轻工和建材等生产过程，并从对某一具体生产过程的分析和评价发展到有关的工业部门乃至整个国家能源转化和使用的研讨。对各类化工过程进行热力学分析，对于发展化工生产和开展化工节能具有重要意义。

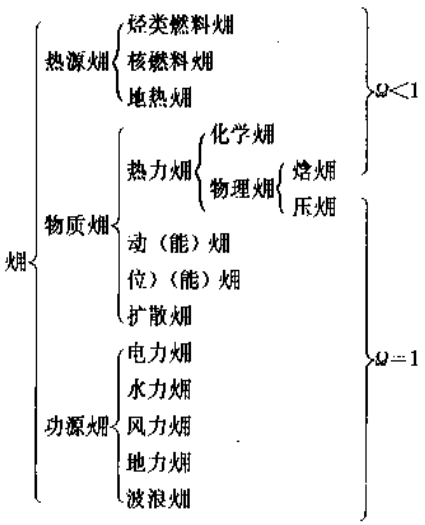
1.5.1. 烟和炕[13]

热力学第二定律给能量的转换过程加了限制，若选取能量转换的完全度为准则，能量的形式可分为3类：第一类，无限转换能，又称为烟，如机械能和电能；第二类，有限转换能，如热和内能，它们可转换为烟，但要受到第二定律的限制；第三类，非转换能，如环境介质的内能；根据第二定律，把非转换能转换为烟是不可能的，否则第二类永动机就成功了。因此，在给定的环境为基准时，将可以转换为任何其它能量形式的能量称为烟，其实，烟也是一种理论作功的量度。烟在化工文献中也有称为有效能、可用能等；炕是指那种不可以转为烟的能量。因此，一切能量形式由烟和炕组成，并且，其中每个组成部分可以等于零

$$\text{能量}=\text{烟}+\text{炕}$$

这时，作为能量守恒定律的第一定律可表述为：在一切过程中，烟和炕的总量保持恒定；也可用烟和炕来表述第二定律；即在一切不可逆过程中，烟转换为炕；只有在可逆过程中，烟才保持恒定；由炕转换为烟是不可能的。

化工生产上使用的原料、所得到的产品、副产品或三废中所具有的烟均属物质烟。有的是物质原来固有的，有的却是在生产过程中获得的。具体的形式[14]如下：



$\Omega=1$ 意味着烟与总能量相等，这类物质称为全烟物质；$\Omega<1$ 则指烟总是小于总能量，这些物质称为部分烟物质。

在化工过程的热力学分析中物理烟应用甚广，以此为例列出其计算方程。

闭系的物理烟和炕的计算方程[15]相应为：

$$e_x=u-u_0-P_0(v_0-v)-T_0(s-s_0) \tag{42}$$

$$a_n=u_0+P_0(v_0-v)+T_0(s-s_0) \tag{43}$$

$$\Omega=\frac{e_x}{u}=1-\frac{a_n}{u} \tag{44}$$

稳定流动流体的物理烟和炕的计算方程[15]相应为：

$$e_x=h-h_0-T_0(s-s_0)+\frac{u^2}{2}+gz$$

$$\approx h-h_0-T_0(s-s_0) \tag{45}$$

$$a_n=h_0+T_0(s-s_0) \tag{46}$$

$$\Omega=\frac{e_x}{e}=1-\frac{h_0+T_0(s-s_0)}{h+\frac{u^2}{2}+gz}$$

$$\approx 1-\frac{h_0+T_0(s-s_0)}{h} \tag{47}$$

由以上各式知，e_x、a_n 和 Ω 都是状态变量的函数，故其自身也是状态变量，它们既可从热力学函数来计算，也可从烟状态图（如单质的烟-焓图、烟-熵图）查得。在动力循环或低温气体液化循环中，工质大都为单质，使用这类图很方便。

1.5.2. 化工过程的烟分析[16]

烟平衡方程的应用，关键在于烟损失的计算。从某种意义上说，烟分析的实质就是对烟损失的计算和分析。在传递过程中，由于存在着不可逆过程而导致烟的耗散；除此之外，体系对环境还存在着烟排放的损失。这两者也可称为内部烟损失和外部烟损失。外部烟损失取决于工艺条件和环境状态，有些并不是人为决定的，要减小比较困难。内部烟损失实际是不可避免的，只能设法减少它，而无法完全消除它。且内部耗散的烟的质量高，故减少内部烟损失的价值要比外部烟损失大。这正是广大科技工作者积极研究探索减少耗散烟的主要原因。耗散烟的基本计算方程为：

$$E_{XL,in}=T_0(\Delta S_g)_{sys} \tag{48}$$

实际的化工能量系统是十分复杂的，但却由基本的用能过程构成的。若能通晓基本过程的耗散烟计算，再加以适当综合，大系统的烟分析也能迎刃而解。

绝热稳流的液体输送的耗散烟为：

$$E_{XL}=-mT_0\bar{c}_p\ln\frac{T_2}{T_1} \tag{49}$$

当冷、热两流体进行非接触的热交换，其温度变化如图4所示，其耗散烟为：

$$e_{XL}=T_0\left(c_{P_A}\ln\frac{T_{A2}}{T_{A1}}+\bar{c}_{P_B}\ln\frac{T_{B2}}{T_{B1}}\right) \tag{50}$$

混合过程是一个不可逆过程，对于理想的液体混合

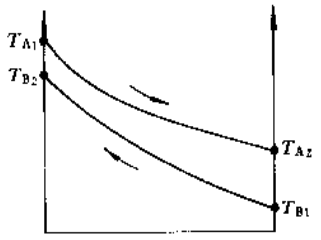


图 4 一对一换热过程

过程的耗散㶲为：

$$E_{XL}=-RT_0\sum_{i=1}^{n}x_i\ln x_i \tag{51}$$

若是非理想的液体混合，则此过程的耗散㶲为：

$$E_{XL}=-\left(H-\sum_{i=1}^{n}x_iH_i\right)\left(1-\frac{T_0}{T}\right)-RT_0\sum_{i=1}^{n}x_i\ln a_i$$

$$=-\Delta H\left(1-\frac{T_0}{T}\right)-RT_0\sum_{i=1}^{n}x_i\ln a_i \tag{52}$$

当混合生成非理想溶液时，在计算耗散㶲时将涉及溶液的混合热 ΔH 和溶质的活度 a_i，这些将在 2. 节中讨论。在实际化工生产中还有其它多种过程，有些过程的耗散㶲的计算方程在有关专著[16]中列出，有的尚须作进一步研究。

2. 流体的 PVT 关系和状态方程

流体是气体和液体的总称。流体的 PVT 关系在热力学研究中显得重要。状态方程的研究在化工热力学中始终是个热点，保持着不衰的趋势。

2.1. 纯物质的容积和相行为[17]

纯物质的容积和相行为常用 PT 图和 PV 图表示。图 5 中示出了纯物质的 3 个状态区，还用虚线把流体区分开。无论是从气体到流体，或是从液体到流体都不存在相变，而是个渐变过程。图中的升华线、熔融线和蒸发线代表相应的两相平衡。在图 6 中，汽液两相平衡区却可用面积表示。饱和液体线和饱和蒸汽线相交于临界点 C。从图 6 上看出，在临界点上，临界等温线的斜率和曲率都等于零，数学上可表达为：

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_C}=0 \tag{53}$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T=T_C}=0 \tag{54}$$

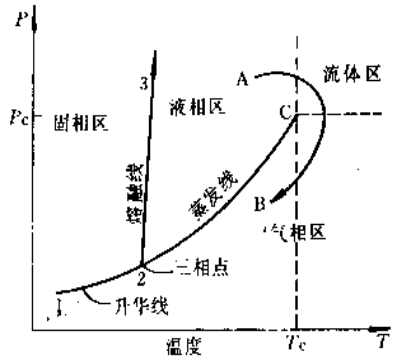


图 5 纯物质的 P-T 图

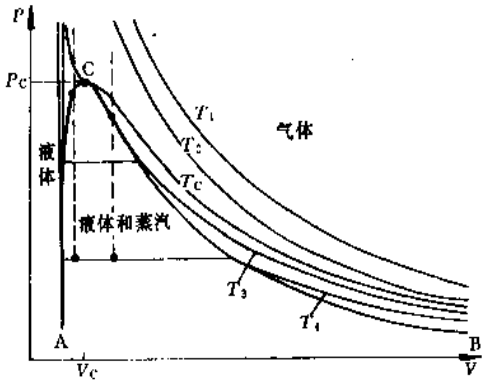


图 6 纯物质的 P-V 图

不难想象，若将 P-V 图和 P-T 图合并，就构成称为 PVT 表面的立体图。

在化工生产中涉及纯物质的汽液平衡问题不少，若没有精确的液体饱和蒸汽压数据，就无法得到二元或多元的汽液平衡数据。在处理纯物质的汽液平衡时，用下列方程是很方便的，即：

$$\Delta M_i^{LV}\equiv M_i^V-M_i^L \tag{55}$$

汽化热 ΔH_i^{LV} 直接和汽化过程的熵变 ΔS_i^{LV} 有关

$$\Delta H_i^{LV}=T\Delta S_i^{LV} \tag{56}$$

图 5 中蒸发线的斜率为 $\frac{dP_i^{sat}}{dT}$，可以导得：

$$\frac{dP_i^{sat}}{dT}=\frac{\Delta S_i^{LV}}{\Delta V_i^{LV}}=\frac{\Delta H_i^{LV}}{T\Delta V_i^{LV}} \tag{57}$$

式(57)是著名的 Clapeyron 方程，许多经验的蒸汽压和绝对温度的关系式都可通过式(57)得出其方程的基本形式，方程参数由实验数据拟合。目前最常用的经验式是 Antoine 方程，即：

$$\ln P_i^{sat}=A_i-\frac{B_i}{T+C_i} \tag{58}$$

在文献[18]中列出了许多纯物质的 Antoine 参数。

2.2. 剩余性质

剩余性质是指气体在理想状态下的热力学性质与在同一温度、压力下当气体处于真实状态下热力学性质之间的差额。数学表达式为：

$$\Delta M'=M^*-M \tag{59}$$

剩余性质是个假想的概念，因为在同一温度和压力下，常不能使理想气体和真实气体同时存在。但这是种处理方法，是从剩余性质来计算出真实气体的热力学性质。由式(59)可写出：

$$M=M^*-\Delta M' \tag{60}$$

计算分两步进行：第一步，用理想气体热力学性质的方程来计算 M^*；第二步，$\Delta M'$值的求取，则要用到 PVT 数据。从式(59)出发可得：

$$\Delta M'=(\Delta M')^*+\int_{P^*}^{P}\left[\left(\frac{\partial M^*}{\partial P}\right)_T-\left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_T\right]dP \tag{61}$$

式中$(\Delta M')^*$是压力为 P^*时的剩余性质值。当 $P^*\to 0$ 时，$(\Delta M')^*$为当压力为零时 $\Delta M'$的极限值。实际上，当压力趋近于零时，真实气体的行为接近于理想气体，因此，对于焓、熵而言

$$(\Delta M')^*=0$$

则式(61)可写成：

$$\Delta M'=\int_{P^*}^{P}\left[\left(\frac{\partial M^*}{\partial P}\right)_T-\left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_T\right]dP \tag{62}$$

上式不仅对纯物质可用，对定常组成的混合物也适用。

图 7 示出了用剩余性质来计算真实气体状态变化后的焓、熵变化的途径

$$\Delta M\equiv\Delta M'_1+(M_3^*-M_1^*)+(M_2^*-M_3^*)-\Delta M'_2$$

当 M 为 H 时

$$\Delta H=\Delta H'_1+\int_{T_1}^{T_2}C_{p,m}^*dT-\Delta H'_2 \tag{63}$$

当 M 为 S 时

$$\Delta S=\Delta S'_1+\int_{T_1}^{T_2}\frac{C_{p,m}^*}{T}dT-R\ln\frac{P_2}{P_1}-\Delta S'_2 \tag{64}$$

式中的 $\Delta S'_i$ 和 $\Delta H'_i$ 则从式(62)计算。主要是要求出压力对 H、S 的影响，这在 1.2.1. 节中已有所讨论。只要具备 PVT 数据，作出相应的曲线后，用图解微分求出 $\left(\frac{\partial V'}{\partial T}\right)_P$，这是关键所在。更常用的方法是借助真实气体的状态方程或普遍化热力学图来计算[19]。

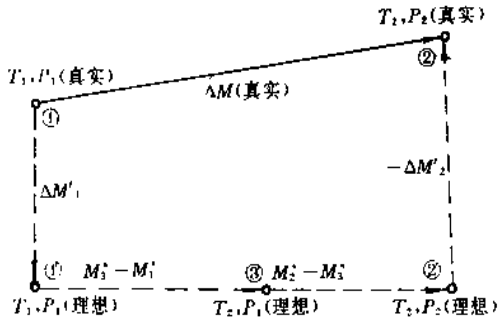


图 7　用剩余性质计算过程的热力学性质变化

据以上方法又可计算其它的热力学性质变化。按此程序可制出纯物质或定常组成混合物的热力学性质图表。反之，利用已制得的热力学性质图表就能十分简便地求得物质因状态变化而导致的热力学性质差异。

2.3. 维里方程

状态方程有各种分类法，最通常是将其分为维里方程、立方型方程和多参数方程等。

维里方程是按摩尔体积(密度)或压力把压缩因子展开成幂级数表达式的方程式，即：

$$Z=\frac{PV}{RT}=1+\frac{B}{V}+\frac{C}{V^2}+\frac{D}{V^3}+\cdots$$
$$=1+B\rho+C\rho^2+D\rho^3+\cdots \tag{65}$$

或
$$Z=\frac{PV}{RT}=1+B'\rho+C'\rho^2+D'\rho^3+\cdots \tag{66}$$

式中 Z 是压缩因子。由式(65)看出，当 Z=1 时，符合理想气体性质，离 1 越远，偏离理想气体的性质就越显著；参数 $B,C,D,\cdots$称为密度级数的维里系数；$B',C',D',\cdots$称为压力级数的维里系数。方程式的使用，关键在于维里系数的确定。第二维里系数研究较为透彻，第三维里系数的数据就少见得多，至于第四以及更高阶的维里系数研究在化工文献中却显得十分稀缺。广泛用于热力学性质计算的是简化的方程，即：

$$Z=1+\frac{B}{V}=1+B\rho \tag{67}$$

式(67)在常压附近应用，效果尚好，随着压力升高，计算精度相对下降。维里方程的使用范围见表1。

表1 维里方程的使用范围

方程的形式	密度区间		
	$<0.5\rho_c$	$0.5\rho_c\sim\rho_c$	$>\rho_c$
$Z=1+\frac{B}{V}$	较好	差	很差
$Z=1+\frac{B}{V}+\frac{C}{V^2}$	好	尚可	差

两类维里系数间的关系，由式(68)～(70)表达：

$$B'=\frac{B}{RT} \tag{68}$$

$$C'=\frac{C-B^2}{(RT)^2} \tag{69}$$

$$D'=\frac{D-3BC+2B^3}{(RT)^3} \tag{70}$$

除非特别注明，维里系数通常是指 B、C、D 等，而 B'、C'、D' 等却较少应用。

由式(65)得出 B 的定义为：

$$B=\lim_{1/V\to 0}\left(\frac{PV}{RT}-1\right)V=\lim_{\rho\to 0}\left(\frac{P}{\rho RT}-1\right)\frac{1}{\rho} \tag{71}$$

也可写成微分式

$$B=\lim_{1/V\to 0}\left[\frac{\partial Z}{\partial\left(\frac{1}{V}\right)}\right]_T=\lim_{\rho\to 0}\left[\frac{\partial Z}{\partial\rho}\right]_T \tag{72}$$

可相应地写出 C 的定义式为：

$$C=\lim_{1/V\to 0}\left[\left(\frac{PV}{RT}-1\right)V-B\right]V \tag{73}$$

或

$$C=\lim_{\rho\to 0}\left[\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 Z}{\partial\rho^2}\right)\right]_T \tag{73a}$$

B 和 C 的关联方法有不少报道，可参见文献[20,21]。

2.4. 立方型状态方程

立方型状态方程是以能展开为体积三次幂多项式为特征的方程。参数不多，灵活性大，且具有一定的准确度，便于微分和积分，适用于工程计算。最早的立方型方程是范德华方程，其表达式为：

$$P=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2} \tag{74}$$

式中 a、b 为方程参数。立方型方程的形式很多，大多数都是在范德华方程的基础上改进得到的。目前常在工程上应用的，如由 Soave 修正的 Redlich-Kwong 方程、Peng-Robinson 方程和 Patel-Teja 方程等。这些方程的表达式和其它有关应用情况可参见文献[22,23]。Martin[24]首先研究了立方型方程的通式，其形式为：

$$P=\frac{RT}{V}-\frac{a(T)}{(V+\beta)(V+\gamma)}+\frac{\delta(T)}{V(V+\beta)(V+\gamma)} \tag{75}$$

式中 $\alpha(T)$，β，γ，$\delta(T)$ 均为方程的参数。

由式(75)通过各种变换和简化，可得目前常见的立方型方程。Martin 还提出，采用平移变换以改善推算的临界等温线对实验曲线的拟合准确度；把方程参数表示成温度的函数，以改善对饱和蒸汽压线的拟合情况。

Trebble 等[25]运用11种立方型方程计算了75种纯物质（包括简单流体、非极性流体和极性流体等）的物性（包括饱和蒸汽压、汽相和液相的饱和体积和气相体积等），所用数据近9000个。从其所得结果来看，Patel-Teja 方程比较优越。当然，物质性质各异，计算的温度和压力区间也不同，因此很难得出有普遍意义的结论，但是 Trebble 等的结果也可给人们作为初步评选立方型方程的参考。还须指出，立方型方程不仅用来计算纯物质的物性，更迫切的是计算混合物的汽-液平衡，甚至液-液平衡。有时还会出现在纯物质物性计算中精度良好，而在相平衡计算中却结果平平，因为后者还涉及到混合法则的选用，情况颇为复杂。

2.5. 普遍化关联式

流体的容积性质也可用以对应态原理为基础的普遍化关联式来表达。最常见的是三参数关系式：

$$Z=Z(P_r,T_r,\pi) \tag{76}$$

式中的 π 是第三个参数，即 Z 不仅是对比压力和对比温度的函数，而且也是第三参数的函数。曾用 Riedel 参数、临界压缩因子等作为第三参数。但最成功的是 Pitzer[26]所定义的偏心因子 ω，其表达式为：

$$\omega=-\lg(P_r^{sat})_{T_r=0.7}-1.000 \tag{77}$$

对于非极性和弱极性物质，Z 可用 ω 的幂级数式来表达，若忽略高阶项，则：

$$Z=Z^{(0)}+\omega Z^{(1)} \tag{78}$$

式中　$Z^{(0)}$——简单流体（球形分子，$\omega\simeq0$）的压缩因子；

$Z^{(1)}$——校正函数。

$Z^{(0)}$和$Z^{(1)}$都是T_r和P_r的函数，已作成图和表[27]，可供查用。应该说，式（78）是式（76）的一个特殊形式。式（78）的形式同样可适用于其它的热力学性质。Pitzer等的三参数普遍化关联式虽已广泛地用在物质热力学性质的计算中，但却以图或表的形式出现，不便于电子计算机的应用。Lee和Kesler[28]推广了Pitzer等提出的方法，得到了三参数对应态原理的解析表达式，后来Teja[29]等提出用两种非球形流体r_1和r_2代替简单流体作为参考流体，得出式（79），在文献中称为LKT方程：

$$M=M^{(r_1)}+\frac{\omega-\omega^{(r_1)}}{\omega^{(r_2)}-\omega^{(r_1)}}\left[M^{(r_2)}-M^{(r_1)}\right] \tag{79}$$

此式不但成功地用于纯流体的热力学性质计算，而且还在计算高压汽-液平衡方面取得了进展[30]。

混合物的热力学性质和汽-液平衡等计算除需用合适的状态方程或普遍化关联式外，尚要有与其配合的混合法则。最简单的方法是用与组成呈线性关系的虚拟参数，如：

$$T_C=\sum x_iT_{ci} \tag{80}$$

$$P_C=\sum x_iP_{ci} \tag{81}$$

$$\pi=\sum x_i\pi_i \tag{82}$$

对于维里系数，统计力学研究表明，混合物的n阶维里系数的表达式中的摩尔分数也有n阶，如：

$$B=\sum_i\sum_j y_iy_jB_{ij} \tag{83}$$

$$C=\sum_i\sum_j\sum_k y_iy_jy_kC_{ijk} \tag{84}$$

式中　B_{ij}和C_{ijk}——交叉的维里系数，是温度的函数。

对于立方型状态方程中混合物的参数a和b等，其与组成的关系，常用线性关系式或二次式表达，如：

$$a=\sum_i\sum_j x_ix_ja_{ij} \tag{85}$$

$$b=\sum_i x_ib_i \tag{86}$$

应该说，混合法则的选择对计算精度的影响是相当大的。比较详细的讨论，参见文献[31]。

3. 溶液的热力学性质

在研究二元或二元以上的溶液性质时，经常会提出两个问题：第一，真实溶液的摩尔性质和构成此溶液的纯组分摩尔性质间的关系与线性加和有多大的差异？第二，真实溶液的行为与同组成的理想溶液行为间有多大差异？若这两种差异都很小，真实溶液的性质就容易研究了。遗憾的是，在许多情况下，这类差异却十分显著，有时也难于推算，尚未完全能从理论上来解决这个“差异”，从而不得不借助于实验测定。当然随着溶液热力学研究的不断深入，推算的精度会不断提高，而关联的比重却会逐渐下降。

3.1. 偏摩尔性质

溶液研究中常应用许多广度热力学性质，如溶液的焓、熵和自由焓等，计算这类性质的最方便的方法是分别考虑所存在的各组分的贡献。理想溶液的性质是各组分性质的线性加和，即$M^{id}=\sum_i x_iM_i$。对于真实溶液，当然不能再用上式计算。若要维持类似的线性规律，必须引进偏摩尔性质的概念。

设M为泛指的溶液的摩尔热力学性质，则：

$$nM=M(P,T,n_1,n_2,\cdots,n_i,\cdots) \tag{87}$$

写出其全微分式

$$d(nM)=\left[\frac{\partial(nM)}{\partial P}\right]_{T,n}dP+\left[\frac{\partial(nM)}{\partial T}\right]_{P,n}dT+\sum_i\left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_j}dn_i \tag{88}$$

或

$$d(nM)=n\left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,x}dP+n\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,x}dT+\sum_i\left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_j}dn_i \tag{89}$$

在加和符号内的导数称为偏摩尔性质，并用$\overline{M}_i$表示，根据定义

$$\overline{M}_i=\left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_j} \tag{90}$$

故式(89)可写成：

$$d(nM)=n\left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,x}dP+n\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,x}dT+\sum_i\overline{M}_idn_i \tag{91}$$

由于

$$d(nM)=ndM+Mdn \tag{92}$$

和

$$dn_i=d(x_in)=x_idn+ndx_i \tag{93}$$

把上述两个方程与式(91)合并后得

$$\left[\mathrm{d}M-\left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,x}\mathrm{d}P-\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,x}\mathrm{d}T-\sum_i \overline{M}_i\mathrm{d}x_i\right]n+\left[M-\sum \overline{M}_i x_i\right]\mathrm{d}n=0 \tag{94}$$

n 和 $\mathrm{d}n$ 是无关的，而且是任意值，故在括弧中的诸项等于零时，式(94)才能成立，因此

$$\mathrm{d}M=\left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,x}\mathrm{d}P+\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,x}\mathrm{d}T+\sum_i \overline{M}_i\mathrm{d}x_i \tag{95}$$

和

$$M=\sum_i x_i\overline{M}_i \tag{96}$$

对式(96)微分，得

$$\mathrm{d}M=\sum_i x_i\mathrm{d}\overline{M}_i+\sum_i \overline{M}_i\mathrm{d}x_i \tag{97}$$

比较式(95)和(97)，得

$$\left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,x}\mathrm{d}P+\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,x}\mathrm{d}T-\sum_i x_i\mathrm{d}\overline{M}_i=0 \tag{98}$$

式(98)就是著名的 Gibbs-Duhem 方程，它阐明了各相中的组分的偏摩尔性质与温度、压力、组成间的依赖关系。在定常温度和定常压力下，式(98)将成为：

$$\sum_i x_i\mathrm{d}\overline{M}_i=0 \tag{99}$$

在汽-液平衡中，此式是检验热力学一致性的基础。

式（90）、(91)、(95) ～ (96) 和 (98) 阐明了偏摩尔性质和溶液性质间的关系。特别从式 (96) 清楚地看到，若知各组分的偏摩尔性质，就可借助此式计算溶液的热力学性质。这样，其处理的方法完全和理想溶液相似，得出了真实溶液的性质是组分偏摩尔性质的加和。

根据式 (90)，当 M 用 G 代入时，得

$$\overline{G}_i=\left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_j} \tag{100}$$

式 (100) 的右边就是化学位 μ_i 的定义式，故

$$\mu_i=\overline{G}_i \tag{101}$$

化学位是一种偏摩尔性质，即偏摩尔自由焓。

3.2. 混合性质

在相同的温度和压力下，$\overline{M}_i$ 很少能和 M_i 相等，对真实溶液来说，

$$M=\sum_i x_iM_i \tag{102}$$

是不成立的，要加一校正项，才能使其相等

$$M=\sum_i x_iM_i+\Delta M \tag{103}$$

式中 ΔM 为混合性质。对于定常组成的不同体系，ΔM 是不同的；相同的组分，不同比例的组合，ΔM 也是不同的，这就增加了混合性质研究的复杂性。ΔM 的物理意义是在定常温度和定常压力下，由纯组分混合形成 1mol 溶液时的热力学性质变化，故 ΔM 也是溶液的性质。根据式 (96)，可类似地写出相应的溶液混合性质和组分的偏摩尔混合性质间的关系式：

$$\Delta M=\sum_i x_i\Delta\overline{M}_i \tag{104}$$

比较 (96) 式和 (103) 式，得

$$\Delta M=\sum_i(\overline{M}_i-M_i)x_i \tag{105}$$

比较式 (104) 和式 (105)，得

$$\Delta\overline{M}_i=\overline{M}_i-M_i \tag{106}$$

式中 $\Delta\overline{M}_i$ 为 i 组分的偏摩尔混合性质，表示在定常温度和定常压力下，1mol 的 i 组分和其它组分相混合而导致该组分的热力学性质变化。

若已知溶液性质，要计算偏摩尔性质，不能由式 (96) 来完成。对于二元系，可由下面的方程来计算：

$$\overline{M}_1=M-x_2\frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}x_2} \tag{107}$$

和

$$\overline{M}_2=M-x_1\frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}x_1} \tag{108}$$

同样可以写出相应的 $\Delta\overline{M}_1$ 和 $\Delta\overline{M}_2$ 的计算式。

不但真实溶液有混合性质，理想溶液也有混合性质[32]，只是对不同的热力学性质有不同的情况。不难证明：

$$\Delta V^{id}=0 \tag{109}$$

$$\Delta H^{id}=0 \tag{110}$$

$$\Delta S^{id}=-R\sum_i x_i\ln x_i \tag{111}$$

$$\Delta G^{id}=RT\sum_i x_i\ln x_i \tag{112}$$

由式 (109) ～ (112) 可以得出，理想溶液的混合体积和混合热都等于零，因此理想溶液的摩尔体积和摩尔焓分别等于组分摩尔体积和组分摩尔焓的线性加和。凡是涉及混合熵和由其衍生出来的理想溶液，混合热力学性质却不等于零。因此，这些摩尔性质也不再是组分摩尔

性质的线性加和。

3.3. 过量性质

由式（109）～（112）可知，理想溶液的热力学性质可直接从纯组分的性质来推算。因此，为了要计算真实溶液的性质，讨论真实溶液和理想溶液间的性质差别是有现实意义的。把真实溶液的热力学性质和假想该溶液是理想时的热力学性质之差定义为过量热力学性质，

$$M^E = M - M^{id} \tag{113}$$

同样可写出其它有关类似的方程，如：

$$\overline{M}_i^E = \overline{M}_i - \overline{M}_i^{id} \tag{114}$$

$$\Delta M^E = \Delta M - \Delta M^{id} \tag{115}$$

$$\Delta \overline{M}_i^E = \Delta M_i - \Delta \overline{M}_i^{id} \tag{116}$$

应该指出，式（113）～（116）并非都是独立的，由式（113）知

$$M^E = \left[M - \sum_i (x_i M_i)\right] - \left[M^{id} - \sum_i (x_i M_i)\right]$$

$$= \Delta M - \Delta M^{id} = \Delta M^E \tag{117}$$

同样可以得到

$$\overline{M}_i^E = \Delta M_i^E \tag{118}$$

实际上过量热力学性质只有两大类，即 M^E 和 $\overline{M}_i^E$。前者表征真实溶液的性质，后者表征真实溶液中组分的性质。

当 M 代表 V、H、$C_{V,m}$、$C_{P,m}$、U 和 Z 时，因 $\Delta M^{id}=0$、$\Delta \overline{M}_i^{id}=0$，从式（115）和（117）以及式（116）和（118）知

$$\Delta M^E = \Delta M = M^E \tag{119}$$

$$\Delta \overline{M}_i^E = \Delta \overline{M}_i = \overline{M}_i^E \tag{120}$$

上两式说明对所列诸热力学性质而言，体系的过量性质和混合性质是一致的。混合热即过量焓，混合体积的变化即过量体积等等。

当 M 代表 S、A、G 时，因 ΔM^{id} 和 $\Delta \overline{M}^{id}$ 不等于零，它们的过量性质就有别于混合性质

$$S^E = \Delta S^E = \Delta S - \Delta S^{id} = \Delta S + R\sum_i x_i \ln x_i \tag{121}$$

$$\overline{S}_i^E = \Delta \overline{S}_i^E = \Delta \overline{S}_i - \Delta \overline{S}_i^{id} = \Delta S_i + R\ln x_i \tag{122}$$

$$G^E = \Delta G^E = \Delta G - \Delta G^{id} = \Delta G - RT\sum_i x_i \ln x_i \tag{123}$$

$$\overline{G}_i^E = \Delta \overline{G}_i^E = \Delta \overline{G}_i - \Delta \overline{G}_i^{id} = \Delta \overline{G}_i - RT\ln x_i \tag{124}$$

对 A^E 和 A^E 也可写出相应的方程。G^E 是个非常有用的热力学量，与组分的活度有联系，在相平衡计算中常有涉及，可以说它是溶液理论和相平衡以及实验数据间的桥梁；若同时具备在同温、同压下溶液和纯组分的数据，据此很易计算出其过量性质，从以上讨论知道，也就很易计算出混合性质。由于混合物的行为常用过量性质来描述，故过量性质的研究倍受重视。

3.4. 逸度和活度

从热力学基本定律可导出许多严格的关系式，旨在把某些热力学性质和可测热力学变量联系起来。在定常温度下

$$\mathrm{d}G = RT\mathrm{d}\ \ln P \tag{125}$$

这适用于理想气体，但对真实气体，欲使热力学关系式既保持其严格性和正确性，又不使形式过分复杂而难于处理，Lewis 提出了一个辅助函数逸度，用来表征物质的逃逸趋势，用下列方程式来定义：

$$\mathrm{d}G = RT\mathrm{d}\ \ln f \quad (T,\ x=\text{常数}) \tag{126}$$

$$\lim_{P\to 0}\left(\frac{f}{P}\right) = 1 \tag{127}$$

$$\phi = \frac{f}{P} \tag{128}$$

上述方程既能用于纯组分 i，也能用于定常组成混合物的逸度和逸度系数的计算。溶液中 i 组分的 $\hat{f}_i$ 和 ϕ_i 则用下面的方程来定义：

$$\mathrm{d}\mu_i = \mathrm{d}G_i = RT\mathrm{d}\ \ln \hat{f}_i$$

$$(T,\ x=\text{常数}) \tag{129}$$

$$\lim_{P\to 0}\frac{\hat{f}_i}{x_i P} = 1 \tag{130}$$

$$\phi_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i P} \tag{131}$$

逸度和逸度系数的计算方法很多，如用状态方程和以对应态原理为基础的普遍化方法等都是常用的方法。下式就是计算 ϕ 的一种方法：

$$\ln\phi = \int_0^P (Z-1)\frac{\mathrm{d}P}{P} \quad (T, x=\text{常数}) \tag{132}$$

对 ϕ_i 的计算，可用与（132）式相类似的方程，

$$\ln\phi_i = \int_0^P (\overline{Z}_i - 1)\frac{\mathrm{d}P}{P} \quad (T, x=\text{常数}) \tag{133}$$

式中 $\overline{Z}_i$ 为偏摩尔压缩因子，$\left[\frac{\partial(nZ)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_j}$。有关用状态方程法计算逸度系数的方法，参见文献 [33]。必须指出，当在计算混合物中组分的逸度时，所用逸度方程的表达式，不但随着状态方程的形式而变更，而且随着混合法则的形式而变化。计算出 ϕ 和 ϕ_i 以后，用（128）和（131）式可算出 f 和 $\hat{f}_i$。

在溶液热力学中还常用另一个辅助热力学函数——活度。活度与逸度有着密切联系。若将（129）式积分，可得：

$$\mu_i-\mu_i^0=RT\ln\frac{\hat{f}_i}{f_i^0}=RT\ln\hat{a}_i \tag{134}$$

上式中 $\hat{a}_i$ 为组分的活度。它的定义是：

$$\hat{a}_i=\frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \tag{135}$$

活度就是相对逸度，是组分 i 的逸度与其在相同温度下某标准态时的逸度之比。当 $\hat{f}_i=f_i^0$ 时，则 $\hat{a}_i=1$。因此，组分的活度提供了在所研究状态下和在标准状态下的逃逸趋势之比。从另一个角度来讨论，也可把 $\hat{a}_i$ 视为真实溶液中该组分的有效浓度，其与理想溶液浓度之比为活度系数 γ_i：

$$\gamma_i=\frac{\hat{a}_i}{x_i} \tag{136}$$

对真实溶液来说，$\gamma_i=1$，$\hat{a}_i=x_i$，由此可用 γ_i 来表征溶液的非理想性。

4. 流体相平衡

化工生产中涉及许多物理和化学过程，为了研究某些过程的实质，需要测定或计算在给定条件下的平衡组成或达到一定分离要求下的温度、压力等操作条件。特别在分析和解决传质分离设备的设计、操作和控制问题时，都离不开相平衡数据的测定、关联和推算。

4.1. 相平衡判据及条件

由热力学第二定律知，体系在定常的温度和压力下，且只做膨胀功时，必然存在着以下平衡判据：

$$\mathrm{d}(nG)_{T,P}\leqslant 0 \tag{137}$$

式中“<0”用于不可逆过程，“$=0$”用于可逆过程。上式表明，体系发生不可逆过程时，其自由焓不断变小；当达到平衡时，自由焓最小，即其变化为零。若有 α 和 β 两个相并存时，则：

$$\mathrm{d}(nG)_{T,P}=\sum_i\mu_i^\alpha\mathrm{d}n_i^\alpha+\sum_i\mu_i^\beta\mathrm{d}n_i^\beta\leqslant 0 \tag{138}$$

在相变化过程中，当 i 组分由 α 相转向 β 相时，则 $\mathrm{d}n_i^\alpha=-\mathrm{d}n_i^\beta$，因此，(138) 式可写成：

$$\sum_i(\mu_i^\alpha-\mu_i^\beta)\mathrm{d}n_i^\alpha\leqslant 0 \tag{139}$$

由于 $\mathrm{d}n_i^\alpha$ 是个负值，故

$$\mu_i^\alpha\geqslant\mu_i^\beta \tag{140}$$

上式表明，当 μ_i^α 大于 μ_i^β 时，有传质发生，且是个不可逆过程。当达到相平衡时，宏观上不再有传质发生，因此

$$\mu_i^\alpha=\mu_i^\beta \tag{141}$$

若有 π 个相，N 个组分，则上式可写成通式

$$\mu_i^\alpha=\mu_i^\beta=\cdots=\mu_i^\pi\quad(i=1,\ 2,\ 3,\ \cdots,\ N) \tag{142}$$

由此得出重要的结论，在达到相平衡时，除了各相的温度和压力必须相等外，各相中 i 组分的化学位也必须相等，这就是相平衡的条件。在计算中用化学位不太方便，从式 (129) 和 (142) 出发，容易得出

$$\hat{f}_i^\alpha=\hat{f}_i^\beta=\cdots=\hat{f}_i^\pi\quad(i=1,\ 2,\ 3,\ \cdots,\ N)$$
$$(T,\ P=\text{常数}) \tag{143}$$

式 (143) 称为等逸度的相平衡判据，这是解决相平衡最实用的公式。

4.2. 汽-液平衡

在化学工业和其相关的工业中，蒸馏仍是最常用的分离液体混合物的单元操作，其必须具备的汽-液平衡数据积累也最多，研究也较其它相平衡深入得多。汽-液平衡的研究方法基本上可分为两类，即状态方程法和活度系数法。

把式 (143) 用于汽液平衡：

$$\hat{f}_i^L=\hat{f}_i^V \tag{144}$$

根据式 (130)，将其用于汽相，则

$$\hat{f}_i^V=\hat{\phi}_i^V y_i P \tag{145}$$

根据式 (135) 和 (136)，将其用于液相，则

$$\hat{f}_i^L=\gamma_i x_i f_i^0 \tag{146}$$

$$\hat{\phi}_i^V=\phi(T,P,y_1,y_2,\cdots) \tag{147}$$

$$\gamma_i=\gamma(T,P,x_1,x_2,\cdots) \tag{148}$$

把式 (145) 和 (146) 代入式 (144)，得

$$\hat{\phi}_i y_i P=\gamma_i x_i f_i^0 \tag{149}$$

$$K_i=\frac{y_i}{x_i}=\frac{\gamma_i f_i^0}{\hat{\phi}_i P} \tag{150}$$

式 (150) 是活度系数法计算汽-液平衡的基本方程。

若将式 (130) 用于液相，则

$$\hat{f}_i^L=\hat{\phi}_i^L x_i P \tag{151}$$

$$\hat{\phi}_i^L=\phi\ (T,\ P,\ x_1,\ x_2,\cdots) \tag{152}$$

把式 (145) 和 (151) 代入式 (144)，得

$$K_i=\frac{y_i}{x_i}=\frac{\hat{\phi}_i^L}{\hat{\phi}_i^V} \tag{153}$$

式(153)是状态方程法的基本方程，较多用在高压汽-液平衡的计算中[34]，近几年来，也用于低压汽-液平衡计算。如上所见，要运用好式(150)和(153)，尚需解决许多变量的计算，如 $\hat{\phi}_i^V$，γ_i，f_i^0 和 ϕ_i^s 等的计算，它们的详细计算方法可见文献[6，7]。在文献[7]中还有不少实例演算，有助于原理的深入了解，以及在工程中的推广应用。

4.3. 其它相平衡

式(143)是所有流体相平衡的基本方程，除适用于汽-液平衡外，也适用于其它类型的相平衡。对于液-液平衡，α 相和 β 相都是液相，式(143)可写为：

$$\hat{f}_i^\alpha=\hat{f}_i^\beta \tag{154}$$

把式(146)用于式(154)，因都是液相，采用相同的标准态，得

$$(x_i\gamma_i)^\alpha=(x_i\gamma_i)^\beta \tag{155}$$

式(155)是液-液平衡的关键方程。液-液平衡的数学处理，在许多情况下要比汽-液平衡复杂。主要原因在于任一平衡相不再是理想溶液，液-液平衡中组分的活度系数变化的敏感度随温度、组成的变化要比汽-液平衡中大得多，有些多元的液-液平衡的推算往往不能从单纯的二元系的液-液平衡数据得到，需要一部分的多元液-液平衡数据[35]。在液-液平衡计算中要有适用于两个液相的 $G^E\sim x$ 或 $\gamma\sim x$ 关系式。因此，不是所有常用的过量自由焓～组成关系式都可用，这在液-液平衡计算中需要注意。

根据式(143)，汽-液-液平衡的方程为：

$$\hat{f}_i^\alpha=\hat{f}_i^\beta=\hat{f}_i^V \tag{156}$$

式中 α，β 代表液相。如把活度系数用于液相和把逸度系数用于汽相，对于 N 个组分的汽-液-液平衡可有 $2N$ 个平衡方程

$$\left.\begin{aligned}x_i^\alpha\gamma_i^\alpha f_i^\alpha&=y_i\hat{\phi}_i^V P\\ x_i^\beta\gamma_i^\beta f_i^\beta&=y_i\hat{\phi}_i^V P\end{aligned}\right\} \tag{157}$$

不言而喻，汽-液-液平衡计算当然会比汽-液平衡和液-液平衡更复杂，但对这类平衡来说，所用的 $G^E\sim x$ 的关联式仍需符合液-液平衡中能表达相分离的要求。随着超临界流体萃取技术的发展[36]和三相精馏的设计需要[37]，汽-液-液平衡的研究就越来越受重视。

5. 化学反应平衡

虽然只在很少数的反应器内的化学反应可以接近平衡，但平衡转化率对反应器设计仍是很有价值的，其原因在于它告知了所能达到的最高期望值。在反应温度很高，或化学反应很快、传质速率也很高的情况下（如燃烧反应、高温催化反应和离子反应等），往往是平衡控制，这时，研究化学平衡更是重要。有时从反应体系的整体来看并没有达到平衡，但该体系中的某个关键的局部却由平衡来控制，如用 H_2 还原 $SiCl_4$ 生产硅单晶薄膜过程中，平衡计算就显得十分重要，且可用来选择过程的条件。除化学工业外，化学平衡还体现在火药、炸药和推进剂燃烧过程中，在材料科学、地球化学和生物化学等学科中都有重要的应用。但有关这些方面的研究和书刊，远不如流体相平衡那么活跃和丰富，在中国更是如此。由于化学平衡的原理已跨出化学、化工的范畴，走上学科交叉的道路，预期这种状况在今后会有所改善。

5.1. 化学反应计量学

体系中含 N 个化学组分，参与了 r 个化学反应。可用下面的代数式来表示 r 个反应：

$$0=\sum_i^N \nu_{i,j}A_i \quad (j=\mathrm{I},\mathrm{II},\cdots,r) \tag{158}$$

式中 A_i——化学组分；

$\nu_{i,j}$——化学计量数，下标代表在第 j 反应中的第 i 个组分；每一个 $\nu_{i,j}$ 有其大小和符号，对反应物用“－”号；对产物用“＋”号。

如果某个产物不参与第 j 反应，则 $\nu_{i,j}=0$。

对第 j 反应中发生的每个组分的物质的量(mol)改变将服从下式

$$\frac{\mathrm{d}n_{1,j}}{\nu_{1,j}}=\frac{\mathrm{d}n_{2,j}}{\nu_{2,j}}=\cdots=\frac{\mathrm{d}n_{i,j}}{\nu_{i,j}}=\mathrm{d}\varepsilon_j \tag{159}$$

在第 j 反应中每个化学组分的微分变化 $\mathrm{d}n_{i,j}$ 和 $\mathrm{d}\varepsilon_j$ 间关系为：

$$\mathrm{d}n_{i,j}=\nu_{i,j}\mathrm{d}\varepsilon_j\begin{cases}i=1,\ 2,\ \cdots,\ N\\ j=\mathrm{I},\ \mathrm{II},\ \cdots,\ r\end{cases} \tag{160}$$

式中 ε——反应进度。

若将式(160)积分，可写成下式：

$$\Delta n_{i,j}=\nu_{i,j}\Delta\varepsilon_j \tag{161}$$

上式说明在第 j 反应中 i 组分(mol)的变化，在所有反应中 i 组分(mol)的总变化则应为：

$$\Delta n_i=\sum_j^r \Delta n_{i,j}=\sum_j^r \nu_{i,j}\Delta\varepsilon_j \quad (i=1,\ 2,\ \cdots,\ N) \tag{162}$$

如果 i 组分在反应没有发生前的初始量(mol)为 n_{i0}，在

反应初始时 $\varepsilon_j=0$，则在第 j 反应发生后，i 组分的量（mol）为：

$$n_i = n_{i0} + \sum_j^r \nu_{i,j}\varepsilon_j \quad (i=1, 2, \cdots, N) \tag{163}$$

上式是有化学反应发生的闭系中进行物料衡算的基本方程。

5.2. 化学反应平衡的条件

用式（95）来表达有组分变化的闭系中的过程，当 M 用 G 代替，再乘以 n 后，可写出：

$$\mathrm{d}G_t = V_t\mathrm{d}P + S_t\mathrm{d}T + \sum \mu_i \mathrm{d}n_i \tag{164}$$

若组成变化系由发生单一化学反应而引起，则式（160）可写为：

$$\mathrm{d}n_i = \nu_i \mathrm{d}\varepsilon \tag{165}$$

把式（165）代入式（164）后，得

$$\mathrm{d}G_t = V_t\mathrm{d}P + S_t\mathrm{d}T + (\sum \nu_i\mu_i)\mathrm{d}\varepsilon \tag{166}$$

当在定常温度和定常压力下，则

$$\sum \nu_i\mu_i = \left(\frac{\partial G_t}{\partial \varepsilon}\right)_{T,P} \tag{167}$$

运用平衡的判据，$(\mathrm{d}G_t)_{T,P}=0$，则

$$\left(\frac{\partial G_t}{\partial \varepsilon}\right)_{T,P} = 0 \tag{168}$$

式（168）指的是在定常温度和定常压力下，体系的自由焓的最小化，在化学平衡，特别是复杂化学平衡计算中很重要，这个方法是 White 等人[38]引入的。将此条件用于式（167），则

$$\sum \nu_i\mu_i = 0 \tag{169}$$

式（169）就是化学反应平衡的条件。但这个方程可应用性小，仿效相平衡中采用的方法，用 $\hat{f}_i$ 来代替 μ_i，经过推导，使式（169）转换成

$$\left.\begin{aligned} &\sum_i \nu_i\mu_i^0 + RT\sum_i \nu_i \ln \hat{a}_i = 0 \\ \text{或}\quad &\sum_i \nu_i G_i^0 + RT\sum_i \nu_i \ln \hat{a}_i = 0 \end{aligned}\right\} \tag{170}$$

此式更具实用意义。

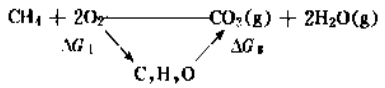
5.3. 化学反应的热力学性质变化

要使式（170）实用化，应解决 $\sum_i \nu_i G_i^0$ 的计算。$\sum_i \nu_i G_i^0$ 可用 ΔG^0 来表示，即

$$\Delta G^0 = \sum_i \nu_i G_i^0 \tag{171}$$

式中 ΔG^0 ——化学变化的标准自由焓变化。

由于反应物和产物的 G_i^0 无法知道，须从间接途径计算，图 8 以甲烷燃烧反应为例示出了 ΔG^0 计算的途径，ΔG_{I} 表示标准态下的反应物先离解为标准态下的稳定单质，ΔG_{II} 表示由标准态下的元素再化合成标准态下的产物。



$\Delta G_{\mathrm{I}}^0 = -\Delta G_{f,\mathrm{CH_4}}^0$

$\Delta G_{\mathrm{II}}^0 = \Delta G_{f,\mathrm{CO_2(g)}}^0 + 2\Delta G_{f,\mathrm{H_2O(g)}}^0$

$\Delta G^0 = \Delta G_{\mathrm{I}} + \Delta G_{\mathrm{II}}$

$= \Delta G_{f,\mathrm{CO_2(g)}}^0 + 2\Delta G_{f,\mathrm{H_2O(g)}}^0 - \Delta G_{f,\mathrm{CH_4}}^0$

ν_i ——化学计量系数

图 8 计算 ΔG^0 的途径

由图 8 知

$$\Delta G^0 = \sum_i \nu_i \Delta G_i^f \tag{172}$$

式中 ΔG_i^f 为化合物 i 的标准生成自由焓。有关化合物的标准生成自由焓可从文献[39]中查到。从而可按式（172）计算出 ΔG^0。当然也可从它们的生成热和绝对熵或从自由焓函数来计算[40]。文献[39]中也列有化合物的标准生成热数据，同样运用

$$\Delta H^0 = \sum_i \nu_i \Delta H_i^f \tag{173}$$

可以计算出化学反应的标准焓变 ΔH^0，藉此来估算化学反应的真实热效应。ΔG^0、ΔH^0 和 ΔC_p^0 等都是因化学反应导致的标准热力学性质的变化。

5.4. 化学反应平衡常数

由式（170）和（171）可知，

$$\frac{\Delta G^0}{RT} = -\sum_i \ln \hat{a}_i^{\nu_i} = -\ln \prod_i \hat{a}_i^{\nu_i} \tag{174}$$

式中 $\prod$ ——所有组分的乘积，这个积只与温度有关。令

$$K = \prod_i \hat{a}_i^{\nu_i} \tag{175}$$

K 称为化学反应平衡常数。则式（174）可写成：

$$\Delta G^0 = -RT\ln K \tag{176}$$

从图 8 的途径算出 ΔG^0 后，由式（176）可求出化学反应的平衡常数。再可按式（175）由平衡常数来计算平衡浓

度或平衡分压，但对不同类型的反应会有不同形式的方程（见表2）。

表2　某些反应的化学平衡常数的表达式

反应类别	方程形式
高压气相反应	$K=\prod(P_i\phi_i)^{\nu_i}$
低压气相反应	$K=\prod p_i^{\nu_i}=\prod(Py_i)^{\nu_i}=P^{\sum\nu_i}\prod y_i^{\nu_i}$
高压均相液相反应	$K=\left[\prod(\nu_i x_i)^{\nu_i}\right]\exp\left[\frac{P-1}{RT}\sum(\nu_i V_i)\right]$
低压均相液相反应	$K=\prod(\nu_i x_i)^{\nu_i}$
理想溶液反应	$K=\prod x_i^{\nu_i}$

化学反应平衡常数有很多用途。若已知反应体系各组分的实际活度（逸度、分压），则可用平衡常数来判断反应进行的方向；了解反应进程的最高限度，计算平衡转化率；分析各种工艺因素对化学反应平衡组成的影响等。以上的讨论较多是局限在一个反应上，对于复杂的化学反应平衡，可参见文献[41]。非均相的化学反应平衡和化学反应平衡与相平衡的复合可参见文献[42]。

6. 现状和展望

随着生产和科学技术的发展，化工热力学的研究成果也在不断扩展。自80年代以来，状态方程法计算含极性组分体系的汽液平衡得到成功，新型混合规则的研究促进和改善了状态方程法的计算精度。基团贡献法全面发展，走向实用阶段，在化工设计和模拟中得到广泛应用。但已有学者[43]提出分子内部效应在基团贡献的开发中是个重要因素，可在目前流行的方法中却受到忽视，这将是推算误差的来源之一。电解质溶液的相平衡在含有化学活性物质体系的过程模拟中的应用工作正在加强，使相平衡和化学反应平衡的结合走向新的成就。特别是聚合物的加工、生物物质的分离和超临界流体在各类工艺中的应用，使非对称混合物的研究项目日益增加。用状态方程来计算含聚合物体系与含超临界组分体系的相平衡，用新方法来测定和关联既含聚合物、又含电解质水溶液的多元相平衡等都已成为本分支学科的研究前沿。值得一提的是，随着生物技术和超临界流体应用的兴起，稀溶液热力学的研究也颇受青睐[44,45]。

经典热力学有其局限性，它无法涉及每个具体体系的特征。由于不同的体系要用不同的状态方程，会有不同的平衡关系，经典热力学是难以有成效地解决上述问题的。要研究体系的特征，应该求助于统计力学。统计力学从物质的微观结构出发，运用统计的方法，把宏观性质看作是相应微观量的统计平均值，从而构筑起联系微观结构与宏观性质间的桥梁。应用配分函数建立起分子间力和宏观性质间的关系。原则上可以预测宏观性质和体系特性。但是到目前为止，只能对近似理想溶液导出其构形函数，因此，完全从统计力学的理论出发也难以解决工程中的实际问题。关键在于目前人们对分子间相互作用力的了解尚不够透彻，在数学处理上也有许多值得探讨的地方。

为了克服经典热力学和统计力学各自的局限，诞生了分子热力学，以求综合解决流体相平衡的实际工程问题。应该指出，分子热力学并不是一个已经得到公认的名称，可以有不同的理解，有的作者把分子热力学作为统计力学的别名，有的作者认为分子热力学是经典热力学和统计力学的结合。在化工界，以Prausnitz的著作[5]为代表，认为分子热力学是运用经典力学的原理，结合分子物理、统计力学和化学，配以相应的经验方法，在计算机科学的协同下，交错而成的一门工程学科，用来洞察物质的行为，从定性解释到定量关联、预测流体的热力学性质，以求有效地解决相平衡计算中的有关实际问题。1969年Prausnitz著作第一版问世以来，深受学术界的推崇和引用，逐渐已成为计算流体及其混合物平衡性质的重要方法之一。17年以后，该书的第二版问世，提出了用分子热力学计算平衡性质的操作程序，概述如下：

（1）尽量运用统计力学的原理来构筑模型，即使作为起点也是好的；

（2）应用分子科学中的适用概念；

（3）用（真实）的可测量的性质来建立有物理基础的、（抽象）的热力学函数模型；

（4）从少量、有代表性的实验数据来拟合出模型参数；

（5）把此模型编成可操作的计算机程序，以便有效地与工程设计计算挂上钩。

运用分子热力学的理论和方法来处理各类实际问题已有长足的进步，诸如气体在电解液溶液和混合溶剂中的溶解度；用范德华型理论计算由小分子和大分子组成的液体混合物的性质；用微扰理论来研究稠密流体的性质。根据目前的研究情况来看，流体的微扰理论很可能成为分子热力学的有力工具。从最近的文献[46,47]可知，用分子热力学来处理含生物物质的体系也崭露头角，大大扩充了热力学的研究对象。

经典热力学是以平衡态、准静态过程和可逆过程为基础，开展对能量转换规律的讨论，是静热力学。在真实世界中发生的变化，不可避免会涉及时间上的演化和空间上的不均匀性，这些变化又都是不可逆的。不言而喻，不可逆过程热力学的研究对象是不可逆过程，尤其是有相互干扰的、人们称之为耦合的不可逆过程，例如传热和传质就是一对耦合的不可逆过程。传热和传质在

化学工程中占有重要位置，因此，早在50年代，就用不可逆过程热力学的观点和方法[48]对此进行过研究，特别在毛细多孔物体内同时发生的热-质传递现象的研究方面，已有较多的成果[49,50]，这对干燥过程开发和热管管芯的热-质传递的研究都有现实意义。近年来，人们重视节能研究，在分析和优化热过程和热设备时，常要考虑到熵产率（指的是单位时间内体系中熵的产生量）与体系中发生的种种不可逆过程间的联系，这是不可逆过程热力学在化工中应用的又一个例子。固然，运用㶲和"能级"的概念可以分析和评价用能过程，以了解其热力学的完善性；查明薄弱环节所在，以确定节能的主攻方向。但是㶲分析法和"能级"分析法不可能揭示热过程和热设备中发生㶲损失的动力学原因，而运用熵产率的概念，可以做到这点。在文献[51]中报道了氨合成反应器、精馏塔板能量传递-转换过程和传热系统等的熵产率分析，这对于实现中减少㶲损失的节能对策和确定节能的主攻方向都有参考价值。至于两相流的熵产率分析有助于建立两相流的数学模型。以上表明熵产率分析已在工程上得到应用。但这都是以线性唯象律、Onsager倒易定律和最小熵产率定理为基础的，因而，所描述的是近平衡区系统的宏观行为，故称为线性不可逆过程热力学。至于远离平衡区的非平衡、非线性现象的研究，尚处在初始阶段。Prigogine的耗散结构理论[52]是这方面研究的代表。所谓耗散结构指的是体系在不平衡条件下，不断地从环境中获取物质和能量，并在物质和能量的耗散中，得以维持的一种高度有序的、稳定的时空结构。因此，耗散结构和平衡结构不同，它要有外部的"营养"才能维持，并在无序中发现了有序。

自然界有两种进化规律：一是热力学第二定律，它指出在孤立体系中，过程总是向着熵增方向变化，物质向着消灭信息、产生混乱的方向演变；另一种是达尔文生物进化论，它指出生物的进化方向是由简单到复杂、由低级到高级，朝着产生信息，产生秩序的方向演化。不禁要问，物理学上的进化与生物学上的进化是否截然相反呢？物质世界到底向哪个方向演化呢？现在可以认为，这两种进化规律并不矛盾，而是统一在一个更广泛、更普遍的热力学之中，这一拓宽了的热力学，就是不可逆过程热力学。生物体处于非平衡态，而且是处在远离平衡区。Prigogine学派指出：平衡态是无序的，而远离平衡区的非平衡态才可能是有序的。在生物体内的过程是远离平衡区的不可逆过程，否则将难以维持高度有序的生命。从而耗散结构理论也和生物过程发生了联系。化工热力学的研究对象在不断拓宽，不仅涉及了物理、化学等过程，也在向生物过程进军。可以预期，不可逆过程热力学也因此会更受化工界的重视和关注。

参考文献

[1] Smith, J. M., Van Ness, H. C., "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1987.

[2] S. I. 桑德勒著，吴志高、冯国祥译，《化学与工程热力学》，化学工业出版社，北京，1985年。

[3] 朱自强主编，《化工热力学》，化学工业出版社，北京，1982年。

[4] H. D. 贝尔著，杨华东等译，《工程热力学·理论基础及工程应用》，科学出版社，北京，1983年。

[5] Prausnitz, J. M., "Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria", 2nd ed., Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1986.

[6] Van Ness, H. C., Abbott, M. M., "Classical Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions", McGraw-Hill, New York, 1982.

[7] 朱自强、姚善泾、金彰礼编著，《流体相平衡原理及应用》，浙江大学出版社，杭州，1990年。

[8] 傅鹰，《化学热力学导论》，科学出版社，北京，1964年。

[9] Holman, J. P., "Thermodynamics", 4th ed., p. 255, McGraw-Hill, New York, 1988.

[10] 同[9], p. 131.

[11] Huang, F. F., "Engineering Thermodynamics", pp. 49～52, MacMillan Pub. Co., New York, 1976.

[12] Kyle, B. G., "Chemical and Process Thermodynamics", Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1984.

[13] 同[4], 81～88页。

[14] 项新耀编著，《工程㶲分析方法》，45页，石油工业出版社，北京，1990年。

[15] 同[14], 57～61页。

[16] 同[14], 95～111页。

[17] 同[1], pp. 54～60.

[18] Reid, R. C., Prausnitz, J. M., Poliny, B. E., "The Properties of Gases and Liquids", 4th ed., pp. 658～732, McGraw-Hill, New York, 1987.

[19] 同[12], pp. 93～98.

[20] 同[6], pp. 114～133.

[21] Orbey, H., Vera, J. H., *AIChE J.*, **29**(1), 107 (1983).

[22] Soave, G., *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 1197(1972).

[23] Anderko, A., *Fluid Phase Equilib.*, **61**, 145(1990).

[24] Martin, J. J., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **18**(2), 81(1979).

[25] Trebble, M. A., Bishnoi, P. R., *Fluid Phase Equilib.*, **29**, 465 (1986).

[26] Pitzer, K. S. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3427, 3433 (1955).

[27] 同[1], pp. 88～91.

[28] Lee, B. I., Kesler, M. G., *AIChE J.*, **21**, 510, 1040(1975).

[29] Teja, A. S., Sandler, S. I., Patel, N. C., *Chem. Eng. J.*, **21**, 21

(1981).
[30] 朱自强,化学工程,(3),27(1985)。
[31] Park, S. J., Kwak, T. K., Mansoori, G. A., *Intern. J. Thermodyn.*, **8**, 449(1987).
[32] 同[6],pp. 194～198.
[33] 同[12],pp. 197～216.
[34] 姚善泾、陈欢林、朱自强，燃料化学学报，**13**(4)，297(1985)。
[35] 普劳斯尼茨等编著，陈川美、盛若瑜等译，《用计算机多元汽液和液液平衡》，54～70页，化学工业出版社，北京，1987年。
[36] Mangone, D. J., Enick, R. M., Holder, G. D., *Fluid Phase Equilib.*, **30**, 327(1986).
[37] 朱开宏、陈敏恒，华东化工学院院报，(4)，417(1984)。
[38] White, W. B., Johnson, S. M., Dantzig, G. B., *J. Chem. Phys.*, **28**, 751 (1958).
[39] H. B. 拉弗洛夫等，《气化和气体合成反应的热力学》，中国工业出版社，北京，1965年。
[40] 同[12],pp. 331～337.
[41] 赵慕愚、徐宝琨编著，《复杂化学平衡计算》，吉林大学出版社，长春，1990年。
[42] 同[2],589～597页,605～614页。
[43] Wu, H. S., Sandler, S. I., *AIChE J.*, **35**(1), 168(1989).
[44] Lightfoot, E. N., Jr., Cockrem, M. C. M., *Sep. Sci. Tech.*, **22**(2～3), 165(1989).
[45] Anselme, M. J., Teja, M. J., *AIChE J.*, **36**(6), 897(1990).
[46] Prausnitz, J. M., *Fluid Phase Equilib.*, **53**, 439(1989).
[47] Prausnitz, J. M., *Angew. Chemie, Int. Ed.*, **29**(11), 1246(1990).
[48] A. B. 雷柯夫、ю. A. 米哈依洛夫著，夏彦愔、徐益谦等译，《能量与物质转移的理论》，科学出版社，北京，1962年。
[49] Luikov, A. V., *Int. J. Heat Mass Transfer*, **18**, 1(1975).
[50] 施明恒，南京工学院学报，(2)，62(1980)。
[51] 杨东华著，《不可逆过程热力学原理及工程应用》，29～70页，科学出版社，北京，1989年。
[52] Glansdorff, P., Prigogine, I., "Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations", Wiley-Interscience, London, 1971.

huagong taoci

化工陶瓷 Ceramics, Chemical Ware

见陶瓷。

huagong wenxian

化工文献 Literature on Chemical Technology

见信息及检索系统；专利。

huagong xitong gongcheng

化工系统工程　Process System Engineering

李有润　清华大学化工系

1. **概述**…… 249
1.1. 定义及内容…… 249
1.2. 发展与沿革…… 251
2. **化工系统分析及模拟**…… 251
2.1. 概述…… 251
2.2. 系统数学模型…… 252
2.2.1. 单元模型…… 252
2.2.2. 系统结构模型…… 252
2.3. 系统模拟求解策略…… 253
2.3.1. 非线性代数方程组数值解法…… 253
2.3.2. 序贯模块法…… 253
2.3.3. 联立方程法…… 254
2.3.4. 联立模块法…… 254
2.4. 动态过程模拟（仿真）…… 255
2.5. 化工流程模拟系统…… 255
2.5.1. 化工流程模拟系统的组成…… 255
2.5.2. 化工流程模拟系统的发展…… 256
3. **过程综合**…… 256
3.1. 概述…… 256
3.2. 过程综合分类…… 256
3.2.1. 反应路径及反应器序列综合…… 256
3.2.2. 分离序列的综合…… 257
3.2.3. 换热网络及能量系统综合…… 257
3.2.4. 全流程综合…… 258
4. **系统优化**…… 258
4.1. 最优化基础…… 258
4.1.1. 单变量函数优化方法…… 259
4.1.2. 无约束非线性规划…… 259
4.1.3. 线性规划…… 259
4.1.4. 有约束非线性规划…… 259
4.1.5. 多级系统最优化…… 259
4.1.6. 连续系统最优化…… 260
4.2. 化工系统模拟优化法…… 260
4.3. 统计调优操作…… 261
4.4. 批处理过程设计和操作优化…… 262
5. **人工智能及其在化工领域中的应用**…… 262
5.1. 专家系统的组成…… 262
5.2. 化工领域中的专家系统…… 262
参考文献…… 263
基本参考文献…… 263

1. 概　述

1.1. 定义及内容

化工系统工程是将系统工程的理论和方法应用于化工过程领域的一门新兴的边缘学科，是化学工程的一个分支。它的基本内容是：从系统的整体目标出发，根据系统内部各个组成部分的特性及其相互关系，确定化工系统在规划、设计、操作和管理等方面的最优策略。借助的数学工具是运筹学和现代控制论的一些方法，依靠的技术手段是电子计算机[1]。日本学者高松武一郎在1982年过程系统工程会议（PSE'82）的主旨报告中，对化工系统工程作一简明定义如下[2]：

> “化工系统工程是研究如何制定化工系统的最优决策——最优规划、设计、操作、控制、管理——的工程学科。”

化工系统工程有时也称过程系统工程。过程系统是指那些处理物料流和能量流的系统，它不仅包括化工，也包括冶金、石油、原子能、造纸、食品等工业过程。用于化工系统最优决策的理论和方法也完全可以应用于其它过程系统。因此，可认为化工系统工程与过程系统工程是内容相同的概念。

化工系统工程是系统工程、化学工程、运筹学、过程控制、计算技术等多个学科交叉而产生出来的，它与

这些学科之间的关系难于划出明确的界限，且化工系统工程本身也在不断发展，因此人们对这一新兴学科的理解和定义可能有不尽完全相同之处。

化工系统工程的学科内容大到可分为以下3部分：化工系统分析及模拟、过程综合及系统优化。为了对这些内容加以阐述，首先还应对化工系统工程所研究的对象加以说明。

化工系统一般是指由一系列化工单元操作和反应过程等所组成的系统。这是化工系统工程所研究的对象。至于由这些生产过程系统所组成的更高一级系统，如企业、公司、行业等，则一般不属于化工系统工程研究的范围。

(1) 化工系统分析及模拟 是指通过建立系统结构及各组成单元的数学模型，并用电子计算机加以求解，从而得出该系统输出和输入关系的工况特性的过程。制定化工系统的决策应基于对该系统及各组成的输出、输入特性和相互关系的定量且准确的了解。因此，化工系统分析及模拟是系统工程的基础。

根据优化决策内容的不同，建立的系统数学模型及其解得的输出、输入关系特性也有所不同。例如对于系统最优设计问题应建立系统的稳态数学模型，而对优化控制等问题则应建立系统的动态数学模型，求得系统的动态特性等等。

(2) 过程综合 是指选择系统中的各项单元操作并确定其连接方式，从而建立一最优的流程结构以满足总的设计要求[3]。由于能满足给定输出、输入要求的可行流程结构数目相当之多，因而如何确定最优的流程结构就不是一件轻而易举的工作。过程综合是一个极为复杂的最优组合问题，至今在许多方面还处于探索阶段。

如果说，系统分析是指已知系统输入和流程结构求系统输出的过程，那么，系统综合则是指已知系统输入和输出求系统结构的过程。图1表示了系统分析和综合的关系。要分析一个工艺过程（如化肥厂或石油化工厂）的行为，就要将其分解为反应器、精馏塔等基本单元，建立这些基本单元的数学模型和流程结构模型，通过计算机模拟计算，找出不同工况下的系统性能。而要分析一个反应器和精馏塔的性能，则要将其分解为流体力学、传热、传质等基本现象，并用数学模拟来分析其性能。反过来，如果要综合一给定要求的化工流程，则要由反应器、精馏塔等基本单元来合成。

(3) 系统优化 指对化工系统进行最优决策的方法。即在系统特性所给定的约束条件及其它约束条件下，找出使反映系统性能指标的目标函数达到最优的方法。所采用的优化计算方法有运筹学及现代控制论中的一些方法。对于不同类型的优化问题，所采用的计算方法也不同。例如对于约束条件和目标函数均为线性关系式的问题可用线性规划法求解；当其中有非线性方程时，则应用非线性规划法求解。对于多级串联系统的优化可用动态规划法和离散最小值原理；而对于复杂的有再循环回路的系统则可用二等级分解法以及应用模拟系统的可行路径法与不可行路径法加以处理等等。

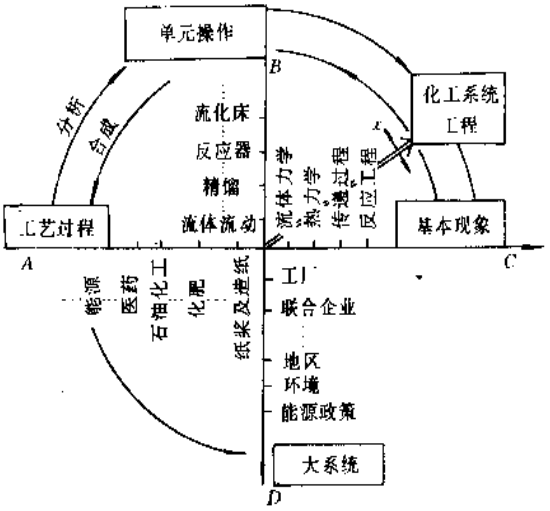


图1 化工系统分析与综合

对于这些优化方法，一般说来，要利用计算机进行求解。这也说明化工系统工程只有随着电子计算机的发展才能发展起来。

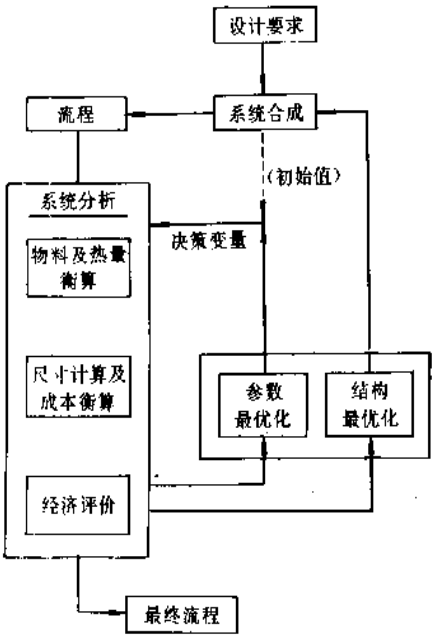


图2 化工系统最优设计

对于化工系统某一最优决策的确定常是上述3部分内容的综合结果。下面以最优设计为例说明化工系统分析和模拟、过程综合、系统优化3部分所起的作用。图2表明化工系统的设计是怎样被分解成同上述3个基本环节相应的不同阶段，并以循环迭代的方式进行的[3]。首

先，根据设计目的确定出一初步可行的流程，这属于过程综合的内容。随即对此流程进行系统分析，其内容包括物料衡算与热量衡算，尺寸计算与费用计算和经济评价，从而得到该系统的工况特性，系统分析时要用到的有关参数初始值应由设计者合理给出。系统分析与模拟这一环节通常是由化工流程模拟系统来实现的。然后，进入最优化阶段，它包括参数最优化和结构最优化。修正有关设备参数及系统结构后再进行下一轮的分析。如此循环迭代，直至达到满足设计要求的最优目标为止，从而得出最后流程图。

1.2. 发展与沿革

化工系统工程是一门边缘学科，它的发展与系统工程、运筹学、过程控制、计算机技术及化学工程等学科的发展紧密相关。系统工程始于 20 世纪 40 年代，由军事调度、后勤供应及通讯网络系统研究的需要而发展起来，并于 50 年代初步形成了一门学科。运筹学和现代控制论也在 50 年代随着电子计算机的发展而不断发展起来，这一切使得追求系统的有效规划、设计、操作和控制成为可能，从而为化工系统工程的形成和发展奠定了基础。

随着技术的进步，化工生产过程向大型化、综合化、现代化的方向发展，对实现最优规划、设计、操作和控制的要求日益迫切。这就使引入系统工程方法解决化工生产过程中的上述最优决策问题成为必然的趋势。

正是在上述背景下，60 年代后化工系统工程逐步形成。初期的代表作有美国学者 Rudd D. F. 和 Watson C. C. 的“Strategy of Process Engineering”（1968）等[4~6]。

随后，针对化工过程本身特点建立的化工流程模拟系统，在 70 年代得以完善并达到商品化水平。过程综合的研究及过程动态学的发展使得应用化工系统工程方法解决化工过程的优化规划、设计、操作和控制等问题得以实现，并在工业实践中取得了显著的经济效益。

1982 年在日本东京召开了第一届国际过程系统工程学术会议（PSE'82），以后每 3 年召开一次。它标志着化工系统工程作为一门独立的学科在国际上得到了共识。PSE 国际会议的内容包括：过程模拟、数学模型的建立、过程操作、间歇过程、过程控制及人工智能的应用等方面。从其内容可看出化工系统工程的范畴及其发展。

中国从 1973 年开始介绍这门新学科。1979 年清华大学举办“化工系统工程学习班”并编写了教材[7]。从 1986 年开始，每两年举行一次“化工过程的数学模拟与分析”学术会议，1991 年成立过程系统工程学会，化工系统工程在中国得到了不断的发展。

应当指出，化工系统工程还是一门发展中的学科。其所包含的内容乃至名称在不同国家和不同时期都有所差异。例如在前苏联称之为“化工控制论”（химическая кибернетика）美国则更多地使用“过程分析和模拟”（process analysis and simulation），日本为“过程系统工程学”（プロセスシステムエ学），在中国通称“化工系统工程”，目前也有人主张用“过程系统工程”之名。其所包含内容也在发展，例如近些年来，人工智能在化工领域中的应用扩展了化工系统工程的内容。

2. 化工系统分析及模拟

2.1. 概　述

为了对一化工系统进行规划、设计、操作等方面的优化决策，就必须首先通过求解系统的数学模型来了解该系统的输入及输出之间的工况特性，这就是化工系统分析和模拟所要完成的任务。化工系统分析及模拟可定义为：

> “建立已知化工系统的数学模型，通过计算机求解，获得整个系统输入和输出之间的工况特性。”

现以一简单流程的稳态模拟为例加以说明[3]。该流程是由两个混合器、一个反应器及一个分离器组成的有再循环回路的流程（见图 3）。

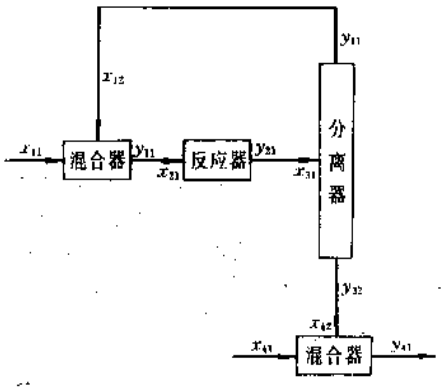


图 3　简单化工流程

首先，建立系统数学模型，它包括单元模块模型及表达系统流程结构的物流连接模型。

▲ 单元模块方程：

$$\left.\begin{aligned} f_1(x_{11},x_{12},y_{11})&=0\\ f_2(x_{21},y_{12},u_2)&=0\\ f_3(x_{31},y_{31},y_{32},u_3)&=0\\ f_4(x_{41},x_{42},y_{41})&=0 \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

式中　x_{ij}——i 单元的 j 股输入物流；

y_{ij}——i 单元的第 j 股输出物流；

u_i——第 i 单元的设备参数。

▲ 物流连接方程：

$$\left.\begin{aligned} x_{12}-y_{31}&=0\\ x_{21}-y_{11}&=0\\ x_{31}-y_{21}&=0\\ x_{41}-y_{32}&=0 \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

每一个单元模块的方程包括了物料衡算、热量衡算、物性方程、速率方程等等，构成了一组非线性代数方程组。它表达了单元输出物流、输入物流及设备参数等之间的关系。

求解该系统模型的策略可采用最常用的序贯模块法(sequential modular approach)。它的求解过程是：

a. 对每一模块方程由给定输入、设备参数求得输出。按流程顺序逐个模块序贯解出。

b. 对有再循环物流的流程，则需先给出再循环物流的估计值，例如 X_{12}，才能逐个进行各模块的计算。此即所谓流程的切割。

c. 最后计算出的再循环物流值应与其估计值一致，否则需进行迭代计算，直至再循环物流的计算值与上次估计值之间的误差达到预定精度要求为止。

综上所述，系统分析及模拟的主要内容就是如何建立系统的数学模型以及求解系统数学模型的策略。

2.2. 系统数学模型

化工系统数学模型包括组成该系统的单元的数学模型及表示系统结构的物流连接模型。

2.2.1. 单元模型

2.2.1.1. 单元模型的构成 表示单元输入、输出及各主要变量之间关系的数学模型是由一系列基于物理和化学规律的数学方程式组成的。这些数学方程式一般包括：

物料衡算方程；

能量衡算方程；

动量衡算方程；

相平衡方程；

化学反应平衡或化学计量式方程；

传质、传热和反应速率方程；

摩尔分率约束方程；

物性计算方程，等等。

方程的内容视所研究问题性质的不同而有所区别。

2.2.1.2. 单元模型自由度分析 在建立单元模型的数学方程时应注意不应有互相矛盾的方程，也不应有不独立的方程。

对于所列出的单元模型，通常变量数目 m 大于方程数目 n，为了使方程有解则必须预先对 $d=m-n$ 个变量赋值。d 即为该模型的自由度。系统的自由度是描述一个系统的状态所需变量的数目与建立这些变量之间关系的独立方程的数目之差。

至于选择哪几个变量作为预先赋值的变量则是根据问题的性质而决定的。例如对于模拟型问题，输入物流的变量和设备参数应作为预先给定的变量。

2.2.1.3. 单元模型的分类 单元模型的形式随所研究问题的不同而有不同的类型。

按模型建立的依据来看，可分为机理模型、半经验半机理模型和经验模型。

机理模型，是指模型的方程是依据过程的物理-化学本质和机理以及化学工程学的基本理论所建立起来的。方程的形式包括其中的参数都有明确的物理意义，但比较复杂。

经验模型，是指模型方程仅由回归实验数据，通过数理统计分析而得到，较简便但缺乏理论依据。

介于二者之间的是半经验半机理模型。通常是通过对过程的机理分析建立出模型的形式，而通过实验数据来回归出模型中的参数。这一类模型在化工系统的单元模型中占绝大部分。

按模型中变量与时间的关系来看，又可分为稳态模型和动态模型。

稳态模型是指过程内各处工作状态的参数不随时间而变化。

动态模型则是指过程各变量随时间而变。

按模型中的变量与空间位置的关系来看，又可分为集总参数模型和分布参数模型。

集总参数模型是指模型参数不随空间位置而变，单元内各处参数是均一的。

分布参数模型是指模型中参数是空间位置的函数。例如反应器内温度、压力沿管长有变化等。

不同类型的模型，其方程的数学形式也不同。稳态集总参数模型在数学上就是一组代数方程式。稳态分布参数模型或动态集总参数模型则是常微分方程式，而动态分布参数模型则是偏微分方程式。

表1给出了单元数学模型与数学表达式的关系。

表1 单元数学模型类型

类型		稳态	动态
集总参数模型		代数方程	常微分方程
分布参数模型	一维	常微分方程	偏微分方程
	多维	偏微分方程	偏微分方程

2.2.2. 系统结构模型

系统结构模型即是表示系统各单元之间物流联接关系的数学表达式。系统结构可用各种图型表示，如流程图、模块图等。但当用计算机来进行化工系统的模拟时，

一般说来，应当采用能被计算机识别的数学表达形式。这种数学表达形式通常是各种类型的矩阵。逻辑矩阵是方式之一，它表明了某单元的某个输出与另外单元的输入的关系。例如图3流程中的逻辑矩阵表达式可写成：

$$\begin{bmatrix} x_{12} \\ x_{21} \\ x_{31} \\ x_{41} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_{11} \\ y_{21} \\ y_{31} \\ y_{32} \end{bmatrix} \tag{3}$$

简写作：$X=CY$

式中　C——逻辑矩阵，其中元素 C_{ij}：

$$C_{ij}=\begin{cases} 1 & \text{第 i 股输入物流与第 j 股输出物流一致；} \\ 0 & \text{第 i 股输入物流与第 j 股输出物流无关。} \end{cases}$$

逻辑矩阵实际上是物流连接方程式(2)的矩阵表达形式。

此外还有过程矩阵（process matrix），它表明每单元的输入及输出流线情况。其输出流线标号前加负号(−)；流线联系矩阵（stream connection matrix），它表明每条流线是从哪一单元输出向哪一单元输入；关联矩阵(occurrence matrix)，它表明某单元与某流线是否有关联，某矩阵元素取值为1表明是输入物流，为−1表明是输出物流，等等。

2.3.　系统模拟求解策略

稳态流程模拟所建立的数学模型，无论是单元设备还是全系统，主要是非线性代数方程组。因此，非线性代数方程组数值解法就是系统模拟计算方法的基础。当进行整个系统的模拟时，则根据对计算过程的安排可有不同的求解策略。主要有以下3类：

(1) 序贯模块法（sequential modular approach）；

(2) 联立方程法（simultaneous equations solving approach）；

(3) 联立模块法（simultaneous modular approach）。

下面分别加以阐述。

2.3.1.　非线性代数方程组数值解法

稳态系统数学模型可写成：

$$f(x)=0 \tag{4}$$

有时也写成显式表达式：

$$x=\phi(x)$$

两种表达式也可以互相转换。求解上述非线性代数方程组数值解法的代表性算法有：

(1) 牛顿-拉夫森法（Newton-Raphson）　它的基本思想是将非线性问题逐次线性化而形成一迭代程序。其迭代公式为：

$$x^{(k+1)}=x^{(k)}-[J^{(k)}]^{-1}f[x^{(k)}] \tag{5}$$

式中　J 为函数 $f(x)$ 的雅各比矩阵。

(2) 布洛伊顿法（Broyden）　是一种典型的拟牛顿法。它克服了牛顿-拉夫森法需对 $f(x)$ 求导，对 J 矩阵求逆等缺点，而用一种递推算法直接计算迭代矩阵。其迭代公式为：

$$x^{(k+1)}=x^{(k)}+H^{(k)}f[x^{(k)}] \tag{6}$$

迭代矩阵的递推公式为：

$$H^{(k+1)}=H^{(k)}-\frac{[\Delta x^{(k)}+H^{(k)}\Delta f^{(k)}][\Delta x^{(k)}]^{T}H^{(k)}}{[\Delta x^{(k)}]^{T}H^{(k)}\Delta f^{(k)}} \tag{7}$$

其它非线性方程组数值解法还有韦格斯坦法、广义割线法、优势特征值法等，其主要区别在于迭代矩阵 $H^{(k)}$ 的计算方法不同。

2.3.2.　序贯模块法

序贯模块法，即逐模块地进行模拟计算的方法。在前面举例中曾作了阐述。当系统包括有再循环回路，特别是含有多个再循环回路时，在求解大型、复杂的化工系统时，需将其分解(decomposition)。分解包括两层意思：一是系统分块，一是再循环回路的切割。

2.3.2.1.　系统分块(partitioning)　分块即是把大系统分成可按一定顺序独立求解的若干子系统。

例某化工系统模块图如图4。可分成如下3个子系统，即：

$$[A,B,C,D]\rightarrow[E]\rightarrow[F,G,H]$$

A,B,C,D 子系统由于有再循环回路的联结，是必须一起求解的。解出之后再求解 E 模块，然后是 F,G,H 子系统。

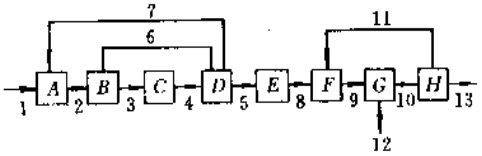


图4　含有多个再循环回路的系统

将化工系统进行分块的方法很多，主要有单元串搜索法[8]、回路搜索法[9]和可及矩阵法[10]等。这些方法的主要思路是利用表示流程结构的有向图或矩阵，从某模块开始沿其输出流线进行搜索，识别出那些输出与输入构成回路的单元组，从而将大系统分成若干能独立求解的子系统。

2.3.2.2.　再循环回路的切割(tearing)　对于有再循环流线的单元组(如图4中的 A,B,C,D)就不能简单地逐模块序贯求解。因为前面模块的输入有从后面模块来的输出流线。为用序贯模块法求解这样的单元组，就必须预先对某些再循环回路中的流线给定初始估计值(如流线3)，才能使计算得以逐模块进行。这种处理方法相当于把再循环回路断开，称之为再循环回路的切割。

切割流线的选择不是唯一的，一般说来应使切割流线数目最少。确定最佳切割流线集的具体方法很多，有回

路矩阵法[11]、信号流图法[12]和非见余流线法[13]。这些方法可以做到每个再循环回路都被切割，而且尽可能只切断一次。

序贯模块法有着明显的优点。首先，它可以利用已有的各类单元模块的程序，按系统的结构，象搭积木一样将其联系在一起，使用方便。另外，模拟过程可以直观地反映出实际物流流动过程，物理意义明确。但对于设计型问题和最优化问题而言，序贯模块法则显出计算效率低的缺点。

所谓设计型问题，就是要满足某种给定输出的设计要求。通常是通过调整设备参数或输入变量来达到设计要求。采用序贯模块法来完成设计型计算问题，则需先给定待调整设备参数的估计值，方能逐个由模块输入计算出输出，然后判断某输出变量是否满足给定的设计要求，若不满足则进行迭代计算，直至达到收敛。为满足设计给定值而调整设备参数的每一次迭代计算都要进行全流程的模拟计算，而全流程的模拟计算又包含着再循环回路切割物流的迭代计算。迭代的嵌套，使计算效率很低。

而对于系统优化问题，要不断调节决策变量，并比较目标函数，使之达到最优。这中间也需进行多次的全流程的模拟计算，效率也很低。因此，又有了联立方程法和联立模块法的发展。

2.3.3. 联立方程法

联立方程法就是把描述系统的所有方程汇集在一起作为一个大的非线性代数方程组来联立求解。求解整个系统的非线性方程组的算法可以用 2.3.1. 节中所提到的非线性方程组数值解法，也可用类似于流程分块和切割的方程组分块和切割算法。方程组的分块即为将方程组分解成若干子方程组，每一子方程组内的各变量需联立求解，各子方程组按一定顺序逐个解出。而对于每个子方程组的求解，可采用切割法，即对某些变量(称之为切割变量)预先赋值，使能逐个解出各方程，再对切割变量进行迭代收敛。

例如方程组

$$\left.\begin{aligned} &f_1(x_1,x_4)=0\\ &f_2(x_2,x_3,x_4,x_5)=0\\ &f_3(x_1,x_2,x_4)=0\\ &f_4(x_1,x_4)=0\\ &f_5(x_1,x_3,x_5)=0 \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

可按一定算法将其分成以下3个子方程组，即 $[f_1, f_4]$，$[f_3]$，$[f_2, f_5]$。先通过 f_1，f_4 解出 x_1，x_4，再解方程 f_3 求得 x_2，最后通过 f_2，f_5 解出 x_3，x_5。方程组的分块若以关联矩阵的表述来看，就是将原关联矩阵通过重新排列化为下三角块矩阵，见图5 (a)、(b)。

对每个子方程组的求解，可用切割法。例如 f_1，f_4 方程组，可以选 x_4 作为切割变量赋以初始估计值，由 f_1 求得 x_1，再由 f_4 求得 x_4 的计算值，通过迭代使 x_4 的估计值与计算值之差在容许范围内达到收敛。

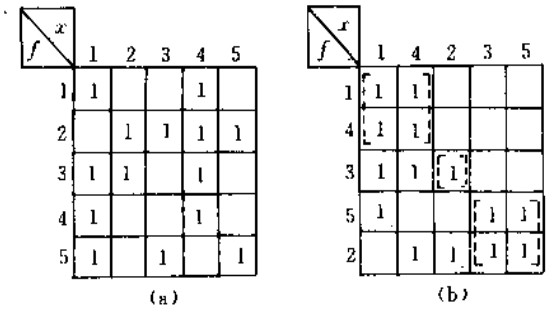


图5 方程组的分块

原则上讲，适用于流程分块的方法也可用来进行方程组的分块，例如单元串搜索法、回路搜索法和可及矩阵法等。对于方程组切割算法有 W. P. Ledet 于 1968 年提出的方法[14]以及 Barkely & R. L. Motard (1972) 法[15]等。

用联立方程法求解系统模型，无论是设计型问题还是模拟型问题，以及有无再循环回路均无大的原则区别。对于设计型问题只不过在巨大的方程组中再多一个设计给定值方程而已。因而计算效率相对较高。但联立方程法也有其明显的缺点。例如产生如此大规模的方程而又保证无冗余，无相关的方程并非易事；合理估计如此众多变量的初始值也很困难；更重要的是计算过程没有物理意义，且占计算机内存较大。

序贯模块法和联立方程法二者的优缺点基本上是互补的，综合上述两种方法的优点，摒弃其缺点，又发展了第三种系统模拟方法，即联立模块法。

2.3.4. 联立模块法

联立模块法的计算过程如图6。首先，给定物流初始值进行流程中各模块的严格模型计算，在这一点上与序贯模块法一致。然后由各模块严格模型计算的结果求得简化模型中的参数，建立各模块的简化线性模型。接着对简化线性模型进行联立求解，同时求出满足再循环物流收敛和设计给定值等各物流变量的解。这一部分又与联立方程法一致，只不过联立的方程只是表达模块输入、输出物流之间的线性关系的方程，因而简单得多。然后再用严格模型解之，迭代计算，直至物流变量值收敛为止。

由此可知，联立模块法可认为是交替进行严格模块计算和联立简化方程计算。在模块水平上进行的是严格计算，而在流程水平上进行的是简化模型计算。所以联立模块法又称之为双层法 (two-tier approach)。

联立模块法保持了联立方程法的优点，即可同时解出再循环物流和设计给定值方程，而不需分别收敛再循

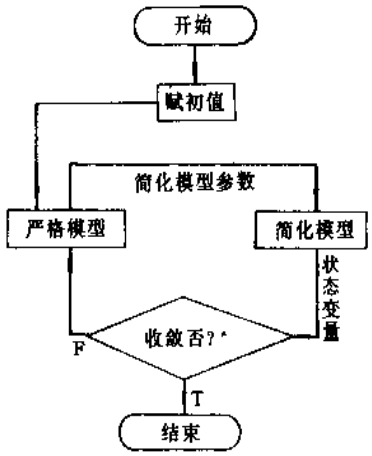


图 6　联立模块法示意图

环物流和设计给定值方程，从而避免了序贯模块法迭代收敛嵌套层次多的缺点。它同时又保留了序贯模块法的优点，即可以利用现有的各单元模块程序，而不需重新建立繁杂的各模块联立方程组。因此，它是一个较有前途的模拟方法。

2.4.　动态过程模拟（仿真）

前面所介绍的主要是化工系统的稳态模拟方法，关于动态模拟，主要用于分析系统的操作性能，掌握流程开停车及外界干扰下动态特性，确定优化控制方案，以及对操作人员进行培训等多个方面。

动态过程模拟主要内容是建立过程系统的动态数学模型，用数值方法对微分方程组进行求解，从而掌握系统的主要状态变量随时间变化的动态特性。动态过程的数学模型一般是以表示状态变量随时间变化的微分方程为核心的方程组。当状态变量为集总参数时，则得到常微分方程组，当状态变量为分布参数时，则数学模型为偏微分方程组。例如在一全混搅拌釜反应器内进行的是一连串反应：

$$\begin{array}{ccccc} A & \xrightarrow{k_1} & B & \xrightarrow{k_2} & C \\ C_A & & C_B & & C_C \end{array} \tag{9}$$

反应为一级反应，反应热引起温度的变化，于是建立反应物浓度 C_A，C_B 及操作温度随时间变化的微分方程组：

$$\left.\begin{aligned} \frac{dC_A}{dt} &= -k_{10}e^{-E_1/RT}\cdot C_A \\ \frac{dC_B}{dt} &= k_{10}e^{-E_1/RT}\cdot C_A - k_{20}e^{-E_2/RT}\cdot C_B \\ \frac{dT}{dt} &= \frac{-\Delta H_1}{\rho C_p}k_{10}e^{-E_1/RT}\cdot C_A - \frac{\Delta H_2}{\rho C_p}k_{20}e^{-E_2/RT}\cdot C_B \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

式中　C_A，C_B —— A，B 组分的莫尔浓度；

k_{10} ——频率因子；

E_1 ——活化能；

R ——通用气体常数；

T ——绝对温度；

ΔH_1 ——反应热；

C_p ——比热；

ρ ——密度。

此式可简化表示成状态变量方程：

$$\frac{dx}{dt} = f(x,p) \tag{11}$$

式中　x ——状态变量 C_A，C_B，T；

p ——参数向量 k_{10}，E_1，ΔH_1，ρ，C_p 等。

求解上式可用尤拉法和龙格-库塔法等，从而可求得 C_A，C_B 及 T 随时间的动态变化特性。

2.5.　化工流程模拟系统

化工流程模拟系统是用来对化工流程进行模拟计算的软件。

2.5.1.　化工流程模拟系统的组成

化工流程模拟系统分专用流程模拟系统和通用流程模拟系统两类。专用模拟系统只适用于特定的工艺流程，针对性强，计算效率较高，结果较准确。而通用流程模拟系统则可根据用户的安排，普遍模拟各种工艺流程，通用性强。通用化工流程模拟系统由以下几部分组成：

(1) 单元模块程序库　它包括精馏、换热、闪蒸、混合、分离、泵、压缩机、反应器……等若干单元。有时一种过程还有繁简程度不同、目的不同的多个模拟程序。

(2) 物性估算系统　它用来提供模拟计算所需的纯物质和混合物的热力学性质和传递性质以及纯组分常数等。它包括物性数据库和物性估算程序两部分。前者存储有各种物质的基本物性常数，如分子量、密度、临界性质、标准沸点、偏心因子等等。后者包括若干计算物性的方程式，例如状态方程，计算热焓、自由能、汽液平衡等的关联式。有的物性系统还有对给定的实验数据进行数据回归、曲线拟合的功能。

(3) 数值计算方法程序库　它包括使迭代计算加速收敛的收敛模块，满足设计给定值的控制模块，优化计算模块以及用于流程自动分块和切割的模块等。

(4) 执行系统　它包括将用户的输入语言翻译成执行指令，调用各相应模块进行模拟计算，以及将计算结果输出打印等功能。

另外，有的模拟系统还包括设备尺寸计算和费用计算模块以及经济评价模块等。还允许用户补充入新的物性数据、物性关联式和新的模块等。应用流程模拟系统，用户只需根据所分析的流程及已知数据按一定规则写出输入程序即可方便地得出计算结果。

2.5.2. 化工流程模拟系统的发展

目前已商品化的化工流程模拟系统主要是应用序贯模块法的稳态流程模拟系统。这类模拟系统始于50年代末期，1958年美国Kellogg公司推出第一个通用流程模拟系统软件FLEXIBLE FLOWSHEET。之后不断发展，经历了几代，比较成熟的模拟系统举例如下：

CHESS，1968年推出，由Texas大学在R. L. Motard主持下开发；

FLOWTRAN，60年代由美国孟山都公司开发，70年代商品化；

PROCESS，70年代由Simulation Science公司开发；

ASPEN PLUS，70年代后期由美国麻省理工学院开发，1981年正式推出；

在我国已商品化的有青岛化工学院于1987年开发的ECSS模拟系统。

除序贯模块法模拟系统外，还有联立方程法模拟系统。较著名的有：

SPEED-UP，由英国帝国学院开发；

ASCEND-Ⅱ，由美国卡内基-梅隆大学开发。此外，ASPEN PLUS正在将联立模块法引入该软件中。

关于化工流程动态过程模拟系统则开发较晚一些。它主要用于对系统动态特性进行计算。动态模拟系统有美国的DYNSYS，DYFLOW等。

关于系统模拟的若干方面还在不断发展。例如，基于数据库的模拟系统；联立方程法和联立模块法模拟系统的商品化；稳态模拟、动态模拟及优化计算合为一体的模拟系统等。

3. 过程综合

3.1. 概 述

过程综合，就是选择各单元设备并确定其联接方式，从而构成一流程结构以满足总的设计要求。如果说系统分析是给定流程结构和系统输入求系统输出，那么过程综合则可认为是给定输入、输出求流程结构，两者既有区别又有联系，均为化工系统工程的重要组成内容。过程综合在过去基本上是靠工程师凭经验完成的，直至60年代末，才有Rudd等人提出一套理论方法，试图将该领域由经验转化为科学[15,16]。

过程综合的内容可视其流程中所含单元设备的类型分为反应路径及反应器序列的综合、分离方法及分离序列的综合、换热网络及能量系统的综合、全流程综合等4类。

就过程综合所涉及的基本问题大约有以下3点[16]：

(1) 表达方法问题 即如何找到一种表达方式，它不但能包括各种可能的替代方案，而且也能自动避免荒谬的方案，同时这种表达方式应便于在计算机上实现。

(2) 评价问题 即如何确定评价准则，以便能较迅速和准确地从各种可能的方案中选出性能最优的方案。有效的评价准则应考虑到计算速度与计算精度之间的折衷。例如，最直接可靠的评价指标可以是生产成本或投资回收期。但这就需在物料衡算的基础上，进行热量衡算、设备尺寸计算、投资及操作成本等的计算，因而计算工作量十分巨大。反之，如果能找到一些判别准数，它只需物料衡算的结果，则计算可大为简化，但准确度相对粗糙一些。所以好的评价方法在于尽量少地要求流程详细深入的计算结果，但又可进行相对准确的比较。

(3) 搜索策略问题 即如何找到一种搜索策略，可以不必列举出所有可能的替代方案而直接找到较优的结果。计算比较的方案愈少，则搜索策略的效率愈高。

关于过程综合的方法大致有以下4类：

(1) 探试法 (heuristic method) 亦译成直观推断法。它是根据由经验总结出的一些探试规则来进行综合的方法。这些规则往往难以严格地证明，但基本上是正确的，可以用来简便快速地得到较优的方案结果。近年来已发展到把经验规则编制成专家系统，从而应用计算机进行探试综合的阶段。

(2) 分解法 是将一个大的、比较复杂的过程综合问题分解成若干较小的、按目前技术易于处理的子系统，对子系统进行优化综合并在大系统一级上对各子系统进行协调，从而得到复杂大系统的最优综合。

(3) 直接优化法 是把所有可能的流程方案组成一个大的虚拟流程，并抽象成数学问题，然后用最优化方法进行搜索，剔除其中不适宜的方案，从而得到最优的流程结构和过程参数。常用的最优化方法有线性规划法、分枝界限法、动态规划法、非线性规划法等。

(4) 调优法 是指对用某些方法已形成的初始流程，采用某种调优策略和规则，通过逐步的修正，使系统性能指标不断改进，从而接近最优方案。

过程综合还经常采用上述方法的组合来进行。例如用探试法得到初始流程，再用调优法逐步修正，从而达到最优方案。

3.2. 过程综合分类

3.2.1. 反应路径及反应器序列综合

由原料生成产品的过程可由许多不同的中间反应步骤来完成。反应路径的综合就是寻找最佳的反应步骤。它包括两方面的内容：一是产生尽可能包括所有反应路径信息的综合树。例如对于开放型反应路径有逻辑中心法和信息中心法等。对闭环型反应路径有几何综合法。二是进行最佳反应路径的筛选。化学家一般是根据热力学准则即反应的吉布斯自由能变化来加以判断，而化学工

程师则根据有效地利用原料、中间产物、废物等，从成本、利润等经济指标的角度来搜索判断最佳的反应路径。

反应器序列的综合则是通过不同反应器类型的选择，例如全混反应器和活塞流反应器，以及反应器的不同联接方式——串联、并联、旁通等来获得最优的反应器系统性能。

从化学工程师的角度来进行反应路径及反应器序列的综合还是一个新开拓的领域，至今未有成熟的发展。

3.2.2. 分离序列的综合

分离序列的综合是一个复杂的组合问题。对于给定分离要求所可能采用的分离方法和分离序列的组成可能有许多方案。例如采用一种分离方法把一个4组分混合物分离成4个纯组分的分离过程需要有3个分离单元构成的分离序列，根据4个组分分离顺序的不同组合可以排出5种分离序列。即：

(*A*/*BCD*, *B*/*CD*, *C*/*D*)；(*A*/*BCD*, *BC*/*D*, *B*/*C*)；(*AB*/*CD*, *A*/*B*, *C*/*D*)；(*ABC*/*D*, *AB*/*C*, *A*/*B*)；(*ABC*/*D*, *A*/*BC*, *B*/*C*)。

当分离方法增加，组分数目增加时，可能的分离序列数目则会急剧增加，如何从可能的分离序列中选择出满足一定性能指标和约束的总费用最小的序列就是分离序列的综合所要解决的问题。

分离序列综合的方法大体有探试法、调优法、数学规划法3类。

探试法是根据若干规则来进行分离序列的综合的。例如：

(1) 尽量采用直接分离法，避免采用需用质量分离剂的方法；

(2) 温度与压力不要过于偏离环境条件，特别要避免真空和低温操作；

(3) 倾向于采用产物组最少的分离序列；

(4) 如有可能，尽量利用物流分流和混合来降低分离负荷；

(5) 优先分离有腐蚀性或毒性的物料；

(6) 难于分离的组分最后分离；

(7) 将组成最大的成分优先分离；

(8) 倾向于一分为二的分离，等等。

由于探试规则很多，应用的顺序对最后的综合结果也有影响。有人提出有序探试法[17]，它是按照分离方法探试规则（*M* 探试，规则1，2属此类）、设计探试规则（*D* 探试，规则3，4属此类）、物料探试规则（*S* 探试，规则5，6属此类）、组成探试规则（*C* 探试，规则7，8属此类）的顺序依次使用。

探试法能很快地搜索到相当好的分离序列，但却不能保证是最优的分离序列。按有序探试规则综合的分离序列更接近于最优序列。为进一步改进探试规则获得的分离序列，则常配之以调优法。

调优法是按一定的调优规则和搜索策略对某一初始分离序列进行逐步改进而搜索最优分离序列的一种方法。其中调优规则包括改变某两个分离器的分离顺序看结果如何，或改变某分离器的分离方式等等。而搜索策略则一般分为深先搜索和广先搜索两大类。

分离序列综合的另一类方法就是数学规划法。它可以获得较严格的最优解，但一般计算工作量过大。常用的数学优化方法有动态规划法和分枝界限法等。

3.2.3. 换热网络及能量系统综合

换热网络是指由换热器、加热器、冷却器组成的，目的在于将一组冷物流由初始温度加热到目标温度，将一组热物流由初始温度冷却到目标温度的系统。换热网络综合就是通过合理确定物流间的匹配关系，使达到上述要求的网络的投资和操作费用最小。

关于换热网络的综合方法尽管有许多，但目前公认较成功的是 Linnhoff 提出的夹点（pinch point）设计方法[18]。夹点是指在冷、热物流组合温焓线上限制其热回收量的传热温差最小点的位置，见图7。夹点理论指出，为获得最少公用工程（水、电、汽）用量的热回收换热网络，物流的匹配应满足以下规则：

夹点上热物流不能与夹点下冷物流匹配；

夹点上是热阱，不应有冷却公用工程；

夹点下是热源，不应有加热公用工程。

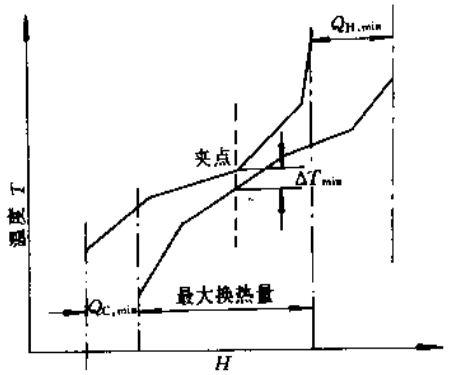


图7　*T*-*H* 图夹点分析

并进而提出夹点上下分别匹配的设计方法。按照夹点设计方法可获得在给定 ΔT_{min} 最小传热温差下，达到最小公用工程用量和最少换热器数目目标的换热网络。近来又发展了包括换热器面积这一目标在内的超级目标（super-target）夹点设计方法。

夹点设计方法基本上是一种热力学分析方法。它有明确的概念和原则，因而便于实际应用。它已在国内外企业中得以广泛应用，并取得了巨大的经济效益。一般说来，按夹点方法设计和改造的换热网络比按传统方法

设计的网络可节约加热公用工程能耗30%左右，改造的投资回收年限只有一年左右。

化工生产过程的能量系统除热回收换热网络外还包括蒸汽、动力等公用工程系统。蒸汽动力系统包括锅炉、透平、废热锅炉、除氧器等设备，它不仅提供生产过程所需的动力和各种级别的蒸汽，而且本身也消耗大量的燃料能源等。蒸汽动力公用工程系统的优化综合问题可归纳为：寻求满足给定蒸汽和动力需求的投资和操作费用最小的系统。优化方法有热力学分析[19]和数学规划法[20]以及两者的结合。通过热力学分析可提出构成蒸汽动力系统的若干原则以最大限度地减少系统的能量损失和㶲损失。例如：透平抽汽或背压蒸汽应用于加热换热网络中夹点以上的物流；应尽量避免采用凝汽式透平以减少热力学第一定律的损失等等。利用热力学规则建立的蒸汽动力系统可能有几种可能的方案。这时可建立超结构流程，在数学模型中引入（0，1）整型变量来表示某设备或某流线的采用与否。可通过数学规划法，例如混合整数线性规划（MILP）以实现流程结构和参数的同时优化。

另外，换热网络综合与分离序列综合的结合构成了具有热集成的分离序列综合。这里主要分析的是由各精馏塔的冷凝器与再沸器互相匹配构成的热集成分离序列。例如图8所示即为塔1的再沸器（作为热阱）与塔2的冷凝器（作为热源）相匹配，这样可减少整个塔系对加热和冷却公用工程的需求。即减少了塔1再沸器的加热负荷，又减少了塔2冷凝器的冷凝负荷。热集成分离序列的综合要同时考虑分离序列和其中的热集成，因而更为复杂。

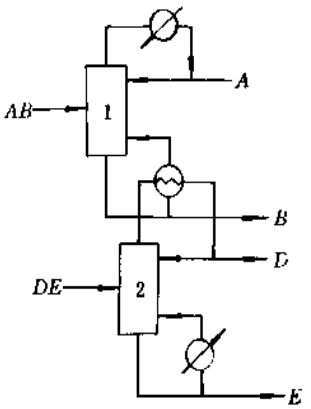


图8 精馏序列中的热量集成

3.2.4. 全流程综合

全流程综合是指寻求将原料转变为产品的整个流程结构。过去全流程的设计主要是靠设计人员的经验，近年来开始提出一些理论方法来进行全流程综合。这些方法有分解法，将全流程分成若干可以求解的子系统，然后通过协调得到总的优化流程，也有用混合整数规划法得到结构和参数的同时优化；还有一类是利用人工智能计算机辅助系统来进行全流程的综合。但这些基本上还是处于探索阶段，尚无十分成熟的方法。

4. 系统优化

系统优化问题可归结为如下步骤：

（1）建立目标函数 一般是以投资和操作费用最小，利润最大或产量最大等经济指标作为目标，建立其与系统决策变量及有关状态变量的函数关系。

（2）确定约束条件 包括等式约束及不等式约束。等式约束条件为描述系统的状态方程，对设计型优化问题还包括设计要求方程和尺寸成本方程。不等式约束条件为对某些变量所加的限制等。

因此，系统优化问题可描述为：对某些决策变量进行选择，在满足系统状态方程、设计给定值等等式约束条件以及各类不等式约束条件下，使所研究的目标函数达到最大或最小。其数学形式为：

$$\begin{aligned} &\min J(u,x) \\ &\text{s.t. } f(u,x,z)=0 \\ &\quad g(u,x)\geqslant 0 \end{aligned} \tag{12}$$

式中 J——目标函数；

f——描述系统特性的状态方程及设计给定值方程等等式约束条件；

g——不等式约束条件；

x——状态变量向量；

u——决策变量向量；

z——过程内部变量向量。

（3）选择优化计算方法。根据优化问题的性质及目标函数和约束方程的类型选择适宜的优化方法求其最优解。

（4）优化结果分析。对计算结果进行分析和判断。并对由于模型和变量的不确定性对优化结果的影响作灵敏度分析。

优化方法的选择包括两大部分，一是最优化的基本方法，有单变量、多变量，有约束、无约束，线性、非线性，离散和连续系统等各类最优化方法。对于一些简单的化工系统优化问题可直接应用这些方法求解。二是具体的应用，主要是对复杂化工系统的优化问题如何应用优化方法求解。其中有利用化工流程模拟系统进行复杂化工系统设计参数和操作参数优化的模拟优化法；统计调优法；以及间歇过程的设计和操作优化。

4.1. 最优化基础

4.1.1. 单变量函数优化方法

单变量函数的优化是最简单的也是最基本的优化方法。求解这类问题有两种方法：直接法，即按照某种搜索原理，把在各搜索点上的目标函数值相互比较，以确定认为存在最小点的区间，例如逐次二分搜索法、菲波纳哥法和黄金分割法等。近似法，是求出若干点上的目标函数值，用某一函数近似地描述它，然后利用解析法求出该近似函数的最小值，并重复这一步骤，直至满足某一精度为止，例如抛物线法和三次多项式法等。

4.1.2. 无约束非线性规划

对于多变量、非线性目标函数的极少值问题，将用到非线性规划法。

对于无约束的非线性规划问题，求目标函数 $F(u)=F(u_1\cdots u_m)$ 的最小值 u^* 的必要条件是：

$$\nabla F(u)=\frac{\partial F}{\partial u}=0 \tag{13}$$

而成为极小值的充分条件是汉森矩阵为正定的，即

$$\nabla^2 F(u)=\frac{\partial^2 F(u)}{\partial u^2} \tag{14}$$

为正定的。但用解析法通过上述必要和充分条件求得最小值只有极少数情况下是可能的，通常采用数值解法，通过迭代使目标函数逐次逼近最小值。

梯度法是基本的非线性规划数值方法。它是沿目标函数的负梯度方向修正，即

$$u^{(k+1)}=u^{(k)}-\alpha_k\nabla^T F\ |u^{(k)}| \tag{15}$$

式中　α_k ——步长；

$\nabla^T F[u^{(k)}]$ ——F 的梯度方向。

从而使目标函数逐次逼近最小值。

梯度法也称最陡下降法，因为 u 点的负梯方向在此点上有目标函数最陡下降的性质，但这种最陡下降只是在 u 点附近，而不是指整个极小化过程。而当收敛接近最小值时，收敛速度就很慢了。为提高迭代收敛速度，在最陡下降法的基础上，还发展了共轭梯度法，它特别适合于目标函数为二次函数的形式，以及变尺度法等。以上均是以函数梯度为基础的优化方法。还有另一类是按一定模式进行搜索的方法，单纯形法就是其中之一。单纯形不需计算梯度，而是对若干点上的目标函数值进行比较，去掉最坏点，并按目标函数值的趋势在最坏点的反方向找到一个新点，从而构成新的单纯形，并使目标函数逐次下降。

4.1.3. 线性规划

对于有约束的优化问题，当目标函数及约束方程均为线性关系时，此类最优化问题称之为线性规划。

线性规划问题的求解可用单纯形法（与前述无约束多变量非线性函数优化的单纯形方法是完全不同的两种方法）。其基本思路是：根据线性规划的标准型问题，从可行域中的一个基本可行解（即一个顶点）开始，判别其是否为最优解，若不是，则进行基本可行解的转移，并使目标函数逐步减小，当目标函数达到最小时的解即为线性规划问题的最优解。关于单纯形法也有一些发展，例如修正单纯形法等。线性规划问题在化工生产中的原料分配，生产计划调度等方面都有不少应用，例如对炼油厂用线性规划进行生产计划的优化就可取得很大的经济效益。

另外，在线性规划问题中，有些变量只取整数，甚至只取(0,1)整数。对这类问题可用分枝界限法或割平面法加以求解。(0,1)变量的引入可用来进行流程结构的优化选择，例如当设备被选择时，此变量为1，否则为0。

4.1.4. 有约束非线性规划

当约束条件和目标函数有非线性函数时，则需用有约束非线性规划法求解。

对于有等式约束条件的多变量非线性函数的最优化问题，可采用消去法，根据等式约束条件，通过消元用改变目标函数的方法将问题转化为无约束最优化问题。拉格朗日乘子法则是将目标函数与等式约束及拉格朗日乘子构成拉格朗日函数，通过求此函数的极值点而获得满足等式约束的最优点。对于不等式约束条件，库恩-塔克定理给出了最优解的条件。

有约束非线性规划问题常用数值法求解，其方法很多，比较有效的方法有复合形法、逐次线性规划法、逐次二次规划法及广义简约梯度法。复合形法是无约束优化单纯形法在有约束问题中的发展。根据 $2n$ 个初始点的目标函数值构成复合形，通过函数值的比较决定下一步的搜索方向。逐次线性规划法（SLP 法）是将非线性问题线性化，利用线性规划求得其最优解，然后通过逐次迭代以达原问题的最优解。逐次二次规划法（SQP 法）是由 Wilson-Han-Powell 提出并完善的，它将目标函数用二次函数近似，将约束条件用线性函数近似，通过逐次求解二次规划问题达到原问题的最优解。广义简约梯度法（GRG 法）对不等式约束引入松弛变量变为等式约束，并利用等式约束及其梯度信息将有约束条件的优化问题转化为无约束问题进行优化。

4.1.5. 多级系统最优化

前述最优化方法是指给定若干数学关系式的最优解，而没有考虑到系统的组成。对于由若干单元组成的多级串联系统的最优化问题，则可根据动态规划和离散最小值原理将其分为一个个单元的最优化问题来求解。

多级串联系统的结构如图9所示。其最优化问题可表示如下。

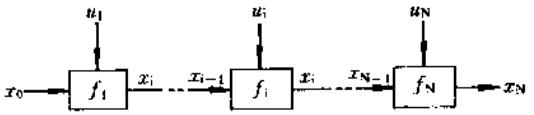


图9 多级串联系统的结构

各级输入、输出关系：

$$\left.\begin{aligned} &x_i=f_i(x_{i-1},u_i)\ i=1,\cdots,N\\ &\text{目标函数：}I=\phi(x_N)+\sum_{i=1}^{N}F_i(x_{i-1},u_i)\end{aligned}\right\}\quad(16)$$

多级最优化问题即为求使 I 为极小的 u_i^*。

通过引入拉格朗日乘子和哈密尔顿函数 H_i：

$H_i=F_i(x_{i-1},u_i)+\lambda_i^{\mathrm{T}}f_i(x_{i-1},u_i)\ i=1,\cdots,N$

将目标函数改写为：

$$L=\phi(x_N)+\sum_{i=1}^{N}(H_i-\lambda_i^{\mathrm{T}}x_i)$$

并进而证实：使目标函数 I 极小的条件与各级哈密尔顿函数 H_i 对 u_i 的驻点是等价的。即使目标函数为极小的条件也是使各级哈密尔顿函数极小的条件，此即为离散最小值原理。该优化条件的求解也是用数值解法。例如可按梯度法不断修正 $u_i^{(k)}$，使之逐步达到最优解。

多级串联系统最优化还可用动态规划法予以求解。动态规划的基本原理是："作为整个过程的最优策略具有这样的性质：即无论过去的状态和决策如何，对前面的决策所形成的状态而言，余下的诸决策必须构成最优策略。"从而把一个N阶决策问题分解成 N 个递推的一阶决策问题。

对较复杂的系统，例如有再循环回路和并联回路等的系统，可用二等级分解法。就是先把一个复杂系统分解为若干规模较小的子系统，第一等级处理各个子系统的局部最优化问题，第二等级为协调中心，它调整某些可调变量，在各子系统之间进行协调，使它们的局部最优解逐次逼近整个系统的最优解，见图10。大系统的分解必须遵循的原则是：对于第 k 个子系统而言，若它与其余的子系统互相联系的各变量分别固定在规定数值上，则第 k 个子系统可单独进行优化处理。

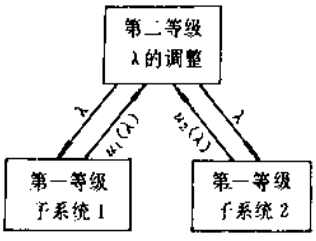


图10 二等级分解法

4.1.6. 连续系统最优化

连续系统是指用常微分方程表示系统状态的集总参数系统，其优化问题是求操作参数随时间变化的动态最优化问题，即最优控制问题。

连续系统的优化问题可表示为：

$$\left.\begin{aligned} &\min J=\phi[x(t_f),t_f]+\int_{t_0}^{t_f}F[x(t),u(t),t]\mathrm{d}t\\ &\text{s.t.}\ \frac{\mathrm{d}x(t)}{\mathrm{d}t}=f[x(t),u(t),t]\\ &\qquad h[x(t),u(t),t]=0\\ &\qquad g[x(t),u(t),t]\geqslant 0\end{aligned}\right\}\quad(17)$$

式中 $x(t)$ ——n 维状态变量向量；

$u(t)$ ——m 维操作变量向量；

t ——时间；

f ——n 维微分状态方程；

h ——等式约束条件；

g ——不等式约束条件；

φ ——目标函数中为 $x(t_f)$ 及 t_f 的非线性已知函数；

F ——$x(t)$ 及 t 的非线性已知函数；

t_0 ——初始时刻；

t_f ——终止时刻。

根据不同的约束条件可推导出满足上式最优解的不同必要条件。例如终端时刻固定且终端无约束的情况，可通过引入拉格朗日乘子和哈密尔顿函数推导出原问题最优解的必要条件是哈密尔顿函数是极小，并由此将最优化问题变成两点边值微分方程组问题的求解。对终端时刻不定，终端有约束的情况也推导出类似的极小值必要条件。上述最优化问题的解一般都是通过数值解法，采用例如梯度法迭代求解。

对于一些动态控制问题，例如反应温度随时间的最佳分布等即可通过连续系统最优化方法加以解决。

4.2. 化工系统模拟优化法

对于复杂化工系统的优化问题，无法直接应用上述基本最优化方法求解。大量的系统状态方程无法用非线性规划法直接求解，复杂的系统结构也使多级系统分解法难以奏效。为此发展了利用化工流程模拟系统进行优化的方法，即模拟优化法。它是用模拟系统来完成流程描述方程的计算，并进而建立只包括决策变量和少数状态变量的约束条件，从而构成一个新的，变量数目少得多的非线性规划问题。

模拟优化法有两类，一类是可行路径法(feasible path)，即对于决策变量的每一次取值，约束条件均必须满足，所以均必须对全流程作一次模拟。另一类是不可行路径法(infeasible path)，即搜索过程不必完全在可行域

内进行。约束条件的满足与最优解的获得是同时达到的。而流程模拟的方法又分为序贯模块法，联立方程法，联立模决法。因此，根据是否为可行路径，采用何种方法进行流程模拟可组成几种流程模拟优化方法，见图 11。

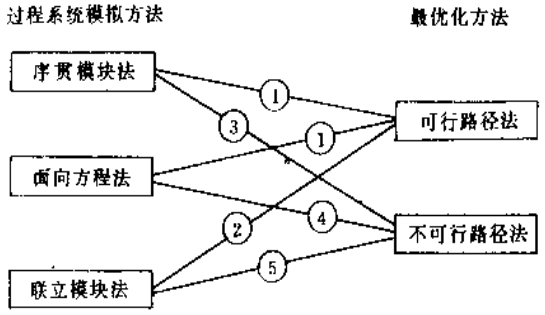


图 11　化工系统模拟优化方法

它们分别称之为：

(1) 可行路径黑箱搜索法；

(2) 可行路径联立模块法；

(3) 不可行路径序贯模块法；

(4) 不可行路径面向方程法；

(5) 不可行路径联立模块法。

由于可行路径法每次参数迭代均需进行全流程的模拟，因而计算工作量很大。进行参数优化所需的时间常为流程模拟一次所需时间的 40～300 倍。目前看来，不可行路径法计算时间少得多，是更有前途的方法。现以可行路径黑箱搜索法和不可行路径联立模块法为例来说明系统模拟优化的过程。可行路径黑箱搜索法是最早提出的模拟优化方法[21]。它是将系统视为黑箱，对于一组给定的决策变量，通过系统模拟，以产生一组输出变量。用此结果去计算目标函数及判别其它约束条件，从而形成一个维数少得多的非线性规划问题，用非线性规划方法修正得到一组新的决策变量，逐步迭代使其逼近最优解。对不可行路径联立模块法[22]，首先用联立模块法通过流程严格模块计算来建立描述流程的简化方程，简化方程可用线性模型，也可为简单非线性模型。然后以简化方程作为描述流程的等式约束，并和其它约束条件一起构成一最优化问题。即式 (12) 中的流程描述方程用简化方程取代。用非线性规划法，例如 Wilson-Han-Powell 法求解上述最优化问题，该法可在目标函数下降的同时使约束条件逐步得到满足。求解最优化问题的迭代过程称之为内层迭代，但由于流程模型是简化方程，对其解是否满足模拟收敛条件还需再进行联立模块法的外层迭代。其求解过程可见以下框图。

不可行路径联立模块法由于用简化方程取代原全部流程描述方程，因而大大减少了最优化问题的规模，而利用不可行路径非线性规划法求解其最优化问题也大大

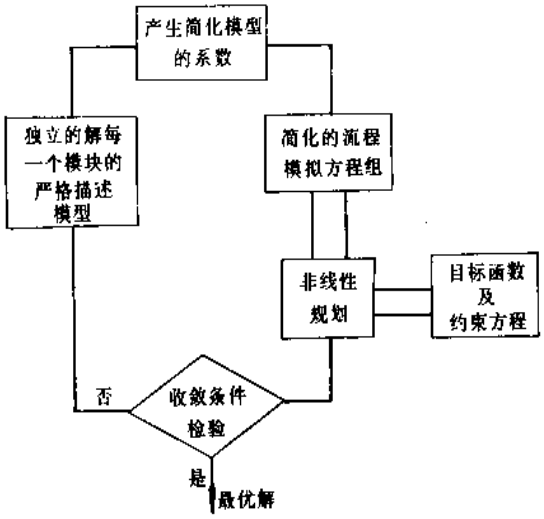


图 12　不可行路径联立模块法示意图

减少了模拟计算的工作量。应用该法优化计算时间仅为全流程模拟计算时间的几倍。

4.3. 统计调优操作

操作优化是化工系统优化的重要内容之一。在实际生产过程中，由于原料、催化剂、能源、价格等条件的变化而使操作条件应随之也发生相应的变化，以达到在最优的条件下进行操作。进行操作优化的方法主要分两类：一类是离线优化，一类是在线优化。在线优化涉及到控制系统，由计算机采集数据进行实时优化计算，基本上是属于过程控制的范畴。对于离线操作优化，即通过建立操作参数与系统响应之间的数学模型，并通过一定的优化方法获得优化的操作参数，并进而改变操作条件的方法。离线操作优化包括两类方法，一是上述模拟优化法，利用化工流程模拟系统进行操作参数的优化计算。一是统计调优法。

最早提出调优操作的是 Box[19] (evolutionary operation)，它是通过试验逐步改变系统的操作条件，而使目标函数逐步改进。后人对此法作了修正，通过建立数理统计模型来进行操作条件的优化，又称之为统计调优法。统计调优法主要包括以下 5 部分：

(1) 确定调优目标　例如产量、能耗、利润等。若有多种目标则经常是通过加权综合为一个单目标。

(2) 调优因素分析　即确定哪些操作参数作为调优变量。一般应选择对生产结果影响较大的关键变量和可以控制的变量作为调优变量，例如：反应温度、压力、原料组成、流量等。

(3) 收集、整理操作数据　这些数据应是稳定的，可靠的，且尽可能地有一定变化范围。

(4) 建立统计模型　这是最关键的一步。统计模型

用来关联生产流程的输入与输出变量之间的关系。统计模型形式经常用代数多项式表示，见式（18）。

$$y_k = \beta_{k0} + \sum_j \beta_{kj}x_j + \sum_{i<j}\beta_{kij}x_ix_j + \sum_j \beta_{kjj}x_j^2 + \cdots \quad (18)$$

也可考虑一些机理因素使模型更易反映实际的关联。用生产数据来回归模型中的参数称为参数估值。它可用一些成熟的回归技术来完成。例如可用多元线性回归技术等。

（5）优化操作条件的确定　基于上述目标函数、统计模型以及某些约束条件，选用适当的优化计算方法进行最优操作条件的计算，并进行改进操作。

上述各步骤有时需反复调整方能达到理想的效果。

4.4. 批处理过程设计和操作优化

批处理过程是指间歇和半连续的生产过程。它包括有生产单一产品的间歇过程，生产多产品的间歇过程以及用于多目的的间歇过程。它特别适合用于精细化工、生物化工、制药工业等小批量、多品种、高产值的生产过程。就目前发展来看，它不仅不会被连续过程所取代，而且在某些生产领域还有发展的趋势。对批处理过程的设计和操作优化的研究也是化工系统工程的一个正在发展中的重要研究领域[24]。

批处理过程的特点是生产周期性进行，且流程中各工段、各设备的周期不尽相同。生产过程中的操作条件处在动态变化过程中。一个生产流程往往具有多种功能，可灵活地生产多种产品，甚至可按不同的市场需求，用不同的方法和不同的设备生产同一品种的产品或更新换代的产品。

针对上述特点，有关批处理过程的设计和操作优化就更为复杂。

对于单一设备内的操作条件优化，可根据动态模型模拟求得最佳操作参数分布及操作周期；对于多个设备组成的工厂则还需考虑各设备的生产周期，进行周期安排的最优配置，并因此影响到设备的序列安排和尺寸设计；对于多目的间歇流程则需进行生产安排和操作时间表的排序，确定各产品的生产过程应在哪些设备中完成，确定产品的批量，各过程的开始和结束时间等。在设计中还包括中间贮罐的设置以及对操作弹性的影响等。这些都是批处理过程优化所需解决的问题。

5. 人工智能及其在化工领域中的应用

前述化工系统工程的研究方法主要是应用数学模拟和优化方法解决化工系统的规划、设计、控制等方面的优化决策问题。这对于传统的利用经验和手工计算进行决策无疑是一大飞跃。但在某些化工系统的优化决策问题中，仍有些问题难以用准确的数学模型表达，例如化工过程的事故诊断、操作分析，化工流程的规划和综合等问题。这类问题的解决往往是专家们根据工作积累的知识进行分析、判断、推理而获得的。因此，人们在探索用计算机完成人类专家工作的可能性。人工智能就是应用计算机来完成只有人类专家才能完成的智能工作。

5.1. 专家系统的组成

目前人工智能用于完成某一领域中的专家工作的主要工具是专家系统。

一个计算机的专家系统是一种知识信息的加工处理系统。一般来讲，它主要是由知识库、数据库、推理机制三部分组成的，加上知识获取系统和输入/输出系统可组成如图13所示的专家系统框图。

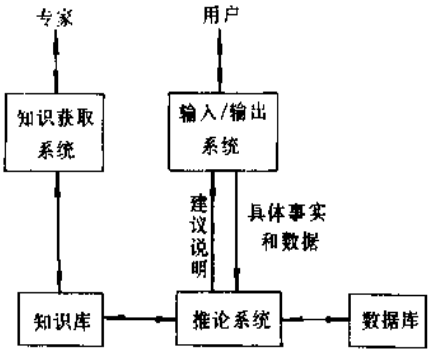


图13　专家系统的组成

专家系统常采用交互式工作方式，通常系统首先向用户提问，一旦获得足够的信息则作出一个判断。在此过程中用户也可向系统提问，系统则调用解释机构回答用户的问题。

知识库是专家系统的重要组成部分，它用于存储专家关于某个领域的知识。知识的表达主要有谓词演算、语义网络、框架结构和产生式规则等。根据不同领域知识的特点，可采用适当的知识表达方式进行描述。例如关于分离序列综合的探试规则就可以作为分离序列综合的知识用IF-THEN形式的产生式规则存放于知识库中。

推理机是用来进行推理的，是如何选择和运用知识库中知识的软件。它可根据用户输入的事实和知识库中所提供的知识进行推理，得到结论后告诉用户。目前常用的推理机制有：目标制导（即反向推理）、数据制导（即正向推理）、混合制导（即双向推理）。

在各种具体的专家系统实践的基础上，人们将具体的知识抽掉，开发出只包括知识表示格式和推理机制的通用专家系统，称之为专家系统工具或专家系统壳体。有了这一工具，只需把具体的知识输入该系统就构成具体针对某一领域的专家系统。

5.2. 化工领域中的专家系统

目前化工领域中的专家系统主要用于过程综合、操

表 2 已公开的化工过程开发专家系统

名 称	开发日期	开 发 者	用 途
HEATEX	1982	Carnegie-Mellon 大学（美）	换热网络综合
PICON	1984	LISP Machine Inc.（美）	过程在线控制
Flüsig-Flüsig Filterapparate	1984	München 大学（德）	设备选型
CONPHYDE	1985	Carnegie-Mellon 大学（美）	汽液平衡估算模型选择
IDEA	1985	Massachusetts 大学（美）	系统结构初步设计
CAPS	1985	Washington 大学（美）	系统结构开发
LHASA	1985	Leeds 大学（英）	反应路径合成
CONSULTANT	1985	Fa. Foxboro（德）	设备选型
REKPET	1986	Dortmund 大学（德）	分离序列综合
DECADE	1987	Carnegie-Mellon 大学（美）	催化剂筛选
MODEX	1987	Carnegie-Mellon 大学（美）	故障诊断
DESIGN-KIT	1987	MIT（美）	过程综合、生产操作分析与规划

作分析和事故诊断等。

用于过程综合的有：换热网络综合专家系统 HEATEX，由 Carnegie-Mellon 大学开发；分离序列综合专家系统 REKPET，由 Dortmund 大学开发；等等。详见表 2。

人工智能专家系统的发展作为化工过程规划、设计、操作、控制的优化决策的重要手段将会在化工系统工程领域中发挥更大的作用。

参考文献

[1] 《中国大百科全书·化工》，244 页，中国大百科全书出版社，北京，1989 年。

[2] Takamatsu, T., "Proceedings of the International Symposium on Process Systems Engineering", p. 3, Japan, 1982.

[3] Westerberg, A. W. et al., "Process Flowsheeting", p. 1, Cambridge University Press, Cambridge, 1979.

[4] Rudd, D. F., Watson, C. C., "Strategy of Process Engineering", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1968.

[5] Himmelblau, D. M., Bischoff, K. B., "Process Analysis and Simulation", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1967.

[6] 矢木荣，西村肇，"化学プロセス工学"，丸善株式会社，1969.

[7] 张能力等，《化工系统工程》，化学工业出版社，北京，1982年。

[8] Sargent, R. W. H., Westerberg, A. W., *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **42**, 190 (1964).

[9] Steward, D. N., *SIAM J. Number. Anal.*, **2**, 345 (1965).

[10] Himmelblau, D. M., *Chem. Eng. Sci.*, **21**, 425 (1966).

[11] Lee, W., Rudd, D. F., *AIChE J.*, **12**, 1184 (1966).

[12] Barkley, R. W., Motard, R. L., *Chem. Eng. J.*, **3**, 265 (1972).

[13] Upadhye, R. S., Grens, E. A., *AIChE J.*, **18**, 533 (1972).

[14] Ledet, W. R., Himmelblau, D. M., *Adv. Chem. Eng.*, **8**, 186 (1970).

[15] Rudd, D. F. et al., "Process Synthesis", Prentice Hall Co., 1973.

[16] Nishida, N., Stephanopoulos, G., Westerberg, A. W., *AIChE J.*, **27**, 321 (1981).

[17] Nadgir, V. M., Liu, Y. A., *AIChE J.*, **29**, 926 (1983).

[18] Linnhoff, B., Hindmatsh, E., *Chem. Eng. Sci.*, **38**, 745 (1983).

[19] Townsend, D. W., Linnhoff, B., *AIChE J.*, **29** (5), 742 (1983).

[20] Papoulias, S. A., Grossman, I. E., *Comp. and Chem. Eng.*, **7** (6), 695 (1983).

[21] Friedman, P., Pinder, K. L., *I. E. C. Proc. Des. Dev.*, **11**, 512 (1972).

[22] Jirapongphan, S. et al., "80th AIChE Meeting", Chicago, 1980.

[23] Box, G. E. P. et al., "Evolutionary Operation", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1969.

[24] Joglekar, G. S., Reklaitis, G. V., *Comp. and Chem. Eng.*, **8** (6), 315 (1984).

基本参考文献

1. 彭秉璞编著，《化工系统分析与模拟》，化学工业出版社，北京，1990年。
2. 杨友麒编著，《实用化工系统工程》，化学工业出版社，北京，1989年。
3. 杨冀宏、麻德贤编著，《过程系统工程导论》，烃加工出版社，北京，1989年。
4. 高松武一郎等编，张能力、沈静珠译，《化工过程系统工程》，化学工业出版社，北京，1981年。
5. Mah, R. S. H., Seider, W. D., "Foundations of Computer-Aided Chemical Process Design", Engineering Foundation, New York, 1981.
6. Motard, R. L. et al., *AIChE J.*, **21** (3), 417 (1975).
7. Perkins, J. D., "Paper Presented at FOCAPD 83'", Snowmass, USA, 1983.

8. Biegler, L. T., "Paper Presented at FOCAPD 83'", Snowmass, USA, 1983.
9. Sargent, R. W. H., *C. C. E.*, **3**, 17 (1979).
10. Biegler, L. T., Hughes, R. R., *Chem. Eng. Prog.*, 77 (4), 76 (1981).
11. Li Yourun, Motard, R. L., *J. of Chem. Ind. Eng.* (China), 5(1), 25(1990).
12. Nishida, N. et al., *AIChE J.*, **23**, 77 (1977).
13. Cerda, J. et al., *Chem. Eng. Sci.*, **38**, 373 (1983).
14. King, C. J., "Separation Processes", McGraw-Hill Book Co., New York, 1971.
15. Seader, J. D., Westerberg, A. W., *AIChE J.*, **23**, 951 (1977).
16. Evans, L. B., Seider, W. D., *Chem. Eng. Prog.*, **72**(6), 80(1976).
17. Edgar, T. F., Himmelblau, D. M., "Optimization of Chemical Process", McGraw-Hill Book Company, New York, 1988.

huagong yuanli

化工原理 Principle of Chemical Engineering

见单元操作；化学工程。

huagong zidonghua

化工自动化 Process Automation

见过程检测和控制。

huaxuedu

化学镀　Chemical Plating

黄子勋　北京航空航天大学

1. **概述**…… 265
2. **镀覆原理**…… 266
2.1. 反应过程…… 266
2.2. 影响因素…… 267
3. **镀液的组成和特性**…… 267
3.1. 磷还原型…… 267
3.2. 硼还原型…… 268
3.3. 其它还原剂…… 269
4. **镀层特性**…… 270
4.1. 理化特性…… 270
4.2. 功能特性…… 271
5. **镀层应用**…… 271
5.1. 防护及装饰镀层…… 271
5.2. 耐磨及功能镀层…… 272
6. **镀覆工艺**…… 272
6.1. 金属材料的化学镀…… 272
6.2. 非金属材料（非导体）的化学镀…… 273
7. **化学镀合金**…… 276
8. **化学复合镀及其它**…… 277
9. **设备**…… 277
9.1. 镀槽…… 277
9.2. 吊挂及装载量…… 277
9.3. 镀液寿命及再生…… 277
9.4. 辅助设备及自动控制…… 277
10. **生产安全及环保**…… 278
参考文献…… 278
基本参考文献…… 280

1. 概　述

化学镀亦称无电镀（electroless plating）。化学镀是利用溶液内的化学还原剂来代替外电源供应电子，使溶液内的金属离子还原而沉积在被镀的材料表面上。因为这种镀覆过程并不需要外加电流来进行电解，所以称为无电镀，以示其有别于利用直流电源进行电沉积的电镀。同时，也因为这种过程是通过化学还原剂来还原金属离子，所以称为化学镀。在国外，通常两种名称都用。但更多的称为无电镀；而在中国，则常称为化学镀。

化学镀只应当严格定义为一种用以沉积金属的、可控制的、自催化的化学还原过程，这种过程在加有金属盐和化学还原剂的溶液内与金属相接触的界面上发生。于是所谓化学镀或称无电镀就不应包括鍍金、置换镀、接触镀、热裂解镀、化学或物理气相沉积、真空蒸发镀膜和溅射、机械镀，甚至溶液内无控制的沉淀出金属粉末等过程，虽然这些过程也有金属沉积而无外电流电解参与。

化学镀的历史和电镀一样悠久[1,2]。Von Liebig 在1835年便报道了醛类还原银盐的反应，“银镜反应”的发展和利用至今持续了一个多世纪。镍的还原虽由 A. Wurtz 在1844年发现，然而，这类过程的广泛应用却是第二次世界大战后由 A. Brenner 和 G. Riddell 重新发现次磷酸盐能从溶液中镀出优良的镍镀层从而发表第一个化学镀镍的专利后才开始[2~6]。从50年代到60年代，首先在化学镀镍，随后又在其它金属的化学镀方面，开展了大量研究工作，并逐渐扩大了其生产应用。

化学镀的突出优点首先是沉积出来的镀层厚度非常均匀，即使零件形状十分复杂也仍然一样。因此就不需要像电镀那样配备复杂的挂具、象形的阳极或采取屏蔽措施，从而使操作大大简化。其次，能镀的厚度很大而且不影响其均匀度。例如，用作导电或光反射的薄镀层厚度<0.1μm，而用于抗磨损、修复超差零件时，镀层厚度可≥1mm。此外，因为不用配备直流电源，以及易于使非导体表面金属化，也使化学镀倍受青睐。

第二次世界大战以后化学镀的发展，直接受到3个

方面的推动：(a)发现化学镀的一些镀层，其中首先是镍磷合金镀层，具有独特的性能，能与常规的电镀镍层相匹敌；(b)电子工业的发展，特别是印制电路生产的需要；(c)塑料开始大规模地进入人们的日常生活，促使任何一种能将不导电的塑料表面处理成像金属一样外观和特性的工艺具有很大的潜在市场。

半个世纪以来，化学镀已经从开始时的实验室研究发展成为亿万元的产业。在世界范围内，整个80年代里化学镀均以12～15%的年产值增长率在发展。化学镀不仅早已成为电子工业发展中必不可少的工艺手段，而且在机械、国防、石油化工、能源、日用品、食品以及医疗器械等工业中也获得了广泛应用。同时，由于镀金属用的溶液操作温度过高，达90～100℃，不能适应大部分塑料制件，又发展了用于塑料金属化的室温镀液。1966年提出的这种镀液比较稳定，具备很强的抗自发分解的能力[6]。

化学镀铜的发展，和镀镍几乎在同一时期，也经历了类似的发展过程[7]。以前的印制电路板须用机械法铆孔来连接板上两面贴附的铜箔使之互相通电。化学镀铜工艺的出现，首先取代了繁琐的机械操作，随后还发展出加层法和半加层法，可以成功地直接在塑料板上镀出线路来，而不用预压铜箔后再腐蚀，并且镀成的线路质量很好。此外，通孔的化学镀孔还能加工机械法所达不到的小孔径。

目前，化学镀技术已能镀出许多单金属、合金和化合物镀层，也能镀出弥散型的复合镀层，并且在导电和不导电的材料表面都可直接沉积[3,8～14]。原则上说，凡是电沉积能镀出的金属，都能用化学镀的方法沉积出来。近年来，由于对化学镀镍层非晶态结构的发现和研究，也引起了材料科学理论研究方面的兴趣[15,16]。1982年3月，美国电镀学会召开了第一届化学镀学术会议，其后又陆续举行，以便从理论和实践方面对化学镀进一步进行探讨[14]。

然而，化学镀一般要求用较纯的化学品才能保证被镀表面上的自催化特性不致被痕量杂质所毒害。溶液内落入的有害杂质、存在的胶态和细粒悬浮物也会引起镀液自发分解而报废。此外，还原剂也比直接用电力贵得多，这些因素目前还在一定程度上影响了化学镀的更广泛应用。

中国自50年代开始即有化学镀镍投产，到70年代，一些大企业的电镀车间已有许多采用化学镀工艺。改革开放以后，由于电子工业的迅猛发展，以及其它工业的需要，化学镀的生产和研究发展工作有了大幅度的增长。据1991年粗略统计，除了通常在电镀车间内兼设化学镀工艺之外，专业的工厂在全国已有200余家，并已计划在1992年召开全国性的化学镀专业学术会议进行交流和探讨。

2. 镀覆原理

2.1. 反应过程

目前化学镀生产上应用最多的是镍和铜的沉积。其它金属，如钴、铁、金、银、铂、钯等和一些合金也有不同程度的工业应用。许多能够电沉积出来的金属或合金，虽然已证明能够进行化学镀，但大多停留在实验室阶段。所用的化学还原剂通常以次磷酸盐为主。甲醛用于镀铜。硼氢化物、胺基硼烷和它们的某些衍生物，以及肼等，近年来用量日渐增加。有关化学镀反应过程细致的理论研究，已有一些详细的论文发表[7,9,17～25]。

在化学镀过程中，化学还原剂在溶液中提供电子使金属离子转化为单质形式，其反应的通式为：

$$Me^{2+}+2e\ (\text{由还原剂提供}) \xrightarrow{\text{表面催化}} Me^0$$

这种还原作用仅发生在催化性的表面上。显然，表面上一旦开始沉积，则沉积出来的金属必须自身能够成为催化剂，以便这个沉积过程能够继续下去。因此化学镀的总体过程类同于电镀，但实际发生的机制不同。金属离子还原时所需的电子不是来源于外电路的供给，而是来自原已存在于溶液内的还原剂。从这个意义上说，镀液在热力学上是不稳定的。并存的金属离子与还原剂使化学还原过程随时可能发生，记住这点对于工艺监控是很重要的。

化学镀的实际还原过程与所采用的还原剂有关。最常用的还原剂为次磷酸盐，例如化学镀镍，其总反应可以表示为下列的离子反应式。结果导致镍的析出和氢的释放。

$$2H_2PO_2^- + 2H_2O + Ni^{2+} \longrightarrow Ni^0 + H_2\uparrow + 4H^+ + 2HPO_3^{2-}$$

从上述反应计算，2mol的次磷酸盐能镀出1mol的镍。但从实际的生产槽液中，由于副反应和氢析出，真正能镀出的镍约仅为0.7mol左右。

反应中伴随着磷的还原，所以沉积出来的镀层不是纯镍，而含有3～15%的磷。导致形成磷化物的反应还不完全清楚，但由于镍、总磷或氢形成的活化能对于每种产物都在58.6±2kJ/mol（14000±500cal/mol），表明存在一种共同的中间反应。若改变还原剂或适当选择添加剂，也能得到低磷或近于纯镍的镀层。

例如换用硼氢化物作还原剂时，沉积反应可表示为：

$$2Ni^{2+} + NaBH_4 + 2H_2O \longrightarrow 2Ni^0 + 2H_2\uparrow + 4H^+ + NaBO_2$$

此时镀层内不含磷而含硼。如用二甲胺基硼烷，则反应为：

$$3Ni^{2+} + (CH_3)_2NHBH_3 + 6H_2O \longrightarrow 3Ni^0 + 3H_2\uparrow + 2(CH_3)_2NH + 2H_3BO_3 + 6H^+$$

化学镀铜所用还原剂一般为甲醛，其反应为：

$$Cu^{2+} + 2HCHO + 4OH^- \longrightarrow Cu^0 + H_2\uparrow + 2H_2O + 2HCOO^-$$

界面上发生氧化还原反应的趋势，可以由电位表现出来。实际反应时的电位与反应条件有关。例如，次磷酸盐在酸性溶液内更易反应，而甲醛及肼则更宜于碱性溶液。一般反应时须有正电位，电位太低或负则反应难于发生。反之，正值太高，镀液的反应将无法控制而自发分解。因此，反应过程的热力学也可以用电位-pH 图来讨论。

2.2. 影响因素

理想的化学镀液应当只在被镀零件上镀上镀层，而不会在设备和挂具上沉积，也不会以细金属粉的形式析出沉淀而分解。目前的室温下反应的化学镀镍液和化学镀铜液如小心控制，可以大致达到这个水平。高温下操作则比较困难。化学镀比同样厚度的电镀成本高，不须镀处的沉积不仅浪费，而且如不清除时会促使槽液自发分解而报废。

化学镀液的主要组成是金属盐、还原剂、pH 缓冲剂、络合剂以及一种或多种用以调节镀速、镀层性能和改善镀液特性和寿命的添加剂等。其中主要消耗的是金属盐和还原剂，工艺过程中要定时或不断添加，而其余组分仅因被镀件带出而损耗，据此补充即可。

影响化学镀的主要工艺参数有：金属离子和还原剂浓度、溶液的 pH 值、缓冲剂、络合剂与添加剂等的品种与含量以及温度等。

(1) 金属盐　金属盐是镀液中的主盐。在镀液内一般须保持一个最低含量，若低于此值则沉积速度过慢。增加浓度虽可加快沉积，但有一定限度。过浓的金属盐不仅浪费，而且有害。

(2) 还原剂　适当地提高还原剂浓度，有助于提高沉积速度。但过高的还原速度反而易导致槽液的自发分解而报废，而且镀层的沉积速度也会受影响，并不能随之而增大。

(3) pH 值　pH 值往往直接影响反应过程，同时也影响镀液的稳定，因此镀液一般要加缓冲剂。通常采用的缓冲剂为有机酸盐，控制镀液的 pH 值变化不超过 ±0.5，这对于正常的工艺操作十分重要。

(4) 络合剂　络合剂用来减缓镀液中副产物的沉淀，有助于防止溶液的自发分解，也避免镀层内出现沉淀夹杂。有机酸盐常用作络合剂。

(5) 增速剂　某些阴离子的加入会显著增大沉积速度。例如乳酸盐、醋酸盐、羟基乙酸盐等能加快化学镀镍过程。

(6) 稳定剂　为了防止镀液的自发分解，延长镀液的工作寿命，加入微量的催化毒剂往往是有效的。对化学镀镍而言，常添加重金属的阳离子，有机或无机的硫代化合物等以稳定镀液。

(7) 光亮剂　化学镀液中往往也象电镀液一样加入光亮剂，用以增加镀层的光亮度，如硫脲、金属镉、硒和铅的离子等。

(8) 温度　温度是影响化学镀速度的最重要因素之一。和一般化学反应类似，沉积速度几乎是随着操作温度成指数地增大。为了加快沉积速度，一般总是尽量采用较高的操作温度。但镀液的工作温度往往要受工艺要求、应用场合、槽液特性等的限制。例如，塑料制件的化学镀，一般不能采用过高的操作温度，以免损坏制件本身。用室温或低温镀液来镀塑料制品比较普遍。

(9) 搅拌　搅拌镀液常能使沉积速度提高，并且减少镀层的气泡。但过分剧烈的搅拌通常有害，不仅会影响正常的沉积过程，而且容易搅起槽底沉淀的污物和杂质。因此，比较常见的做法是仅进行比较轻微的搅拌，或者挪动镀件，并且要与槽液的连续过滤同时进行。

3. 镀液的组成和特性

3.1. 磷还原型

化学镀镍是目前生产上应用最多的化学镀工艺。在化学镀镍中，主要采用次磷酸盐作为还原剂。最早的大规模化学镀镍生产工艺是通用美国运输公司推出的 Kanigen 无电解镀镍工艺[26]。据美国 1977 年的统计，由于次磷酸盐的生产几乎全是用于化学镀，按此推算，化学镀镍的产量已达到年消耗金属镍 900t 的水平。其中 85% 用于镀金属制品而 15% 用于非金属材料的化学镀。由于非金属材料金属化时，所需镀的化学镀层很薄，镀覆的实际面积即制品量当为金属制品的 10 倍以上。由此可见次磷酸盐化学镀镍的生产规模。到了 1980 年，仅仅三年的时间，美国用于金属品化学镀镍的原材料年销售总额已猛增至 2000 万美元以上。而至 90 年代初，年销售总值已经上亿美元。

磷还原型镀液一般分为酸性和碱性两类，目前已有许多种配方可供选择，以便适应各种不同用途。市场上也有现成的可用于具体或特殊用途的商品型专用镀液出售[27]。

化学镀镍溶液的典型配方列于表 1。

表 1 中的配方 1、2 及 3 主要用于金属制件的化学镀镍。溶液的工作温度较高，一般控制在 90℃以上，不宜于镀塑料等不耐温的制件。配方改用 4 时，可以在略低的温度下操作，有时称之为中温镀液。配方 5 则为室温操作的镀液，适合于塑料表面的金属化。

表1 化学镀镍液典型配方
（次磷酸盐还原型）

组　分	1	2	3	4	5
氯化镍，g/L	30	30	21		
硫酸镍，g/L				25	30
次磷酸钠，g/L	10	10	24	25	30
柠檬酸钠，g/L	100				
乙醇酸钠，g/L		50	12		
焦磷酸钠，g/L				50	60
氯化铵，g/L	50				
三乙醇胺，ml/L					100
氢氧化铵，ml/L				调pH	
pH值	8.5～10	4～6	5～7	10～11	9.5～10.5
温度，℃	90～95	88～99	97～98	68～72	30～55
镀速，μm/h	10	12.5	40	15	3
参考文献	[5]	[5]	[28]	[29]	[30]

钴与镍性质类似，因而表1中的镀液配方也可以用来镀钴，只要将镍盐换成钴盐便可。其沉积原理相同，但沉积速度常比镍低，而且槽液的自行分解趋势也较小。溶液的pH值宜用氢氧化铵调节。最早的专利配方[31]如下：

氯化钴，g/L	30
次磷酸钠，g/L	20
柠檬酸钠，g/L	30
氯化铵，g/L	50
pH值	9.5
温度，℃	92
沉积速度，μm/h	15

增加柠檬酸钠至80～85g/L可以改善镀层的物理特性，但镀速降低一半。

钴镀层常被用来作为磁性材料，因而更多的要求其物理特性而不是抗腐蚀性能。为此，也常采用镍钴合金化学镀层，实际上只要往上述镀液中加入镍盐便可。

原则上，化学镀镍或钴的溶液可以用来镀取合金镀层。例如往上述镀钴溶液中添加10g/L二水合钨酸钠便可得到含约9%钨的钴钨镀层；添加0.8g/L高铼酸钾，便可得到含30%铼的钴铼镀层。用类似的方法也能得到含40%铁的钴铁镀层，具体含铁量可以用溶液配方调节，因而提供了具有优良而且宽广的磁特性的镀层，在电子产品的生产中获得广泛应用。

其它金属，如金、银、锡、钯等也能用次磷酸盐镀液镀出。应用较多的钯镀液典型配方如下[32]；这种镀液同样也可以用来镀含钯的镍或钴合金：

氯化钯，g/L	2
盐酸（38%），ml/L	4
氢氧化铵（28%NH_3），ml/L	160
氯化铵，g/L	27
次磷酸钠，g/L	10

溶液的操作温度为55℃，其中的盐酸用来帮助钯盐的溶解。这种钯镀层也可以用来使塑料金属化。作为导电接触，钯镀层具有很优越的性能。

次磷酸盐还原剂目前比较易得，而且价格也比其它还原剂低，所以应用最多。除了次磷酸钠以外，其它类似的金属次磷酸盐，例如钙盐，也能应用。如果不希望镀层中含磷，或者希望能在常温下获得较快的镀速和其它镀层特性，硼还原剂常被采用。

3.2. 硼还原型

含硼的还原剂用于化学镀液，最大的优点是可以在室温下操作。并且镀层具有突出的高硬度，此时镀层含硼而不含磷。

常用的硼还原剂有硼氢化物和胺基硼烷两类。典型的镀液配方列如表2和表3所示。

表2 化学镀镍液典型配方
（硼氢化钠还原型）

组　分	1	2	3	4
氯化镍，g/L	20	30	24	36
硼氢化钠，g/L	0.67	0.6	0.4	2.2
氢氧化钠，g/L	40	40		
氢氧化铵（28%NH_3），ml/L			120	132
乙二胺，g/L	44	50		
硝酸铊，g/L		0.07		
温度，℃	97	90	60	40
镀速，μm/h	8.8	12.5	1.3	0.7
参考文献	[33]	[34]	[33]	[35]

硼氢化物易于水解，仅在强碱溶液中能保持稳定，因而镀液的pH值须经常保持在11以上。为了减缓槽液的自发分解趋势及粉末沉积物的生成。常添加稳定剂。有机的硫化合物如乙炔化二硫代水杨酸及甲醇、乙醇等常用于此目的。

二甲胺基硼烷（DMAB）也象硼氢化物一样会水解，但水解仅在强酸性时发生，所以槽液为中性或弱酸、弱碱时仍能应用，其pH≥5，或至少也要达到4以上。操作温度一般不超过75℃，过高的槽液温度也易发生水解。

和磷还原型一样，当镍换成钴时也能沉积出钴。例如下列配方是一种典型的酸性化学镀钴槽液。即使室温下

表3　化学镀镍液典型配方
（二甲胺基硼烷还原型）

组　　分	1	2	3	4
氯化镍，g/L	170		24	
硫酸镍，g/L		25		30
二甲胺基硼烷，g/L	37	1.5	10	3.5
硼酸，g/L	25			
乙酸钠，g/L			22	
甘氨酸，g/L				18
焦磷酸钠，g/L		50		
苹果酸，g/L				27
氢氧化铵(28%NH_3)，ml/L		45		
十二烷基硫酸钠，g/L			0.1	
中和用碱	NaOH	NaOH	NaOH	NH_4OH
pH 值	4.25	10.7	5.5	7.0
温度，℃	18	25	60	71
镀速，μm/h	2.3	2.5	14	14
参考文献	[36]	[23]	[37]	[38a]

二甲胺基硼烷也能沉积出钴：

硫酸钴，g/L	25
二甲胺基硼烷，g/L	4
琥珀酸钠，g/L	25
硫酸钠，g/L	15
pH 值	5.0
温度，℃	70
沉积速度，μm/h	13

用二甲胺基硼烷也能镀铜和贵金属，镀铜时配方为：

硫酸铜，g/L	2
二甲胺基硼烷，g/L	4
EDTA	6
氢氧化铵（28%NH_3），ml/L	50
温度，℃	60
沉积速度，μm/h	2.3

镀银时用下列配方：

银氰化钠，g/L	1.83
氰化钠，g/L	1.0
氢氧化钠，g/L	0.75
二甲胺基硼烷，g/L	2.0
硫脲，mg/L	0.25
温度，℃	65
沉积速度，μm/h	6

上述银氰化钠相当于氰化银 1.34g/L 和氰化钠 0.49g/L 反应。为了提高结合力，往往先用减少银量的溶液先行打底。

镀金时典型的溶液是硼氢化钾型的，有时也采用二甲胺基硼烷。例如：

金氰化钾，g/L	5.8
氰化钾，g/L	13.0
氢氧化钾，g/L	11.2
硼氢化钾，g/L	21.6
温度，℃	75
沉积速度，μm/h	0.7

如增加搅拌，镀速可以达到 3.5μm/h。

3.3.　其它还原剂

用肼作还原剂从碱性溶液中沉积镍，可以得到较纯的镀层。此时镍的纯度可达 97～99.2%，其余为百分之零点几的氧和氮，以及其它微量元素。镀层的硬度和防护性能不如前述镀液镀出的好，但磁性能优良。

乙酸镍，g/L	60
甘醇酸，g/L	60
EDTA Na_4，g/L	25
肼，ml/L	100
温度，℃	90
pH 值	11.0
沉积速度，μm/h	12

化学镀铜一般用甲醛作还原剂。氢氧化钠调 pH 值达到 11 以上可以增强甲醛的还原能力，并通入空气以防自发分解。有时还原剂也用肼，因为肼不仅能镀镍，对铜、钴、钯、金、银等也能应用[38b]。

典型的化学镀铜溶液列于表 4。实际上，甲醛也能用来沉积其它金属，如镉等以及贵金属。

表4　化学镀铜液典型配方
（甲醛还原型）

组　　分	1	2	3	4	5
硫酸铜，g/L	3.6	5	30	10	29
酒石酸钾钠，g/L	25	25	99		142
氢氧化钠，g/L	3.8	7	50	10	42
碳酸钠，g/L			32		25
Versene-T(EDTA+三乙醇胺)，g/L					17
甲醛(37%)，g/L	10	10	29	20.3	167
温度，℃	22	20	25	63	25
镀速，μm/h	0.5	0.75	2.5	6.3	20
参考文献	[39]	[40]	[41]	[42]	[43]

配方 1 是稀溶液，经连续过滤和调整，可以无限期

地保持稳定使用。加浓的槽液2也能连续使用，但镀液中镀件不要多于250cm²/L，以免过早分解。槽液3镀速较高，如添加EDTA和三乙醇胺的混合物（配方5），则可将镀速提高到20μm/h。

用较高的操作温度，如配方4，也有利于提高沉积速度。而且这种配方有利于镀出相当厚而有延展性的化学镀铜层。

4. 镀层特性

4.1. 理化特性

化学镀层的特性与所用还原剂的类型关系密切，因为镀层内往往夹带有从还原剂中来的磷或硼，实际上是合金而不是单金属镀层。磷和硼等的含量直接影响镀层的特性。而此含量与工艺参数有关。次磷酸盐还原的镍层含磷约1～15%（重量），视溶液成分和沉积条件而定。硼化物还原的镍含硼则为0.2～8%（重量），而用肼或甲醛还原时镀层相对较纯。

（1）理化常数　所镀出的含磷8～10%的化学镀镍层具有如下的常数[44]：

相对密度	7.9
熔点，℃	890
延伸率，%	3～6
电阻率，μΩ·cm	60～75
热传导率，J/(cm·s·K)	0.05
热膨胀系数，cm/(cm·K)	13×10^{-6}
反射系数，%	约50

然而，相对密度值实际上与其磷含量成反比。高磷含量时为7.75而低磷含量时为8.5。如不是含磷而是含硼，则为8.25。电阻率也可能在50～90μΩ·cm内变化，热传导率则可能从0.042～0.054J/(cm·s·K)[0.010～0.013cal/(cm·s·K)]。选择不同的镀液配方可以提高电导率，镀层经过热处理有可能使电导率提高3～4倍。

（2）镀层结构　以次磷酸盐还原沉积出来的镍层结构一般为非晶态而且均匀。其结构的连续性与磷含量有关。含有约7%重量的磷的镀层由等体积的Ni_3P和纯镍组成，磷低于7%时形成Ni_3P，分散在镍基体里的结构，呈现柱状织构的无定形状态，并带有微裂纹；含磷量超过7%时则相反，磷多（含量>10%）和杂质少（<0.05%）时成为连续固溶体。因此，化学镀镍层的种种性能在含磷7%左右处出现突变。

镀层经过热处理能在很大程度上改变其结构。例如，250℃的热处理促使Ni_3P相形成，而当热处理温度超过320℃时，镀层便从非晶态转变为晶态，只有当磷的含量较高时才能在一定程度上保持原有的无定形结构。

含硼的镀层结构也属无定形，而经400℃的热处理后结晶化。

（3）镀层强度　化学镀镍层的抗张强度很高，达700MPa以上，但延展性较差。延伸率一般不超过6%，热处理后更低。常见的为1.5%左右，其弹性模量也接近于钢。

含磷与含硼的化学镍层强度差别很大，含硼镀层的强度和延展性只有含磷镀层的1/5。化学镀铜层的强度与电镀铜相近，但延展性远远不如电镀铜。

（4）镀层硬度　含磷的化学镀镍层的显微硬度约为500～600HV_{100}，而且经过热处理后还能提高很多，达1100HV_{100}。含硼的镀层硬度比含磷的高，新镀出时为650～800HV_{100}，热处理后甚至更高，可达1200HV_{100}。如果在200～300℃下长时间加热（0.5～1a），这种镀层的硬度甚至能达到2000HV_{100}，因为形成了更细的弥散化合物沉淀。

相应的由常规瓦特镀液电镀出的镍层，硬度只有200～350HV_{100}。因此，化学镀镍层的优良特性之一是高硬度，并且镀层硬度还可以通过热处理来进一步提高。其结果可以与电解镀铬相比拟（图1）[45]，而润滑性能也类似，因而常用化学镀镍来代替污染严重的电镀铬。

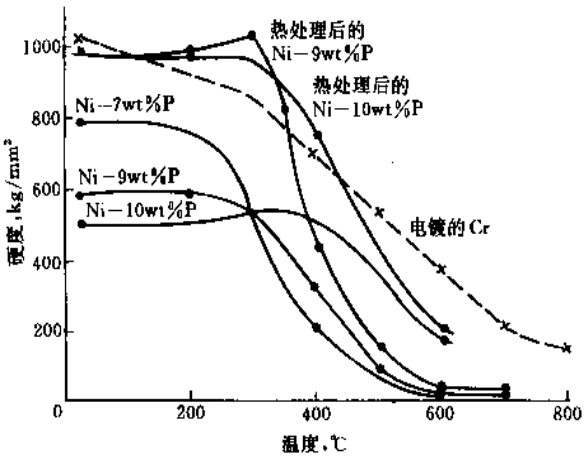


图1　不同温度下化学镀镍磷合金的硬度与电镀铬层硬度的比较。热处理温度为400℃[45]

（5）镀层结合力　钢上的化学镀镍层附着力不小于300MPa，如镀在不锈钢上则附着力只有钢上的一半。铝表面经过良好的预处理时键合强度也能达到这一数值。因此，铝上化学镀镍已经获得较多的工业应用。

（6）镀层的内应力　钢上的化学镍层在含磷量高于10%时倾向于带压应力，而磷含量低时通常呈拉应力。如镀层中带有硼，则主要呈拉应力，而且热处理会使拉应力增大。

镀层中的杂质对于镀层的内应力有不良影响，往往是出现过大应力的主要原因。

4.2. 功能特性

(1) 镀层的磁性能 高含磷量[>10%(重量)]的化学镀镍层呈非磁性，磷含量低时略有磁性。300℃以上的热处理可以明显提高镀层的矫顽力到7.96～23.87kA/m(100～300Oe)。含硼的镀层也类似，硼低于0.5%时呈铁磁性，硼增加到含量为4～5%时磁性消失。

化学镀钴层则与镍不完全相同。钴和钴合金镀层由于具有极优良的磁性能因而广泛用作磁性材料。

(2) 镀层的电性能 化学镍层，特别是含硼的镍镀层导电性能很好，因而在电子工业中常常采用它来镀铝制的接插件和半导体元件等[46]。这些铝制接插件和半导体元件的化学镀镍，一般采用二胺基硼烷型镀液。镀出的镀层可以改善表面的锡焊和钎焊性能，而且这种改善并不要求一定有连续的镀层，即使镀层并不连续也能取得同样效果。镀镍硼铅合金镀层有时效果更好。

(3) 镀层的抗蚀性能 化学镀镍层抗酸、碱、盐等的腐蚀性能很好，在许多情况下其化学稳定性优于常规的电镀镍层，有些情况下甚至比电镀镍层高出许多倍。这种现象也许是因为镀层含磷或硼和结构上的非晶态的缘故。镀层表面因而易于钝化。当磷含量很低，例如低于2%时，抗蚀性就不见得比电镀镍强。热处理会使抗蚀性变坏，而且含磷量愈高这种变化愈大，这点正好与热处理前的镀层表现相反。硼对镀层抗蚀性的改善不如磷，但抗碱性介质优于磷。

由于镀层本身电极电位的影响，化学镀镍层用来作为防护层时也和电镀镍一样，不能构成牺牲性的防护。但化学镀镍层的气孔率很低，因而在钢的防腐蚀方面比电镀镍层更为有效，镀层的厚度几乎可以减半。化学镀以后，接着在650℃或更高的温度下热处理3h，以形成表面扩散层，还可以进一步提高其防护能力。对钢能提供有效的防腐蚀的化学镀镍层，其最低的必需厚度取决于钢的表面状态。抛光面仅须镀5μm即可，而很粗糙的表面则可能要镀50μm甚至更厚才行[47,48]。

(4) 镀层的耐磨性能 化学镀镍层的硬度很高，其耐磨损和抗磨蚀性能优异。无论经过或未经过热处理，化学镍的这两种性能都比电镀镍强。试验结果表明，在润滑磨损条件下，化学镀镍层的耐磨损性能与电镀硬铬层相当。如镀后经过400℃热处理，耐磨性比不热处理的要高得多，并且含磷愈高，抗磨愈好。高磷和低磷镀层的抗磨损性要差一个数量级，甚至更多些。

(5) 镀层的摩擦特性 化学镀镍层的摩擦特性与电镀铬层类似。磷含量高低或热处理与否影响不十分大。在润滑条件下，化学镀镍层相对于钢的摩擦系数约为0.13，而无润滑时增至约0.4。

(6) 镀后的疲劳特性 在钢基体上进行化学镀镍，会降低基体材料的疲劳强度和持久极限，其降低率达10～15%。当用带缺口的试样测试时这种降低还要多些。这主要是由镀层的拉应力引起。从工艺参数上注意控制镀层的拉应力和尽量形成压应力，则能减少这种影响。从这个意义上说，选择工艺参数以控制内应力，避免镀层对基体影响是很重要的。热处理后镀层变硬变脆，疲劳强度还会进一步下降。

(7) 化学镀后的氢脆 化学镀过程中有氢析出和吸附，往往导致镀层和基体的氢脆。为了消除这种脆性，同时改善镀层与基体的结合力，特别是对于铝合金上的结合力，一般都在190±5℃下热处理3～6h。如果钢材的强度很高，还要延长时间至24h以上，才能消除氢脆。在除氢处理过程中，化学镍层也硬化，因而消除氢脆常和提高硬度的热处理同时进行。

由于材料能承受的加热温度不同，除氢和硬化热处理的温度选择，须考虑其对基体材料所造成的影响。例如美国军用标准MIL-C-26078中便把材料进行分类，如对基体材料钢、铜、镍、钴和钛基合金等热处理后无影响时，热处理和除氢温度可提高到350℃，否则便用较低的温度190℃。对于有些铝合金，仅热处理改善结合力，处理温度压低到120℃，以免合金受到影响。

(8) 镀层的钎焊性能 化学镀层有良好的钎焊性能，因而在电子工业中往往用化学镀镍来改善轻金属如铝表面的钎焊特性，镀化学镍铅合金更为有效。镀上的镀层即使不连续也一样能改善钎焊[49]。

(9) 化学镀层的均匀度 化学镀的匀镀能力和覆盖能力均极好，只要能顺利接触新鲜镀液的表面均能获得厚度均匀的镀层。镀层厚度也能做到精确控制，因而很适合于尺寸镀覆，镀后可以免除机械加工。

有关化学镀镍层的工程特性，可以阅读已有的详细综述[45]。

5. 镀层应用

5.1. 防护及装饰镀层

化学镀目前已经在工业上获得广泛应用，主要的原因有下列方面：

(a) 镀层均匀，能精确控制厚度；
(b) 能够镀覆形状十分复杂的零件；
(c) 在金属和非导体表面均能镀覆；
(d) 不需要通直流电，能耗低；
(e) 适用于大型设备和贮罐内壁；
(f) 硬度高，具有优良的抗摩耐磨性能；
(g) 孔隙率低，抗蚀性能好；
(h) 镀层具有特殊的电、磁特性；
(i) 镀层具有特殊的非晶态；

(j) 所需的设备简单，投资少。

虽然化学镀具有很多优点，镀液寿命短和所用药品成本高等问题始终在一定程度上限制了它的推广和应用。

化学镀层具有美观的外表，优良的抗蚀、耐磨特性，而且镀层的孔隙率比一般电镀层低，因此化学镀层很适宜于作为防护及装饰涂层。通常用常规镀液镀出的镍层外观半光亮，可以直接作为装饰用的表层，也可以再套铬层。添加光亮剂可以增强镀层的光泽度。

厚的化学镍层可以用于防蚀衬层，用以抵抗腐蚀介质对设备的侵蚀，例如容器、贮罐等的内表面，特别是温度较高或同时经受摩擦、磨损的表面。有机衬里不能承受的场合用化学镀层往往能够适应。对于形状复杂的零部件，常用化学镀代替电镀。具有小口的大型贮罐内壁，由于不需要外加直流电源，采用化学镀尤其方便。

如果除了单纯的抗蚀或防护之外，还要求表面硬度、耐磨或抗摩擦等性能，采用化学镀镍是很有效的。化学镍磷镀层兼具优良的抗蚀、耐磨特性，可有效地抗碱、盐、海水和许多有机酸，因此，石油、天然气开发机械、石化生产机械及管线等已经较多地采用这种镀层。造船、纺织、仪表、矿山，以至食品加工和医疗器械等工业，都已陆续推广这种工艺。为了取代有毒的电镀镉，也应用了化学镀镍。

5.2. 耐磨及功能镀层

化学镀镍层比电镀镍层硬得多，而且更为耐磨，热处理后的硬度与电镀铬相同，润滑性能也相似。化学镀镍比电镀铬工艺简单，而且毒性小，污染少，污水处理和排放更易解决。加之镀速快，可达 40μm/h，可以与镀铬相比拟，同时镀层厚度要均匀和精确得多，镀后一般不需要再机械加工，所以在耐磨方面代替镀铬已获得了应用。例如在转动轴、液压作动筒、活塞泵件、齿轮、螺纹量规、切削工具、模具、管子内腔、油井设备、塑料和非导体制件等方面都已广泛采用。由于能镀覆电镀铬所无法镀覆的形状十分复杂的零件，而且抗高温氧化性能更好，一些复杂零件如航空涡轮发动机的涡轮盘的修复，也已经采用化学镀镍方法。

作为功能性的镀层，除了直接利用化学镍层的耐磨性之外，同时也应用复合化学镀的方法，例如夹带以碳化硅、碳化硼、氧化铝、氮化硅等的微粒以形成复合镀层[50~54]。将复合镀层与渗镀相结合，用以抗 800～1000℃以上的高温氧化和 650～850℃的热腐蚀，也是一种新的方法[55~57]。夹带 PTFE、MoS_2 等可用于减磨。

塑料的金属化和使表面易于钎焊也是化学镀工艺的重要应用。除了用于外观装饰之外，塑料的金属化工艺已广泛用于印制电路版等电子工业，成为今日电子工业发展必不可少的工艺技术。方便钎焊的镀层也用于铝合金，为此铝的表面要经过腐蚀以去除氧化膜，或经锌酸盐处理更好，以便加强镀层的结合。镀层的结合力最终取决于铝的成分，但也取决于准备工艺。

利用钴及各种合金化学镀层的磁性能来制备磁性记忆元件业已成为成熟的工艺。化学镀层也用来构成抗干扰用的电磁屏蔽。镀贵金属可以改善导电接触。因此，功能性的化学镀具有广阔的应用前景。

从近年来的期刊和专利文献中可以见到许多这方面的例子。这些化学镀的新进展和奇特的用途，有相当部分目前还没有商业化。例如，有不少的专利提出将化学镀镍层用来在油井现场稳定钻探时遇到的松散的藏油岩层，并作过广泛的试验。也有将化学镍或磷化镍镀在元素磷的单体上以便使之存放和运输时能保持安定。新的专利还有牙医利用化学镀液来改善补牙材料的粘结[58]。象树叶、昆虫、贝壳等也可用包覆方法来镀[48]。燃料电池用的离子交换膜上采用化学镀铂。聚合物的微胶囊也用化学镀来令其具备缓释或控制渗透的特性。很薄的化学镀铜层镀在硝酸纤维基的火箭推进剂上，便可以用低压直流电来点火。化学镀镍和铜也用来均匀地镀覆在玻璃微珠上，以便用于激光诱发的氢聚变试验上[8,18,59a,59b]。

6. 镀覆工艺

6.1. 金属材料的化学镀

(1) 镀前准备 所有的被镀件在镀前均应彻底清理。常规的清洁方法与一般的电镀前清理相同。任何污物或氧化物的残留痕迹都会妨碍镀覆或导致结合力不良。大多数常用金属的表面从热的化学镀镍液中都能自发地镀上镍层，包括低碳钢、铍青铜、铝、不锈钢和钛。比较难镀的材料如不锈钢和钛表面要预先用特殊的腐蚀剂腐蚀。铅和少数其它材料的表面不宜直接镀镍，因为会污染和毒害镀液。在这种情况下可以先镀一层薄薄的电镀层来加以覆盖，然后在这层表面上化学镀。当化学镀过程难于开始或起镀较慢时，例如铜的表面，可以用电位较负的不同金属如铁与之接触使形成电偶，或者在稀的贵金属盐例如铂或钯盐溶液中预浸一下。如果部分表面已有镀层，则可以将已镀上的表面与未镀上的钝性表面简单地接触一下加以催化，使之迅速起镀。直接短时地输给一个阴极电流脉冲，对于难起镀的表面常十分有效。

(2) 镀覆 准备好的表面只须简单地浸泡在镀液中便可进行化学镀，镀件可保持在溶液内直至所需的镀层厚度达到为止。实际的镀覆时间可由已知的镀液镀速来推算，也可用标准试样或实际镀件来测量。厚度可以通过称重换算或用测厚仪确定。实际测量可以用于监控。

在化学镀过程中维持镀液的 pH 值稳定是很重要的，pH 值可用酸或碱调整。金属盐或还原剂是不断损耗的组分，要定时添加。其余的添加剂只需定时补充零件带

出的损耗。

一般的说，如果所选用的配方中除金属和还原剂外的组分价格不贵，加入量也不多的话，镀液可以作一次性的使用。此时根据所须镀的厚度算出镀液可镀的表面积总值，在溶液中的金属盐和还原剂消耗殆尽后弃去废液。但目前比较流行的是连续补充调整，或以各种方式将用过的镀液回收再用。随时监控并自动调节和加料的自动管理系统在80年代以后已经逐步普及。

(3) 镀后处理　一般用途的化学镍层镀后并不需要额外的后处理，只须洗净及干燥便可。如果基体是高强材料，对其力学性能有严格要求时，要进行镀后的热处理除氢。常用的消除氢脆的热处理温度是190～260℃，时间最好在24h以上，视不同材料而定。

对于要求硬度和耐磨的镍镀层，通常通过热处理来改善结构，从而提高硬度。这种热处理的温度为350～400℃，过高的温度反而会使硬度降低。如果没有保护气氛，也可以在空气中280℃下加热10～20h来提高镀层的硬度。

能承受高温的镀件，加热到600℃以上短时扩散可以提高镀层结合力和防护能力，但硬度降低。高强铝合金在140℃加热2h，钛在真空中680℃加热，均能提高结合力。但加热的温度偏低往往会对抗蚀性不利。

化学镀后再镀其它镀层，也是常用的方案。

6.2. 非金属材料(非导体)的化学镀

(1) 塑料的化学镀　塑料化学镀的工业应用在1963年从美国开始。起初规模很小，主要是化学镀铜。随后很快发现ABS热塑性工程塑料是最容易镀的工程塑料，于是它便占据了90%的塑料镀市场。其它用于金属化的塑料主要是聚丙烯和改性的聚苯醚。

截至1977年为止，在美国，估计有不多于75家工厂在进行塑料的化学镀，所镀的塑料件总表面积超过10^7m^2 ($1.1\times10^8ft^2$)，而消耗的化学品总价值达1000～1200万美元。单家工厂的产量按加工的塑料表面积计算，为4.6×10^3到大于$1.3\times10^6m^2/a$。汽车部件占被镀表面的60%以上，其余的为五金、管件和装饰件。

化学镀层具有两种功能：(a)提供一个导电表面以便可以随后进行电镀；(b)使电镀层与塑料基体间有一个牢固的结合。已经公布了一些ASTM标准，用以规定整个镀层系统的厚度、结合力、抗热循环能力等(表5)。此外，一些主要的汽车生产厂家也有自己的标准。要想达到这些标准要求的质量水平，必须要有树脂供应、模塑、零部件设计、电镀生产和使用单位之间的密切协作才能办到。

塑料上化学镀也有不足之处。镀后一般冲击强度降低，而且塑料的热膨胀系数比金属要高得多，因而在剧烈的热循环条件下会形成内应力，从而导致镀层的结合力丧失。此外，受到腐蚀时镀层会起泡，供镀覆的塑料材料本身比较低的热变形温度也限制了镀件的应用范围。最后，模塑的工艺周期也过长。

表5　有关非导体表面镀层质量检验的ASTM标准

B532--70	塑料表面金属镀层外观检验的推荐方法
B533--70	塑料表面金属镀层剥离强度的测定方法
B553--71	塑料表面电镀层热循环测试的推荐方法
B554--71	非金属基体表面上金属镀层厚度测定的推荐方法
B571--72	金属镀层结合力测定方法
B604--75	塑料表面装饰性电镀层的质量标准

然而，塑料上镀金属使之金属化的方法实际上还是具有很多优点。其中主要的有：制成品的重量几乎要比相应的全金属制件减轻60%之多；模塑的塑料件在镀前不需要象金属件一样预先抛光或加以其它机械精饰手续，而镀后抗拉强度、弹性、挠曲强度均增大，总体的热膨胀系数则减小，同时其抗磨损性和耐侯性提高。与金属制件比较，塑料经金属化的零件受到腐蚀时只有表层会蚀掉，而金属制件则会全部腐蚀完而损坏[60,61]。当然，这些论断都是以制件设计合宜、所用塑料材料是经适当选择的可镀级的型号，并且模塑参数也正确的条件作为基础的。例如：注塑时温度太低而又注射过快，便会是产生过大的内应力从而导致热循环破坏的主要原因。80年代以来，中国在塑料电镀方面也有了飞速的发展，并做了较多工作。近来的一篇评论在这方面作了较详尽的综述[62a]。

a. 清洁处理　所有的非导体材料都能进行化学镀，但能获得理想结合力和外观装饰的并不很多。高度活性的、未经稳定化的镀液几乎可以使与之相接触的任何物件镀上化学镀层，甚至包括盛装镀液的容器在内。这样的过程称为(胶囊)包覆，因为实际上在基体材料和镀层之间并没有结合力或结合力很弱。镀层只是沉积下来把被镀件包上一层。

高度活性的镀液在印制电路版生产和塑料电镀中极少采用。较新式的、较稳定的镀液不能在任何非导体材料表面自发地镀覆。镀件表面须先用催化剂处理，使之发生预镀，然后才能引发随后的化学镀过程。仅仅进行活化而不预镀是不行的，因为无从引发正式的化学镀过程从而只会引起上述包覆过程的发生。因此，必须用一种工艺来使金属镀层与非导体基材间形成牢固的表面键合。

为了达到这一点，在预镀之前要先将被镀件彻底清理。常规的清洁方法包括除油和冲洗。除油可以在一般的有机溶剂如汽油等或加有表面活性剂的碱溶液中进行。所采用的溶剂应对被处理的塑料不溶胀、不溶解和不会导致龟裂，并且最好不易燃、不过度挥发和无毒。如选用碱性溶液除油，则碱液不应过强，也不应在过高的温度下操作。最好是在室温下除油，以免破坏塑料。

b. 粗化 大多数模压出来的塑料件表面非常光滑而且憎水，必须进行改性才能用水溶液处理使之镀覆。最早，塑料表面是用钻或凿的方法来打磨其表层，也加工印制电路版上的通孔。或者采用砂布打磨以及滚桶滚磨等方法，劳动量很大。60年代以后，这些机械方法已废弃不用，普遍改用化学侵蚀剂浸蚀以氧化和糙化被镀的塑料制件表面。浸蚀后所形成的亲水性表面有助于形成塑料与金属镀层间界面上的良好结合。这种结合是由化学键合和经糙化后的粗糙表面上的机械咬合等两种效应同时提供的。

这种粗化(或称糙化)通常可在强氧化性的铬酸—硫酸水溶液(或仅用铬酸的水溶液)，在近于共饱和的条件下进行。例如，在下列水溶液中室温下浸泡1～5min：

CrO_3	75g/L
H_2SO_4(d=1.84)	250ml/L
H_2O	冲至1L

有时须使用更强烈的粗化液；这时将上述组分加浓数倍，并将处理温度升高至40～60℃而时间也延长到1～2h。

铬酸也可以用重铬酸钾来代替，此时

$K_2Cr_2O_7$	90g/L
H_2SO_4(d=1.84)	600ml/L
H_2O	冲至1L

c. 中和 中和处理是用以除去零件表面上残留的大量六价铬，因为六价铬离子会使催化剂溶液的寿命缩短。并且只要有痕量的六价铬存在，便会完全抑制化学镀过程。

中和溶液通常是一种弱酸性或弱碱性的还原剂。例如：

HCl(d=1.18)	20～30ml/L
H_2O	冲至1L
温度	室温
处理时间	0.5～2min

或者用下列溶液：

NaOH	10%(重量)
H_2O	余量
温度	室温
处理时间	0.5～2min

为了缩短中和处理的时间，也可以用较浓的酸液。例如直接用1∶1体积的盐酸水溶液，在室温下处理数秒钟。有时也采用其它类型的中和液，特别是对于难镀的基体材料。

d. 催化 通常采用二氯化锡和二氯化钯反应后的稳定产物来提供塑料表面的催化效果。市场上往往可以买到现成的干粉状制剂[62b]，或以在盐酸中的浓缩液供应[62c,62d]。

老的二步法催化工艺用分开的两道二氯化锡和二氯化钯的盐酸溶液来处理，这样分别进行可使反应和槽液比较稳定，但比较繁琐。目前，除了特殊场合外，这种两步法已很少应用。

被镀表面上催化物质的典型吸附剂量达到1～5μg Pd/cm²。其它的贵金属也可代替钯，但往往不如钯效果稳定，有的更贵，以致使成本增加。80年代末的趋势是希望用银、镍、铜等较便宜的金属或化合物来代替钯，并取得了进展。常用的催化液配方为：

$SnCl_2$	2g/L
$PdCl_2$	0.2g/L
HCl(d=1.18)	10ml/L
温度	20～40℃
处理时间	1min

老的两步法工艺先单独用酸性的$SnCl_2$溶液敏化以吸附还原性物质，然后再浸氯化钯来活化使表面生成金属钯的催化质点。上述配方是用胶体钯溶液浸渍使之吸附而直接构成催化表面，这样便使敏化和活化步骤一次完成。但这样浸渍后，在吸附钯核周围会残留氢氧化亚锡而影响催化，必须再用稀盐酸浸1～2min，然后以水清洗的方法将其除去。有关胶体钯活化液的稳定性和监控，近年做过一些研究[63,64]。

e. 活化 如上所述，在两步法工艺中，催化用$SnCl_2$而继之以$PdCl_2$活化。当用新的一步法胶态钯催化时，活化改为任何能溶解过量锡从而保证暴露出胶态钯催化质点的酸或碱液处理。此时活化往往改称为加速，因为这种处理实际上起到了使表面上形成的钯核改性，同时也处理了水合的二价锡和四价锡的氧化物和氧氯化物的缘故。

f. 镀覆 塑料表面镀覆的化学镀层一般是铜或镍。一些文章指出，就抗腐蚀而言，铜可能比镍好[61,65,66]。但也有用含少量铜的铜镍磷合金镀层的[67]。镀铜所用的工艺与印制电路版生产所用的化学铜工艺相当。如果进行化学镀镍，则所用工艺与金属表面上用的差别很大，而且不能以之代用。室温化学镀镍液是弱碱性的，其镀速慢而均匀(见表1)。

化学镀镍液不难控制和调整，槽液寿命达数年的情况是常见的。化学镀铜液的寿命就要短得多，除非监控十分仔细。

由于塑料上的镀层一般很薄。所以零件频繁带出镀液，其损失几乎可与实际镀出所消耗的金属与还原剂量相当。但是这种带出损耗也有助于使槽液稳定，因为在这种情况下反应产物已无法在槽液内积聚。

化学镀5～20min使镀层厚度达到0.15～0.5μm，即足以使零件能象金属品一样继续进行电镀。当在此镀层表面上继续电镀时，起始电流要加以考虑和仔细控制，否则这层薄薄的镀层便会发生过热而烧毁。一般的做法是先对零件闪镀镍或铜，然后才继续加厚装饰或功能性镀层。

对于塑料制品表面镀装饰用光亮铬，建议的最低电

镀厚度是：酸性亮铜 15μm，半光亮镍 20～30μm 或全光亮镍 7～15μm，然后镀铬 0.25μm(ASTM B604—75)。大的汽车零件如车头前挡上装饰用镶框，往往先在反面涂上特殊的屏蔽用涂料，使镀层只镀覆在外表看得见的一面上。

塑料制品的化学镀工艺和质量，由于需求量很大，近20年来已经标准化(表2)。中国的塑料制品金属化工艺也已普遍，并且开展了不少的研究工作。

镀塑料的典型工艺流程可以归结为表6。可见要想生产出优质的镀层，5道主要工序的溶液都要调整好，使之优化而且协调[68,69]。

表6　塑料表面上金属化的典型程序①

步　骤	溶　液	温　度 ℃	时　间 min
腐蚀	CrO_3-H_2SO_4	60	5～10
中和	稀的 Cr^{6+} 还原剂	25	1/2～2
催化	$PdCl_2$-$SnCl_2$-HCl	25	1～5
活化	稀的酸或碱	50	1～2
化学镀镍或化学镀铜	镍盐、络合剂、缓冲剂、次磷酸盐；pH 值 8～10	25	5～10
	铜盐、络合剂、缓冲剂、甲醛；pH 值 12～13	25～40	5～10

① 像所有电镀过程一样，每步后均须仔细洗净。这是一个典型的 ABS 金属化过程；对于其它塑料，所不同的仅是前处理或腐蚀及中和工序。化学镀层的典型厚度是 0.15～0.5μm，随后再进行电镀。

(2) 印制电路版的化学镀　印制电路版的化学镀是目前化学镀方面工艺上最纷杂的领域。溶液配方、工艺程序和工艺参数和操作技术以及产品的设计要求等方面几乎都是千变万化的。不仅在实验室研究和提出的专利方面，即使在商品的工艺上也是这样。这种情况主要是为了适应和生产出在类型和品种上多种多样的产品，以满足电子工业发展的需要[46,70]。但无论如何变化，都是为了在零部件的特定表面上镀出一层高导电率的铜层这样一个共同目的。最新的化学铜工艺，镀出的铜层具有和电解铜完全一样的塑性和电导率[71]。表7所列3类镀液，不同之处仅是其稳定性、再生和监控上的难易、操作温度、沉积速度和成本。

表7　印制电路版的3种工艺类型

化学镀铜溶液	所需镀厚	工艺方案
闪　镀	0.5～1μm	减层法
快　速	1～2.5μm	半加层法
厚　镀	25～40μm	加层法

这里要注意的是上述工艺类型主要是指铜层构成的电路在工艺过程中是如何形成的。

按美国 1977 年的统计，印制电路版化学镀用化学品的市场总销售额为 1200～1500 万美元。其中并不包括用于腐蚀的铜腐蚀剂消耗的化学品总价值 600～800 万美元。印制电路版总的化学镀生产中镀覆的总面积实际上超过 $7\times10^6m^2$，而其中采用减层法的要占 90%；其余的为半加层法和加层法各半。

通常制作印制电路版基体的材料的环氧塑料或酚醛塑料，也有其它热稳定性的电介质材料。柔性的聚酯和聚酰亚胺膜制的基版也进行化学镀。其中硬性和柔性基版进行化学镀的面积比约为 10∶1。这些电路版主要用于通讯、仪表、自动控制、日用产品、军用武器、航空航天和办公用电子设备。

上述3种主要工艺方案可简要的归结如表8所示。

表8　印制电路版的加工工艺
(典型工艺程序)①

减　层　法	半加层法	加　层　法
覆铜箔的基板	覆薄铜箔基板	无铜箔的基板
加工出通孔	加工出通孔	涂防护胶
催化	催化	加工出通孔
活化	活化	腐蚀表面
化学镀铜	化学镀铜	催化
正的防护胶	负的防护胶	负的防护胶
用不同金属电镀	电镀铜	活化
蚀刻铜层	用不同金属电镀	化学镀铜
	去掉防护胶	
	蚀刻铜层	

① 3类加工方法均在上述工艺程序之后紧接进行随后的加工。

加层法和半加层法工艺可以节省材料，并制成更高的电路密度，但减层法工艺比较容易掌握。

a. 减层法　这是最早采用的一种方案。在印制电路的基版上平面的两面各层压以铜箔，其厚度为 31mg/cm²，然后冲或钻出穿透两面的通孔。这种版先经清洁、催化处理后，置入化学铜闪镀液内。于是在整块版上便沉积上一薄层导电的铜层。镀上的表面也包括不导电的通孔内。此后进行电镀，使通孔内镀上 25μm 的铜层。往下的工艺步骤包括屏蔽所需表面，然后腐蚀以去除所有不需要部位上的铜，仅留下所需要的电路部分。这样一来，会使原始镀上的铜浪费掉 80%或更多。通过化学镀铜，也代替了原来通孔处采用的机械加工填铆。因此，化学镀铜层厚度是否均匀，电导率和结合力是否满意便很关键。

b. 半加层法　这种工艺的提出是为了减少铜的损耗，版上所压的层压铜箔仅厚 50μm(4.5mg/cm²)。钻孔、

催化和化学镀铜工艺仍和减层法相同，但在工艺上是反过来将不需要铜的地方用可剥性胶屏蔽，然后电镀铜至所需厚度。镀铜之后去除所涂的屏蔽用胶膜，再将整块版浸入腐蚀液内进行腐蚀。于是原来层压上的薄铜层便会很快地被腐蚀掉，留下的是最终需要的电路图形。用这种工艺加工，铜的损耗率可少于50%。

在这种工艺方案的生产中，最重要的工艺方法是CC-4法[72,73]。它是将一种含有聚丁二烯或聚(丙烯腈—丁二烯)乳液的环氧漆涂在没有层压铜箔的电路版上，以构成一层粘着牢固的保护膜。这层粘合剂膜可以承受铬酸与硫酸混合液的腐蚀、催化处理等，并象通常的ABS塑料那样直接进行电镀。这样就比有薄铜箔的层压版便宜，并且可以减少针孔和其它缺陷。

另一种工艺方法称为Pladd Ⅱ系统[74]。先将一层经过特殊阳极氧化的铝箔层压到印制电路的基板表面。在临使用基板之前将这层铝完全腐蚀干净，以便形成一种显微粗糙的表面，在这个面上按常规方法进行催化和化学镀。有时也采用化学镍来作为起始的导电薄层而省略化学镀铜工序。

还有一种方法称为溶胀-侵蚀法。将表面上带有富树脂层的特种环氧层压板先浸泡在一种强力的有机溶剂中，使之易于用铬酸—硫酸腐蚀；其后的工艺仍然与上面介绍的相同。

c. 加层法 加层法在工艺上最为优越。铜的电路图形直接形成在基版上而无须先有连续的铜层。此时采用的是厚镀用的化学镀铜法，以便直接镀出整个电路所需的铜层最终厚度。

在这种工艺中，CC-4、Pladd Ⅱ和溶胀-浸蚀法均可使用。原始的基版先腐蚀、催化、干燥，然后在不需要铜处涂以屏蔽胶，这样构成的带有图案的基版进行活化，并用化学镀铜法镀至最终的电路厚度，即25～50μm。不能采用电镀方法来镀这种铜层，因为此时电路版上有的只是分散的电路导线形成的图案，相互间已经没有连续的导电铜膜将其相互贯通。

d. 腐蚀剂 印制电路版工艺中采用的两类不同的腐蚀剂常会混淆。在CC-4和溶胀-侵蚀法中所用的腐蚀剂属于饱和型的铬酸-硫酸溶液，与通常镀塑料件时所用的相同。它们仅用来腐蚀电路版中的部分有机组分，而对化学镀有直接帮助。它能改善结合力和产品性能。

铜腐蚀剂则对化学镀工艺过程本身并无直接影响，而仅仅用来去掉不需要处的铜，因而希望它不要影响镀层本身的质量。在实际生产中这种腐蚀液有许多类型，包括铬酸-硫酸、三氯化铁和过硫酸铵溶液。目前废水治理和污物排放费用昂贵，使这类无法反复使用的溶液不受欢迎。于是纷纷改用新型的可再生的腐蚀剂，包括氯化铜、稳定化的过氧化物等，以及专利型的碱性槽液。

e. 印制电路版的工艺发展 这是一个进展很快的领域，不断有许多新的特种工艺被提出和采用。例如，在加工层压版时夹带上弥散状态的催化剂，以便能使通孔内的铜层镀得更好些。或者用带催化能力的防护胶、用两步法钯-锡催化剂在不涂防护胶的表面上直接进行光刻、非贵金属型催化剂和光活化型非贵金属催化剂，以及无甲醛型化学镀铜工艺等等。

80年代以后，由于电子工业的迅猛发展，要求印制电路性能大幅度提高，并向高层数、高密度、高精度和高可靠性的方向发展。版上通孔的孔径尺寸亦已减至150μm以下，并还有缩小的趋势。因此，高性能的化学镀业已成为迫切需要。

这方面的一些新进展，可以参阅近年来发表的一些综论[59b,75～88]和研究报告。

(3) 玻璃上的化学镀

a. 普通玻璃 玻璃上镀银制镜是许多年来的传统工艺。制镜用的玻璃镀前先清洁，以两步法催化，然后在一面上镀以反射用的银层。镜子镀银用的化学镀液存在大量不同配方，但是大多数都是采用硝酸银的铵溶液，以糖、甲醛、肼、二甲胺基硼烷等作为还原剂[9,18,89]。这些溶液一般都不稳定，所以一次性地用到耗尽其中的银为止。

b. 建筑玻璃 另一种重要的镀玻璃生产是用来作建筑用的反光玻璃。镀上的半透明的金属膜用来装饰和减少建筑物从环境中受热。已知有一家工厂用化学镀方法来生产这类产品[90]。

这类玻璃板的基料有很广谱的光学密度和颜色等不同品种可供应。镀前先清洁、两步法催化、喷以一种高度活性的化学镀液，以便沉积上一层十分薄的透明的彩色膜层。由于这种膜层并不厚，所以即使是金属膜也无法具备耐侯性和抗磨性，所以只镀在玻璃的内表面上。

化学镀金、银、镍或铜都有采用。有时仅镀单金属，也有用它们的组合匹配来获得所需的效果。

(4) 陶瓷上的化学镀 陶瓷上进行化学镀的方法与玻璃类似，采用两步法催化。表面往往预先用机械法糙化或者通过化学侵蚀以改善与金属镀层的结合强度。

陶瓷电阻器往往镀以化学镍层，但陶瓷的电路版一般都镀化学铜。

7. 化学镀合金

化学镀方法已逐渐用来镀合金镀层[38b,79～88,91～94]。从广义上理解，含磷或硼等的化学镀层本身已是合金镀层，再添加第三和第四种元素目前在工艺上已能实现并获得了工业应用。例如，利用化学镀钴合金的优异磁性能来生产计算机等用的高密度磁记忆元件、磁盘、磁带[8,54,59b,79～84]，加锡、钨等改善钎焊性能[49,85,88]，化学镀玻莫合金用于电磁屏蔽[86]，而另一种新进展是以镍硼、镍铝硼、镍钨硼、钯镍磷等来部分或全部代替电气接插件上消耗的大量的金[46,87,92]。

化学镀贵金属在生产中也常应用。原来对一些特殊用途采用直接浸镀(置换镀),但这种镀层很薄、多孔、结合力差。为了满足电子工业提出的许多高质量要求,近来逐渐改用加有还原剂的化学镀液。有关这类镀液已经提出过不少配方[9,10,95,96]。

加有化学还原剂的贵金属镀液及其它金属或合金镀液,可镀出无孔或不连续的镀层,以适应不同的要求,而对于这些高技术产品,成本高一些也是值得的。

8. 化学复合镀及其它

用化学镀的溶液来进行复合镀,使镀出的镀层内夹带有固态的微细颗粒,从工艺实践上说并不十分困难。整个操作方法类似于复合电镀。但是,化学镀的反应过程与电镀不同,因而有时这些在溶液中悬浮的微细颗粒会成为催化核心,引起槽液的自发分解。这点是必须考虑的,否则复合镀的过程便难以进行。

用化学镀方法来镀出各种复合镀层,已有不少生产应用。这种工艺,近10年来发展更快,并研究和开发了大量的功能性复合镀层。典型的应用有:用化学镀镍层作为固定切削刃具上金刚石镶嵌的基体;用以制备砂轮;可镀出一种化学镍-碳化硅复合镀层并具备极高的抗磨损能力[95](或称NYE-CARB法),以抵抗磨损(见复合材料);镀层内夹带Teflon(聚四氟乙烯)的化学镍具有很低的摩擦系数,业已推广用来作为低摩擦的自润滑层和轻负荷的轴承。

有关化学复合镀,文献中已有不少较好的研究报告与综论[50~57,95~102]。

9. 设 备

9.1. 镀 槽

绝大多数的金属槽,除了预先经过钝化处理的不锈钢槽之外,都不能用作化学镀槽。因为金属槽本身会引发而镀上化学镀层。化学镀槽最好用塑料制成,或衬以塑料或橡胶。即使这样,槽衬也还是要定期用酸溶去表面上的金属沉积物。

加热用的元件可以用钝化过的不锈钢或石英制成,但也可能由于出现溶液局部过热而镀上镀层。因此最好采用夹套式的加热槽或者采用非金属的热交换器。

9.2. 吊挂及装载量

镀槽和挂具的设计实际上没有槽内装载量和挂具的保护涂层来得重要,特别是镀非导体材料时。如果出槽后立即卸下,则零件可以挂得很密而无妨,否则便要像电镀时那样挂法,即按件隔开一定距离。然而,总的说化学镀槽内可以比同大的电镀槽挂得密些,关键只是不要使镀液过载。化学镀液会因为一次镀的面积太大而活化过度,以致随即分解。大多数厂家建议的最大装载量为245cm²/L。

大量的小零件也可以像电镀一样采用滚桶滚镀[103],但也仍然要考虑装载量。

镀非导体零件时须准备两套挂具,并在化学镀后立即卸装。因为挂具上的所有表面都会一起镀上镀层。因此,挂具每用一次后就须除净挂具上的镀层方能再用。如果化学镀后不立即卸下零件而是连续进行操作,则采用标准挂具,其框架用铜,而触点用不锈钢[104]。这种挂具用特种聚氯乙烯塑料溶胶涂覆,会从塑料镀过程中所用的腐蚀剂吸收大量的铬酸,这些铬酸在随后的清洗和中和工序里并不能完全洗净。因而残液就会抑制化学镀层在其表面上析出。

9.3. 镀液寿命及再生

早期的化学镀液往往都是一次性使用,按消耗的金属量计算来估计槽液的寿命。但因在操作中很难将金属和还原剂完全用尽,所以浪费较大从而使化学镀的成本居高不下。

有一些高温工作的热的化学镀镍液和闪镀用的化学镀铜液是镀到金属和还原剂耗尽后弃去,即一次性使用。但许多镀液如今已设计成能反复添加到大于6倍量的组分后才废弃。所有能再生的镀液都要过滤以便除去其中悬浮的颗粒杂质,否则便会引起镀层粗糙和槽液的不稳定。

再生镀液添补组分时须小心,因为一次加入大量的化学品会导致槽液的分解。高温工作的化学镀镍液要先冷却到60℃,然后才能加入补充用的浓溶液。对化学镀铜液而言,用连续地添补成分的方法可使镀液的寿命达到最长。目前已有多种装置可用于连续分析和连续加料。一般的说,化学镀铜液要求连续分析和加料,否则易于分解。高温工作的化学镀镍液也要求调整时小心,而室温工作的化学镀镍液相对的在各方面要求没有那么苛刻。

随着应用范围和生产规模的扩大,这种一次性的方法已显得不相适应。并且镀液中即使金属盐和还原剂能够令之完全耗尽,溶液内的其它组分也不能同时完全消耗完,何况其中有的成分价格较贵。所以,再生或直接连续监控的方法便兴起而且取得了很大进展。目前,使用寿命可以无限制的方法和经验已有不少报道。要达到这一目的,最好的办法莫过于采用自动调节设备连续监控。将槽液用过,集中起来进行再生的方法也有采用,但效果一般均不如连续自动监控和调整来得理想。

9.4. 辅助设备及自动控制

化学镀除了不需要象电镀一样配备直流供电的电源和输配电设施外,其余辅助设备基本相同。因此,可以列入通常电镀车间的生产线,必要时一些辅助设施可以共

用。

自动控制是近10余年发展起来的方法，不仅方便，而且有助于稳定和提高产品质量。化学镀过程中，槽液中各组分的变化实际具有一定规律，所以自动控制设备可以只分析关键组分来进行监控和调整。例如，用光度法连续监控金属离子含量然后按比例来添加金属盐、还原剂和其它组分。槽液中的有害的分解产物往往也一齐加以监控，以便及时清理[105,106]。

10. 生产安全及环保

大多数化学镀液并无特别毒性，但可能酸性或碱性很强。所有的还原剂(固态或液态)须在远离氧化性物质(例如铬酸)处贮存，以防溅上发生危险。

塑料腐蚀剂含有硫酸、铬酸或两者均有。其污水须象镀铬液那样处理。化学镀银液弃去之前须先中和，因为干后的银铵络合物会爆炸。

污染治理必须符合现行的法规。化学镀液特别是镀铜液可能难于处理，因为含有强络合剂。在具体情况下可参照有关供货商推荐的方法来进行。

参考文献

[1] Singer, C. et al. (eds), "History of Technology", vol. 4, Oxford University Press, New York, 1958.

[2] Wurtz, C. R., *Acad. Sci. Paris*, **18**, 702(1844); **21**, 149 (1845).

[3] "ASTM Symposium on Electroless Plating", ASTM Technical Publication, No. 265, ASTM, 1959.

[4] US 1207218 (1916), Roux, F. G. (Societe L'Aluminium Francais); Breteau, P., *Bull. Soc. Chim.*, **9**, 515(1911).

[5] Brenner, A., Riddell, G. E., *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **37**, 31 (1946); *Proc. American Electroplaters Society*, **33**, 23 (1946); US 2532283, 2532284 (1950), Brenner, A., Riddell, G. E. (US Government).

[6] US 4061802(1977), Costello, F. E..

[7] Saubestre, E. B., *Plating*, **59**, 563(1972).

[8] MacDermott, J., "Plating of Plastics with Metals, Chemical Technology", Review No. 27, Noyes Data Corp., Park Ridge, N. J., 1974.

[9] Goldie, W., "Metallic Coating of Plastics", Electrochemical Publications Ltd., Middlesex, England, 1968.

[10] Pearlstein, F., Bellis, H. E., "Electroless Plating of Metals", American Electroplaters Society, Winter Park, Fla., 1972.

[11] Mindt, W., *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 615(1970); **118**, 93 (1971).

[12] Henry, J., *Met Finish.*, **82** (9), 93(1984); **82**(10), 45 (1984); **82**(11), 47(1984); **82**(12), 17(1984).

[13] Матулис, Ю. Ю., Защита металлов, **19**(3), 355(1983).

[14] "AES 1st Electroless Plating Symposium", American Electroplaters Society, Winter Park, Fla., 1982.

[15] Graham, A. H. et al., *J. Electrochem. Soc.*, **112**(4), 401 (1965).

[16] 渡边徹等，金属表面技術，**32**(12), 600(1981).

[17] Gorbunova, K. M., Nikiforova, A. A., "Physiochemical Principles of (Chemical) Nickel Plating", Academy of Sciences, Moscow, USSR, 1963.

[18] Казачей, Е. И., Итги Науки Электрохим., 196 (1965); *CA*, **68**, 89414n(1968).

[19] Cavallotti, P., Salvago, G., *Electrochim. Metal.*, **3**(23), 239 (1968).

[20] Salvago, G., Cavallotti, P., *Plating*, **59**, 665(1972).

[21] Lukes, R. M., *Plating*, **51**, 969(1964).

[22] Levy, D. J., *Electrochem. Technol.*, **1**, 38(1963).

[23] Feldstein, N., *RCA Review*, **31**(2), 317(1970).

[24] Schoenberg, L. N., *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1571(1971).

[25] Talcat, A. et al., *Met. Finish.*, **79**(12), 40(1981); **80**(1), 63 (1982); **80**(2), 24(1982).

[26] Gutzeit, G., *Trans. Inst. Met. Finish.*, **33**, 383(1956).

[27] "Metal Finishing Guidebook and Directory", Metals and Plastics Publications, Inc., Hackensack, N. J., updated volume yearly.

[28] US 2999770(1961), Gutzeit, G., Krieg, A. (Generat American Transportation Corp.).

[29] Schwartz, M., *Proc. Am. Electroplat. Soc.*, **47**, 176(1960).

[30] John, S., Shanmugham, N. V., Shenai, B. A., *Met. Finish.*, **80**(4), 47(1982).

[31] US 2822294(1958), Gutzeit, G., Talmey, P. (General American Transportation Corp.).

[32] Pearlstein, F., Weightman, R. F., *Plating*, **56**, 1158(1969).

[33] US 3045334(1962), Berzins, T.

[34] US 3295999(1967), Klein, H. G., Zirngieble, E.

[35] US 3150994(1964), Hoke, R. M.

[36] US 2990296(1961), Hoke, R. M.

[37] US 3338726(1967), Berzins, T.

[38a] Mallory, G. O., *Plating*, **58**, 319(1971).

[38b] Simpson, D. K., *Met. Finish.*, **83**(4), 57(1985).

[39] Fintschenko, P., Groshart, E. C., *Met. Finish.*, **68**(1), 85 (1970).

[40] Goldie, W., *Plating*, **51**, 1069(1964).

[41] Cahill, A. E., *Proc. Am. Electroplat. Soc.*, **44**, 130(1957).

[42] US 3475186(1969), Dutkewych, O. B..

[43] Saubestre, E. B., *Proc. Am. Electroplat. Soc.*, **46**, 264(1959).

[44] Gutzeit, G., Mapp, E. T., *Corros. Technol.*, **3**, 331(1956).

[45] "The Engineering Properties of Electroless Nickel Deposits", International Nickel Co., New York.

[46] Feldstein, N., *Plating*, **61**, 146(1974).

[47] Weber, J. et al., *Ober Flache Surf.*, **26**(5), 173(1985).

[48] Stallman, K., *Metalloberflache*, **37**(1), 5(1983).

[49] US 4028200(1977), Dockus, K. (Borg-Warner Corp.).

[50] Feldstein, N. et al., *Met. Finish.*, **81**(8), 35(1983).

[51] 翟金坤、黄子勋、杨艳明、孙希桐，电镀与精饰，13(4)，3(1991)。
[52] 郭鹤桐，材料保护，23(1～2)，55(1990)。
[53] Riedel, W., *Galvano-Organo -Traitements de Surface*, 51(528), 729(1982).
[54] Пушкарев, С. А., Головагена, Н. П., Защита металлов, 18(6), 961(1982).
[55] Huang Zixun et al., "SAE Technical Paper Series", No. 850705, Atlanta, Ga, 1985.
[56] Huang Zixun et al., in Godard, H. P. et al. (eds), "Metallic Corrosion-Corrosion Metallique", Toronto, Canada, 1984; Li Tiefan, Huang Zixun et al., in Boone, D. H. et al. (eds), "International Symposium on High Temperature Corrosion and Protection", International Academic Publishers (Pergamon-CNPIEC), 1990.
[57] Huang Zixun, Deng Weiming et al., in Zhu Rizhang et al. (eds), "Corrosion Control", International Academic Publishers (Pergamon CNPIEC), 1991.
[58] US 3995371 (1976), O'Keefe, T. J. (University of Missouri).
[59a] Mayer, A., Catlett, D. S., *Plating*, 65, 42(1978).
[59b] Schmeckenbecker, A. F., J. *Electrochem. Soc.*, 113, 778 (1966).
[60] Harris, R., *Appliance*, 30, 3(1973).
[61] Wedel, R. G., *Int. Metal Rev.*, 217, 97(1977).
[62a] 张海燕，材料保护，23(1～2)，78(1990)。
[62b] FR 2310158(1976), Krulik, G. A., Jameson, M. N. (Borg Warner Corp.).
[62c] US 3011920(1961), Shipley, C. R. (Shipley Co.).
[62d] US 3682671(1972), Zeblisky, R. J. (Photocircuits Co.).
[63] Шалкаускас, М. идр., "Химическая Металлизация Пластмасс", Изд-во "Химия", М., 1985.
[64] 郑辅养、马廷椿，电镀与精饰，13(4)，19(1991)。
[65] DiBari, G. A., *Plating*, 60, 1252(1973).
[66] Mallory, G. L., *Plating*, 61, 1005(1974).
[67] US 3764352(1973), Gulla, M. (Shipley Co.).
[68] Krulik, G. A., *J. Chem. Ed.*, 55, 361(1978).
[69] Krulik, G. A., "The Catalytic Process in Electroless Plating", in "63rd American Electroplaters Society Technical Conference", Denver, Colo, 1976.
[70] Coombs, C. F. (ed.), "Printed Circuits Handbook", McGraw-Hills Book Co., New York, 1967.
[71] Grunwald, J. J., Rhodenizer, H., Slominski, L., *Plating*, 57, 1004(1970).
[72] US 3625758 (1971), Stahl, F. T. et al. (Photocircuits Corp.).
[73] Messner, G., Sarnowski, T. J., "Additive Processes and Their Economics", in "National Plated Printed Circuits Conference", New York, Aug. 26～27, 1974.
[74] Norsworthy, B. E., "A Simplified System for Producing Additive Printed Circuits", MacDermid Inc., Waterbury, Conn, 1974.
[75] 许维源，材料保护，23(1～2)，62(1990)。
[76] 沈伟，材料保护，23(1～2)，86(1990)。
[77] 吴水清，材料保护，23(1～2)，89(1990)。
[78] Sard, R., *Met. Finish.*, 85(1), 45(1987); Carano, M., *Plating and Surf. Finish.*, 75(1), 48(1988).
[79] 鹰野修，实务表面技术，30(7)，280(1983).
[80] Baudrand, D. W., Malik, M., *Met. Finish.*, 85 (3), 15 (1986).
[81] DiBari, G. A., *Plating and Surf. Finish.*, 74(12), 44(1987).
[82] 後藤文男，逢坂哲彌，金属表面技術，40，46(1989).
[83] 鷹野修，松田均，和泉谷博雄，金属表面技術，34，278 (1983)；34，359(1983)；35，440(1984)；37，753(1986).
[84] 逢坂哲彌，笠井直記，金属表面技術，32，309(1981)，34，330(1983)；電気科學，49，792(1981)，52，197 (1984)；*J. Electrochem. Soc.*，130，568(1983)，130，790 (1983).
[85] 青木公二，鷹野修，金属表面技術，39，81(1988).
[86] 瀧口誠典，金属表面技術，40，40(1989).
[87] 水本省三，縄舟秀美，岡田隆，芳賀正記，金属表面技術 [HT6SS]，40，680(1989).
[88] 青木公二等，金属表面技術，32，643(1981).
[89] Pearlstein, F., Weightman, R. F., *Plating*, 61, 154(1974).
[90] US 3671291(1972), Miller, R. G., Cavitt, R. L. (PPG Industries, Inc.).
[91] Mallory, G. O., *Trans. Inst. Met. Finish.*, 52 (4), 156 (1974).
[92] US 4019910(1977), Mallory, G. O. (The Richardson Chemical Co.).
[93] Sard, R., Okinaka, Y., Rushton, J. R., *Plating*, 58, 893 (1971).
[94] 葉明仁、林東堯，金属表面技術雜志(台北)，(94)，30 (1985)。
[95] US 3723078(1973), Parker, K. (General American Transportation Corp.).
[96] 本間英夫，金属表面技術，31，536(1980).
[97] Dennis, J. K. et al., *Trans. Inst. Met. Finish.*, 59(4), 118 (1981).
[98] Schmeling, E. et al., *Metalloberfläche*, 37(9), 363(1983).
[99] Feldstein, N. et al., *Met. Finish.*, 81(8), 35(1983).
[100] Kenton, D. J., *Intern. J. of Powder Metallurgy and Powder Technology*, 19(3), 185(1983).
[101] Justice, B., *Products Finishing*, 48(1), 56(1984).
[102] 田村忠義，実务表面技術，9(32)，32(1985).
[103] Gustar, R. E., *Trans. Inst. Met. Finish.*, 59(3), 93(1981).
[104] Thompson, D. A., "Rack Design Considerations", American Society of Electroplated Plastics, Washington, D. C., 1973.
[105] Nuzzi, F. J., *Met. Finish.*, 81, (5), 31(1983).
[106] Макаров, В. Ф. идр., Защита металлов, 16(3), 360(1980).

基本参考文献

1. 黄子勋、吴纯素编著,《电镀理论》,中国农业机械出版社,北京,1982年。
2. 弗利德里克 A.洛温海姆主编,北京航空学院一〇三教研室译,《现代电镀》,第3版,机械工业出版社,北京,1982年。
3. 翟金坤、黄子勋编译,《化学镀镍》,北京航空航天大学出版社,北京,1987年。
4. Safranek, W. H., "The Properties of Electroplated Metals and Alloys", 2nd ed., AESF, Oriando, FL, 1986.
5. "Metal Finishing Guidebook and Directory", Metals and Plastics Publications, Inc., Hackensack, N. J., updated volume yearly.
6. Горбунова, К. М., Никифорова, А. А., "Физико Химические Основы Процесса Химического Никелирования", Изд-в, АН СССР, М., 1960.
7. 青谷薫編,"プラスチックメッキ.金属ソッキ技術(4)",槙书店,東京,1972.
8. Grawrilov, G. G., "Chemical (Electroless) Nickel Plating", Portcullis Press, Redhill, Surrey, 1979.
9. Clark, R. H., "Handbook of PCB Manufacturing", Van Nostrand, New York, 1985.
10. Шалкаускас, М. идр., "Химическая Металлизация Пластмасс", Изд-в., Химия, М., 1985.

huaxue faguang

化学发光　Chemiluminescence

常文保　北京大学化学系
李元宗　北京大学化学系

1. **概述**…… 281
2. **化学（生物）发光的基本原理**…… 282
2.1. 化学发光的物理基础…… 282
2.2. 化学发光的量子效率…… 283
2.3. 化学发光的测定…… 283
2.3.1. 基本原理…… 283
2.3.2. 仪器…… 284
2.3.3. 化学发光分析的特点…… 285
3. **化学发光反应**…… 285
3.1. 鲁米诺(邻苯二甲酰肼)及其相关物…… 285
3.1.1. 鲁米诺化学发光的机理…… 286
3.1.2. 影响化学发光的因素…… 287
3.2. 吖啶酯衍生物…… 289
3.2.1. 光泽精化学发光的机理…… 289
3.2.2. 光泽精化学发光中的能量转移…… 289
3.2.3. 吖啶苯酯…… 289
3.3. 过氧草酸衍生物…… 290
3.3.1. 发光试剂的类型…… 290
3.4. 其它…… 292
4. **生物发光反应**…… 293
4.1. 萤火虫…… 293
4.1.1. 虫荧光素…… 293
4.1.2. 虫荧光素酶…… 293
4.1.3. 辅助因子…… 294
4.1.4. 发光过程…… 294
4.1.5. 影响因素…… 294
4.2. 海萤…… 295
4.3. 腔肠动物…… 295
4.4. 其它…… 295
5. **化学(生物)发光的应用**…… 295
5.1. 无机分析…… 295
5.2. 有机分析…… 298
5.3. 生物及医学方面的应用…… 298
5.3.1. 三磷酸腺苷(ATP)及其相关物的分析…… 298
5.3.2. 免疫分析…… 298
5.3.3. 其它…… 299
5.4. 日常生活方面的应用…… 299
参考文献…… 300

1. 概　述

化学发光[1]是一种由于化学反应而产生的光辐射现象。当一个化学反应放出的能量将分子或离子激发后，若受激电子回到基态时能以光的形式释放能量，我们称这种化学反应为化学发光反应，化学发光反应产生的光称为化学发光。

化学发光反应可以是气相、液相或固相中的反应。如果反应是在气相中进行的，就称为气相化学发光（反应）；如果是在液相或固相中进行的，就称为固相或液相化学发光（反应）。一般来说，液相化学发光反应研究得较多，应用范围也较广。

发生在生物体内的化学发光，或有酶参加的化学反应产生的光辐射，称为生物发光。生物发光最著名的例子就是萤火虫的发光。不过，从化学的角度来看，生物发光也是一种化学发光。

化学发光可分为两种类型：直接化学发光和间接化学发光。化学发光反应均能生成处于激发态的产物 P^*（$*$ 表示激发态）。若处于激发态的产物 P^* 通过光辐射（不是放热）的形式释放能量，则这个过程称为“直接化学发光”：

$$A+B\longrightarrow P^*\longrightarrow P+h\nu_1$$

但 P^* 的激发能也可以凭借能量转移机制，将能量转移给

未参加化学反应的受体分子D，并使之激发，由激发态D'再发光，这种过程叫做“间接化学发光”或“敏化化学发光”：

$$A+B\longrightarrow P^{*}\xrightarrow{D}D^{*}+P\longrightarrow D+P+h\nu_2$$

人类对化学发光的认识可以追溯到古代。除了萤火虫之外，人们在自然界中经常可以观察到大气上空的晚霞，这是由于原子气体化学反应所产生的化学发光引起的。从现代科学的角度来说，首次关于化学发光反应的研究，当数Radziszewski[2]于1871年对过氧化氢氧化洛粉碱的研究。1877年，作者进一步证实在乙醇-氢氧化钾溶液中，氧气可以氧化洛粉碱产生长寿命的黄光。在此发现之后的50多年间，化学发光的研究没有长足的进展，直到1928年Albrecht[3]发现了鲁米诺的化学发光性能，才使这一领域的研究开始活跃起来。由于鲁米诺有较好的水溶性，结构又不复杂，容易合成，发光效率也较高，在衍生物合成、分析应用和发光机理诸方面，均获得了广泛和深入的研究。此后不久，Gleu于1935年报道了光泽精的化学发光[4]。这些发现在化学发光研究中都具有重要意义。

提起生物发光，人们都会联想起夜空中萤火虫的闪光或是在海水表面出现的“磷光”现象。由于萤火虫广泛地存在于自然界中，所以对它的生物发光人们做了比较深入的研究。早在1885年，Dubois[5]就提出生物发光是由于“荧光素酶”与“荧光素”之间的化学反应所引起的。经过40多年的研究，Harvey[6]于1952年发表了有关“生物发光”的专著。50年代之后，化学发光及生物发光的研究发展很快，研究的重点是对生物发光本质的深入、高效化学发光试剂的探索、化学发光理论及其应用的研究等。这些问题曾多次成为国际学术会议讨论的主题[7~11]。与此同时，用于化学发光和生物发光的仪器也逐步发展和完善。瑞典法码西亚公司生产的系列发光测定仪在全世界范围内都具有很大的市场。近年来中国已研制出了十几种型号的发光测定仪，并且有不少与化学发光和生物发光相关的专著出版[12~15]，这就为化学发光的基础和应用研究提供了测试工具。

化学发光不仅可以提供一种特殊的应急光源，更重要的是通过对它的研究可以获得有关化学发光机理及分子物理化学性质方面的信息。在分析应用方面它的潜力则更大。由于化学发光分析是建立在以化学反应激发分子的基础上的，因而具有灵敏度高（可与放射性同位素分析法媲美）、专一性强、线性响应范围宽，无放射性、价廉和简单快速的优点，它代表了一种新的发展方向。化学发光在环境污染物的检测、致癌物及疾病代谢物的分析方面已有了不少成功的例子，以它为基础的发光免疫分析技术在现代医学和分子生物学中已显示出旺盛的发展势头。化学发光作为一种冷光，在人们的日常生活中也有了不少应用的例子。

化学发光不仅开创了一个新的分析领域，而且对于光化学、络合物化学、生物化学、微生物学以及火焰中的气相化学反应、有机物的氧化反应、催化反应、酶反应等理论研究亦有非常重要的意义。相信随着科学技术的发展，化学发光将无孔不入地闯入人类社会的各个领域。

2. 化学（生物）发光的基本原理

生物发光属于化学发光中的一个特例，就其发光的基本理论是相同的，所以下面的讨论不再区分。

2.1. 化学发光的物理基础

化学发光现象是化学激发过程产生的结果，而这一激发过程是借助于化学反应使分子的总能量有所提高。当某一处于激发态的分子发射光子，即按量子力学允许的途径跃迁返回基态时，其能量的改变（ΔE）与辐射频率两者间的关系服从下列方程式：

$$\Delta E=h\nu$$

式中 h——普朗克常数，$662.6\times10^{-36}J\cdot s$；

ν——光子的辐射频率。

在此过程中，一个重要的问题是化学能如何导致激发态的形成。由于光的发射是一个量子化过程，引入一个短寿命的激发态（典型期为$10^{-8}s$），从而可以推论，依靠连续发生的化学反应，使能量不断增加而最后产生光子发射的过程是不存在的。所以，化学发光反应的激发是一步完成的，且其能量对应于所观察到的最短波长光子的能量。对于可见光，其能量范围在168～294kJ·mol^{-1}。对于一些简单的键断裂或电子转移型化学发光，这个能量可以根据标准键能数据或氧化还原电势分别进行粗略的估算。发光反应的能级如图1所示。

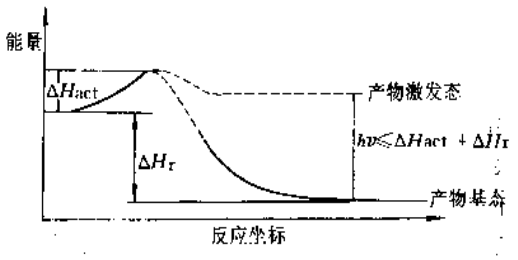


图1 化学发光反应中的能量曲线

ΔH_{act}—反应的活化能；ΔH_r—反应的焓变

对于一化学反应可能有多种途径，但对于一光反应的形成，一定是化学反应中最后中间体使反应终止，并在获取一定的活化能ΔH_{act}之后，形成产物激发态，然后

开始产物辐射光子的一系列物理过程。辐射跃迁的时间常数大约为 $10^8 s^{-1}$。在激发态和基态都有一些振动弛豫过程，其速率常数约为 $10^{12} s^{-1}$。

迄今为止对化学发光反应的机理研究还不成熟，但有一点是可以肯定的，那就是化学发光起源于产物分子形成的激发态。根据反应物质的结构类型及已有的反应机理对反应所发出的光进行预测已成为可能。目前还很难说是什么因素控制着激发态的形成，但下列因素在一定程度上对激发态的形成有影响。

首先，反应分子的基态势能曲面与不同激发态分子的势能曲面有交叉（图 2），从而有可能从基态转换为三重激发态或单重激发态。这种交叉意味着在某一分子的特定构型中，分子的基态和激发态有相同的几何空间和相同的能量状态，从而形成了在两状态间可经非辐射过程而互相转换的基础。

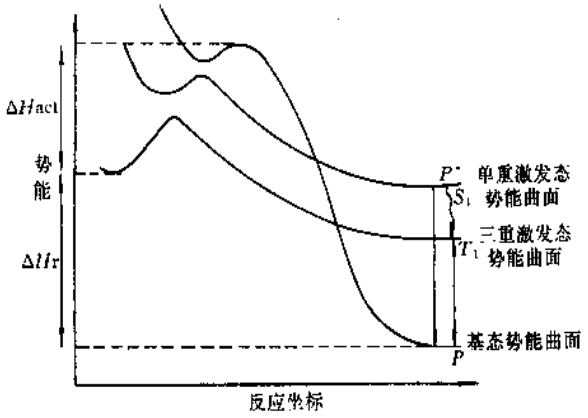


图 2　由化学反应产物形成单重激发态产物 P_1^* 和三重激发态产物 P^3_1 的图示

对大多数有机分子，三重激发态的能量较低，从图 2 可以看出，此状态将首先到达。但是，由于自旋的限制，在不存在很强的自旋-轨道偶合的情况下，带有不同的多重性势能曲面的相交几率是很低的，或者说是禁阻的。因此，即使跃入单重激发态要求较高的活化能，进入此激发态的几率仍然比三重态高的多。也就是说，激发态自旋保持的单线态激发比三线态激发更有利于化学发光。另外，当化学发光反应是强放热，而产物又是小分子时有利于化学发光[16]，因为小分子的振动自由度小，很难容纳反应中所放出的能量。事实上，几乎所有化学发光反应都包含大分子转变为小分子的过程。

2.2.　化学发光的量子效率

按 Seitz 和 Neary[17] 1974 年所下的定义，化学发光的量子效率为发光的分子数与参加反应的分子数的比值，其值在 0～1 之间。它相当于激发态形成的产率与激发态发光效率的乘积，可表达为：

$$\Phi_{CL}=\Phi_{ES}\cdot\Phi_F$$

式中　Φ_{CL}——化学发光的量子效率；

Φ_{ES}——激发态形成的产率；

Φ_F——激发态光子发射的效率。

Φ_{ES} 和 Φ_F 分别定义为：

$$\Phi_{ES}=\frac{\text{生成激发态的分子数}}{\text{参加反应的分子数}}$$

$$\Phi_F=\frac{\text{发光的分子数}}{\text{生成激发态的分子数}}$$

在自然界中，有些发光生物将化学能转变成光的效率极高。例如，萤火虫生物发光的量子效率可达 0.88；海萤则为 0.28。这样高的效率是电灯或一般的化学发光所不能达到的。通常化学发光的量子效率都很低，一般都在 0.1 以下。

2.3.　化学发光的测定

2.3.1.　基本原理

化学发光反应一般都很快，体系发光的强度依赖于反应的动力学，同时又与反应物的浓度相关联。如果反应速度与反应物浓度之间是一次幂关系，那么

$$I_{CL}(t)=\Phi_{CL}\cdot\frac{dc}{dt}$$

式中　$I_{CL}(t)$——时间 t 时的发光强度（光子数/s）；

dc/dt——反应物（一般为被测定对象）的反应速度（起反应分子数/s）；

Φ_{CL}——化学发光的效率。

当然，实际测量到的发光强度是上述发光强度 $I_{CL}(t)$ 再乘上检测器的效率。由于化学发光检测与发光反应速度直接相关，因此任何影响反应速度的因子，如温度、竞争反应及加料顺序等都会对测定产生很大的影响。特别是反应的混合方式对化学发光的最大强度影响很大。显然，这种动力学的测定方法的稳定性不是很好。为了克服这一缺点，获得更精确的数据，可以对化学发光反应的发光强度-时间曲线在一定时间间隔内进行积分，积分强度正比于反应物的浓度：

$$\int I_{CL}(t)=\Phi_{CL}\int\frac{dc}{dt}\cdot dt$$

此外，在一个流动系统中采用连续混合反应剂可获得稳定态的化学发光强度。这种系统的优点是稳定发光容易检测，并且不依赖于混合，但混合速度的波动显示为噪声，并叠加到稳态发光上，对于快速反应而言，非常敏感的发光是随着混合速度而变化的，因此这种流动

系统也有它的缺陷，例如：每次测量对试剂的消耗量很大，只适合于样品量较大的体系；同时，它与通常的强度-时间曲线比较，获得动力学方面的信息很少。

气相化学发光在实际分析应用方面有着非常重要的意义[18]，它已广泛地用于空气污染物的测定。气相化学发光的测定，一般是将过量的试剂和样品气体用恒定的流速导入反应器中，这样就可以连续测定发光强度。与液相流动注射化学发光测定方式类似，这种体系化学发光强度 I_{CL} 与反应物的浓度成正比，即

$$I_{CL}=K[R][X]$$

式中 R——试剂；

X——样品；

K——比例常数。

如果 [R] 远大于 [X]，则反应过程中可将 [R] 看成常数，则

$$I_{CL}\propto[X]$$

在试剂气体大大过量的条件下，发光强度直接正比于被测成分的浓度，此乃气相化学发光测定的基础。

2.3.2. 仪 器

按照测定不同发光过程，发光仪可分为3种类型：(1) 稳态荧光（或发光）测定仪；(2) 瞬态荧光测定仪；(3) 生物（化学）发光计。前两种类型的仪器主要用于光致发光（荧光和磷光）测定，第一种类型的仪器可用来测定化学发光光谱，如果在这类仪器上安装液体流动装置，或者断流设备，或其它加样装置，则可以测定化学发光，美国PE公司的LS-50B发光仪就属于这一类型的仪器。由于这种类型仪器的光路较长，因而测定化学发光的灵敏度较低，只适用于发光强度较强的体系。第二类仪器可测定快速化学发光，测定化学发光的时间分辨光谱，当然也可以用来测定生物发光光谱。对化学发光的测定最多的还是使用化学（生物）发光计。近年来，化学发光计的研制和生产有新的发展，主要表现在：(1) 发光计的智能化、多通道和多用途；(2) 高灵敏度，测定发光的灵敏度提高了1～2个数量级；(3) 仪器结构紧凑、采用模块结构，易于安装和维修。

化学发光计主要由以下5个部件组成：

(1) 检测器；

(2) 稳定的负高压（900～1500V）；

(3) 热稳定的样品室和加样控制部件；

(4) 信号处理器；

(5) 数据显示及拷贝。

化学发光计的发展已有70年的历史，目前世界上已有十几种自动、半自动的商品发光计投放市场。如LKB的1250和1251型发光仪在中国内已有了一定的市场。中国自80年代以来已推出数种型号的化学发光计，质量也在不断提高。如：FG-200、FG-300、ZDS-200、ZDS-300数字式智能化学发光计，以及FT-632和FT-662型发光计已投放市场。由单板机和单片机控制的发光计，具有灵敏度高、线性范围宽、加样精确方便、价格便宜等特点。中国上海计量局工厂生产的SHG-1和SHG-2型化学发光仪能进行自动操作和数据处理，功能较全。近来厦门大学和陕西师范大学等单位相继推出了流动注射化学发光仪，主要用于稳态化学发光的测定。以鲁米诺与 H_2O_2 在碱性介质中发生的化学发光为例，获得稳定态化学发光强度的流动体系如图3所示。

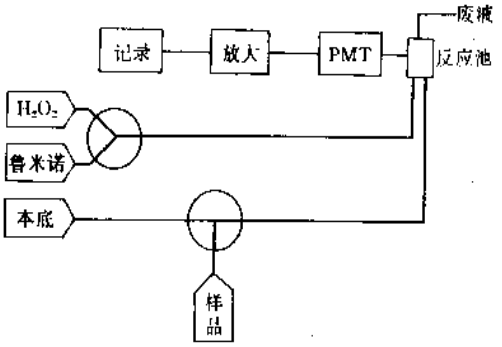


图3 稳态化学发光测定流程图

按信号和数据处理方式可以把目前市场上的发光计分为电流-电压型发光计、数字式发光计和智能发光计3种类型。

电流-电压型发光计是60年代定型的产品，它是其它发光计研制和生产的基础，较典型的仪器有Amico-Chence-glow-photometer。这种仪器结构简单，普通实验室都能制作，但精度不高，重现性较差，其框图如图4所示（虚线外部分）。

数字式化学发光计是70年代初开始出现在市场上的，当时比较典型的有Dupont的Biometer等。这种发光计按其对信号的检测方式可分为检测光电压式（图4中的Ⅰ）和检测指定时间范围内光电倍增管上接收到的光子数（图4中的Ⅱ）这两种情况。这两种检测方法均采用积分计数方式以数字显示或打印输出，因此具有较高的灵敏度和稳定性，更适合于定量分析。

近年来化学发光计发展的一个重要方面就是智能化。瑞典法码西亚公司生产的LKB 1251型发光计就是一个典型的例子。图4中的Ⅲ是这类仪器的智能控制部分。这种仪器的性能价格比高，又兼有操作简便、灵敏度高等特点。美国EG & G及德国Berthold公司的系列发光计也属这一类型。

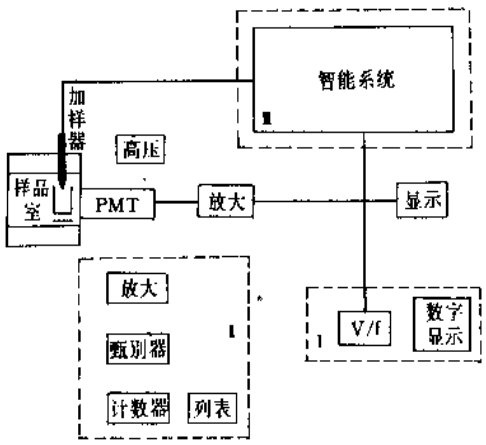


图4 化学（生物）发光计框图

2.3.3. 化学发光分析的特点

化学发光由化学反应而引起，它不象荧光及磷光需要激发光源的存在，因而也就没有激发光的干扰。它的背景很低、分析的灵敏度主要依赖于化学发光的量子效率及仪器的敏感度。实际上，化学发光检测的最低浓度还常依赖于反应剂的纯度，许多化学发光反应对试剂的纯度好坏及环境污染非常敏感。尤其对那些要求高灵敏测定的体系更是如此。就通常化学发光体系而言，一般检测限为10^{-15}mol，有些场合为10^{-18}mol，对于一个化学发光量子效率高（$\Phi_{CL}=0.1\sim1$），本底低的体系，可测得10^{-24}mol的样品。这个灵敏度使得分析单个细胞成为可能。

化学发光分析的另一个特点是线性范围宽，一般可达几个数量级。如，用荧光素和荧光素酶系统测定ATP（三磷酸腺苷）的线性范围可达六次幂的幅度。

基于化学发光检测的灵敏性，人们发明了微注射化学反应法，将指示剂注射到整体细胞内，从而提供了研究活细胞内化学变化的方法。从分析灵敏度上考虑，目前只有化学发光分析法能与同位素法相媲美，但前者无放射性带来的防护和污物处理等问题，而且发光计价格低，国产发光计已有多种型号可供选择。所以，化学发光分析具有很广泛的应用前景。

3. 化学发光反应

从化学上讲，溶液中的化学发光反应可归纳为两种类型：(1) 电子转移型化学发光反应；(2) 键断裂型化学发光反应。

电子转移型化学发光是在一电子供体和另一电子受体之间发生的单电子氧化-还原反应。这是化学发光最基本的方式之一[19,20]，它主要发生在电发光、自由基离子淹灭及过氧化物分解反应中。Hercules[21]于1969年提出了这类化学发光反应的基本概念，然后Marcus[22]于1970年阐述了这类发光的基本理论。当电子供体和受体间的氧化-还原电位差超过了产物的单重态电子激发能级，则能形成一定比例的激发态产物，如二苯基蒽（DPA）的阴离子自由基$DPA^{\cdot-}$与其自身阳离子自由基$DPA^{\cdot+}$反应。此过程称为淹灭，其结果产生大约10%的激发态产物。

$$DPA^{\cdot+}+DPA^{\cdot-}\longrightarrow 0.2DPA^{*}+1.8DPA$$

实际上的反应过程更为复杂，直接从这种反应中形成单重激发态的可能性很小，因为自由基离子反应所得到的能量很少能超过第一、三重激发态能级。上式中，若用电子结构来描述蒽所参与的反应，则可表示为：

$$Ar^{\cdot-}(\uparrow\downarrow)+Ar^{\cdot+}(\uparrow)\longrightarrow {}^{1}Ar^{*}(\uparrow\downarrow\text{或}\uparrow)+Ar(\uparrow\downarrow)$$

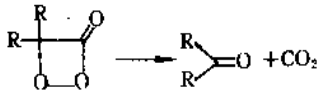
$$^{1}Ar^{*}\longrightarrow Ar+h\nu$$

$$^{1}Ar^{*}+Ar^{\cdot+}\longrightarrow {}^{3}Ar^{*}+Ar$$

$$2\,{}^{3}Ar^{*}\longrightarrow {}^{1}Ar^{*}+Ar$$

反应中的最后步骤是三重态-三重态湮灭反应，它产生了一个基态和一个单重激发态。这是更为普遍的产生可见光发射的反应。

第二类反应为键断裂。这种类型的反应大都由过氧化物的分解产生。在大部分有氧参加的化学发光反应中，都形成一个关键的高能中间体。此中间体用键裂方式将能量释放出来，并使产物中的某一个进入激发态。这种中间体的一种普遍形式为二氧环丁酮。它的键裂可表示为：

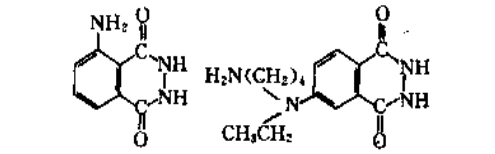


二氧环丁酮裂解时主要形成三重态。

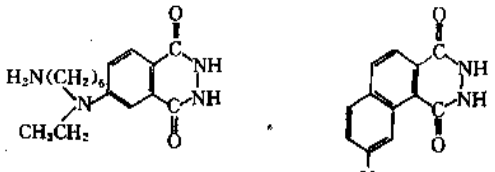
以上只是一个非常粗略的分类方式。实际上，能发生化学发光的物质和体系很多，其反应过程都相当复杂，大多数都还不是很清楚，因此，要严格地进行分类是不可能的。下面就几种常见的化学发光体系简述如下。

3.1. 鲁米诺（邻苯二甲酰肼）及其相关物

1928年Albrecht[3]首先报道了鲁米诺的化学发光，此后人们对鲁米诺及其相关物的化学发光进行了大量的研究[23~28]。在这类发光化合物中，鲁米诺和异鲁米诺及其衍生物是最早使用的有效发光剂，至今对它们的研究仍在进行。鲁米诺（luminol）学名为5-氨基-2,3-二氢-1,4-酞嗪二酮；异鲁米诺(6-氨基-2,3-二氢-1,4-酞嗪二酮)可在6位氨基进行烷基取代，制得各种衍生物，其中主要有ABEI（氨丁基乙基异鲁米诺）、AHEI（氨已基乙基异鲁米诺）和ABENH（氨丁基乙基萘二甲酰肼）。这些化合物均属酰肼类，其结构如下：



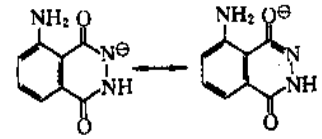
Luminol ABEI



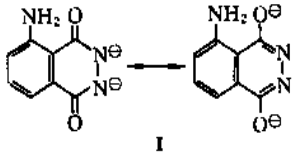
AHEI ABENH

3.1.1. 鲁米诺化学发光的机理

鲁米诺在有催化剂（金属离子或过氧化物酶）和过氧化氢的碱性溶液中发生化学发光反应。由于碱是鲁米诺化学发光反应必不可少的催化剂，所以可以断定，反应的第一步是形成鲁米诺的阴离子。在碱性水溶液中，鲁米诺基本上是以单阴离子（Ⅰ）的形式存在的[29]；而在非质子介质（如：DMSO，DMF等）中，当有叔丁基氧存在时，鲁米诺以双阴离子（Ⅱ）的形式存在[28,30,31]；在H_2O-DMSO介质中，这两种形式的离子均存在[30]。鲁米诺及其不同状态离子的吸收及荧光光谱数据如表1所示。



Ⅰ



Ⅱ

表1 鲁米诺及其离子在DMSO中的吸收和荧光光谱数据[30]

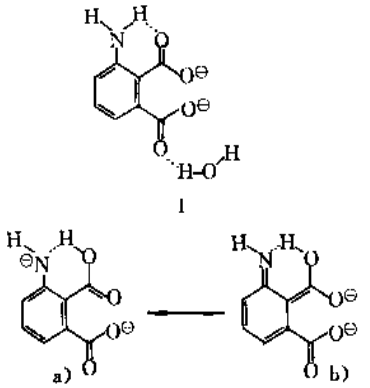
项 目	吸 收 $\lambda_{max,nm}(\varepsilon^{③})$	荧 光 $\lambda_{max,nm}$
鲁米诺(中性)	297(7560);360(7720)	410
鲁米诺单阴离子①	333(6370);370(6320)	500
鲁米诺双阴离子②	310(3250);393(6500)	520

① 钠盐，有少量叔丁氧基钾存在。

② 碱为叔丁氧基钾。

③ 摩尔消光系数。

在水介质中化学发光在425nm处，而在非水介质（如：DMSO，DMF等）中化学发光在480nm处，而在H_2O-DMSO介质中这两个发射最大峰均能观察到[27]。在这两种情况下发光物质均是两价阴离子氨基肽酸盐。由于在两种介质中其存在的形式不同（Ⅰ和Ⅱ），因而发光波长的位置也不同。

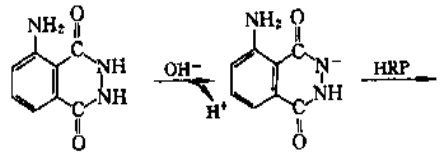


Ⅰ

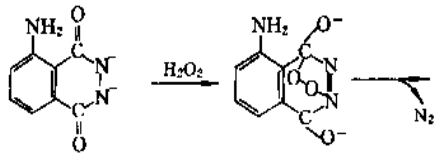
Ⅱ

3-氨基肽酸是鲁米诺化学发光的关键性物质，Lee和Seliger仔细研究了溶剂和pH值对它的荧光性质的影响及它的荧光与鲁米诺化学发光之间的关系[32]，结果表明，两价氨基肽酸盐是鲁米诺化学发光体系的发光体。3-氨基肽酸的荧光光谱与鲁米诺的化学发光谱之间稍有出入，这可能是由于在后一种体系中鲁米诺单阴离子对短波长发射的再吸收所致[33]。

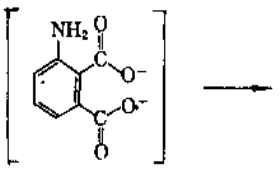
一般认为鲁米诺化学发光的中间体为内过氧化物，由于反应条件的不同，中间体形成的方式也不同[34]。关于发光机理有几种提法，虽然这些提法在细节上略有不同，但均有共同的一步，即消除N_2分子。目前普遍接受的机理如下所示：



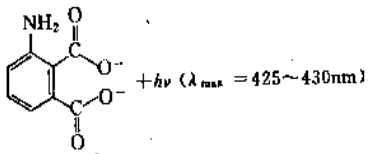
鲁米诺 单价阴离子鲁米诺



带活性基鲁米诺 内过氧化物（不稳定）



两价阴离子氨基肽酸盐（激发态）



两价阴离子氨基肽酸盐（基态）

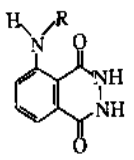
首先，鲁米诺在碱性条件下，形成单价阴离子，然后在催化剂（如：HRP，即辣根过氧化物酶）的催化下形成带活性基的鲁米诺，再与 H_2O_2 作用生成内过氧化物（EP），EP 极不稳定，经分子内重排，放出 N_2，生成激发态的两价阴离子氨基肽酸盐（APD），APD 经辐射性跃迁回到基态，放出光子。

3.1.2. 影响化学发光的因素

影响鲁米诺及其衍生物化学发光的主要因素包括 pH 值、表面活性剂、溶剂、催化剂的活性及鲁米诺衍生物的结构。

pH 值的变化对化学发光体系有几个方面的影响，其中最主要的是对产物二羧酸双阴离子荧光量子效率产生很大的影响。例如，3-氨基肽酸在 pH=7～11 的水溶液中，荧光量子效率 Φ_F 随 pH 值发生很大的变化，体系的 Φ_F 为 0.3，当 pH 降至酸性 pH 值范围时 Φ_F 只有 0.01，当 pH 值大于 11 时 Φ_F 也会减小[37]。而二烷基氨基肽酸或萘二羧酸双阴离子在 pH 值更高一些时 Φ_F 才能达到最大[36]。所以，化合物的结构不同时，其最佳 pH 值也有所不同，但一般都在 pH>10 的碱性介质中。其次，pH 值对 H_2O_2 的离子化及发光物酰肼氮上质子的离解都有较大的影响。H_2O_2 的电离常数 pK_a 值大约为 11.0，所以只有当 pH>11 时才能产生较多的 $^{\ominus}O_2H$ 参与反应。

表面活性剂对这类化学发光体系的效率也有明显的影响。下列化合物在碱性 $H_2O_2/K_2S_2O_8$ 体系中可产生化学发光，当往体系中加入能形成胶束的表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵（CTAB）时，化学发光的效率提高。例如，当 R 为正丁基时 Φ_{CL} 可增大 75%[36,37]。



R=CH_3
C_3H_7
C_4H_9
C_8H_{17}

阳离子表面活性剂比中性的有效，而阴离子表面活性剂对发光无增强效应。阳离子表面活性剂的作用是双重的，一方面提高了氧化反应的速度，另一方面在疏水胶束中产物激发态能量不易损失，因而发光的效率提高。

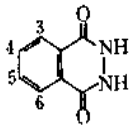
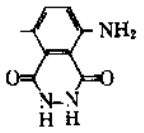
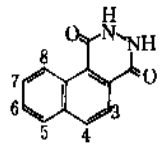
在水溶液中，仅有 H_2O_2 还不够，还必须有如 Co^{2+}、Cu^{2+}、Cr^{3+}、Mn^{2+} 及许多其它过渡金属离子［通常以络合物的形式催化鲁米诺的化学发光，如：$K_3Fe(CN)_6$］和氯化血红素的存在。在非质子溶剂中（如：DMSO，DMF，THF 等），除强碱外不需要其它催化剂，分子氧为氧化剂。在溶液中当催化剂为氯化血红素时发光的效率较高（$\Phi_{CL}=0.012\sim0.013$），激发态形成的产率 Φ_{ES} 为 0.04。Φ_{CL} 和 Φ_{ES} 的值受温度、溶剂粘度及鲁米诺浓度的影响很小。当使用其它催化剂［如 NaOCl，$K_3Fe(CN)_6$，$K_2S_2O_8$］时 Φ_{CL} 值减小到 0.003～0.007，而且温度及鲁米诺的浓度对 Φ_{CL} 值有明显的影响。值得注意的是鲁米诺浓度应低于 1×10^{-3}mol/L，此时不会发生鲁米诺的自熄现象[31]。鲁米诺在不同溶剂和氧化剂体系中的化学发光效率如表 2 所示。

表 2　不同条件下鲁米诺化学发光的效率[33]

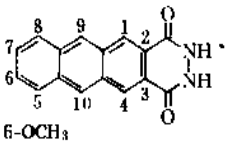
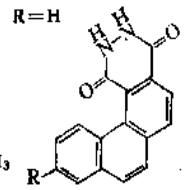
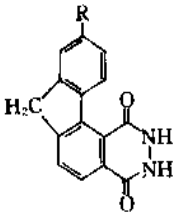
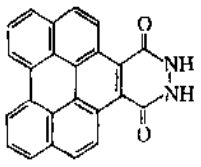
鲁米诺浓度 mol/L	溶剂	温度 ℃	pH 值	反应条件	化学发光量子效率
10^{-3}	H_2O	3	11.6	H_2O_2-氯化血红素	0.0123
10^{-3}	H_2O	20	11.6	H_2O_2-氯化血红素	0.0124
10^{-3}	H_2O	40	11.6	H_2O_2-氯化血红素	0.0135
10^{-3}	H_2O	54	11.6	H_2O_2-氯化血红素	0.0116
10^{-3}	DMSO	25		O_2-t-BuOK	0.0124
10^{-3}	DMSO	45		O_2-t-BuOK	0.0123
10^{-5}	H_2O	20	12.2	$K_3Fe(CN)_6$	0.00010
10^{-5}	H_2O	20	11.6	NaOCl	0.004±0.001
10^{-3}	H_2O	20	11.6	$K_2S_2O_8$	0.007±0.001
10^{-5}	H_2O	20	11.6	亚甲蓝(光敏)-O_2	0.003
10^{-6}	H_2O	50	11.6	亚甲蓝(光敏)-O_2	0.01

鲁米诺相关物的化学结构对其化学发光性能有很大的影响。例如，它们的母体邻苯二甲酰肼在氯化血红素的存在下不能产生化学发光。当在母体环上引入推电子取代基时发光效率提高，而当引入吸电子基时发光效率降低。最常见的发光衍生物有鲁米诺、异鲁米诺及其 6 位烷基氨基取代的衍生物。这些衍生物可以按 Schroder[38] 于 1978 年提出的合成路线来合成。除了上述 3 位和 6 位取代的衍生物外，另一类比较重要的化合物是稠环邻苯二甲酰肼类，这种结构的变化对化学发光效率的影响很复杂，目前还没有发现有什么规律。第三类发光衍生物是分子中含有两个以上邻苯二甲酰肼发光单元的化合物，也包括聚合物，但这类化合物的发光效率均不如鲁米诺的高。还有一类是发光单元通过一个亚甲基与作为能量受体的荧光分子连接，在发光过程中发生能量转移，最后发出的是能量受体的特征荧光。部分鲁米诺相关物化学发光效率如表 3 所示。

表3 部分鲁米诺型化合物的化学发光效率（Φ_{CL}）[39]

酰　肼	化学发光（λ_{max}）nm	Φ_{CL}（鲁米诺=100） H_2O①	DMSO②
邻苯二甲酰肼 			
3-(β-二烷基氨基)乙烯基			
3-(i-C_3H_7)$_2$N—CH=CH—	495③	<0.8	7.0⑧
3-(i-C_4H_9)$_2$N—CH=CH—	495⑤	<0.8	35.0③
3-(i-C_5H_{11})$_2$N—CH=CH—	495⑥	<0.8	20.0③
3-(p-取代)苯基			
3-p-$(CH_3)_2$N 	530～540④	0.75	2.0
3-p-$(H_5C_2)_2$N 	460～490④	0.30	4.0
3,6-二取代			
3-氨基-6-甲基	405	187	
3-氨基-6-乙基	510	6	
3-氨基-6-(6-鲁米诺)	450④		30
4-取代邻苯二甲酰肼 			
4-$(CH_3)_2$N—	437	50⑤	
4-$(C_2H_5)_2$N—	439	63⑤	
4-(n-C_4H_9)$_2$N—	442	93	
4-(n-C_7H_{15})$_2$N—	439	25	
萘-1,2-二酰肼 			
5-OH	550	很弱	164
6-OH	485	86	182
7-OH	512	120	301
5-$N(CH_3)_2$	550	7	2
	485		
6-$N(CH_3)_2$	485	150	14
	450		
7-$N(CH_3)_2$	514	230	60

续表

酰　肼	化学发光（λ_{max}）nm	Φ_{CL}（鲁米诺=100） H_2O①	DMSO②
蒽-2,3-二酰肼 			
6-OCH_3	457	75	47
6-$N(CH_3)_2$	470	50	
9-Br			5.3
9,10-二苯基	450		30
菲二甲酰肼 			
	368		
R=NH_2	490	2.1	
R=OCH_3	480	26	
R=OH	525	44	
R=$(CH_3)_2$N	520	115	
R=$(C_2H_5)_2$N	510	129	
芴二甲酰肼 			
R=NH_2	450	0.03	
R=$(CH_3)_2$N	450	0.10	
R=$(C_2H_5)_2$N	500	0.15	
苯并[g,h,i]苝-1,2-二甲酰肼 	429,447	580⑧	

① 碱-H_2O_2-氯化血红素。

② DMSO-t-BuOK-O_2。

③ 40～45%DMSO+60～55%H_2O。

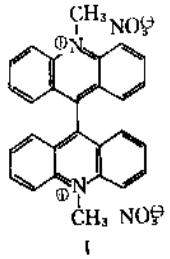
④ DMSO。

⑤ 反应条件（特别是pH值）对Φ_{CL}的影响很大例。如：4-二甲氨基和4-二乙氨基邻苯二甲酰肼，其相对Φ_{CL}分别是87和120（鲁米诺的Φ_{CL}定为100）（pH值12～13）。N-二烷基氨基邻苯二甲酰肼和萘二甲酰肼在0.01N NaOH溶液中Φ_{CL}最高。

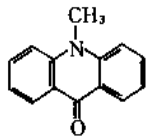
⑥ 碱-O_2-H_2O-DMSO（H_2O：DMSO=3：7，摩尔比）。

3.2.　吖啶酯衍生物

在发现鲁米诺化学发光几年之后，Gleu 和 Petsch[3] 于1935年首次报道了光泽精的化学发光。光泽精的学名是 *N*,*N*-二甲基吖啶硝酸酯，其结构如 I 所示：



I

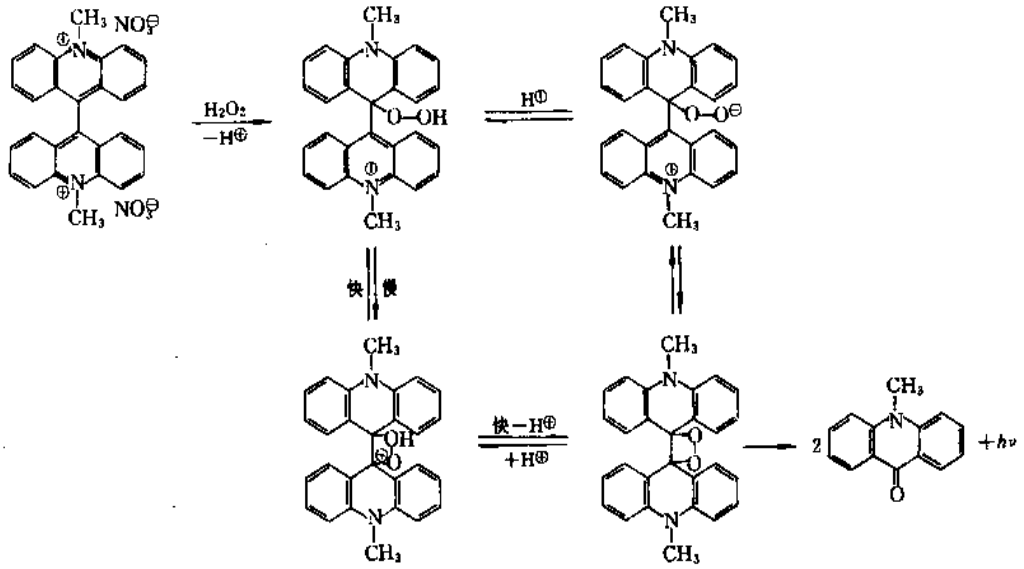


II

现已证明，发光物质是 *N*-甲基吖啶酮（II），其荧光 λ_{max} 在 445nm 处，位于吖啶酯化学发光谱带的蓝区。通常所看到的绿色化学发光是由于 II 发生向 I 的能量转移所致[40,41]。

3.2.1.　光泽精化学发光的机理

光泽精在碱性条件下，与 H_2O_2 等过氧化物作用形成1,2-二氧环丁烷衍生物，其分解时产生激发态 *N*-甲基吖啶酮，回到激态时释放出能量。能促使光泽精激发的物质有丙酮、次黄嘌呤氧化酶、羟胺及维生素 C 等。其发光机理如下所示：



3.2.2.　光泽精化学发光中的能量转移[42]

在光泽精化学发光体系中，发光的波长依赖于光泽精的浓度，当光泽精的浓度增大时，激发态的 *N*-甲基吖啶酮将能量转移给光泽精，因而发出光泽精的荧光，由于此荧光的波长位于光泽精化学发光谱带的长波长区，因而使体系发射光波长发生红移，如图5所示。

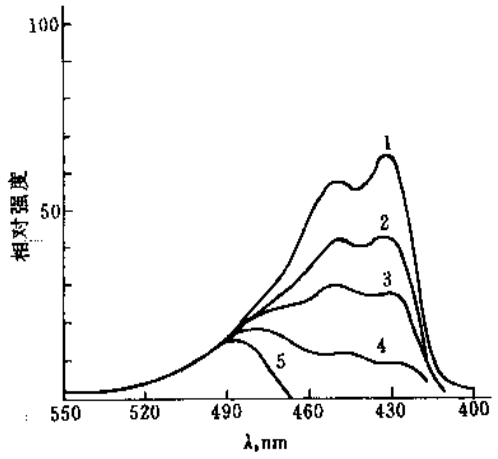
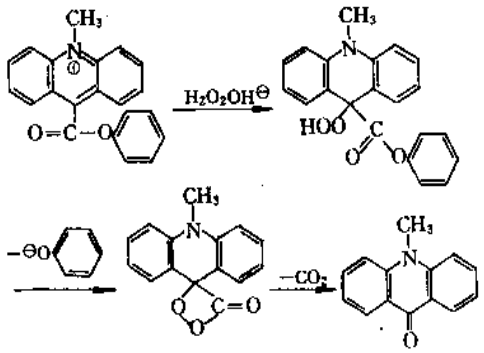


图5　吖啶酯浓度对吖啶酮发射光谱的影响

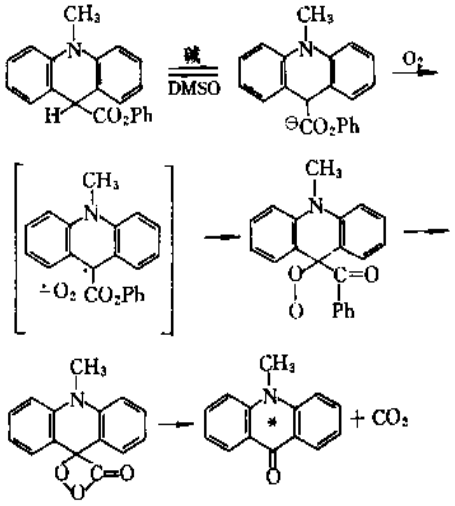
光泽精的浓度：1—0.0mol/L；2—2×10^{-5}mol/L；3—4×10^{-6}mol/L；4—6.6×10^{-5}mol/L；5—2×10^{-4}mol/L

3.2.3.　吖啶苯酯

吖啶苯酯是吖啶酯类化合物中研究的较为深入的一个[43,44]，它对于某些生物发光物质发光行为的研究具有重要的价值，其发光机理如下：



许多苯环上有取代基的吖啶酯均能产生有效的化学发光，但吖啶的脂肪酯在上述反应的第一步发生水解，而不是与过氧化氢反应，所以不能产生化学发光。吖啶活性酯类具有较高的化学发光效率，Φ_{CL}一般可达 0.1。在偶极非质子溶剂中吖啶苯酯的化学发光按下述机理进行[45]：



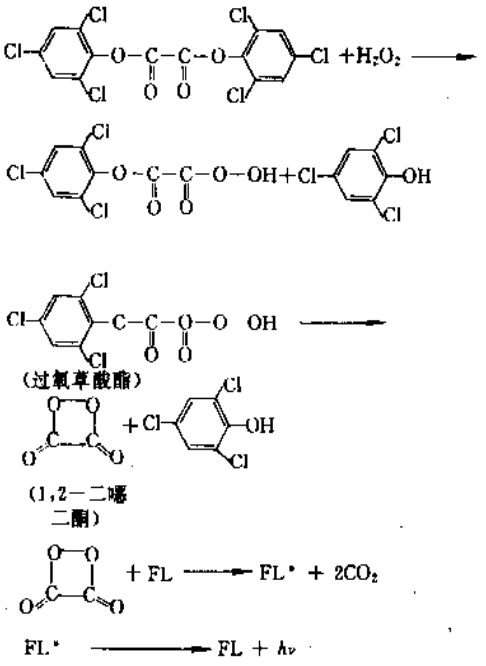
以上两种机理都经过 1，2-二氧环丁酮中间体，这是发光步骤的前体及重要的中间体。

3.3. 过氧草酸衍生物

草酰氯、草酸酯及草酰氨在 H_2O_2 和荧光试剂的存在下可产生化学发光。迄今为至，这类物质的化学发光是非酶催化化学发光体系中最有效的一种，其发光效率在最佳条件下可达到 0.34[48]。这类物质的化学发光最早起源于草酰氯在 H_2O_2 和蒽的存在下的化学发光[47]。而最主要的要算后来合成的芳基草酸酯类[48,49]。其中比较重要的有双-(2,4,6-三氯苯基)草酸酯(TCPO)和双-(2,4-二硝基苯基)草酸酯 (DNPO)。此类化学发光物质的发光反应是通过过氧草酸酯中间产物，在反应体系中加入一种荧光试剂作为荧光受体，以捕获化学能，并使其转变成可见光，加强了发光效率。

过氧草酸酯的化学发光由两部分组成：一是由芳基草酸酯和 H_2O_2 反应生成的“化学泵”；二是辐射受体，它在可见光范围几乎是强荧光的染料，如 8-苯胺基-1-萘磺酸 (ANS)。

TCPO 的化学发光反应，可方便地在 H_2O_2 弱碱催化溶液中，加入 TCPO 和荧光受体(如：ANS)而实现。TCPO 和 H_2O_2 反应，形成中间产物过氧草酸酯和 1，2-二噁二酮，后者将化学能转移给荧光受体 (FL)，使荧光受体处于激发态，其退激至基态时，放出光子，其过程如下所示：

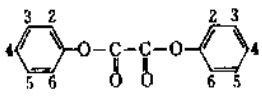


TCPO 发光反应 pH 值较宽(pH 值 4～10)，并适用于某些特殊反应，因而被广泛应用。

3.3.1. 发光试剂的类型

上述常见的化学发光试剂对发光反应的溶剂有严格的要求，一般需要极性非质子溶剂，如邻苯二甲酸烷基酯及乙二醇二甲醚等。一些有效的芳基草酸酯类化合物的发光特性如表 4 所示。

表 4 吸电子基取代的二芳基草酸酯的化学发光[50]

	Φ_{CL}	荧光受体
2,4-二硝基	0.235①	萤烯
2,4-二硝基	0.154	DPA
五氯	0.151	DPA
五氯	0.146	DPA
2-甲酰基-4-硝基	0.137	DPA
3-三氟甲基-4-硝基	0.123	DPA

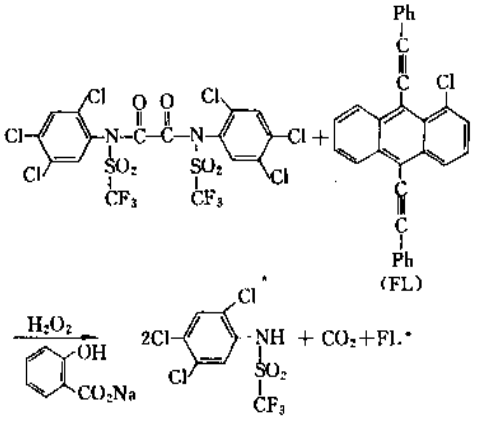
注：溶剂 邻苯二甲酸二甲酯；

试剂浓度 草酸酯为 1×10^{-2}mol/L；H_2O_2 为 0.3～2.0×10^{-2}mol/L；DPA (9,10-二苯基蒽) 为 4×10^{-4}mol/L。

① 试剂浓度 草酸酯为 1×10^{-3}mol/L；H_2O_2 为 2.5×10^{-2}mol/L；萤烯为 5.0×10^{-4}mol/L；苯基三甲基氢氧化铵 (活化剂) 为 8.0×10^{-6}mol/L。

一般来说，当芳环上存在强吸电子取代基时所形成的酯才容易在酯羰基上发生亲核取代反应。

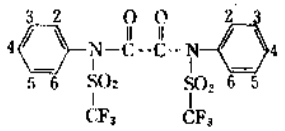
另一类是草酰胺类，其反应如下所示：



由于强吸电子基三氟甲基磺酰基的存在，使这类试剂的发光效率很高（见表5）。

以上两种类型的发光物质及荧光受体在水中的溶解度很低，这可能是它们在水中发光效率很低的主要原因，但作为分析及实际民用等方面及安全考虑，人们又希望反应能在水中有效地进行，为此，便合成了一批水溶性草酸衍生物及荧光受体（表6和表7）。

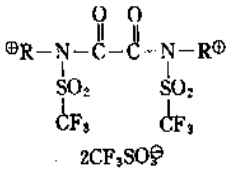
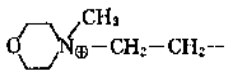
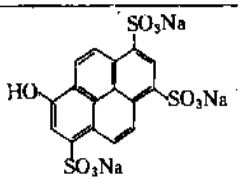
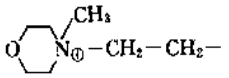
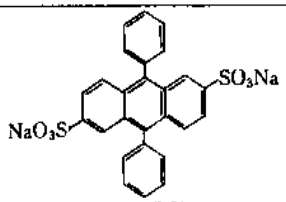
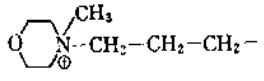
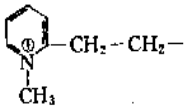
表5　*N*,*N*′-二芳基-*N*,*N*′-二(三氟甲基磺酰基)草酰胺的化学发光[51]

	浓　度 mol/L	Φ_{CL}
2,4,5-三氯	1×10^{-2}	0.326～0.354
2,4-二氯	1×10^{-2}	0.256～0.262
2-氯-3-吡啶基	8×10^{-3}	0.155
2,4,6-三氯	1×10^{-2}	0.114～0.136

注：试剂浓度　H_2O_2 为0.37mol/L；1-氯-9，10-二（苯乙炔基）蒽（荧光受体）为6.75×10^{-3}mol/L。

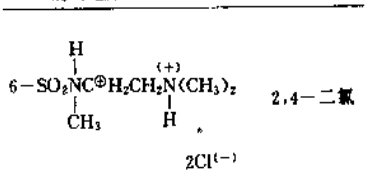
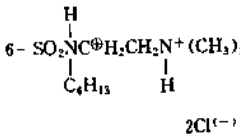
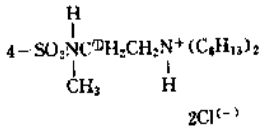
溶剂　邻苯二甲酸二丁酯：邻苯二甲酸二甲酯：叔丁醇=15：4：1（体积比）。

表6　水溶性草酰胺的化学发光[52]

	R_1	荧光受体	Φ_{CL}
		 (HPTS)	0.01
		 (DPADS)	0.08
		HPTS	0.01
		HPTS	0.002

注：试剂浓度：草酰胺为$2\sim25\times10^{-3}$mol/L；H_2O_2 为1.5mol/L。

表7 一些水溶性草酸酯

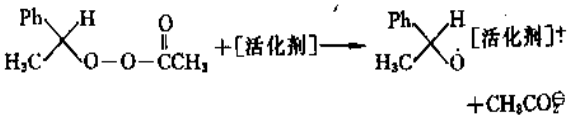
R(亲水基团)	其它取代基
	
	2,4—二氯
	2,4—二溴
	2,6—二溴

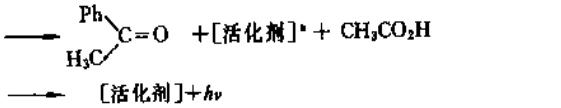
虽然以上试剂具有良好的水溶性，但其发光的效率远低于非水体系中的草酸衍生物，因而目前尚无实际应用。

3.4. 其 它

除了上述3种典型的化学发光反应之外，能产生化学发光的物质还很多。但绝大多数溶液中的化学发光反应需要氧分子参加，过氧化物是这类化学发光反应中普遍存在的中间体。

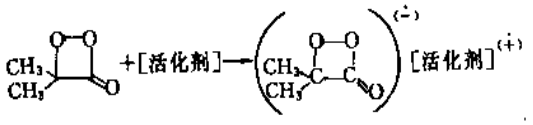
非环过氧酸仲醇酯在活化剂的存在下发生分解，并使活化剂自由基阳离子激发而产生化学发光：

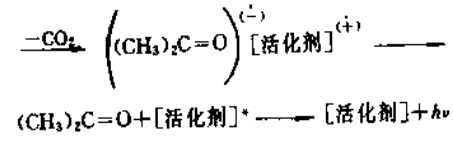




这里的活化剂为具有低的离子化电势的荧光分子。如9,10-二苯基蒽、萤烯等。

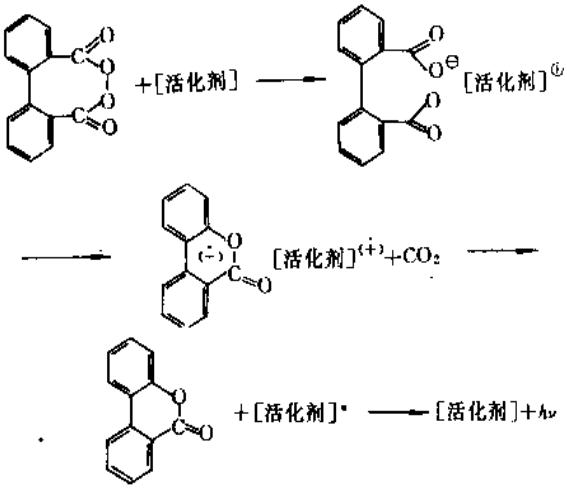
另一些环过氧酸酯，如1,2-二氧环丁酮类，联苯甲酰过氧化物及其类似物在活化剂的存在下也可以发生分解，并产生化学发光[53,54]。一般认为这种活化作用是由于最初在活化剂和中间体之间生成了电荷转移络合物，其反应机理如下：



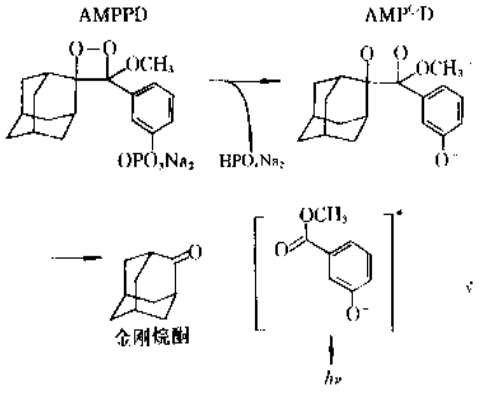


$(CH_3)_2C=O+[活化剂]^* \longrightarrow [活化剂]+h\nu$

活化剂：9,10-二苯基蒽，萤烯，芘，并四苯等。



1,2-二氧环丁烷是过氧化物分解化学发光反应中比较重要的一种。取代基不同的1,2-二氧环丁烷衍生物的稳定性有很大的差别，因而取代基对其激发态产率有很大的影响。特别是金刚烷基取代的衍生物具有发光量子效率高的特点，近年来生化分析领域已有不少应用[55,56]，其化学发光反应过程如下：



早在1877年就已发现的咯粉碱在有氧条件下的化学发光[2]就经历了1,2-二氧环丁烷中间体。

邻苯三酚是一种强还原剂，它在催化剂（如：辣根过氧化物酶、血红素）的存在下与过氧化氢反应产生化学发光[57,58]。没食子酸（棓酸）、槲皮素等多元酚也有类

似的发光性质。

另一种类型的化学发光广泛地存在于自然界中，如烃类、醇、醛及高聚物等的自动氧化反应，这是一类超微弱化学发光反应，其发光的量子产率只有 10^{-1}～10^{-10}。

许多碱金属在气相反应时产生化学发光，如钠与氯气反应可产生很强的钠 D-线发光。另外，N_2、NO、CO、O_3、O_2、SO_2、H_2 及 HCl 等在合适的条件下也可产生化学发光。空气中污染物的监测代表了气相化学发光应用中最新的和发展最快的领域[12]。

4. 生物发光反应

人们对生命体发光现象的认识要比对化学发光的研究早。Boyle[59]早在 17 世纪就发现细菌和真菌的生物发光需要氧气。1885 年 Dubois[5]指出生物发光是由“荧光素酶”与“荧光素”的化学反应所引起的。Harvey[6]经过 40 多年的研究，于 1952 年发表了“生物发光”的专著。70 年代后，在国际发光会议、自由基生物学会议和液闪测量技术等方面的会议上宣读了大量关于生物体内超微弱发光与临床应用的文章。至今人们已知能发光的生物种类繁多，从低等的细菌到高等的发光鱼类，除水母等属于光蛋白和 Ca^{2+}（或 Fe^{2+}）参与发光反应之外，其它发光体系的主要发光物质几乎都是由荧光素酶、荧光素及其辅助因子所组成，其催化反应完全相同，仅虫荧光素酶的结构略有不同。生物发光反应一般经过下列几个步骤。

首先，荧光素酶与底物结合，然后发生的第一步可能是荧光素的激活：

$$E-LH_2+A \longrightarrow E-LH_2B$$

式中　E——荧光素酶；

LH_2——荧光素（还原型）；

A——辅助因子，在萤火虫的生物发光中 A 为腺苷三磷酸(ATP)，B 为腺苷单磷酸(AMP)。

海萤的生物发光不需要激活，它直接进行第二步反应——氧合：

$$E-LH_2B+O_2 \longrightarrow E-LBHOOH$$

然后，E−LBHOOH 才能发生化学发光反应：

$$E-LBHOOH+M \longrightarrow E-LBO^*+H_2O+M$$

其中 M 是可能需要的第二个辅助因子，E−LBO* 退激时产生发光。

最后，发生酶的“周转”：

$$E-LBO \longrightarrow E+LO+B$$

式中　LO——氧化型荧光素。

每个生物发光系统可能包括上述所有的反应或其中几个反应。

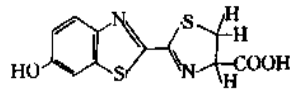
4.1. 萤火虫

萤火虫荧光素酶（firefly luciferase）发光系统是生物发光中研究得最深入、透彻的一类，也是生物发光分析中应用最广泛的一种。Dubois[5]于 1885 年首次报告自萤火虫的发光器中抽提的两种物质：虫荧光素和虫荧光素酶混合后可发光。1947 年 McElroy[60]报告该发光系统必须有 ATP 的参与，并于 1956 年获得了纯化了的虫荧光素酶。此后国外这方面的研究不断深入。中国于 70 年代首先由中国科学院植物生理研究所王维光等制备了萤火虫的粗虫荧光素酶[61]。1988 年第二军医大学陈克明等得到了纯化的虫荧光素酶，并合成了虫荧光素[62]。

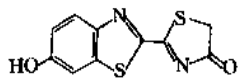
萤火虫生物发光的波长在 562nm 左右，确切的位置与萤火虫的种属有关。这一发光系统的量子效率可达 0.88[63]，是已知生物发光反应中最有效的一种。

4.1.1. 虫荧光素

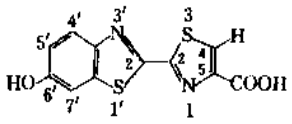
虫荧光素（简写为 LH_2），化学名称为 D-(−)-2-(6′-羟基-2′-苯并噻唑基) -Δ^2-噻唑啉-4-羧酸，其分子式为 $C_{11}H_8N_2O_3S_2$，微黄色结晶，溶于水，其水溶液在紫外光的照射下可发出绿色荧光。LH_2 是虫荧光素酶的重要底物，其活性中心在连接羧基的碳上。LH_2 及其重要类似物的结构如下：



虫荧光素(LH_2)



氧化虫荧光素(LO)



脱氢虫荧光素(L)

L-(+)虫荧光素因 4 位 H 和 −COOH 构象与 D-(−)虫荧光素的不同而无发光反应。萤火虫发光器中亦有部分脱氢虫荧光素 (L)，它可以与虫荧光素酶结合，因而是 LH_2 的重要的竞争性抑制剂。

4.1.2. 虫荧光素酶

虫荧光素酶属氧化还原酶，为优球蛋白，不溶于水而溶于稀盐溶液，其结构因来源的不同而略有不同。分子量分布在 10 万左右。每个酶分子都是由两个相同或相

似的亚基组成的二聚体，它们上面具有一个与虫荧光素结合的位点，两个与ATP结合位点和一个与Mg^{2+}—ATP结合的位点，其中后者与催化反应至关重要。因此，二个亚基中仅有一个有催化活性，另一个仅与发光有关。虫荧光素酶的等电点PI在6.1～6.2之间，其最适pH值与萤火虫的种属有关，介于7.4～7.8之间。酶的最适温度为23～25℃，在37℃时将出现不可逆失活。

4.1.3. 辅助因子

虫荧光素发光系统的辅助因子主要包括ATP、O_2和Mg^{2+}。

ATP是虫荧光素酶的底物。ATP及ATP—Mg^{2+}与酶的相应位点常与嘌呤环的C_6的$-NH_2$结合。O_2是该发光系统所必须的，每消耗1mol O_2可使1mol LH_2氧化为LO，并产生1mol CO_2。当ATP与Mg^{2+}形成复合物时体系的发光强度才能达到最大，其它一些二价阳离子也有类似的作用，如Mn^{2+}，Co^{2+}，Zn^{2+}，Fe^{2+}等，但以Mg^{2+}的光子产率最高，Co^{2+}仅为Mg^{2+}的28%。

4.1.4. 发光过程

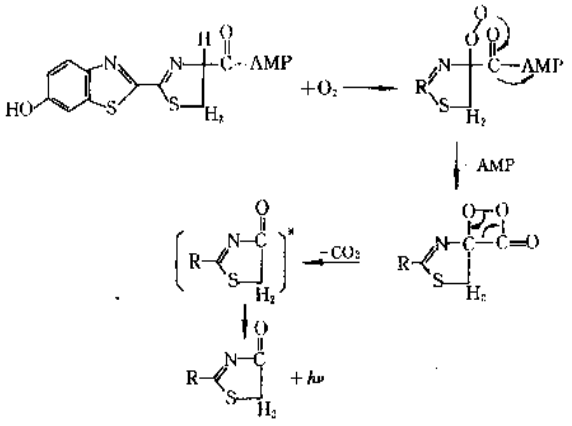
虫荧光素酶发光系统经历以下3个步骤。

(1) 虫荧光素与虫荧光素酶及ATP—Mg^{2+}反应形成虫荧光素酰腺苷酸与酶的复合物：

$$LH_2+ATP-Mg^{2+}+E \rightleftharpoons E\cdot LH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-AMP+PPi$$

式中 PPi——连二磷酸。

(2) 复合物中荧光素LH_2的激发及发光：



(3) 脱氢虫荧光素的活化。在上两步反应的同时，脱氢虫荧光素(L)亦与酶、ATP—Mg^{2+}生成复合物，所以它会与LH_2相竞争，成为重要的竞争性抑制剂。其反应如下：

$$L+ATP-Mg^{2+}+E \rightleftharpoons E-L-AMP+PPi$$

上述反应系统pH值为7.6，温度为25℃。ATP与虫荧光素酶，LH_2迅速混合后，首先有25ms的延迟，然后发射闪光，约300ms达到高峰。此段时间绝大部分是用于E-LH_2-AMP的形成。1974年Deluca[64]等在厌氧条件下首先使形成E-LH_2-AMP复合体，然后立即供氧，他们发现25ms延迟之后，发光达到高峰只需要60ms，也就是说，前述的酶反应过程中第一步复合物的形成为慢过程，后面的氧化脱羧为快过程。

4.1.5. 影响因素

虫荧光素酶催化的生物发光系统对许多环境因素都很敏感，其中较重要的包括抑制剂、激活剂及pH值等。

抑制剂可分为竞争性和非竞争性抑制剂。竞争性抑制剂主要是与底物结构类似的化合物，它们与底物竞争酶的结合位点。如：脱氢虫荧光素(L)、AMP(腺苷5′-单磷酸)，d AMP(脱氧腺苷5′-单磷酸)、腺嘌呤等，其中以L最为重要，它参加与LH_2类似的反应，而且竞争结合常数较大，所以它是LH_2的主要竞争性抑制剂。

有些无机及有机物对虫荧光素酶的催化反应可产生非竞争性抑制作用。对无机物而言，阴离子可能起了比较重要的作用，一些抑制剂的作用如表8所示。

表8 一些化合物对虫荧光素酶的抑制作用[65]

化合物名称	反应被抑制50%的浓度 μmol/ml
盐类	
$CaCl_2$	5
Na_2SO_4	11
$MgCl_2$	12
$NaClO_4$	13
NaN_3	14
CCl_3COONa	15
NaCl	20
KCl	20
$(NH_4)_2SO_4$	21
缓冲液	
$KNaHPO_4$	11
HEPES①/Cl	59
CH_3COONa	74
Tris②/Cl	74
有机溶剂	
丁醇	153
乙醚	260
丙酮	610
乙醇	1600

① *N*-2-羟甲基-哌嗪 *N′*-2-乙基磺酸。

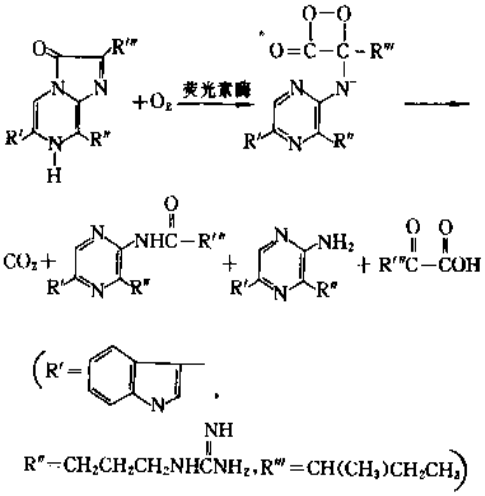
② 三羟甲基氨基甲烷。

非离子型溶剂，如甘油、右旋糖苷、聚乙烯吡咯酮

(PVP)，非离子型去垢剂；如 Tween-20、Triton x-100，等均可在一定浓度下激活虫荧光素酶的活性[66]。

4.2. 海　萤

海萤（*Cypridina*）是一种甲壳类动物，它把荧光素和荧光素酶从分开的两个腺体中分泌到周围的海水中，二者相遇时便产生发光，其过程如下所示：

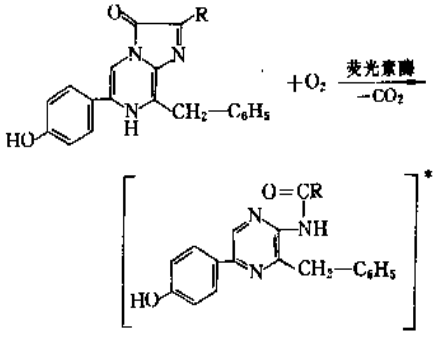


上述生物发光反应的 Φ_{CL} 为 0.3[67]。发射光的波长为 465nm[68]。反应中生成的 CO_2 中的一个氧来自分子氧，这已被用 $^{18}O_2$ 代替 O_2 的实验结果得到证实[69]。所以，在激发反应中生成具有二氧环丁酮形式的中间产物。

海萤的荧光素及荧光素酶均很稳定，只要把两种粉末加水湿润就可以产生生物发光。

4.3. 腔肠动物

腔肠动物（coelenterate）是由两个主要亚门组成的一组变化多样的生物。其中研究较多的有软体珊瑚虫和海萤。所有腔肠动物的发光物质与海萤荧光素的结构均很类似，其发光体是激发态酰胺：



上面结构式中 R 尚未确定，但人们已注意到当 R=CH_3 时具有明显的生物发光活性，其 Φ_{CL} 为 0.04[70]，λ_{max} 在 509nm 处[68]。与海萤生物发光系统不同的是反应生成的 CO_2 中的氧来自于水，而不是 O_2[71,72]。

对于水母纲及栉水纲动物至今尚未得到它们的分开的荧光素和荧光素酶，而只得到一个叫做“光蛋白”的蛋白质复合物，它在加入 Ca^{2+} 时能发光[73]。

4.4. 其　它

生物发光的种类很多，除了上述 3 种主要发光系统外，还有细菌的生物发光[74~76]，超微弱生物发光[13]等。

发光的细菌大部分来自海洋，发光细菌在酶存在下氧化还原型黄素单核苷酸（$FMNH_2$）和一个长链醛为黄素和醛所对应的酸，发光量子产率为 0.2 左右，发光光谱的波长一般在 420～670nm 之间。目前已经命名的发光细菌大约有 10 种左右。

超微弱发光存在于所有有机体，从细胞到人。此发光的量子产率只有 10^{-14}～10^{-9}，发光与有机体内的氧化代谢、解毒作用、细胞的分裂和死亡，光合作用、致癌作用及生长调节过程都有关系，这种发光在一定程度上与自由基的锁链氧化反应有关。

5. 化学（生物）发光的应用

1900 年的一次世界博览会上，展示出了一种奇妙的照明灯，乍一看，那只不过是各种普通的玻璃器皿。奇怪的是这些器皿中既没有灯丝，也没有火焰，还不用电源，却灿烂明亮，照亮了周围的一切。原来这些器皿内培养了发光细菌。以后有不少人也制造了这种有趣的生物光源，这是近来发光在日常生活中各种应用的基础，近来发光已被广泛地应用于分析化学、医学及临床分析等方面。由于化学发光和生物发光具有高的灵敏度和专一性，加上日臻完善的各种发光测定仪的商品化，使得它在分析应用方面显出很大的潜力。

5.1. 无机分析

许多无机物对一个化学发光反应会产生影响。这种影响可以使发光强度增强（催化剂）、减弱（淬灭剂或抑制剂）。化学发光对大多数无机离子的检出浓度约为 10^{-5}μg/ml，也有不少离子的检出浓度可达到 10^{-6}μg/ml。用于无机物分析的主要有鲁米诺和光泽精化学发光体系（表 9）。

另外，有些试剂可用时参与化学发光反应和滴定反应，所以便可以用前者来指示后者[83]。这在酸碱滴定、沉淀滴定、氧化还原滴定及络合滴定方面均有应用。

有些指示剂只有在碱性介质中才能产生化学发光，由此可被用作酸碱滴定的指示剂。在这些滴定体系中都有 H_2O_2 参与。可被用做指示剂的有光泽精、鲁米诺、洛粉碱及没食子酸等，其中以光泽精系统最好，因为它既不需要催化剂，同时指示反应又具有可逆性。对光泽精和鲁米诺体系，如果加入荧光染料，则发光强度会大大

表 8 无机物的化学发光测定[79,85]

无机物	功 能	体 系	检出限,ppm
Ag(Ⅰ)	催化	光泽精-H_2O_2-丙酮	<0.4[81]
	催化	鲁米诺-$K_2S_2O_8$-2,2′-联吡啶	0.01
	催化	鲁米诺-$K_2S_2O_8$-NH_3	0.2
	抑制	鲁米诺-$CuSO_4$-KCN-H_2O_2	0.001
	催化	邻苯三酚-H_2O_2	0.3
As(Ⅴ)	氧化	鲁米诺-$(NH_4)_2MoO_4$-NH_4VO_3	0.006
	氧化	鲁米诺-$(NH_4)_2MoO_4$-NH_4VO_3-2-丙醇	0.003
	氧化	O_3	0.15ng
Au(Ⅲ)	催化	香豆素-H_2O_2-KOH	<0.001[82]
Bi(Ⅲ)	催化	光泽精-H_2O_2	0.2
Cd(Ⅱ)	催化	邻苯三酚-H_2O_2	0.8
	抑制	鲁米诺-H_2O_2-Co^{2+}	0.02
Ce(Ⅲ)	催化	光泽精-H_2O_2	0.8
Ce(Ⅳ)	抑制	鲁米诺-H_2O_2-Cu^{2+}	0.1
Cl_2-ClO^-	氧化	鲁米诺-H_2O_2	0.05
ClO^-	催化	洛粉碱-H_2O_2	0.005
Cl^-	氧化	鲁米诺-Na_3PO_4-$NaBO_3$	0.01
CN^-	抑制	鲁米诺-H_2O_2-Cu^{2+}	3
Co(Ⅱ)	催化	光泽精-H_2O_2	0.00002
	催化	鲁米诺-H_2O_2-EDTA	0.000006
	催化	邻苯三酚-H_2O_2-甲醇	0.00004
Co(Ⅰ)	催化	洛粉碱-H_2O_2	0.0001
$C_2O_4^{2-}$	还原	$Ru(2,2'\text{-bipy})_3^{3+}$	0.1
Cr(Ⅱ)	还原	光泽精	0.003
Cr(Ⅲ)	催化	鲁米诺-H_2O_2-EDTA	0.00001
	催化	光泽精-H_2O_2-EDTA	0.05
Cu(Ⅱ)	催化	鲁米诺-KCN	0.0001
	催化	光泽精-H_2O_2	0.0002
Fe(Ⅰ)	催化	鲁米诺-O_2	5×10^{-6}
	还原	光泽精	0.003
Fe(Ⅲ)	催化	光泽精-H_2O_2	0.05
	催化	鲁米诺-H_2O_2-EDTA	0.003
$Fe(CN)_6^{3-}$	氧化	鲁米诺	0.015
Ge(Ⅳ)	氧化	鲁米诺-VO_3^--MoO_4^{2-}	0.005
Hf(Ⅳ)	抑制	鲁米诺-H_2O_2-Cu^{2+}	0.02
Hg(Ⅱ)	抑制	鲁米诺-KCN-Cu^{2+}	0.002
H_2O_2	氧化	鲁米诺-Cu^{2+}	0.0007

续表

无机物	功　能	体　　系	检出限,ppm
H_2O_2	氧化	鲁米诺-氯化血红素-Cu^{2+}-三乙醇胺	0.0003
I_2	氧化	H_2O_2-NaClO	0.0003
Ir(Ⅲ,Ⅳ)	催化	鲁米诺-KIO_4	0.01
Ir(Ⅳ)	催化	鲁米诺-KIO_4-EDTA	0.001
Mn(Ⅰ)	催化	鲁米诺-H_2O_2-邻菲啰吟-柠檬酸	0.0005
MnO_4^-	氧化	硅氧烯	0.1μg
Mo(Ⅴ)	还原	光泽精	0.03
MoO_4^{2-}	催化	洛粉碱	0.5
Ni(Ⅱ)	催化	鲁米诺-H_2O_2	0.0006
NH_3	氧化	O_3(预先转化为NO)	0.001
NO	氧化	O_3或$O^·$	0.001
NO_2	氧化	O_3(预先转化为NO)	0.001
	氧化	鲁米诺	5×10^{-6}
NO_2^-,NO_3^-	氧化	O_3(预先转化为NO)	5×10^{-5}
O	氧化	鲁米诺-DMSO-叔丁醇	1.6×10^{-7}
O_3	氧化	罗丹明B(硅胶)	0.001
Os(Ⅷ,Ⅵ)	催化	鲁米诺-H_2O_2	0.0001
Os(Ⅳ)	催化	鲁米诺-H_2O_2	0.001
Os(Ⅲ)	催化	鲁米诺-H_2O_2	0.01
PO_4^{3-}	氧化	鲁米诺-$(NH_4)_2MoO_4$-NH_4VO_3-丁醇	0.0007
Pb(Ⅰ)	催化	光泽精-H_2O_2	0.2
Pt(Ⅳ)	催化	鲁米诺-H_2O_2	1×10^{-6}
Rh(Ⅲ)	催化	鲁米诺-KIO_4	0.04
Ru(Ⅲ,Ⅳ)	催化	鲁米诺-H_2O_2-EDTA	0.0003
S^{2-}	催化	过氧化物酶-H_2O_2	0.0001
Sb(Ⅴ)	催化	鲁米诺-H_2O_2-丁醚	0.005
Se(Ⅳ)	氧化	O_3	35ng
SiO_4^{4-}	氧化	鲁米诺-$(NH_4)_2MoO_4$-丁醇	0.002
Sn	氧化	O_3	110ng
SO_2	氧化	$O^·$	0.001
Th(Ⅳ)	抑制	鲁米诺-H_2O_2-Cu^{2+}	1
Ti(Ⅳ)	抑制	鲁米诺-H_2O_2-Cu^{2+}	0.0005
Tl(Ⅲ)	氧化	鲁米诺-Na_3PO_4	0.05
U(Ⅳ)	氧化	O_3-H_2SO_4	0.2
U(Ⅵ)	还原	Eu^{2+}-$HClO_4$	0.002
V(Ⅳ)	催化	鲁米诺-H_2O_2·	0.001
V(Ⅴ)	氧化	硅氧烯	5×10^{-6}
WO_4^{2-}	催化	洛粉碱	8
Zn(Ⅱ)	抑制	鲁米诺-H_2O_2-Co^{2+}	0.01

增强。化学发光指示剂主要用在深色或混浊液体系，如甲基紫、V_2O_5 溶液、牛奶、葡萄酒及果汁等。

化学发光指示剂同样也可以用在沉淀滴定，例如用8-羟基喹啉滴定 Al(Ⅲ)，用鲁米诺-H_2O_2-Co^{2+} 做指示剂，终点时8-羟基喹啉除去过量的 Co^{2+}，使体系的化学发光减弱。

用氧化还原反应指示剂的有鲁米诺，光泽精和硅氧烯。当使用氧化剂滴定时，一般滴到化学发光产生为至。有时也用在还原剂滴定的体系。利用这些指示剂可滴定的无机物如表10所示。

表10 化学发光指示的氧化还原滴定[83]

指示剂	离子	滴定试剂
鲁米诺	OCl^-，OBr^-，As(Ⅲ)，Sb(Ⅲ)，$S_2O_3^{2-}$	As_2O_3
	SO_3^{2-}，S^{2-}，CN^-，SCN^-	NaOBr
光泽精	$Fe(CN)_6^{4-}$，As(Ⅲ)，OCl^-，OBr^-，Cr(Ⅲ)	H_2O_2
硅氧烯	I^-，Fe(Ⅰ)，Sn(Ⅰ)，Mo(Ⅲ)，Ti(Ⅲ)，As(Ⅲ)，Pb(Ⅰ)，$C_2O_4^{2-}$，H_2O_2，I_2[①]，IO_3^-[①]，Ag^{+a}，VO_3^-	MnO_4^-

① 间接方法。

鲁米诺和光泽精也可以用作络合滴定的化学发光指示剂。滴定终点时金属离子被EDTA络合，化学发光因失去催化剂而消失或急剧减小，利用直接滴定法，以鲁米诺为指示剂可以对 Ca(Ⅱ)、Sr(Ⅱ)、Ba(Ⅱ)、Cu^{2+}、Ca(Ⅱ)、Zn(Ⅱ)及Ni(Ⅱ)进行测定。

5.2. 有机分析

某些有机物质可以对化学发光反应产生影响，根据这种效应可以对有机物质进行分析测定。有些有机物对化学发光反应起催化作用，有些起抑制作用，有些则直接起化学发光反应。根据脂肪酸、油及高聚物的生物氧化降解化学发光反应可对其进行分析，同样也可以用来测定这些物质的抗氧化剂及稳定剂，这主要用于食品及高分子工业[84,85]。葡萄糖在其氧化酶的存在下产生 H_2O_2，H_2O_2 与鲁米诺反应产生化学发光，据此可以对葡萄糖进行定量测定。一些实际测定的例子如表11所示。

5.3. 生物及医学方面的应用

由于化学发光检测法具有很高的灵敏度，它也被广泛地应用于生物、医学及临床。特别是在免疫分析方面近年来有了长足进展，目前已有不少以化学发光检测为基础的试剂盒投放市场。

5.3.1. 三磷酸腺苷(ATP)及其相关物的分析

ATP是机体能量的"通货"及重要的代谢调节物质，

表11 有机化合物的化学发光测定[86]

有机物	作用	体系	灵敏度 μg/ml
甘氨酸	催化	鲁米诺 H_2O_2	150
氨基酸	抑制	鲁米诺-H_2O_2	
半胱氨酸	抑制	鲁米诺-I_2	0.01
铁蛋白	催化	鲁米诺 H_2O_2	2
细胞色素C	催化	鲁米诺-H_2O_2	0.025
肌红蛋白	催化	鲁米诺-H_2O_2	0.0001
血红蛋白	催化	鲁米诺-H_2O_2	0.0001
羟高铁血红素	催化	鲁米诺-H_2O_2	0.00006
过氧化氢酶	催化	鲁米诺-H_2O_2	0.0001
神经错乱毒气		鲁米诺-过硼酸钠-磷酸钠	0.5
杀虫剂(isopestox型)	催化	鲁米诺-H_2O_2	200
萘酚类(1-亚硝基-2-萘酚)	抑制	鲁米诺-H_2O_2-Co^{2+}	20

与生命活动密切相关，所以对它的测定有非常重要的意义。在 ATP-Mg^{2+} 的存在下，萤火虫荧光素酶催化氧化其荧光素产生化学发光，发光强度与体系中ATP的浓度之间具有良好的线性关系，据此可测定低至 10^{-10}mol 的ATP。该方法具有简便、快速、专一性强等特点，是目前痕量ATP测定的最佳方法。除此之外，可以通过偶联方式测定与ATP相关的物质目前已达30多种[87]，如ADP、AMP、NTP、NDP(N代表G、U、C和T)、cAMP、cGMP及甘油等。以上这些物质在生命过程中均具有重要的功能。对ATP的测定可用于保护心肌的研究，急性肾功能衰竭情况的诊断，休克及血液病、尿路感染病的研究和快速诊断。

5.3.2. 免疫分析

抗原与抗体的专一性反应和高灵敏度的化学发光检测技术是发展化学发光免疫分析的基础。而这两种技术的结合则以发光标记为前提。根据标记物的不同可分为化学发光免疫分析(CLIA)、化学发光酶免疫分析(CLEIA)及生物发光免疫分析(BLIA)3种类型。它们在生物、医学检验方面已有了不少成功应用的例子。以葡萄糖氧化酶(GOD)为标记物的CLEIA示意图如图6所示。

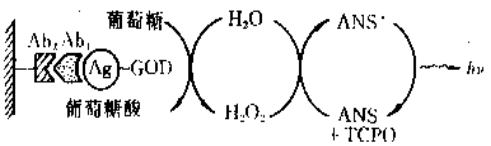


图6 用GOD作为标记物的化学发光酶免疫分析示意图
Ab_1—第一抗体；Ab_2—第二抗体；Ag—抗原

表 12　化学发光及生物发光免疫分析[89]

标记物	被标记物质	半抗原	氧化试剂	检出限
亚氨基鲁米诺	人-IgG	人-IgG	H_2O_2-氯化血红素	5～50ng/管
偶氮鲁米诺	抗兔-IgG	兔-IgG	H_2O_2-NaOCl	5～80ng/ml
偶氮鲁米诺	睾酮卵清蛋白	睾酮	H_2O_2-$CuAc_2$	0.1～10ng/管
二烷基氨基鲁米诺	黄体酮	黄体酮	H_2O_2-微过氧化物酶	20～1000pg/管
二烷基氨基鲁米诺	生物素	生物素	H_2O_2 乳过氧化物酶	50～400×10^{-9}mol/L
二烷基氨基鲁米诺	甲状腺素	甲状腺素	H_2O_2-微过氧化物酶	20～150×10^{-9}mol/L
二烷基氨基异鲁米诺	6α-葡糖醛酸苷雌三醇	6α-葡糖醛酸苷雌三醇	H_2O_2-微过氧化物酶	10～100pg
二烷基氨基异鲁米诺	皮质醇	皮质醇	H_2O_2-微过氧化物酶	20～1000pg/管
过氧化物酶	皮质醇	皮质醇	H_2O_2 鲁米诺	0.01～1ng/管
过氧化物酶	羊抗兔 IgG	兔抗人血清白蛋白	H_2O_2 鲁米诺	5×10^{-4}～7×10^{-7}
腺苷 5′ 四磷酸	2,4-二硝基苯基残基	*N*-(2,4-二硝基苯基)-β-氨基丙酸	荧光素酶-Mg^{2+}-荧光素	4～10×10^{-9}mol/L
辅酶 I	生物素	生物素	荧光素酶-黄素单核苷酸	30～200×10^{-9}mol/L
辅酶 I	2,4-二硝基苯基残基	2,4-二硝基苯基-6-氨基己酸酯	荧光素酶-黄素单核苷酸	0.25～1.5×10^{-6}mol/L

在 GOD 的存在下葡萄糖被氧化为葡萄糖酸，并形成 H_2O_2。H_2O_2 可以通过加入鲁米诺和适合的催化剂或者通过加入草酸酯（TCPO）和荧光物质（ANS）等进行化学发光分析。

应用 GOD 标记物分析的物质，其检测极限可达 10^{-17}mol 水平。例如 17α-羟基孕酮的测定，检测极限为 0.5pg/管，甲状腺素（T_4）的测定可达 6.43fmol 水平[88]。另外，根据同样的原理，用甘乳糖苷酶作标记物，以乳糖为底物，然后通过加入适量的 GOD 进行反应，再加入 TCPO 和 ANS 测定化学发光强度。应用这种方法已测定了苯妥英，检测限为 1.0ng/ml。一些实际分析应用的例子如表 12 所示。

总之，化学发光免疫分析在化学发光的应用方面占有相当重要的地位。根据一份对 1991 年化学发光应用方面的文献统计[90]，化学发光免疫分析就占了一半以上。

5.3.3.　其　它

化学发光在生物和医学方面的应用远不止 ATP 及相关物的测定和免疫分析方面。

以活性氧化学发光测定为手段，可以对不少疾病的诊断、防治、病理研究、药物开发、药理机制及中毒防治方面提供有用的证据[13]。另外，发炎病人和肿瘤病人血清的超微弱发光与正常人的显著不同，因而可被用于临床诊断。根据水母发光蛋白测定细胞内游离钙离子浓度的专一性和高灵敏度，可以对心肌的兴奋、神经细胞的功能、血小板的聚集与解聚、细胞内“钙泵”的功能以及强心药等方面进行研究。这方面的应用正日益广泛。最后值得一提的是以化学发光检测，免疫与核酸杂交相结合的核放射性同位素标记核酸杂交分析技术已在分子生物学领域显示出诱人的发展前景[55,56]。目前已有商品化的试剂盒。

5.4.　日常生活方面的应用

生物发光和化学发光属于一种冷光。它的发展与人们的日常生活有着密切的联系。最早的应用是照明，尽管发光生物的亮度比灯光暗淡，但如果把它们较多集中在一起也是可以达到照明程度的。1990 年世界博览会上，有各种各样由发光生物构成的冷光光源，清澈明亮，不发热，别具一格。非洲丛林中，人们把萤火虫装在透明盒子里，绑在脚上用以照明行路。中国海南岛、台湾一带有一种个体硕大的萤火虫，称作牛萤，把它装在玻璃瓶内可以作为廉价的光源，也可放在稻田中诱杀螟虫等害虫。生物发光的大多数颜色是淡蓝色或浅绿色的。最常见的萤火虫因品种的不同而发出各种艳丽的光彩，所以墨西哥妇女还把萤火虫作为一种活的装饰品。中国古代也早有了利用生物光诱捕鱼类的科学方法：他们把羊膀胱吹胀，往里面放上百余只萤火虫，再把它放在鱼网的底部以诱捕鱼类。所有这些只是非常直接的和原始的应用。

随着近代对发光机制研究的不断深入，生物发光用于照明的技术有了较大进展。从虫体中提取发光物质也不再困难。而且可以对发光进行控制，化学发光与生物发光相比则具有可以在实验室大量地合成发光物质的特点。化学和生物发光作为一种冷光源[91,92]，它们的应用从野营到紧急情况应急，从海上救生到煤矿森林等。1971 年美国氰胺公司在市场上推出“化学光棒”，这是基于化学发光反应的一种实用装置。可持续发光 8～10h。可供 6 人餐桌照明。其装置图如图 7 所示。

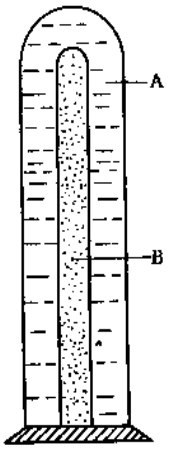


图7 化学光棒装置图

这种光棒由互相隔开的聚乙烯管A及内套的玻璃管B组成。A管中装双-(2,4,5-三氯-6-丁氧羰基苯基)草酸酯(TCCPO)和9,10-双-(苯乙基)蒽(荧光物质)的邻苯二甲酸二丁酯溶液；B管中装氧化剂H_2O_2和催化剂四丁基铵水杨酸盐的3-甲基戊-3-醇溶液。使用时将A管弯曲，使B管破裂，二管中的溶液混合立即产生化学发光。这种光棒中国目前已有产品出售，能发出红、黄、绿等各种颜色的光，发光可持续24h以上。

由于化学发光无放射性、无毒、无热，不需点燃或做其它准备，在任何气候下都可以使用，风、雨和海水都不会影响它的工作，因而可用于一些特殊的场合中。如：油田、矿井等有易燃物的地方；航海及海上作业的标志；音乐会或体育盛会等场合的助兴产品，制造喜庆气氛和儿童玩具；森林工作人员夜间行路的路标、引导飞机着陆及交通信号灯、临时霓虹灯广告；代替蜡烛；在军事上用于夜间侦察，看图等等。

总之，化学发光和生物发光在人们的日常生活中已有了比较广泛的应用。冷光，特别是载有生命信息的生物发光与人类的关系密切，有千奇百怪的生物发光，有神奇的人体光晕[93]，生物体普遍存在的超微弱冷光，对它们发光机理的研究将不断揭示生命内存的秘密。特别是化学（生物）发光分析目前已成为生命科学与学科学中理论研究与临床诊断及常规分析的重要工具[94]，它也为人们进一步获得高效的新型节能光源提供了重要的启示。

参考文献

[1] Glover, J. H., *Analyst*, **100**(1192), 449(1957).

[2] Radziszewski, B., *Ann.*, **203**, 305(1880).

[3] Albrecht, H. O., *Z. Phys. Chem.*, **136**, 321(1928).

[4] Gleu, K., Petsch, P., *Angew. Chem.*, **48**, 57(1935).

[5] Dubois, R., *C. R. Soc. Biol.*, **2**, 559(1885).

[6] Harvey, E. N., "Bioluminescence", Academic Press, New York, 1952.

[7] Cormier, M. J., Hercules, D. M., Lee, J., "Proceedings of the International Conference of Chemiluminescence and Bioluminescence", Plenum Press, New York, London, 1973.

[8] Schram, E., Stanley, P., "Proceedings of the International Symposium on Analytical Application of Bioluminescence and Chemiluminescence", State Printing and Publishing Inc., Westlake Village/Calif., 1979.

[9] Deluca, M. A., McElroy, W. D., "Bioluminescence and Chemiluminescence-Basic Chemistry and Analytical Applications", Academic Press, New York, 1981.

[10] Oikari, T. E. T., Hemmila, I. A., Soini, E. J., in Kricka, L. J., Stanley, P. E., Thorpe, G. H. G., Whitehead, T. P. (eds), "Analytical Applications of Bioluminescence and Chemiluminescence", p. 475, Academic Press, New York, 1984.

[11] Scholmerich, J., Andreesen, R., Kapp, A., Ernst, M., Woods, W. G., "Proceedings of International Symposium on Bioluminescence and Chemiluminescence", John Wiley & Sons, Inc., Chichester, 1987.

[12] 陆明刚著，《化学发光分析》，安徽科学技术出版社，合肥，1987年。

[13] 胡天喜等编著，《发光分析与医学》，华东师范大学出版社，上海，1990年。

[14] K. C. 史密斯著，沈恂等译，《光生物学》，447～478页，科学出版社，北京，1984年。

[15] 程极济著，《光生物物理学》，406～444页，高等教育出版社，北京，1987年。

[16] Rauhut, M. M., *Acc Chem. Res.*, **2**, 80(1969).

[17] Seitz, W. R., Neary, M. P., *Anal. Chem.*, **46**(2), 188A (1974).

[18] 同[1], **100**(1192), 453(1957).

[19] Chandross, E. A., Longworth, J. W., Visco, R. E., *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 3259(1965).

[20] Schuster, G. B., *Acc. Chem. Res.*, **12**, 366(1979).

[21] Hercules, D. M., *Acc. Chem. Res.*, **2**, 301(1969).

[22] Marcus, R. A., *J. Chem. Phys.*, **52**, 2803(1970).

[23] Gundermann, K.-D., "Chemilumineszenz Organischer Verbindungen", p. 63, Springer-Verlag, Berlin, 1968.

[24] Gundermann, K.-D., *Topics Curr. Chem.*, **48**, 61(1974).

[25] White, E. H., Miano, J. O., Watkins, C. J., Breaux, E. J., *Angew. Chem.*, **86**, 292(1974).

[26] 同[11], p. 443.

[27] Roswell, D. F., White, E. H., *Methods in Enzymology*, **57**, 409 (1978).

[28] White, E. H., Roswell, D. F., *Acc. Chem. Res.*, **3**, 54(1970).

[29] Roswell, D. F., Paul, V., White, E. H., *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 4855(1970).

[30] Gorsuch, J. D., Hercules, D. M., *Photochem. Photobiol.*, **15**,

227(1972).
[31] White,F. H. ,Zafiriou,O. C. ,Kaegi,H. H. ,Hill,J. H. M. , *J. Amer. Chem. Soc.* ,**86**,940(1964).
[32] Lee,J. ,Seliger,H. H. ,*Photochem. Photobiol.* ,**15**,221(1972).
[33] Lee,J. ,Seliger,H. H. ,*Photochem. Photobiol.* ,**15**,567(1972).
[34] Seitz,W. R. ,*J. Phys. Chem.* ,**79**,101(1975).
[35] 同[23],p. 71.
[36] 同[9],p. 17.
[37] Rauhut, M. M. , Semsel, A. M. , Roberts, B. G. ,*J. Org. Chem.* ,**31**,2431(1966).
[38] Schroeder,H. R. et al. ,*Methods Enzymology*,**57**,424(1978).
[39] Gunderman,K. D. , McCapra,F. , "Chemiluminescence in Organic Chemistry",pp. 204～206,Springer-Verlag,1987.
[40] 同[23],p. 90.
[41] Kautsky,H. ,Kaiser,H. , *Naturwiss*,**31**,505(1943).
[42] Maskiewicz,R. , Sogah,D. , Bruice,T. C. , *J. Amer. Chem. Soc.* ,**101**,5347,5355(1979).
[43] McCapra,F. , Richardson,D. G. ,Chang,Y. C. ,*Photochem. Photobiol.* ,**4**,111(1965).
[44] McCapra, F. , Chang, Y. C. , *JCS Chem. Commun.* , 522 (1966).
[45] McCapra,F. ,*Progr ,Org. Chem.* ,**8**,231(1973).
[46] Tseng, S. -S. , Mohan, A. G. , Haines, L. G. , Vizcarra, L. S. ,Rauhut,M. M. ,*J. Org. Chem.* ,**44**,4113(1979).
[47] Chandross,E. A. ,*Tetrahedron Lett.* ,761(1963).
[48] Mohan,A. G. et al. , *J. Chem. Educ.* ,**51**,528(1974).
[49] 张丽民等,第二军医大学学报,**9**(6),13(1988)。
[50] Rauhut,M. M. , Bollyky,L. J. , Roberts,B. G. , Loy, M. , Whitman,R. H. , Iannotta,A. V. , Semsel,A. M. , Clarke, R. A. ,*J. Amer. Chem. Soc.* ,**89**,6515(1967).
[51] 同[39],p. 71.
[52] Tseng,S. -S. ,Rauhut,M. M. ,*Europ. Pat. Appl.* ,**811003**, 69. 8(1981).
[53] Schuster,G. B. ,Schmidt,S. B. ,in Deluca,M. A. ,McElroy, W. D (eds), "Bioluminescence and Chemiluminescence", p. 23,Academic Press,New York,1982.
[54] Koo,J-Y. ,Schuster,G. B. ,*J. Amer. Chem. Soc.* ,**100**,4496 (1978).
[55] 慈云祥、常文保、帖建科,分析化学,**20**(9),1100(1992)。
[56] Urdea,M. S. et al. ,*Nucl. Acids Res.* ,**16**,4937(1988).
[57] Bowen,E. J. ,Lloyd,R. A. ,*Proc. Chem. Soc.* ,305(1963).
[58] Harvey,E. N. ,*Science*,**44**,208(1916).
[59] 同[14],449 页。
[60] McElroy, W. D. , *Proc. Natl. Acad. Sci.* USA, **33**, 342 (1947).
[61] 王维光等,植物生理学通讯,**4**,38(1982)。
[62] 陈克明等,生命的化学,**8**(4),13(1988)。
[63] Seliger,H. H. ,McElroy,W. D. ,*Arch. Biochem. Biophys.* ,**88**, 136(1960).
[64] Deluca,M. et al. ,*Biochemistry*,**13**,921(1974).
[65] 同[13],141 页。
[66] Krico,L. J. et al. ,*Arch. Biochem. Biophys.* ,**217**,674(1982).
[67] Shimomura,O. , Johnson,F. H. , *Photochem. Photobiol.* , **12**, 291(1970).
[68] Adam,W. ,*J. Chem. Educ.* ,**52**,138(1975).
[69] Shimomura, O. , Johnson, F. H. , *Biochem. Biophys. Res. Commun.* ,**44**,340(1971).
[70] Shimomura,O. ,Johnson,F. H. ,*Nature*,**256**,236(1975).
[71] 同[7],p. 345.
[72] Deluca, M. et al. , *Proc. Natl. Acad. Sci.* USA, **68**, 1658 (1971).
[73] 同[7],p. 361.
[74] 同[7],p. 369.
[75] 同[7],p. 381.
[76] Hastings,J. W. ,*J. Biol. Chem.* ,**250**,7288(1975).
[77] Lee,J. ,*Biochemistry*,**11**,3350(1972).
[78] Becvar,J. E. ,Hastings,J. W. ,*Proc. Natl. Acad. Sci.* USA, **72**,3374(1975).
[79] Schulman, S. G. , "Molecular Luminescence Spectroscopy Methods and Applications", part 1, pp. 468～475, John Wiley & Sons,Inc. , US,1985.
[80] 张帆、陈玉龙,分析试验室,**6**(4),44(1987)。
[81] 柳玉英、于振安,分析化学,**20**(6),474(1992)。
[82] 张帆、刘振鸣,分析化学,**16**(12),1119(1988)。
[83] 同[79],pp. 484～487.
[84] Usuki,R. et al. ,*J. Food Sci.* ,**44**,1573(1979).
[85] Tsuji, A. et al. , "Bioluminescence and Chemiluminescence-Instruments and Application", vol. 1, pp. 185～202, CRC, 1985.
[86] 同[12],146 页。
[87] 陈克明,《第一届全国生物分析化学学术讨论会论文集》,23～26 页,江西,宁冈,1992 年。
[88] Arakawa,H. et al. ,*Clin. Chem.* ,**31**,430(1985).
[89] 同[79],p. 756～757.
[90] Kricka, L. J. , Stanley, P. E. , *J. Bioluminescence and Chemiluminescence*, 1 (1),44(1992).
[91] 小林賢一,化学工業,**29**(2),67(1978).
[92] 徐福培等,化学试剂,**8**(2),100(1986)。
[93] 严智强编著,《生物与冷光》,84 页,科学出版社,北京,1987 年。
[94] Stanley, P. E. , Kricka, L. J. , "Bioluminescence and Chemiluminescence Current Status",John Wiley,Chichester, UK,1991.

huaxue fanying gongcheng

化学反应工程　Chemical Reaction Engineering

杨光华　石油大学
施　侠　石油大学

1.　**概述**…… 303
2.　**化工反应动力学**…… 304
2.1.　反应速率和速率方程…… 304
2.2.　均相反应动力学…… 305
2.2.1.　均相反应的速率方程…… 305
2.2.2.　均相反应动力学的实验测定方法及其所用设备…… 308
2.3.　非均相反应…… 308
2.3.1.　气固相催化反应…… 308
2.3.2.　气-液相与液-液相反应…… 314
2.3.3.　气-固相及液-固相非催化反应…… 316
2.3.4.　气-液-固三相非均相反应…… 316
2.3.5.　非均相反应的实验测定方法及设备…… 317
3.　**反应器**…… 318
3.1.　反应器的操作方式…… 318
3.1.1.　间歇操作…… 318
3.1.2.　连续操作…… 318
3.1.3.　半连续操作…… 318
3.2.　反应器内的流动特性…… 319
3.2.1.　连续操作反应器内的流动特性分析…… 319
3.2.2.　反应器内流体的混合…… 322
3.3.　反应器的热工条件…… 322
3.3.1.　温度条件的建立…… 323
3.3.2.　反应器的热平衡…… 323
3.3.3.　反应器工作的热工条件…… 324
3.4.　反应器的外形和内部构件…… 325
3.4.1.　釜式反应器…… 325
3.4.2.　管式反应器…… 326
3.4.3.　塔式反应器…… 326
3.5.　反应器内固相物的运移方式…… 326
3.5.1.　固定床反应器…… 326
3.5.2.　移动床反应器…… 327
3.5.3.　流化床反应器…… 327
4.　**反应器的设计、模拟、放大与优化**…… 328
4.1.　反应器设计的工作程序…… 328
4.2.　各类反应器数学模型的建立…… 328
4.2.1.　釜式反应器…… 329
4.2.2.　活塞流均相模型…… 329
4.2.3.　活塞流拟均相一维模型…… 329
4.2.4.　拟均相一维分散模型…… 330
4.2.5.　流化床反应器…… 330
5.　**结论**…… 330
参考文献…… 331

1.　概　述

化学反应工程学是化学工程学的一个重要分支学科。在工业规模的化学反应设备的设计过程中，除了化学问题之外，会遇到一系列工程问题和经济问题，将上述问题进行综合研究，形成了这一分支学科。

化学反应工程学涉及的范围很广，诸如冶金炉中燃料的燃烧、矿石的冶炼，石油加工中原料油的热转化和催化转化以及催化剂的复活再生，高分子工业中的聚合和解聚，生化工业中的菌株的培养和发酵等均属化学反应工程学覆盖的领域。

与化学反应工程学有关的学科主要有下列几个。

一是化学学科。这一大学科中的化学热力学对化学反应平衡或反应极限作出了限制，它决定了化学反应中的能量效应。化学学科中的反应动力学研究化学反应的速率和进行反应的条件，它本身既是化学反应工程学的组成部分，它的深入探索往往又是推动化学反应工程学前进的动力。

二是化学工程学科中的传递工程。进行着化学反应的体系往往和它的环境之间不断地进行着质量（Mass）、能量（Energy）和动量（Momentum）传递。即便是在孤立系统内进行的化学反应，由于系统内部往往存在着一个以上的相态，相与相之间也会进行能量与物质的交换。这些传递过程对化学反应的进行起着极其重要的作用。因此，传递工程和化学动力学一样，其本身往往也是化学反应工程学的一个组成部分。传递工程学对构成化学反应体系内传递过程的认识不断加深，往往引起化学反应工程学的重大突破。

三是机械学科和材料学科。化学反应过程的顺利进行，要求有一定性能的设备与机械作为进行的场所和提供过程进行的外部条件。过程与设备往往是一对互相制约、互相促进的因素。作为化学反应工程学的核心部分——反应器与化学反应过程的关系充分体现了这一点。

四是控制学科。由于化学反应对外部条件的敏感性和伴随化学反应往往产生易爆、易燃、有害和污染环境等物质，同时也为了最经济地组织化学品的生产，使控制学科成为化学反应工程学的重要支撑学科。没有它的参加，几乎不能解决任何一个化学反应工程学的问题。

化学反应工程学的任务就是在以上相关学科和化学工程学的其它分支学科，如分离工程学等的支撑下，解决与化学反应过程有关的以下3个问题。

（1）把实验室内能实现的化学反应过程实现工业规模的、安全的、有效益的、无污染的生产；

（2）强化已在工业上运行的化学反应过程，夺取更大的经济效益和社会效益；

（3）不断发展和深化学科自身的理论和方法。

化学反应工程学萌芽于40年代末，目前国际公认的这一学科的创始人为美国的O. A. Hougen和K. M. Watson[1]。他们的贡献在于把这一学科从纯经验的方式推进到具有理论基础的工程科学，同时胜利地解决了第二次世界大战中美国急需解决的丁烯脱氢生产丁二烯的固定床反应器的放大问题。1957年在荷兰首都阿姆斯特丹召开的第一届欧洲化学反应工程讨论会上，第一次正式提出了化学反应工程学这一名称。到50年代后期，化学反应工程学的地位已经完全确立，先后出现了像R. Aris[2]、O. Levenspiel[3]、G. Froment[4]等卓有成就的化学反应工程专家。我国从60年代起在浙江大学[5]、华东化工学院、天津大学[6]以及中国科学院内都进行了卓有成效的拓荒工作。

本条目“化学反应工程”将分3个部分来叙述，即化工反应动力学、反应器和反应器的模拟放大。

化工反应动力学主要讨论化学反应速率的变化规律，它描述反应体系内某一点或某一微元的化学反应速率。反应器构成了一个有限的反应空间，因此在这里，人们必须把化工反应动力学得到的某一微元或某一点的化学反应速率扩展起来，变成一个区域或体系的反应速率，所以后者以前者为基础，前者以后者为依归。反应器的模拟放大首先是要弄清楚反应系统的物理-化学模型，然后建立起整个反应体系的数学模型，再运用解析的方法或者更多的是用数值的方法，根据一定的目标函数，如转化率、选择性或总包经济效益，寻求最优进行反应的条件，这些工作都在电子计算机上完成，这是整个工作的最终目的。

2. 化工反应动力学

2.1. 反应速率和速率方程

若化学反应可以以下面的方程表示

$$aA+bB+\cdots\longrightarrow qQ+sS+\cdots \tag{1}$$

式中 A、B、…——反应物；

Q、S、…——产物；

a、b、q、s——反应进行时的化学计量数。

则A、B等物质因反应而消失的速率可写成

$$r_A=-\frac{dN_A}{dt},\ r_B=-\frac{dN_B}{dt},\ \cdots \tag{2}$$

而Q、S等产物的生成速率可写成

$$r_Q=\frac{dN_Q}{dt},\ r_S=\frac{dN_S}{dt},\ \cdots \tag{3}$$

同时有

$$-\frac{1}{a}\frac{dN_A}{dt}=-\frac{1}{b}\frac{dN_B}{dt}=\frac{1}{q}\frac{dN_Q}{dt}=\frac{1}{s}\frac{dN_S}{dt} \tag{4}$$

式（2）到（4）中，N_A、N_B、…、N_Q、N_S、…为摩尔数，t为时间。

通常反应速率用强度量表示，例如对于均相反应，以单位体积内的反应速率来表示，即

$$r_A=-\frac{1}{aV}\frac{dN_A}{dt}=-\frac{1}{aV}\frac{d(C_AV)}{dt}=-\frac{1}{aV}\left(V\frac{dC_A}{dt}+C_A\frac{dV}{dt}\right) \tag{5}$$

式中 C_A——A物质的摩尔浓度，kmol/m³。

可见，反应速率随浓度和体积对时间的变化率而变化。

对于定容过程，$\frac{dV}{dt}=0$

$$r_A=-\frac{1}{a}\frac{dC_A}{dt},\ \text{mol/(m}^3\cdot\text{s)} \tag{6}$$

如果是一个非均相反应，例如气固相催化反应，则常以单位质量催化剂（W）上的反应速率来表示

$$r_A=\frac{-1}{aW}\frac{dN_A}{dt},\ \text{mol/(g}\cdot\text{s)} \tag{7}$$

在进一步讨论均相反应动力学之前，有必要熟悉更为普遍使用的变量，即用转化率来表示反应速率的方程

式。命 x_A 为A物质在反应中的转化率，则

$$x_A=\frac{N_{A0}-N_A}{N_{A0}},\quad x_B=\frac{N_{B0}-N_B}{N_{B0}} \tag{8}$$

上式中 x_A、x_B 为A及B的转化率，从化学反应计量式(1)可得

$$x_B=\frac{b}{a}\frac{N_{A0}}{N_{B0}}x_A$$

式(6)如用转化率表示，则成为

$$y_A=-\frac{1}{a}\frac{dC_{A0}(1-x_A)}{dt}=\frac{C_{A0}dx_A}{a\ dt} \tag{9}$$

2.2. 均相反应动力学

对于一个化学计量的双分子反应

$$aA+bB\longrightarrow qQ+sS \tag{10}$$

从实验发现，此反应的反应速率与 C_A、C_B 成下面的关系式

$$r_A=k_C C_A^{a'}C_B^{b'} \tag{11}$$

式中　k_C——反应速率常数

如果 $a=a'$，$b=b'$，即这一反应的化学计量方程式与表示反应速率（根据质量作用定律得出）的要求一致，则称式(10)为基元反应(Elementary Reaction)，否则，就称为非基元反应。大家知道，物质A与B的反应，往往并不直接按式(10)的途径进行，而是通过许多串联或并联的基元反应才达到最终总包反应结果。弄清一个复杂的化学反应由哪些基元反应构成是化工动力学的一个十分重要而又十分复杂的任务。

式(11)中的指数 a'、b' 称为这一反应速率方程的级数，如 $a'=1$，则称此反应对 C_A 为1级，$a'=2$，则为2级，此反应速率方程的总级数则为 $a'+b'$。

2.2.1. 均相反应的速率方程

对于一个简单的单分子不可逆基元反应

$$A\xrightarrow{k}B$$

其速率方程为

$$r_A=-\frac{dC_A}{dt}=kC_A \tag{12}$$

将此方程进行积分，可得

$$kt=\ln C_{A0}/C_A \tag{13}$$

式中　k——反应速率常数；

C_{A0}——反应物A的起始浓度；

C_A——反应物A在时间为 t 时的浓度。

此方程式描述了一个单分子不可逆基元反应的反应进程，如果 C_{A0} 已知，则在任一时间 t 后，A的浓度即可由式(13)求得，此式称为一级不可逆基元反应的积分式。更高反应级数的不可逆基元反应的速率方程及其积分式见表1。

对于一个简单的单分子可逆基元反应

$$A\underset{k'}{\overset{k}{\rightleftharpoons}}Q$$

其速率方程为

$$r_A=-\frac{dC_A}{dt}=kC_A-k'C_Q \tag{14}$$

将上式积分可得

$$(k+k')t=\ln\frac{C_{A0}-C_{Ae}}{C_A-C_{Ae}} \tag{15}$$

式中　C_{Ae}——此可逆反应达到平衡时A尚保有的浓度，此时A的转化率已经达到最大值。

表1　定容不可逆基元反应的动力学方程式及其积分式

反　应	反应速率方程	积　分　式
0级：$A\longrightarrow Q$	$-\frac{dC_A}{dt}=k$	$kt=C_{A0}-C_A$
1级：$A\longrightarrow Q$	$-\frac{dC_A}{dt}=kC_A$	$kt=-\ln C_A/C_{A0}$
2级：		
$2A\longrightarrow Q$	$-\frac{dC_A}{dt}=kC_A^2$	$kt=\frac{1}{C_A}-\frac{1}{C_{A0}}$
$A+B\longrightarrow Q+S$	$-\frac{dC_A}{dt}=kC_AC_B$	
$C_{A0}=C_{B0}$		$kt=\frac{1}{C_A}-\frac{1}{C_{A0}}$
$C_{A0}\neq C_{B0}$		$kt=\frac{1}{C_{A0}-C_{B0}}\ln\frac{C_{B0}C_A}{C_{A0}C_B}$

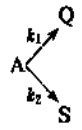
表2 定容可逆基元反应的动力学方程式及其积分式

反应	反应速率式	积分式
1级 $A\underset{k'}{\overset{k}{\rightleftharpoons}}Q$	$-\frac{dC_A}{dt}=kC_A-k'C_Q=(k+k')C_A-k'C_{A0}$	$(k+k')t=\ln\frac{C_{A0}-C_{Ae}}{C_A-C_{Ae}}$
1、2级 $A\underset{k'}{\overset{k}{\rightleftharpoons}}Q+S$	$-\frac{dC_A}{dt}=kC_A-k'C_QC_S=k[C_A-\frac{1}{K}(C_{A0}-C_A)^2]$ $K_C=k/k'$	$kt=\left(\frac{C_{A0}C_{Ae}}{C_{A0}+C_{Ae}}\right)\ln\frac{C_{A0}^2-C_{Ae}C_A}{(C_A-C_{Ae})C_{A0}}$
2、1级 $A+B\underset{k'}{\overset{k}{\rightleftharpoons}}Q$ $(C_{A0}=C_{B0})$	$-\frac{dC_A}{dt}=kC_AC_B-k'C_Q=k[C_A^2-\frac{1}{K_C}(C_{A0}-C_A)]$	$kt=\frac{C_{A0}-C_{Ae}}{C_{Ae}(2C_{A0}-C_{Ae})}\times\ln\frac{C_{A0}C_{Ae}(C_{A0}-C_{Ae})+C_A(C_{A0}-C_{Ae})^2}{C_{A0}^2(C_A-C_{Ae})}$
2级 $A+B\underset{k'}{\overset{k}{\rightleftharpoons}}Q+S$ $(C_{A0}=C_{B0})$	$-\frac{dC_A}{dt}=kC_AC_B-k'C_QC_S=k[C_A^2-\frac{1}{K_C}(C_{A0}-C_A)^2]$	$kt=\frac{\sqrt{K}}{2C_{A0}}\ln\left[\frac{x_{Ae}-(2x_{Ae}-1)x_A}{x_{Ae}-x_A}\right]$ (x 为转化率)

注：产物起始浓度为0。

可逆基元反应的动力学方程一般较不可逆基元反应复杂，表2列举了其中的一部分，更完整的见有关文献[5]。

在实际生产中遇到的化学反应，简单反应往往是不多的，大量出现的则是复杂反应。最一般的复杂反应有平行反应（parallel reaction）：



(16)

此反应的速率方程为

$$-r_A=-\frac{dC_A}{dt}=k_1C_A+k_2C_A=(k_1+k_2)C_A$$
$$r_Q=\frac{dC_Q}{dt}=k_1C_A$$
$$r_S=\frac{dC_S}{dt}=k_2C_A \quad (17)$$

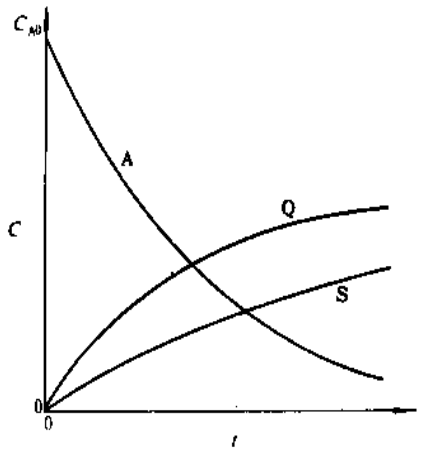


图1 平行反应时间-浓度图

其积分式为

$$-\ln\frac{C_A}{C_{A0}}=(k_1+k_2)t$$
$$\frac{C_Q-C_{Q0}}{C_S-C_{S0}}=k_1/k_2 \quad (18)$$

如果把A、Q、S的瞬时浓度标绘在直角坐标上，可得到图1。从图1可以看出，在平行反应中，A的浓度单调地减少，Q及S的浓度单调地增加。

复杂反应的另一个代表是相继反应（series reaction）：

$$A\xrightarrow{k_1}Q\xrightarrow{k_2}S \quad (19)$$

此反应的速率方程为

$$r_A=-\frac{dC_A}{dt}=-k_1C_A$$
$$r_Q=\frac{dC_Q}{dt}=k_1C_A-k_2C_Q$$
$$r_S=\frac{dC_S}{dt}=k_2C_R \quad (20)$$

积分得

$$C_A=C_{A0}e^{-k_1t}$$
$$C_Q=C_{A0}k_1\left(\frac{e^{-k_1t}}{k_2-k_1}+\frac{e^{-k_2t}}{k_1-k_2}\right)$$
$$C_S=C_{A0}\left(1+\frac{k_2}{k_1-k_2}e^{-k_1t}+\frac{k_1}{k_2-k_1}e^{-k_2t}\right) \quad (21)$$

上式可标绘得图2。

从图2可以看出，相继反应中，C_A 单调地减少，其中间产物的 C_Q 则开始时逐渐增加，达一极大值后逐渐减少，C_S 出现一个拐点。这些都是相继反应的特征。

链反应（chain reaction）也是一种复杂反应，它在

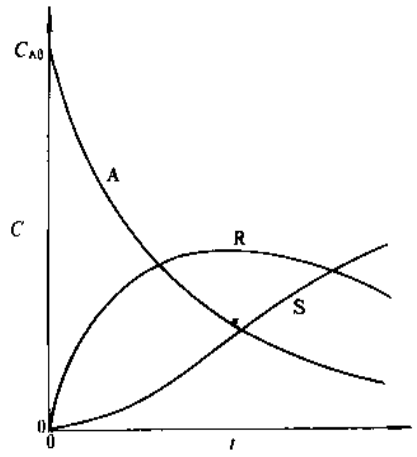


图2　相继反应时间-浓度图

燃料燃烧、烃类裂解、高分子聚合以及光化学反应中经常遇到。通常认为，链反应由3个链节组成。

第一链节：自由基的生成

$$A \longrightarrow Q + x_1 \cdot \text{（自由基）}$$

第二链节：链的传递

$$A + x_1 \cdot \longrightarrow Q_2 + x_2 \cdot$$
$$x_2 \cdot \longrightarrow Q_3 + x_3 \cdot$$
$$\vdots$$

第三链节：链的终止

$$2x \cdot \longrightarrow Q_4$$
$$x \cdot + x_2 \cdot \longrightarrow Q_5$$

描述链反应的反应动力学方程很复杂，而且无一定的规律，只能根据具体的链反应的反应行为来个别处理。

从以上的均相反应速率方程式可以看出，它一般可以写成一个常数 k 和一个浓度函数的乘积。人们发现，这个常数 k 与温度有关。C. Arrhenius 把这个关系归纳为

$$k = k_0 e^{-E/RT} \tag{22}$$

上式的应用极为广泛。k_0 称为指前因子，E 称为活化能，其量纲为 kJ/mol。

式（22）最初完全是一个经验式，但由于它的普遍性，人们就要研究它有没有理论依据。这是十分自然的。

最早寻求气相反应中反应速度常数与温度间关系的尝试是用分子运动学说来说明的。今举一个双分子反应为例，可以认为，要使一个双分子气相反应能够进行，参加反应的两个分子必须先发生碰撞。但仅仅碰撞还不够，碰撞的分子必须具有足够的能量来引发分子中的原子重排。对于 A 与 B 的分子碰撞频率，分子运动学说给出下式：

$$Z_{AB} = \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}\right)^2 \frac{N}{10^3}\sqrt{8\pi RT\left(\frac{1}{M_A}+\frac{1}{M_B}\right)}C_A C_B \tag{23}$$

式中　Z_{AB}——每立升中每秒内 A 与 B 碰撞的摩尔数；

σ_A、σ_B——A 与 B 的分子的有效直径，cm；

M_A、M_B——分子 A 与 B 的摩尔质量，g/mol；

R——理想气体常数，8.315×10^7erg/(K·mol)。

如果碰撞之后能发生反应，互相碰撞的分子的能量必须大于某一给定值 E。按 Maxwell 的能量分布律，一个体系的分子碰撞中能量大于或等于 E 的碰撞所占的分率为 $e^{-E/RT}$。因此

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B = Z_{AB}e^{-E/RT}$$
$$= \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}\right)^2 \frac{N}{10^3}\sqrt{8\pi RT\left(\frac{1}{M_A}+\frac{1}{M_B}\right)}C_A C_B e^{-E/RT}$$

可见

$$k \propto T^{1/2}e^{-E/RT} \tag{24}$$

与式（22）相比，式（24）多一个 $T^{1/2}$ 项。一般 E 值较大，在 $T^{1/2}e^{-E/RT}$ 中，$e^{-E/RT}$ 项对 T 变化的敏感性远大于 $T^{1/2}$ 项对 T 变化的敏感性，因此起决定作用的是 $e^{-E/RT}$ 项，由此可见，就反应速率常数与温度的关系来说，Arrhenius 的经验式还是有一定的理论依据的。

分子运动学说假定分子是一个硬球，从分子的硬球物理模型导出的反应速率方程与实际值比较，其误差有可能达到一个以上的数量级，这是预料中的事，因为分子无论在其相互作用力场上，或者在其内部结构上，都和硬球模型差得很远。在 40 年代，H. Erying 等[7]尝试过用量子力学来解决化学反应速率问题，提出了绝对反应速率理论（theory of absolute reaction rate）。这个理论认为，当 A 与 B 互相接近时，其相互作用可以用量子力学的方法计算其作用势场，这两者接近的轨迹应该是势场中阻力最小的途径。最后，两者可能克服中间最后一个势垒，形成一个活化络合物（activated complex）AB*，这个 AB* 与 A 及 B 达到一个定常态，即

$$A + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} AB^*$$

AB* 一方面与 A 及 B 处于平衡状态，另一方面不可逆地分解成产物 Q 和 S。

$$AB^* \xrightarrow{k_3} Q + S$$

由这一物理-化学模型导出的反应速率方程为：

$$r_{AB} = \frac{RT}{Nh}e^{\Delta S^*/R}e^{-\Delta H^*/RT}C_A C_B = kC_A C_B \tag{25}$$

式中　h——Planck 常数；

ΔS^*——标准活化熵；

$\Delta H^{\neq}$——标准活化焓。

$\Delta S^{\neq}$值对温度的变化不敏感，可视为常数，一般E值较大，$\Delta H^{\neq}$的值可以认为近似地等于E值[3]，因此由式(25)可以看出，反应速率常数k与温度的关系为：

$$k\propto Te^{-E/RT}$$

如前所述，T项与$e^{-E/RT}$项中，起决定作用的是后者，可见用量子力学导得的有关反应速率常数与温度的关系的结论与用分子运动学说导得的结论相近。

2.2.2. 均相反应动力学的实验测定方法及其所用设备

这里涉及的是反应体系始终维持在均相条件下，用实验来测定反应动力学的设备与方法，即在反应的全过程中，不出现新相或相分离。如起始物相为液相，则应没有固相析出或气相逸出，也不出现新的与原液相不完全互溶的液相。如反应物系为液相，由于液相反应时一般体积变化不大，反应可以维持在定容的条件下进行，这时数据处理最为简单，速率方程可由式(6)来表示，采用的试验设备为体积一定的反应器。选择一定的起始浓度C_{A0}，维持反应温度恒定，测定不同反应时间时反应物及产物的浓度，即可作出类似图1及图2的曲线。然后，假定不同的反应级数，用表1及表2给出的积分式进行拟合，即可求出所研究的反应的动力学方程式。此种求取反应速率方程的方法称为积分法(integral method)。

如果在实验过程中，不断测定反应物浓度随反应时间的变化，这时以装一种能在原位(in-situ)追踪此变化的测试设备为好。利用相邻时间间隔Δt内的浓度变化值ΔC_A，可以得到A物质的浓度随时间的变化增量$\frac{\Delta C_A}{\Delta t}$，如选择的时间间隔足够小，则$\frac{\Delta C_A}{\Delta t}\longrightarrow\frac{dC_A}{dt}$，由此可得一系列$\frac{dC_A}{dt}$v. s. t的数值。或者可将所得的反应物A的浓度随时间的变化标绘成曲线，如图1及图2，在任意一个时间t_1上作此曲线的切线，此切线的斜率即为$t=t_1$时的反应速率。照此方法，可以得到一系列的$\frac{dC_A}{dt}$v. s. t的数值，利用表1及表2的速率方程进行拟合，也可以得到物系的速率方程式，这种方法称为微分法(differential method)。

在不同的反应温度下进行同样的实验和数据处理，即可求出反应的指前因子k_0及活化能E。

如果反应体系是气相，且反应进行中不发生分子数的变化，则体系的总压力在温度恒定时也不会发生变化，此时实验测定反应动力学的方法大致与液相反应类似。但若分子数发生变化，则可按照下面的分析进行处理。

设气相反应按下式

$$aA+bB+\cdots\rightleftharpoons qQ+sS+\cdots$$

在均相条件下进行。当时间为0时，体系中各物质的分子数为：

$$N_{A0}\quad N_{B0}\quad N_{Q0}\quad N_{S0}及\ N_I$$

式中　N_I——不参加反应的惰性物质的分子数。

当时间为t时，各物质的分子数为：

$$N_{A0}-ax\quad N_{B0}-bx\quad N_{Q0}+qx\quad N_{S0}+sx\quad N_I$$

以上x为转化率。

起始时的总分子数为：

$$N_0=N_{A0}+N_{B0}+\cdots+N_{Q0}+N_{S0}+\cdots+N_I$$

时间为t时的总分子数为：

$$N=N_0+x(q+s+\cdots-a-b-\cdots)=N_0+x\Delta n$$

$$x=\frac{N-N_0}{\Delta n}\tag{26}$$

$$\Delta n=q+s+\cdots-a-b-\cdots\tag{27}$$

当化学计量式已知时，Δn为一定数。

时间为t时，反应体系中各物质的分压与浓度为：

$$C_A=\frac{p_A}{RT}=\frac{N_A}{V}=\frac{N_{A0}-ax}{V}=\frac{N_{A0}}{V}-\frac{a}{V}\frac{N-N_{A0}}{\Delta n}$$

或
$$p_A=C_ART=p_{A0}-\frac{a}{\Delta n}(\pi-\pi_0)\tag{28}$$

$$\vdots$$

$$p_Q=C_QRT=p_{Q0}+\frac{q}{\Delta n}(\pi-\pi_0)\tag{29}$$

$$\vdots$$

式中π_0为起始总压力，π为时间为t时的总压力。可见，如$\Delta n>0$，即反应过程中分子数增加，体系的总压力也要增加；反之，如$\Delta n<0$，则体系的总压力要减小。如果维持体系在定容条件下，只要追踪体系总压力随时间的变化(这是比较容易做到的)，即可得出不同反应时间时p_A、$p_Q\cdots$或C_A、$C_Q\cdots$的数值，由此可对设定的反应机理及反应动力学进行拟合，以检验其合理性。

通常反应体系的变化要比上述情况更为复杂，即使反应体系为均相，反应的途径可以很多，反应的个数也很多，同时相互形成一个反应网络，这时需要用网络的办法来处理。深一步的了解可见韦潜光等的著作[6]。

2.3. 非均相反应

当反应在两个或两个以上的相中进行时，问题则变得更为复杂。这时除了化学反应本身外，还有物质和能量在相间的传递以及一个或几个相的出现与消失。随着反应的进行，体系也可能出现非稳定状态，如飞温或反应熄灭等。但是多数工业上重要的化学反应体系又都是非均相的，因此，研究它就具有格外重要的意义。

2.3.1. 气固相催化反应

气固相催化反应是应用最为广泛的化学反应过程。工业上重要的化工生产中，许多都使用了气固相催化反

应，究其原因，可能是气固相催化反应中，反应物与催化剂的接触和反应后产物与催化剂的分离最为简便，这就使整个过程大为简化。

2.3.1.1. 气固相催化反应的过程步骤与反应动力学方程　气态反应物要在固态催化剂的作用下变成气态产物而离开催化剂，必须经过如图3所示的步骤才能完成。

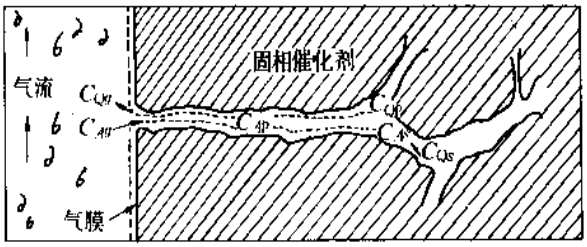


图3　气固相催化反应过程示意图

(1) 气相反应物（浓度为C_{AG}）自气体主流中通过质量传递达到催化剂外表面。

(2) 反应物自外表面进入微孔，在孔内进行扩散（C_{AP}）。

(3) 反应物在催化剂的内表面上吸附成（C_{AS}）。

(4) 反应物在内表面上反应，得出吸附于催化剂内表面的产物（C_{QS}）。

(5) 反应产物脱附到微孔中（C_{QP}）。

(6) 脱附的产物在微孔中扩散出来达到催化剂的外表面。

(7) 产物自催化剂外表面扩散回到气体主流中（C_{QG}），从而完成了整个过程。

在以上过程中，(1)，(2)，(6)及(7)都属于传递过程的范围，将在以后对此进行讨论。下面只对过程(3)，(4)，(5)，即反应物的吸附、表面反应和产物的脱附加以分析。

气体在固体表面上的吸附是一个重要的物理化学现象，对此，学者们提出了不同的物理模型和数学模型，目前使用最广的有两种。

(1) Langmuir 型吸附　Langmuir 吸附假定吸附剂的表面是均一的，即吸附热不随表面覆盖率的变化而改变，吸附为单分子层吸附，吸附着的分子之间的相互作用可以忽略。从 Langmuir 的吸附模型可得吸附物质的吸附等温线方程为：

$$\theta_A=\frac{K_A p_A}{1+K_A p_A} \tag{30}$$

式中p_A为吸附物的分压；K_A为吸附平衡常数，它是温度的函数；θ_A为达到平衡时A分子在吸附剂表面上的覆盖率。

式（30）为双曲线型。

(2) Freundlich 型吸附　Freundlich 假定吸附剂表面存在不均匀性，同时假定吸附热随表面覆盖率成幂数关系减小。其吸附等温线方程为：

$$\theta_A=b\,p_A^{1/n} \tag{31}$$

式（31）为幂数型。

Hinshelwood 首先利用 Langmuir 的吸附模型来研究气固相催化反应。40年代到50年代初，由 Hougen 和 Watson 加以发展[9]，并把它应用于工业固定床的设计，形成了后来称之为 Langmuir-Hinshelwood-Hougeu-Watson 方法（简称 LHHW 方法），它是气固相催化反应动力学中的一种主流方法。这一方法的主要点除了假定吸附为 Langmuir 型外，还假定在前述的（3），（4）及（5）过程步骤中，必有一个过程步骤进行的阻力最大，其余两个步骤则进行甚速，均处于平衡状态。此一阻力最大的步骤称之为过程的控制步。有了这两个假定，就可以推导出各种条件下气固催化反应的动力学方程式，具体推导见文献 [9]。今举一简单例子说明此一方法。

一个单分子气固相催化反应：

$$A \longrightarrow Q$$

按 LHHW 方法，在排除催化剂外表面和微孔内的扩散后，过程应由3个步骤组成，即：

A 的吸附　$A+[1]\rightleftharpoons[A1]$　$K_A=\dfrac{[A1]}{p_A[1]}$

[A1]在表面上反应　$[A1]\underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}[Q1]$　$K_S=\dfrac{[Q1]}{[A1]}$

[Q1]的脱附　$[Q1]\rightleftharpoons Q+[1]$　$K_Q=\dfrac{p_Q[1]}{[Q1]}$

设此过程为表面反应控制，其它两步均处于平衡状态，则

$$r_A=k_1[A1]-k_2[Q1] \tag{32}$$

由于吸附步和脱附步均处于平衡状态，故

$$[A1]=K_A p_A[1],\ [Q1]=\frac{p_Q[1]}{K_Q}$$

从热力学可知，一个过程由3个分步组成，则其平衡常数为3个分步平衡常数的积，即

$$K=K_A K_S K_Q$$

如果催化剂表面的活化位总数为l_t，则

$$l_0=[1]+[Q1]+[A1]$$

将以上关系代入式(32)，可得

$$r_A=\frac{l_0 k_1 K_S(p_A-p_Q/K)}{1+K_A p_A+K_Q p_Q} \tag{33}$$

杨光华-Hougen 根据上述方法，将单分子反应

A⇌R，A⇌R+S 和双分子反应 A+B⇌R，A+B⇌R+S 的各种动力学方程式推导出来，发现它们之间可以用下面的统一形式表达，即

$$\text{反应速率}=\frac{(\text{动力学项})(\text{推动力项})}{(\text{吸附项或阻力项})} \tag{34}$$

而且根据反应机理的不同，可以用文献［10］中列举的方法把相应的动力学方程式组合出来。

对于更为复杂的三分子以上的气固相催化反应，他们认为，作为基元反应，在催化剂表面三个分子在可以相互作用的距离内同时被吸附从而进行反应的机率是不大的，因此，对此并未进行探索。

LHHW 法要求把一个反应体系的所有基元反应都列举出来，再用数理统计的方法和实验结果进行对比，从而决定反应机理和参数估值。被确定的机理和反应动力学方程式必须具有合理的参数值，如吸附平衡常数不能为负值等。

对于一个反应体系，其可能的双曲线型动力学方程式很多，一一进行拟合，费时费力，因此，杨光华-Hougen 提出了用反应初速作为机理初步判据的方法。

LHHW 方法把气固相催化反应的研究提高到了一个新的阶段。但它毕竟还是一种半理论的方法。首先，催化剂表面均一性的假定是一个十分简化的假定，其次，对同一反应体系，往往有一个以上的合理的反应动力学方程同时可以符合，这时，进一步的选择就很困难。但是，这个宏观动力学方法如果能和反应体系进行反应时的表面态和反应物的吸附态的原位检测所得的信息进行印证、补充和修正，则不失为一个强有力的非均相催化反应动力学的研究方法。

2.3.1.2. 气固相催化反应中的质量与能量传递现象　在图 3 所示的气固相催化反应的 7 个串联步骤中，已经讨论了其中的第（3）～（5）步，它们都是在催化剂表面进行的。现在再讨论其中的第（1）～（2）及第（6）～（7）步。第（1）及第（7）步相应为反应物自反应体系的主流中扩散到达催化剂的外表面及产物自外表面扩散到主流中去。这一问题的研究已经臻于成熟。而第（2）及第（6）步则牵涉到反应物及产物在微孔中的扩散，它远比前者更为复杂。现在分别予以讨论。

（1）多孔催化剂外表面传热与传质　多孔颗粒外表面与气体主流中的传质，如用浓度差作为推动力，可写成

$$\gamma_A=a_m k_g(C_A-C_{AS}) \tag{35}$$

同样，传热方程可写成

$$h_t=(T_S-T)=k_g(-\Delta H)(C_A-C_{AS}) \tag{36}$$

式中　γ_A ——单位质量催化剂上的反应速率，kmol/(s·kg)；

a_m ——单位质量催化剂的外表面积，m^2/kg；

$-\Delta H$ ——反应热，kJ/mol；

k_g ——传质系数，如用浓度作为推动力，量纲为 $m^3/(s\cdot m^2)$；

h_t ——传热系数，$kJ/(m^2\cdot K\cdot s)$。

由式（35）及（36）可知，欲知催化剂表面的反应物浓度 C_{AS} 或温度 T_S，关键是要知道传质系数 k_g 和传热系数 h_t。解决这一关键的办法是通过实验，把与 k_g 或 h_t 有关的各种物性数据关联起来。关联采用量纲分析法，找出有关的无因次群。当前对多孔颗粒外表面与气流中的传质和传热，普遍采用 A. P. Colburn 首先提出的 J-因子关联法。定义

$$J_D=\frac{k_g^0 M_m}{G}Sc^{2/3}=\frac{k_g M_m y_{tA}}{G}Sc^{2/3}=\frac{k_g M_m p_{tA}}{G}Sc^{2/3} \tag{37}$$

式中　Sc ——施米特数，等于 $\frac{\mu}{\rho_t D}$；

k_g^0 ——双向等分子扩散时的扩散系数；

k_g ——A 物质在静止态 B 中的扩散系数。

它们之间的关系为：

$$k_g=\frac{k_g^0}{y_{tA}}\text{或}\ k_g=\frac{k_g^0}{P_{tA}}$$

式中 y_{tA} 及 P_{tA} 称为扩散膜因子。

Colburn 发现，J-因子为雷诺数的函数，即

$$J_D=f(Re)=f\left(\frac{d_p G}{\mu}\right)$$

式中　Re ——雷诺数；

d_p ——颗粒催化剂的表征尺寸。

从 40 年代以来，许多学者对 $J_D=f(Re)$ 进行了实验探索和关联。如对球形颗粒填充床，其空隙率 $\varepsilon=0.37$

当 $Re<190$，$J_D=1.66\ (Re)^{-0.51}$ (38)

当 $Re>190$，$J_D=0.983\ (Re)^{-0.41}$ (39)

式（38）及式（39）完美地代表了多年来许多学者在这方面的工作结果，见图 4。

对传热 J-因子关联为：

$$J_H=\frac{h_t}{C_p G}Pr^{2/3}=f(Re) \tag{40}$$

式中　Pr ——普兰德数，等于 $\frac{C_p\mu}{k}$。

其实验结果见图 5。

存在于催化剂颗粒外表面上的扩散阻力使反应物质到达催化剂颗粒表面的有效反应浓度减小；由于催化剂

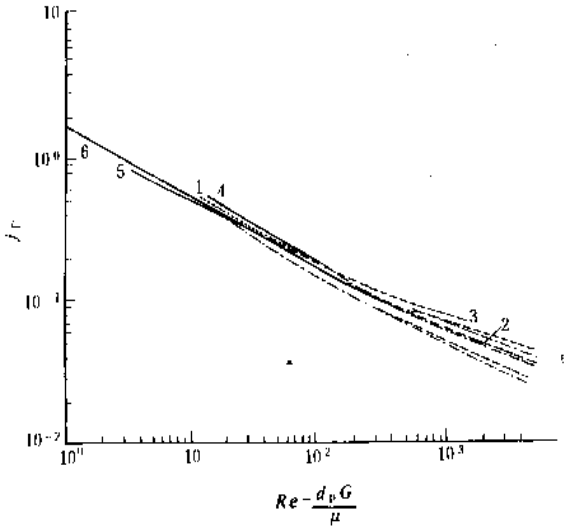


图4　流体与颗粒床间的质量传递（球形颗粒，$\varepsilon=0.37$）

此图引自 Froment, G. F., Bischoff, K. B., "Chemical Reactor Analysis and Design", John Wiley & Sons, Inc, 1990

1--Gamson et al. (1943), Wilke and Hougen (1945); 2—Taecker and Hougen (1949); 3—Mc Cune and Wilheim (1949); 4—Ishino and Otake (1951); 5--Barlian and Resnick (1957); 6—Hougen (1961), Yoshida Ramaswami and Hougen (1962)

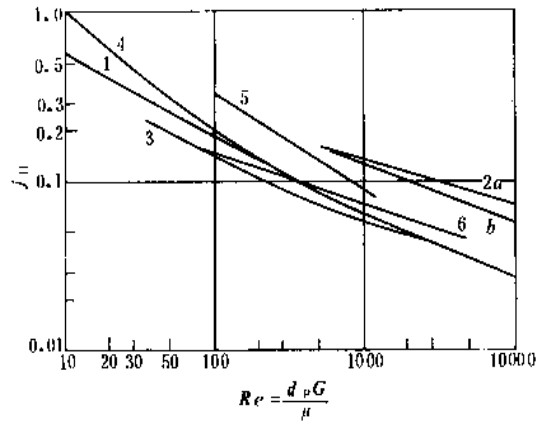


图5　流体与颗粒床间的热量传递（球形颗粒，$\varepsilon=0.37$）

此图引自 Froment, G. F., Bischoff, K. B., "Chemical Reactor Analysis and Design", John Wiley and Sons, Inc, 1990

1--Gamson et al. (1943), Wilke and Hougen 1945; 2--Baumeister and Bennett (a) for dt/dp > 20, (b) mean correlation (1958); 3—Glaser and Thodas (1963); 4—De Acetis and Thodos (1960); 5--Sen Gupta and Thodos (1963); 6—Handley and Heggs (1968)

外表面处存在传热阻力，故当反应为放热反应时，催化剂表面的温度要升高，甚至产生"飞温"，使催化剂失活，如果是吸热反应，则催化剂表面温度会降低，反应速度减慢，这些都是不希望发生的。因此人们总是设法减少这两类阻力。通常的方法是提高气流的雷诺数或提高反应体系流过催化剂床的线速度，使这两类阻力减至最小。当然，随着气速的增加，会导致颗粒床压降的增大，此点应当予以注意。

(2) 多孔催化剂颗粒内的传质　流体在多孔催化剂颗粒内的传递是一种更为复杂的现象。现用分子运动学说对此现象作一番分析。

流体分子在微孔内扩散时，如果微孔的直径足够大，那么，分子扩散前进的机理和分子在一般管道内扩散前进的机理并无二致。此时分子与分子间的碰撞构成了扩散前进的阻力。分子与分子两次连续碰撞间所走过的距离，称为平均分子自由程（mean free path）。它随流体分子所受的压力和温度而改变，压力愈高，分子愈密集，平均分子自由程愈短，碰撞愈频繁，扩散的阻力愈大，这种扩散称为分子扩散（molecular diffusion）。当微孔的尺寸变小时，或所受总压力降低时，流体分子在相互碰撞前往往有更多的机会与微孔壁碰撞，最终造成以分子与微孔壁的碰撞所构成的阻力成为主要阻力，这种扩散现象称为 Knudson 扩散。

由于多孔催化剂不是由单一孔径的微孔所构成，因此流体在多孔催化剂内的扩散常常是分子扩散与努森扩散并存。在常温及常压下，多数气体分子的平均自由程约为 1×10^3 Å，所以如果孔径大于 1×10^3 Å，则分子扩散的机率要大些，反之，主要是努森扩散。

如果扩散分子的尺寸与微孔尺寸相近，人们发现，这时流体分子仍能钻进微孔中去。例如在石油加工中，大的烃分子或非烃分子能钻进分子筛催化剂的晶胞（其尺寸约为 10Å）中去，这种现象 P. B. Weisz 称之为结构扩散（configurational diffusion），这是一种更为复杂的扩散现象，目前还没有很好的理论说明。

在微孔中扩散的 3 种现象见图 6。

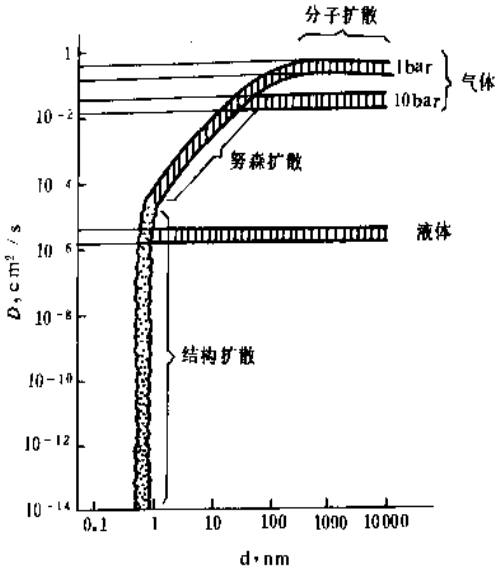


图6　微孔内3种扩散现象

引自 P. B. Weisz (1973)[11]

不同扩散机理所得出的扩散系数不同，对分子扩散来说，它是分子运动速度和平均自由程的函数；对努森扩散来说，它是分子运动速度和微孔直径的函数。从简单的分子运动学说，可得

$$D_{AB}=\frac{1}{3}\bar{v}\lambda \tag{41}$$

$$(D_K)_A=\frac{2}{3}r\bar{v} \tag{42}$$

式中 $\bar{v}$——分子运动速度；

λ——平均分子自由程；

r——孔径。

如果需要更精确的计算，可用

$$D_{AB}=0.0018583\frac{T^{3/2}\left(\frac{1}{M_A}+\frac{1}{M_B}\right)}{P_t\sigma_{AB}^2\Omega_{AB}},\ \mathrm{cm^2/s} \tag{43}$$

$$(D_K)_A=9.70\times10^3 r\left(\frac{T}{M_A}\right)^{1/2},\ \mathrm{cm^2/s} \tag{44}$$

式中 D_{AB}——分子扩散系数；

$(D_K)_A$——努森扩散系数；

M_A 与 M_B——A 与 B 的分子量；

σ_{AB}——A 与 B 的碰撞直径，Å；

Ω_{AB}——碰撞积分 (collision integral)，它是分子 A 与 B 互相接近时势能变化特征的函数；

P_t 与 T——体系的总压与温度。

多孔催化剂内存在着扩散阻力，自然会对化学反应的速率和选择性产生重要影响。因此人们总在想法降低甚至消除这种阻力。最直接的办法是催化剂颗粒变小，因而，贯穿于颗粒之中的微孔也就变短了，这就缩短了反应分子扩散的路程，从而减少了扩散阻力。近年来不少人设想针对某一化学反应体系的特征，制造出实现此一反应的催化剂的物理结构，或者把微孔做成粗细孔配合，或者分层配置，这就使催化剂制造更加接近一门制造艺术了。

2.3.1.3. 多孔催化剂颗粒内的反应动力学 对多孔催化剂内进行的反应，其动力学的处理办法是首先从解决一个圆筒形微孔的扩散和反应入手，以后再推演到具有不同形状的多孔催化剂颗粒上去。

图7为一个圆形微孔的扩散-反应示意图。可以看出，反应物穿过气固交界的气膜进入微孔，此时反应物的浓度最高，为 C_{AS}，进入微孔后一面向里扩散，一面在孔壁上反应，如果反应对 C_A 为一级，则可在微孔内 x 处取一微元 dx，根据反应物 A 进入此微元的量减去流出此微元的量，即为在此微元的孔壁上因反应而消耗的量。因此可以建立定常态下的连续性方程，其最后形式为：

$$\frac{d^2C_A}{dx^2}-\frac{k}{D}C_A=0 \tag{45}$$

式中 k——基于单位微孔体积的反应速率常数；

D——扩散系数。

此式可以按以下边界条件求解：

$$x=0,\ C_A=C_{AS}$$

$$x=L,\ \frac{dC_A}{dx}=0$$

其解为

$$C_A=C_{AS}\frac{\cosh m\ (L-x)}{\cosh mL} \tag{46}$$

式中 $mL=\sqrt{\frac{k}{D}}L$，无量纲，称为 Thiele 模数；

k——单位催化剂体积内的一级反应速率常数。

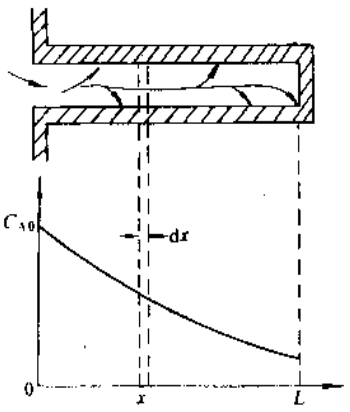


图7 圆筒形微孔反应示意图

有了单微孔内反应物 A 的浓度随 Thiele 模数的变化关系后，经过简单的推演，即可求得不同几何形状的整个催化剂颗粒内 A 物质浓度随 Thiele 模数的变化。

为了表征存在微孔扩散阻力的条件下，整个催化剂颗粒内反应速率的变化关系，定义 η（有效系数）为：

$$\eta=\frac{\text{微孔内的实际反应速率}}{\text{微孔内扩散阻力不存在时的反应速率}} \tag{47}$$

对于一级反应，速率与反应物浓度成正比，因此

$$\eta=\bar{C}_A/C_{AS}=\frac{\tanh mL}{mL} \tag{48}$$

式中 $\bar{C}_A$——整个催化剂内反应物的平均浓度。

各种不同几何形状和反应级数的有效系数 η 与 Thiele 模数的关系见图8。

从图8可见，不同形状的催化剂内表面的有效利用程度和 Thiele 模数的变化关系相似。随着反应物在微孔内的扩散路径 L 的增大（即催化剂颗粒粒径加大）和反应速率常数 k 变大，Thiele 模数增加，有效系数变小。在极限条件下，反应几乎全部在催化剂颗粒的表层薄壳内进行。颗粒内表面对反应的贡献很小。这时如果将颗粒破碎，使 L 变小，或使微孔扩大，使以体积计的扩散系

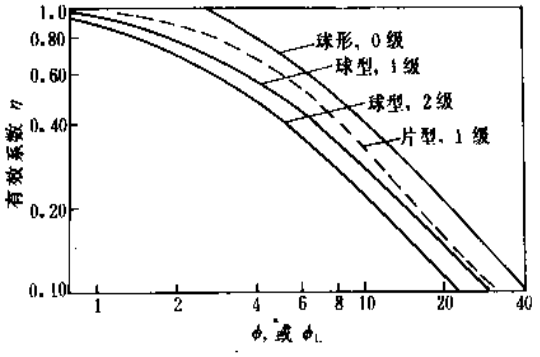


图8　催化剂的有效系数

数增加，都能使 Thiele 模数减小，有效系数增加。极限时，反应物在颗粒内扩散阻力变得很小，有效系数增加到1，即全部催化剂颗粒的内表面均能充分利用。

多孔催化剂颗粒内的传质传热过程，不但能改变化学反应速率，而且在复杂反应中，还会影响产物的选择性。关于这一问题，可参见 A. Wheeler[13]，R. Aris[14]及陈甘棠[15]和李绍芬[8]等有关化学反应工程学的专著。

2.3.1.4.　多孔催化剂的失活与结炭　非均相催化剂的失活机理甚为复杂，由于机理不同，表现出不同的失活规律，需要采取不同的方法来防止活性丧失过快或使中毒的催化剂恢复其原有活性或部分活性。

催化剂的作用在于表面存在着许多能对反应物进行吸附的活性位。吸附的结果一方面使反应物在活性位上得到富集，同时由于活性吸附的结果，使反应物活化，引起其中的结构重排，产生化学反应。最后，反应产物从表面上脱附出去，化学反应过程得以完成。可以看出，如果反应物与催化剂表面活性位间形成的化学键的键能过强，则它们将在表面形成稳定的化学吸附物，结果这部分活性位不能进一步参加所设计的化学反应，导致催化剂中毒。中毒可以由反应产物之一所引起，如

$$A \longrightarrow R + P\downarrow \tag{49}$$

即生成目的产物 R 的同时，也产生了一种能使催化剂中毒的物质 P，P 在催化剂上沉积下来，使之中毒，此称平行中毒。

如果反应产物 R 继续反应，产生使催化剂中毒的后继产物 P，即

$$A \longrightarrow R \longrightarrow P\downarrow \tag{50}$$

则称为相继中毒。

中毒也可以是反应物中存在着能引起催化剂中毒的杂质，如

$$\begin{aligned} A &\longrightarrow R \\ P &\longrightarrow P\downarrow \end{aligned} \tag{51}$$

P 本来就以杂质形式存在于反应物中，此称分别中毒。

应该指出，并不是所有失活现象都由毒物在催化剂表面的不可逆吸附和反应所引起，有不少催化剂受温度、气流等的影响，发生了催化剂上活性组分的流失，或者催化剂结构熔结，使结构破坏，导致失活。这种失活往往和催化剂的工作周期有密切关系。

催化剂上的活性位由于强化学吸附而中毒失活，往往是不可逆的，称不可逆失活。有些情况下的失活是由于催化剂的活性位被某种物质所覆盖，这种覆盖物与催化剂表面之间的结合力很弱，只相当于物理吸附的结合力。此外，有的覆盖物在催化剂的微孔口堆集，从而堵塞了反应流体扩散的通道。在这后两种情况下，往往采取较简易的手段就能使催化剂的活性部分地甚至全部地恢复，这种手段称为催化剂的再生。例如被焦炭覆盖的重油裂化催化剂就可以通过用空气在高温下将此焦炭烧掉的办法，使其活性部分地或全部得到恢复。

催化过程中催化剂的失活对反应速率的作用通常用一个失活因子 a 来表示，其定义为：

$$a=\frac{\text{催化剂在任一时间的反应速率}}{\text{新鲜催化剂上的反应速率}}=\frac{-r_A'}{-r_{A0}'} \tag{52}$$

因此，主要反应在任一时间时的反应速率可表示为：

$$-r_A'=-r_{A0}'a=k_r e^{-E/RT}C_A^{n}a \tag{53}$$

式中，主要反应与反应物浓度的关系用幂级数 C_A^{n} 表示，k_r 为主要反应的反应速率常数，E 为活化能。

失活因子 a 在反应进程中是不断变化的。由于导致失活的物质 P↓ 许多是由主要反应产生的，因此失活因子还与反应物的浓度有关。如果令

$$-\frac{da}{dt}=k_d C_A^{n'}a^d=k_{d0}e^{-E_d/RT}C_A^{n'}a^d \tag{54}$$

式中　k_d——失活速率常数；

E_d——失活活化能；

d——失活级数。

由于式（53）与式（54）之间耦合，增加了求解时的难度。详细的失活机理讨论与求解方法可见文献[3]。

石油加工的催化裂化，是目前处理量最大的工业催化过程。在这个过程中，焦炭在催化剂上的沉积是一个关键问题。它牵涉到再生设备的设计运行和整个反应-再生系统的安排。最早研究裂化催化剂上结焦反应动力学行为的是 A. Voorhies[16]，他提出了一个二参数的经验式：

$$C=A\tau^b \tag{55}$$

式中 C——催化剂上的累计结焦量；

τ——结焦时间；

A与b——常数。

此式系根据在天然和人造硅酸铝催化剂上裂解石油馏分、十六烷和十氢萘的结焦数据整理而得。所得的b值在0.38～0.52，A值在0.24～0.86之间摆动。它是一个纯经验的数据拟合结果。

Паппенков和杨光华根据裂化催化剂上的焦炭具有类似石墨结构并在催化剂上呈半有规排列的事实，提出了多层结焦的物理-化学模型，并得出一个三参数的结焦动力学方程式[17]：

$$C=A\tau+B\ (1-e^{-b\tau}) \tag{56}$$

式（57）不但对烃类在无定型硅铝催化剂上的结焦动力学数据适合，而且对其它类型催化剂，诸如铂、含铂催化剂、氧化钼-氧化铝、氧化钴-氧化钼-氧化铝、硅胶、氧化铝等催化剂上的结焦数据亦能很好地吻合[18]。

结焦在微孔内进行，当焦炭的堆积愈来愈厚，其厚度和微孔的半径相当时，就会发生微孔填塞现象，此时，杨光华等在推导式（56）时所作的焦炭自由向上堆积的假设不复存在，因此，M. E. Levintor等[19]在式（56）的基础上把结焦过程的理论工作一直延伸到微孔全部被填塞，得出一个四参数的结焦方程式：

$$C=B_1\ (1-e^{-k_1\tau})+B_2\ (1-e^{-k_2\tau}) \tag{57}$$

式中 B_1，B_2，k_1，k_2——与温度压力有关的常数。

当结焦时间不长时，式（57）可推演出式（56）。

2.3.2. 气-液相与液-液相反应

气-液相与液-液相反应牵涉到的范围很广，工业上广泛应用的卤化、硝化、磺化、烃化、聚合、氧化和水解等反应均采用这种非均相作业。

2.3.2.1. 气-液相、液-液相反应中的反应和传递现象 与气固相催化反应相比，气-液相、液-液相反应中的相间传递成了更为关键的因素。只有通过物质的相间传递，反应才有可能发生，因此，解决这类非均相反应过程的思路是把化学工程学中已经发展出来的相间传递理论，如双膜传递理论和表面更新理论，应用于相间化学反应的场合。

（1）双膜理论 图9为具有化学反应的双膜理论示意图。

双膜理论认为，当气、液两相间发生物质传递时，其阻力主要集中在界面上，如图9所示，存在一层厚度为y_l的液膜和厚度为y_g的气膜，y_l和y_g都不能直接测定，需要用实验测定通过双膜的物质的通量间接表征出来。

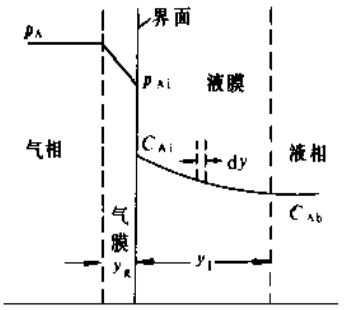


图9 双膜理论示意图

当两相间没有化学反应时

$$N_{AG}=\frac{D_{AG}}{y_g}(p_A-p_{Ai})=k_g(p_A-p_{Ai}) \tag{58-1}$$

$$N_{Al}=\frac{D_{Al}}{y_l}(C_{Ai}-C_A)=k_l(C_{Ai}-C_A) \tag{58-2}$$

双膜理论认为，双膜内的阻力是串联的，而且膜间的相平衡能够瞬时完成，使膜间传质达到一个定常态。当两相间存在化学反应时，例如图9中所示的物质A扩散进入液相后，与原液相中的B物质进行反应生成反应产物时，其结果必将增加A物质自气相传递到液相的推动力。因此，双膜理论用一个增强因子F_A来表征反应使物质A加快扩散的程度。定义F_A为：

$$F_A=\frac{N_A}{k_l(C_{Ai}-C_A)} \tag{59}$$

式中 N_A——存在化学反应时A物质的扩散通量。

可见，问题的关键在于如何估算增强因子F_A，为了使问题的分析简明易懂，假定一个气相组分A与一个不易蒸发的液相组分B在液相内进行下面的不可逆反应：

$$aA+bB\longrightarrow qQ+pP \tag{60}$$

这一体系的连续性方程为：

$$D_A\frac{d^2C_A}{dy^2}=r_A \tag{61-1}$$

$$D_B\frac{d^2C_B}{dy^2}=\frac{b}{a}r_A \tag{61-2}$$

$$r_A=f\ (C_A,\ C_B,\ T)$$

边界条件为：

$$y=0\quad C_A=C_{Ai}\quad C_B=C_{Bi}$$

$$y=y_L\quad C_A=C_{Ab}\quad C_B=C_{Bb} \tag{62}$$

假定化学反应对C_A为一级，即$r_A=kC_A$，这时，式（61-1）变为：

$$D_A\frac{d^2C_A}{dy^2}=kC_A$$

此式在上述边界条件下的解析解为：

$$C_A=\frac{C_{Ai}\sinh[\gamma(1-y/y_L)+C_{Ab}\sinh(\gamma y/y_L)]}{\sinh\gamma} \quad (63)$$

$$\gamma=y_L\sqrt{\frac{k}{D_A}}=\frac{\sqrt{kD_A}}{k_L}$$

γ 有时称为 Hatta 模数，它和气固相反应中表征催化剂颗粒内表面利用程度的 Thiele 模数从形式上和意义上都有可以类比之处。

最后可得

$$F_A=\frac{\gamma}{\tanh\gamma}\left(1-\frac{C_{Ab}}{C_{Ai}}\frac{1}{\cosh\gamma}\right) \quad (64)$$

通常假定，存在化学反应时，从双膜扩散过来的 A 组分，等到到达液相的主体中，已经完全反应掉，因此

$$C_{Ab}=0$$

即

$$F_A=\frac{\gamma}{\tanh\gamma} \quad (65)$$

对一级或拟一级不可逆反应的增强因素 F_A 与 Hatta 数 γ 的关系标绘于图 10。

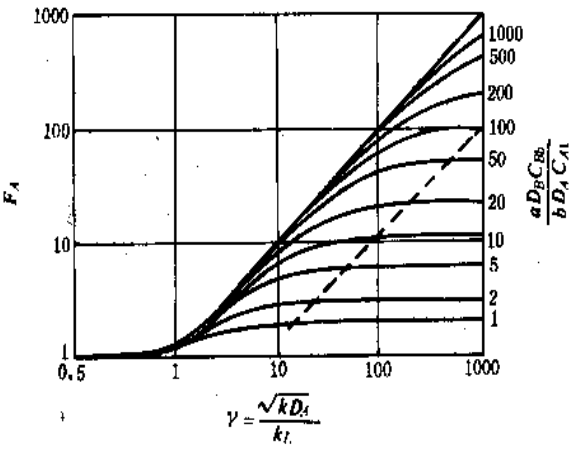


图 10　$C_{Ab}=0$ 时 F_A 与 γ 的关系

从图 10 可见，当 γ 为 1 以下时，F_A 的值接近于 1，但当 γ 大于 1 以后，F_A 增长很快，最后可增强 3 个数量级。

（2）表面更新理论　表面更新理论由 P. V. Danckwerts[20]等首先提出。这个理论的要点是两相界面由许多表面微元 (Mosaic) 构成，这种表面微元暴露或停留在相界面层会不断地被来自底层的微元所替代，因此任一微元停留在相界面的时间，即微元的寿命各异。当它停留在表面时，它吸收来自另一相来的物质的速率是其寿命的函数。微元在相界面的寿命成一定的函数 $\psi(t)$ 分布，$\psi(t)$ 为寿命为 t 的微元在相界面的分率，因此

$$\int_0^\infty\psi(t)dt=1 \quad (66)$$

Danckwerts 提出，$\psi(t)$ 与 t 成指数关系，即

$$\psi(t)=se^{-st} \quad (67)$$

式中 S 为常数。

因此，两相间的平均物质吸收率为 N_A

$$N_A=\int_0^\infty N_A(t)\psi(t)dt=S\int_0^\infty N_A(t)e^{-st}dt \quad (68)$$

同样，为了使分析简明并便于与双膜理论比较起见，选择简单一级或拟一级不可逆反应作例。

表面更新模型与双膜模型不同，前者是一个动态模型，需要把时间 t 作为一个变量引入，因此连续性方程的形式对这一特定反应为：

$$\frac{\partial C_A}{\partial t}=D_A\frac{\partial^2C_A}{\partial y^2}-kC_A \quad (69)$$

边界条件为：

$$t>0\quad y=0\quad C_A=C_{Ai}$$
$$t>0\quad y=\infty\quad C_A=0$$
$$y>0\quad t=0\quad C_A=0$$

此偏微分方程的解析解为：

$$\frac{C_A}{C_{Ai}}=\frac{1}{2}\exp\left(-y\sqrt{\frac{k}{D_A}}\right)\operatorname{erfc}\left(\frac{y}{2\sqrt{D_At}}-\sqrt{kt}\right)+\frac{1}{2}\exp\left(y\sqrt{\frac{k}{D_A}}\right)\operatorname{erfc}\left(\frac{y}{2\sqrt{D_At}}+\sqrt{kt}\right) \quad (70)$$

由此可得时间为 t 时，寿命为 t 的表面微元的物质吸收率 $N_A(t)$ 为：

$$N_A(t)=\sqrt{kD_A}C_{Ai}\left[\operatorname{erf}(\sqrt{kt})+\frac{e^{-kt}}{\sqrt{\pi kt}}\right] \quad (71)$$

而
$$N_A=\int_0^\infty N_A(t)\varphi(t)dt=\int_0^\infty N_A(t)se^{-st}dt=\sqrt{D_A(k+s)}C_{Ai} \quad (72)$$

当不存在化学反应时，$k=0$，$N_A=\sqrt{D_AS}C_{Ai}=k_LC_{Ai}$，故

$$D_AS=k_L^2$$

式 (72) 变成

$$N_A=\sqrt{D_A\left(k+\frac{k_L^2}{D_A}\right)}C_{Ai}=k_LC_{Ai}\sqrt{1+D_A\frac{k}{k_L}} \quad (73)$$

若用增强因子 F_A 表示

$$N_A=F_Ak_LC_{Ai}$$

$$F_A=\sqrt{1+D_A\frac{k}{k_L}}=\sqrt{1+\gamma^2} \quad (74)$$

表3列举了对拟一级反应用两种模型所得的 F_A 与 γ 的关系。

表3 拟一级反应的 F_A 值 ($C_{Ab}=0$)

γ	F_A	
	双膜理论 $\frac{\gamma}{\tanh\gamma}$	表面更新理论 $\sqrt{1+\gamma^2}$
0.01	1.00	1.00
0.1	1.00	1.00
0.3	1.04	1.04
1	1.31	1.41
3	3.02	3.16
10	10.00	10.05

可见，在没有化学反应时，双膜理论和表面更新理论得到的结果相同；有化学反应时，两种理论所得的增强结果，对拟一级不可逆反应，也非常接近。

以上主要介绍了气-液相中的反应和传递过程。对于液-液相反应过程而言，情况要比上述复杂，除了要考虑相间扩散之外，还要考虑两相间的相平衡以及液滴分散和凝并等问题，读者可参见有关文献 [15]。

2.3.3. 气-固相及液-固相非催化反应

气固相及液固相非催化反应广泛见之于工业中，例如煤的燃烧、矿石的还原、干法气体中硫化氢的脱除等过程都属此类反应。此类反应虽在工业上有着重大的实际意义，但运用化学反应工程学的原理对它们的研究还很不够。较完整的理论阐述见文献 [3]。

气-固相及液-固相非催化反应的过程模型 由于过程进行中往往出现一个新的固相，它是反应的固相残留物，称之为灰 (ash)。此固相残留物有时保留反应前的原有形状，有时则收缩甚至粉碎，这些都增加了理论分析的难度。因此，可以选出两种基准反应模型，把其它情况看成是对基准反应模型的偏移。这两种基准反应模型是均匀反应模型 (progressive-conversion model) 及缩核模型 (shrinking-core model)。

均匀反应模型是指作为反应物之一的流体相能很容易进入到固相中的各个部位，并与之均匀地进行反应，因之，反应的固相物质在整个固相中的浓度均匀地减小，若反应后的固相残余物仍保持反应前原固相的尺寸及结构。则这一构想见图11。

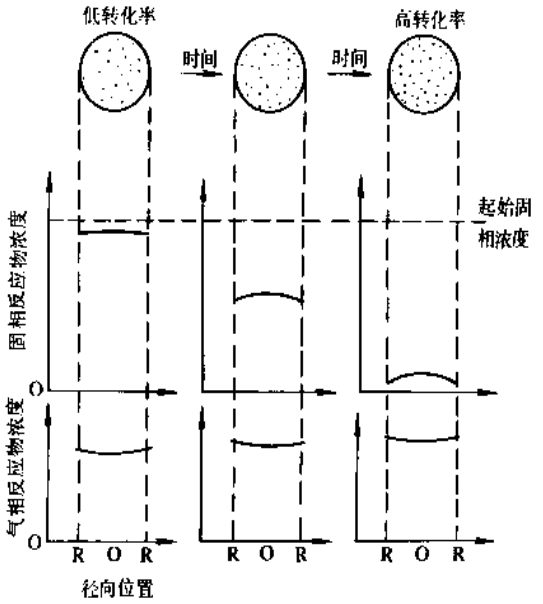


图11 均匀反应模型

图11表示了不同反应阶段，固相反应物浓度沿粒径的变化规律，此图适用于化学反应较慢、扩散阻力很小的场合。

缩核反应模型假定流体中反应物最初在固相表层反应，由于反应速率快，流体中的反应物很快被消耗掉，等固相表层中的固相反应物消耗完之后，流体相中的反应物才能依次进入固相的内部与此处的固相反应物进行反应。因此，在固相内部出现一个明显的界面，在此界面之外，全部固相反应物完全反应消耗掉，只剩下不能参与反应的壳（或称灰壳）；在此界面之内，固相反应物尚未受到任何波及，是一个未经反应的核。反应集中在界面上进行。随着反应的进行，此核逐渐缩小，以致固相反应物最终完全消失，但此时不能参与反应的固相中的惰性物（灰），得以残留下来。由此称之为缩核反应模型，见图12。

图12表示了不同反应阶段固相反应物浓度沿粒径的变化规律，与之相应的气相浓度的变化规律因过程中阻力控制步骤的不同而异[15]。

工业上的气-固及液-固相非催化反应模型实际上介于上述两者之间，其中较多的反应接近缩核模型。

2.3.4. 气-液-固三相非均相反应

工业上不少过程属于气-液-固三相反应，例如石油馏分的滴流床加氢精制、许多生物化学反应以及浆状反应器内进行的过程等等。关于这方面的本征反应动力学研究还不成熟，也比较复杂，读者可参考有关文献 [15]。

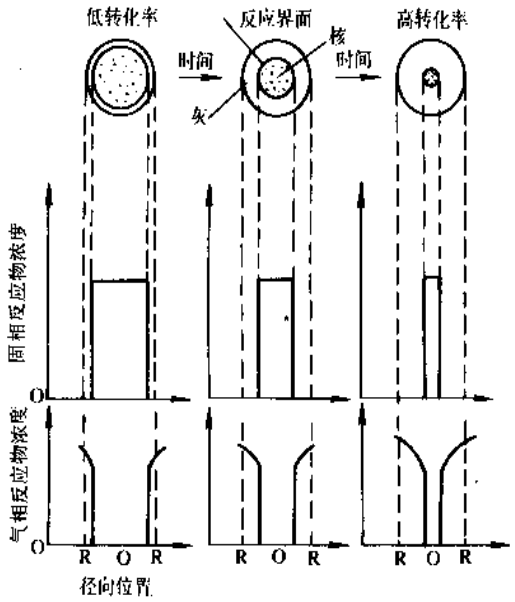


图 12　缩核反应模型图

2.3.5.　非均相反应的实验测定方法及设备

进行非均相反应（催化的或非催化的）的理论处理，首先要在实验室寻找其本征的反应机理和反应动力学。对此也和均相反应一样，存在着微分法和积分法两种方法。

非均相反应的这两种实验测定的基本原理可参阅图13。

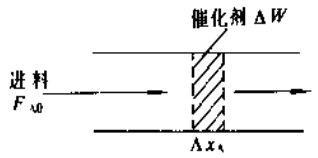


图 13　非均相催化实验示意图

对图 13 所示的催化剂微元 ΔW 上作反应物的质量平衡：

$$F_{A0}\Delta x_A = -r_A \Delta W \tag{75-1}$$

或　　$$F_{A0}\mathrm{d}x_A = -r_A \mathrm{d}W$$

积分式　　$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_0^{x_A} \frac{\mathrm{d}x_A}{-r_A} \tag{75-2}$$

式中　　$$-r_A = f\ (C_A,\ T)$$

由式（75-1）可见，如果选择足够小的催化剂量，使反应体系的组成在催化剂层前后变化不大，则反应体系的浓度、压力和温度等均可取其在催化剂层前后的平均值，这样就可由增量式（75-1）求得反应速率 $-r_A$，而且其对应的温度、浓度等亦为已知，这就是微分法。这样的实验设备称微分床反应器。

微分床法有方法简单、直接的优点，但却要求对反应物的浓度检测有高的灵敏度，否则容易引起误差。微分床实验可以在实验室的管式反应器内进行，为避免管式反应器的壁效应，应当选择反应器直径/催化剂颗粒直径大于 10；为避免管式反应器的端效应，应使反应管管长/直径为 10～100。当反应速率很高且放热效应很大时，可用惰性颗粒对催化剂床进行稀释，以提高导热率，减少热点。稀释材料通常可用比表面很小的烧结的氧化硅及氧化铝等，其尺寸和形状应尽可能与具活性的催化剂一致。

如图 13 中的催化剂藏量较大，那么反应深度就会加大，这时虽可以对反应体系的组成作较精确的测量，但却不能直接从实验结果得出反应速率，而只能不断改变实验中的 W/F_0 值以得到不同的 x_A，再用 W/F_0 对 x_A 作图，得图 14。此图表示了反应体系进行反应时的积分效果，这就是积分法，这种实验装置称为积分床反应实验装置。

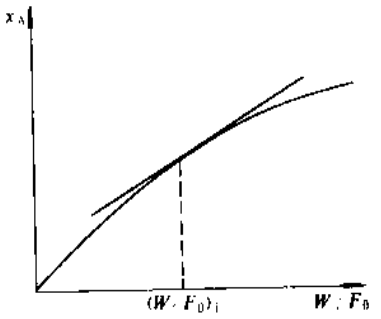


图 14　x_A vs W/F 示意图

在任一相应于 $(W/F_0)_1$ 的曲线上作切线，此切线的斜率即为这一条件下的反应速率 $-r_A$。

进行非均相反应实验的主要目的是取得过程的本征反应动力学数据，为此，必须排除内、外扩散阻力，前者通过减小颗粒直径的办法，后者通过提高流体流速的办法。有一种所谓无梯度反应器，器中流体进行高速内循环以消除外扩散阻力，此时器内各点无浓度梯度，亦无温度梯度，但反应器进出口间仍有较大的浓度差别，易于检测。

图 15 中，催化剂夹在筐架中，筐架高速在流体中旋转。

另一类无梯度反应器中，催化剂静止不动，流体在反应器中高速内循环，并强制通过催化剂层。

上述无梯度反应器中，由于强烈混合，可以认为是一种全混流反应器，反应器内任一点的流体浓度等于其出口浓度，因此，反应速率可由

$$-r_A=\frac{F_{A0}\,x_{A,out}}{W} \tag{76}$$

求得。

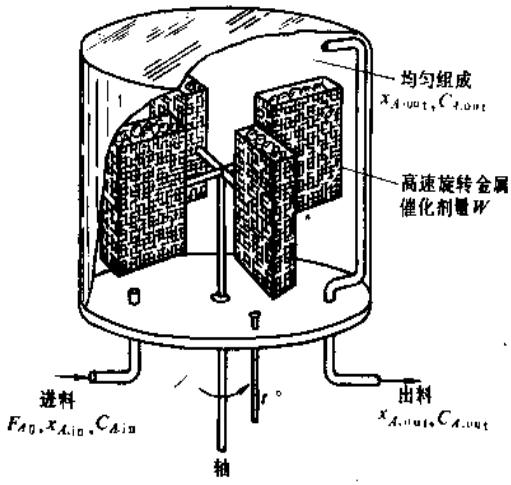


图 15 转筐式实验反应器示意图

引自 Levenspiel O., Chemical Reaction Engineering, John Wiley & Sons, Inc. (1972).

3. 反应器

反应器是化学反应工程的核心设备，它为化学反应的进行提供必要的外部条件。随着化学反应的性质、批量大小、能量交换方式和操作方式等的不同，反应器有许多种类，但目前对它尚未有统一的分类。粗略地讲：如按操作方式分，可以有间歇操作、半连续操作和连续操作反应器；如按反应器内物料的流动特性分，可以有活塞流（平推流）和全混流以及部分返混反应器；如按反应器工作的热工条件分，则有等温反应器和非等温反应器；如按结构和外形分，则有釜式、管式及塔式反应器；如按反应器内固相物料的运移方式分，则有固定床、移动床和流化床反应器等等。下面将各类反应器的工艺特点作一扼要叙述。需要指出的是，任何一种工业上应用的反应器，它都可能是以上各种分类的组合。例如石油化工中广泛使用的轻油裂解炉，它是一个连续操作的管式反应器，其里面的物料流动接近于活塞流，且是在非等温条件下工作，因此，轻油裂解炉就具有以下将要叙述的连续操作、管式、活塞流和非等温操作等反应器的工程特征。记住这一点，对我们遇到化学反应工程学的问题，如反应器的选择、运行和设计作出抉择时，将会有所裨益。

3.1. 反应器的操作方式

从操作方式讲，反应器有间歇操作、半连续操作和连续操作 3 种形式。

3.1.1. 间歇操作

间歇操作又称分批操作，图 16 (a) 为间歇操作示意图。这种操作中的反应原料是一次加入，待反应进行到一定的时间，达到一定的转化率后，停止反应，物料卸出。反应物相有液相、液-液相和液-固相等。由于在操作过程中有装料、卸料及清洗设备等步骤，构成了相当长的非反应时间，也花费了劳动力，因此，它一般用于小批量的精细化工产品的生产。但这种操作方式比较灵活，一个设备可以多用。

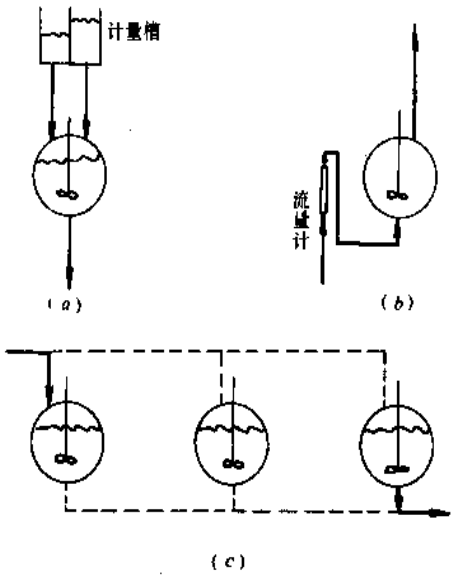


图 16 不同操作方式反应器示意图

(a) 间歇式；(b) 连续式；(c) 半连续式

3.1.2. 连续操作

和间歇操作相对应的是连续操作。反应原料不断地加入反应器，并在内进行反应，产物不断地排出反应器。图 16 (b) 是连续操作反应器示意图。连续操作反应器中排出的物料，除了产物外，也包括了尚未参与反应的原料，后者与产物分离后再次循环进入反应器中，从而取得最高的总转化率。

连续操作反应器有高的生产强度和低的生产成本，便于自动化，适用于大批量生产。

3.1.3. 半连续操作

半连续操作是一种介于间歇操作和连续操作中间的操作形式。在这种反应器中预先加好某种（或某几种）反应原料，然后将另一种（或另几种）反应原料连续或分批地缓慢加入，目的是为了易于控制反应过程，对于反应热大、反应速率快的反应，往往需要采取这种操作方

式。另外一种半连续操作中，投料一次完成，而某种（或某几种）产物却连续地从反应器中取出，目的是使产物在反应器中尽量保持低浓度，从而有利于可逆反应向生成产物的方向进行，以提高转化率。还有一种半连续操作是把几个间歇操作的反应器按一定的程序排列组合起来，成为一个反应器群，其中某一个反应器正在装料，另一个（或几个）反应器却正在反应，与此同时，再另一个反应器正在卸料及清洗，如此交替作业，周而复始。这样从反应器群的总体上看，原料是连续进入产物是连续排出的，但从反应的角度看，它是间歇的。由于从总体上看，产物是连续排出，对其后加工（如产物分离作业）带来方便。

3.2. 反应器内的流动特性

对图 16 (a) 的间歇式反应器，可以很容易地建立起 A 物质的质量衡算，即在任一瞬间 t，A 物质因反应而消失的速率等于其在时间 t 时的浓度变化率，用符号表示为

$$-r_A\overline{V}=N_{A0}\frac{dx_A}{dt} \tag{77}$$

式中　N_{A0}——反应器内，A 物质的起始摩尔数；

　　$\overline{V}$——反应体系体积。

这一式的积分为

$$t=N_{A0}\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{-r_A\overline{V}} \tag{78}$$

如反应体系的体积不变，式（78）可写成

$$t=C_{A0}\int_0^{x_A}\frac{dx_A}{-r_A} \tag{79}$$

式中 t 为反应时间；$-r_A$ 为化学反应速率，它是 x_A、温度等的函数，如果这个函数已知，即可进行积分，从而求得达到一定反应深度 x_A 所需的反应时间 t。所以式（79）是间歇式反应器操作和设计的一个最基本的方程，也叫操作方程（performance equation）。

把上述推理应用到其它反应器上，如应用到连续操作反应器上，会遇到很大的麻烦。因为这时一方面反应原料进入反应器，一方面产物自反应器中排出，相应于间歇反应器的 t 的反应时间就很难定义了。为了解决这一问题，必须对这类反应器内的流动特性进行深入的分析。

3.2.1. 连续操作反应器内的流动特性分析

连续流动反应器内的流动特性是对它的工况进行评价的关键。人们设想有两种理想的极限流动状态，一种称为活塞式流动（平推流）(plug flow)，一种称为全混式流动（mixed flow）。图 17 是这两种流态的示意图。

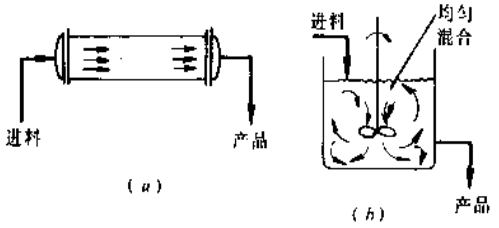


图 17　两种理想流动反应器

(a) 活塞流；(b) 全混流

活塞式流动是指反应体系的任一流动单元都以同样的流速向前推进，直至流出反应区。因此，可以认为，任一流动单元在反应区中的停留时间均相同。

全混式流动是指由于强烈的搅拌作用，反应进料一旦进入反应器，便立刻与已在反应区中的物料完全混合，因此，反应区间的各点均处于同一浓度且等于排出物料的浓度。可以想像，在这种情况下，反应进料的每一单元在反应区间的停留时间是不一致的，有的可能一进入反应器很快就被排出，有的可能在反应区内反复内循环，停留很长一段时间后才被排出。可见，反应物料在反应区内的停留时间形成一个所谓停留时间分布。

可以看出，上述两种情况，是连续流动反应体系的极限情况。实际上不可能存在这两种理想的流动状态。例如某些管式反应器中的流态非常接近活塞式流动，但还是有所差异，其中各层的流速并非一致，靠管壁处最慢，管中心最快。对于全混流来说，要使反应区内的浓度完全一致，即使搅拌强度很高，也不易办到，因为反应器结构和操作参数等原因，反应器内不可避免地存在着死区、沟流和短路等现象，这样会使反应体系的流态偏离全混流流动。不过，工业上许多反应器中的物料流态十分接近这两种理想的极限流态，从工程误差的许可范围来说，可以把它们视作上述理想流态。

人们所以引进这两种理想流态的概念，目的是对于理想流态，数学分析比较容易。

应该指出，有时在一个工业装置的反应系统内，有的反应区内的流动接近于活塞流。有的则接近于全混流。例如石油炼制工业应用最广泛的催化裂化反应-再生系统中，其反应塔密相床的固相催化剂的流动接近于全混式，其提升管中的气相接近于活塞流，而前置烧焦罐中的固相催化剂床则为部分返混流动状态。由于非均相反应器的工作性能受其内部流动状态的影响很大，有时甚至是关键所在，因此对它进行分析是十分重要的。

3.2.1.1. 活塞流反应器的操作方程　活塞流反应器实际上并不存在，但作为一种连续流动反应器的理想情况，为对比分析工业反应器的性能十分有用。图 18 为活塞流反应器内的反应过程示意图。

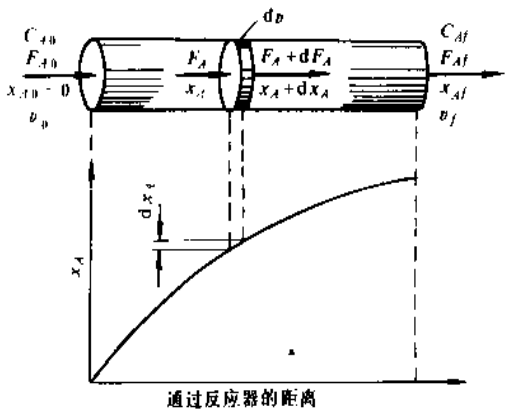


图 18 活塞流反应器中反应过程示意图

对图中所示的微元作质量衡算，可得

$$F_{A0}\mathrm{d}x_A=-r_A\mathrm{d}V \tag{80}$$

积分可得

$$\tau=\frac{V}{v_0}=C_{A0}\int_0^{x_{Af}}\frac{\mathrm{d}x_A}{-r_A} \tag{81}$$

式（81）即为活塞流反应器的操作方程，

式中 V——反应器体积；

v_0——进料流速，因此 τ 的量纲为时间，其倒数 $\frac{1}{\tau}$ 在化学反应工程的文献中广泛使用，称为空间速度。

将式（81）与式（79）比较，则见此两式在外形上甚为类似，只不过间歇式反应器的 t 为真正的反应时间，而活塞式流动反应器中物料的体积沿程一般发生变化，因此该反应器中的 τ 只是反应器体积与进料速度的一个比值，它并不是物料在反应器内的真正停留时间，不过，对同一反应而言，τ 值愈大，物料在反应器内的真正停留时间也必愈长。

3.2.1.2. 全混流反应器的操作方程 全混流反应器内的工况见图 19。

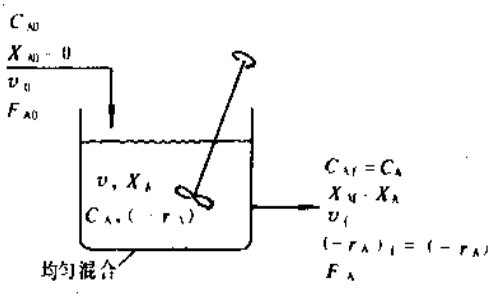


图 19 全混流反应器操作示意图

由于反应器的浓度均一，并等于反应体系的排出浓度，因此反应器内的反应速率和反应物浓度都是定数，于是

$$F_{A0}x_A=-r_AV \tag{82}$$

即

$$\tau=\frac{V}{v_0}=\frac{C_{A0}x_A}{-r_A} \tag{83}$$

式（83）为全混流的操作方程。

在这里，从反应动力学的观点比较一下这两种理想反应器的操作方程是有意义的。如图 20 所示。将 $-\frac{1}{r_A}$ 对 x_A 作图，可得图中曲线（对活塞流），曲线下的面积为 $\int_0^{x_{Af}}\frac{\mathrm{d}x_A}{-r_A}$，从式（81）可知，它等于 $\frac{V}{v_0C_{A0}}$，在反应器进料 v_0 及浓度 C_{A0} 一定的条件下，曲线下的面积与完成反应所需的活塞流反应器体积成正比。对全混流反应器来说，从式（83）可知，$\frac{V}{v_0C_{A0}}$ 恰等于图上矩形的面积，它也与所需全混流反应器的体积成正比。由此可见，对于同一反应，通常全混流反应器所需的体积大于活塞流反应器。随着反应级数的减小，曲线渐趋平坦，对零级反应，此曲线变成水平线，此时活塞流所需反应器体积等于全混流所需反应器体积。

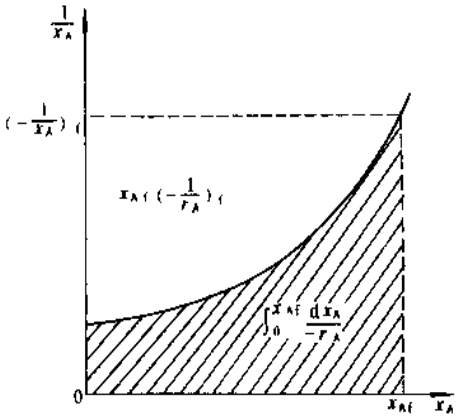


图 20 活塞流反应器和全混流反应器操作方程的比较

由图 20 也可看出，全混流反应器内的反应是在最终出口反应条件 x_{Af} 及 $-r_{Af}$ 下进行的，此时反应的推动力最小，反应速率最小，而活塞流反应器则只有在出口处，反应才在最低原料浓度下进行，在反应器入口处，它充分利用了反应原料浓度高、产物浓度小的有利条件，得到较高的反应速率，因此活塞流反应器所需体积较小（零级反应除外）。

当然，全混流反应器也有其优点，例如它的反应条件如温度、浓度等在器内各处均一，易于控制，因此有不少反应还是在接近于全混流的条件下进行。

上述两种流动态对反应各有优缺点，为了取长补短，有的反应器设计中，在反应器内部设置隔断板等内部构件，或将反应器分成若干反应区段，区段与区段间形成

反应梯级，近似活塞流。但在区段内为全混流，这样就可以同时收到部分活塞流和全混流流动的好处。

3.2.1.3. 停留时间分布及其分布函数　从前面的分析中已经看出，对于活塞式流动，反应体系的每一个流动单元（element）流过反应区的停留时间都是相同的。如果反应区的体积为V，反应体系流入反应区间的体积流速为Q，当反应体系流经反应器的体积不变时，停留时间为V/Q。

对于非活塞流流动，反应体系的每一个流动单元流经反应区的停留时间各不相同，构成一个停留时间分布，或在反应区的寿命分布。如果以停留时间t为横坐标，以对应于每一时间t的流动单元数占总流动单元数的分率为纵坐标，可得一曲线，此曲线称停留时间分布曲线或流出寿命分布，见图21，此线文献上称为E曲线。

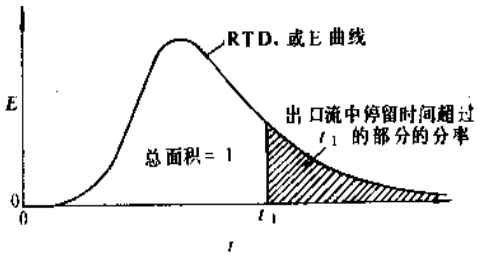


图21　停留时间分布曲线，亦称RTD

由于对应于每一停留时间的单元数是以分率计算的，因此，E服从归一化的要求，即

$$\int_0^{\infty} E(t)\mathrm{d}t=1 \tag{84}$$

在排出物流中，其在反应区间停留时间（寿命）低于t_1的分率为

$$\int_0^{t_1} E\mathrm{d}t$$

而寿命大于t_1的分率为

$$\int_{t_1}^{\infty} E\mathrm{d}t=1-\int_0^{t_1} E\mathrm{d}t$$

从图21看，寿命大于t_1的分率为斜平行线所表示的面积，而寿命小于t_1的分率为曲线下空白处所表示的面积。

3.2.1.4. 流动特性的测定方法　既然现实中的反应体系，其流动状态既非活塞流，也非全混流，而反应体系的流态对其反应行为的影响又如此之大，那么，首先活塞流和全混流的流态如何表征，现实反应体系的流态和这两种极端状态的偏离是多少，如何表征这种偏离度以及如何检测这种偏离度，是反应工程学的一个很重要的问题。

检测反应体系流动特性最广泛使用的方法是示踪法。在原料进入反应区入口处输入一个讯号，然后在其出口处检测其响应讯号，由输入及响应讯号的图形及特征即可判断反应体系在反应区的流动特性。

最常使用的输入讯号有两种，即脉冲讯号和阶跃讯号。其响应讯号随反应区流动特性的不同而异。对活塞流，当输入为脉冲讯号时，其输出（响应）讯号仍为脉冲，不过迟后一段时间而已；当输入为阶跃讯号，输出仍为阶跃讯号，输出讯号比输入讯号迟后一段时间。图22为活塞流的输入-响应讯号图。

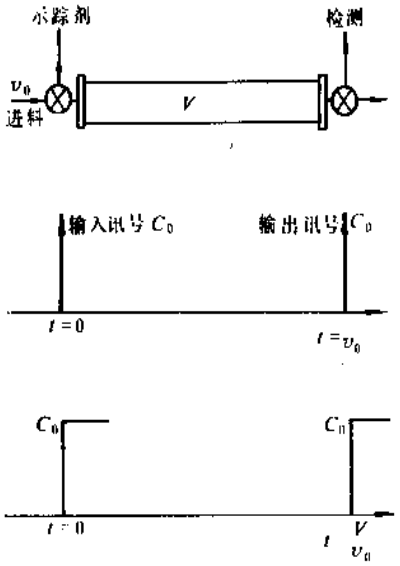


图22　活塞流输入-响应讯号图

若反应区为全混流，当输入讯号为脉冲讯号时，输出讯号为一指数衰减讯号，当输入为阶跃讯号时，输出为一指数递增讯号，见图23。

用脉冲输入所得的响应讯号称为E曲线，用阶跃输入所得的响应讯号称为F曲线，两者的关系为

$$F(t)=\int_0^t E(t)\mathrm{d}t \tag{85}$$

或

$$E(t)=\frac{\mathrm{d}F(t)}{\mathrm{d}t} \tag{86}$$

可以证明，对全混流

$$E(t)=\frac{1}{\bar{t}}e^{-t/\bar{t}} \tag{87}$$

$$F(t)=1-e^{-t/\bar{t}} \tag{88}$$

式中　$\bar{t}=v/v_0$——反应物在全混流反应器内的平均停留时间。

实际的反应系统的流态介于以上两种理想（极限）流态之间，因之，其响应曲线亦必介于两者之间，见图24。

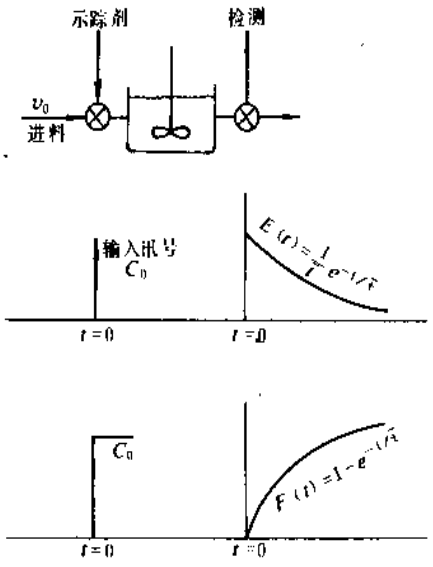


图 23 全混流输入-响应讯号图

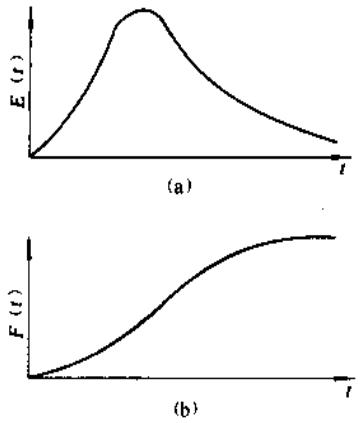


图 24 实际流动系统的响应曲线
(a) 脉冲输入；(b) 阶跃输入

在进行反应器设计时，以上对流态的分析有助于选择反应器类型、设置反应器内构件的形状和排列，并在实验室内对所选反应器流态是否理想进行测试；在反应设备运行中，也可用输入-响应法对反应器的工况进行诊断和改进，细节可见文献 [3]。

3.2.2. 反应器内流体的混合

当反应涉及到两个以上的流体时，它们进入反应区的混合状态将对反应结果产生影响。这里所指的两个流体，可以是两个不同加料的流体，也可以是新鲜加料和正在反应的物料。两者在进入反应区的混合程度和混合的早晚对目的产品产率和产品分布均能产生影响[3]。从反应物的混合程度而言，存在着两种极限情况，一种是反应物进入反应区之前，已经实现了分子水平上的混合，此称微观混合，另一种是反应物料以一定尺寸大小的微粒存在，每一微粒可以含有 $10^{12}\sim10^{16}$个分子，此称宏观混合。更多的情况是流体既达不到分子水平的混合，又不都成为互不渗透的、独自行动的微粒，这种状态称为部分凝聚态。

反应原料通过反应区间的混合状态与反应结果有关，这一关系又受流态和反应动力学的支配。如果流态为活塞流，则分散态对反应没有影响。如果是全混流，且反应极数为 1 级，也没有影响，但当反应级数大于 1 时，宏观流体比微观流体（早混合）的出口转化率高；反之，当反应级数小于 1，情况恰相反。见图 25。

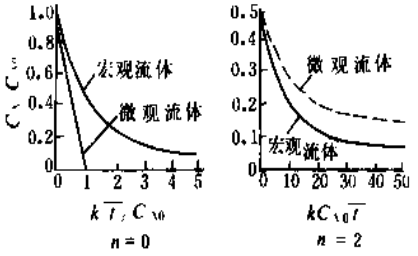


图 25 宏观、微观流体在全混流反应器反应结果比较

3.3. 反应器的热工条件

所有的化学反应都要求一定的温度环境。这个温度环境应该怎样？采取什么样的热工措施来提供这个环境，就成为反应器设计和运行中的重大课题，它和反应器内的流态同样重要，而且相互关联着。解决这个问题要从反应的动力学和热力学特征入手。图 26 为一般化学反应的平衡转化率与温度的关系。

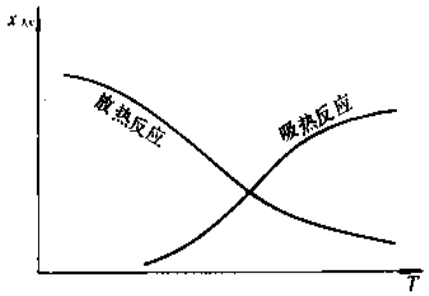


图 26 平衡转化率与温度关系图

从图 26 可以看出，对放热反应，反应温度越低，其平衡转化率，也就是最大转化率越高，但低温时的反应速度低，反应器的生产强度很小且不经济。对吸热反应，反应温度高，不但平衡转化率高，而且反应速率也大，使反应器尺寸变小。但即使对吸热反应，也不是温度越高

越好，因为高温时往往使不希望发生的副反应增强，而且反应器的材质在高温下强度会变低。因此，对吸热反应，应该使反应器在一最高允许的温度下操作。从这里也可看出，在反应器内建立一定的温度条件，是十分必要的。

3.3.1. 温度条件的建立

对于不同的化学反应，如果把组成对温度标绘在一张图上，可得图27所示的曲线。

从图27可以看出，对于不可逆反应或可逆吸热反应，高温条件对反应有利。此时不但反应速率较快，而且单程转化率也高。对于可逆放热反应，则高温就不总是有利，高温时平衡组成极低，单程转化率也极低，如欲充分利用原料，必须将排出的产物进行分离作业，把未反应的原料分离出来，循环回去重新参与反应，这样不但工艺流程复杂，且经济上也不合算。因此，对于这种反应，反应器内的温度条件最好是沿程改变的，使反应沿着一条反应速率较高，最终转化率也较高的路径进行。见图28。

从图28可知，对不可逆反应和可逆吸热反应，反应的温度条件都以最高允许温度下恒温操作最为有利，而对放热可逆反应，则以沿反应速率最高的变温途径操作最为有利。

3.3.2. 反应器的热平衡

几乎所有的反应，都伴随着可观的热效应。如果反应是吸热的，当把起始温度为T_1的原料引入反应器而不与外界发生热量交换（此称绝热操作），反应进行中放出的热量会使反应体系的温度升高，到达反应器出口，转化率达到x_A，温度达到比T_1高的T_2。如果反应是吸热的，则反应进行时，温度会降低。

令化学反应的反应热为$-\Delta H_r$，反应体系中各组分的平均摩尔比热为C_p，在温度变化不太大的范围内，C_p和$-\Delta H_r$可视为常数，此时，反应进行到x_{Af}时所放出（或吸收）的反应总热量$-\Delta H_r x_{Af}$，可以使反应体系的温度由T_1上升（或下降）到T_2（或T'_2），即反应体系的热平衡为

$$-\Delta H_r x_{Af}=C_p\Delta T$$

或

$$x_{Af}=\frac{C_p\Delta T}{-\Delta H_r} \tag{89}$$

将此关系标绘在x_A对T的图上，可得图29。

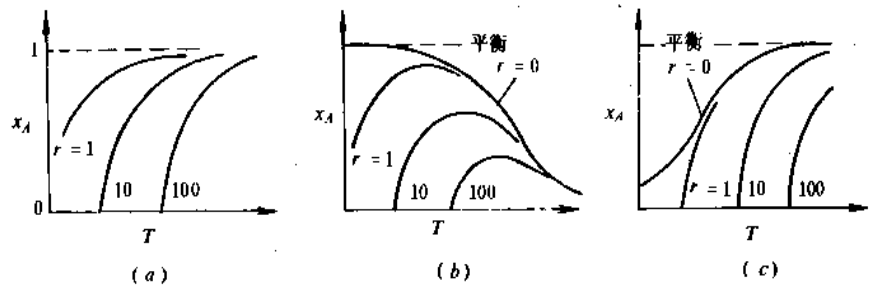


图27 不同反应的温度-转化率示意图

(a) 不可逆反应；(b) 可逆放热反应；(c) 可逆吸热反应

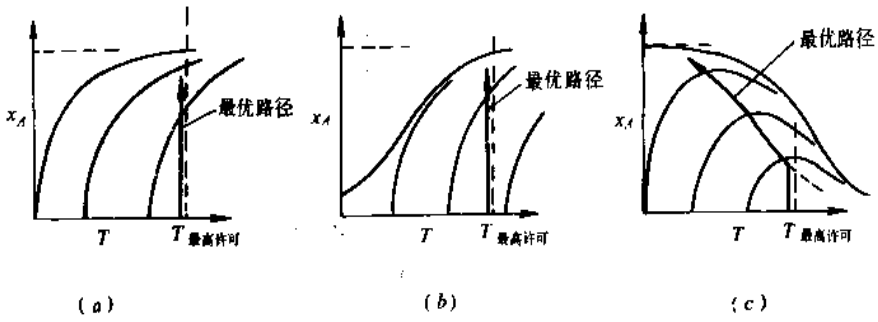


图28 达到最小尺寸的反应器工作路径

(a) 不可逆反应；(b) 可逆吸热反应；(c) 可逆放热反应

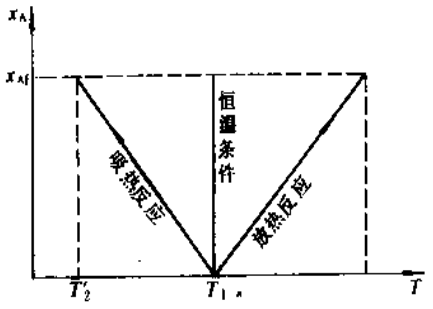


图 29　绝热条件下的热平衡线

图 29 中的曲线称为反应器的绝热工作线。如果 C_p 和 $-\Delta H_r$ 随温度的变化不很大时，工作线可以视为直线。

3.3.3.　反应器工作的热工条件

从图 29 所示的绝热工作线可以看出，如果不对反应器供给热量或取出热量，则它的温度会随反应的进行而不断变化，很难达到图 28 所要求的最佳温度工况。因此，必须采取不同的热工措施，以使反应器的温度条件合理。按所采取的热工措施的不同，反应器可以分为绝热反应器、恒温反应器和变温反应器。如果供（取）热是在反应器内部进行的，则称内供（取）热，如果在外部进行的，则称外供（取）热，如果几个反应器串联，或内部分段，供（取）热在器间或段间进行，则称为段间供（取）热。

3.3.3.1.　绝热反应器　绝热反应器实质上是变温反应器的一个特例（供取热量为零）。它利用进料预热所提供的能量来引发反应。在反应器内如果反应是放热的，反应体系的温度会升高，如果是吸热的，则将降低，一直到出反应器温度变为 T_2 为止，见图 30。

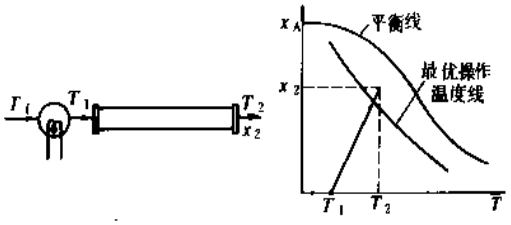


图 30　可逆放热反应绝热操作活塞流反应器的工况

图 30 标绘了放热可逆反应在绝热反应器内的热工情况。反应进料（温度为 T_f）经过加热后，温度升至 T_1，进入绝热反应器。T_1 的选择是要反应体系经过反应器到达反应器出口时，其组成恰好是规定应达到的 x_{Af}，同时，其所经过的工作途径内，反应的平均速度为最大。

绝热反应器的操作比较简单，能量利用比较充分，工业上采用此种热工按排的为数不少。

3.3.3.2.　恒温反应器　随着反应热效应的不同，不断向反应体系供热或取热以求得反应温度的恒定，这种反应器称为恒温反应器。由定义可见，在恒温反应器中取出（或供给）的热量应等于反应所放出（或吸收）的热量（不计热损失）。在一定温度下工作的全混流反应器接近于恒温反应器，见图 31。

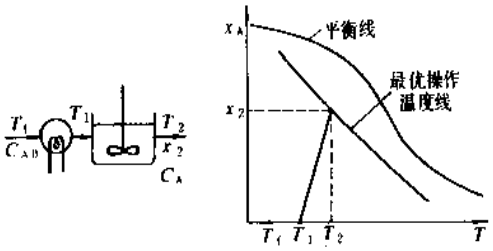


图 31　放热反应等温操作全混流反应器的工况

图 31 为在等温操作下的全混流反应器，温度为 T_f 的进料经过加热到 T_1 后进入反应器。由于器内的激烈搅动，传热速率快，进料迅速达到排出温度 T_2。由进料反应所放出的热量恰等于把它由 T_f 加热到 T_2 所需的热量。因此，反应器内温度均一且恒定在出口温度 T_2 上。

恒温反应器在工业上多有应用，在石油加工工业中，重馏分油催化裂化装置中的塔式反应器密相流化床就是接近恒温下操作。此时床内的催化剂流动也接近全混流。

运用全混流流动来达到温度恒定往往带来其它问题。例如其原料的进口浓度 C_{A0} 会迅速降低到出口浓度 C_A，降低了化学反应的推动力，从而需要较大的反应器来满足反应深度的要求。这就使人们想法既保持反应器内接近活塞流的水力条件，又保持恒温反应的热工条件，于是就出现了变温反应器。

3.3.3.3.　变温反应器　从图 28 可以看出，要使反应在理想的热工条件下进行，对于不可逆反应和可逆吸热反应，都要求在恒温条件下操作，而对于可逆放热反应，则要求在沿着最大反应速率路径的变温条件下操作。为实现这个要求，可以采用图 32 的多级供（取）热方法。

在这里，反应器不是一个单一的设备，而是分成若干级，在级间可以进行供（取）热。这样反应所经历的热工路线就可以得到控制，使之沿着设定的最佳路线进行，同时，从整体来看反应系统内的流态又可以接近活塞流。

不言而喻，反应器也可以是一个单一的设备，其中分为若干区段，段间进行供（取）热，同样也是一种变温反应器。

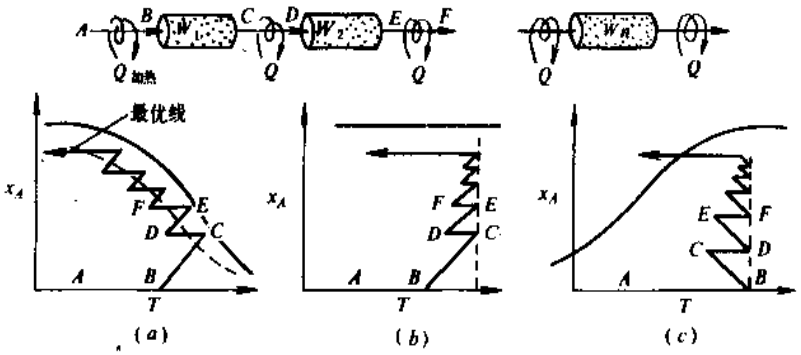


图 32　多级变温反应器工况

(a) 放热可逆反应；(b) 放热不可逆反应；(c) 吸热可逆和不可逆反应

3.3.3.4.　全混流反应器的热稳定性　全混流反应器是依靠反应体系在反应区间的升温所带走的热量恰等于在反应区间因反应而放出的热量来维持温度的稳定。要知道，反应器内的温度是否能维持稳定，必须对这个问题的两个方面进行分析。图 33 为全混流反应器内，进行可逆放热或不可逆放热反应产生的热量 Q_G 与反应物流移走热量 Q_r 以及反应器工作温度的示意图。

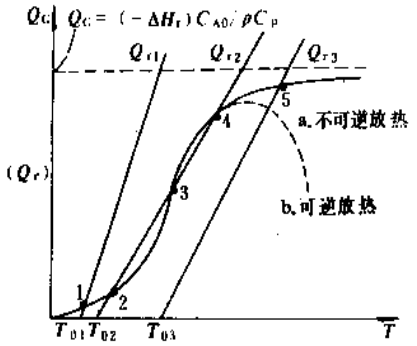


图 33　全混流反应器内 Q_G-T 与 Q_r-T 关系图

从图 33 可见，由反应所产生的热量 Q_G 和反应速率直接有关，而后者和温度成 Arrhenius 指数关系。因此，Q_G-T 在图上成 S 形曲线。而反应体系反应后所取走的热量 Q_r 与 T 基本上成直线关系。如果反应器的进料温度是 T_{01}，Q_{r1} 线与 Q_G 线交于点 1，过点 1 后，反应物系能够移走的热量大于因反应而放出的热量，反应虽然稳定，但只能停留在很低的温度水平上。如果把进入反应器的物料温度提高到 T_{02}，由此而得到 Q_{r2}，它与 Q_G 的交点有 2，3 和 4 三点，其中 2，4 为热稳定工作点，而 3 为介稳工作点。因为如果反应在 3 点工作，当外界有一个扰动使反应区间的工况略低于 3 时，此时反应所产生的热量低于反应体系所带走的热量，反应物系的出口温度会降低，这样反应速率随之下降，从而放出的热量会进一步减少，整个反应器的热工况会沿 Q_G 线下滑一直到 2 点，此时热平衡重新建立，反之，当外界扰动使反应区间的工况略高于 3 时，反应器的热工况会沿 Q_G 线上行，直到点 4 建立热平衡为止。当进口温度移到 T_{03} 时，反应器只有一个热稳定点 5，因此操作比较稳定。

3.4.　反应器的外形和内部构件

前面对反应器的讨论是从工程与工艺的角度来进行的。如果按反应器的外形和内部构件的不同来区分，则有釜式反应器、管式反应器和塔式反应器。

3.4.1.　釜式反应器

釜式反应器的应用十分广泛。图 34 为一个典型的釜式反应器示意图。

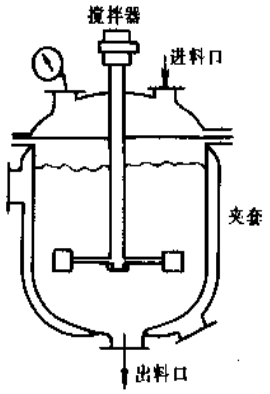


图 34　间歇式搅拌釜（完全混合）反应示意图

釜式反应器一般高径比较小。釜内设置搅拌桨及挡板，使反应物料混合均匀。按照需要，可以设置加热或冷却夹套，也可以在釜内安装加热或冷却盘管。

釜式反应器可以单独间歇操作，也可以单釜连续操作，也可以多釜串联操作，因此比较灵活，适宜于小批量的生产。精细化工的染料、药品和助剂等的生产多使用釜式反应器。

连续操作的釜式反应器当搅拌激烈时，其内部物料的流动常接近于全混流。

3.4.2. 管式反应器

管式反应器通常由一根长管构成，也可以是很多根管子平行排列而成，管的两端有共同的头盖，和列管式换热器的结构相似。管式反应器的管内一般不装构件，但可填充催化剂。管外可以加热或冷却。管式反应器具有大的长径比，反应物从管的一端进入，由于反应的进行，其组成不断地变化，直到出口，达到设定的转化率。流速较高的管式外应器，其中的流态接近活塞流。管式反应器常被用于高生产强度的均相反应、气液相反应及气固相反应上。石油化工中的轻油裂解炉就是一个典型的例子。图35为管式反应器的示意图。

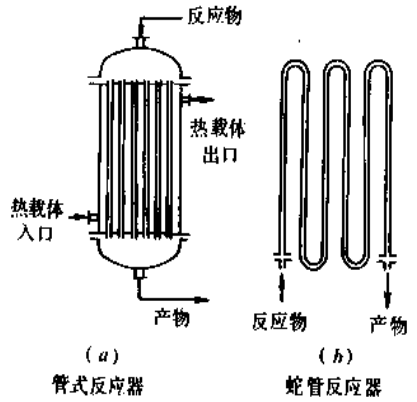


图35 管式反应器

(a) 列管式反应器；(b) 蛇管反应器

3.4.3. 塔式反应器

塔式反应器的高径比介于釜式和管式反应器之间，一般均有内构件，它广泛应用于非均相反应。图36 (b) 为一典型的塔式反应器，用于石油化工中的铂重整、加氢精制及化肥工业中的合成氨等生产中。从图36 (b) 可以看出，气相物料自反应器的顶部进入反应器，和反应器内的催化剂床层接触，经过反应后，在反应器的底部排出，物料也可从器底进入，从器顶排出。

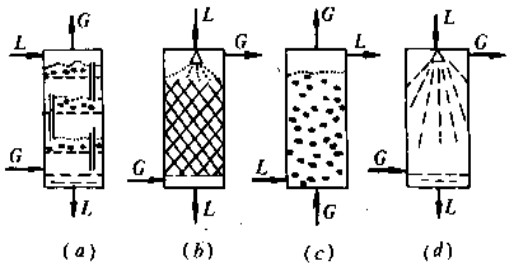


图36 各种塔式反应器

塔式反应器因内部构件的形式和相间接触方式的不同，分为很多种类，例如有内部用隔板隔开、板上放置固相物、气液两相逆向接触的板式反应塔（图36a）；有充以填料，液相物料喷淋到填充物上，气相物料逆向接触的填料塔（图36b）；有气相经液相鼓泡而过达到反应目的的鼓泡反应塔（图36c）；有液相物料喷雾下来与气相物料逆向接触的喷雾反应塔（图36d）等等。工业上应用的所谓滴流床反应塔，如石油馏分加氢精制所用的反应塔，实际上也是一种填料塔。

塔式反应器的共同特点是反应均在一定范围高径比的塔器内进行。当单塔的处理能力达不到设定的规模时，可以多塔平行操作或串联操作。有时，多塔串联操作的目的是为了在塔间进行加热或冷却，以满足工艺上的要求。多塔串联的反应塔群，从整体上看，可以认为接近活塞式流动，虽然一个塔内的流态一般介于活塞流和全混流之间，某些塔内设置相应的构件，使塔内流态尽量接近活塞流。

塔式反应器除了级间供（取）热之外，也有将冷料注入反应器来控制放热反应的温度，例如高压加氢反应塔中常注入冷氢，一方面用以控制反应温度，另一方面，冷氢本身也是反应原料的一种，注入冷氢后可以提高塔内氢气的分压，有利于加氢反应的进行。

3.5. 反应器内固相物的运移方式

在化工反应设备中，最大的一类，也许是最重要的一类，是非均相反应设备。在这类设备中，如果物料的一相为固相，则因为固相的运移往往是一个工程关键和难题，人们对之进行了长期的研究和实践，从而发展出了反应器的一个大家族。在这里，人们习惯地把有固相物参加的反应器，按固相物的运移方式的不同，分类成固定床反应器、移动床反应器和流化床反应器。

3.5.1. 固定床反应器

固定床反应器是指固相物成一个固定不动的床层，而液相或气相或两者自上而下或自下而上或逆向通过固相床层。如图35所示的装有填料的列管反应器以及图36 (b) 都属于固定床反应器的范畴。人们日常生活中所用的煤球炉子，就是一个最原始的固定床反应器。

在石油化工中，广泛使用固相催化剂，在使用过程中，因烃类反应物的裂解、缩合、脱氢等反应而生成类似焦炭一类物质沉积在它的内外表面上，需要及时用空气把这种沉积物烧去，使催化剂恢复活性，这个步骤称为再生。如果此时催化剂上的结焦不是太快，前后二次再生间的周期长，那么，无论是烃类的反应及催化剂的再生，都可以在固定床催化反应器内完成。目前使用的铂重整装置，很多人采用固定床反应器，当催化剂使用了相当长的一段时间（一个星期到几个月）后，停止进

料，扫除油气，进行催化剂再生或更换催化剂。如果反应-再生的周期很短，例如仅有几秒钟到几分钟，这时如果再想用固定床反应器轮流切换操作，就会很困难，甚至不可能实现。在这种情况下，人们采取将固相催化剂在反应器与再生器间不断运移的方法来完成反应-再生过程，从而发展出移动床反应器及流化床反应器。

3.5.2. 移动床反应器

移动床反应器是把固相物料破碎到一定尺寸后不断从反应器的顶部加入，缓缓在反应器中移动，气相或液相物料在反应器底部进入，两者在反应器内反应。等固相物移动到出料口时，反应已经完成。

移动床广泛应用于冶矿工业中，高炉中固相物自上而下的运移即为一例。水泥制造工业中，原料块的运移又为一例。用于油母页岩干馏的抚顺式炉，其中页岩块的运移也是移动床。石油化工中的连续重整装置，在其反应与再生中也使用移动床反应器，见图 37。

图中再生、活化后的催化剂颗粒经 2 号提升器提升到反应器顶进入反应器，催化剂在反应器中成移动床向下移动到出口，出口的催化剂上已积有一定数量的焦。此待再生的催化剂经 1 号提升器提升至再生器顶进入再生器，器内也以移动床方式向下移动，经过烧焦、氯化、催化剂活性得到恢复，出再生器底去往反应器顶，如此周而复始。

移动床反应器内固相物料的流动接近于活塞流，而流体相则可能偏离活塞流。

3.5.3. 流化床反应器

在上面讨论的固定床和移动床反应器中，固相常破碎成一定尺寸的颗粒，气相或液相物料与之逆向接触，

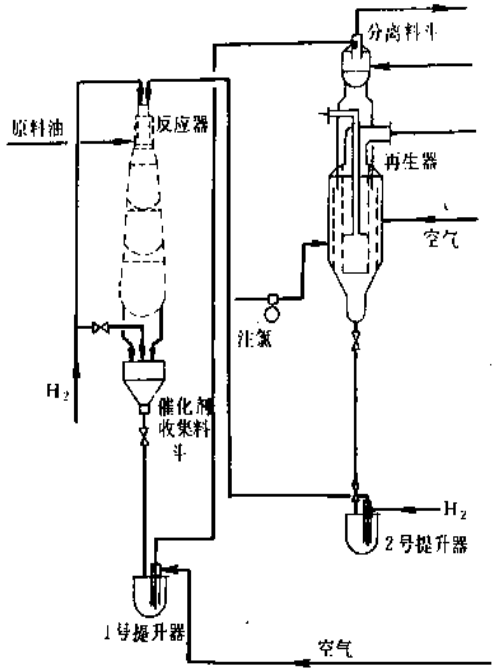


图 37　连续重整装置示意图

因此，要求固相有一定的机械强度，不致在操作中粉碎，堵塞流体流通，增加系统压降，从而浪费输送流体的能耗。如果把固相的颗粒进一步破碎到一定尺寸后，则流体相以一定线速度通过床层时，固粒颗粒首先会松动起来，床层开始膨胀，达到一种类似流体沸腾的状态。这种现象称为流态化，此床层称为流化床。图 38 为流态化的示意图。如果流体为液体，常可观察到固相在液相中均匀分布，这种流态化现象称散式流态化；如果流体为气体，且当气速进一步提高时，床层中会出现气泡和沟流等现象，使流化床变得不稳定，此称聚式流态化。

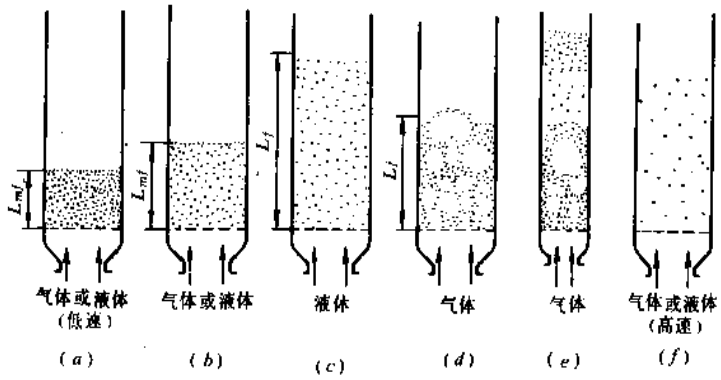


图 38　固体颗粒层与流体接触的不同类型

(a) 固定床；(b) 初始或临界流态化；(c) 散式或平稳流态化；(d) 聚式或鼓泡流态化；(e) 腾涌；(f) 呈现气力输送现象的稀相流态化

当床层和上部空间有一清晰界面，这时称为密相流态化，如果气体上升的速度超过固体颗粒在流体中的自由落体速度，此时气-固界面消失，固体颗粒被搬运带出设备，称为气力输送或称稀相流化床。

流化床中的固体粒子一般很小（10～100μ），床层又处于激烈的搅动中，具有某些流体的性质。其特征有：

(1) 在无内部构件时，固体颗粒在床层内迅速混合，整个反应区域处于等温状态，其流动特性接近于全混流；

(2) 固体颗粒与流体间的传热、传质效率高，反应器需要的传热面积（器内或器外）均小；

(3) 固体粒子的输送尤如流体的输送，床层易于控制，极适于催化剂结焦快、失活快、需要频繁再生（秒级）、催化剂颗粒需在反应器和再生器内快速运移的催化反应过程；

(4) 适于大规模生产，目前中国用于石油重馏分催化裂化单套装置的处理量已达 200kt/a。

图 39 为工业流化催化裂化装置示意图。

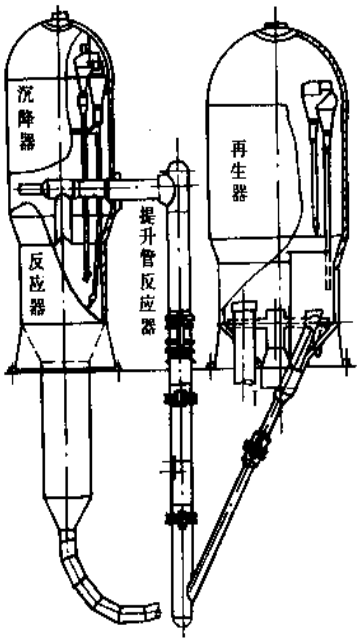


图 39 固高并列式催化裂化床层，反应器改成提升管反应器的两器示意图

在图 39 中，石油原料油在提升管底部与再生后的高温催化剂接触，经过提升管反应器而进入左边的反应器。提升管内催化剂成气力输送状态，其中气相和固相均接近活塞流。进入左边的密相反应器后，原料得到进一步的裂化。气相经上部的沉降器、旋风分离器与固相分离后去往分馏系统，固相则回到反应器底部，经过汽提吹出其中的油汽后用空气把它输送到再生器，在此烧焦、恢复催化活性。在这里，无论原料在固相催化剂上的裂化作业，还是结焦催化剂的再生作业，进行得都十分迅速，都以秒计。大量的固相催化剂在很短时间内要在反应器与再生器之间循环，恰恰是流化床的固体颗粒输送方式解决了这一难题。

由于流化床内传热效率高、床内温度均匀，作业易于控制，生产规模大，许多强热效应工艺过程，诸如用丙烯、氨及氧制取丙烯腈、粉煤的气化、粉矿冶金等也用流化床反应器来完成，流化床反应器得到越来越广泛的应用。

4. 反应器的设计、模拟、放大与优化

反应器的设计、模拟、放大和优化是化学反应工程学的目标与归宿，只有做到这一步，对一个反应系统的研究才算完成。应该再一次指出的是，以前所讨论的化学反应动力学只是数学地描述了反应系统中的某一个点，而反应器的设计、模拟是要数学地描述整个反应区域，因此，它无疑比前者要考虑更多的工程技术问题。

4.1. 反应器设计的工作程序

(1) 对反应系统进行热力学研究，包括反应体系的物性、热力学性质数据的搜集和实验补充，目的产物的平衡转化率的求得以及它与温度、压力和反应体系组成的关系。

(2) 反应体系的反应动力学的研究，如果有可能，求得这一体系的本征动力学，建立起反应体系的反应动力学方程或宏观的定量的动力学关系。

(3) 建立反应体系的连续性方程、能量传递方程和动量传递方程，进行方程解析求解或数值计算求解以得出反应体系的数学模型。

(4) 对反应体系的安全及其对环境的影响等社会因素也应加以考虑，必要时应对数学模型进行修正。

(5) 以最小反应体积或最大日的产物的产率为目标函数进行反应系统优化，或者进一步以反应系统和相应产物分离系统的综合目标函数进行优化，求得最佳经济效益。

这里应该指出的是，在化学反应工程的传质（连续性方程）、传热（能量传递方程）和传动（动量传递方程）中，都有化学反应方程的出现，这是和一般流体力学和无化学反应参加的化学工程学所不同的地方。

4.2. 各类反应器数学模型的建立

建立反应体系的数学模型，可以从最一般的情况出发得出普遍化方程，然后按不同的具体情况加以简化。最一般的普遍化方程就是连续性方程、能量方程和动量方程。

连续性方程也称质量守恒方程，对反应器内任一微元中着眼组分 A 的连续性方程为：

[A进入量/时间]－[A离开量/时间]
（Ⅰ）　　（Ⅱ）
－[A转化量/时间]＝[A积累量/时间]　　(90)
（Ⅲ）　　（Ⅳ）

在化学反应中，伴随化学反应的能量通常是热量，其他形式的能量（如位能）较小，可以忽略。因此，化学反应工程学中的能量方程也叫热量方程，其形式为：

[加入热/时间]－[取出热/时间]
（Ⅰ）　　（Ⅱ）
＋[反应放出热/时间]＝[热积累/时间]　　(91)
（Ⅲ）　　（Ⅳ）

动量方程描述流体运动中动量的变化，它只在动量损耗较大时予以考虑，例如，长度很大的管式裂解反应炉，流体通过时摩阻很可观，动量传递变得相当重要。此时多用摩阻系数的方式解决，对塔式反应器比较次要，某些釜式反应器中装有较大功率的搅拌器以克服摩擦阻力。它的机械能最终可能以热的形式释放出来，也应该注意之。下面主要讨论连续性方程和热量方程。

如果体系内有一个以上的相存在，则对每一个相都应考虑存在相间传递的条件下，写出各自的连续性方程和热量方程。

各类反应器数学模型的描述，在反应器的讨论中已经初步涉及。前面提到的某些反应器的操作方程，是根据进出反应器的物料平衡写出的，它就是在那种工作条件下的连续性方程。下面将对一些应用较为广泛的定容单一反应反应器的数学模型作一简要的介绍。

4.2.1. 釜式反应器

首先讨论间歇操作的釜式反应器，它在操作中既不加料，也不出料，因此式（90）中（Ⅰ）及（Ⅱ）项皆为零，即着眼组分A在单位时间内的转化应等于A在反应体系中的减少。由于搅拌激烈，反应器内各点的浓度均相等，A物质的浓度只是时间的函数，数学方程变成一阶的常微分方程：

$$-V r_A(C_A) = \frac{dN_A}{dt} \qquad (92)$$
（Ⅲ）　（Ⅳ）

用 $N_A = N_{A0}(1-x_A)$ 代入，再积分，得

$$t = N_{A0}\int_{x_{A0}}^{x_{Af}} \frac{dx_A}{V r_A} \qquad (93)$$

式（93）即为间歇操作的釜式反应器的连续性方程。

同样，可以建立热量方程。如果要维持反应器在等温下操作，式（91）中的（Ⅲ）项与（Ⅰ）项相等，此即等温间歇操作釜式反应器的热量方程。

对连续操作全混流反应器，式（90）中的各项相应分别为 F_{A0}，F_{Ae}，Vr_A 及 $\frac{dN_A}{dt}$，因此

$$F_{A0} - F_{Ae} - Vr_A = \frac{dN_A}{dt}$$

用 $F_A = F_{A0}(1-x_A)$ 代入，并移项整理，得

$$N_{A0}\frac{dx_A}{dt} = F_{A0}(x_{A0} - x_A) + Vr_A$$

在定常态下操作，$\frac{dx_A}{dt} = 0$，上式成为

$$x_A - x_{A0} = \frac{V}{F_{A0}} r_A \qquad (94)$$

式（94）为连续操作的全混流反应器的连续性方程，或称操作方程。可见，由于时间不再是一个自变量，因此本方程为一代数方程。

在定常态下的全混流连续操作的反应器，必然处于等温条件之下，因此，其热量方程的建立与间歇操作的反应器类似。

4.2.2. 活塞流均相模型

活塞流反应器的数学模型要比全混流复杂，因为即使是均相反应，沿反应器的轴向，着眼组分A的浓度是不断变化的。如果令这一方向的变量为 z，则其数学方程式最少是一个以 z 为变量的常微分方程，这种模型称为一维均相模型。

活塞流均相一维模型方程分别为：

连续性方程　$$\frac{V}{F_{A0}} = \int_{x_{A0}}^{x_{Af}} \frac{dx_A}{r_A} \qquad (95)$$

热量方程

$$\frac{dT}{dz} = \frac{F_{A0}(-\Delta H_r)}{\sum_j m_j C_{pj}} \frac{dx_A}{dz} - \frac{u_m d_t}{\sum_j m_j C_{pj}}(T - T_r) \qquad (96)$$

式中　$\sum_j m_j C_{pj}$——体系的总热容；

u_m——传热系数；

T_r——环境温度。

导出上式时，假定反应器内沿径向的温度是均一的，它与环境的温降全部集中在器壁的气膜上。

如果不但在反应器的轴向反应物在变化，而且径向也有变化，此时较简单的情况是此变化是径向对称的，即只需增加另一个径向变量 r，就可以较好地描述反应体系内的物料平衡和热量平衡。此时，反应器的数学模型就变成二维偏微分方程式了，称为活塞流均相二维模型，读者可参考有关文献。

4.2.3. 活塞流拟均相一维模型

对装有催化剂床层的活塞流反应器，固体催化剂上反应组分的浓度与流体相一般是不同的，同时催化剂的

温度也与流体的不同。但如两者间的传质和传热的速率很大，两者的浓差和温差将很小，若将此差别忽略，则在动力学的表征上，将与均相反应并无两样。据此，可建立活塞流的拟均相一维模型。若反应速率以单位催化剂上的速率表示，可得数学模型如下：

$$\frac{W}{F_{A0}}=\int_{x_{A0}}^{x_{Af}}\frac{dx_A}{r_A} \tag{97}$$

$$u_s\rho_g C_p\frac{dT}{dz}=-\Delta H_r r_A\rho_B-A\frac{u}{d_t}(T-T_r) \tag{98}$$

$$\frac{dp_t}{dz}=\frac{f\rho_g u_s^2}{d_p} \tag{99}$$

式中 ρ_b，ρ_B——气相与催化剂的密度；

d_t——管内径；

d_p——催化剂颗粒的当量直径；

u——传热系数；

u_s——空管线速；

p_t——总压力；

f——摩擦因子。

4.2.4. 拟均相一维分散模型

实践证明，固定床的长径比超过50以后，其中流态接近活塞流，采用活塞流模型是足够精确的，大多数工业固定床反应器属于这种情况。但若床层太薄，或流速较大，固体颗粒粒径较大，轴向扩散的影响不能忽略，此时需要采用拟均相一维分散模型。这个模型的中心思想是在沿轴向的活塞流中叠加一个轴向扩散项，而不计径向的温度梯度和浓度梯度。在定常态下，可以写成：

连续性方程

$$\varepsilon D_{ea}\frac{d^2C_A}{dz^2}-u_s\frac{dC_A}{dz}-r_A\rho_B=0 \tag{100}$$

能量方程

$$\lambda_{ea}\frac{d^2T}{dz^2}-\rho_g u_s C_p\frac{dT}{dz}+(-\Delta H_r r_A\rho_B)-\frac{Au}{d_t}(T-T_r)=0 \tag{101}$$

以上二式中的二阶常微分为叠加项，D_{ea}、λ_{ea}为轴向有效扩散系数及有效导热系数，ε为空隙率。二式适用于恒容情况下的单一反应。

若反应器直径较大，反应热也较大，径向的浓度梯度和温度梯度不能忽略，对于这类固定床反应器，应该采用拟均相二维分散模型，详见有关文献[15]。

至于移动床反应器，在固体与流体逆流接触的条件下，流体在颗粒间的流动状况及“三传”状况，与固定床相近，只需对相对流速及气固接触时间进行修正。

4.2.5. 流化床反应器

流化床反应器虽然在40年代初期就已经大规模在工业上应用，但是它的流动特征一直不大清楚，因而过程模拟也没有完全解决，已经有事实表明，即令在同一个装置上，如石油馏分油的催化裂化装置内，催化剂上的反应、再生和运移都是以流化床的形式进行，但它们之间的流动特征和反应特征却大不相同。目前比较普遍接受的是在密相流化床内存在着两相，一相为气泡相(bubble phase)，大部分气体在气速较高时都以气泡的形式通过流化床，另一相为乳化相(emulsion phase)，化学反应主要在乳化相内进行。在整个床层内，两相之间又不断地进行物质交换，使处理这一问题变得复杂。

在稀相床如提升管内，气泡不复存在，此时气相的运动为活塞流，固体催化剂的运动相对气相而言，有滑落(slip)现象发生。流化床的连续性方程由于上述原因变得不好处理，但流化床的能量方程却不难建立，因为流化床内如果没有很多复杂的内部构件，其温度是均匀的，可以视为一个等温床。

有关流化床床层内的水力特征及其模拟可见国井大藏和列文斯比尔的专著[21]。

5. 结 论

自从反应工程学方面的研究工作问世以来，各国学者开展了大量工作，大大推动了化学工程学的发展，成为化学工程学的一个重要生长点。它的最终目标是要使有化学反应的化工过程能够预测其变化历程，逐步缩小化学反应过程开发放大的工作量和资源投入，缩短化学过程由实验室到工业规模生产的时间。在这一点上，它从一开始就显示了它的威力。第二次世界大战期间，日本占领了东南亚天然橡胶的主要产地，因此美国迫切希望用人造橡胶来取代天然橡胶，以供军需。当时生产人造橡胶的关键一步是丁烯脱氢制取丁二烯。这一过程在美国威斯康星大学的实验室中经过慎密的化学反应工程研究，研究结果直接推至工业化生产并获得成功，创造了一个固定床催化反应器放大的范例。目前对于活塞流反应器和全混流反应器的模拟放大，一般比较容易，固定床的高倍数放大，也有许多成功的例子。但是化学反应毕竟是一个极其复杂的物质转变过程，其微观机理，特别是多组分系统在结构复杂的催化剂上的微观反应机理和物质传递机理远没有研究清楚，想根据有限的宏观现象的了解和有限的实验数据，就对它们进行放大，成功的机会不会是很多的，往往需要进行中间试验，这是目前化学反应工程学的限制所在。

当前化学反应工程学的发展方向很多，作者认为，以下两个方向值得注意。一是有关化学反应动力学方面的，在进行宏观动力学研究的同时，可利用现代检测手段，力求得到催化剂表面更直接的反应信息，以此来改善宏观动力学方面的研究现状，以期扩大它的使用范围并提高其可靠性；二是更多地利用现代计算手段，发展更全面

更深入的计算机模拟，从而缩短化学反应工程系统的研究进程。

参考文献

[1] Hougen, O. A., Watson, K. M., "Chemical Process Principles", part Ⅲ, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1947.

[2] Aris, R., "Introduction to the Analysis of Chemical Reactors", Prentice Hall, Englewood Cliff, N. J., 1965.

[3] Levenspiel, O., "Chemical-Reaction Engineering", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1972.

[4] Froment, G. F, Bischoff, K., "Chemical Reactor Analysis and Design", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1990.

[5] 陈甘棠、梁玉衡编著，《化学反应技术基础》，科学出版社，北京，1981年。

[6] 李绍芬主编，《反应工程》，化学工业出版社，北京，1990年。

[7] Glasstone, S., Laidler, K. J., Henry Eyring, "The Theory of Rate Process", McGraw Hill Book Company, New York, 1941.

[8] Wei, J., Prater, C. D., "The Structure and Analysis of Complex Reaction Systems", in "Advances in Catalysis", vol. 13, Academic Press, New York, 1962.

[9] Hougen, O. A., Watson, K. M., *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 529 (1943).

[10] Yang, K. H., Hougen, O. A., *Chemical Engineering Progress*, (March), 146(1950).

[11] Weisz, P. B., *Chemical Technology*, 504(1973).

[12] Thiele, E. W., *Ind. Eng. Chem.*, **31**, 916(1939).

[13] Wheeler, A., "Advances in Catalysis", vol. Ⅱ, p. 250, Academic Press, Inc., New York, 1951.

[14] Aris, R., "Elementary Chemical Reactor Analysis", Printice-Hall, Englewood Cliff, N. J., 1969.

[15] 陈甘棠，《化学反应工程》，第二版，化学工业出版社，北京，1989年。

[16] Alexis Voorhies, *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 318(1945).

[17] Панченков, Г. М., Ян Гуан-Хуа и Сяо Жин-Эко, Кинетика и катализ, Сборник статей, АН СССР, 255, 264(1960).

[18] Morozov, B. F., Levinter, M. E., Panchenkov, G. M., *Bulletin of Universities* (USSR), *Petroleum and Gas*, No. 3, 55(1965) (in Russian).

[19] Levinter, M. E., Panchenkov, G. M., Tanatanov, M. A., Molozov, B. F., *Journal of Physical Chemistry*, **4** (11), 2779 (1967).

[20] Danckwerts, P. V., "Gas Liquid Reactions", McGraw-Hill, New York, 1970.

[21] 国井大藏、O. 列文斯比尔著，华东石油学院、上海化工设计院等译，《流态化工程》，石油化学工业出版社，北京，1979年。

huaxue gongcheng

化学工程 Chemical Engineering

蒋维钧　清华大学化工系
汪家鼎　清华大学化工系
时　钧　南京化工学院

1. **发展简史**…… 333
2. **化学工程与化学工业**…… 336
2.1. 无机化工…… 336
2.2. 炼油工业…… 336
2.3. 石油化工…… 336
2.4. 精细化工…… 336
2.5. 高分子化工…… 337
2.6. 生物化工…… 337
3. **化学工程与其它工业**…… 337
4. **化学工程的学科内容**…… 337
4.1. 单元操作…… 337
4.2. 化学反应工程…… 338
4.3. 化工热力学…… 339
4.4. 传递过程…… 339
4.5. 化工系统工程…… 340
4.6. 学科分支的相互联系与发展…… 340
5. **化学工程的研究**…… 340
6. **化学工程的教育**…… 341
7. **化学工程的未来**…… 342
参考文献…… 343

化学工程是研究化学工业与其它过程工业生产过程中所进行的化学过程、物理过程及其所用设备的设计与操作和优化的共同规律的一门工程学科，其任务是使这类过程工业的生产过程快速、经济、安全地在生产上实现，制得价格低、质量高的产品。

过程工业是指生产过程中化学方法占主要地位的制造工业，可认为是广义的化学工业，其范围很广，除了目前化学工业常指的工业部门外，还包括石油炼制、医药、冶金、建筑材料、造纸、油脂等工业部门。它们都是以天然物质（如各种矿石、煤、石油、天然气、空气、水、海水以及动植物）为原料，通过化学反应过程和以物理过程为主的单元操作，如粉碎、分级、输送、加热、冷却、蒸发、吸收、蒸馏等过程，制成各种物质产品。

任何一个化工生产过程的实现都要经历由实验室小型实验经中试到建立大型生产装置的放大过程。加快放大过程，缩短过程工业化的时间，是过程开发的重要问题。为使制成的产品具有竞争力，必须合理设计、提高生产过程中各种单元操作和化学反应过程的效率，提高原料与能量的利用率，降低成本。生产过程各种操作条件，包括温度、压力、流量、组成等的控制与调节是优化生产的基本保证。在化工生产过程中往往要处理可燃、可爆、有毒和有腐蚀性的物质，遇到应用高温、高压等特殊的加工条件，因此，必须十分重视生产过程和环境的安全。所有这些问题的解决，都依赖于对过程本质和规律性的深入了解，这就属于化学工程这门学科的研究范畴。

化学工业生产中所处理的物料多种多样，它们的物态、组成和物性各异；加工过程十分复杂，既有物理过程，又有化学过程，要使用各种各样的设备和材料，应用高温、低温、高压、低压等各种操作条件，这决定了化学工程这门学科的综合性，它的形成和发展与其它有关学科，例如物理化学、流体力学、传热学、热力学、计算数学以及机械工程等工程学科的发展密切相关。

1. 发展简史

19世纪下半叶以来，随着化学产品大规模生产过程的发展，化学工程逐渐形成与发展，其它有关学科的成果对化学工程学科的建立与发展也起了重要的作用。如今，化学工程已成为一门具有比较完整体系的工程学科。

18世纪40年代在英国建立的铅室法硫酸厂是第一个工业规模的化学工厂。以后随着纺织工业的迅速发展，对碱的需要量增加，天然碱不能满足需求，1775年法国科学院悬赏征求制碱的方法，N. Leblanc应征提出以食盐和硫酸为原料的制碱方法。1791年Leblanc制碱法问世，由此带动了烧碱、盐酸等一系列化学产品生产的发展[1]。19世纪钢铁工业的兴起，促进了炼焦工业与煤焦油分离制取苯、甲苯、二甲苯、萘、蒽等生产的发展。到19世纪末叶化学工业产品在品种与产量两方面都已具有相当的规模。但是，在此之前，人们对于化工生产的知识还局限于对每种产品从头到尾的具体生产过程的研究与认识。英国的G. E. Davis在分析各种化工生产工艺的基础上，第一个提出对各种化工生产过程的一些共性规律的认识[2]。他指出，各种化工生产过程都是由如数不多的基本操作，如蒸馏、蒸发、干燥、过滤、吸收和浸取等所组成，可以对它们进行综合研究和分析。他提出了化学工程的概念，并指出化学工程将成为继土木工程、机械工程和电气工程之后的第四门工程学科。1887～1888年，他在曼彻斯特工学院作了12次演讲，系统阐述了化学工程的任务、内容和研究对象。在此基础上他编著了《化学工程手册》，并于1901年由英国曼彻斯特的戴维斯兄弟公司出版，接着于1904年再版[3]。该书分2卷共16章，包括绪论（关于化学工程的概念，应用化学、化学工艺与化学工程的区别等）、材料、计量、动力、物料输送、吸收、加热和冷却、冷凝、蒸发和蒸馏、结晶、透析、电解、包装、安全等内容。这是世界上第一本阐述各种化工生产过程共性规律的著作，但此书主要限于对各种过程的定性说明。

1888年L. M. Norton教授在麻省理工学院设立以"化学工程"命名的四年制大学课程，是培养化学工程师的最初尝试，但其主要内容仍然是工业化学。1898年F. H. Thorpe教授写出《工业化学纲要》一书，成为麻省理工学院第一本化学工程的教科书。随后，化学工程课程的内容不断得到充实与发展，逐步减少化学工艺过程的篇幅，引入嗣后被称为单元操作的内容[4]。1915年A. D. Little在给麻省理工学院的报告中第一次提出单元操作的概念，他指出：任何化工生产过程，不论规模大小，皆可分解为一系列各为单元操作的过程，例如焙烧、粉碎、混合、加热、吸收、蒸馏、沉降、浸取、结晶、过滤……等，只有将各种各样的化工生产过程分解为单元操作并进行研究，才能使化学工程师具有广泛的适应能力[5]。基于这一思想，1920年麻省理工学院的W. H. Walker, W. K. Lewis和W. H. McAdams合著《化工原理》，用作教材，并于1923年正式出版。该书内容包括：①化工计算原理；②燃料与燃烧；③与流体流动和热量传递有关的各种操作；④与液体汽化有关的各种操作，如蒸发、蒸馏、干燥、增湿、减湿等；⑤粉碎磨碎和过滤等操作。1927年和1937年作者先后两次修订再版[6]。这是世界上第一本全面介绍单元操作原理和计算方法的著作。该书的出版标志着化学工程已形成为一门独立的工程学科，为化学工程学科的建立与发展奠定了基础。

20世纪初德国物理化学家F. Haber用催化剂使氮和氢在17.5～20MPa和500～600℃下直接合成氨，使100多年来人们致力解决的难题取得突破性进展。之后，在工程师C. Bosch的配合下，解决了工业化过程中高压合成氨反应器安全与寿命等一系列问题，于1913年建成世界上第一套日产30t合成氨的装置，它是工业上实现高压催化反应的第一个里程碑，不仅对化学肥料工业的发展起了决定性的作用，而且对一系列化学合成工业，如尿素、甲醇和高碳醇、石油加氢精制、高压聚合等起了巨大的推动作用，同时也对化学工程学科的发展起了促进作用。

高压合成工业的发展遇到高温高压下气体混合物的P-V-T关系的计算，经典热力学没有提供现成的方法，30年代初J. A. Beattie和P. W. Bridgman等人提出了一种利用气体临界性质计算高压下纯气体和气体混合物性质的方法，这是最早的化工热力学研究成果。化工生产的发展，蒸馏、吸收、萃取、蒸发、结晶、干燥等许多单元操作的广泛应用，各种不同类型的化学反应过程的出现，生产的规模愈来愈大，能量的充分利用日显重要，由此提出了一系列的研究课题，例如在传质分离设备的设计中要求提供多组分系统的温度、压力和各相组成间相互关系的数学模型。一般化学热力学很少涉及多组分体系，它不仅需要热力学的理论，还需要应用一些统计力学和经验方法。在能量有效利用方面，化工生产涉及的工作介质比工程热力学研究的工作介质要复杂得多，且能量消耗常在生产费用中占有很高的比例，因此更需要研究能量的合理利用和低能位能量的利用，并建立适合于化工过程的热力学分析方法，所有这些促进了热力学在化工中应用和理论研究的发展。1939年H. C. Weber教授总结这一时期的研究成果，编写了第一本化工热力学教科书——《化学工程师用热力学》[7]。1944年耶鲁大学B. F. Dodge教授著的《化工热力学》一书出版[8]，它标志着化学工程的一个新的分支化工热力学的诞生。

高压合成氨的成功还极大地促进了催化剂和多相催化反应的研究。1928年五氧化二钒催化剂成功地用于二氧化硫的催化氧化。1936年开发出用硅铝催化剂进行粗柴油的催化裂化的工艺。对这些气固相催化反应过程的研究，使人们开始认识到在工业反应过程中流体流动、质量传递和热量传递对反应结果的重要影响。30年代以后，德国的G. Damköhler[9]，美国的E. W. Thiele, O. A. Hougen和K. M. Watson[10]以及前苏联的А. Д. Франк-Каменецкий等[11]对流体流动、传热、传质对化学反应的影响作了很多研究，这些学者的工作着眼于对化学动力

学作出某些修正，以应用于工业反应过程。

与此同时，受到单元操作体系建立与发展的影响，一些学者试图把化学反应过程按化学反应的性质进行分类，提出单元过程的概念。基于这种思想，R. N. Shreve把化学工程定义为：

化学工程＝单元操作（物理变化）
＋单元过程（化学变化）

他把有机化学反应过程归纳为硝化、酯化、胺化、卤化、磺化、氧化、还原、烷基化、水解与水合等单元过程。但是这种按反应性质分类来研究化学反应过程一般规律的方法并不很成功。而另一条研究反应器内部影响反应结果的若干种重要的流动、传热和传质过程（如返混、停留时间分布、宏观混合、微观混合）以及反应器稳定性等的路线，却获得了丰硕的成果。人们对这些影响反应过程的基本因素的了解有利于掌握各类反应过程的规律。1957年在阿姆斯特丹举行的第一届欧洲化学反应工程讨论会实际上宣告了化学反应工程这一学科的诞生。50年代末至60年代初，S. M. Walas的《化工动力学》[12]，O. Levenspiel的《化学反应工程》[13]等一系列反应工程著作的出版标志了化学反应工程学科体系的形成。单元过程的概念则几乎已被人们所遗弃。

如前所述在化学反应工程学科的形成过程中，人们已经清楚地看到流体流动（动量传递），热量传递和质量传递对化学反应过程的影响，同样在深入研究单元操作时也发现，绝大多数单元操作也都离不开这3种基本传递，其中有的单元操作（如沉降、过滤）包含一种传递（动量传递），有的单元操作（如流体的加热和冷却）包含动量与热量两种传递，有的单元操作（如蒸馏、干燥等）则同时发生3种传递。对于化学反应过程与单元操作的深入了解，有赖于对其传递过程的认识，从传递过程的角度分析问题可以看到不同化学反应过程与各种单元操作间有很多共同的规律。因此，50年代初，美国许多大学开始对化工系学生讲授流体力学、扩散原理等课程，1957年在普渡大学召开的美国工程学科的系主任会议上传递过程与力学、热力学、电磁学等一起被列为基础工程学科。同年威斯康星大学R. B. Bird，W. E. Stewart和E. N. Lightfoot 3位教授提出关于动量、热量和质量三种传递的系列讲稿，1960年他们合著的《传递现象》一书正式出版[14]，宣告了传递过程这一化学工程新学科分支的诞生。传递过程学科的建立为单元操作提供了新的分析与研究问题的方法，深化了人们对于单元操作规律性的认识，促进了单元操作理论与实际的发展。

随着化工生产规模的扩大，资源与能源的大量耗用，国际上产品经济竞争的加剧，资源与能量充分利用的问题日益受到人们的重视，单元操作和反应过程以及整个工艺流程设计与操作的优化成为降低成本、提高产品竞争力的重要环节。50年代后，电子计算机与计算技术的发展极大地推动了化学反应工程、单元操作与化工热力学等学科的发展，也为系统工程学科在化学工程领域中的应用提供了有利的条件，它与单元操作和化学反应工程两个学科分支结合，使化工过程数学模拟得以迅速实现，由对一个过程或一台设备的模拟很快发展到对整个工艺流程甚至整个联合企业的模拟。在50年代后期出现了第一代化工模拟系统。应用计算机进行模拟计算，不仅使多组分精馏等复杂计算易于实现，也使得研究化工系统设计与操作的优化成为可能。系统工程在化学工程领域中的应用与发展形成了化工系统工程这一化学工程的新学科分支。

在化学反应工程、传递过程和化工系统工程等学科分支形成与发展的同时，单元操作与化工热力学仍在不断前进，学科分支之间相互渗透有力地促使它们不断深化。第二次世界大战期间，为了满足对于汽油的大量需求，1942年美国建成了第一套流态化催化裂化装置，促进了流态化技术的发展。50年代以来石油化工和其它化工生产的飞速发展以及对传递过程的研究和电子计算机的应用给单元操作带来新的活力。50年代初美国化学工程师学会（AIChE）组织了对蒸馏塔板效率的研究工作[15]，对影响塔板效率的各种因素及如何改进塔板结构有了深入的认识。为了提高设备的生产能力和分离效率，开发出浮阀塔板、喷射型塔板、斜孔塔板等各种新型塔板。新型填料、特别是规整填料的出现，改变了人们认为填料不适于大型塔的传统看法[16]。针对难分离的体系和要求分离出高纯产品的需要，开发了很多新过程和新方法。用模拟移动床吸附分离混合二甲苯，收到了很好的效果[17]。反渗透、电渗析、超滤、微滤以及气体膜分离技术等膜分离技术先后投入工业应用[18]。化学反应引入传统的物理分离过程大大提高了分离效率，化学吸收[19]、络合萃取[20]、反应精馏[21]的研究与应用已经取得很多成果。

分离过程的发展推动了化工热力学关于状态方程和多元非理想体系汽液平衡、液液平衡和相平衡关联方法的研究。在早期提出的状态方程和计算活度系数方程的基础上，在70年代又提出PR方程[22]、SRK方程[23]等形式简单、又有足够精确度的新状态方程和基于基团贡献原则的UNIFAC方程等计算活度系数的方程[24]。

70年代能源危机和石油涨价的冲击，使得降低能耗成为迫切的要求，促进了过程热力学分析的发展[25]。

装置与设备的大型化可以节省投资，提高劳动生产率，降低成本，增强产品的竞争能力，是当前化工生产的主要发展趋势。由于放大效应，设备大型化往往使其某些操作指标变差，这使化学工程师必须深入研究设备中物料流动、传热与传质规律及其对过程操作效果的影响，采取措施，尽可能减小放大效应，掌握放大规律，根

据小试或中试结果正确进行大型设备的设计，推动单元操作设备和反应器研究的深入开展。

生产装置的大型化、产品产量、质量和生产效益的提高有赖于对过程进行精确的控制和适当的调节，控制理论在化工生产过程中的应用，促成了化工过程控制这一新学科的出现。

近几十年来，化学工业与各种过程工业的发展有力地推动化学工程的不断发展，高分子材料与化工、生物化工、精细化工等的发展，聚合反应工程、生物反应工程、生物分离工程、精密分离工程以及粉体工程等的出现，日益丰富了化学工程的内容。可以预期，在新的技术革命浪潮中，化学工程的面貌更将日新月异[26,27]。

2. 化学工程与化学工业

化学工程随化工生产的发展而形成，而化学工程学科的发展又有力地推动化学工业各个生产部门的技术进步与生产的发展。

2.1. 无机化工[28]

无机化工生产硫酸、硝酸、盐酸、烧碱、纯碱和化肥等基本化工产品。硫酸工业与纯碱工业是无机化工生产中最早的两个行业。它们在化学工程技术的发展中起过重要作用。索尔维（Solvey）制碱法的出现，实现了气液接触操作和固液分离等多种过程的大规模、连续化生产，在技术上是一次重要的突破，为单元操作的形成与发展奠定了基础。

合成氨是无机化学工业的主要产品，合成氨工业在20世纪初期形成以来一直是在不断解决化学工程问题的过程中前进的。高压合成氨过程的顺利进行首先依赖于对氮、氢原料气的高度净化，原料气中H_2S、CO_2、CO等有害气体净化技术的改进对改善催化剂的性能、延长催化剂的使用寿命起决定性的作用。减少能耗降低成本是合成氨技术改进的主要方向。应用化学工程的成就，采用低能耗工艺，充分回收与合理利用能量以及装置的大型化，使得以天然气为原料的节能新流程每吨液氨的能耗已可降低到约29.3GJ。气体膜分离装置用于合成氨弛放气中的氢回收，回收率达86%。对于年产300kt氨的装置，每年可从弛放气中回收的氢可增产氨15～20kt。硫酸、烧碱等生产也在引进化工新技术的基础上不断提高质量。

2.2. 炼油工业[29,30]

炼油工业把原油通过石油炼制过程加工成各种石油产品，为人们提供汽油、煤油和柴油等各种燃料以及润滑剂和石油化工的原料，在国民经济中占有十分重要的地位。石油炼制的基本过程是蒸馏。本世纪初炼油工业的发展很大程度上依赖于蒸馏技术的提高，麻省理工学院W. K. Lewis教授致力于原油蒸馏过程的改进，采用泡罩塔和连续化与自动化操作使汽油产量增长。1924年减压精馏的应用使汽油收率成倍增加。这些工作对当时化学工程学科的形成与发展起了一定的促进作用。20年代以后，汽油需求量的迅速增长，促使原油二次加工过程的发展。E. J. Houdry发明催化裂化将重质油转化成汽油等轻质油，是炼油工业发展中的一项重大突破。流态化催化裂化装置的出现，大大推动了催化裂化装置的建设，促进了石油深加工，包括加氢裂化、催化重整、石油烃烷基化、石油烃异构化等过程的发展。

炼油工业的一个显著特点是处理的物料量大。经济规模的炼油装置年处理量在数百万吨以上。一般原油减压精馏塔的直径6m左右，大的减压精馏塔直径超过10m。因此，任何化学工程技术上的改进，产品收率的提高，过程能耗的降低，即使相对值不大，也将产生巨大的经济效益。

2.3. 石油化工[31,32]

本世纪20年代随着石油炼制工业的发展，石油化工随之兴起，二次世界大战前后得到迅速发展，使化学工业的很多产品的生产从传统的原料煤与农林产品逐步转移到以石油及天然气为原料的基础上来。今天石油化工已成为各工业化国家的重要基础工业，为国民经济提供多达数千种基本化工产品与原料。

石油化工的发展过程是化学工程技术不断取得进展的过程，每一种石油化工新产品的出现，都需要解决一系列新的技术问题。新催化剂的应用往往需要设计新的反应装置，也需要采用新的分离方法与流程。开发高效裂解设备与裂解气分离流程，提高乙烯等主要产品的收率，降低能耗是石油化工领域的一个重要课题。装置大型化是实现这一目标的重要途径，目前乙烯装置年产量已高达600kt。大型化对过程工艺流程与设备设计提出了更高的要求，为此必须深入掌握过程的规律，使其在最佳的条件下进行。

2.4. 精细化工[33]

精细化工的产品是各工业部门广泛应用的辅助材料或人民生活的直接消费品，包括医药、农药、染料、涂料、颜料、感光材料、化学试剂、食品添加剂、饲料添加剂，胶粘剂、助剂、催化剂、表面活性剂以及香料等。它们与科学技术的进步和人民生活水平的提高紧密相关，是国民经济中不可缺少的部门。

精细化工产品的特点是产量小、品种多、对产品的质量要求高、更新快。因此，与炼油、石油化工等产品吨位大、品种比较单一固定的生产比较，精细化工生产具有很多特点，生产设备小、要求它效率高、操作控制方便、适应性强、能一器多用，多采用间歇操作。显然，

这对生产装置的设计与操作提出了很多新的要求。随着科学技术的发展与人类物质文化生活水平的提高，将不断要求生产出各种具有特殊性能的产品，从而对化学工程提出新的研究任务与课题。

2.5. 高分子化工

高分子化工包括塑料、橡胶、化学纤维等行业，它们是以乙烯、丙烯、丁二烯、丙烯腈等各种具有聚合能力的低分子单体，通过聚合反应制成具有各种特殊性能的聚合物。当前高分子化工的发展除了改进工艺路线、开发新的具有特殊功能的高分子材料外，还要改进生产工艺，提高产品质量，降低能量消耗。聚合反应是高分子材料生产中的关键步骤，它是一类特殊的复杂反应，其反应速率和聚合产物的性能与反应器形式、操作方式和操作条件等密切相关[34]。聚合反应伴随热效应，而且往往对温度和反应物浓度十分敏感，因此对反应器内的流动和混合情况的要求比一般反应更为苛刻。传热问题往往是控制聚合反应过程的一个关键因素。聚合反应体系较为复杂，除液体均相体系外，还有各种二相与多相体系，而产物又多是高粘度的非牛顿型流体或悬浮液和乳液，其物性在聚合过程中往往有较大变化，所有这些给聚合反应中传递过程和反应机理与速率的研究增添了困难。近 20 多年来，对聚合反应工程进行了大量研究，取得了不少进展，建立了一些理论模型，但要定量地用于生产尚需时日。目前聚合反应器的设计在相当程度上仍需依靠经验。聚合反应工程的研究任务艰巨。

2.6. 生物化工[35,36]

早在本世纪初，第一代生物化工产品（如乳酸、面包酵母、乙醇、丙酮、正丁醇、柠檬酸等）相继投入生产。第二次世界大战期间，抗生素的发现，形成第二代生物化工产品。70 年代以后生物学出现了以重组 DNA 技术和细胞融合技术为代表的一系列新的成就，从而出现了胰岛素、干扰素、疫苗以及单克隆抗体等第三代生物化工产品，生物化工生产进入了一个新的发展阶段，其产品在医疗、保健、食品、营养以及农业等方面起着越来越大的作用。生物化工的新发展对生化反应工程与生化分离工程提出了新的任务与要求。首先是要研究适合各种微生物大量培养的不同形式的反应器，与一般反应过程比较，生化反应有其显著特点，生化反应需要很长的反应时间与较大的反应器体积。温度、pH 值、溶氧及某些中间产物的浓度等对反应的影响大，微生物不能经受剧烈的机械作用，给物料的混合与物质的传递造成很大困难。生化反应产物的分离常常是生物化工生产过程中不易解决的难题。各种酶制剂、抗生素以及干扰素、胰岛素以及单克隆抗体等的提取与纯化都需要采用特殊的分离方法。

3. 化学工程与其它工业

化学工程与能源、材料、电子、冶金、食品、轻工以及环境保护等部门都有密切关系。

核能工业所需核燃料的制备与废燃料的处理都离不开萃取、离子交换以及离心分离等高效分离技术[37,38]。微电子工业需要各种纯度很高的特种材料，单是超纯气体就需几十种之多，除氢、氧、氮、二氧化碳、氩等常见气体外，还有硼烷、三氯化硼、三氯硅烷、四氟化碳等自然界中不存在的气体，其中杂质含量要求低于 10ppm，它们的制造需要应用各种精密的分离方法。高集成度集成电路的制备需要使用高纯水，要求其电阻率在 15MΩ·cm 以上，小于 0.5μm 的微粒的含量不大于 160 个/ml，为此需要采用离子交换与膜分离组合的净化方法，而高纯芯片基材的制备需要应用区域熔炼等精密的分离技术[39]。

环境保护与化学工程密切相关[40,41]。防治环境污染，首先要减少污染源的形成与排放，采用先进的化工技术，开发无污染或少污染的生产工艺与设备；其次是采取积极措施，应用适应的方法，对排放的污染源进行处理。显然，无论哪一方面，化学工程均起着重要作用。

4. 化学工程的学科内容

目前，化学工程主要包括单元操作、化学反应工程、化工热力学、传递过程和化工系统工程这 5 个学科分支。

4.1. 单元操作[42,43,44]

单元操作是化学工业和其它过程工业生产过程中进行的物料输送、加热和冷却、混合和分离等使物料发生所需的物理变化的基本操作的总称。它们在生产过程中分别完成一定的工艺任务。目前化学工业和其它过程工业的具体产品的生产流程已有千千万万，但是组成这些生产流程的单元操作却为数不多，常用的不过 20 余种，因此，掌握单元操作的基本原理和设备性能，对于人们了解和掌握各类生产过程，进行化工新产品、新工艺、新设备的开发与设计具有重要作用。

因为单元操作是直接组成产品生产过程的基本单元，所以它最早被人们所认识，成为化学工程学科发展中首先建立的学科分支。

按照单元操作在生产过程中所完成的工艺任务，主要可以分为以下 6 类：

(1) 物料的输送。包括流体与固体物料的输送。

(2) 加热与冷却。通过热量传递使物料达到或保持生产工艺要求的温度。

(3) 汽化与冷凝。通过热量传递或加压与减压，使物料改变物态，由液相变为气相或由气相变为液相。

(4) 混合。使两种或两种以上的物料混合均匀。

(5) 混合物的分离。将混合物分离成各种较纯的物质。

(6) 固体物料的处理。改变其大小与形状，使其满足各种加工过程的需要。

在上述各类单元操作中，混合物的分离是化学工程师和研究人员注意的核心。混合物可分为均相和非均相两大类。

非均相混合物包括气相不均匀混合物（气溶胶）、液相不均匀混合物（悬浮液与乳浊液）和固相不均匀混合物3类。前2类混合物主要用沉降和过滤的方法进行分离。对于固相不均匀混合物，根据其组分的化学与物理性质的不同可以采用浮选、水力分级、磁力分离等方法进行分离。

均相混合物的分离在化工生产过程中占有重要的地位，根据混合物中各组分的物理化学性质、组成以及分离要求等具体情况可以采用不同的单元操作。目前常用的有蒸发、结晶、蒸馏、吸收、萃取、浸取、吸附、离子交换、干燥、膜分离等。

为了更好地研究与掌握各种单元操作的原理、设备特性及其设计计算，通常按照单元操作依据的基本原理进行分类，主要有流体动力过程、传热过程和传质过程。但是，实际上这些过程常互有联系，例如传热与传质过程都是在有流体流动的条件下进行的，流体流动情况对传热与传质过程往往有决定性的影响。不少过程传热与传质同时进行，例如干燥、增湿与减湿等，因此从传递机理看，传热与传质过程都是包含2种或3种传递的综合传递过程。

单元操作的学科内容主要研究：①各单元操作的基础理论；②单元操作所用设备的合理结构、操作特性、设计计算方法及其强化；③新单元操作及设备的开发。

单元操作是化学工程中最早形成的一个学科分支，至今已有70多年的历史。但是，随着化学工业与各种过程工业的发展，单元操作一直处在不断发展之中。生产的大型化、产品门类的增多、天然资源日益贫化、生产发展对生态环境保护愈来愈高的要求、新的产业（例如生物化工、电子工业所需高纯物质的生产）的兴起都对单元操作提出新的要求。

目前单元操作的主要研究和发展方向是：

(1) 针对各种物料体系的特殊情况与要求，研究开发新的高效低耗的分离方法，如各种膜分离方法、超临界流体萃取、双水相萃取、凝胶萃取、区域熔炼、泡沫分离、电泳分离、超离心分离等等；

(2) 深入进行过程的传递机理研究，特别是适应大型化需要的放大规律的研究，提高过程效率，更精确掌握过程规律，改进设备设计方法，缩短从小型实验到工业化的进程；

(3) 单元操作设备设计与操作的优化，为生产过程总体优化提供基础。

4.2. 化学反应工程[12,45,46]

化学反应工程以工业反应过程为对象，研究各类化学反应过程的规律、实现各种反应过程的设备（反应器）的结构、操作特性和设计。

在化学工业和其它过程工业的生产过程中化学反应过程是将原料转化成产品的核心，反应过程进行的条件对原料的预处理提出了一定的要求，反应进行的结果决定了反应产物的分离与提纯任务和未反应物的回收利用。一个产品的反应过程的改变将引起整个生产流程的改变。

化学反应千千万万，需要抓住它们的本质进行分类以便掌握它们的一般规律。反应工程学根据化学反应最基本的特性，按反应物系的相态，将反应分为均相反应和非均相反应（多相反应）两大类，其中均相反应又可分为气相均相、液相均相和固相均相3类。多相反应可分为气液相、气固相、液液相、液固相、固固相和气液固三相反应等6类。此外根据反应过程是否使用催化剂尚有催化反应与非催化反应之分，但就反应进行的基本规律而言，催化反应仍可按上述物系的相态分类，均相催化属均相反应，用固体催化剂进行的气相反应（如氨的合成）列为气固相催化反应。

化学反应过程不仅包含化学反应本身，还包括物质与热量的传递，反应物需要依靠物质相互接触才能进行反应，反应热需要通过热量传递供给或移去。例如N_2与H_2合成NH_3的过程，首先是N_2与H_2分别扩散到固体催化剂的表面，然后才能互相进行反应，而生成NH_3时放出的热量必须及时移去以保持一定的反应温度，所以传递过程与化学反应是化学反应过程的两个不可分割的相互依赖的组成部分。因此化学反应工程的研究内容主要包括以下3方面：

(1) 研究化学反应本身的规律，建立反应动力学模型。化学反应工程研究的主要任务是建立反应速率和选择性随温度、浓度和压力等操作条件的定量关系。目前已经形成了一整套动力学实验的研究方法。

(2) 研究反应器内的流体流动、传热和传质规律，建立反应器的传递模型。反应器内的流动、传热与传质情况不仅与反应器的结构形式有关，而且还与反应器的大小有关。反应器的放大效应主要是由于传递情况的改变所引起，因此，反应器的研究，特别是反应器的放大，主要是对其传递规律的研究。

(3) 研究反应器内传递过程对反应结果的影响。在反应动力学模型与反应器传递模型确定的条件下，结合物料衡算与热量衡算等基本关系联立求解，可以预测反应结果与反应器的操作性能。由于实际工业反应过程的复杂性，至今尚不能对所有工业反应过程建立可供实际

应用的反应动力学与传递模型，但已经建立一些关于传递的概念，如返混、停留时间分布、微观混合、滴际混合、反应相外传质与传热、反应相内传质与传热等，对分析反应器的操作有重要的指导意义。

上述（2）、（3）点都需结合具体反应器进行。工业反应器的型式繁多，按其结构特点，主要可分为管式反应器、釜式反应器、塔式反应器、固定床反应器、流化床反应器、移动床反应器和滴流床反应器这7类。

研究各类反应器的操作特性，主要涉及反应器中传递过程对反应的影响。同一反应在不同的反应器中进行，由于流动状况和传递规律的不同，将对反应结果造成重大的影响。

化学反应工程的研究主要用于工业反应器的开发、反应器的设计放大、操作的优化以及新型反应器的开发。

化学反应工程自30年代开始研究，至1957年第一届欧洲化学反应工程讨论会学科初步形成以来，随着化学工业和其它过程工业的发展，形成一系列新的分支。它应用于高分子化工中的聚合反应过程，形成了聚合反应工程；应用于电化学过程，出现了电化学反应工程；应用于生物化学工业中的生化反应体系，建立了生化反应工程；应用于冶金工业，形成了冶金化学反应工程等。在这些新领域中，出现很多新的理论和实际问题，需要进一步研究解决。

4.3. 化工热力学[47,48]

化工热力学是热力学基本定律应用于化学工程领域而逐步形成与发展的一门学科，主要研究化工过程中各种形式能量之间相互转化的规律、过程趋近平衡的极限条件，为有效地利用能量和改进实际过程提供理论依据。

化工热力学的内容除热力学的基本定律与概念外，主要是热力学应用于化工领域的新成果，它们包括：

（1）应用热力学第一定律进行各种化工过程的能量衡算。它是流体输送、压缩、冷冻、喷射流动、系统热量衡算和进行化工工艺设计的基础。

（2）热力学第二定律在化工中的应用，导出相平衡和化学平衡的准则。气液、液液、气固、液固间的相平衡是传质分离过程的基础。在活度系数方程和状态方程基础上，对相平衡时温度、压力和各相组成的关系进行关联，得出很多有用的关系式。基团贡献法可用基团参数估算许多体系的汽液平衡和液液平衡。化学平衡研究各种工艺条件对平衡转化率的影响，应用于反应过程的工艺计算，选择适宜的工艺条件。根据化学平衡的研究判断过程是否可能发生，为探索新的化学转化方法提供依据。

（3）应用热力学第一定律和第二定律，对化工生产中的热能动力装置、传质设备、反应器和整个系统进行过程的热力学分析，以确定在过程中有效能损失的情况，采取措施，节约能耗，提高经济效益。

（4）热力学基础数据的测定与关联，包括物质热力学性质的估算，状态方程式的研究，普遍化方法求算热力学函数，混合物热力学性质的研究和计算等。

科学技术与生产的发展给古老的热力学不断增添新的内容。分子热力学方法从物质的微观模型出发，运用统计的方法，导出微观结构与宏观性质间的关系，这种方法已在研究状态方程和活度系数方程中广泛使用，非平衡态热力学理论的发展，开始打破经典热力学不涉及过程速率的局限性，鉴于节约能源的重要性，化工过程的热力学分析正成为化工热力学的一个重要的研究方向。

4.4. 传递过程[14,49]

传递过程是动量传递、热量传递和质量传递的总称，是研究这3种传递过程的机理、速率及其相互关系的学科。对于这3种传递过程的研究已有较长的历史，其中动量传递的理论基础——流体力学——的研究已有300多年历史，热量传递的研究有200年左右的历史，质量传递的研究也有100年以上的历史。然而，将三者结合在一起，组成传递过程这门学科则是本世纪50年代的事。随着单元操作和化学反应工程学科的发展，人们认识到很多单元操作与化学反应过程都存在这3种传递，而且它们往往同时存在，密切相关。在传热过程中通常动量传递与热量传递同时进行，在传质过程和化学反应过程中，往往3种传递同时进行。这3种传递过程有类似的传递机理和类似的数学表达式，可相互类比，从一种传递的结果预测另一种传递的结果。因此，将这3种传递过程联系起来对比研究，有利于更好地掌握它们的基本规律和深刻理解与掌握各种单元操作和化学反应过程。

传递过程的内容包括动量传递、热量传递和质量传递3个部分，每个部分都包括分子传递、层流中（或固体中）的传递、湍流中的传递、边界层现象与理论和流动系统（各类设备）中的传递诸方面。从纵向看，每种传递过程都有其本身的特点与规律，从横向看，各类传递过程的分子传递、层流和湍流中的传递以及边界层现象等都有其类似的机理与数学表达式，这正是3种传递可以类比的基础。

传递过程的研究按分子尺度、微团尺度和设备尺度3种尺度进行。分子尺度的研究考察分子运动引起的动量、热量和质量传递，以分子运动论的观点，藉助统计方法，确定传递规律。与分子运动有关的宏观传递特性为粘度、导热系数和分子扩散系数，它们都是物质的物性。微团尺度上的研究，把流体视为由无数流体微团组成的连续介质，考察流体微团运动所造成的动量、热量和质量传递。它从守恒原理出发，以微元体为分析对象，

建立描述传递规律的微分方程式。这种与流体微团运动有关的传递特性表示为涡流粘度、涡流热扩散系数和涡流扩散系数，它们不是物质的物性，而是与设备结构和流动状况有关的特性参数。设备尺度上的研究考察流体在各种设备内、整体运动过程中所发生的动量、热量和质量传递，它以守恒原理为依据，以设备的一定范围为对象，进行总体衡算，建立相应的代数方程。设备尺度上的传递特性表示为摩擦系数、传热分系数、传质分系数以及有效导热系数和有效扩散系数等，它们不是流体的物性，而是取决于设备结构与流动状况的特性参数。上述各类传递特性参数相互之间存在一定关系。

传递过程研究，深化了人们对于各种单元操作和化学反应过程的内在规律的认识，为各种化工设备结构的改进、性能的优化以及放大设计等提供理论依据。实践表明，近30年来单元操作与化学反应工程的发展是与传递过程的研究进展分不开的。

4.5. 化工系统工程[50]

化工系统工程是将系统工程的理论与方法应用于化工生产过程而形成的一个化学工程的学科分支。化工系统工程的基本思想是：从化工系统的整体目标出发，根据系统内各个组成部分的特性及其相互间的关系确定化工系统整体规划、设计、操作等方面的最优策略。一个系统总是一个更大的系统的一部分，而它本身又是由更小的子系统所构成。通常把单元操作和化学反应过程作为化工系统的基本单元，因此，任何一个化工系统均可看成是由一系列基本单元按一定联结方式组成的网络，系统的特性由基本单元的特性和系统结构的特性两部分决定。

化工系统工程主要包括以下内容：

(1) 系统分析。对于各个子系统及系统结构已经给定的系统进行分析。将系统分解成一系列子系统（如基本单元），分析其特性，建立数学模型，然后按照已知的系统结构进行整个系统的数学模拟，预测在不同条件下系统的特性与操作效果，求出其最优解。藉助系统分析，可以发现薄弱环节，进行技术改造。

(2) 系统综合。对于有待设计的化工系统，按照对系统给定的要求，寻求实现该要求所需要的子系统和系统结构，使其达到最优组合。系统综合是化工系统工程最核心的内容，在设计新厂时，系统综合可用于从众多可行方案中选择最优流程。

过程分析与综合是两类不同的问题，但是它们之间有着紧密的关系。系统分析是系统综合的基础，在系统综合过程中发现问题反过来又将对系统分析提出新的要求。

(3) 灵敏度分析。系统的灵敏度表示外界条件发生变化时对系统性能影响的大小。通过灵敏度分析可以设计出系统性能少受各种不确定性（如设计参数、操作变量的不确定性等）影响的低灵敏度系统，适当地确定设计裕量，以抵消某些不确定性的影响，使设计出来的系统具有较好的适应参数变化或环境变化的能力。

在上述各类问题的讨论中，核心在于最优化。不仅在系统综合中，在系统分析建立数学模型和进行灵敏度分析中也使用最优化方法，所以最优化方法是化工系统工程的数学基础。

化工系统工程的实际应用，为化工生产过程的技术改造、新生产装置的设计提供了有效的方法。随着对化工生产技术要求的不断提高，化工系统工程将日益发挥它的作用。

4.6. 学科分支的相互联系与发展

化学工程各学科分支间互相渗透，互相促进，彼此密切相关。单元操作与化学反应过程作为化工生产过程的基本组成部分直接完成生产过程中某一个具体任务，它们是化学工程的基础。化工热力学与传递过程是单元操作与反应工程的共同理论基础。化工热力学研究单元操作过程和化学反应过程的方向和极限，为过程的分析与设计提供必需的基础数据；而传递过程的研究可以深入了解单元操作过程和化学反应过程进行的机理与速率，以及它们对化学反应的影响，因此，传递过程与化工热力学研究的深入，将有助于对单元操作与反应过程内在规律的认识，改进设备结构，减小放大效应，加速放大设计过程。化工系统工程作为方法论对单元操作、化学反应过程与整个生产过程的优化起指导作用。

社会生产的发展、科学技术的进步，推动化学工程学科的发展，老的学科分支不增添新的内容，新的学科分支将应运而生。

5. 化学工程的研究

化学工程研究的进展，对于化学工业和其它过程工业的发展起了极大的推动作用。本世纪20年代管式炉、泡罩塔、汽提塔等设备的应用促进了炼油技术的发展。40年代流态化技术引入催化裂化，有力地加速了催化裂化技术的进步，为原油深度加工打下了基础。早在1928年英国细菌学家 A. Fleming 已发现了青霉素，但是直到1941年 H. W. Florey 和 E. B. Chain 实现青霉素分离，1943年在发酵罐里采用通气搅拌的深层培养法生产青霉素获得成功，才实现青霉素的大规模工业生产，也为其它抗生素的生产准备了技术条件。分离技术与反应工程的研究成果和放大技术的进步，使合成氨装置的生产能力由50年代以前不超过日产200t发展到70年代的日产1000t以上。今天乙烯生产装置的生产能力已大到年产450kt以上。装置的大型化，可节省投资，减少原材料与能量的消耗，降低成本。放大技术的进步，缩短了

从小型试验到设计建立大型生产装置的过程，可加快过程开发的速度，对现代化学工业、生物化工、医药工业等的发展起了促进作用。

化学工程的研究内容主要可以概括为生产工艺的改进、新工艺过程的开发、新设备的开发3个方面。

(1) 生产工艺的改进 主要围绕现有生产过程和设备进行，针对生产中的薄弱环节与问题，采取适当措施，以期提高原料利用率，降低能耗，改善操作条件，提高设备的生产能力和产品质量，降低产品成本，减少环境污染。在生产过程中各个工序往往存在不平衡现象，个别单元操作或反应过程可能是限制整个生产过程生产能力的薄弱环节。对过程进行热力学分析，改变工艺路线，优化工艺流程，合理利用能量，可以降低过程能耗。

(2) 新工艺过程的开发。包括创造现有产品的新生产工艺和设计新产品的生产工艺流程。为了提高现有产品的质量，需要应用化学工程有关知识，改进工艺流程，采用新的高效设备。新产品生产工艺的开发，除了反应过程本身的研究外，还涉及新物料体系基本物化性质、热力学性质、传递特性和有关单元操作的研究。

(3) 新设备的开发。各种新的高效反应和单元操作设备的开发始终是化学工程研究的一个很活跃的领域，很多情况下能否设计出适用的设备往往是一种新产品的生产能否实现的关键。

化学工程研究的目的主要在于获得化工生产过程中设备的操作效果与工艺参数、设备参数和物性参数间的定量关系，以指导设计与操作。

由于化工过程的复杂性，化学工程的研究往往更多地依赖于实验，而且，一般而言，需要经历小试、中试到生产试验的逐级放大的过程。采用科学的方法，减少中间试验的层次，缩小中间试验的规模，以期减少实验费用，加快开发进度，是化学工程技术人员的一项重要任务。

目前化学工程的主要研究方法有实验研究方法和数学模型方法两类。实验研究方法是长期以来化学工程研究中主要采用的方法。通常实验研究总是希望在特定的设备中，在一定条件下得到的实验结果能在一定范围内推广使用，这就需要有一套完整的实验理论与方法，包括应用怎样的实验装置，测定那些物理量与操作参数，如何整理实验数据导出便于使用的关联式，以及实验结果适用的条件与范围等。相似论与因次分析是两种常用的指导实验研究的理论与方法[51]，这两种方法主要用于单元操作与传递过程的实验研究，它们都是用无因次数群的关系式来表达过程有关参数间的关系，可使实验工作大为简化。实践证明，很多情况下这种方法还是十分有效的，它们曾对化学工程学科的形成与发展起过重大作用，目前仍在广泛使用。对于比较复杂的化工过程（例如化学反应过程），不能用因次分析与相似论的方法来安排实验，需要通过逐级放大的实验来了解过程的规律，获取设计生产装置必需的数据。

随着计算机技术的发展，在化学工程研究中数学模型方法的应用日趋普遍，对于简单的过程可根据对过程机理的了解，利用物理与化学的基本原理得出描述过程各有关参数间的数学表达式。但是，对于大多数化工过程来说，由于涉及的变量很多，情况比较复杂，还无法纯粹根据理论分析列出精确的数学关系式，此时通常采用以下的数学模型方法。首先对过程的机理进行深入的分析，判定主要与次要的影响因素，作出合理的简化，建立物理模型，然后对物理模型进行数学描述，得出数学模型，再通过实验求取数学模型中的模型参数，并对模型的可靠性进行验证。应用数学模型方法进行过程开发与设备放大时，其步骤通常是：①将一个复杂的过程分解成若干个较简单的子过程，如将反应过程分解为化学反应和各种传递过程；②分别研究各子过程的规律并建立数学模型，如反应动力学模型、流动模型、传热模型和传质模型等；③模拟计算，通过数值计算法，应用计算机求解各子过程的数学模型，预测不同条件下装置的性能，并与实验结果进行比较，以检验模型的可靠性。将复杂过程分解为较简单的子过程可以简化实验装置，减少确定模型参数所需的实验工作量，提高所求得的模型参数的可靠性。必须指出，数学模型方法仍然离不开一定的实验研究，因此，实验研究仍是化学工程研究的基础。

化学工程研究在化学工业的发展中起着十分重要的作用，世界各国都对化工研究给予高度重视。各大化工公司都有自己的庞大的研究开发部门，其研究经费约为销售额的2～5%。目前在美国、日本、英国、德国、法国等发达国家中研究和开发费用平均约占国民生产总值的2～3%，其中化工研究开发费用的比重约为10%左右。

6. 化学工程的教育

化工教育作为一个独立的教育领域是从十九世纪末开始的。1885年英国伦敦帝国学院成立，共设机械工程、电机工程和化学工程3个系，其中的化学工程系是世界上最早的化学工程系，但该系不久即停办。1888年美国麻省理工学院化学系开设了世界上第一个定名为化学工程的四年制学位课程，化工课程的主体是工业化学，它被认为是化学工程教育的肇始。随后宾夕法尼亚大学、密歇根大学等也相继开设了类似的课程。1902年以后，W. H. Walker教授受命改造麻省理工学院化学工程的教学，他强调教学与工业生产实际的结合，建立应用化学研究实验室和化学工程实验学校，在教学中逐步减少具体的工业化学过程，引入诸如蒸馏、吸收、传热过滤等基础过程的内容。1915年A. D. Little正式提出单元操作的

概念，并对化工教学提出具体建议，为化学工程教育奠定了基础。1920年麻省理工学院的化学工程脱离化学系，独立成立化学工程系，它是美国最早成立的化工系，W. K. Lewis是它的第一位系主任[4]。几乎在同一期间，不少国家也建立了培养化工技术人材的系科。在中国，化工教育始于20年代。1920年在浙江工业专科学校设立了应用化学科，1927年浙江工业专科学校与有关学校合并组成国立第三中山大学（后改名浙江大学），建立了化学工程系，首届系主任李寿恒。同年在苏州工专化工科的基础上成立了第四中山大学*（后改名为中央大学）化学工程系，首届系主任为曾昭伦。1932年南开大学成立了化学工程系，首届系主任张克忠。其后广州中山大学、北洋大学、清华大学、北京大学等校相继设置了化工系。目前世界各国化工院系在高等院校中占相当大的比例。

化学工程教育的内容随着化学工程学科和化学工业的发展不断变化与发展。50年代以前化工教育的内容主要是化学、工业化学、单元操作、化工热力学等，为了适应实际生产的需要，机械工程与电机工程的课程也占相当比重。60年代以后，传递过程、化学反应工程、化工系统工程等学科分支相继形成，逐步引入化工教学，成为化工系学生主要学习的课程。70年代末以后，根据扩大专业面、提高学生的适应能力的要求，化工系的专业作了调整。目前全国化工院系共设置化学工程、工业化学、核化工、无机化工、有机化工、高分子化工、煤化工、石油加工、精细化工、生物化工、工业催化、电化学生产工艺、无机非金属材料、硅酸盐工程、腐蚀与防护、工业分析以及化工设备与机械等专业，其中化学工程专业的学习内容大致与目前英美等国的化工系相同，前述化学工程学科的5个分支（即单元操作、化工热力学、化学反应工程、传递过程和化工系统工程）是化学工程专业的主要课程。其中单元操作（化工原理）是所有化工类专业必修的技术基础课。不少专业结合本专业情况，开设适合本专业的化工热力学与反应工程，如聚合反应工程、生化反应工程、电化学反应工程等，也有一些院系对非化学工程专业开设传递过程与化工系统工程的学时较少的选修课。

根据生产和科学技术发展的需要，改革化学工程的教学内容一直是中外化工教育界十分重视的问题。1988年在美国麻省理工学院庆祝第一门名为化学工程的课程开设100周年的关于化学工程未来的专门讨论会上，很多学者指出：科学技术的发展使得未来的化学工程师面临与目前不同的问题，必须使学生具有宽阔的视野，使他们具有解决新问题所必需的概念与技能。目前在石油化工、炼油工业中重要的内容，在未来几十年中仍然有重要意义，但人们必须注意新出现的问题。为了适应未来工业与科学技术发展的需要，应当改进现有课程，开设新课程，改变研究生培养计划[5a]。改革开放，化学工业受到国际竞争的挑战，因此化工教育既要从本国的实际出发，更要着眼于世界科学技术发展的趋势，这是进行化工教育改革应当遵循的基本原则。

7. 化学工程的未来

当前人类正处于新的技术革命时期，化学工程面临新的形势与任务，归纳起来主要有下列方面：

(1) 对于为工农业与人们日常生活提供基本化工原料的基础化学工业，包括无机化工、石油化工、石油炼制等，开发新的和改进已有的工艺路线与设备，提高原料利用率、减少能耗，提高产品质量、降低成本，提高产品的竞争力，仍是化学工程师应当关注的重要问题。

(2) 生物化工已经兴起，是一个有很大发展前景的领域，其产品种类很广，包括乙醇、丙醇、柠檬酸、葡萄糖酸等大宗化工产品；氨基酸、酶制剂、核酸等精细化工产品；各种抗生素、多种甾体激素、维生素、常规菌苗等医药产品；以及用重组DNA技术和细胞融合技术等方法生产的如干扰素、单克隆抗体、新型疫苗等现代生物技术产品，它的发展给化学工程提出了很多新的课题。

(3) 新材料的生产。现代科学技术的发展离不开各种特殊材料，如电子材料、信息记录材料、传感器用的敏感材料、光导纤维、特种陶瓷、功能高分子材料和工程塑料等等，它们的生产要求很高的技术和精密的设备。

(4) 低品位资源的开发利用。随着工业的不断发展，富矿、高品位资源将逐渐枯竭，先前认为没有经济价值的低品位资源将逐步成为开发利用的对象。

(5) 海洋资源的开发。海洋占地球表面的71%，是一个巨大的资源宝库，它的开发利用正引起人们越来越大的关注，海水中有80多种化学元素，包括钠、钾、镁、锂、溴、碘等，其中食盐储量达5×10^{17}t。铀的总量约有4×10^{9}t，为陆地上储量的2000倍。海洋石油储量也非常可观，仅世界海洋大陆架沉积盆地的石油储量就有2.5×10^{11}t多。海底矿床也十分丰富，仅太平洋底锰结核储量就有1.7×10^{12}t，其中Mn、Ni、Cu、Co的储量是陆上的几倍到几百倍，至少可满足人类上千年的需要。但是海洋资源的开发需要高水平的科学技术，例如海水中铀的含量仅有$3/10^{9}$，要把它经济地提取出来，需要很高的技术。解决这类从极稀溶液中提取有用物质的问题，在生物化工等领域也有重要意义，是未来化工分离技术的一个重要任务。

(6) 能源的广泛开发。目前能源主要依赖于石油，有人估算，照目前的消耗速度，世界上的石油储量只够用34年。解决能源需要从多方面着手，对于化学工程师来说，主要任务是从各种能源出发制取便于使用的燃料，如煤的气化、液化、氢的制取，以及用生物物料制造酒精等燃料。

(7) 环境保护。目前环境恶化已成为全世界共同关心的问题，化学工业排放的废气、废液和废渣是造成环境污染的一个重要方面。化学工程的任务是使其在制造主要产品的同时，力求物尽其用，成为无排放工程。对于其它各种工业生产、燃料燃烧、交通运输以及城市生活等对环境污染的防治，也有赖于化学工程。

综观上述，化学工程前景广阔。在人们努力解决这些领域的各种问题的过程中，化学工程学科的各个分支将进一步深入发展，并将出现一些新的学科领域。

参考文献

[1] Haber, L. F., "The Chemical Industry During the Nineteenth Century", Oxford University Press, Oxford, 1958.

[2] Norman Swindin, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **31**, 187～200 (1953).

[3] Davis, G. E., "A Handbook of Chemical Engineering", 2nd ed., Davis Bros., Manchester, 1904.

[4] Colton, C. K., "Perspectives in Chemical Engineering", Acadamic Press, 1991.

[5] Little, A. D., "Silver Anniversary Volume", AIChE, 1933.

[6] Walker, W. H., Lewis, W. K., McAdams, W. H., "Principles of Chemical Engineering", McGraw-Hill, New York., 1923, 1927, 1937 (3rd ed. with Gilliland, E. R.).

[7] Weber, H. C., "Thermodynamic for Chemical Engineers", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1939.

[8] Dodge, B. F., "Chemical Engineering Thermodynamics", McGraw-Hill, New York, 1944.

[9] Damköhler, G., in Eucken, A., Jakob, M. et al. (eds), "Der Chemie-Ingenieur", Bd. Ⅱ/1, Akad. Verlagsges, Leipzig, 1937.

[10] Hougen, O. A., Watson, K. M., "Chemical Process Principles · vol. 3 · Kinetics and Catalysis", Wiley, 1947.

[11] Франк-Каменецкий, "Диффузия и Теплопередага в Химигеский Кинемике", Hzg. AHCCCP, 1947.

[12] Walas, S. M., "Reaction Kinetics for Chemical Engineers", McGraw-Hill, 1959.

[13] Levenspiel, O., "Chemical Reaction Engineering", John Wiley & Sons, Inc., 1962.

[14] Bird, R. B., Stewart, W. E., Lightfoot, E. W., "Transport Phenomena", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1960.

[15] Gester, J. A. et al., "Tray Efficiencies in Distillation Columns, Final Report from the Univ. of Delaware", 1958; AIChE, "Bubble Tray Design Manual", 1958.

[16] 兰州石油机械研究所主编，《现代塔器技术》，烃加工出版社，北京，1990 年。

[17] Broughton, D. B., *Chem. Eng. Prog.*, **73**(10), 49(1977).

[18] Rautenbach, R., Albrecht, R., "Membrane Processes", John Wiley & Sons, Inc., 1989.

[19] Riesenfeld, F. C., Kohl, A. L., "Gas Purification", 2nd ed., Gulf Publishing Company, 1974.

[20] Wardell, J. M., King, C. J., *J. Chem. Eng. Data*, **23**, 144 (1978).

[21] Holve, W. A., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **16**(1), 56～60 (1977).

[22] Peng, D. Y., Robinson, D. B., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**, 59(1976).

[23] Soave, G., *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 1197(1972).

[24] Fredenslund, A., Jones, R. L., Prausnitz, J. M., *AIChE J.*, **21**, 1086(1975).

[25] 骆赞椿、涂讯编著，《化工节能热力学》，烃加工出版社，北京，1990 年。

[26] Nikolaos A. Peppas (ed.), "One Hundred Years of Chemical Engineering", Kluwer Academic Publishers, 1989.

[27] Ralph Landau, "Chemical Engineering: Key to the Growth of the Chemical Process Industries", *AIChE Symposium Series*, **88** (271), 9～39(1988).

[28] 大连工学院等合编，陈五平主编，《无机化工工艺学》，化学工业出版社，北京，1981 年。

[29] 华东石油学院炼油工程教研室编，《石油炼制工程》，第 2 版，石油工业出版社，北京，1982 年。

[30] Hobson, G. D., "Modern Petroleum Technology", 5th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1984.

[31] Hatch, L. H., Matar, S., "From Hydrocarbons to Petrochemicals", Gulf Pub. Co., Houston, 1981.

[32] Goldstein, R. F., Waddams, A. L., "The Petroleum Chemicals Industry", 3rd ed., E. & F. N. Spon., London, 1967.

[33] 殷宗泰编，《精细化工概论》，化学工业出版社，北京，1985 年。

[34] (日)高分子学会编，王绍亭等译，《聚合反应工程》，化学工业出版社，北京，1992 年。

[35] 陈驹声著，《近代工业微生物》，上、下册，上海科学技术出版社，上海，1982 年。

[36] Bailey, J. E., Ollis, D. F., "Biochemical Engineering Fundamentals", 2nd ed., McGraw Hill, New York, 1986.

[37] Benedict, M., Pigford, T. H., Levi, H. W., "Nuclear Chemical Engineering", 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1981.

[38] 王德义等编，《铀的提取与精制工艺学》，原子能出版社，北京，1982 年。

[39] 孙醋经等编著，《化工新材料及其应用》，化学工业出版社，北京，1991 年。

[40] 马广大等编著，《大气污染控制工程》，中国环境科学出版社，北京，1985 年。

[41] 高子忠编，《环境保护及三废处理》，华中理工大学出版社，武汉，1990 年。

[42] J. M. 柯尔森、J. F. 李查森著，丁绪淮等译，《化学工程》，第 3 版，卷Ⅰ，卷Ⅱ，化学工业出版社，北京，1987 年。

[43] McCabe, W. L., Smith, J. C., Harrioff, P., "Unit Operation of Chemical Engineering", 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1985.

[44] 谭天恩等编，《化工原理》，上、下册，化学工业出版社，北

京，1985年；陈敏恒等编，《化工原理》，上、下册，化学工业出版社，北京，1985年；天津大学化工原理教研组编，《化工原理》，上、下册，天津科学技术出版社，天津，1985年。

[45] 陈甘棠主编，《化学反应工程》，化学工业出版社，北京，1981年。

[46] Smith, J. M., "Chemical Engineering Kinetics", 3rd ed., McGraw-Hill, New York, 1980.

[47] J. M. 史密斯、H. C. 范内斯著，苏裕光等译，《化工热力学导论》，化学工业出版社，北京，1982年。

[48] 浙江大学、清华大学合编，朱自强主编，《化工热力学》，化学工业出版社，北京，1982年。

[49] 王绍亭、陈涛编著，《动量、热量与质量传递》，天津科学技术出版社，天津，1986年。

[50] 清华大学、天津大学合编，张能力主编，《化工系统工程》，化学工业出版社，北京，1982年。

[51] M. B. 基尔皮契夫著，沈自求译，《相似理论》，科学出版社，北京，1955年。

[52] James Wei, *Chemical Engineering Education*, 22 (1), 12～16 (1988).

[53] James R. Brock, Howard F. Rase (eds), "Chemical Engineering Education for the Future", The Septenary Committee on Chemical Engineering Education for the Future, University of Texas, Austin, 1985.

huaxueguanjiang cailiao

化学灌浆材料　Chemical Grouts

刘庆普　天津大学应用化学系
胡金生　天津大学应用化学系

1. 水玻璃类浆材…… 346
2. 木质素类浆材…… 347
3. 丙烯酰胺类浆材…… 348
4. 聚氨酯类浆材…… 349
5. 甲基丙烯酸类浆材…… 349
6. 环氧树脂类浆材…… 350
7. 酚醛树脂类浆材…… 350
8. 脲醛树脂类浆材…… 351
参考文献…… 352
基本参考文献…… 353

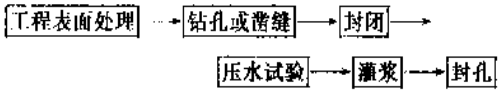
化学灌浆是将化学材料所配制的浆液，用压送设备将其灌入到需要处理的工程部位，使其扩散、胶凝或固化，与被灌物形成整体，以达到加固补强或防渗堵漏，保证工程的顺利进行或借以提高工程质量的目的。对某些用水泥灌浆等常规方法不易解决的工程问题，采用化学灌浆处理，可以得到比较满意的结果。与类似颗粒性的水泥灌浆材料相区别，化学浆材为一种真溶液，无悬浮粒子，它能对某些细微裂缝、孔隙进行灌注，能按工程需要调节浆液的胶凝时间，能适用于有流动水部位的堵漏与防渗，并提高被灌物的强度。因此，化学灌浆被广泛应用于堤坝、隧洞、桥梁、港口码头、建筑物及矿井等的防水堵漏和地基加固，以及油井固砂、堵水和文物保护等方面。

据估计，美国有5%左右的灌浆采用了化学灌浆材料，而在欧洲大约有50%，日本的用量也很大。目前也只有日本制定过化学灌浆规范与暂行规定。

化学灌浆最早的记载，是1884年英国的Hosagood在印度建桥时用化学药品固砂。1886年德国的Jeziorsky向一个钻孔注浓水玻璃，相邻钻孔注氯化钙，创造了原始硅化法而获得专利。直到40年代，化学灌浆几乎是水玻璃注浆的同义词。经过几十年的研究发展，从开始单纯的无机化合物，到后来的有机物，已成为一大类品种繁多的化学灌浆材料。如著名的有50年代美国研制的粘度接近水，凝胶时间可任意调节的丙烯酰胺浆液（AM-9），以及以后相继出现的木质素、脲醛树脂、酚醛树脂、环氧树脂、呋喃树脂、不饱和聚酯树脂、丙烯酸盐及聚氨酯等高分子灌浆材料。

中国从50年代开始研究并应用化学灌浆材料，60年代以来进行了数百例大小规模的工程应用，取得了较好的效果。

化学灌浆适用范围有基岩化学帷幕、化学固结灌浆、砂砾石层化学灌浆、混凝土裂缝的防渗堵漏和补强灌浆等，其基本过程为：



灌浆机械的安装布置如图1所示。

理想的化学灌浆材料有如下要求：

（1）浆液是真溶液，粘度小，可灌性好；（2）浆液固化或胶凝时间可以控制；（3）凝胶体或固结体耐久性好，不受稀酸、稀碱或其它外界因素（如微生物）的影响；（4）具有良好的抗渗性能，固结体的压缩，拉伸强度高；（5）胶凝或固化时收缩率小，且与被灌体有较好的粘结强度；（6）浆液易于配制，操作简便；（7）价廉源广，无毒或低毒，无污染；（8）贮运和应用安全、方便等。

近一个世纪以来，化学灌浆技术（材料、工艺和设备）的发展，是按几何级数增长的，特别是最近30年间。灌浆材料开发了高强度的水玻璃类浆液和消除了碱污染的中性、酸性水玻璃浆液，研制了非石油来源的高分子浆液。1981年美国推出了无毒性的丙烯酰胺预聚体

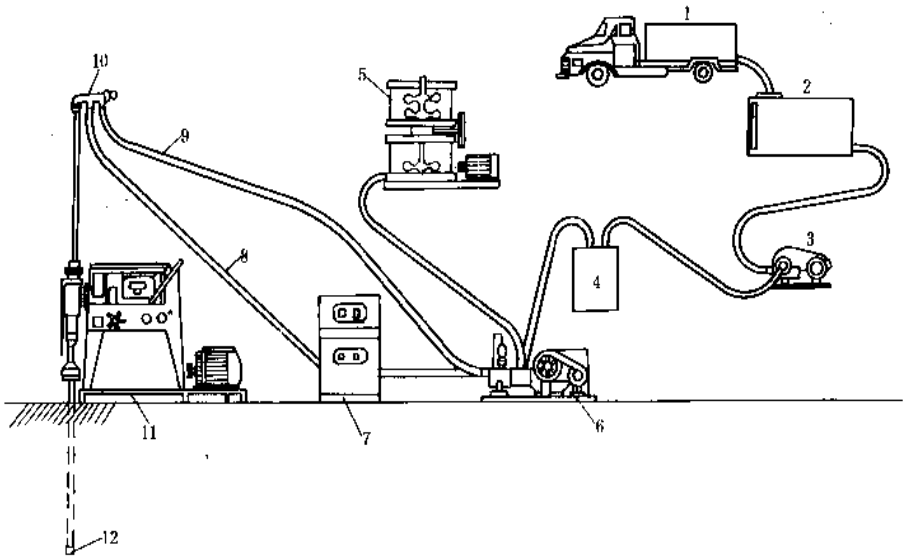


图1 灌浆机械安装布置图

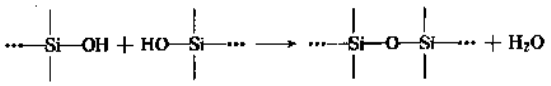
1—水车；2—主剂槽；3—输液泵；4—调合器；5—搅拌机；6 灌浆泵；7—自动记录流量计；8 A液灌浆软管；9—B液灌浆软管；10—旋转接头；11—钻机；12 钻头

Injectite-80 (I-80) 浆材。灌浆机具方面，使用了轻小型全液压高速钻机，灌浆设备出现了专用化、机组化、系列化的趋势，研制了高速搅拌机和各种新型止浆塞和混合器。灌浆方法从脉状注浆、渗透注浆发展到应用多种材料的复合灌浆法；从钻杆法、过滤管法发展到双层过滤管法和多种形式的双层管瞬凝注浆法；从无向压注发展到通电、抽水、压气和喷射等多种诱导注浆法；通过预处理以及孔内爆破等方法，大大提高了浆液的可灌性；应用定向钻进、多孔同时注浆以及增大段长等方法，缩短了灌浆工期；对灌浆过程的控制，出现了自动记录、集中管理和自动化监控的趋向；同时，应用了电探测、弹性波探测、放射能探测等多种检测仪器等。

1. 水玻璃类浆材[1,2,3]

水玻璃类浆液是历史最久的化学灌浆材料，来源广，价格低，品种多，无毒，凝固时间和固结体强度可以调节，防水性能好，可与水泥浆混合使用，能够满足不同工程施工的要求。因此，目前仍然是化学灌浆工程中用量最大的品种。

水玻璃是碱金属（钠或钾）的硅酸盐，一般分子式为 $Na_2O \cdot nSiO_2$（n 称为模数）。当加入酸或其它多价阳离子、某些有机物时，硅酸钠溶液会发生缩聚、交联或螯合等作用，生成凝胶：



能与地层中的砂石形成固结体，起到阻水和固结土壤的作用，其凝胶时间可以调节（几秒～几十小时）。市售的水玻璃溶液，其模数在1.5～3.5之间，灌浆用的在2.4～3.2之间选择。通常模数大时，SiO_2 含量高，凝胶时间快，结石强度高。市售水玻璃溶液的浓度，一般用波美度表示，约为50～56Bé（相对密度为1.526～1.629）。波美度与相对密度的关系为：

$$\text{相对密度}=\frac{145}{145-\text{Bé}}$$

市售水玻璃在灌浆时需用水稀释。通常防水用硅酸钠浓度＜30%，土壤增强用浓度为35～70%。

水玻璃溶液的粘度与模数、浓度和温度有关，模数越高，浓度越大，温度越低，其粘度越大。以上诸因素间关系的代表性数据见表1。

表1 水玻璃溶液的粘度与温度的关系

模数	相对密度	波美度 Bé	粘度，mPa·s						
			18℃	30℃	40℃	50℃	60℃	70℃	80℃
2.74	1.502	48.0	828.0	495.0	244.0	159.0	97.6	70.9	53.0
2.64	1.458	45.7	183	99	61	42	28	21	16

不同浓度水玻璃溶液对被灌体的渗透系数大小的适用范围见表2。

表 2　不同浓度水玻璃溶液的适用范围

水玻璃溶液的相对密度①（18℃）	被灌体渗透系数，m/d
1.35～1.38	2～10
1.38～1.41	10～20
1.41～1.44	20～80

① 模数为2.5～3.0；相对密度1.35～1.44，相当于38～45Bé。

水玻璃灌浆使用的胶凝剂，研究和使用的品种很多。最早为氯化钙，它需采取双液法灌浆，即将浓水玻璃溶液（38～45Bé）与氯化钙溶液（30%左右），分别由两管或相继由一管注入地层。水玻璃与氯化钙相遇，迅速反应，生成难溶的硅酸钙凝胶或经水解生成硅酸凝胶，而将土粒粘固及填充于土壤空隙间。氯化钙胶凝剂的优点是固结速度快，固砂强度高（2.1～4.1MPa），缺点是水玻璃不稀释，粘度高（50～200mPa·s），凝胶时间短，难控制，浆液在地层中的扩散距离小，又需双液法灌浆。

与氯化钙类似的无机胶凝剂有铝酸钠、磷酸、重碳酸钠-氟硅酸钠等。它们有的在胶凝时间上调节粘度（扩散性好），有的可单液灌浆，有的适于某种土壤（如铝酸钠特别适于酸性土壤）。

随后发展起来的有机胶凝剂，如甲酰胺、乙酸、酸性有机盐、醛类、聚乙烯醇等。它们通常不是直接与水玻璃作用，而是先经过自身的反应，如水解、产生酸，然后与水玻璃生成凝胶。因此，凝胶时间可在较大范围内控制，以满足各种施工情况的需要。此外，粘度低、扩散性好均为其优点。中国80年代研究出甲醛-氯化剂M的胶凝剂，能调整凝固时间，产生2～3倍的体积膨胀，有利于灌堵[2]。表3列出了一些水玻璃与不同胶凝剂所得浆材的主要性能。

水玻璃浆液可与水泥并用，它具有原来水泥浆的全部优点，而且兼有化学浆液的一些特点。其胶凝时间可在几秒到几十分钟内调节，灌后结石率可达100%，可灌性比纯水泥浆有明显提高，适于较大裂隙、较大含水层及中、粗砂层。浆液的基本配方见表4。

水玻璃灌浆基本无毒，对环境无污染。当用有机胶凝剂时，有的品种（如甲酰胺）会使水玻璃凝胶的耐水性，在某些情况下出现下降现象。据认为是由于凝胶有脱水收缩（尤其是在干-湿循环下）及有溶出物所致（在大量水不断沥出下），这些可以通过适当调整配方来克服。

在所有化学灌浆材料中，水玻璃类浆液的用量仍占主要地位，广泛地用于矿井、隧道、基础处理等方面。中国在铁路、建筑、煤炭、冶金、油田等方面均有不少的应用。如铁路路基的加固，建筑物基础（软弱土层、砂层等）的加固，矿井砂砾石层的地面预注浆和井壁防渗堵漏，油田固砂和油井堵水等。水泥-水玻璃灌浆，在中国已大量应用于井筒地面和井筒工作面的预注浆，井筒井壁堵漏灌浆等方面。水利水电工程上，多用于大坝围堰工程的临时堵漏，特别适用于漏水量大的岩层。

表 3　水玻璃与不同胶凝剂配制浆材的主要性能

浆液组成		粘度 mPa·s	凝胶时间	固砂体强度 MPa
主剂	胶凝剂			
水玻璃	氯化钙	100	瞬时	3.0～6.0
	氟硅酸	3～5	30～60min	2.0～4.0
	碳酸氢钠，氟硅酸钠	5～10	数分～数十分	0.05～3.0
	铝酸钠	4～10	数分～数十分	0.5～1.5
	碳酸氢钠	1.5	数秒～数小时	
	硫酸铵，碳酸钙	2.4～2.8		0.6～0.7
	高锰酸钾	2～2.5	数十秒～数小时	0.2～0.3
	聚乙烯醇，助剂	100～200	瞬时～24h	1.5
	乙二酸，硫酸铝	1.5～1.7	数分～数小时	0.2～0.4
	酸性有机盐	1.2	数秒～数小时	
	氯化铵，氟硅酸钠	3～5	瞬时～数分	0.5～1.0
	磷酸，氟硅酸钠	3～5	瞬时～数分	0.7～1.0
	乙二醛	2.5～4		0.7～1.8
	磷酸，重碳酸钠，氯化镁	1.6～2	数分～数十分	0.3～0.5
	二氧化碳			1.0～3.0

表 4　水玻璃-水泥浆液基本配方[1]

水玻璃(A)		水泥浆(B)水灰比	A∶B（体积）	浆液温度℃	固化时间 s	试件抗压强度（固化24h后），MPa
模数(n)	相对密度					
2.4～3.0	1.381～1.408	0.7～1.5	0.2∶1～0.3∶1	15～20	15～120	6.0～9.8

2. 木质素类浆材[4,5]

木质素普遍地存在于各种木材中，含量约20～33%。在造纸工业中，凡采用木材作为原料者，首先都必须去掉木质素才能制成较好的纸浆，用碱法或酸法都可以达到此目的。40年代利用木质素磺酸盐与重铬酸钠反应，生成凝胶，并始用于土质稳定。此后，作为灌浆材料用于大坝止水、矿山斜井掘进时边坡稳定等，得以发展。由于木质素对人皮肤有害，六价铬如没有完全胶凝，会造成环境污染。日、美等国于70年代开始限制或禁用，但新的无铬、高强品种还在开发之中。中国60年代开始研究，并在煤炭、冶金等行业应用，取得较好效

果。80年代初研究出微毒、低成本铬渣木素以及无毒硫木素浆液。

铬木素浆液通常由木素（纸浆废液）、重铬酸钠（胶凝剂）及促凝剂3部分组成，典型配方见表5。

表5 铬木素浆液配方

药品名称	用量,%	作 用	备 注
废液固体物含量	34～55	主 剂	纸浆废液①
重铬酸钠	8	胶凝剂	一般用量>6%
氯化铁	1～4	促凝剂	还可以用硫酸铁、氯化亚铁等

① 纸浆废液干粉产品，使用时按要求浓度加水溶解配制。

铬木素浆液的基本反应为，木质素磺酸盐受六价铬离子的螯合，生成凝胶，促凝剂可加快反应速率。促凝剂的种类很多，最常用的为氯化铁，此外有铝盐、铜盐、磷酸等。

铬木素浆液的粘度小（2～5mPa·s），可灌性好，凝胶时间及灌注物强度受木素含量、重铬酸钠及促凝剂用量而变化，一般它们的用量越大，凝胶时间越短，固结物强度越高。此外，温度、pH值也有影响。铬木素浆的凝胶时间可在数分钟至数十分钟内调节，固砂抗压强度为0.39～0.88MPa。抗渗性好，在渗透系数10^{-3}～10^{-4}cm/s的基础上灌注后，可提高到10^{-7}～10^{-8}cm/s。

为提高铬木质素凝胶强度，可在浆液中用氯化铝和氯化铜予以改性，氯化铝掺量为12～15%时，固砂体强度可达1.5～2.0MPa。浆液中加入硼砂，凝胶强度亦有提高。为提高木质素的活性，研究了氯化木质素灌浆材料，它可增加木质素中酚羟基含量，提高铬络合能力，这样在固含物大于4%时，即能生成整体性凝胶。近期为解决铬对环境的污染问题，研究了无铬木素材料，它利用强氧化剂（如过硫酸铵）与木质素磺酸盐发生氧化偶联反应而化学交联、凝胶化。凝胶体不溶于水、酸、碱中，化学稳定性好，固砂强度大于0.5MPa。

木质素类灌浆材料，由于其有上述的良好性能，并且利用了廉价的纸浆废液，所以在地基加固和大坝、隧洞、矿井的防渗堵漏方面应用较多，在油田用于堵水、调整液流剖面和作为钻井液处理剂[3]。

3. 丙烯酰胺类浆材[6～8]

丙烯酰胺（acrylamide，缩写AM）类灌浆材料，于40年代中期由美国Cyanamide公司以AM-9商品问世，在华茨堡市的一个隧洞开挖工程中应用成功。当时地下水流量很大，水泥灌浆不能凝固，严重影响开挖，经采用AM-9灌浆后，在数秒内堵住了漏水，保证了工程的进行。此后，该化学灌浆材料在美、日等国得到很大发展。70年代日本福冈县发生丙烯酰胺中毒事件，丙烯酰胺灌浆材料曾一度停止使用。后来经改进并发展了新的和无毒的品种，迄今，仍以其性能的优越，而位居有机灌浆材料的榜首。

中国于1964年开始以“丙凝”的名称（如ZH656、MG646）在水工建筑物的裂缝堵漏、大坝基础帷幕灌浆和矿井的堵漏方面获得了成功的应用。另外，在油田堵水与调整液流剖面方面的应用也占有重要地位。

丙烯酰胺灌浆材料主要由丙烯酰胺水溶液、交联剂、聚合引发剂及一些促进或阻聚剂组成，配方见表6。采取双液配制，灌浆前混合的方式。丙烯酰胺中含双键，在

表6 丙烯酰胺灌浆材料[6]

组 分	药 品 名 称	用 量 重量份	作 用	组 分	药品名称	用 量 重量份	作 用
甲液	丙 烯 酰 胺	9.5（10）①	主 剂	乙液	过硫酸铵	0.5	引发剂
	N,*N*′-亚甲基双丙烯酰胺（或甲醛水溶液）	0.5（1）①	交联剂				
	β-二甲氨基丙腈（或三乙醇胺）	0.4	促进剂				
	碱液	改进配方 pH值10左右	调pH值用				
	硫酸亚铁②（或氯化亚铁）	0～0.1	速凝剂		水	50	溶剂
	铁氰化钾②	0～0.05	缓凝剂				
	水	40	溶 剂				

① 经改进的丙烯酰胺浆液配方（其中总水量为80%）。

② 速凝剂和缓凝剂，视凝胶时间需要选用。

引发剂引发下发生聚合，与交联剂生成体型分子的凝胶而起到固结土壤和阻止水流的作用。

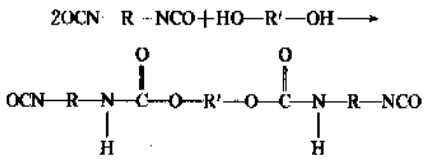
丙烯酰胺水溶液使用的浓度一般为5～20%，粘度类似于水，约1.2mPa·s，低于任何其它灌浆材料是其最大优点。因此，能注入小于0.01mm的土层或渗透系数大于10^{-4}cm/s的被灌体。丙烯酰胺浆材的凝胶时间可通过引发剂、促进剂及阻聚剂准确调节到由小于1min到数小时。聚丙烯酰胺(10%浓度)凝胶体固砂压缩强度为0.2～0.8MPa，强度不甚高，但抗渗性很好，达10^{-9}～10^{-10}cm/s(未灌浆前渗透系数为10^{-1}～10^{-5}cm/s)。该凝胶含有大量水，在环境变干时将脱水收缩，以致出现孔隙，降低抗渗性；但当遇水时，干凝胶又能再吸水膨胀，恢复到原来体积。

关于丙烯酰胺的毒性问题，美国American Cyanamid公司认为，虽然丙烯酰胺单体有毒，但只要配方正确，能使其聚合完全，施工时加强防护，就不会有有毒物质从凝胶中滤出，而游离丙烯酰胺单体也会很快地为某些微生物所吸收，不致造成污染。

浆材广泛应用于防止地下水的流动，大坝、船坞的止水防渗帷幕，下水道、贮水槽、引水洞、地下室及地铁等的防漏，隧道、矿井、油井开挖和采油中的防渗、固砂、选择性堵水、调剂，软弱地层及滑坡、塌方的稳定，大厦、桥梁及大坝等软弱基础的加固、消除机械基础振动等。

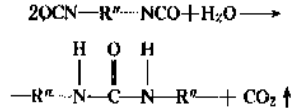
4. 聚氨酯类浆材[9~11]

聚氨酯灌浆材料是70年代中发展起来的重要浆材品种，具有强膨胀、"二次扩散"能力和高强度等特点。它是在聚氨酯化学的基础上，先由多异氰酸酯与多羟基化合物（如聚醚）反应生成"预聚体"：



（预聚体）

将预聚体与一些助剂配成浆液（参考配方见表7），注入地下。当浆液遇水时，预聚体上所带异氰酸基将与之反应，生成聚氨酯网状凝固体：



（聚氨酯凝固体）

R″—预聚体中的聚氨酯链段

在此反应过程中，浆液是在不断变稠而最终凝固，并受产生的CO_2的膨胀、推挤，使浆液向地下细小缝隙中扩散（即所谓"二次扩散"）。这是其它灌浆材料所没有的，这一作用也提高了浆液与土粒的粘结强度。

表7　聚氨酯浆液配比[10]

材料名称	规　格	作　用	重量份	备　注
预聚体	各种牌号	主　剂	100	有水溶性与非水溶性两大类
三乙胺	化学试剂	催化剂	0～10	正催化剂，促进反应
苯磺酰氯	化学试剂	副催化剂	(视情况而定)	缓凝剂
邻苯二甲酸二丁酯	工　业	增塑剂	0～10	
丙　酮	工　业	稀释剂	5～30	或甲苯、二甲苯
吐温80	工　业	乳化剂	0～1	
硅油	201-50	表面活性剂	0～3	泡沫稳定剂
其它助剂	填料、热稳定剂、光稳定剂等			

预聚法浆液的粘度，与所用聚醚和异氰酸酯的品种、配比、稀释剂的掺量及环境温度等有关，一般在数十到数百mPa·s之间。浆液的胶凝时间与预聚体品种、催化剂或缓凝剂用量、反应温度、pH值等有关，可以在几秒到几小时内调节。浆液遇水体积膨胀可达原体积的5～10倍。

非水溶性聚氨酯浆液的固结体，抗压强度可达10～20MPa，低粘度水溶性浆液，其固砂体抗压强度为0.1～4.9MPa。浆材有很好的抗渗性能，其渗透系数为10^{-4}～10^{-8}cm/s，水溶性聚氨酯固结体的抗渗性，较非水溶性的为好，一般在10^{-6}～10^{-8}cm/s之间。由于预聚体中含有

、—O—等极性基团，使它对于很多材料，如木材、金属、土壤颗粒、岩石和混凝土等都有很好的粘结力。浆材的耐化学性能很好。异氰酸酯和促进剂等有毒，在灌注操作中要注意防护。

聚氨酯灌浆具有广泛的用途，几乎涉及到所有领域，如：(1) 大坝、桥梁、铁路、高层建筑物软弱地基的固结处理；(2) 建筑物三缝（变形缝、施工缝，结构裂缝）的防渗漏；(3) 混凝土裂隙和缺陷的防渗漏和补强；(4) 各种水渠、水池和涵管裂隙处理；(5) 断层、破碎带防渗堵漏，隧道、矿山、地下工程开挖中堵水和固砂；(6) 油田开采中的堵水等。

5. 甲基丙烯酸类浆材[12]

这是一种以甲基丙烯酸酯为主剂，配以过氧化苯甲

酰引发剂及其它助剂组成。浆液的粘度很低，在25℃时仅为0.57mPa·s，渗透力很强，可灌入0.05～0.1mm的细微裂隙。浆液灌注后靠甲基丙烯酸酯受引发剂引发聚合而固化，引发速度决定浆液的凝胶速度，可通过促进剂或阻缓剂调节。此外，浆液的引发聚合受氧、水及温度等的影响。浆液聚合后的强度和粘结力很高，对混凝土有很好的补强作用。浆材硬化时有较大的体积收缩，合理施工可以减少其影响。

中国自60年代以来已应用于工程的甲基丙烯酸酯浆液的基本配方见表8。

表8 浆液基本配方[12]

原料名称	用量,重量份	作用
甲基丙烯酸甲酯(MMA)	100	主剂
过氧化苯甲酰(BPO)	0.5～2.0	引发剂
二甲基苯胺(DMA)	0.5～2.0	促进剂
对甲苯亚磺酸(TSA)	0.5～2.5	抗氧剂
焦性没食子酸(PA)	0～0.1	阻聚剂
甲基丙烯酸丁酯(或醋酸乙烯酯)	改性剂视品种而定	增塑剂
甲基丙烯酸(或丙烯酸)		亲水剂

配方中除甲基丙烯酸酯外，还采用了其它单体，这是为调节改善固结物的性能。

浆液一般在临灌前配制，单液灌浆时，可在灌注前将A、B液混合，也可以将主剂、引发剂等先搅拌均匀，灌注前再加入促进剂立即使用。本浆液所用药品多为易燃、易爆、有毒物，应用时须注意安全防护。

浆材适用于混凝土细微裂隙的灌浆补强、防渗、堵漏等。目前主要用于房屋建筑、桥梁、铁路基础、混凝土大坝和石刻文物保护等的灌浆补强，对木质材料建筑(如木雕佛像、庙宇、木质文化建筑等)亦可以通过灌注来加强和防腐，达到持久的目的。

6. 环氧树脂类浆材[13]

以环氧树脂为主剂，加入一定比例的固化剂、稀释剂、增韧剂和亲水剂等组成。环氧树脂灌浆材料的特点是固化收缩率小，固结强度高，化学性质稳定。50年代中期美国开始应用环氧树脂修复以往很难处理的混凝土裂缝，从此，许多国家进行了广泛的研究和应用。中国50年代开始研究，已成功的应用于铁路、桥梁、大坝、电站、房屋等混凝土建筑物的裂缝灌浆补强以及破碎岩体、泥化夹层的固结补强等一系列重大疑难工程问题。环氧树脂浆材的缺点是粘度大，憎水，水中施工问题较多，现仍在改进中。

环氧树脂及多种配剂的种类繁多，其性能及施工要求有很大差异，需根据具体条件选择合适的原材料。如环氧树脂有双酚A型、酚醛、脂环族、脂肪族、元素有机、含氮以及缩水甘油酯型等类型。灌浆一般采用双酚A型，它具有粘结力强、收缩性小、稳定性高、化学稳定性好、电绝缘性及物理力学性能优良等特点。固化剂使环氧树脂由线型结构变成体型结构，常用的有乙二胺、二乙烯三胺、多乙烯多胺等。稀释剂的作用在于降低浆液粘度，品种有活性与非活性之分，前者仅起稀释作用，如丙酮、甲苯、乙醇等；后者既起稀释作用，又参与化学反应，如氯化苯乙烯、环氧丙基丁基醚、环氧丙烷苯基醚等。由于它们带有环氧基团，在固化过程中能被结合到网络结构中，使浆液固化后不会收缩，且可改善韧性。近年中国研究的糠醛-丙酮体系的环氧浆液，其粘度低，可灌性好，价格便宜，特别适于灌注范围较大的工程。此外，还有丙烯酸环氧树脂体系，其强度高、粘度低，适宜于细小裂缝的灌浆补强；在环氧树脂中加入各种特殊助剂，可使浆液具有高渗透性、浸润性，以适应特殊场合的灌浆需要，如可以灌入渗透系数为10^{-8}cm/s的泥化夹层中。添加增韧剂可改善浆液固化后的脆性，常用的有650*或651*聚酰胺树脂、304*聚酯树脂和邻苯二甲酸二丁酯等。添加促进剂是为缩短固化时间，常用的有苯酚。浆材中还可混入聚氨酯泡沫废料，可以提高材料弹性。表9列举一环氧浆液配方。

表9 环氧树脂浆液的基本配方

材料名称	配比重量份	作用	备注
环氧树脂	100	主剂	双酚A型,如E44(6101)
糠醛	30～50	稀释剂	水电部门大量使用
丙酮	30～50		用量视裂隙宽度、通畅程度而定
聚酰胺树脂	0～20	增韧剂	能提高潮湿和有裂隙的粘结强度
650*或651*	0～20	固化剂	克服脆性
苯酚	10～15	促进剂	视施工情况而定
乙二胺或二乙烯三胺	12～18 15～22	固化剂	一般通过室内试验确定用量

环氧树脂浆液的配制方法一般是先将环氧树脂稍加热，使其能较好地与其它外加剂搅拌混合，外加剂的加料次序为稀释剂、增韧剂、固化剂等。灌浆施工工艺如一般单液灌浆法。

7. 酚醛树脂类浆材

酚醛树脂是由一定比例的苯酚与甲醛反应，而生成

的热固性树脂。由于苯酚的活性较低，需要在高温或在常温下用酸性催化剂才能完成反应，而间苯二酚活性较大，在常温下能与甲醛反应生成树脂，因此，国内外采用的酚醛树脂灌浆材料许多是间苯二酚甲醛树脂。浆材的粘度较低，在凝胶过程中，在较长时间内保持不变，增加了可灌性。间苯二酚、甲醛、氢氧化钠和水组成的浆材，凝胶时间为1.5～16h，如加入10%的硅酸钠溶液可缩短至3min。浆液的温度、浓度和酚/醛比都会影响浆液的固化时间。

酚醛树脂用于土壤注浆，普遍为前苏联、欧洲、日本和美国所采用。后来美国使用量较大的“RF”浆，即为间苯二酚甲醛型浆液。以可灌性好及较高的强度、弹性、可塑性和稳定性著称，毒性和腐蚀性也比苯酚甲醛浆液小，常被用作水玻璃土壤注浆的辅助材料。中国间苯二酚甲醛树脂浆材的参考配方见表10。

表10　间苯二酚甲醛树脂浆材的配方和性能

编号	预聚树脂 kg	间苯二酚 kg	甲醛 kg	25%NaOH溶液 L	抗压强度 MPa	抗拉强度 MPa
1	0	100	90	9.5	50	6.9
2	100	40	60	20	105	10.3

8. 脲醛树脂类浆材[14]

脲醛树脂是由尿素和甲醛缩合而成的高聚物。以其水溶液配制的灌浆材料，于酸性条件下胶凝固化。浆液具有粘度低、凝胶时间易控制、价廉、毒性小以及凝胶强度高等特点，广泛用于桥梁、隧道和建筑物的基础补强，采掘面的稳定及大坝、堤防、隧道和下水道的堵水防渗等。在美国属用量较大的浆材品种，前苏联、日本也大量应用于土质稳定，地基加固等。中国于60年代开始试验研究，用于水利及油田工程。

脲醛树脂是水溶性的，因此，可以用水稀释，可以根据需要合理调节浆液粘度和降低成本。浆液的固结强度与浆液浓度、催化剂的品种有关。改变催化剂用量，可以达到合适的胶凝时间。凝胶渗透系数在10^{-4}～10^{-6} cm/s。固结体的强度高，化学稳定性好。脲醛树脂灌浆材料的配方见表11。

脲醛树脂还可与丙烯酰胺浆材并用，在中国名为“丙强”灌浆材料，它兼备了脲醛树脂和丙烯酰胺浆材的性能，防渗效果好，强度高，固结体强度可达10MPa。脲醛树脂还可在合成过程中加入苯酚，可提高浆材的机械强度和粘结性能。用尿素甲醛浆液与亚硫酸盐纸浆废液作用，所得称为“木铵”的浆材，它较尿素甲醛浆液可形成强度更高的固结体，并利用了造纸废液。

表11　脲醛树脂灌浆材料配方[14]

组分	药品名称	用量 重量份	作用	组分	药品名称	用量 重量份	作用
甲液	脲醛树脂预聚体	100	主剂	乙液	过硫酸铵	5～10	催化剂
	尿素	5～8	单体				
	(丙烯酰胺)①	(9.5)	(改性单体)				
	(N,N' 亚甲基双丙烯酰胺)①	(0.5)	(改性交联剂)				
	稀硫酸	3～5					
	三乙醇胺	5	稳定剂				
	铁氰化钾	0～0.05	缓凝剂				
	硫酸亚铁	0～0.05	促凝剂				

① 括号内为“丙强”灌浆材料，由丙凝与脲醛树脂组成。

参考文献

[1] 广州化学编辑部，广州化学，(2)，85(1991)。

[2] 林豪兴等，化学世界，27(4)，149(1986)；29(10)，438(1988)；30(1)，6(1989)。

[3] 李伯宁主编，《中国土木工程手册》，159页，上海科学技术出版社，上海，1989年。

[4] 张克勤等编著，《钻井液》，104～108页，石油工业出版社，北京，1988年。

[5] 大坝化学灌浆技术经验选编审编小组，《大坝化学灌浆技术经验选编》，187～199页，水利电力出版社，北京，1977年。

[6] 广州化学编辑部,广州化学,(4),69(1991)。
[7] *Chem. Week*,(5),18(1978).
[8] "AM-9 Chemical Grout",Technical Data,American Cyanamid Co.,1965.
[9] 广州化学编辑部,广州化学,(2),75(1992)。
[10] 许美萱等,《氰凝-高效防水堵漏材料》,1～232页,中国建筑工业出版社,北京,1982年。
[11] 唐东成,建工技术,(1),21(1989)。
[12] 广州化学编辑部,广州化学,(3),88(1991)。
[13] 广州化学编辑部,广州化学,(1),77(1991)。
[14] 广州化学编辑部,广州化学,(1),71(1992)。

基本参考文献

1. 电力工业部华东勘测设计院科学研究所等编著,《化学灌浆技术》,1～357页,水利电力出版社,北京,1980年。
2. 杜嘉鸿等编译,《国外化学注浆教程》,39～191页,水利电力出版社,北京,1987年。
3. 李茂芳等编著,《大坝基础灌浆》,244～324页,水利电力出版社,北京,1987年。
4. Schiffman,R. L.,Wilson,C. R.,"The Mechanical Behavior of Chemically Treated Granular Soils",vol. 58,p. 1218,American Society for Testing and Materials,1958.
5. "Bibliography On Chemical Grouting", vol. 92, No. SM6, pp. 39～66,ASCE,Soil Mechanics and Foundations Division, Nov.,1966.
6. "Guide Specifications For Chemical Grouts", vol. 94, No. SM2, pp. 345～351, Paper 5830, ASCE, Soil Mechanics and Foundations Division,Mar.,1968.
7. Bowen,R.,"Grouting in Engineeying Practice",John Wiley & Sons,Inc.,New York,1975.
8. Tallard, G. R., Caron, C., "Chemical Grouts For Soils", vol. 1, Available Materials, vol. 2, Engineering Evaluation of Available Materials,Federal Highway Administration,U. S. D. O. T., FHWA-RD-77-50 and 51, Washington, D. C., June,1977.
9. Reuben,H. Karol,"Chemical Grouting",pp. 37～50,Marcel Dekker,Inc.,New York,1983.
10. Littlejohn,C. S.,*Ground Engineering*,(1),13～28;(2),23～34(1985).
11. Raymond,J., Klizek,M., ASCE & Jeodoro Perez, *Chemical Grouting in Soils Permeated by Water*, *Journal of Geotechnical Engineering*,111(7),898～915(1985).

huaxue qingxi

化学清洗 Chemical Cleaning

见金属表面处理。

huaxue qixiang chenji

化学气相沉积 Chemical Vapor Deposition

见气相沉积。

huaxue zhanji

化学战剂　Chemical Warfare Agents

欧育湘　北京理工大学化工与材料学院

1. **概述**…… 354
2. **化学毒剂**…… 354
2.1. 概述…… 354
2.2. 糜烂性毒剂…… 355
2.2.1. 芥子气…… 355
2.2.2. 芥子气的同型物…… 356
2.2.3. 氮芥气…… 356
2.2.4. 路易氏气…… 357
2.2.5. 其它糜烂性毒剂…… 357
2.3. 神经性毒剂…… 357
2.3.1. 沙林…… 358
2.3.2. 梭曼…… 358
2.3.3. 塔崩…… 359
2.3.4. 维（V）类毒剂 …… 359
2.4. 窒息性毒剂…… 360
2.4.1. 光气…… 360
2.4.2. 其它窒息性毒剂…… 361
2.5. 全身中毒性毒剂…… 361
2.5.1. 氢氰酸…… 361
2.5.2. 氯化氰…… 361
2.6. 失能性毒剂——毕兹…… 361
2.7. 刺激剂…… 362
2.7.1. 苯氯乙酮…… 362
2.7.2. 西埃斯…… 363
2.7.3. 西阿尔…… 363
2.7.4. 亚当氏气…… 363
2.8. 二元化学武器…… 364
3. **化学毒剂的防护**…… 364
3.1. 毒剂侦检…… 364
3.1.1. 糜烂性毒剂…… 364
3.1.2. 神经性毒剂…… 364
3.1.3. 失能性毒剂——毕兹…… 365
3.1.4. 刺激剂…… 365
3.2. 防护器材…… 365
3.2.1. 防毒面具…… 365
3.2.2. 全身防护器材…… 365
3.3. 中毒的急救…… 366
3.3.1. 糜烂性毒剂…… 366
3.3.2. 神经性毒剂…… 366
3.3.3. 窒息性毒剂…… 366
3.3.4. 全身中毒性毒剂…… 366
3.3.5. 失能性毒剂…… 367
3.4. 消毒…… 367
3.4.1. 自然消毒…… 367
3.4.2. 消毒剂…… 367
3.4.3. 消毒器材…… 368
4. **发烟剂**…… 368
4.1. 概述…… 368
4.2. 遮蔽发烟剂…… 368
4.2.1. 作用原理…… 368
4.2.2. 油基发烟剂…… 368
4.2.3. 氯化锌发烟剂…… 368
4.2.4. 磷发烟剂…… 369
4.2.5. 三氧化硫发烟剂…… 369
4.2.6. 抗红外线发烟剂…… 369
4.2.7. 其它遮蔽发烟剂…… 369
4.3. 信号发烟剂…… 369
5. **燃烧剂**…… 370
5.1. 概述…… 370
5.2. 油基燃烧剂…… 370
5.3. 烷基金属化合物燃烧剂…… 370
6. **纵火剂**…… 371
6.1. 概述…… 371
6.2. 金属纵火剂…… 371
6.3. 油基-金属纵火剂 …… 371
参考文献…… 371
基本参考文献…… 372

1. 概 述

在人类战争史中，曾经使用过4类主要的化学战剂：化学毒剂、发烟剂、燃烧剂及纵火剂。

用于战争的化学毒剂也称军用毒剂，它们以对人畜的毒害作用为主要杀伤手段，造成敌人有生力量的伤亡或者使敌人失去战斗力。化学毒剂还可使地面长时间污染，降低敌军的机动性或使之难于利用有利的地形。还有一类化学物质，在战争中用于毁坏森林和庄稼，它们被称为植物杀伤剂，通常也归属于化学毒剂中。

发烟剂用于形成烟幕，以遮蔽自己的部署和军事目标，迷惑敌人的观察和行动，干扰敌军武器的监视、目标识别和制导系统。发烟剂还用于产生信号和标记目标，用于联络和指示。随着现代雷达、激光及其它无线电制导和探测技术的发展，军事家们愈益认识到烟幕是现代战争中隐蔽、迷盲和干扰必不可少的强有力手段。

燃烧剂的作用在于产生大面积的火灾，以破坏建筑物和各种设施，并杀伤人畜。按单位质量计，燃烧剂对工业区和其它目标物的破坏效果大于猛炸药。因此，燃烧剂受到各国的普遍重视，并作为杀伤武器在战争中使用。

纵火剂是一类一经点燃就很难熄灭并且能使一些通常不易点燃和不易燃烧的材料着火的物质。纵火剂用于引火以破坏建筑物、器材和物资。尽管纵火剂和纵火器材只具有战术上的应用，但在现代战争中，它们也有可能发挥重要的战略作用。

虽然在战争中使用这些化学战剂通常被认为是一种现代军事技术，但公元前即有使用化学毒物的先例（如污染水源）。使用现代化学毒剂的历史始自第一次世界大战，战争中交战双方在欧洲共使用了45种化学毒剂，施放总量达125kt，造成100多万人（包括居民）伤亡[1]。第一次世界大战后，虽然由于种种原因没有大规模使用化学战剂，但中小规模的使用则时有发生[2]，例如在1935～1936年意大利侵略埃塞俄比亚的战争中[3]、1937～1945年日本侵华战争中[3]及1981～1988年伊拉克“两伊”战争中[3]，都曾不同规模地使用过化学毒剂。

有很多因素（例如历史背景、国际立法和国际协议等）都影响和制约在战争中使用化学武器，同时化学武器的使用也一直受到世界舆论的谴责，但其发展却从未停止过。1948年，联合国安全理事会常规军备委员会通过决议，将化学武器、核武器与生物武器并列为当代的3种大规模杀伤性武器。1968年以来，国际间一直在讨论“禁止化学武器公约”。中国政府多次声明，反对使用化学武器，反对任何形式的化学武器扩散，主张全面禁止和彻底销毁化学武器[4]。

1993年1月13日，115个国家正式签署了“禁止化学武器公约”，中国国务委员兼外交部长钱其琛代表中国政府正式在公约上签字，并在签约大会后发言，再度阐述中国政府一贯主张全面禁止和彻底销毁一切化学武器及生产设施的立场，中国政府将支持和遵守“公约”的宗旨、目的和原则。“公约”的签订是一件划时代的大事，115个国家将严格遵守公约的精神，不生产和不使用化学武器。美国和俄罗斯将用15年时间销毁库存的化学武器[5]。

2. 化学毒剂

2.1. 概 述[6~8]

化学毒剂可以是气态、液态或固态的有毒化学物质，但大多为液态或固态。在实际使用中，毒剂转变成蒸气状、雾状、烟状、微粉状或液滴状。蒸气、烟、雾使空气染毒；微粉状毒剂在使空气染毒的同时还造成地面和物体染毒；液滴状毒剂主要毒化地面和物体。毒剂的状态是可以改变的，液滴、雾、烟和微粉都可被蒸发成蒸气。毒剂具有多种中毒途径，既可通过呼吸道吸入或皮肤吸收而中毒，也可通过直接接触而强烈刺激眼、鼻、咽喉的粘膜或皮肤，还可通过伤口进入人体或误食而中毒。

化学毒剂依性能的不同可产生各种不同的生理效应，从轻微的失能直至死亡，包括皮肤泡疹、流泪、窒息、血液中毒、神经中毒以及多种心理上和生理上的混乱和失调。在战争中，一般根据不同的军事目的来选用不同类型的毒剂。

化学毒剂有其独特的特点，它们的杀伤作用能持续一定时间，能波及一定的空间范围，因而能杀伤那些不易为其它武器杀伤的对象；化学毒剂是对物质破坏性最小的武器，它们直接作用于人畜，而保留完整的城市和建筑设施。

按照毒害作用，化学毒剂可分为6类：(a) 糜烂性毒剂；(b) 神经性毒剂；(c) 窒息性毒剂；(d) 全身中毒性毒剂；(e) 失能性毒剂；(f) 刺激剂。糜烂性毒剂和神经性毒剂是军用的最重要的致死毒剂。刺激剂在有些国家已不被列为军用毒剂。

对化学毒剂的战术技术要求是：(a)在极低浓度下即能产生明显的毒性；(b)具有合适的产生中毒征兆的时间和染毒的持续时间；(c)能通过多种途径进入人体和具有尽可能多方面的毒害作用；(d)化学安定性良好，能长期贮存；(e)易于以各种弹药系统施放；(f)制造工艺比较简单，原料来源充足。

化学毒剂的大量使用是在第一次世界大战期间。1915年4月22日，德军在比利时伊泊尔地区向英法联军施放了大量氯气。后来，交战双方使用了光气。1917年7月，德军又使用了芥子气[9]。第二次世界大战期间，德国发现了毒性很高的含磷类神经性毒剂，其致死毒性比以前已知的毒剂至少高一个数量级，可在几分钟内使

人致死。由于含磷毒剂的高毒性，军事家们认为有可能将此化学毒剂用飞机或导弹发送至远距离的目标，而使毒剂不只限于局部的战术应用。

70年代以来，西方军队装备的毒剂主要是含磷神经性毒剂和芥子气。为了增强毒剂的毒性及使用性能，有些国家还在研究毒剂的混合使用、胶粘化和微胶囊化等技术，研究高毒性、高活性、多作用毒物的军事应用[6]。

2.2. 糜烂性毒剂

这是一类使细胞组织变性坏死的毒剂，以引起皮肤起泡、糜烂为主要中毒症状，所以也称起泡剂。这类毒剂主要通过人体的暴露部位与毒剂液滴所沾染的物体表面接触，或毒剂透过衣服进入人体而致毒；若毒剂形成了气溶胶，也可能通过呼吸道吸入而中毒。

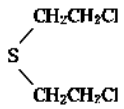
糜烂性毒剂可装填多种炸弹、炮弹、地雷和布洒器。

糜烂性毒剂多为持久型，其中最重要的装备毒剂是芥子气和路易氏气。

2.2.1. 芥子气[10]

自第一次世界大战至今，芥子气一直是西方和前苏联主要的装备化学毒剂，俗称“毒气之王”，这是因为它具有毒性高、中毒途径多、防护复杂、使用方便、消毒不易、性质稳定、急救困难、制造容易、价格低廉等特点。芥子气的最大缺点是存在中毒潜伏期（2～12h），这就大大限制了它的使用时机，也不能将其施于正面进攻之敌。其次，芥子气的凝固点较高，在飞机喷洒槽内的固化也是一个严重的问题。此外，与神经性毒剂相比，芥子气的致死毒性还不够高，所以自从神经性毒剂出现后，芥子气在军用毒剂中的地位已相对有所下降。

芥子气化学名为β，β′-二氯二乙硫醚[505-60-2]，美军代号HD。分子式$C_4H_8Cl_2S$，分子量159.08，结构式为：



（1）制法　芥子气于1886年首次合成，可由二（β-羟乙基）硫醚氯化或由乙烯与二氯化硫（或二氯化二硫）直接加成制得。

$$S(CH_2CH_2OH)_2+2HCl \longrightarrow S(CH_2CH_2Cl)_2+2H_2O$$

$$2CH_2{=}CH_2 + SCl_2 \longrightarrow S(CH_2CH_2Cl)_2$$

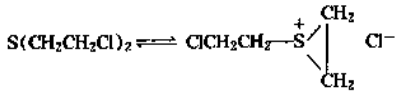
或

$$2CH_2{=}CH_2 + S_2Cl_2 \longrightarrow S(CH_2CH_2Cl)_2+S$$

（2）物理性质[6,8,10]　纯芥子气为无色、无味的油状液体，工业品为黄色至深褐色，且具有较浓的大蒜味或芥末味。纯芥子气的沸点为217℃（分解），熔点为14.45℃。20℃时，纯芥子气的密度为1.274g/ml，饱和蒸气压为8.67Pa，挥发度为0.566mg/L，粘度为4.5×10^{-3}Pa·s，表面张力是42.9×10^{-5}N/m。工业品的熔点为9～10℃或5～8℃（根据生产方法而异）。在芥子气中加入其它化学毒剂（如路易氏气），可降低其凝固点，有利于冬季使用。芥子气难溶于水（20℃时溶解度为0.8g/L），易溶于四氯化碳、乙醚、氯仿、汽油、煤油、乙醇等有机溶剂，在苯、二氯乙烷、丙酮、冰醋酸、二硫化碳、硫醚中则可任意互溶。芥子气还可溶于路易氏气及含磷毒剂。

（3）化学性质　芥子气具有卤代烷及硫醚结构，因此能发生卤代烷的取代反应、硫原子的氧化反应以及碳原子上氢被取代的反应。

在中性水溶液中，芥子气可水解，并通过一环状锍中间体而生成二（β-羟乙基）硫醚（第一步是可逆反应）[11]：



$$\xrightarrow{2H_2O} S(CH_2CH_2OH)_2+2HCl$$

碱可加速芥子气的水解。酸对水解的影响视酸的种类而异。

除了水解外，芥子气还可发生一系列氯被取代的反应：与有机酸盐反应生成酯；与硫代硫酸钠反应生成盐；与硫化钠反应生成1,4-二硫杂环己烷；与二硫化钠反应生成1,2,5-三硫杂环庚烷；与硫醇钠、酚钠或硫酚钠反应生成醚或硫醚等。这些反应都可考虑用于芥子气的分析或消毒。

芥子气中的硫原子可被氧化，根据氧化反应的条件，可生成芥子亚砜［二（β-氯乙基）亚砜］或芥子砜［二（β-氯乙基）砜］。芥子砜也具有糜烂性毒。可用的氧化剂有过氧化氢或重铬酸钾的硫酸溶液。

芥子气很容易与氯、漂白粉、氯化硫、二氯胺等发生氯化反应，产物大多无毒或毒性甚微，故氯化反应可用于芥子气的消毒。

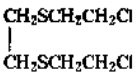
芥子气在常温下可发生极缓慢的分解，生成二硫杂环己烷及二氯乙烷。高于150℃时，芥子气的分解明显加剧，500℃下经2h可分解完全。

（4）生理作用　芥子气首先刺激与其接触的组织表面的细胞，最后使细胞毒化坏死。最初的中毒症状在染毒2～12h后出现。芥子气的浓度愈高，潜伏期愈短。芥子气的局部作用是使眼睛发炎、皮肤红肿，随后可能发生皮肿起泡或溃疡以及鼻、咽喉、支气管和肺组织发炎。由芥子气引起的毒害比烧伤或其它化学药品引起伤害更难治愈，且更易于并发感染。芥子气的解毒甚慢，毒害作用具有积累性。在高浓度下芥子气也是致死毒剂，呼吸道吸入中毒的LCt_{50}（半数致死剂量）为1.5mg·min/L；皮肤吸收中毒的ICt_{50}（半数失能剂量）为2.0mg·min/L；皮肤吸收液滴中毒的LD_{50}约为70mg/kg[6,8]。

2.2.2. 芥子气的同型物[12,13]

第一次世界大战后及第二次世界大战期间，曾研制过很多种芥子气的同型物，它们的结构类似于芥子气，每个分子中也有两个β-氯乙基，它们各自与不同的硫原子相连，而不是象芥子气那样两个β-氯乙基与同一硫原子相连。具有军用价值的芥子气的同型物有倍半芥子气及氧联芥子气。

(1) 倍半芥子气 倍半芥子气的化学名是1,2-二(β-氯乙基硫)乙烷[3563-36-8]，美军以代号Q表示。分子式$C_6H_{12}Cl_2S_2$，分子量219.20，结构式为：



倍半芥子气可由1,2-二溴乙烷与羟乙硫醇钠按下列反应制备：

$$BrCH_2CH_2Br+2NaSCH_2CH_2OH \xrightarrow{-2NaBr}$$

$$HOCH_2CH_2SCH_2CH_2SCH_2CH_2OH \xrightarrow{+2SOCl_2}$$

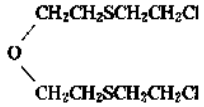
$$ClCH_2CH_2SCH_2CH_2SCH_2CH_2Cl+2SO_2+2HCl$$

纯倍半芥子气系白色结晶，熔点56～57℃，沸点181℃/2kPa。25℃时，饱和蒸气压仅4.66×10^{-3}Pa，挥发度仅4.1×10^{-4}mg/L。倍半芥子气略溶于水(20℃时溶解度为0.8g/L)，易溶于乙醇、苯、四氯化碳、氯仿、丙酮、苯、二噁烷等有机溶剂，也易溶于芥子气。

倍半芥子气的主要化学反应与芥子气相似。

倍半芥子气的糜烂毒性比芥子气大，但挥发度远比芥子气低。作为蒸气状毒剂，倍半芥子气不如芥子气有效。迄今为止，倍半芥子气并未为军队装备使用。

(2) 氧联芥子气 氧联芥子气的化学名是二(β-氯乙基硫乙基)醚[63918-89-8]，美军以代号T表示。分子式$C_8H_{16}OCl_2S_2$，分子量263.25，结构式为：



氧联芥子气可由二(β-氯乙基)醚与羟乙硫醇钠按下列反应制备：

$$O(CH_2CH_2Cl)_2+2NaSCH_2CH_2OH \xrightarrow{-2NaCl}$$

$$O(CH_2CH_2SCH_2CH_2OH)_2 \xrightarrow{2SOCl_2}$$

$$O(CH_2CH_2SCH_2CH_2Cl)_2+2SO_2+2HCl$$

纯氧联芥子气系无色油状液体，20℃时的密度为1.241g/ml，熔点10℃，沸点174℃/266Pa(分解)。25℃时的挥发度为2.8×10^{-3}mg/L，20℃时的粘度为1.86×10^{-2}Pa·s。氧联芥子气不溶于水，微溶于乙醇(25℃时，在95%乙醇中的溶解度为5.4×10^{-4}ml/L)，易溶于苯及丙酮等，也溶于芥子气。

氧联芥子气的主要化学反应与芥子气相似。

氧联芥子气的糜烂毒性比芥子气大，但其蒸气压比芥子气低。它可与芥子气混合使用。

制造芥子气的工艺流程只需略加改变即可用于生产芥子气与氧联芥子气的混合物(美军以代号HT表示)或芥子气与倍半芥子气的混合物(美军以代号HQ表示)。HT与HQ都具有比芥子气高的毒性、较低的凝固点，且贮存期可更长，但它们的挥发度均比纯芥子气低。

2.2.3. 氮芥气[14]

氮芥气于1935年首次合成，它们是至少含有两个β-氯乙基的叔胺$RN(CH_2CH_2Cl)_2$。第二次世界大战期间，合成和试验了一系列的氮芥气，其中最重要的是三(β-氯乙基)胺(HN-3)[555-77-1]、*N*,*N*-二(β-氯乙基)甲胺(HN-2)[51-75-2]及*N*,*N*-二(β-氯乙基)乙胺(HN-1)[13426-57-8]。

纯氮芥气是无色无味油状液体，不纯者有轻微的鱼腥味，放置一定时间后显淡黄色至褐色。氮芥气在水中的溶解度比芥子气低，略溶于乙醇，易溶于苯、氯苯、乙醚、丙酮、二硫化碳、卤代烃和动植物油脂，与芥子气及氯化苦可任意互溶。它们的其它物理-化学常数见表1。

氮芥气不易水解，而且大部分水解产物的毒性与氮芥气相似。氮芥气的氯化反应速度也很低，所以用于芥子气消毒的氯化反应不适于氮芥气。它易与硫酸氢钠等形成溶于水的盐，这类盐的糜烂毒性比游离氮芥气低得多，

表1 3种氮芥气的物理-化学常数

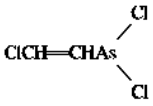
物理-化学常数	HN-3	HN-2	HN-1
CAS登录号	[555-77-1]	[51-75-2]	[13426-57-8]
结构式	$N(CH_2CH_2Cl)_3$	$CH_3N(CH_2CH_2Cl)_2$	$C_2H_5N(CH_2CH_2Cl)_2$
分子量	204.53	156.05	170.08
熔点，℃	−4	−60	−34
沸点，℃/kPa	144/2	87/2.4	85/1.3
密度(25℃)，g/ml	1.235	1.118	1.086

这是通常采用的从染毒表面消除氮芥气的方法。

氮芥气的毒理作用与芥子气类似，但其蒸气压甚低，且毒性也比芥子气小，故蒸气对皮肤几乎无中毒作用。如欲使空气染毒，必须使用气溶胶状态。氮芥气极易聚合，所以制成盐酸盐贮存，使用时再以碱将其游离。氮芥气曾经是西方的一种装备化学毒剂，但由于它与芥子气相比，优点少而缺点多，故已被淘汰。

2.2.4. 路易氏气[15]

α-路易氏气于1918年被发现，它的化学名是β-氯乙烯二氯胂[541-25-3]，美军代号L_0。分子式$C_2H_2AsCl_3$，分子量207.32，结构式为：



符合化学毒剂要求的路易氏气的主要成分是α-路易氏气，允许含少量β-路易氏气［二（β-氯乙烯）氯胂］，不应含γ-路易氏气［三（β-氯乙烯）胂］。

（1）制法[16]　系以乙炔与三氯化砷合成，可采用二氯化汞（或三氯化铝）为催化剂。

$$HC{\equiv}CH + HgCl_2 \longrightarrow ClCH{=}CHHgCl$$

$$\xrightarrow{AsCl_3} ClCH{=}CHAsCl_2 + HgCl_2$$

α-路易氏气

及

$$2HC{\equiv}CH + HgCl_2 \longrightarrow (ClCH{=}CH)_2Hg$$

$$\xrightarrow{AsCl_3} (ClCH{=}CH)_2AsCl + HgCl_2$$

β-路易氏气

产物为α-路易氏气及β-路易氏气，以前者为主，且后者可继续与三氯化砷作用而转变为前者。

$$(ClCH{=}CH)_2AsCl + AsCl_3 \longrightarrow 2ClCH{=}CHAsCl_2$$

（2）物理性质　α-路易氏气有顺式、反式两种异构体。在一般路易氏气中，反式与顺式之比为9∶1。

纯α-路易氏气为无色油状液体，工业品呈棕褐色，具有天竺葵味和强烈的刺激气味。纯品沸点为190℃，凝固点－18℃，工业品凝固点为－10～－15℃。20℃时，路易氏气蒸气压为52.5Pa，挥发度为4.5mg/L，密度为1.888g/ml，粘度为2.2mPa·s，表面张力为42.8×10^{-3} N/m。路易氏气微溶于水，易溶于乙醇、苯、卤代烷、汽油和动植物油脂中，且与多种化学毒剂（如芥子气、含磷毒剂等）互溶。

（3）化学性质　路易氏气中与砷相连的两个氯原子特别活泼，可发生一系列的化学反应。

路易氏气极易水解，在常温下即可进行水解反应。例如在含水约10%的土壤中，一分钟的水解率即可达89%。路易氏气的水解产物是氯乙烯氧胂（ClCH=CHAsO），它微溶于水，仍具有毒性。碱可加速路易氏气的水解，并促使水解完全。水解使路易氏气不宜作为单独使用的军用毒剂。

路易氏气与强碱反应放出乙炔；与硫化氢反应生成具强刺激作用的氯乙烯硫胂（ClCH=CHAsS）；与醇或硫醇生成酯［$ClCH{=}CHAs(OR)_2$ 或 $ClCH{=}CHAs(SR)_2$］，这类酯化反应可破坏人体内某些巯基酶的代谢功能，但也使不少二巯基化合物成为路易氏气的特效解毒药。此外，路易氏气中与砷相连的两个氯原子还能为碘、氟和氰所取代，分别生成$ClCH{=}CHAsI_2$、$ClCH{=}CHAsF_2$及$ClCH{=}CHAs(CN)_2$。路易氏气也可被氧化成氯乙烯胂酸［$ClCH{=}CHAsO(OH)_2$］，此化合物无毒，所以普通的氧化剂水溶液可作为路易氏气的消毒剂。路易氏气与氯在水溶液中反应时，被氧化为五价砷化合物$ClCH{=}CHAsCl_4$，后者又继续水解为无毒的氯乙烯胂酸，所以氯化反应可用于路易氏气的消毒。

（4）生理作用　路易氏气的毒害作用与芥子气类似，但它引起的中毒病程快，没有或只有很短的潜伏期。皮肤对路易氏气的吸收比芥子气强。路易氏气对皮肤具有强烈的局部刺激作用，水肿也较严重，不易扩散，但其感染机会较少，愈合时间较短，染毒部位无色素沉着。总的说来，路易氏气的毒性与芥子气相近。呼吸道吸入中毒的LCt_{50}为1.2～1.5mg·min/L；皮肤吸收中毒的ICt_{50}大于1.5mg·min/L[5]。

路易氏气曾经是为克服芥子气的缺点而选用的一个糜烂性毒剂，但在实际使用时与芥子气相比，它的优点少而缺点多。虽然它仍作为一种军用毒剂，但主要的是与芥子气混合使用以降低芥子气的凝固点。

2.2.5. 其它糜烂性毒剂

曾经作为军用毒剂使用过或者有一定军用价值的糜烂性毒剂还有：

（1）三价砷的有机衍生物，如甲二氯胂（CH_3AsCl_2）、乙二氯胂（$C_2H_5AsCl_2$）、苯二氯胂（$C_6H_5AsCl_2$）及乙二溴胂（$C_2H_5AsBr_2$），它们的性质均与路易氏气类似；

（2）卤代肟，如一氯甲醛肟（ClHC=NOH）、二氯甲醛肟（$Cl_2C{=}NOH$）、三氯甲基氯甲醛肟（$Cl_3CClC{=}NOH$），其中二氯甲醛肟曾经被德国列为装备毒剂；

（3）硫酸二甲酯［$(CH_3O)_2SO_2$］和二（氯甲基）醚［$O(CH_2Cl)_2$］，两者都曾在第一次世界大战中被使用过。

2.3. 神经性毒剂

这是一类破坏神经系统正常传导功能的毒剂。现在装备的神经性毒剂都是含磷化合物，它们能抑制胆碱酯酶，使神经功能受损而导致死亡。

神经性毒剂毒性高，作用迅速，性质稳定，使用性能良好，原料充足，生产工艺成熟，成本适中，且包括

有暂时性、中等挥发度及持久性3种不同战术用途的类型，因而是目前综合性能最佳的一类军用毒剂。如果将第二次世界大战前以光气、芥子气为主的各类毒剂称为第一代毒剂，则含磷神经性毒剂可称为第二代毒剂。

神经性毒剂的缺点是大多易于防护和消毒，有特效急救药，生产和贮存还存在一定困难。

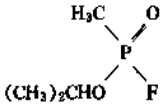
神经性毒剂属于速杀性致死毒剂，适于在进攻战斗中对敌实施突然袭击，造成敌军大量伤亡，但也能用于防御战斗中阻碍敌人的进攻。

神经性毒剂可由呼吸道吸入而中毒，或引起缩瞳而失能；也可通过皮肤渗透而中毒，它接触皮肤时无刺激感。这类毒剂可装填在各种弹中（如炮弹、迫击炮弹、火箭弹、航弹），也可用在布洒器中。

目前西方和前苏联最重要的装备神经性毒剂是G类和维（V）类，属于前者的有沙林（美军代号为GB）、梭曼（美军代号为GD）及塔崩（美军代号为GA），属于后者的有维埃克斯（美军代号VX的音译）。

2.3.1. 沙 林[17]

沙林（sarin）的化学名是甲氟膦酸异丙酯［107-44-8］，分子式$C_4H_{10}O_2FP$，分子量140.09，结构式为：



沙林由德国在1939年首先制得，是一种高挥发度的神经性毒剂。第二次世界大战后，美、前苏联等国相继生产沙林，并用其装备部队，是当前主要军用致死毒剂之一。

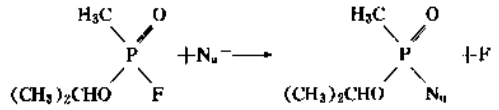
（1）制法[18] 先将二氯甲膦酰（俗称“二氯”）用KHF_2氟化为二氟甲膦酰（俗称“二氟”），再将等摩尔的“二氯”与“二氟”混合物与异丙醇反应即可制得沙林。

$$CH_3P(O)Cl_2+KHF_2\longrightarrow CH_3P(O)F_2+HCl+KCl$$

$$CH_3P(O)Cl_2+CH_3P(O)F_2+2(CH_3)_2CHOH\longrightarrow 2CH_3P(O)(F)OCH(CH_3)_2+2HCl$$

（2）物理性质[6,8,19,20] 沙林在常温下是无色液体，具微弱的苹果香味，贮存过久发黄甚至有沉淀析出。纯沙林的沸点为158℃，凝固点－56℃。20℃时，蒸气压为233Pa，挥发度13.2mg/L，液体密度1.098g/ml，蒸气相对密度4.83，粘度1.55mPa·s，表面张力26.7×10^{-3}N/m。沙林与水及多种有机溶剂（醇、醚、酮、酯、卤代烃、苯、甲苯等）均能互溶。

（3）化学性质[17,21] 沙林的化学反应主要是亲核取代反应。



沙林可水解，一次水解是氟原子为羟基所取代，所得产物的毒性比沙林低得多。在室温的中性水中，沙林水解甚慢（25℃半衰期为36h），但高温时水解加速，故蒸煮可用于沙林的消毒。酸、碱、次氯酸盐、某些无机负离子和金属正离子均可催化沙林的水解。苛性碱水溶液是沙林的适宜用消毒剂。在碱性溶液中，沙林可与苯酚反应，酚的苯氧基取代沙林中的氟原子而生成酯。在室温水溶液中，此反应不是很快，但足以用于消毒。在含水醇中，此反应加速，消毒效果更佳。只有在能吸收氟化氢的物质［如KCN、KF、NaF及$(C_2H_5)_3N$］存在下沙林与醇的反应才能进行，但沙林与醇钠的反应比与酚钠更快。沙林还能与羟胺、肟及羟肟酸发生亲核取代反应，其与肟的反应可用于检测沙林。沙林与金属盐、氯化氢或氟化氢可形成络合物，这类络合物只有在较低温度时才是稳定的，温度稍高时即分解。在合成沙林过程中，有氯化氢及氟化氢生成，所以也伴随着沙林络合物的形成及分解。

沙林的热安定性较好，在150℃下加热150min有5%的沙林分解；180～190℃时，经30～40min可全部分解。热分解具有自动加速作用（酸能催化热分解），分解产物有丙烯、二氟甲膦酰［$CH_3P(O)F_2$］、甲氟膦酸［$CH_3P(O)(F)(OH)$］及甲膦酸二异丙酯［$CH_3P(O)(OCH(CH_3)_2)_2$］等。

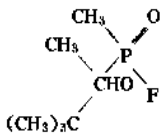
（4）生理作用 沙林的主要中毒途径是从呼吸道吸入。初期中毒症状是胸闷、缩瞳、视觉模糊、鼻充血、流涕和气喘。症状加重时呼吸困难，还伴随有恶心、呕吐、腹泻、肌颤等，最后发展至窒息、紫绀直至昏迷和呼吸停止。

沙林的挥发度极高，是一种暂时性毒剂，故主要用于气雾弹，使空气染毒。胶粘化后的沙林也可用于液滴弹，增加持久度，使能通过皮肤渗透而染毒。

沙林蒸气或气溶胶通过呼吸道吸入时，轻微中毒剂量是1×10^{-3}mg·min/L，ICt_{50}是$(3.5\sim7.5)\times10^{-2}$mg·min/L；$LCt_{50}$是$(7\sim10)\times10^{-2}$mg·min/L[6,8]。

2.3.2. 梭 曼[22]

梭曼（soman）的化学名是甲氟膦酸-1，2，2-三甲基丙基酯或甲氟膦酸频哪基酯［96-64-0］，分子式$C_7H_{16}O_2FP$，分子量182.17，结构式为：



梭曼由德国于1944年首先制得，其毒性远比沙林大，但挥发度比沙林低，是一种典型的中等挥发度的毒剂。第二次世界大战后，前苏联对梭曼一直很重视。70年代后，英、美等国对梭曼也表现了相当的兴趣。

(1) 制法　梭曼的合成路线与沙林相同，只是以频哪基醇代替异丙醇。

$$2(CH_3)_3CCH(CH_3)OH + CH_3P(O)Cl_2 + CH_3P(O)F_2 \longrightarrow 2CH_3P(O)(F)OCH(CH_3)C(CH_3)_3 + 2HCl$$

(2) 物理性质　纯梭曼为无色液体，具微弱水果香味。工业品呈黄色，具樟脑味。纯梭曼的沸点为198℃(分解)，凝固点－42℃。20℃时，蒸气压为35.3Pa，挥发度为2.647mg/L，密度为1.0443g/ml，粘度为3.35mPa·s，表面张力为26.5×10^{-3}N/m。梭曼略溶于水(0℃时的溶解度为1%)，能溶于多种有机溶剂及动植物油脂。

(3) 化学性质　梭曼的很多化学性质与沙林类似，其主要的化学反应也是亲核取代反应。

梭曼的水解比沙林慢，酸、碱及次氯酸盐均能加速其水解，以碱为甚。在50%的氢氧化钠溶液中，梭曼可于5min内水解完全。

与沙林相似，梭曼与过氧化氢反应生成过氧膦酸；与羟胺反应生成膦酰羟胺(含P—O—NH_2)，并继续分解为氮和氨，与肟反应生成氰化物；与醇反应生成酯等。

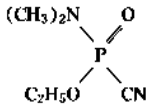
梭曼的热安定性逊于沙林，它的热分解自动加速作用比沙林强，同温度下的热分解速度比沙林高，但其热分解机理和产物与沙林相仿。为提高梭曼的热安定性而利于贮存，可加入三乙胺或二异丙基碳化二亚胺[$(i\text{-}C_3H_7N)_2C$]等稳定剂。

(4) 生理作用　梭曼的生理作用与沙林相近。与沙林相比，胆碱酯酶受梭曼抑制后，老化较快而重活化较慢；中毒酶的老化速度比重活化速度高，因而急救困难，至今尚无特效解毒药。其次，梭曼的毒性大，呼吸道吸入毒性和皮肤吸入毒性都比沙林高，且中毒快，穿透能力强，无潜伏期。此外，梭曼既有足够的挥发度使空气染毒，又有一定的持久度使地面、武器及服装染毒(易于为服装吸附)，是中等挥发度的毒剂(既能用于气雾弹，又能用于液滴弹)。梭曼的医学防治问题至今尚未彻底解决。

梭曼的蒸气和气溶胶通过呼吸道吸入时，轻微中毒剂量是$(1\sim2)\times10^{-4}$mg·min/L，ICt_{50}是$(2.5\sim3.5)\times10^{-2}$mg·min/L，$LCt_{50}$是$(5\sim7)\times10^{-2}$mg·min/L。液滴通过皮肤吸收而中毒时，$LD_{50}$是1.4mg/kg[6,8]。

2.3.3. 塔　崩[23]

塔崩(tabun)的化学名是二甲胺基氰磷酸乙酯[77-81-6]，分子式$C_5H_{11}O_2N_2P$，分子量162.13，结构式为：



塔崩由德国于1936年首先制得，并很快被装备为军用毒剂。塔崩也曾为前苏联所生产和被列为苏军的装备毒剂。后来发现，沙林在很多方面优于塔崩(例如，就吸入毒性而言，塔崩只有沙林的1/8)，塔崩的作用已逐渐下降。

(1) 制法　先由三氯氧磷与二甲胺反应制得二甲胺基二氯磷酰，后者再与氰化钾及乙醇反应生成塔崩。

$$POCl_3 + 2(CH_3)_2NH \longrightarrow [(CH_3)_2N]P(O)Cl_2 + (CH_3)_2NH\cdot HCl$$

或

$$POCl_3 + (CH_3)_2NH\cdot HCl \longrightarrow [(CH_3)_2N]P(O)Cl_2 + 2HCl$$

$$[(CH_3)_2N]P(O)Cl_2 + C_2H_5OH + 2KCN \longrightarrow [(CH_3)_2N]P(O)(CN)OC_2H_5 + 2KCl + HCN$$

(2) 物理性质　纯塔崩为具水果香味的无色、易流动液体，工业品呈黄棕色。纯塔崩的沸点约为220℃(分解)，凝固点－50℃。20℃时，塔崩的密度为1.083g/ml，蒸气压为7.6Pa，挥发度为0.5mg/L，粘度为3mPa·s，表面张力为32.5×10^{-3}N/m。

塔崩溶于水，能与水有限地互溶，且能与丙酮、氯仿、乙醇、乙醚、苯、甲苯、氯苯等有机溶剂以及芥子气、路易氏气、含磷毒剂等军用毒剂以任意比例互溶。

(3) 化学性质　塔崩与沙林及梭曼不同，它分子中没有较稳定的磷-烷基键，3个与磷相连的单键均可通过取代反应而断裂。

塔崩在水溶液中能水解，生成无毒的二甲胺基酸性磷酸酯{$[(CH_3)_2N]P(O)(OH)OC_2H_5$}。在高温下，塔崩中的酯基与酰胺基也能水解，最后生成二甲胺、乙醇与磷酸。酸、碱均能使水解加速；但在醇/水溶液中，塔崩水解减慢。塔崩与过氧化氢、次氯酸盐、羟胺、肟等作用时，发生的反应和沙林、梭曼与这类试剂的反应相同。同时，塔崩也能与醇、醇化物及酚化物反应生成相应的酯。此外，强氧化剂(如高锰酸钾、重铬酸钾等)可将塔崩氧化为CN^-、PO_4^{3-}等。

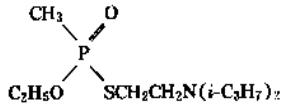
塔崩在150℃下明显分解，200～210℃时分解加剧。在塔崩中加入少量有机溶剂(如氯苯)可提高其安定性。

(4) 生理作用　塔崩的呼吸道吸入毒性远低于沙林及梭曼，其ICt_{50}为0.3mg·min/L，LCt_{50}为0.4mg·min/L。它的皮肤吸收液滴毒性与沙林相近，但远低于梭曼，LD_{50}为14～21mg/kg[6,8]。

2.3.4. 维(V)类毒剂[24]

已装备的维类毒剂是维埃克斯(VX)，它的化学名是

S-*β*-二异丙胺基乙基硫赶甲膦酸乙酯 [50782-69-9]，分子式 $C_{11}H_{26}O_2NPS$，分子量 267.37，结构式为：



VX 于 1958 年被美国正式选定为制式装备毒剂，1959 年开始建厂，1961 年正式投产。

(1) 制法 V 类毒剂可用酯化法、取代法或异构化法制得。酯化法系从二氯甲膦酰出发，按下述反应通过两步酯化完成。

$$CH_3P(O)Cl_2+ROH \xrightarrow{HCl} CH_3P(O)(Cl)OR \xrightarrow[N(C_2H_5)_3]{HSCH_2CH_2NR'_2}$$

$$CH_3P(O)(SCH_2CH_2NR'_2)OR+N(C_2H_5)_3\cdot HCl$$

R 为 $-C_2H_5$ 及 R′为 i-C_3H_7- 时即得 VX。

取代法系先令硫代二氯甲膦酰 [$CH_3P(S)Cl_2$] 与醇 ROH 酯化并与氢氧化钠作用生成硫代膦酸钠盐，然后再与二烷胺基氯乙烷 ($ClCH_2CH_2NR'_2$) 反应生成 V 类毒剂 (伴有由硫逐到硫赶的异构化)。

异构化法系将硫代二氯甲膦酰 (或二氯甲膦 CH_3PCl_2) 先用醇 ROH 酯化生成 $CH_3P(S)(Cl)OR$，再与二烷胺基乙醇钠 $NaOCH_2CH_2NR'_2$ 反应制得 $CH_3P(S)(OCH_2CH_2NR'_2)OR$，最后异构化为 V 类毒剂。

在 V 类毒剂生产中，酯化法和取代法用得较多。取代法的产品纯度高，操作简便，原料易得，但步骤较多。异构化法的得率不如前两法高，但此法可用于二元武器。

(2) 物理性质[25] V 类毒剂为无色、无味的油状液体，工业品呈微黄色，并具硫醇气味。纯 VX 的沸点为 298℃ (分解)，凝固点为 −39℃。在 20℃下，VX 密度为 1.0148g/ml，蒸气压为 9.01×10^{-2}Pa，挥发度为 9.92×10^{-3}mg/L，粘度为 12.5mPa·s，表面张力为 30.9×10^{-3} N/m。VX 在水中溶解度不大 (30℃时为 3.11g/100ml)，但足以使饮水染毒。20℃时 VX 在苯/水中的分配系数为 58.51。

(3) 化学性质[26,27] VX 可水解，但其速度比 G 类毒剂慢得多。它在 25℃下自然水解时，如起始浓度为 4.41×10^{-3}mol/L，则经 4h 后水解率为 15.3%。介质 pH <6 时，水解很慢，随 pH 值增高，水解速度增大。VX 的水解产物无毒，所以可将染毒物品在加有少量碳酸钠的水中煮沸 2h 以消毒，但酸性水解达不到此目的。

V 类毒剂可与酸 (如甲苯磺酸、草酸) 成盐，此反应可用于提纯和分析。

VX 可与亲核试剂反应，但反应速度比 G 类毒剂低得多。以 Ag^+ 为催化剂，VX 可与氟化钠及硝酸银反应而转变为 G 类毒剂。

V 类毒剂可被氯化和氧化，反应的最后产物无毒，所以军队平时装备的氧化消毒剂和氯化消毒剂都可用来消毒 V 类毒剂。

V 类毒剂的热安定性较沙林、梭曼好，在 200℃左右时才显著分解。

(4) 生理作用 中毒症状与 G 类毒剂相似，但 V 类毒剂对酶的抑制能力强，而且它不易挥发，脂溶性好，容易渗透皮肤，是一种持久性毒剂。VX 的吸入毒性高于沙林而与梭曼相近，皮肤吸收液滴中毒毒性则远远高于沙林及梭曼，而成为当前毒性最大的皮肤中毒毒剂。呼吸道吸入中毒时，VX 的 ICt_{50} 为 3×10^{-2}mg·min/L，LCt_{50} 为 1×10^{-2}mg·min/L；皮肤吸收液滴中毒时，VX 的 LD_{50} 是 0.09mg/kg (塔崩、沙林和梭曼分别为 14～21mg/kg、24mg/kg 及 1.4mg/kg)[6,8]。

VX 主要用于液滴染毒，但也能用于气雾染毒。

2.4. 窒息性毒剂

这是一类刺激呼吸道和肺部，导致呼吸功能破坏的毒剂，又称肺刺激剂或肺损伤剂，是现代化学战争史上最早大规模使用并收到重要战斗效果的致死毒剂，也是一种典型的暂时性毒剂。

曾经大量装备使用的窒息性毒剂是光气。在第一次世界大战中，死于化学毒剂的人员中有 80%是由于光气中毒所致。

2.4.1. 光 气[28,29]

光气的化学名是二氯碳酰[75-44-5]，分子式 $COCl_2$，分子量 98.92，美军代号为 CG。

(1) 制法 光气于 1812 年由英国首先制得，当时系以一氧化碳与氯气在强光照射下合成的。现在工业上是以活性炭为催化剂，由一氧化碳与氯气在 90～100℃下反应制造光气：

$$CO+Cl_2 \xrightarrow[\triangle]{\text{活性炭}} COCl_2$$

(2) 物理性质 纯光气是无色、有烂干草或烂苹果味的气体，液化的工业品呈浅黄或橙黄色。光气沸点为 7.6℃，凝固点为 −128℃，20℃下的饱和蒸气压达 162kPa，挥发度达 6552mg/L，蒸气的相对密度为 3.48。液态光气的密度为 1.388g/ml (20℃)。光气稍溶于水 (在冷水中可溶解 0.9%)，易溶于甲苯、二甲苯、氯苯、卤代烷、煤油等有机溶剂，也溶于芥子气，且易被多孔物质吸附。

(3) 化学性质 光气易水解，水解速度高于乙酰氯，溶于水中的光气几乎立即分解放出二氧化碳及氯化氢。碱能加速光气的水解。即使在低温下，光气也可与伯醇及仲醇很快生成氯甲酸酯，氯甲酸甲酯及乙酯都是第一次世界大战时使用过的催泪剂。光气还能与一系列有机化合物反应，制得很多在医药、农药、染料、塑料及有机合成诸方面极有价值的中间体产品。

光气在丙酮溶液中与碘化钠作用析出碘，此反应用于光气的定量分析。

(4) 生理作用 光气中毒的潜伏期2～8h甚至24h以上。它的早期中毒症状是咳嗽、呼吸加快、胸闷、头晕、咽干和恶心等，随后的症状主要是肺水肿、呼吸困难和皮肤青紫，最后发生循环衰竭、皮肤苍白和血压下降，甚至意志消失。严重者常在1～3d内死亡。

光气只通过呼吸道吸入中毒，ICt_{50}为1.6mg·min/L，LCt_{50}为3.2mg·min/L[6]。

自含磷毒剂出现后，西方已不再将光气作为装备毒剂使用，但由于它是民用工业大量生产的化工产品，所以仍有可能作为次要毒剂或备用毒剂。

2.4.2. 其它窒息性毒剂

其它重要的窒息性毒剂还有双光气[氯甲酸三氯甲酯$CO(Cl)OCCl_3$，美军代号DP]及氯化苦(硝基三氯甲烷CCl_3NO_2，美军代号PS)。

2.5. 全身中毒性毒剂

这是一类使全身细胞用氧功能受损的毒剂，它能抑制细胞色素氧化酶，阻断细胞的氧化，破坏组织的代谢，从而引起全身中毒症状。美国曾经装备的全身中毒性毒剂是氢氰酸和氯化氰，两者都是典型的暂时性毒剂。

2.5.1. 氢氰酸[30]

氢氰酸也叫氰化氢[74-90-8]，分子式HCN，分子量27.03，美军代号是AC。

氢氰酸于1782年为瑞典发现，曾在第一次世界大战中作为毒剂使用。第二次世界大战期间，美、苏、法、日都生产过氢氰酸，并用于装弹。

(1) 物理性质 氢氰酸是无色、有苦杏仁味的水样液体，沸点25.7℃，凝固点－13.3℃。20℃时，饱和蒸气压达81.7kPa，挥发度达904mg/L。氢氰酸蒸气的相对密度为0.93，密度为1.16×10^{-3}g/ml(30℃)，液态氢氰酸的密度是0.6884g/ml(20℃)。氢氰酸能与水以任何比例混合，在水中的溶解度随温度的升高而降低，因此煮沸可除去水中的HCN。氢氰酸还能与许多有机溶剂(醇、卤代脂肪烃、芳烃、醚、酯)混溶。一些多孔物质(如活性炭、硅胶)对HCN的吸附能力较低，而某些金属氧化物(如MgO、Al_2O_3、CuO及Cu_2O)能借助络合作用吸附HCN，故现在的滤毒罐中装填的活性炭上添加有这类金属氧化物。

(2) 化学性质 氢氰酸能进行聚合、络合、加成、取代、卤化、氧化等一系列反应，用以制备很多有用的化合物。

氢氰酸可水解为甲酰胺，但水解速度很低，强酸能催化其水解。在pH值10左右的水溶液中，氢氰酸水解，同时发生聚合；在酸性水溶液中，氢氰酸只水解而不聚合。

饱和的CuCl溶液能有效地吸收HCN气体并形成络合物。

在碱(氢氧化钠、吡啶)存在下，氢氰酸可与硫、硫代硫酸钠、连四硫酸钠等作用形成无毒的硫氰酸盐，因此它们可作为氢氰酸的解毒剂。人体内的含巯基的氨基酸也能将氢氰酸硫化为硫氰酸盐而解毒，所以人对氢氰酸具有一定程度的自动解毒能力。

(3) 生理作用 氢氰酸主要通过呼吸道吸入中毒，经皮肤吸收引起中毒的可能性极小。氢氰酸的毒性约为沙林的1/7～1/10，如暴露时间为10min，其LCt_{50}为2.0mg·min/L。浓度低于10mg/m³时，一般不致中毒[6]。氢氰酸严重中毒后立即出现症状，并按刺激期、呼吸困难期、痉挛期及麻痹期迅速发展，一般经十几分钟或稍长一点时间即因呼吸中枢麻痹而死亡。如吸入大剂量氢氰酸，中毒者可立即失去知觉。

2.5.2. 氯化氰[31]

氯化氰[506-77-4]的分子式ClCN，分子量61.47，美军代号为CK。

第一次世界大战中，法军首先使用氯化氰。后来，美军装备氯化氰作为易于穿透面具滤毒罐的毒剂。

(1) 物理性质 氯化氰是无色、有强刺激气味的液体(室温下为气体，但一般以液态贮存)，工业品为无色或淡黄色。氯化氰沸点12.8℃，凝固点－6.9℃。20℃时的液体密度为1.222g/ml，饱和蒸气压为134kPa，挥发度为3362mg/L，蒸气的相对密度为2.12。氯化氰可溶于水(20℃时，其溶解度为6.8g/100g)，易溶于醇、醚、汽油等有机溶剂，还与氢氰酸及芥子气互溶。

(2) 化学性质 氯化氰能水解，水解速度大于氢氰酸。介质碱性愈强，氯化氰水解愈快。活性炭对氯化氰的吸附能力很差。它不能与活性炭上浸渍的氧化锌、氧化铜等络合，但它能被活性炭上由氧化银、氧化铜、氧化铬组成的添加剂催化水解(水来自空气中的水分)，水解产物无毒，这一方法被广泛用于氯化氰的防护。氯化氰还能进行加成、聚合、氧化等反应。

(3) 生理作用 氯化氰的主要毒性、中毒途径及主要中毒症状均与氢氰酸相同。由于分子中含有氯，所以它还具有很强的窒息与刺激作用，引起肺水肿和大量流泪。氯化氰的呼吸道吸入毒性比氢氰酸低，最低刺激浓度为1mg/m³，ICt_{50}为7mg·min/L，LCt_{50}为11mg·min/L[6]。

2.6. 失能性毒剂——毕兹

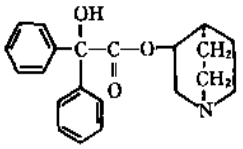
失能性毒剂也称失能剂，是能使人员暂时丧失战斗力的一类毒剂，也是近20年来发展起来的一类新型军用毒剂。失能性毒剂可分为精神失能剂与躯体失能剂两种。

在对无防护敌人或特定的重要目标实施突然袭击，或当交战双方部队（也可能包括居民）混杂时可使用失能性毒剂。这类毒剂应该是失能剂量很低，致死剂量很高，作用时间长，不会引起实质性的损伤和后遗症，且中毒症状可自行消失。

失能性毒剂的成本高，使用技术复杂，目前已有的失能剂的使用效果还远未达到上述要求。

失能性毒剂种类很多，且不断有新品种可供筛选，其中二苯羟乙酸酯类及吲哚衍生物类等化合物在近30年中受到特别注意。60年代，美军正式装备了精神失能剂毕兹，但后来发现它的使用效果难以预测，不是理想的军用毒剂，因此已停止装备。

毕兹[32,33]（美军代号BZ） 化学名为二苯羟乙酸-3-喹啶环酯［6581-06-2］，分子式 $C_{21}H_{23}O_3N$，分子量337.42，结构式为：



BZ可由二苯羟乙酸甲酯［$(C_6H_5)_2C(OH)CO_2CH_3$］与3-羟基喹啶（$C_7H_{13}ON$）进行酯交换反应制得。

纯BZ为无色无臭固体，含有杂质时呈淡黄色。纯品熔点167.5℃，沸点412℃，密度1.33g/cm³。70℃时，蒸气压仅 3.99×10^{-3}Pa，挥发度仅 5×10^{-4}mg/L。BZ能溶于苯与氯仿。常温下很难水解，碱使水解加速，但与酸生成能溶于水的盐，可使水长期染毒。BZ的热安定性良好，可用于装弹。

BZ系以气溶胶或微粉态使用，它易透过血脑屏障进入脑部，导致大脑皮层及皮层下中枢的功能受损。中毒症状是注意力和记忆力减退，思维和反应迟钝，定向障碍，行动不稳，语言不清，并伴随有谵妄综合症。此外，还可能引起口干、瞳孔放大、心跳加快、体温与血压增高等症状。BZ中毒的潜伏期为0.5～1h，12h后症状逐渐减轻，2～4d后恢复正常。BZ的 ICt_{50}为0.11mg·min/L，LCt_{50}为200mg·min/L[6]。

其它有可能作为精神失能性毒剂的有苯己啶及麦角酰二乙胺等。

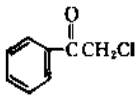
2.7. 刺激剂

这是刺激眼睛、鼻咽粘膜或皮肤，引起眼睛剧痛和流泪、皮肤剧痛和不断咳嗽及喷嚏的一类物质。主要作用是刺激眼睛的称催泪剂；主要作用是刺激鼻咽的称喷嚏剂；对眼、鼻、喉均有明显作用的称复合刺激剂。在某些国家刺激剂也称“抗暴剂”、“控暴剂”或“防暴剂”。

刺激剂多以气溶胶和微粒状施放，它的失能毒性很大，而致死毒性很小，作用迅速，症状一般可自行消失，无需治疗，也不需消毒，防护也较易。它们适用于多种弹药器材，常用于对敌进行扰乱性（疲惫性）袭击。历史上在战争中使用刺激剂的机会比其它毒剂更多。刺激剂种类很多，西方装备的主要刺激剂有苯氯乙酮、西埃斯、西阿尔及亚当氏气。

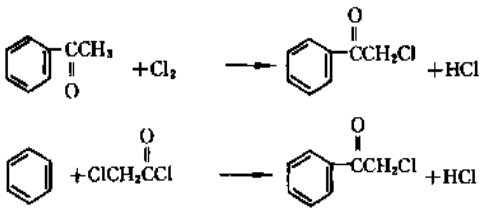
2.7.1. 苯氯乙酮[34]

苯氯乙酮的化学名为α-氯代苯乙酮［532-27-4］，美军代号CN。分子式 C_8H_7OCl，分子量154.60，结构式为：



苯氯乙酮是第一次世界大战末期出现的催泪剂，第二次世界大战期间各国生产较多，战后仍然是西方各国的制式装备刺激剂，现在苯氯乙酮在不少国家已为西埃斯所取代。

（1）制法[35] 苯氯乙酮可由苯乙酮氯化或由苯与氯代乙酰氯反应制得。



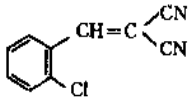
（2）物理性质 苯氯乙酮是无色、有荷花香味的固体，工业品呈黄色、棕色或绿色，毒烟为灰白色。纯品熔点54℃，沸点248℃。20℃时，蒸气压1.73Pa，挥发度0.11mg/L，固体密度1.321g/ml，蒸气的相对密度为5.33。苯氯乙酮难溶于水（室温时溶解度为0.1%），溶于氯代烷、二硫化碳、醇、醚、酮和苯等有机溶剂，还能溶于光气、芥子气、氯化氰和氯化苦等毒剂形成混合毒剂。

（3）化学性质 苯氯乙酮在水中很难水解，在醇中水解较快。在醇中，苯氯乙酮与硫化钠或硫氢化钠迅速反应生成无毒产物，这可用于苯氯乙酮的消毒。苯氯乙酮与硫代硫酸钠的反应产物也无刺激性。苯氯乙酮进一步氯化可生成3,4-二氯苯氯乙酮、苯二氯乙酮及苯三氯乙酮，它们均有很强烈的糜烂毒性。

（4）生理作用 苯氯乙酮的蒸气或烟一旦接触眼睛，很快出现强烈的刺激感，引起眼睛痉挛，大量流泪，怕光，结膜发炎。如接触时间短，症状可在几分钟内自行消失；如中毒较严重，某些症状可持续2～5d。吸入高浓度的苯氯乙酮时，也可刺激呼吸道及引起水肿。苯氯乙酮的最低刺激浓度是 3×10^{-4}mg/L，骚扰浓度为 5×10^{-3}mg/L，ICt_{50}为 8×10^{-2}mg·min/L，LCt_{50}为8.5～11mg·min/L[36]。

2.7.2. 西埃斯[37]

西埃斯（美军代号CS）的化学名是邻氯苯亚甲基丙二腈[2698-41-1]，分子式$C_{10}H_5N_2Cl$，分子量188.62，结构式为：



CS于1928年被发现，它是一种复合刺激剂，1959年为美军装备。CS有普通CS、CS_1及$CS_2$3种制剂。CS_1加有5%的硅胶（作为抗凝聚剂），毒性可持续5d；CS_2是用硅酮包覆的CS微胶囊，毒性可持续14～35d。

CS可由邻氯苯甲醛与丙二腈制得。纯品为白色片状结晶，具胡椒味，不纯者显微黄或黄色。CS熔点93～95℃，沸点310～315℃，60℃时的饱和蒸气压为（6.67～9.33）×10^{-4}Pa，20℃时的挥发度为3.5×10^{-4}mg/L[38]。CS微溶于水和乙醇，易溶于苯、丙酮和氯仿。

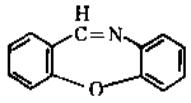
CS不易水解，碱能加速水解，酸能延缓水解。布洒于地面的CS粉尘可用强碱的水溶液消毒，但不易彻底。

CS可被氧化，其产物无毒，故高锰酸钾、次氯酸钙等可用于CS的消毒。

CS的刺激作用比苯氯乙酮强，且同时具有催泪性、喷嚏性及对皮肤的刺激性。其生理作用与苯氯乙酮相仿，症状很快产生，也很快消失。CS的最低刺激浓度是5×10^{-5}mg/L，2min不耐浓度是1×10^{-3}mg/L；ICt_{50}为（1～2）×10^{-2}mg·min/L，LCt_{50}是61mg·min/L[38]。

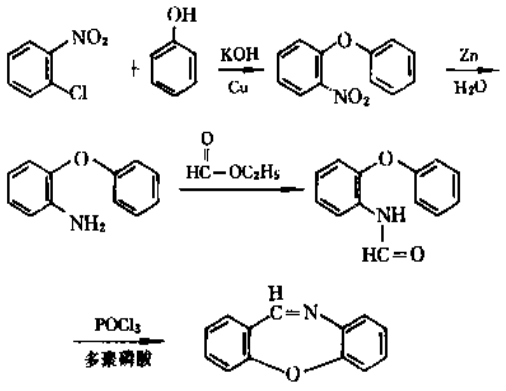
2.7.3. 西阿尔[39,40]

西阿尔（美军代号CR）的化学名是二苯并[*b*, *f*][1, 4]氧杂DY庚因[257-07-8]，分子式$C_{13}H_9ON$，分子量195.22，结构式为：



CR于1962年合成，1973年英、美正式将其装备部队。

CR可从邻氯硝基苯与苯酚出发经4步合成。

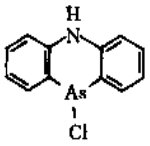


纯CR为淡黄色无味固体，熔点72℃，难溶于水，易溶于1,2-丙二醇及乙醚等有机溶剂。CR的化学性质极为稳定，很难水解，且热安定性良好。它与乙醇钠反应的生成物无毒。

CR的刺激作用和症状与CS相似，可同时使眼睛、呼吸道及皮肤染毒。其最低刺激浓度是5×10^{-6}mg/L，ICt_{50}为5×10^{-3}mg·min/L。

2.7.4. 亚当氏气[41]

亚当氏气化学名是10-氯-9,10-二氢氮胂蒽或氯化二苯胺胂[578-94-9]，美军代号DM。分子式$C_{12}H_9NAsCl$，分子量277.58，结构式为：



亚当氏气是典型的鼻咽刺激剂，即喷嚏剂。由于其刺激作用强，性质稳定，制造容易，至今仍为某些国家所装备。

亚当氏气可由二苯胺盐酸盐与三氧化二砷共热或二苯胺与三氯化砷共热制得。

纯亚当氏气为金黄色无臭结晶，工业品呈浅绿色，其毒烟为浅黄色。亚当氏气有3种晶体，通常产品为斜方晶体，熔点195℃，沸点410℃。单斜晶体熔点186℃，三斜晶体熔点183℃。20℃时，亚当氏气的蒸气压为2.67×10^{-11}Pa，挥发度为3.12×10^{-12}mg/L，固体密度为1.648g/ml。蒸气相对密度为9.58。亚当氏气不溶于水，也不溶于冷的有机溶剂，可溶于热的苯、甲苯、二甲苯、氯苯、冰醋酸和甲酸等，所以亚当氏气不能配成溶液布洒。

亚当氏气即使在高温下也几乎不水解，它与氢氧化钠或氨的反应产物以及硝化产物都具有刺激性。亚当氏气可被氧化，在四氢萘溶液中加热至110～120℃甚至可被空气氧化。

亚当氏气加热至230℃时才缓慢分解，在400℃下经长时间加热亦分解甚少，不腐蚀钢铁、铜、塑料及木材。

亚当氏气对鼻咽有辣椒样刺激作用，引起烧灼、疼痛、发胀和发痒感，还并发喷嚏、咳嗽及流涕。与催泪性毒剂不同的是，接触亚当氏气后，5～10min后才出现症状，1～3h后症状才消失。亚当氏气的最低刺激浓度是1×10^{-4}mg/L，2min内的不可耐浓度为8×10^{-3}～1×10^{-2}mg/L，ICt_{50}为2.2×10^{-2}mg·min/L；LCt_{50}为15～30mg·min/L[42]。

曾经使用过的较重要的其它刺激剂还有氰溴甲苯[$C_6H_5C(H)(CN)Br$]、二苯氯胂[$(C_6H_5)_2AsCl$]和二苯氰胂[$(C_6H_5)_2AsCN$]。

2.8. 二元化学武器[43]

将两种（或两种以上）相对无毒或低毒的中间体（毒剂前体）分装于以隔膜隔开的同一弹体内的两容器中，弹药发射时隔膜破裂，两组分混合并立即发生化学反应而生成毒剂，这类化学武器称为二元化学武器。

当高毒性的含磷神经性毒剂出现后，二元化学武器引起了人们更多的关注，美国于1973年及1977年分别生产了沙林及VX二元弹，并计划使全部神经性毒剂二元化。

化学武器二元化可提高制备、贮存及运输毒剂过程中的安全性，避免弹体内毒剂渗漏造成的危害，且易于销毁。此外，毒剂二元化还可降低生产成本，利于军民结合和平战结合，扩大毒剂的来源。但二元化学武器的使用局限性较大，弹体结构较复杂，射击精度较低，杀伤威力较低（因两组分临时反应生成的毒剂纯度较低）。

用于二元化学武器中生成毒剂的组分必须低毒或无毒、性质稳定；生成毒剂的反应要迅速、得率高且副反应少；生成毒剂的组分应尽可能为液体，且生产较易和成本较低。例如，美国选用二氟甲膦酰[$CH_3P(O)F_2$]和异丙醇[$(CH_3)_2CHOH$]为二元沙林的两组分（需添加反应加速剂）；选用$CH_3P(OC_2H_5)OCH_2CH_2N(i\text{-}C_3H_7)_2$(QL)和$(CH_3)_2S_x$($x=2\sim7$)(NM)为二元VX的两组分。QL及NM均为液体，混合后猛烈作用，很快生成VX，得率可达40%。

3. 化学毒剂的防护

化学毒剂的防护主要包括毒剂的侦检、防护、中毒急救及消毒4部分。

3.1. 毒剂侦检[44]

发现并测定空气、水、地面及物体上的毒剂，是组织实施军用毒剂防护的依据。侦检毒剂可采用物理法、化学法、生化法和生物法。物理法根据毒剂的物理性质和分子结构侦检；化学法根据毒剂与特定化学试剂反应生成的颜色、沉淀、荧光或电位变化侦检；生化法（酶法）根据毒剂与某些生物活性物质的特殊作用侦检；生物法系观察毒剂引起的动、植物中毒症状。

第一次世界大战期间，作战人员最初依靠感官，后来利用某些特定的化学反应发现和识别毒剂。战后，各国着重研究了可用目力观察的颜色反应侦检方法，并设计成侦毒管、侦检纸、化验箱和化验车等一系列侦检器材，可对染毒的空气、水、地面和物体等进行现场侦检和采样分析。第二次世界大战以后，较显色反应更为灵敏的基于物理、物化、生化原理的多种现代化仪器侦检方法相继出现，并与计算机技术、通讯技术相结合，使毒剂侦检器材向小型化和自动化发展，侦检结果也能迅速向指挥机关传送。

中国部队装备的化学侦检器材有：根据化学原理侦毒的侦毒器；根据物化原理侦检含磷毒剂蒸气的自动报警器，侦检毒剂液滴的侦毒纸；根据生化原理测定极低浓度含磷毒剂的侦毒片；以及供野战条件下进行化验分析毒剂的野战化验箱和野战化验车等[45]。

比较常用和简易的侦检毒剂的方法是显色反应。

3.1.1. 糜烂性毒剂

(1) 芥子气

a. 检测芥子气的最好试剂是4-硝基苄基吡啶。以碱处理芥子气与此试剂的反应产物，产生蓝色，其检测极限是0.1μg。

b. 芥子气与Au^{3+}、Hg^{2+}、Cu^{2+}等离子形成络合物过程中颜色的变化也可用于侦检。例如，芥子气与浅黄色的三氯化金反应形成金黄色的络合物$AuCl_3\cdot S(CH_2CH_2Cl)_2$；芥子气与浅紫色的结晶紫、碘化汞和氯化铜络合物反应，生成芥子气与碘化汞络合物[$HgI_2\cdot S(CH_2CH_2Cl)_2$]及芥子气与氯化铜络合物[$CuCl_2\cdot S(CH_2CH_2Cl)_2$]，并游离出深紫色的结晶紫。

(2) 路易氏气 路易氏气与强碱（NaOH或KOH）水溶液或与硫化钠水溶液反应，可释出乙炔，故可用检测乙炔的方法以侦检路易氏气，例如将乙炔通入亚铜试剂中，生成红色的乙炔铜胶体溶液。此外，路易氏气的醇溶液与H_2S作用生成具有强烈刺激作用的白色沉淀，这也可用于路易氏气的侦检。

3.1.2. 神经性毒剂

(1) 沙林及其它G类神经性毒剂[46,47]

a. 在pH值8～10时，沙林及其它G类含磷毒剂可与过氧化氢反应，生成过氧化物$CH_3P(O)(OC_3H_7)OOH$。此过氧化物具有很高的氧化还原电位，可将吲哚(C_8H_7N)或邻联(二)茴香胺$(CH_3OC_6H_3NH_2)_2$氧化为有色产物（Schönemann反应）。此显色反应可检测小于1μg的沙林。

b. 在碱性溶液中，苯胺乙酰醛肟PhNHCOCH=NOH与沙林反应的最后产物中有CN^-。CN^-可用茚三酮法检测（生成红色离子）。另外，也可利用某些取代醛肟与沙林反应生成的有色产物来检测沙林。

c. 在pH值8.5的介质中，沙林及其它G类含磷毒剂与二异亚硝基丙酮反应可生成深红色产物，其检测极限为1μg。偶联剂（如对苯二胺）可加速此显色反应。

(2) 维（V）类毒剂

a. 将VX转变为G类毒剂[见2.3.4.(3)]，再用Schönemann反应检测[见3.1.2.(1)]。

b. VX转变为G类毒剂时生成的硫醇$HSCH_2CH_2\text{-}NR'_2$，可用叠氮化钠/碘法、亚硝酰铁氰化钠法及双苯基

二硫化物法检测。

c. VX 可与碘铋酸 $HBiI_4$ 反应生成橙黄色沉淀。

3.1.3. 失能性毒剂——毕兹

在浓硫酸作用下，BZ 发生水解与氧化反应，产物为苯甲醛与甲醛，故可用检验甲醛的方法侦检 BZ。例如甲醛与变色酸反应显红紫色。另外，当存在浓硫酸时，BZ 的水解产物二苯羟乙酸与 α-萘酚可缩合成紫色产物。还有，BZ 与碘铋酸可生成红色盐。

3.1.4. 刺激剂

(1) 苯氯乙酮　苯氯乙酮与 4-硝基苄基吡啶反应生成蓝紫色（在极性溶剂中）或紫红色（在非极性溶剂中）产物；与间二硝基苯反应生成紫红色产物。

(2) 西埃斯

a. 可用茚三酮法检验 CS 中含有的 CN^-［见 3.1.2.(1)］。

b. CS 碱性水解可生成丙二腈。丙二腈在碱性溶液中可与亚硝基铁氰化钠反应，酸化后形成红色的亚硝基丙二腈铁氰化钠。

c. CS 碱性水解生成的丙二腈可与 1.2-萘醌-4-磺酸钠的饱和醇溶液反应生成紫红色的醌式盐。丙二腈也可在氢氧化钠存在下与间二硝基苯反应生成棕黄色的醌式盐（此盐在稀硫酸中显橙色）。

(3) 亚当氏气　亚当氏气溶于浓硫酸显樱桃红色；溶于热甲酸显深红色（冷却时褪色，加热时重显颜色）；与浓硝酸作用生成黄色产物，后者在氢氧化钠溶液中又转变成紫红色的醌式盐。此外，亚当氏气与次磷酸作用生成沉淀。

3.2. 防护器材[48]

个人防护器材主要包括防护面部及呼吸道的防毒面具和防护全身的防毒衣、防毒斗篷、防毒手套及防毒鞋（靴套）。

3.2.1. 防毒面具

防毒面具的发展溯源于第一次世界大战，经过几十年的不断改进，现已相当完善，并能防御所有已知的化学毒剂。

根据防护原理，防毒面具可分为过滤式和隔绝式两大类。前者借滤毒罐净化染毒空气供人使用，后者以其本身携带的空气或氧气满足人员的呼吸需要。

(1) 过滤式防毒面具　这类防毒面具由面罩和滤毒罐（或滤毒元件）组成。罐体由金属或塑料制成，罐体内装有能吸除毒剂的滤层（吸着剂层）和能滤除有毒气溶胶微粒的滤烟层。吸着剂层通常采用载有催化剂、化学吸附剂的粒状活性炭，滤烟层则多采用超细玻璃纤维纸制造。重量在 200g 左右的滤毒罐直接连在面罩上，较重的滤毒罐则用导气管与面罩相连。面罩本体采用天然橡胶或丁基橡胶制成，固定于头上，并紧贴于面部而将其罩住。也可将面罩制成头盔式，盖住头部的 3/4。面罩由罩体、眼窗、通话器、呼气和吸气活门及头带等组成。有的面罩在罩体的下方还带有饮水装置及复苏装置，分别供饮水（流食）和人工呼吸急救用。

中国部队装备的防毒面具有 64 型、65 型、69 型、87 型等多种。最新装备的 87 型防毒面具由带反折边的面罩和直接连在面罩上的铝质滤毒罐组成。滤毒罐中装填浸有氧化铜、氧化铬和氧化银的活性炭及用超细玻璃纤维纸制作的滤烟层。浸渍活性炭对各种已知毒剂的蒸气都有良好的吸着能力。滤烟层能有效地滤除空气中的毒烟、毒雾、放射性灰尘和细菌、病毒等气溶胶。但是，这些防毒面具不能用于密闭的空间以及环境中毒剂浓度极高（>1%）的场所，也不能用于缺氧（氧浓度低于 16%）的环境。在这些条件下，应使用隔绝式防毒面具[49]。

(2) 隔绝式防毒面具[50]　这是一种自身供氧的防毒面具，由面罩及供气系统构成，人员的呼吸器官、眼睛和面部均与外界受污染的空气隔绝。按供气原理，这类面具的供气系统有贮气式、贮氧式及化学生氧式 3 类。贮气式和贮氧式系以钢瓶装压缩空气或氧气。化学生氧式系由生氧罐供氧，罐内装碱金属超氧化物，后者可与呼出废气中的水蒸汽及二氧化碳反应而生成供人员呼吸用的氧：

$$2MeO_2+H_2O\longrightarrow 2MeOH+3/2O_2\uparrow$$
$$2MeOH+CO_2\longrightarrow Me_2CO_3+H_2O$$
$$2MeOH+2CO_2\longrightarrow 2MeHCO_3$$

式中 Me 表示 Na 或 K。

此外，也可用氧烛（氯酸钾）或高锰酸钾点燃后生氧：

$$2KClO_3\xrightarrow[\text{催化剂}]{\triangle}2KCl+3O_2\uparrow$$

隔绝式防毒面具面罩的结构和性能与过滤式的基本相同。

与过滤式防毒面具相比，隔绝式防毒面具较重，结构及使用均较复杂，主要用于缺氧或毒剂浓度很高的环境中。

3.2.2. 全身防护器材[51]

常用的全身防护器材为防毒衣，可分为隔绝式和透气式两大类。隔绝式防毒衣多用丁基胶布或其它高聚物薄膜制造，有较好的防护性能，但不透气、笨重，即使身体健壮的人在 30℃以上时也只能穿着 15～20min，故它们只适合接触大量毒剂的特殊部队使用。多数国家用隔绝材料制成斗篷（披肩）供战斗部队阻挡空中布洒的

毒剂液滴。透气式防毒服由透气材料制成，具有防毒、透气、散热的功能，可防止雾滴状和蒸气状毒剂的侵入。早期的透气式防毒服是化学吸收型氯酰胺浸渍防毒服，氯酰胺可与所有已知的糜烂性毒剂作用而消毒，但刺激皮肤，且不适于含磷毒剂的防护。60年代，出现了含炭透气式防毒服，它采用无纺布制造，内表面粘附活性炭粉，外表用含氟化合物进行防油处理，故称为防油-吸附型透气防毒服，其最大缺点是不能防止毒剂液滴"压透"。后来，在这种防毒服上加了一层能使液滴很快铺展的外层织物，使之成为铺展-防油-吸附型透气防毒服。中国部队装备的82型透气防毒服即基于这种原理。它用经过防水处理的维尼纶织物作为外层，用一面涂有粉状活性炭、另一面经含氟防油剂整理的棉绒布作为内层。外层使毒剂液滴铺展，加速蒸发；内层的防油面使液态毒剂不能透过绒布，其上的活性炭能吸附毒剂蒸气。82型防毒服具有重量轻、活性炭粘结牢度高、防毒性能好及可洗涤等优点。

防毒服必须按规定存放，经常检查，用完后应彻底消毒，以保证随时备用和绝对安全。

如果缺乏正规的个人防护器材，可采用临时性的防护办法。如以消毒液浸渍过的床单作成防毒斗篷，或穿上普通的塑料雨衣和涂胶布大衣等，但这种防护只能保持很短时间，且使用后应将染毒的物品烧毁。

3.3. 中毒的急救

3.3.1. 糜烂性毒剂

可用次氯酸盐与氯胺将芥子气、路易氏气氯化氧化以消毒。路易氏气还可用碘及巯基化合物消毒。对眼睛中毒，可迅速用大量水冲洗或用2%碳酸氢钠水溶液或0.5%氯胺T水溶液冲洗。如皮肤染有毒剂液滴，可用肥皂及大量冷水洗涤或用表2所列消毒剂处理。治疗糜烂性毒剂所引起的灼伤的方法与处理严重烧伤相同，对这类毒剂造成的皮肤糜烂目前尚无特效药。对糜烂性毒剂引起的呼吸道中毒，其治疗方案应根据症状而定，可吸入抗烟混合物以减轻刺激，但抗生素只有在控制感染时方宜使用。如误食糜烂性毒剂，可用2%碳酸氢钠溶液或0.02～0.05%高锰酸钾水溶液反复催吐洗胃。

3.3.2. 神经性毒剂

含磷神经性毒剂的解毒药是阿托品和解磷定，它们能消除含磷毒剂的抗胆碱酯酶的作用，并使被抑制的酶重新活化。如果处理及时，大多数的中毒者可能得救。

对含磷毒剂中毒者的急救，应先肌肉注射阿托品，随后每3～8min重复注射，直至出现阿托品化症状。必要时，可进行人工呼吸和清洗气管，再静脉缓慢注射解磷定（注射时间不少于15min），并每隔30min重复注射，直至肌肉收缩力有明显改善。在战场上，宜配备自动注射装置，以便于中毒者本人可自己给药。当皮肤沾染神经性毒剂时，可用表2所列消毒剂处理。对眼睛中毒，用清水或2%碳酸氢钠水溶液冲洗。

3.3.3. 窒息性毒剂

对光气及双光气所引起的中毒，早期静脉注射或口服乌洛托品、葡萄糖酸钙及异丙嗪，以奴佛卡因封闭颈部两侧迷走、交感神经，均有预防肺水肿的作用。如已发生肺水肿，可加大吸氧量和加压给氧，服用氨茶碱或吸入异丙基肾上腺素，也可使用消泡剂，同时适当脱水、利尿，限制液体摄入，防止休克和感染，但不能进行人工呼吸，否则症状加重。

3.3.4. 全身中毒性毒剂

氢氰酸的中毒症状发展迅速，急救必须及时。中毒后应立即吸入亚硝酸异戊酯，每隔2min吸入一支，必要

表2 常用皮肤消毒剂

消毒剂	可消毒的毒剂	消毒剂的性能
三合二①及烷基苯磺酸钠的40%乙醇溶液，前者的浓度为12%，后者为2.5%，溶液有效氯含量为6.5%	G类神经性毒剂、糜烂性毒剂	对皮肤无刺激，宜在配制后30min内使用
二氯胺的三乙酸甘油酯/乙酸丁酯（1/1）溶液，有效氯为8%	V类神经性毒剂、糜烂性毒剂	对皮肤无刺激，稳定时间为3h
三氯三聚异氰酸钠水溶液（10%）	V类神经性毒剂、路易氏气、芥子气（效果欠佳）	对皮肤有轻微刺激，适于温热带使用，稳定时间为1d
1,3,4,6-四氯-7,8二苯基-2,5-二亚氨基甘脲在邻苯二甲酸二甲酯中的悬浮液，有效氯为14%	V类神经性毒剂、糜烂性毒剂	对皮肤无刺激，长期稳定，对V类毒剂的效果较差
碘酊（5%）	路易氏气	对皮肤稍有刺激
二巯基丙醇软膏	路易氏气	特效药

① "三合二"系三次氯酸钙合二氢氧化钙，即$3Ca(OCl)_2 \cdot 2Ca(OH)_2$。

时可吸入5～6支。另外可静脉注射亚硝酸钠(但不能过量)或硫代硫酸钠,特别是EDTA-Co_2具有更强更快的解毒作用。硫代硫酸钠的作用较慢,亚硝酸钠仅适用于呼吸暂停初期的急救,而EDTA-Co_2对晚期中毒病例亦有效。

氯化氰是兼具全身中毒性、窒息性和刺激性的毒剂,故对其引起的中毒的急救亦应考虑这3个方面。为消除刺激症状,可洗眼或使用抗烟剂;为预防或对抗窒息性毒引起的肺水肿,可给氧或注射乌洛托品,也可使用消泡剂;对氰离子引起的全身性中毒的急救,可参见氢氰酸中毒的治疗。

3.3.5. 失能性毒剂

对BZ引起的中毒可肌肉注射水杨酸毒扁豆碱(用量为0.05mg/kg)或解毕灵(亦称催醒宁或尤色林,用量为每次10～20mg,每隔3～4h重复给药),也可用氢溴酸加兰他敏(用量为每次10～20mg)。

3.4. 消 毒

3.4.1. 自然消毒

一般说来,只有持久性的化学毒剂才需要消毒。如果被染毒的地面或材料不需立即使用,则让毒剂自然分解也是很好的消毒方法。因为所有的军用化学毒剂(包括糜烂性毒剂及V类神经性毒剂)都具有一定的挥发性,且风和阳光可加速它们的蒸发和分散。其次,雨水和露水能使化学毒剂以一定速度水解,而阳光能催化某些含氯毒剂(例如芥子气)的分解。此外,来自太阳的光化射线(化学活性辐射)能使含氯有机化合物中的氯以氯化氢释出,因而促使这类化合物的分解。所以自然过程最终能破坏所有的化学毒剂。

3.4.2. 消毒剂[48]

如果不能依靠毒剂的自然挥发或分解而消毒,则必须采用化学消毒剂。

(1) 无机消毒剂

a. 漂白粉 最常用和最重要的无机消毒剂是漂白粉。通常使用漂白粉浆液进行消毒,有时也可将漂白粉直接撒在欲消毒的表面上,再立刻加上足量的水,使成为一种糊状覆盖层。漂白粉对主要的毒剂(如芥子气、路易氏气及含磷毒剂)都有良好的消毒功能,但低温时消毒效果下降。

b. 三合二 即三次氯酸钙合二氢氧化钙,是中国军队最常用的消毒剂。常与水按比例配制成悬浊液、澄清液或水浆使用。悬浊液用于消毒地面和工事;澄清液用于消毒武器和技术装备;水浆用于消毒工事和建筑物的垂直表面。其消毒功能与漂白粉相似。

c. 活性白土 具有多孔结构,可吸附多种液态毒剂,适用于武器、服装和皮肤的消毒。

d. 过氧化氢 浓度为30%的过氧化氢几乎能使所有的毒剂发生氧化和水解,并生成相应的氧化产物和水解产物,但芥子气、氮芥气及某些有机胂毒剂的氧化产物仍有一定的毒性。另外,即使是浓度低于0.1%的过氧化氢,也能加速含磷毒剂的分解。

e. 高锰酸钾 它主要用于个人消毒。例如浓度为0.1%的高锰酸钾水溶液可用于洗涤受到芥子气蒸气伤害的皮肤。用于消毒器材时,可使用1～3%的高锰酸钾水溶液。对于含磷毒剂,高锰酸钾的作用较差。

f. 硫化钠 可用于对芥子气、路易氏气和苯氯乙酮的消毒,浓硫化钠溶液也可对G类含磷毒剂消毒。在硫化钠溶液中加入3%左右的烷基磺酸钠,可改善毒剂在其中的溶解性。砂和硫化钠的混合物可用于填盖染有毒剂的坑池。

g. 氢氧化钠 足够浓度的氢氧化钠溶液可迅速且几乎全部消除目前已知的含磷毒剂造成的染毒。如使用氢氧化钠的酒精/水溶液,消毒效果更佳。

(2) 有机消毒剂

a. 氯胺 它是最重要的有机消毒剂,具有特殊的消毒、杀菌作用,它可以有效地消除芥子气、路易氏气及有机胂毒剂的毒性,但对于氮芥气应使用高活性的氯胺。高浓度的氯胺虽然也可用于含磷毒剂的消毒,但不如价廉而作用快速的碱类消毒剂。

氯胺能较好地溶于有机溶剂,所以易于与许多毒剂发生反应。尽管其价格较昂贵,但对那些不耐水的精密、贵重仪器的消毒,氯胺不是其它无机消毒剂所能代替的。

氯胺的水溶液也可用于个人和服装的消毒,有些国家军队使用的消毒包中就装有氯胺。

工业上能大量生产的氯胺消毒剂有:(a) 一氯胺T,即*N*-氯(代)对甲苯磺酰胺钠($CH_3C_6H_4SO_2NClNa$);(b)一氯胺B,即*N*-氯(代)苯磺酰胺钠($C_6H_5SO_2NClNa$);(c)二氯胺T,即对甲苯磺酰二氯胺($CH_3C_6H_4SO_2NCl_2$);(d)二氯胺B,即苯磺酰二氯胺($C_6H_5SO_2NCl_2$);(e)对羧基苯基二氯磺酰胺($HOOCC_6H_4SO_2NCl_2$)。

除了上述氯胺外,还有一些高活性的氯胺(如三氯三聚氰酰胺、六氯三聚氰酰胺、三氯三聚异氰酸、甲磺酰二氯胺等)可在某些有限的范围内用于消毒。

b. 碱-醇-胺消毒剂 这是一种在极低温度下(−20～−25℃)也能对各种毒剂进行消毒的消毒剂。中国军队装备的T-191型消毒剂由丁醇-氢氧化钾和混胺(亚乙基二胺和二亚乙基三胺的混合物)配制而成[52],将其喷洒至染毒物体表面时,它可与毒剂迅速反应而消毒。使用这类消毒剂时应带防毒面具和防毒手套。

c. 其它有机消毒剂 苯酚(石炭酸)、苯酚钠、异羟肟酸和乌洛托品等也可用于毒剂的消毒。

还有很多适用于各种毒剂的消毒剂和消毒方法，已在各毒剂的化学性质中叙述，可参考。

3.4.3. 消毒器材

中国军队装备的消毒器材有个人消毒急救包（内装活性白土消毒剂、含磷毒剂预防药片及中毒时使用的急救针）、背囊式消毒器（主要用以喷洒三合二水液）、坦克消毒器（内装T-191消毒剂）等轻便消毒器材，以及进行地面消毒的喷洒车、人员洗消用的淋浴车和对大型武器消毒用的燃气射流洗消车等专用技术车辆[53]。

4. 发烟剂

4.1. 概 述[54~56]

发烟剂是用于遮蔽、迷盲、干扰和施放信号的成烟物质，经发烟器材将其导入大气构成烟幕。

战争中使用的烟幕是由蒸气在空气中冷凝成的固体微粒或液滴分散于空气中形成的气溶胶。固体微粒形成烟，液滴形成雾。军用烟幕则包括烟和雾。

对发烟剂的主要要求是：(a) 易于分散，能形成大量烟雾，具有良好的遮蔽、迷盲、干扰和指示能力；(b) 具有足够的发烟持续时间；(c) 形成的烟云稳定；(d) 燃烧时不产生火焰；(e) 烟雾无毒或低毒，尽可能无刺激性。

根据成烟原理，发烟剂可分成蒸发型、升华型、自燃型及吸湿型等几类。蒸发型发烟剂系高沸点油受热蒸发形成的热蒸气在大气中冷凝成烟；升华型发烟剂通常由氧化剂、可燃剂及发烟剂等组成，由于发烟剂受热升华或组分相互作用生成的蒸气在大气中凝结而成烟；自燃型发烟剂由可自燃的物质在大气中燃烧而成烟；吸湿型发烟剂由发烟剂的蒸气与大气中的水分作用而成烟。

根据发烟剂在军事上的应用，它可分为遮蔽发烟剂及信号发烟剂两大类。遮蔽发烟剂包括用于形成遮蔽、迷盲及干扰烟幕的多种发烟剂，如油基发烟剂（蒸发型）、氯化锌发烟剂（升华型）、磷发烟剂（自燃型）、三氧化硫发烟剂（吸湿型）及抗红外发烟剂等。

制式发烟剂始用于第一次世界大战。第二次世界大战中，发烟剂种类增多，并广泛用于战场。20世纪70年代以来，各国都在积极研究高效、无毒并能实现全波段干扰的发烟剂。

4.2. 遮蔽发烟剂

4.2.1. 作用原理

遮蔽烟幕的不透明度及持久度在很大程度上取决于成烟质点的性能。由于烟幕的主要遮蔽机理是光散射效应，故为了获得最佳的遮蔽效果，气溶胶中分散质点的直径应与被遮蔽光的波长相接近。例如，某些烟幕粒子成对数正态分布且平均直径约为0.6μm时，对可见光区和近红外光区的光具有最大的遮蔽能力。当不存在吸光质点（如碳）时，烟的遮盖作用最大，所以白烟的遮蔽能力最佳。

烟的持久性主要取决于风和空气的对流。环境温度对油雾的持久性也有一定的影响。空气中的水蒸气对大多数烟的形成具有十分重要的作用，高湿度可以提高大多数烟的效果，这一是由于水解，二是由于水化而使吸水性烟质点的有效尺寸增大之故。

4.2.2. 油基发烟剂

这类发烟剂系利用氧化剂和可燃剂混合物燃烧产生的热使油蒸发，高温油蒸气通过发生器的喷嘴喷出，随后被周围的空气快速冷凝，生成直径为0.5～1.0μm的液滴。此类油滴能散射光线而形成浓密的白烟，但单个的油滴在放大时则是透明的。油基发烟剂的烟云稳定，其持续期几乎完全取决于气象条件。它的最大优点是无毒，因而可长时间使用。

用于产生燃烧热的氧化剂和可燃剂混合物与形成油滴的油系贮存于各自的贮器中。所用的油为低粘度石油润滑油，当低于0℃时，可用石油润滑油与不含石蜡的煤油的混合物。已采用的一个有代表性的燃烧混合物的组成为硝酸铵77%、木炭16%、硝酸钾5%（用于控制燃速）、燃料油2%。

4.2.3. 氯化锌发烟剂

这类发烟剂的主要成分是氧化锌 [1314-13-2] 与有机氯化物。它燃烧后生成氯化锌 [7646-85-7]，并借助于反应热而蒸发，随后冷凝为氯化锌-水汽溶胶烟幕。这种发烟剂自1940年左右即为美军采用，其组成为铝粉6.7%、氧化锌46.7%、六氯乙烷46.7%。其中氧化锌与六氯乙烷的用量比应为1.00～1.04，可适当改变铝粉的含量以调节燃烧时间。该类发烟剂的反应如下[57]：

$$2Al + C_2Cl_6 \longrightarrow 2AlCl_3 + 2C$$

$$2AlCl_3 + 3ZnO \longrightarrow 3ZnCl_2 + Al_2O_3$$

$$ZnO + C \longrightarrow Zn + CO$$

$$3ZnO + C_2Cl_6 \longrightarrow 3ZnCl_2 + 2C$$

总的产物是氯化锌、一氧化碳和三氧化二铝。

由于这类发烟剂的组分皆为固体，所以装填密度大，可用于手榴弹、发烟罐及发烟炮弹，以点火药（典型的组成是硅、硝酸钾、木炭、氧化铁、铝粉、硝化棉和丙酮）点燃。

氧化锌发烟剂配方中的六氯乙烷也可用六氯苯或四氯化碳代替，铝可用锰代替。

德国曾将组成为锌37.4%、镁1.85%、氧化锌14.3%、二氯乙烷46.2%的发烟剂装填手榴弹。

4.2.4. 磷发烟剂[51,58]

磷[7723-14-0]能与空气及水汽反应，生成五氧化二磷及磷酸液滴，形成气溶胶白色烟云。磷的成烟量大，遮蔽能力居各类发烟剂之冠。但白磷的燃烧热高，它所产生的烟有上升成为柱状或蘑菇状烟云的倾向，这将大大降低其遮蔽效果（特别是在静止的空气中）。此外，白磷太脆，弹药爆炸时易破碎为细粒，导致过快燃烧。上述两个主要的缺点限制了白磷的应用，塑化白磷可解决这两个问题。塑化白磷是将熔化后的白磷置冷水中搅拌制得的，先是形成粒径约0.5mm的白磷颗粒浆状物，随后令此浆状物与合成橡胶的粘性溶液混合，使白磷颗粒为橡胶薄膜所包覆并彼此分开。当弹药爆炸将塑化白磷分散于大气中时，其颗粒不致过小、燃烧速度不致过高，形成柱状或蘑菇状烟云的可能性也降低。白磷和塑化白磷用于装填手榴弹、炮弹、航弹和火箭弹。

近年来，一些国家采用红磷发烟剂。红磷的反应活性较白磷低，因而可制成粒径适当的颗粒装入发烟弹中，分散于空气中后即形成均匀而持久的烟幕，且很少出现柱状或蘑菇状烟云，提高了遮蔽效果。红磷的另一个优点是它在使用温度下不发生物态变化（白磷在43℃以上液化），避免了弹药的不稳定性问题。

以白磷饱和的棉纱芯装填各种发烟弹，可避免形成柱状或蘑菇状烟云，大幅度提高遮蔽效果。以塑化红磷为基的混合物压制成药柱，可通过调节密度获得所要求的燃速。

4.2.5. 三氧化硫发烟剂

三氧化硫[7446-11-9]溶于氯磺酸（$ClSO_3H$）的溶液也可用作发烟剂。当此溶液在空气中雾化时，三氧化硫从液滴中迅速挥发，并与大气中的水汽反应生成硫酸雾滴而生成浓密的白烟。这种溶液的成烟几乎完全依靠将溶液快速机械雾化至大气中，但在低温下，应采用蒸汽使溶液热雾化，以增强成烟效果。三氧化硫的氯磺酸溶液可用于装填炮弹和航弹，也可用一般的飞机布洒分散于大气中。有水存在时，此溶液有腐蚀性及毒性，故其贮存及使用都受到限制，目前不是一种制式发烟剂。

4.2.6. 抗红外线发烟剂[59]

现代武器装备具有能在可见光、近红外区、中红外区、远红外区及微波区工作的各种监视、目标识别及制导装置。工作波段扩展后的现代光电器材和武器制导系统可以“穿透”传统的军用烟幕，对欲攻击目标进行侦察、观瞄和跟踪，因此各国都重视发展具有全波段遮蔽能力的抗红外线发烟剂。这类发烟剂可利用它所发射的强红外辐射形成假目标（干扰），或利用成烟微粒的吸收和散射而使制导系统衰减（遮蔽）等原理，以对抗红外线探测与制导系统的跟踪。

抗红外线发烟剂可在氯化锌发烟剂或红磷发烟剂中加入某些具有红外活性的物质（炭粉、金属粉、铯盐、高聚物）组成，同时在装药结构上采用多种材料组配，以形成组合烟幕而实现全波段遮蔽。

目前已装备军队的抗红外线发烟弹药有榴弹、炮弹、火箭弹、手榴弹及发烟罐等。

4.2.7. 其它遮蔽发烟剂

氧化剂、可燃剂及升华发烟物组成的混合物也可作为发烟剂。例如由23%氯化铵、42%萘和35%氯酸钾组成的混合物燃烧时，氯酸钾分解生成的氧使一部分萘燃烧，燃烧热使氯化铵及未燃烧的萘升华，然后冷凝形成白烟。可用作升华发烟物的有油类，沥青、石蜡、萘、蒽、铵盐等。

4.3. 信号发烟剂

尽管有些遮蔽发烟剂也可作为信号发烟剂使用，例如装填磷的发烟弹就可用于标识目标物和修正标度，但信号发烟剂一般是能生成有色烟的混合物，它们通常由有机染料、氧化剂、可燃剂及冷却剂组成。当其被点燃时，氧化剂与可燃剂间的燃烧热使染料升华后冷凝而形成有色烟云。冷却剂的作用是防止染料过分分解，控制燃烧时间和消除火焰。信号发烟剂用的氧化剂为氯酸钾；可燃剂为硫或碳水化合物（如蔗糖和乳糖）；冷却剂为碳酸氢钠（钾）和碳酸镁；有机染料以偶氮、蒽醌、吖嗪和二芳甲烷等类最为合适。

用于手榴弹的典型信号发烟剂的组成及配方示于表3。这类发烟剂多年来被大量使用，效果极佳。

目前，有些军用制式信号发烟剂中的可燃剂硫已为蔗糖或乳糖所取代，例如用氯酸钾-乳糖-碳酸镁-染料混合物形成绿烟和黄烟，用氯酸钾-蔗糖-染料混合物形成红烟和黄烟，用氯酸钾-蔗糖-碳酸氢钾-染料和氯酸钾-乳糖-硝化棉-染料混合物形成绿烟等。

军用信号发烟剂的配方很多，一般含有40～50%的染料、20～30%的冷却剂（也有不含冷却剂的发烟剂）及将可燃剂完全燃烧所需氧化剂的理论量（如氯酸钾与硫的含量比为2.55∶1左右）。

信号发烟剂所用点火药的典型组成为硝酸钾37.8%、硅28.0%、木炭4.2%、硝化棉1.2%、丙酮28.8%。

信号发烟剂应性质稳定，能产生足够的热和气体，能在较低温度下点燃（按完全燃烧时化学反应摩尔比的氯酸钾与硫之混合物的点燃温度低于250℃）和平稳燃烧，所用染料应能在反应温度下升华而不分解。为了不致影响烟云的色彩，燃烧产物中不应含未燃尽的碳，也不宜采用金属粉作为可燃剂。

表3 某些信号发烟剂的组成及配方

烟颜色	组　成	含量%
红	1-*N*-甲氨基蒽醌与糊精的混合物（85/15）	42
	碳酸氢钠	19
	氯酸钾	28
	硫	11
绿	1,4-二对甲苯氨基蒽醌、阴丹士林金黄及苯并蒽酮混合物（70/10.5/19.5）	40
	碳酸氢钠	22.6
	氯酸钾	27.0
	硫	10.4
黄	苯并蒽酮与阴丹士林金黄的混合物（65/35）	38.5
	碳酸氢钠	33.0
	氯酸钾	20.0
	硫	8.5
紫	1,4-二氨基-2,3-二氢蒽醌与1-*N*-甲氨基蒽醌的混合物（80/20）	42.0
	碳酸氢钠	18.0
	氯酸钾	28.8
	硫	11.2

信号发烟剂所形成的烟必须与战斗中产生的硝烟有明显的区别，且应具有令人满意的可见性和识别性。不过在远距离观察时，烟的所有颜色都将变成灰色而不可区分，即使是最理想的信号发烟剂也有一个最大的有效可见范围。目前使用的军用信号发烟剂的可见范围为1000～3000m，其影响因素是烟的颜色强度和发烟弹的型号和大小。

5. 燃烧剂[60]

5.1. 概　述

燃烧剂是用于产生大面积火灾的军用化学品。现代武器中最常用的燃烧剂是油基燃烧剂和自燃燃烧剂。前者是碳氢化合物或碳氢化合物与其它易燃液体的混合物，并通常加有增稠剂加以稠化。后者是增稠的烷基金属化合物。燃烧剂极易点燃，且能发射至欲攻击的军事目标。虽然燃烧剂可用于摧毁建筑物和其它易燃设施，但它的主要作用是杀伤坚固构筑物和掩体中的敌方有生力量。

第一次世界大战中开始出现了喷火器和燃烧弹，第二次世界大战中燃烧武器得到广泛应用。在朝鲜战争（1950～1953）及越南战争（1962～1973）期间，美国曾大量使用燃烧武器，总量达400kt多。70年代以来，很多国家进一步改进了燃烧剂和燃烧器材[60]。

燃烧剂应具有尽可能大的燃烧能力、一定的燃烧时间，既容易点燃，形成的火焰又难于扑灭。

5.2. 油基燃烧剂

第二次世界大战后的一个时期里，美国以稠化剂纳旁（napalm，为脂肪酸铝皂和环烷酸铝皂的混合物）增稠的汽油（俗称凝固汽油或纳旁汽油）是适用于所有燃烧武器的制式燃烧剂[61,62]，其优点是易点燃，燃烧时间长，火焰大；缺点是含微量水分时即不能正常作用，且低温使用时胶溶缓慢。此外，它的密度较低，燃烧温度不够高（约1000K）。60年代出现的由50%聚苯乙烯、25%苯和25%汽油组成的燃烧剂（纳旁B，粘性液体）具有较高的燃烧温度（可达约1100K）和燃烧时间，破坏能力较大，且贮存安定性良好。

为提高汽油燃烧剂的燃烧能力，可往其中加入铝热燃烧剂[60]。

常用凝固汽油的组成及用途见表4[63]。

5.3. 烷基金属化合物燃烧剂

70年代，美军燃烧火箭系统使用的燃烧剂采用聚异丁烯增稠的烷基金属化合物，这种燃烧剂可预先装于弹头及其它容器中，且可无限期贮存而不引起质量恶化。此

表4 常用凝固汽油的组成及性能

名称	油　料	稠化剂	稠化剂用量%	用　途
纳旁1	汽油	50%棕榈酸铝、25%环烷酸铝和25%油酸铝混合物	4.2～8	装填航空炸弹、轻喷火器及坦克喷火器
纳旁2	汽油喷汽发动机燃料	95%的纳旁1稠化剂与5%无水硅胶混合物	3～6	装填航空炸弹、轻型喷火器及坦克喷火器
纳旁3	煤油	同纳旁1的稠化剂	3～4	装填炮弹和其它发射弹药
IM	汽油	50%甲基丙烯酸异丁酯、30%硬脂酸和20%氧化钙混合物	10	装填航空炸弹
纳旁B	汽油和苯	聚苯乙烯50%①、汽油25%、苯25%		装填航空炸弹

① 此为纳旁B的组成。

外，它作用于目标物上时，不需引燃系统即可自燃，最高燃烧温度可达2500K以上。如由三乙基铝和稠化剂配制的自燃燃烧剂，密度为0.85～0.87g/cm³，热值达41.84kJ/g，形成的火球温度可达1470K，热流量约20J/(cm²·s)，可持续数秒钟，具有很大的破坏性。三乙基铝遇空气自燃，遇水爆炸，应在氮气保护下配制、装填和贮存。为控制稠化三乙基铝的点火延迟期，可往其中加入适量烷烃为延迟剂[64]。

6. 纵火剂

6.1. 概　述

纵火剂用于引燃难于点燃和难于燃烧的物质，它们燃烧时能放出大量的热，而且热量集中，所形成的火不仅很难扑灭，而且易于将其它物体引燃。

纵火剂的引燃必须具备以下条件：(a)点燃纵火剂的热源（点火药）；(b)纵火的可燃物质（纵火剂）；(c)燃料（被引燃物体）。前两个条件由纵火弹药提供，欲引燃的物体则提供第三个条件。因此，除含有能自燃的金属者外，所有的纵火弹药都必须装有点火药和纵火剂。

纵火剂燃烧时的放热量取决于反应物和生成物的生成热。放热速度取决于纵火剂的性质并与下述因素有关：(a)纵火剂的闪点、着火点及分解温度；(b)纵火剂从弹体中排出后的质点大小，即其表面积与体积之比；(c)纵火剂中是否加有用于增加放热速度的氧化剂及所用氧化剂的种类和用量。纵火剂必须能将被引燃物体加热至着火温度（470～710K）并至少应能放出4倍于此的热量。

常用的纵火剂是金属纵火剂和油基-金属纵火剂。

6.2. 金属纵火剂

这类纵火剂是各种形状的镁（或铝粒与铝粉）与粉状氧化铁的混合物。镁粉用作纵火剂的组分，而镁合金用作小口径纵火弹的壳体。

镁的发火点为900K，燃烧温度为2250K（随散热速度、燃烧速度及其它因素而有所变化），燃烧时发出耀眼的白光、熔化并形成液滴。镁液滴在滴落过程中可引燃它所接触的所有可燃材料。如供氧中断或被冷却至发火点以下，则镁停止燃烧。镁的燃烧热并不是金属中最高的，但作为在空气中燃烧的纵火剂，没有任何其它金属可与镁媲美。镁可与某些金属形成合金而不影响其可燃性。镁合金的强度较好，不易变形，而纯镁则不然。大块的镁难于点燃，但如在镁块的孔隙中装入铁铝高热剂则可解决此问题。铁铝高热剂与镁的混合物很易引燃，且混合物本身可提供燃烧所需的氧。

金属氧化物和其它可燃金属为基的纵火剂称为高热纵火剂，其反应通式为：

$$M_1O+M_2 \longrightarrow M_2O+M_1+Q$$

为提高反应所放出的热量Q，M_1O的生成焓应尽可能高且含有较多的氧，M_2O的生成焓应尽可能低。另外，燃烧反应应能生成低熔点和高沸点的产物，以获得液态熔渣和高温。

从生成焓及燃烧热的角度而言，在纵火剂中采用中等原子量(40～80)的金属氧化物较为适宜。例如由73%氧化铁和27%铝粉组成的铁铝高热剂具有高的燃烧热(3350kJ/kg)和燃烧温度(约2700K)，且氧化铝的熔点较低(2323K)而沸点较高(3253K)，足以形成可传播和延续起纵火作用的炽热熔渣。另外，铁铝高热剂对热和机械作用钝感，不具爆炸性，一旦点燃后就难以扑灭，即使在水中也能燃烧。不过它们的火焰不大，作用半径有限，且需采用特殊的点火药及传火药才能点燃。如在铁铝高热剂中加入硝酸盐，可改善其热效应，降低其发火点，并有助于控制其火焰大小，但也使机械感度有所提高。如加入有机粘结剂，则可提高其机械强度和降低其机械感度，增大火焰和减缓其燃烧过程。如加入硫，还有助于形成低熔点的灼热熔渣Al_2S_3(熔点1373K)。如在铁铝高热剂中加入二茂铁，可大大改变其点火性能和燃烧特性。

铁铝高热剂（40～80%）、硝酸钡及少于5%的粘结剂（如树脂、干性油、硫）组成的铁铝高热纵火剂广泛用于各种燃烧武器，它们的配方很多，例如铁铝高热剂68.7%、硝酸钡29.0%、硫2.0%、油（粘结剂）0.3%组成的纵火剂用于引燃镁弹。这种纵火剂芯可用点火药点燃，它的作用集中，很少飞散，燃烧产生的热可将镁合金弹体熔化并引燃。

有一种由铝、镁、钛、三氧化二铁及硅树脂组成的高热剂可作为高能纵火剂，它具有塑性、抗水、抗油，能在水下及油下被电引火器材或安全导火线点燃，并可引燃一系列材料。此高热剂可用常规的烟火工艺制备，可贮存于水中，处理安全[65]。

6.3. 油基-金属纵火剂

这种纵火剂主要由油料和金属粉末组成，如聚甲基丙烯酸异丁酯调制的凝固汽油添加硝酸钠和金属镁，聚丁二烯的汽油溶液添加硝酸钠和金属镁等。一种典型配方为聚丁二烯（5.0±0.1)%、汽油（60.0±1.0)%、镁(20.0±1.0)%、硝酸钠（6.0±0.1)%、对氨基苯酚0.1%。

含油基-金属纵火剂的纵火弹很易于引燃，且由于纵火剂中含有大量可燃组分、金属和氧化剂，故燃烧温度可高达1870K，同时火焰大，热效应持久。

参考文献

[1] 中国人民解放军总参谋部防化部主编，《中国军事百科全书·化学、生物武器和防核、化学、生物武器技术分册》，12页，军事科学出版社，北京，1990年。

[2] Spiers, E. M., "Chemical Weaponry", pp. 95～125, The Macmillan Press Ltd., London, 1989.
[3] 赵国辉、陈海平、董汉昌编著,《化学武器》,2～3页,兵器工业出版社,北京,1991年。
[4] 同[1],3页。
[5] 北京日报,4,(北京)(1993.1.14)。
[6] 同[1],11～16页。
[7] Adams, V., "Chemical Warfare: Chemical Disarmament", pp. 1～44, The Macmillan Press Ltd., London, 1989.
[8] 中国人民解放军军事科学院译,《苏联军事百科全书》,第8卷,119～123页,中国人民解放军战士出版社,北京,1982年。
[9] 《中国大百科全书·军事》,396页,中国大百科全书出版社,北京,上海,1989年。
[10] 同[3],123～146页。
[11] Davis, S. B., Rass, W. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1177 (1947).
[12] Price, C. C. T., *Org. Chem.*, **12**, 249～256(1947).
[13] Faui, F. J., *Toxico. Appl. Pharmacol.*, **5**(6), 677～684 (1963).
[14] Ward, K., Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 914(1935).
[15] 同[3],146～152页。
[16] 同[8],406～407页。
[17] 同[3],78～95页。
[18] Stockholm International Peace Research Institute, "Chemical Weapons: Destruction and Conversion", pp. 57～59, Taylor and Francis Ltd., London, 1980.
[19] Bryant, P. T. R. et al., *J. Chem. Soc.*, 1533(1960).
[20] Redemann, C. E. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3604(1948).
[21] 同[18],pp. 72～73.
[22] 同[3],95～98页。
[23] 同[3],105～106页。
[24] 同[3],98～104页。
[25] GB 203509(1971), Arsent, E..
[26] Epstein, J. et al., *Phosphorus*, **1**(4), 157(1964).
[27] 同[18],p. 74.
[28] 同[3],20～31页。
[29] Sittig, M., "Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals", 2nd ed., pp. 714～715, Noyes Publications, Park Ridge, 1985.
[30] 同[3],40～46页。
[31] 同[3],54～57页。
[32] 同[3],160～163页。
[33] Meyerboffer, A., *J. Met. Chem.*, **15**(9), 994(1972).
[34] 同[3],172～181页。
[35] 樊能廷编,《有机合成事典》,42页,北京理工大学出版社,北京,1992年。
[36] 同[1],29页。
[37] 同[3],186～188页。
[38] 同[1],30页。
[39] 同[3],188～190页。
[40] Higginbottom, R. J., *J. Chem. Soc.*, 2367(1962).
[41] 同[3],181～186页。
[42] 同[1],29～30页。
[43] 同[9],4页。
[44] 钟玉征,《毒剂侦检分析》,兵器工业出版社,北京,1992年。
[45] 同[1],108～117页。
[46] Gehauf, B., Epstein, J. et al., *Anal. Chem.*, **29**, 278(1957).
[47] Sass, S., Ludemann, W. D. et al., *Anal. Chem.*, **29**, 1346 (1957).
[48] 马尔辛斯基著,毛庆武等译,《化学武器及其防护》,科学卫生出版社,上海,1958年。
[49] 同[1],117～122页。
[50] 同[1],123～124页。
[51] 同[1],125～129页。
[52] 同[1],140页。
[53] 同[1],130页,137～144页。
[54] 金泽湘、詹彩琴,《火炸药与装药概论》,189～192页,兵器工业出版社,北京,1988年。
[55] Melain, J. H., "Pyrotechnics", The Franklin Institute Press, Philadelphia, 1980.
[56] Lancaster, R. R. et al., "Fireworks", Chemical Publishing Co., Inc., New York, 1972.
[57] Conkling, J. A., "Chemistry of Pyrotechnics", p. 175, Marcel Dekker Inc., New York, 1985.
[58] Glyde, E. D., Lewis, G., in "Proceedings of 9th International Pyrotechnics Seminar", pp. 819～833, The International Pyrotechnics Society, Chicago, 1984.
[59] 雷逢仁、刘长城,火工品,(2),23(1991)。
[60] 同[8],432页,448～449页,495～496页。
[61] Fieser, L. F., Harris, G. C. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 768～773(1946).
[62] US 2606107(1952), Fieser, L. F. (US Government).
[63] 兵器工业科学技术词典编委会,《兵器工业科学技术辞典·火工品与烟火技术》,14－41页,国防工业出版社,北京,1992年。
[64] 同[63],14－43～14－44页。
[65] Hancox, R. J., 同[58],pp. 257～273.

基本参考文献

1. 中国人民解放军总参谋部防化部主编,《中国军事百科全书·化学、生物武器和防核、化学、生物武器技术分册》,军事科学出版社,北京,1990年。
2. 赵国辉、陈海平、董汉昌编著,《化学武器》,兵器工业出版社,北京,1991年。
3. 《中国大百科全书·军事》,中国大百科全书出版社,北京,上海,1989年。
4. 中国人民解放军军事科学院译,《苏联军事百科全书》,第8卷,中国人民解放军战士出版社,北京,1982年。

huazhuangpin

化妆品 Cosmetics

郑德芳　上海市日用化学工业研究所
俞福良　轻工业部

1. **概述**…… 374
2. **化妆品的物理化学性能**…… 374
2.1. 增溶…… 374
2.2. 乳化…… 374
2.3. 分散…… 375
3. **护肤化妆品**…… 376
3.1. 膏霜制品…… 376
3.1.1. 清洁霜…… 376
3.1.2. 雪花膏及滋润霜…… 376
3.1.3. 香脂（冷霜）…… 377
3.2. 乳液…… 377
3.3. 化妆水…… 377
4. **发用化妆品**…… 377
4.1. 洗发液（香波）…… 377
4.1.1. 含皂洗发液…… 378
4.1.2. 珠光洗发液…… 378
4.1.3. 低刺激洗发液…… 378
4.1.4. 去头屑洗发液…… 378
4.1.5. 调理洗发液…… 378
4.2. 护发素…… 378
4.3. 发光泽用品…… 379
4.4. 发定型用品…… 379
4.5. 发滋补用品…… 379
4.6. 烫发用品…… 379
4.7. 染发用品…… 379
5. **美容化妆品**…… 380
5.1. 粉类…… 380
5.1.1. 香粉…… 380
5.1.2. 胭脂块…… 381
5.2. 唇膏…… 381
5.3. 染睫毛油…… 381
5.3.1. 块状睫毛油…… 381
5.3.2. 膏状睫毛油…… 382
5.4. 眼影…… 382
5.4.1. 块状眼影…… 382
5.4.2. 膏状眼影…… 382
5.4.3. 条状眼影…… 382
5.5. 眼线…… 382
5.6. 眉墨…… 382
5.7. 指甲用品…… 382
5.7.1. 指甲光亮剂（指甲油）…… 382
5.7.2. 去光剂…… 383
5.7.3. 表皮去除剂…… 383
6. **去臭与抗汗用品**…… 383
6.1. 抗臭霜及蜜…… 383
6.2. 滚珠式抗汗剂…… 383
6.3. 抗汗去臭锭…… 383
7. **防晒用化妆品**…… 383
8. **清洁用化妆品**…… 384
8.1. 浴用产品…… 384
8.1.1. 泡沫浴…… 384
8.1.2. 浴油…… 384
8.1.3. 浴盐…… 384
8.2. 剃须用品…… 384
8.3. 面膜…… 384
8.3.1. 剥离型面膜…… 384
8.3.2. 糊状面膜…… 384
9. **化妆品用主要原料**…… 384
9.1. 油性原料…… 385
9.2. 表面活性剂…… 385
9.3. 胶质类…… 385
9.4. 保湿剂…… 386
9.5. 防腐剂…… 386
9.6. 紫外线吸收剂…… 386
9.7. 抗氧剂…… 386
9.8. 香料…… 386
9.8.1. 天然香料…… 386
9.8.2. 合成香料…… 387

9.9. 色素 …… 387
9.9.1. 有机合成色素 …… 387
9.9.2. 无机色素 …… 388
9.9.3. 天然色素 …… 388
9.10. 特种原料 …… 388
10. 安全性试验 …… 389
11. 化妆品法规 …… 389
12. 经济概况 …… 390
参考文献 …… 391
基本参考文献 …… 392

1. 概 述

化妆品是化妆用的化学制品。它是以涂擦、撒布、喷雾或其它类似方法使用于人体，如表皮、毛发、指甲、口唇等，以使人体清洁、美化、增加魅力、改变容貌、保持皮肤或毛发健康为目的的物品。

首先使用化妆品的是埃及人，公元前3200年埃及已进入发展时期，法劳王朝已使用化妆品修饰人体[1]。公元前2750年埃及第四王朝法劳王的母后墓中发现有妇女用的香油、脂膏、唇油等。到公元前5世纪埃及女王克丽佩脱拉（Cleopatra）时，妇女已有戴假发，用指甲花将发染成棕色或红色的，中国在公元前有"纫烧铅作粉"[2]，供宫廷后妃涂面美容，后称为宫粉。那时希腊、美索不达米亚、波斯等地，人们使用化妆品修饰和美化宗教仪式。公元2世纪初，罗马处于发达时期，化妆品和美容有较大发展，当时将化妆品视为医药的一个分支。公元700年 Paulus 医生在他的著作中介绍用于干性皮肤的润肤剂和动物脂肪。9～11世纪阿拉伯发明了使用蒸馏技术提取芳香精油。到欧洲文艺复兴时代，随着文化发展，化妆品从医药中分离出来。18世纪人们更多注意清洁与美化，出现了科隆香水，这种把香精、花香水和水配合的香水，在欧洲曾风行一时。公元1768年法国的 Antonine Chiris 创立了香水公司，接着欧洲的英、法、德、荷兰等国相继利用非洲等地的香原料，并将某些芳香植物移植到欧洲，丰富了化妆品的加香物，促进了调香技术，也促进了化妆品业的发展。19世纪，化学、物理、生物及医药科学的空前发展，仅化妆品用的原料品种有几千种，随着工业用乳化设备与包装技术的开发，化妆品制造技术逐渐发展成为一门新的专业性科学技术[3]。1986年世界化妆品销售额达到460亿美元。

化妆品范围很广，种类繁多。美国在化妆品与药品之间，有不用处方的药品（OTC）一类化妆品，如抗汗、防晒、灭菌和牙科用品等；日本有类药品化妆品，其定义为"对人体的作用缓和，不用于疾病的诊断、治疗或预防，不是为了达到影响人体构造和机能目的的制品"。其分类方法也不一致，常用的分类方法可按其使用部位与目的区分如下：

（1）肤用化妆品；
（2）发用化妆品；
（3）美容化妆品；
（4）去臭及抗汗用化妆品；
（5）防晒用化妆品；
（6）清洁用化妆品。

由于各种原因，化妆品生产厂家习惯用化妆品原料品种为商品名称，这样使配方的化学组成较难弄清。美国化妆品、盥洗用品，香味用品协会（CTFA）组织有关公司出版了"CTFA 化妆品组成字典"[4]，为化妆品工业作出了贡献。从60年代初开始，国际化妆品化学师协会（IFSCC）每两年组织一次技术交流，以促进工业发展。

2. 化妆品的物理化学性能

2.1. 增 溶

化妆品中大量使用表面活性剂，表面活性剂的分子是由亲油基和亲水基组成。当它在水中溶解时，憎水性大的亲油基由于分子另一端的亲水基而溶于水。表面活性剂分子以亲油基为中心，亲水基朝外形成数十个以至数百个大的聚合体，称之为胶束。表面活性剂溶液达到这种聚合物开始集合的浓度，称为临界胶束浓度（CMC）。在该浓度下表面活性剂溶液的各种物理性能发生显著变化，低浓度范围的胶束呈球状，浓度高时呈棒状或层状，化妆水中所用表面活性剂浓度时的胶束，一般可看作是球形的。

在临界胶束浓度以上的胶束溶液可以溶解不溶于水的极性小的有机物，这种现象叫增溶，即胶束的增溶作用。

化妆品用的增溶剂，几乎都是非离子型表面活性剂，因为它比离子型表面活性剂对皮肤刺激性小，较温和。通常化妆水中用非离子表面活性剂时的用量只是用乙醇等水溶性溶剂的1/10以下，故现在改用增溶性大的非离子表面活性剂如聚氧乙烯山梨醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯脂肪醇醚等代替过去用乙醇作为溶剂来制造透明的化妆水。对于加香产品，为了避免香精油从物料中分出，添加非离子表面活性剂作为增溶剂也是很有效的。

2.2. 乳 化

化妆品中的乳液和膏霜都是油与水通过乳化剂作用制成的乳剂。有水包油型（O/W），水相在外边为连续相，

将油相包在里面为分散相。还有油包水型（W/O），油相在外边为连续相，将水相包在里面为分散相。乳化的稳定性是影响化妆品质量关键之一。

乳化的稳定性可参考斯道克斯定律（Stokes'law）[5]：

$$V=\frac{2gr^2(d_1-d_2)}{\eta}$$

式中 V——沉降速度，m/s；

g——重力加速度，m/s²；

r——颗粒半径，m；

d_1——颗粒密度，kg/m³；

d_2——连续相密度，kg/m³；

η——连续相粘度，kgf·s/m²。（1kgf·s/m²=9.8Pa·s）

要保持稳定性好，首先乳化颗粒要细，分散相与连续相密度差要小，连续相粘度要适当地高。稳定性试验可用加速比较的方法，如高温低温循环试验及离心分离等方法。

乳化剂可分为离子型与非离子型两类。离子型根据活性离子的性质又分为阴离子、阳离子及两性离子型。非离子型在水中不解离，因此它能与其它离子型表面活性剂匹配。

乳化剂由亲油基(L)及亲水基(H)组成，亲水亲油平衡值(HLB)常用来表示乳化剂的特性。J. T. Davies 提出将活性剂分子分成单位化学基，分别确定其特性值，再通过特性值相加的方法求得 HLB 值。化学基的特性值见表1。

表1　化学基的特性值

化学基	特性值	化学基	特性值
亲水基		亲油基	
		—CH—	
—SO_3Na	38.7		-0.475
—COOK	21.2	—CH_2—	-0.475
—COONa	19.1	—CH_3	-0.475
N(季铵)	9.4	=CH—	-0.475
酯	6.8	诱导基	
酯(游离)	2.4		
COOH	2.1	—(CH_2CH_2O)—	+0.33
—OH(游离)	1.9		
—O—	1.3	—$(CH_2CH_2CH_2O)$—	0.15
—OH	0.5		

亲油基大的活性剂，其 HLB 值小；亲水基大的活性剂，其 HLB 值大；亲油基和亲水基的大小相等时，则 HLB 值是7。

A、B 两种活性剂混合后，HLB 值可相加：

$$HLB=\frac{W_A\times HLB_A+W_B\times HLB_B}{W_A+W_B}$$

式中 W_A，W_B——活性剂 A 和 B 的重量；

HLB_A，HLB_B——活性剂 A 和 B 的 HLB 值。

用此方法可计算出混合活性剂的 HLB 值。

用实验方法求出油脂最适于在油相中乳化的 HLB 值，称为所需 HLB，见表2。

表2　油脂最适于乳化的 HLB 值

油　脂	油包水乳剂	水包油乳剂
碳氢化合物		
白油（轻质）	4	10.0
白油（重质）	4	10.5
凡士林	4	10.5
微晶蜡		9.5①
石蜡		9.0
动植物油、蜡		
棉子油		7.5
小烛树蜡		14.5①
巴西棕榈蜡		14.5①
黄蜡	5	10～16
羊毛脂	8	15
酸、醇、其它		
硬脂酸		17
鲸蜡醇		13
硅油		10.5①

① 暂定值。

混合油相的所需 HLB 值和活性剂一样也可相加，计算出所需活性剂的 HLB 值。一般采用复合乳化剂比单一的乳化剂稳定性好。不同组合配成同样 HLB 值的活性剂，稳定性不一定相同。HLB 值只是一种参考，它对油相或活性剂结构带来的影响未全部考虑进去。因此选择最适宜的乳化剂时，必须通过大量实验。

2.3. 分　散

粉质原料被粉碎成微粒时，各个粒子有凝聚成一个较大粒子的倾向。因此，需要把凝聚的粒子分散成各个粒子，并使这种分散状态稳定。

表面活性剂吸附于粉体表面能显著地改变粉体的表面性质，起到分散剂的作用。有机颜料之类亲油性粉体用表面活性剂处理后能使之亲水化，容易为水所润湿，同时也改善其分散的稳定性。

分散稳定性还受某些因素影响，如分散介质的粘度越高，沉淀速度越小，稳定性越好；分散介质与粒子的密度差小，稳定性好；分散介质中若有微量不纯物，稳定性差。

3. 护肤化妆品

化妆品为何能对皮肤起保护作用，有一段时间，认为主要靠皮肤表面的皮脂起滋润作用，后来发现使皮肤保持柔软、有弹性，最重要的是水。乳剂是理想的皮肤滋润剂，它同时提供油分及水分，水分使皮肤柔和，油分控制水分蒸发，角质层中保持一定含水量，皮肤就饱满、润滑。

皮肤表面油脂的组成为：游离脂肪酸 2.3～56.0%，平均 25%；角鲨烯 1.3～17.3%，平均 5.0%；其它碳氢化合物 0.5～10.0%，平均 2.0%；蜡（除去甾醇酯类）12.3～25.0%，平均 20.0%；甾醇酯类 1.5～4.5%，平均 3.0%；游离甾醇 0.7～20.0%，平均 1.5%；三甘油酯 5.5～37.5%，平均 25.0%；单及双甘油酯 3.0～13.5%，平均 10.0%；未知物及少量组分 5.0～12.0%，平均 8.5%。

皮肤角质层中存在天然保湿因子（natural moisturizing factor，简称 NMF）的亲水性吸湿物质，对皮肤保湿起很重要的作用。NMF 的组成为：氨基酸类 40.0%，吡咯烷酮羧酸（PCA）12.0%，乳酸盐 12.0%，尿素 7.0%，氨、尿酸、氨基葡糖、肌酸酐 1.5%，柠檬酸盐 0.5%，钠 5%，钾 4%，钙 1.5%，镁 1.5%，正磷酸根（PO_4）0.5%，氯 6%。皮肤保湿，不仅要考虑到 NMF，还要考虑到细胞脂质和皮脂等油性成分。这些油性成分与 NMF 相结合或包围着 NMF，防止 NMF 流逸，起到控制水分挥发的作用。

3.1. 膏霜制品[6,7]

膏霜制品是油蜡类原料与水通过乳化剂乳化成水包油或油包水型乳剂。由于油、水有分离的趋向，因此必须选择适当的配比及机械设备以制成稳定的产品。

护肤类化妆品膏霜及乳液的一般制备方法，是将油相包括油脂、蜡、油溶性组分及乳化剂在蒸汽夹套釜中加热到 75℃，将水相即水溶性组分在另一釜中也加热到 75℃，然后将分散相慢慢加入连续相中，可先用快速搅拌或短时间均化以保证好的乳化效果，接着慢速搅拌至室温出料，热敏性化学品及香精等一般在冷却到约 40℃ 时加入。考虑到加热及乳化过程中水的蒸发因素，应按配方多加约 3～5%过量水。

在乳化过程中，物料的加入速度、机械搅拌及冷却速度对乳化效果起着非常重要的作用，对膏霜及乳液的稠度、粘度及稳定性都有影响，必须注意控制。

3.1.1. 清洁霜

清洁霜的作用是去除面部用的美容化妆品、污垢及油脂。随着眼部化妆品耗量的大量增加，清洁用品的用量也增多。肥皂或其它洗涤剂有可能过多地去除皮肤表面的油脂，致使皮肤有干燥及粗糙的感觉。用手指将清洁霜或乳液均匀地涂布于皮肤，按摩一下使污垢松下，然后用软纸将悬浮物擦掉，剩留物成膜，对皮肤有滋润作用。

配方实例：蜂蜡 8.0%，液体石蜡 49.0%，石蜡 7.0%，十六醇 1.0%，硼砂 0.4%，水 34.6%。川非离子乳化剂的实例：凡士林 31.0%，液体石蜡 20.0%，石蜡 7.0%，羊毛脂 3.0%，山梨醇倍半油酸酯 4.0%，山梨醇（70%溶液）2.5%，硫酸镁 0.2%，水 32.3%，香精，防腐剂适量。

3.1.2. 雪花膏及滋润霜

雪花膏是过量游离脂肪酸与脂肪酸皂为乳化剂组成的乳剂，为最古老的膏霜产品中的一种。传统的雪花膏配方是以硬脂酸作为油相，该油相在高于体温时熔化，并以一种形式结晶，形成一层不油粘的膜，它给皮肤以干的、柔和的感觉，而且产品的外观很吸引人。

一般市场出售的雪花膏组成大体为：硬脂酸钾 3.5～9.0%，游离硬脂酸 12.0～18.0%，甘油 8.0%以下，其它油分 0～2.5%，水 65.0～85.0%。硬脂酸含量占膏体总量的 15～25%，其中 15～30%被中和。典型的雪花膏配方：硬脂酸 15.0%，氢氧化钾 0.7%，甘油 8.0%，水 76.3%，香精、防腐剂适量。这类膏霜含水分多，若不放在密闭容器内，水分易挥发，重量减轻。而且油相结晶性好，如制成后不待其完全稳定即装入容器，则膏体收缩后产生凹陷。又因掺有含水量多的保湿剂，为微生物繁殖创造了条件，需加防腐剂防止变质。

滋润霜是介于雪花膏及香脂（冷霜）之间的产品，一般来说，水分比冷霜中多，约 30～50%。油脂成分有液体石蜡、异三十烷、蜂蜡、羊毛脂、脂肪酸、植物油、十六醇、十八醇、甘油等。膏体稳定，油分比香脂中含量少，感觉较爽快，市场上加营养剂制品多属此类。由于容易乳化，可改变油分的种类或添加各种药剂，以赋予独特的使用感觉和效果，因此品种繁多。

滋润剂很多，有：矿物油及蜡，如液体石蜡、石蜡、地蜡、聚乙烯、鱼鲨烷等；硅油；三甘油酯如动植物油；烷基酯如脂肪酸甲酯、异丙酯、丁酯以及各种异构醇的酯；脂肪酸；脂肪醇；羊毛脂及其衍生物；多元醇及聚醚衍生物如丙二醇、聚乙二醇等；蜡酯如羊毛脂、蜂蜡、鲸蜡、豆蔻酸豆蔻酯、硬脂酸硬脂酸酯等；植物蜡如巴西蜡、小烛树蜡；甾醇如胆固醇、胆固醇脂肪酸酯；酰胺如脂肪酸酰胺等。

滋润霜配方实例：用非离子乳化剂时，蜂蜡 3.00%，鲸蜡 3.00%，白油 30.00%，单硬脂酸甘油酯 12.00%，尼泊金丙酯 0.15%，尼泊金甲酯 0.15%，甘油 8.00%，水 43.40%，香精 0.30%。用阴离子乳化剂时，十六醇 5.00%，白油 20.00%，凡士林 8.00%，蜂蜡 15.00%，

棕榈酸异丙酯 10.00%，卵磷脂 10.00%，尼泊金丙酯 0.15%，抗氧剂 0.05%，尼泊金甲酯 0.15%，硼砂 0.80%，水 30.50%，香精 0.35%。用非离子及阴离子乳化剂时，白油 25.0%，羊毛脂 2.5%，鲸蜡 5.0%，硬脂酸 1.0%，硬脂酸甘油酯 12.0%，三乙醇胺 0.5%，多元醇 4.0%，水 50.0%。

3.1.3. 香脂（冷霜）

最早的冷霜是在熔化的蜂蜡（1份）及橄榄油（3～4份）中加入玫瑰水而成，一般是油膏型。以后改进成油包水型乳剂，以蜂蜡，硼砂为原料，稳定性也有改进。另一重要进展是采用白油，以避免乳剂酸败并改善乳剂稳定性。配方实例：蜂蜡 12.0%，鲸蜡 12.5%，白油 56.0%，硼砂 0.5%，玫瑰水 19.0%。采用 HLB 值低的非离子乳化剂能增加柔韧性，减少配方中蜂蜡用量，加用不易乳化的原料及增加含水量。配方实例：(1) 蜂蜡 10.0%，白油 50.0%，山梨醇酐倍半油酸酯 1.0%，羊毛脂 3.1%，硼砂 0.7%，防腐剂 0.20%，香精 0.5%，水 34.5%。(2) 蜂蜡 2.0%，凡士林 7.5%，山梨醇酐倍半油酸酯 3.0%，白油 37.5%，羊毛脂 3.0%，硼砂 0.5%，防腐剂及香精各 0.5%，硬脂酸锌 1.0%，水 45.0%。(3) 微晶石蜡 11.0%，蜂蜡 4.0%，凡士林 5.0%，羊毛脂 7.0%，异三十烷 34.0%，十六烷基己二酸酯 10.0%，甘油一油酸酯 3.0%，聚氧乙烯 (20mol) 山梨醇酐油酸酯 1.0%，丙二醇 2.5%，水 22.0%，香精 0.5%，防腐剂、抗氧剂适量。

3.2. 乳 液

乳液中所用原料，如油脂及蜡，与滋润霜中所用相似，但含量低些。水包油型乳液含水量比相应的霜多，而油包水型乳液含水量可以与相应的霜相仿，但其中蜡的组分用油类代替。乳液的特点是擦在皮肤上延展性好，容易涂布，容易渗透。由于乳液含水量高，要配成稳定性好、放置时不分层的产品，添加一定量的高分子化合物，如卡布波 (Carbopol) 等，具有重要作用，同时要注意观察放置中粘度的变化。乳液灌装前一般要在室温或略高于室温情况下放置过夜，使可能混入的气泡逸出。

配方实例：(1) 阴离子乳化剂加胶：鲸蜡醇 0.5%，硬脂酸 5.0%，甘油 2.0%，尼泊金甲酯 0.1%，海藻酸钠 0.3%，三乙醇胺 0.5%，水 86.6%，乙醇 5.0%。(2) 卡布波 934 配方：卡布波 934 (2%水溶液) 10.0%，水 67.1%，甘油 2.0%，聚乙二醇 100 0.5%，丙二醇 4.0%，角鲨烯 7.0%，霍霍巴蜡 3.0%，鲸蜡醇 1.0%，单硬脂酸甘油酯 2.0%，单硬脂酸甘油醚 POE (30) 1.0%，PEG-2 油酸酯 2.0%，三乙醇胺 0.4%，香精适量。(3) 卡布波 941 配方：卡布波 941 (2%水溶液) 10.0%，水 79.5%，霍霍巴白脱 5.0%，硬脂酸 4.0%，单硬脂酸甘油酯 1.0%，三乙醇胺 0.5%，香精适量。

3.3. 化妆水

化妆水是透明液体，通常从皮肤上去除美容品及污垢后，皮肤角质层的水分及保湿成分需要补充，化妆水能促进皮肤的生理作用，因其作用不同可分成很多种。

配方实例：(1) 清洁用化妆水：甘油 10.0%，聚乙二醇 1500 2.0%，聚氧乙烯 (15mol) 油醇醚 2.0%，乙醇 20.0%，苛性钾 0.05%，水 65.75%，香精 0.2%，染料，防腐剂适量。(2) 柔软性化妆水：甘油 3.0%，丙二醇 4.0%，缩水二丙二醇 4.0%，油醇 0.1%，聚氧乙烯 (20mol) 山梨醇酐月桂酸酯 1.5%，聚氧乙烯 (20mol) 月桂醇醚 0.5%，乙醇 15.0%，水 71.8%，香精 0.1%，染料、防腐剂、紫外线吸收剂适量。(3) 收敛性化妆水：柠檬酸 0.1%，磺基石炭酸锌 0.2%，甘油 5.0%，聚氧乙烯 (20mol) 油醇醚 1.0%，乙醇 20.0%，水 73.5%，香精 0.2%，防腐剂适量。

4. 发用化妆品

头发是人体皮肤的附属器官，约有 10 万根左右，露在皮肤外面的为发杆，埋在皮肤内部的为发根，发根末端圆球形部分为毛球，它与连接着毛细血管和神经纤维的毛乳头接触，为头发输送营养和促进生长的重要部分。头发最外层为毛表皮，是角化的扁平、透明状的无核细胞所组成，能保护人体纤维不受化学的、机械的损伤，外层呈鳞片状。第二层为皮质，是由纵向排列的纤维紧密结合而成。这些纤维给予头发强度及弹性，是头发最重要的一层，占头发总量的 75～90%，以角朊为主体。皮质具有吸湿性，对化学药品有较强的耐受性，但不耐碱和硫化物。头发色素的主要部分在皮质中。改变发型有赖于改变皮质结构。最里层为髓质，由髓质细胞构成，含有黑素颗粒，主要为头发输送营养，如果它的机能受到损伤，头发就会枯萎。

头发在碱性条件下会膨胀，过多的酸也会使头发破坏，正常情况下 pH 值在 4.5～5.5 时，头发最富有弹性及光泽，一般含水在 10%左右。水分能柔化角朊蛋白，并使头发能延伸至其长度的 50%而不断裂。

4.1. 洗发液（香波）

洗发液的作用是使表面活性剂通过润湿、渗透、分散、乳化、去污等作用除去头发污垢。最早用肥皂洗发，由于肥皂会与硬水中的钙、镁离子生成粘腻的钙、镁皂，洗发后感觉不舒适，尤其在硬水地区，现在都改用与硬水不产生钙、镁沉淀物的表面活性剂为主的洗发液。

洗发液用的表面活性剂，以阴离子型为主，如烷基硫酸盐，烷基醚硫酸盐，肥皂，磺基琥珀酸钠盐 [5138-18-1]，N-酰基肌氨酸盐，*N*-酰基多肽缩合物，*N*-酰基甲

基牛磺酸盐等等；也用一些非离子活性剂，如聚氧乙烯山梨醇酐月桂酸酯，壬基苯酚聚氧乙烯醚，聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段共聚物等；也用两性离子活性剂如咪唑啉，甜菜碱，*N*-烷基氨基酸等[9~11]。

为了改善洗发液性能还需加入：(1) 增泡剂，如烷基醇酰胺、氧化胺；(2) 调理剂，如脂肪类、硅油、季铵盐、聚丙烯酰胺[12,13]、水解蛋白、聚合季铵盐等；(3) 增稠剂，如电解质、纤维素衍生物、合成或天然树脂、聚乙二醇6000双硬脂酸酯等。并根据需要添加混浊剂（或珠光剂）、澄清剂、酸化剂、抗氧剂、螯合剂、紫外吸收剂等。防腐剂可用对羟基苯甲酸酯类及甲醛或释放甲醛类产品如烷基咪唑脲、乙内酰脲、聚季铵盐-15及氯甲基异噻唑酮与异噻唑酮混合物等。

4.1.1. 含皂洗发液

含皂膏状洗发液是洗发液的一个品种，另外软皂（钾皂）水溶液加些防腐剂、螯合剂、颜色及香精的洗发液仍为某些理发店应用。配方实例：月桂基硫酸钠20.0%，羊毛脂0.5%，尼泊金甲酯0.1%，香精0.3%，氯化钠0.9%，苯甲酸钠0.2%，硬脂酸6.6%，氢氧化钾（34.2%）4.0%，月桂酸二乙醇酰胺1.5%，水适量。

4.1.2. 珠光洗发液

洗发液中加珠光剂比较流行，外表美观，令人喜爱。配方实例：月桂醇硫酸钠（27%）45.0%，聚乙二醇400双硬脂酸酯1.0%，丙二醇2.0%，香精0.8%，防腐剂适量，加水补充至100.0%。

4.1.3. 低刺激洗发液

随着洗发液使用的普及以及生活水平的提高，低刺激洗发液的需求增加。两性表面活性剂，如咪唑啉、甜菜碱及2-氨基丙酸酯类表面活性剂，对眼睛刺激性小，性能温和，其不足之处是价格略高、泡沫稍差，可以与月桂醇硫酸盐等阴离子活性剂混配予以改善。另外，阴离子酰基氨基酸型活性剂亦可作为低刺激洗发液的原料。配方实例：(1) 水56.0%，月桂酸二乙醇酰胺1.0%，月桂醇硫酸钠20.0%，咪唑啉20.0%，己烯乙二醇2.0%，聚氧乙烯山梨醇酐月桂酸酯1.0%。(2) 椰子酰丙基二甲基甜菜碱17.1%，十三醇醚硫酸盐（4.4.E.O.）（65%溶液）8.3%，聚氧乙烯（100）山梨醇酐月桂酸酯7.5%，防腐剂、香精、颜色适量，水补充至100%。

4.1.4. 去头屑洗发液

洗发液兼有清洁及去屑止痒作用是消费者普通的要求，开始时采用杀菌剂，但效果一般，后来用巯氧吡啶锌（ZPT）[13463-41-7]作为去屑止痒剂效果良好。头屑是由于新陈代谢过快加速上皮细胞角化而形成，它为细菌的生长创造了有利条件。ZPT有抑制新陈代谢及杀菌两种作用，因此效果很好。但使用时要注意，若流入眼中有刺激性。有人认为，在用ZPT及月桂醇硫酸钠洗发液的配方中加用硬脂基二甲基氧化胺有抗刺激作用。其它具有去屑作用的组分有硫化硒、硫黄、十一烯酸及其衍生物、季铵盐及间苯二酚等。配方实例：烷基硫酸二乙醇胺盐16.0%，月桂酸二乙醇酰胺3.0%，聚丙烯酸三乙醇胺盐0.5%，ZPT 1.0%，色素、香精适量，水补充至100%。近年来，欧洲用溶解性原料制成透明去头屑洗发液[14]，发展很快。

4.1.5. 调理洗发液

调理洗发液除了具有清洁效果外，还能改善梳理性能，具有洗后感觉及外观好的效果，是由添加调理剂制得的。最有效的调理剂为合成阳离子聚合物，其特点是在头发上沉积一层膜，主要的不足是经过多次连续使用后在头发上有过量积聚物。有些阳离子聚合物当加入少量电解质（如氯化钠）时在头发上的吸附量明显减少，可使部分吸附的聚合物脱附。使用调理剂时要注意可能造成的复合反应，要按头发性质不同及表面活性剂体系，注意调节及控制其硬度、柔软性、不缠结性、梳理性、身骨、弹性、抗静电性等。阳离子聚合物与两性表面活性剂协同使用时调理性能最好。配方实例：(1) 椰子酰水解蛋白钾盐25.0%，月桂基氨基丙酸15.0%，月桂单乙醇酰胺3.0%，硬脂基二甲基苄基糖精铵0.3%，乙醇3.0%，乙烯基吡咯烷酮双（低烷基）胺基丙烯酸酯的季铵聚合物（Gafquat 755M_w=1000000）1.0%，香精、颜色适量，水补充至100.0%。(2) 月桂基醚硫酸钠13.5%，椰子二乙醇酰胺2.0%、聚合物JR-400 1.5%，甲醛0.1%，去离子水适量。JR-400为季铵化羟乙基纤维素聚合物。

4.2. 护发素

用洗发液后可以加用护发素使头发调理性好。护发素的主要成分为阳离子表面活性剂，如烷基二甲基氯（或溴）化铵，双烷基二甲基氯（或溴）化铵及烷基二甲基苄基氯（或溴）化铵。阳离子活性剂吸附在毛发表面，形成单分子膜，使头发柔软，并赋予光泽，且能抑制静电发生，因此使头发易于梳理。

头发的软、硬、粗、细因人而异，就整体来说，东方人的头发比西方人更圆、更厚、更直，较难烫卷、头发皮质的调理也较难，更需用护发素。近年来发展了一种焗油，用以减少头发损伤造成的干枯感，增加柔软及光泽，其使用方法是洗发后涂上焗油，在蒸汽下蒸30min，然后用水冲掉。

配方实例：(1) 十六烷基二甲基氯化铵1.4%，十八

醇0.6%，单硬脂酸甘油酯1.5%，食盐0.2%，水补充至100.0%。(2) 十八烷基二甲基氯化铵2.0%，十六醇2.0%，硅酮油3.0%，聚氧乙烯（10克分子）油醇醚1.0%，甘油5.0%，蛋白质衍生物2.0%，精制水85.0%，香精适量。

4.3. 发光泽用品

头发对人体不但有保护作用，还有美化作用，必须注意保持它的健康。正常情况下，头皮分泌油脂，覆盖在表面以避免水分损失，使头发整齐有光泽，油层还能对风、雨、热等变化起保护作用。若油脂分泌减少，头发受化学或热的损伤发生脱水，会造成头发发脆分杈。动植物油及矿物油能补充油脂并给予光泽，但对于防止头发脆裂不起作用。要克服发脆必须加湿，直接加水虽能使头发膨胀、软化，但水很快就蒸发掉了。乳剂型发乳被头发吸附后，乳剂破坏，水被吸收，油在发杆上形成保护膜，有较好的保湿作用。

配方实例：(1) 液体光泽剂：蓖麻油6.0%，橄榄油45.0%，杏仁油49.0%，抗氧剂、颜色、香精适量。(2) 固体光泽剂：白油42.0%，地蜡8.0%，凡士林50.0%，颜色、香精适量。(3) 酒精溶液（双层头油）：白油30%，橄榄油10.0%，乙醇60.0% 颜色、香精、抗氧剂适量。(4) 乳剂型：水包油型：白油44.0%，硬脂酸6.0%，水48.5%，三乙醇胺1.5%，颜色、香精适量。油包水型：白油27.0%，凡士林6.0%，蜂蜡1.8%，羊毛醇0.2%，硼砂0.1%，水64.9%，香精及防腐剂适量。

4.4. 发定型用品

为了保持发型，人们采用各种高分子聚合物制备成各类剂型。最普遍采用的有喷发胶及摩丝，也有采用冻胶型及定型发水。喷发胶及摩丝经过推进剂而雾化，高分子聚合物的主要作用是在头发表面生成一层膜以保持发型，喷发胶中最主要的组分为树脂，可供选择的树脂品种很多。另外，还有增塑剂、柔软剂、光泽剂、香精、溶剂。推进剂可用丙烷、丁烷、二甲醚等。

配方实例：(1) 定型发水：聚丙氧基丁醚15～25%，乙醇50～60%，EDTA适量，香精、颜色适量，精制水25.0%。冻胶型：卡布波940 2.0%，三乙醇胺3.0%，聚乙二醇酯10.0%，水85.0%。(2) 喷发胶：丙烯酸-丙烯酰胺共聚物2.00%，氨基甲基丙醇0.15%，硬脂醇辛酸酯0.05%，丙烷-丁烷60.00%，无水酒精37.70%，香精0.10% (3) 摩丝：聚季铵盐-16 15.0%，PVP/VA 64 2.0%，聚氧乙烯（25）十六、十八醇醚0.2%，聚氧乙烯（14）壬基苯酚醚0.4%，香精0.1%，酒精10.0%，水57.3%，氟利昂12 15.0%。近年来摩丝还扩大应用至护肤用品[15]。

气溶胶整发剂是指液体或固体微粒分散在空气中形成胶态状产品，它是通过阀门进行喷射的。气溶胶整发剂喷在头发上干后形成薄膜，能保持发型。其组分有成膜剂、调理剂、香精、溶剂、推进剂等。制造时需要考虑的问题有：整发剂的性能，气溶胶制剂与推进剂的相容性，对金属容器的腐蚀性，喷雾粒子的大小及粘附性，以及在头发中的扩散速度等。过去用氟氯碳化物（氟利昂）推进剂，由于它破坏臭氧层，因此世界各国作出了禁止使用的规定，现在很多国家已用液化碳氢化合物、二甲醚及压缩氮和二氧化碳等为推进剂[16,17]。

4.5. 发滋补用品

滋补剂的主要目的是促进头皮血液循环，供给营养，减轻油性和干性头发引起的头屑。有些脱发是由于不注意头发及头皮的保护，造成皮脂腺阻塞，头皮毛囊脱水，头皮血液循环不良或头皮遭到感染。适当进行滋补、保护、刺激及预防能促进头发的健康生长。但是对毛囊已被破坏的秃头，即使用滋补剂也不能诱发新发的生长。活血剂有甲酸酒精液、辛宁及其盐、斑蝥酊、辣椒酊等。营养剂有维生素、蛋白质（尤其是水解蛋白）、激素、氨基酸等。杀菌剂有水杨酸、阳离子季铵盐、间苯二酚等。

配方实例：间苯二酚5%，乙醇85%，蓖麻油5%，色香适量。

4.6. 烫发用品

头发的形态为皮质结构所决定。这些结构由平行的多肽键用交键联接，角朊中平行的多肽键有4种化学键在起作用，即盐桥，氢键、双硫基及酰胺链。盐桥及氢键容易被水破坏，水溶液的pH值离角朊的等电点越远，盐桥破坏越大。理论上讲，强碱溶液pH值达11，12时，烫发能永久不变形，但这不但破坏了盐桥及氢键，同时双硫基及酰胺链也被破坏，因此pH值必须控制在9.5以下。水能使头发的角蛋白软化，它进入头发的氢键，使之有更大的弯曲度。湿的头发卷成一定形式，经过先还原后氧化（中和）的过程，重新排列成形，干燥后得到新的发型。还原剂通常用巯基乙酸[68-11-1]。氧化剂可用溴酸钠或双氧水等。烫发时先将头发湿润，加用还原剂后卷在卷发筒上，停留一定时间（根据烫发剂浓度及头发性质而变化）后，用中和剂处理。

配方实例：还原剂为巯基乙酸（100%）7.0%，单乙醇胺（100%）8.0%，氨（35%）2.0%，水83.0%。中和剂为溴酸钠6.0%，精制水94.0%，防腐剂适量。

有人认为，要使烫发的卷曲效果好，保持时间长，同时损伤头发减到最小程度，应当研究整个烫发的操作过程[18]。

4.7. 染发用品

根据染发后在头发上存留时间长短，染发用品可分

为3类：(1) 暂时性染发，染后第一次洗发时就会褪色，这类产品使用的颜色是高分子化合物，仅在头发表面堆积而不渗透到皮质内；(2) 半永久性染发，经得起3～6次洗发，但牢度比永久性染发差些，所用颜色为低分子量的直接染料，对头发角朊的亲和力好，因此它能渗透进皮质内；(3) 永久性染发，染后能有效地抵制外界影响，如洗发、梳发、摩擦、光照等，这类染发剂至少占染发产品的80%。氧化染发剂的一部分是由染料中间体、偶合剂及其它辅助材料组成，另一部分是氧化剂。染料中间体的氧化必须在头发上进行，故在使用时这两部分刚刚混和就要涂在头发上，维持约30min，然后以水冲掉。

氧化染发剂配方实例：以一号药剂为例，对苯二胺2.0%，2,4-二氨基甲氧基苯1.0%，间苯二酚0.2%，油酸20.0%，聚氧乙烯（10mol）油醇醚15.0%，异丙醇10.0%，氨水（28%）10.0%，精制水41.8%，抗氧剂、螯合剂适量。

5. 美容化妆品

美容化妆品为着色产品，主要起美化作用，所用染料及颜料是非常重要的组成，而且这些原料的安全性特别引起人们的重视。一些国家公认美国的染料命名规定，即FD&C能用于食品、药品和化妆品，D&C能用于药品和化妆品，外用D&C能用于外用药品和化妆品但不能接触唇部或粘膜，在编号后面标出了颜色如红、黄、蓝等。法规上规定哪些编号限制使用或暂时可用，但一旦发现有致癌作用，立即禁止使用。用于化妆品的色料必须控制含铅小于0.002%，砷小于0.0002%，除铅、砷以外的重金属小于0.003%。

着色剂有有机染料、无机颜料及有机色淀。化妆品用染料大多数是登记过的煤焦油着色剂，很少使用天然染料。色淀是将可溶性有机染料沉淀或反应于吸收基或稀释基中的一种有机颜料，基质为氧化铝、硫酸钡、氢氧化铝及硫酸钡混合物、苯甲酸铝或氧化锌等，含纯染料大于80%。

无机颜料具有优异的光稳定性，不溶于水及有机溶剂，大都能抗碱及弱酸。(1) 氧化铁为重要的无机着色剂。氧化铁黄是将亚铁盐溶液用碱沉淀后氧化而得，含Fe_2O_3约85%，结合水15%。氧化铁棕是将红、黄、黑氧化铁混合盐用碱沉淀后局部氧化而成为Fe_2O_3及Fe_3O_4的混合物。氧化铁红是用氧化铁黄煅烧而成。氧化铁黑是在一定条件下沉淀Fe_3O_4而成。氧化铬绿是纯的Cr_2O_3。(2) 炭黑的原料是石油或天然气，美国禁止使用含有3,4-苯并芘的炭黑。日本槽法炭黑含3,4-苯并芘在0.1ppb以下时才允许使用。(3) 珠光颜料有天然鱼鳞片、氧氯化铋、氧化钛-云母系等。钛云母是在云母表面涂有二氧化钛的物质，呈细微片状，其颗粒具有极高的机械强度，但不能承受过度的剪切力。因此均质过程要放在加珠光颜料之前，而且不能用研磨操作。(4) 亚铁氰化物，亦称群青蓝和群青红，是用硫磺、纯碱、陶土及木炭或松香等以一定比例混合后，在850℃煅烧24h冷却后制成。群青对碱及有机溶剂稳定性好，但对酸敏感。(5) 二氧化钛、氧化锌为白色颜料，应用在各类化妆品中。

使用色素时必须注意，化妆品中大都加有油脂及香料，有的有机颜料会与之作用引起着色。选用的颜料要求耐溶剂性能好，分散性能好，而且对香料、油脂及皮肤分泌物没有影响。在唇膏和胭脂中使用的颜料要求着色力和遮盖力好，必须选择热稳定性好和对pH值变化稳定的、粒子细、含水量低的颜料。染料和颜料在受到紫外线、可见光、红外线等作用时会遭到破坏或起化学变化，使其着色强度变弱，有褪色现象。当没有水分、空气、氧气、氢气及其它氧化剂或还原剂存在时，其影响会延缓。

5.1. 粉 类

要制成优质的香粉，必须调配各种原料，使各项性能如遮盖力、吸收性、润滑性及附着力等满足消费者的要求。

主要原料是：(1) 滑石粉，其主要成分为硅酸镁，它能给香粉以特殊的透明性、润滑性，能均匀地粘附在皮肤上。(2) 高岭土，主要是天然的硅酸铝，使香粉有优良的附着性能和吸收性能。(3) 碳酸钙、碳酸镁-碳酸钙和高岭土相似，能除去滑石粉引起的闪光。碳酸镁吸收性强，比碳酸钙大3～4倍，也是很好的香料吸附剂，但若用量过大，会使皮肤有干燥感，一般用量在15%以下。(4) 氧化锌和二氧化钛两者都是遮盖力好的原料。氧化锌对皮肤有缓和的干燥及杀菌作用。二氧化钛即钛白粉，在香粉中遮盖力比氧化锌大很多，但它与其它粉料难以混合，因此一般先将二氧化钛与氧化锌混合后再加其它粉料。(5) 硬脂酸锌、硬脂酸镁用于香粉中以增强香粉的附着力及润滑性。两者都是重量轻而体积大的粉，在香粉中包覆在其它粉的外面，使之不易透水。(6) 色素使用不溶性颜料，若用无机颜料色彩较暗，可加些有机色淀使色彩鲜明些。

5.1.1. 香 粉

香粉中有散香粉和粉饼两种产品。

散香粉的配方及制法。配方实例：滑石粉65.0%，高岭土15.0%，沉淀碳酸钙5.0%，氧化锌10.0%，硬脂酸镁5.0%，颜料、香料适量。制法：将除颜料、香料外的基础原料放入混合器中混合，颜料及香料分别用部分混合基料充分混合过筛后，加入混合器混匀，用300目不锈钢筛子过筛或通过微粒粉碎机，并核对颜色。

粉饼与香粉的原料基本相同，但在组成中增加些高岭土，减少些滑石粉，使之易于压制成型，粉饼中还加有粘合剂，如水溶性的天然树脂、羧甲基纤维素、油溶性的白油、棕榈酸酯类、脂肪醇等。

粉饼的配方及制法。配方实例：滑石粉 45.0%，高岭土 20.0%，氧化锌 15.0%，轻质碳酸钙 10.0%，硬脂酸镁 3.0%，大米淀粉 2.0%，液体石蜡 3.5%，肉豆蔻酸异丙酯 1.5%，颜料、防腐剂、香料适量。

粉饼的制备方法与散粉基本相同，不同的是必须缓慢地、均匀地将粘合剂加入料体并搅拌混合，粉料在放入盘内压制前必须经搅拌、振动，使夹入的空气逸出。为了使空气去除得较完全，可采取预压，将放在盘内的物料先经中等压力压制后放松，再到水压机下压成紧的粉饼。

粉饼的重要质量问题是会破碎。测定粉饼牢度的方法是将粉饼从 0.3m 高处掉入薄金属板上，板下放几层纸以减少振动，粉饼要在这个高度经受 10 次下跌不碎，才算通过试验。另外，颜料的稳定性也可进行测定，除无机颜料外，为了色彩好还需用一些有机色淀，其用量要尽量少，因为时间长时它对光不稳定。试验方法是将粉扑在散粉表面，置于阳光下 30min，若未遮部分有明显泛白，即说明可能对光不稳定。

5.1.2. 胭脂块

胭脂块和粉饼的要求相同，不同处是着色能力高。配方实例：滑石粉 67.5%，硬脂酸锌 5.0%，二氧化钛 4.0%，氧化铁红 11.5%，氧化铁黑 0.3%，D&C No.9 0.2%，钛云母 6.8%，香精 0.2%，基料 4.5%。基料配方：蜂蜡 12.0%，羊毛脂 2.0%，矿物油 86.0%。配制方法与粉饼相同。

5.2. 唇 膏

唇膏是美化嘴唇的产品，涂抹后能给于色彩及光泽，同时也可减少嘴唇的干燥与皲裂。唇膏制品有棒状、铅笔状及软膏状，以棒状使用最普遍。唇膏是着色剂分散于油、蜡所配成的基料中制成的。

唇膏主要原料和一般组成为：蜡类 20～25%，油脂 65～70%，着色剂中溴酸红染料约 2%，色淀颜料约 10%。着色剂中应用最广的有二溴及四溴荧光素，二者结合用较好，制成的唇膏呈橙色，涂在嘴唇上时由于 pH 值的改变，产生不易擦掉的紫红色。单用这种着色剂不用色淀的称为变色唇膏，与其它色淀混合应用可配成各种色调的牢度较好的唇膏，也可以添加珠光剂使之呈现珠光色彩。对油蜡类原料，则要求它们对染料有一定溶解性，还需有触变性，涂在嘴唇上均匀成膜，热天不熔不分油，冷天不开裂，涂层要润滑有光泽，但无油腻感。主要油蜡有：(1) 蓖麻油，它使唇膏有一定粘性，对溴酸红染料有少量溶解性，溶解度小于 0.3%，这是由于蓖麻油中有大量游离的羟基。唇膏中蓖麻油用量不高于 50%，一般在 40%以内。(2) 羊毛脂及其衍生物，能使唇膏的各种成分成为均匀的混合物，还有助于色素的分散，避免溶剂油出汗。(3) 酯类用于唇膏中对溴酸红有少量溶解性，如硬脂酸丁酯、肉豆蔻酸异丙酯和棕榈酸异丙酯、单硬脂酸甘油酯等。(4) 巴西棕榈蜡、小烛树蜡、蜂蜡及地蜡等可提高唇膏的熔点，保持棒状。用少量巴西棕榈蜡、小烛树蜡即能提高硬度，使表面更光洁。蜂蜡用以提高熔点，是一种好的粘合剂，有助于生产均一的产品。质量好的唇膏具有一定的最高及最低触变性，即在最低压力下也能软化形成平滑的膜，可维持 4～6h 不需重涂。

配方实例：巴西棕榈蜡 4.5%，蜂蜡 21.0%，单硬脂酸甘油酯 10.0%，蓖麻油 44.0%，无水羊毛脂 4.0%，鲸蜡醇 2.0%，棕榈酸异丙酯 2.5%，溴酸红 2.0%，色淀 10.0%，香精和抗氧剂适量。

制备方法：将软脂及液体油熔化后，加入颜料等着色剂，混合均匀后经三辊研磨机或胶体磨研成均匀细腻的料体。将基料中的蜡类等一起放在锅中熔化，然后加入研磨好的着色料，在高速混合器中均匀搅拌（基料与色料数量按配方比例），搅拌结束后用细筛过筛，制成的膏体贮存在耐腐蚀材料制的密封容器内，在低温下贮存。唇膏的浇模是将膏体放置在夹套搅拌锅中加热熔化，保持一定温度下浇入温热的模中，待冷后放置在冷却室或冷板上冷却成型。然后将唇膏条插入盒座中，外露部分在文火上快速熔化，使表面光洁。制备过程中如果膏料内混有空气，制成的唇膏表面会有小孔，应在浇模前将膏料加热，并缓慢搅拌，使气泡浮在表面，若这样处理效果不好，亦可用真空脱气的方法。

唇膏的质量检验，可用针入度仪测定其硬度；在 55℃恒温箱中放 24h 查看是否有下垂或歪曲；放在有水的 45℃干燥器内观察是否有出汗或渗色倾向；染色强度可与标准样品同时涂在皮肤上对比评定[19]。

5.3. 染睫毛油

染睫毛油是用来加深睫毛，使睫毛看起来增长、光亮、增加魅力，一般是膏状，装在有刷子或棒的容器内。

美国对眼部用颜料控制很严，禁止用煤焦油来源的颜料，只允许用纯度很高的天然颜料即植物颜料、无机颜料及色淀。欧洲经济共同体法规中规定哪些颜料能用于接触粘膜的产品（包括眼部用品）。掌管配方的人要熟悉各个国家的规定。

5.3.1. 块状睫毛油

最早的睫毛膏是肥皂与炭黑的混合物加足够量的水制成浆状，干燥后压成块，涂布容易，时间也能保持较

久，但由于是水溶性基质遇到眼泪或雨水会成条污染，而且钠皂对眼睛刺激性大，后来改用三乙醇胺皂。配方实例：硬脂酸三乙醇胺 40.0%，石蜡 30.0%，蜂蜡 12.0%，无水羊毛脂 5.0%，灯黑 13.0%。将蜡状物熔化加入颜色后充分混匀，冷却后在加热的滚筒上碾磨，然后重新熔化在盘中成块。

5.3.2. 膏状睫毛油

膏状睫毛油可以用将颜料研磨进雪花膏的方法或用适当油溶性染料，但必须加入合适的润湿剂以降低表面张力，不然颜料不易粘附在刷子上，也可以在膏体乳化结束后立即加颜料，搅拌至冷，去除气泡，产品注入罐中。另一种方法是将已配好的基料熔化后加入颜料。配方实例：(1) 聚乙二醇 400 硬脂酸酯 10.0%，双丙二醇硬脂酸酯 8.0%，羊毛脂 3.0%，硬脂醇 13.0%，棕榈酸异丙酯 2.0%，月桂醇硫酸三乙醇胺 1.5%，水 54.5%，颜色 8.0%。(2) 另一种配方中加有硅酮，使之容易涂布均匀并能抗水，将组成分成 A，B 两部分，A：三压硬脂酸 9.1%，凡士林（熔点 43℃）5.5%，白油 4.1%，L-43 硅酮 5.0%；B：三乙醇胺 2.75%，水 64.45%；另外加颜料 9.1%。将 A 熔化加热至 60℃，在另一容器中将 B 加热至同样温度，于搅拌下将 B 加至 A 中，再将颜料加至混合物中。

5.4. 眼 影

将少量眼影搽在上下眼皮和外眼角造成阴影，以赋予立体感突出眼部的美。眼影的色调在所有眼睛用化妆品中最丰富多彩，有蓝、绿、褐、灰等，或加用金属粉光泽如铝、铜、银或金粉，近年来还加入钛云母系珠光颜料。最常用的是在扁平器皿中压制成型的块状，还有膏状及细条状。

5.4.1. 块状眼影

块状眼影的制法是将粉状原料在混料机中彻底混合，将其它成分混合、加热熔化，均匀地加入粉料中，经粉碎后压制成型。

配方实例：高岭土 47.5%，二氧化钛 5.0%，氧化铁红 6.0%，氧化铁黄 8.0%，氧化铁黑 6.0%，珠光颜料 20.0%，蜂蜡 2.0%，软脂酸十六烷酯 5.0%，甘油硬脂酸酯 0.5%，香精适量。

5.4.2. 膏状眼影

膏状眼影的制法是将基质混合，加热熔化加入掺合好的颜料，经滚筒研磨，然后熔化脱泡注入容器中自然冷却至凝固。配方实例：基质：白凡士林 13.0%，乙酰羊毛脂 5.0%，羊毛脂异丙酯 2.0%，微晶石蜡 15.0%，液体石蜡 30.0%，防腐剂适量。颜料：二氧化钛 10.0%，滑石粉 10.0%，群青 15.0%。

5.4.3. 条状眼影

条状眼影的制法是在群青、滑石粉、二氧化钛、珠光颜料中加入异三十烷的一部分和山梨醇酐倍半油酸酯，放入胶体磨搅和，其它成分混合后加热熔化，加入颜料，用乳化器均匀分散，再注入模子，急剧冷却。

配方：群青 12.0%，滑石粉 5.0%，二氧化钛 3.0%，珠光颜料 18.0%，巴西棕榈蜡 10.0%，固体石蜡 5.0%，羊毛脂衍生物 5.0%，异三十烷 21.0%，三 2-乙基己酸甘油酯 20.0%，山梨醇酐倍半油酸酯 1.0%，香精适量。

5.5. 眼 线

眼线是用在眼睑上尤其在上眼睑接近睫毛处，有助于强调眼部表情，有液状，块状，笔状。块状眼线配方与睫毛膏配方相似。柔软的眉笔可以作笔状眼线用。液状眼线配方实例：将成分分成 A，B，C3 部分，其中 A：硅酸铝镁 2.5%，水 75.5%；B：聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 2.0%，水 10.0%；C：颜料 10.0%，防腐剂适量。在搅拌下慢慢将硅酸铝镁加到水中混和均匀，将 PVP 溶于水中略加热，然后将 B 及 A 加至 C 中，充分混匀。

5.6. 眉 墨

眉墨是用以修饰眉毛，使其影响整个面容。眉笔一般不是在化妆品厂生产而是在铅笔厂生产，以笔型为主。其制法是油蜡熔化后加防腐剂及颜色，缓慢搅拌至稍厚，通过加热的滚筒压轧数次，再熔化并浇入模中冷却。眉笔配方实例：氢化植物油 18.0%，羊毛脂 15.0%，蓖麻油 8.0%，氢化蓖麻油 49.0%，颜料 10.0%，防腐剂适量。

5.7. 指甲用品

指甲和头发一样是表皮细胞变化的产物，主要由角朊蛋白构成，指甲用品的主要功能是保护指甲、美化指甲。

5.7.1. 指甲光亮剂（指甲油）

指甲油所用的主要组成[20,21]：(1) 硝酸纤维素是指甲油的成膜剂。硝酸纤维素生成的膜坚硬，耐水性及耐摩擦都好。但若单独使用，光泽差，容易收缩变脆，附着力差，需要用改性树脂增加粘性和光泽，用增塑剂增加弹性减少收缩，再加溶剂和稀释剂就成指甲油。常用的改性树脂有芳基磺胺-甲醛型树脂，例如对甲苯磺酰胺甲醛树脂等。(2) 增塑剂用量按所需柔韧性而定，为硝酸纤维素干基重量的 25～50%。应用最广的是苯二甲酸酯、磷酸酯、乙醇酸苯二甲酯、磺胺化合物和柠檬酸酯。(3) 溶剂，最好用混合溶剂，包括硝酸纤维的真溶剂如

酯类酮类等。另外可加偶合剂，它与真溶剂混合使用时增强溶解度，改善流动性，如一般醇类。加入稀释剂可起稳定粘度的作用，如甲苯等。(4) 颜料，所用颜料必须符合各国的国家标准，常用的有炭黑、氧化铁、氧化铬、群青、金属粉（金、青铜、铝、铜）、FD & C及D & C蓝、红、黄、橙的铝及钙的色淀，以及二氧化钛。透明指甲油需用溶剂能溶解的颜色如D & C红、绿、黄及紫。珠光颜料可用天然鱼鳞粉乌嘌呤（2-氨基-6-羟嘌呤）或合成珠光粉如氧氯化铋或涂云母的钛白粉。(5) 悬浮剂，指甲油趋向于加珠光，但珠光剂比重大易下沉，要避免沉淀可加经过预处理的粘土，如半基二甲基氢化牛脂蒙脱土铵（有机皂土27）等类物质，使触变性好，增加悬浮力。

配方实例：硝酸纤维素15.0%，醇酸树脂12.0%，樟脑6.0%，醋酸丁酯23.0%，醋酸乙酯9.0%，乙醇7.0%，甲苯28.0%，色料适量。

5.7.2. 去光剂

去光剂是用来去除指甲上的指甲油薄膜，可用单一溶剂或数种溶剂的混合物。为了减少溶剂对指甲引起干燥感觉，可加入少量油性物质。配方实例：乙酸乙酯30.0%，丙酮35.0%，二甘醇一乙醚15.0%，橄榄油6.0%，邻苯二甲酸二丁酯14.0%，香精及色素适量。

5.7.3. 表皮去除剂

在皮肤接近指甲处，角化的细胞和脂肪形成不规则的附加物，遮住部分半月状指甲弧形，除用机械方法剪切外，可用表皮去除剂。常用的有氢氧化钾，最近倾向于用磷酸钠或胺等弱碱。配方实例：三乙醇胺10.0%，甘油10%，水80%，香精适量。

近来发现用指甲油后有些人的指甲有变化[22]，如失去光泽，不平整，指甲变黄，剥离，撕裂，疼痛，去除指甲油后痛等现象。试验证明，主要原因是由于使用甲苯。一种新的不含甲苯的指甲油已问世，制备方法与传统方法完全不同，成品的分散性好，稳定，动物试验及人体使用试验已证明新的无甲苯的指甲油非常安全。

6. 去臭与抗汗用品

这类产品是用来去除或减轻汗分泌物的臭味或防止臭味产生。新鲜的汗液并无恶臭，它留在皮肤表面受细菌分解才产生臭气。因此控制臭气要从制止汗液过量分泌及去除臭味二方面着手。所用的有效物质可以是有抗汗作用的收敛剂或杀菌剂。过去用氯化铝，但由于产品pH值低，刺激皮肤并造成织物损伤，已改用各种碱性铝化合物代替，最常用的有羟基氯化铝，其它还有碱性溴化铝、碘化铝及硝酸铝等。过去用锆的盐类作抗汗剂，但美国已于1977年禁止它用于气雾式抗汗产品中[23]。

6.1. 抗臭霜及蜜

抗臭霜及蜜以水包油型为宜，因收敛性盐类为水溶性，留在连续相水相中效果较好。乳化剂用非离子型的较好，因为它对皮肤刺激性小，且能保持稳定均匀。配方实例：硬脂酸14.00%，蜂蜡2.00%，液体石蜡2.00%，单硬脂酸缩水山梨酯5.00%，聚氧乙烯单硬脂酸缩水山梨酯5.00%，水53.75%，碱式氯化铝18.00%，香精0.25%。

6.2. 滚珠式抗汗剂

配方实例：A. 硅酸铝镁1.0%，去离子水49.0%；B. 单硬脂酸甘油酯8.0%；C. 铝氯水化物（50%溶液）40.0%；D. 挥发性硅酮2.0%；E. 香精适量。制法：将硅酸铝镁慢慢加入水中，并不断搅拌直至均匀，加热至70℃；另将B加热至75℃后加至A中混合，待温度降至50℃时，将加热至50℃的C加入混合物中搅拌至室温，然后加入D及E，搅拌15min。

6.3. 抗汗去臭锭

锭的剂型使用方便，受消费者欢迎。其主要成型剂为硬脂酸钠，也可用乙酰化蔗糖双硬脂酸酯。抗汗剂可用羟乙基硬脂酰胺，羟基氯化铝等。挥发性硅酮用于抗汗锭中的量可高达40～50%，它能减少锭发脆或开裂，可在皮肤上成膜，使皮肤滋润、滑爽。配方实例：(1) 3-三氟甲基4,4′-二氯碳酰苯胺0.2%，软脂酸钠11.5%，缩水二丙二醇29.0%，乙醇55.8%，水3.5%，香精适量。(2) 挥发性硅酮7158 46.0%，铝氯水合物粉20.0%，硬脂醇24.0%，聚乙二醇6000双硬脂酸酯6.0%，聚乙二醇1540 4.0%。

7. 防晒用化妆品

皮肤受日晒会引起灼伤及红斑[24]，日光中影响皮肤的主要紫外光波有两种，一种是290～320nm，会造成红斑，另一种是320～400nm，会晒黑，但二者不一定有清晰的界限。防晒用品可使用在紫外线范围内吸收力强的有机物质，为化学性防晒。另一种为物理性防晒，用一些能将光线反射出去的物质，如氧化锌，氧化铁，二氧化钛等。

防晒效果以防晒因子（SPF）值表示，它是产生最小红斑（MED）所需的能量之比，即已用防晒剂与不用防晒剂产生MED所需能量之比。要保护皮肤所需用防晒剂的SPF值因人而异，不过敏的皮肤可用SPF值3，一般过敏皮肤可用SPF值4，过敏性皮肤用SPF值6。

配方实例：(1) 防晒水：异丁基对氨基苯甲酸酯1.9%，十六醇4.7%，异丙醇52.6%，水40.3%，卡波布934 0.5%，双异丙醇胺[110-97-4]调至pH值6.0适

量。(2) 防晒霜：A. 对甲氧基桂酸2-乙氧基乙酯2.0%，单硬脂酸甘油酯（自乳化，5%皂）7.0%，鲸蜡2.0%，白油20.0%，硬脂酸（三压）2.0%，聚氧乙烯羊毛醇51.0%；B. 水63.8%，甘油2.0%，防腐剂0.2%；C. 香精适量。在70℃时将B加至A中，搅拌至40℃时加C。

8. 清洁用化妆品

清洁皮肤亦为化妆品功能之一，此处包括浴用品、剃须用品及面膜，其它如清洁霜、蜜、香波等在其它章节中已有叙述。

8.1. 浴用产品

洗澡时，水使皮肤角质层的最外层膨胀，将污垢、汗分泌物及微生物清洗掉，可在浴用品中加入合适的添加剂，使它具有卫生及化妆的作用[25~27]。

8.1.1. 泡沫浴

泡沫浴由液体或固体表面活性剂与颜色、香精和泡沫稳定剂组成，当加入温水或流动的热水中会产生有香气的泡沫。泡沫浴特别强调对皮肤的温和性[28]，要求所用表面活性剂对皮肤低刺激，有用烷基聚氧乙烯醚硫酸盐代替烷基苯磺酸盐的，醚硫酸盐与磺化琥珀酸盐合用对泡沫性能及价格都没有影响。

8.1.2. 浴油

浴油的作用是浴后在皮肤表面留有一层油脂薄膜，防止水分蒸发，使角质层有柔软、滑爽的感觉。加浴油有两种方式，一种是油浮在浴水的表面，另一种是分散性浴油。第一种一般加有5%油溶性表面活性剂，它降低表面张力，形成连续膜，油类物质可以是一种或几种油性物质，如天然油脂、羊毛脂、脂肪醇、单甘油酯及白油等。第二种分散性浴油，所含表面活性剂的浓度足以通过胶束溶解油性物质或将油性物质分散在水包油乳剂的内相中。分散性浴油在皮肤上留一层有水分散的稀释油，当水蒸发后疏水部分留在皮肤表面，形成保护层。以上两种类型浴油经使用者比较，喜欢分散性浴油，因为浮油性的浴油会在浴缸上留有油膜，还可能造成下水道堵塞等问题。

8.1.3. 浴盐

浴盐加在浴槽、浴盆中使用，主要原料有碳酸钠、碳酸氢钠、硫酸钠、氯化钠、硼砂等。这些原料具有保湿及抑菌作用，也可加少量脂肪酸酯，使皮肤没有干燥的感觉。

8.2. 剃须用品

干的胡须不容易用剃刀去除，必须先用热水及肥皂去掉皮脂，并使毛发软化，剃须皂或剃须膏中有水起到湿润作用，可减少剃须刀与皮肤间的摩擦[29,30]。

剃须皂或剃须棒主要是硬性肥皂即饱和脂肪酸钠皂，用时通常要用剃须刷来涂布。

剃须膏的主要原料为饱和或不饱和脂肪酸的钾盐，含有少量钠盐以调节粘度，使之有身骨及稠度，并加有甘油、丙二醇等保湿剂，羊毛脂衍生物等滋润剂及其它添加剂。配方实例：硬脂酸30.0%，椰子油8.0%，氢氧化钾6.2%，氢氧化钠1.3%，甘油15.0%，中性皂0.5%，羊毛脂1.0%，水37.5%，防腐剂及香精0.5%。

有的剃须膏用加压容器包装，通过容器的阀喷出，使用方便。其配方中主成分及添加剂与上述剃须膏相仿，用丙烷，异丁烷为推进剂。

8.3. 面膜

面膜是用以清洁皮肤、改善皮肤外观，它以液体或浆状形式涂敷在脸上，待干燥或凝固后使面部产生绷紧和温热的感觉，有兴奋感并恢复精神，配方恰当时能较好地去除脸部污垢、鳞屑。最常用有两类，剥离型及糊状。

8.3.1. 剥离型面膜

剥离型面膜以聚乙烯醇或醋酸乙烯树脂作为膜剂，使用时待干燥成膜后从脸部剥离下来。配方实例：硅酸铝镁0.5%，高岭土0.5%，二氧化钛0.3%，聚乙烯醇12.0%，聚丙二醇8.0%，乙醇20.0%，水58.7%。将硅酸铝镁在搅拌下加热至80℃使溶于水中，再加入高岭土和二氧化钛；将聚乙烯醇和聚丙二醇一起混合，加热至80℃，加至硅酸铝镁混合物中，均化；将混合物冷至40℃，缓慢地加入乙醇。

8.3.2. 糊状面膜

糊状面膜或称陶土基面膜，常含有高百分比的固体，在脸上干燥时不能成膜剥离，需用纸擦去后用温水洗去。配方实例：(1) 干性皮肤用面膜：高岭土80.0份、淀粉10.0份，冷霜20.0份，十六醇2.0份，亲水油5.0份，水、硼砂水或浸剂适量。(2) 油性皮肤用面膜：高岭土80.0份，碳酸镁15.0份，淀粉5.0份，黄蓍胶（粉状）1.0份，水适量。

9. 化妆品用主要原料[31]

化妆品长期与皮肤、毛发接触，安全性特别重要。制备化妆品的基础是原料，因此化妆品所用原料符合安全性及质量要求是保证化妆品质量的必要条件。为确保安全，在化妆品法规中对某些原材料作了禁用及限用的规定。一般用原料亦要求纯度高，质量好，对皮肤、毛发没有不良作用。

9.1. 油性原料

油性原料用得较多的有下列品种。

(1) 椰子油、橄榄油、蓖麻油等脂肪酸三甘油酯。椰子油的脂肪酸组成以含月桂酸为主，含量47～56%，十四酸含量15～18%，另有低碳脂肪酸等，可用于膏霜及乳液中。橄榄油以含油酸为主，含量76～88%，亚麻酸含量8～10%，还有其它不饱和脂肪酸。它是防晒用品、唇膏及整发用品的重要原料。蓖麻油的主要成分为不饱和羟基脂肪酸、蓖麻醇酸，粘度受温度的影响较小，凝固点低，应用范围广，是唇膏的主要基质。

(2) 巴西棕榈蜡以羟基脂肪酸和高级羟基醇的蜡酯为主要成分 (53～55%)，及高级醇、碳氢化合物、树脂等不皂化成分所组成，它与蓖麻油的相溶性很好，广泛用于锭状化妆品中。

(3) 小烛树蜡，以碳氢化合物为主要成分 (50～51%)，另含高级脂肪酸和高级一羟基醇的蜡酯 (28～29%)，游离脂肪酸，脂肪醇等，用途与巴西棕榈蜡相仿。

(4) 羊毛脂是几十种高碳脂肪酸及几十种高碳醇的蜡酯，成分较复杂，其特点是有羟基脂肪酸、胆甾醇及羊毛甾醇等，精制羊毛脂及其衍生物是化妆品重要的原料，使用面很广。

(5) 蜂蜡亦以复杂的蜡酯为主要成分，并含有游离蜡脂肪酸 (13～15%) 和碳氢化合物等，可用作冷霜原料。

(6)角鲨烷以六甲基二十四烷酸为主要成分(95%)，是纯度很高的支链碳氢化合物，是油状液体，刺激性小，为膏霜、乳液的油性原料。

(7) 其它，如其它油脂、脂肪酸、脂肪醇、脂肪酸酯等。脂肪酸可做固化剂或经部分皂化后作膏霜的乳化剂，脂肪醇中的十六醇、十八醇可用作乳化助剂，油醇可用以提高唇膏用染料的溶解度。脂肪酸酯作为油相可减少油腻感，对某些添加剂起增溶作用。近年来，支链脂肪酸和支链脂肪醇生成的酯被广泛应用，原因是它不会堵塞毛孔，凝固点低，而且使用感觉好。

(8) 液体石蜡 (白油) 及凡士林都是化妆品重要的油性原料。液体石蜡以十六碳以上的饱和直链、支链及环状碳氢化合物为主要成分，含微量芳香族碳氢化合物等杂质。凡士林以二十碳以上饱和碳氢化合物为主，含少量不饱和碳氢化合物的杂质。两种原料的化学稳定性均好，在化妆品中使用范围广，用量大。

(9) 固体石蜡、微晶蜡、地蜡为化妆品中常用的蜡原料。石蜡以十六碳以上饱和碳氢化合物为主要成分，含有2～3%支链或环状碳氢化合物。微晶蜡以三十一碳以上支链饱和碳氢化合物为主要成分，含少量环状或直链碳氢化合物。地蜡为二十五碳以上支链、环状、直链饱和碳氢化合物的混合物。其共同特点是饱和碳氢化合物为主，稳定性好，是香脂、唇膏、发蜡等的重要原料。

9.2. 表面活性剂

表面活性剂是化妆品的重要原料，据美国统计，占总原料用量的24%。膏霜中的乳化剂，香波中的去污剂占很大比例。另外还利用其增溶、分散、浸透、湿润、发泡、抗静电、柔软等作用在各类化妆品中广为应用。表面活性剂的结构由亲水基团及疏水基团二部分组成，根据它溶解在水中时的离子状态分类，疏水基团带负电荷的称阴离子型，疏水基团带正电荷的称阳离子型，在不同pH值时可带负电荷及正电荷的称两性型，在水中不离解为离子的称非离子型。

(1) 阴离子表面活性剂大致可分为脂肪酸皂、硫酸酯、磺酸酯及磷酸酯等，亲水部分可以是钠盐、钾盐、铵盐、三乙醇胺盐等。这类活性剂去污力强，清洁用品如香波、剃须膏、洗面奶等产品中都大量应用，如脂肪酸盐，十二烷基硫酸盐、十二烷基聚氧乙烯醚硫酸盐等。脂肪酸盐乳化性能好，至今仍有用脂肪酸皂为膏霜类产品乳化剂的，尤其是三乙醇胺皂，也有用十二烷基硫酸盐及磷酸盐作为乳化剂的。

(2) 非离子表面活性剂中一个大类是疏水基团接环氧乙烷作为亲水基的聚氧乙烯化合物，疏水基团有高级脂肪醇，高级脂肪酸，烷基苯酚，山梨糖醇高级脂肪酸酯等，还有以聚乙二醇为亲水基以聚丙二醇为疏水基的嵌段共聚物。另一类是多元醇酯类，最常用的有单脂肪酸甘油酯，双脂肪酸甘油酯，山梨糖酐脂肪酸酯等。这类表面活性剂的特点是乳化能力及增溶能力都很好，而且对皮肤作用温和安全，因此在化妆品膏霜及乳液中广为应用。

(3) 阳离子表面活性剂，在化妆品中用的为季铵盐，常用的有烷基三甲基、双烷基二甲基及烷基苄基二甲基氯化铵或溴化铵，由于它与皮肤毛发有亲和作用，而且它本身有柔软、抗静电及杀菌效果，因此常用在洗发剂及香波中为柔软、调理剂。

(4) 两性表面活性剂中的咪唑啉衍生物及甜菜碱类用得最多，在各类表面活性剂中它对皮肤刺激性及眼刺激性最小，而且具有去污能力，并能使头发柔软、防静电干扰，因此是婴儿香波及低刺激香波的有用原料。

9.3. 胶质类

胶质类主要是水溶性高分子化合物，它在水中能膨胀成凝胶，用于化妆品中作为胶合剂、增稠剂、悬浮剂和助乳化剂。用得较多的有：

(1) 海藻酸钠是糖醛酸的聚合物，亲水性强，粘度高，用于化妆品中作增粘剂、稳定剂。

(2) 纤维素衍生物有羟乙基纤维素 (HEC)，羧甲基纤维素 (CMC)，羟甲基丙基纤维素，是有用的增稠剂、悬

浮剂。

(3) 聚乙烯醇的拉伸强度好，在化妆品中利用其成膜性能，用于润肤剂和喷发胶中，是面膜的主要原料。

(4) 聚乙烯吡咯烷酮的成膜性能好，用于喷发胶、摩丝等产品中。

(5) 羧基乙烯聚合物 (carbopol) 用在化妆品中增粘效果及使用感觉好，尤其当加入乳液中能提高乳液放置中的稳定性，效果明显，也能提高膏霜的稳定性。

(6) 硅酸铝镁能提高固体物质的悬浮性能。

9.4. 保湿剂

保湿剂是添加剂中很重要的组分，要保持皮肤年轻而有弹性，皮肤中保持一定的水分是至关重要的。角质层中存有天然保湿因子 (NMF) 对皮肤保湿起着重要作用。常用的保湿剂有：

(1) 甘油是最早采用且目前也常用的保湿剂，它是无色、无臭、较粘的液体。

(2) 丙二醇与甘油相似，无色、无臭，粘度比甘油低，易于涂布，使用感觉好。

(3) 2-吡咯烷酮-5-羧酸钠 (PCA-Na)，它在NMF组成中含量达12%，已在化妆品中用作保湿剂。

(4) 乳酸钠在NMF组成中含量亦达12%，有较高的吸湿能力。

(5) 透明质酸或称鸡冠酸属粘多糖，吸湿能力极强，但价格较贵。已为一些售价高的护肤用品采用。

9.5. 防腐剂

防腐剂是防止化妆品变质的重要原料，尤其当添加生物制剂时更需注意筛选防腐剂。化妆品中微生物含量不能超过一定数量，法规中已有规定，不允许细菌存在。对不同配方的化妆品可以做激发试验以选定最佳配比。香波类产品虽以表面活性剂为主要成份，仍需添加防腐剂。常用的防腐剂有：

(1) 对羟基苯甲酸甲酯、乙酯、丙酯、丁酯，亦称尼泊金酯，抗霉菌效果好，在酸性介质中最有效。

(2) 咪唑烷基脲抗细菌有效，与其它防腐剂一起使用时有协同效应。

(3) 2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇对格蓝氏阴性细菌有效，会释放甲醛，最低抑制浓度很低，化妆品中用量在0.01～0.1%。

(4) 甲醛为强杀菌剂，化妆品中用量要控制，而且只允许用于冲洗掉的化妆品如香波中。

(5) 1-[3-氯烯丙基]-3,5,7-三氮-1-偶氮金刚烷氯化物 (Dowicil 200) 为季铵盐，会释放甲醛，要在低温时添加并注意变黄的问题。

(6) 氯甲基噻唑烷酮及甲基噻唑烷酮混合物，商品名 Kathon CG，为广谱、高效防腐剂，最低抑制浓度低，加万分之几已足够。

9.6. 紫外线吸收剂

紫外线吸收剂能吸收紫外线的光能，转化为对皮肤无害的长波射线，紫外线 UVB 波长 280～320nm 会灼伤皮肤，对它常用的紫外线吸收剂有：(1) 对氨基苯甲酸衍生物；(2) 肉桂酸酯类衍生物；(3) 水杨酸酯类衍生物。另一种紫外线 UVA 波长 320～400nm 会晒黑皮肤，对它常用的紫外线吸收剂有：(1) 邻氨基苯甲酸酯类，(2) 二苯甲酮类。

紫外线吸收剂还对化妆品着色产品，如香波等，有防止日晒后变色的效果。由于紫外线会破坏皮下组织的骨胶原纤维使皮肤老化，产生小皱纹，或促使色素沉积，因此紫外吸收剂的应用引起人们广泛的兴趣。

9.7. 抗氧剂

化妆品原料如油脂类如果含有不饱和键用于化妆品时，必须加抗氧剂，以防止放置过程中氧化变质，发出酸败气味，造成皮肤刺激。常用的抗氧剂有：(1) 丁基羟基苯甲醚 (BHA)；(2) 二丁基羟基甲苯 (BHT)；(3) 生育酚；(4) 降二氢化愈创木酸 (NDGA)；(5) 五倍子酸酯等。在抑制氧化的作用方面，BHA 对动物油效果最好，BHT 对矿物油效果好，五倍子酸丙酯对植物油效果最好。

9.8. 香料

香料是化妆品的重要原料，加入合适的香料可使化妆品清香芬芳舒适悦人。香料依来源不同可分为天然香料与合成香料，天然香料又分为动物性香料与植物性香料，合成香料又分为单离香料与合成 (狭义) 香料 (参见香精和香料)。

9.8.1. 天然香料

天然香料中的动物性香料是从某些动物分泌物提取的，主要使用的有4种：

(1) 麝香，是雄麝鹿的生殖腺分泌物，主成分是麝香酮，是高级香料中重要定香剂；

(2) 灵猫香，是灵猫身上两个囊状分泌腺的褐色分泌物，主成分是灵猫酮，用作调制香精的定香剂；

(3) 海狸香，是海狸生殖器小囊分泌物，含有40～70%的树脂状物质，用于调香；

(4) 龙涎香，是抹香鲸的一种病态结石，主成分为龙涎香素，有麝香似的芳香。

天然香料中的植物性香料是从含芳香物质的植物的花朵、叶、枝干、树皮、树脂、果皮、种子以及苔衣等用物理化学方法提取的。从含香植物的花、叶、皮、根、草或苔衣用蒸汽蒸馏，得到的芳香油称为精油；以溶剂

萃取制得浸膏或净油；取香柠檬、柑桔类果皮用冷榨法可取得芳香精油。目前发现的天然香料约1500多种，常用的约200多种，表3介绍数种常用的精油或浸膏。

表3　天然香料的香型、制法与成分

天然香料	香型	采香部位、制法	主要成分
茴香油	茴香	果实，蒸汽蒸馏	茴香脑、茴香酮、对丙烯基茴香醚
丁香罗勒油	花香	花蕾、叶，蒸汽蒸馏	丁香酚、芳樟醇、罗勒烯
香柠檬油	柠檬果香	果皮，冷榨	芳樟醇、乙酸芳樟酯
葛缕子油	辛香、温甜药草香	干果，蒸汽蒸馏	右旋葛缕酮、二氢葛缕醇、苎烯
卡南加油	花香	花，蒸汽蒸馏	倍半萜烯、倍半萜醇、橙花醇
柏木油	柏木香	树干、根，蒸汽蒸馏	柏木脑、柏木烯
肉桂油	辛香	树皮、小枝，蒸汽蒸馏	肉桂醛
香茅油	草青香	鲜草或干草，蒸汽蒸馏	香茅醛、香叶醇
丁香油	辛香	花蕾，蒸汽蒸馏	丁香酚、石竹烯、乙酸丁香酚酯
芫荽油	温和的辛香、青香	果实，蒸汽蒸馏	α-芳樟醇、水芹烯、癸醛
香叶油	甜青香、玫瑰香	茎、叶，蒸汽蒸馏	香叶醇、香茅醇、甲酸香叶酯
薰衣草油	青香、带甜的花香	花、花茎，蒸汽蒸馏	乙酸芳樟酯、芳樟醇、香叶醇、薰衣草醇、蒎烯、香茅醇、乙基戊基甲酮
桔皮油	柑桔香	果皮，冷榨	柠檬烯、辛醛、癸醛
薄荷油	薄荷香	茎、枝、叶，蒸汽蒸馏	薄荷脑、薄荷酮、乙酸薄荷酯
玫瑰花油	玫瑰花香	花，蒸汽蒸馏	l-香茅醇、香叶醇、橙花醇、苯乙醇、芳樟醇、玫瑰醚
檀香油	木香	木材片、根，蒸汽蒸馏	α-、β-檀香醇、檀香烯
依兰油	花香	花，蒸汽蒸馏	芳樟醇、香叶醇、橙花醇、苯甲酸甲酯
留兰香油	微凉的青甜香	茎、叶、花序，蒸汽蒸馏	l-香芹酮、苎烯、水芹烯
岩兰草油	木香	根，蒸汽蒸馏	α-、β-岩兰草酮，岩兰草醇
香兰豆精油	青甜的豆香	豆荚，发酵后溶剂萃取	香兰素、茴香醛、茴香酸
香豆精油	青甜的豆香	豆荚、豆籽，溶剂萃取	香豆素及其衍生物
紫罗兰浸膏	青香	花或叶，溶剂萃取	丁香酚、异紫罗兰酮、紫罗兰叶醛、辛烯醇
风信子浸膏	花香、青香	鲜花，溶剂萃取	桂醇，乙酸桂酯，对甲氧基苯甲酸甲酯及乙酯
茉莉浸膏	茉莉花香	鲜花，溶剂萃取	乙酸苄酯、苄醇、茉莉酮、芳樟醇、吲哚
苦橙花浸膏	橙花香	苦橙花，溶剂萃取	芳樟醇，茉莉酮，乙酸芳樟酯、橙花醇
尾浸膏	花香、粉香	二年生根茎，发酵溶剂萃取	C_8～C_{14}脂肪酸甲酯，尾酮、糠醛、壬醛
苏合香树脂	带辛的花香	树干的分泌物	肉桂酸肉桂酯、肉桂酸苯丙酯，苏合香烯、香兰素
吐纳香脂	淡花香	树身切口流出液	苯甲酸与桂酸的苄酯香兰素

9.8.2.　合成香料

合成香料有4000多种，通常调香使用的约有500～600多种。合成香料分单离香料与狭义的合成香料，单离香料是从天然香料中的主成分用物理方法或化学方法分离出来的物质，用以调香或作为深加工合成香料的原料。狭义的合成香料是在确定天然芳香成分的分子结构后，以化学合成的方法制备相同分子结构的芳香物质，例如薄荷脑、香兰素等；另一种是以化学合成在自然界不存在的芳香物质如合成檀香、聚环内酯的合成麝香等。由于合成香料的发展，使调合精大大丰富了香料原料。

化妆品使用的香料是经过调香师按照香型将各种香料调合的香精，调香师要有丰富的经验与化学知识，对香气有出色的鉴别力与构思力，调合后的香精，其头香、主体香与底香是调合丰富的。香精加入化妆品的量按不同类型的化妆品而异，一般膏霜类加入量为0.1～1%，发用化妆品加入量可在0.5%左右，而发油和发脂可在2～5%，用以赋香的香水，香精加入量可在25%左右。

9.9.　色　素[32]

色素是具有浓烈色泽的物质，和其它物质相接触时，能使其它物质着色。化妆品着色用的色素可分为有机合成色素（焦油色素）、无机色素和动植物天然色素。

9.9.1.　有机合成色素

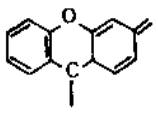
有机合成色素可分为染料、颜料与色淀。染料是指溶解于水或指定溶剂，能够以溶解状态存在，使被着色

物质染色。颜料是色素的一种，不溶于指定的溶剂，有良好的遮盖力，使其物质着色。色淀是指不溶于水的染料或颜料，例如通过金属盐使水溶性酸性染料沉淀，或使金属盐吸附于抗水性颜料形成的色淀。

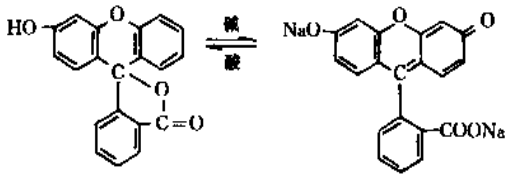
有机合成色素按照化学结构可分为以下几类：

(1) 偶氮系染料　其特征是分子中含有偶氮键—N=N—。此种染料可分为水溶性（具有水溶性磺化基团）与油溶性染料，是一种红色染料（或颜料），用于水基或油基化妆品，例如立索尔红。

(2) 夹氧杂蒽（呫吨）染料　这类色素的分子结构中有夹氧杂蒽基团。



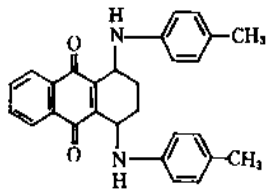
酸性的呫吨染料如荧光红在酸、碱中形成二种互变异体：



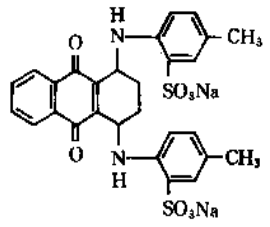
内酯型　　醌型

醌型类可溶于水，具有高章度的色调，这一组染料有红色、橙色、黄色等。内酯型类不溶于水，广泛用作口红染料，此组染料中有红色、橙色、黄色。

(3) 蒽醌系染料　包括有能衍生磺酸基的水溶性染料，这一组染料有青色、绿色、紫色，其耐光性良好，水溶性的用于化妆水和香波的着色，油溶性用于头油的着色。这类染料的分子结构中有蒽醌基团，例如茜素青绿：



茜素青绿



茜素花青绿

(4) 其它染料如硝基染料，三苯甲烷系染料、喹啉染料等。

9.9.2. 无机色素

无机色素也称无机颜料，有天然生产的矿物，但由于含有杂质，质量不稳定，现在均以合成的无机化合物占主导地位。无机色素的耐光性、耐热性都很好，但其鲜艳度不如有机颜料。用于化妆品的主要无机色素如表4所示。

表4　无机色素的种类与色泽

色泽	无机色素	色泽	无机色素
白色	氧化钛	青色	氢氧化铬
白色	氧化锌	青色	群青
红色	倍半氧化铁	紫色	紫群青
黄色	黄色氢氧化铁	黑色	四氧化三铁
绿色	氧化铬	黑色	炭黑

以上色素常用于制造底粉、香粉、眼黛、眉笔等化妆品。

9.9.3. 天然色素

天然色素包括天然动植物色素，与合成色素相比，有耐光、耐热性较差与原料不稳定的弱点，但其优点是安全性高，主要用于食品、医药品和化妆品的着色。

典型的天然色素有：

(1) 胭脂树红，胭脂树果荚种子含有橙红-橙黄色素，用棉子油等植物油从种子提取的主要是油溶性胭脂树橙。将胭脂树橙加苛性钾水溶液分解可得水溶性胭脂树素的钾盐。

(2) 叶绿素，是属于卟啉环色素，可从蓖麻、紫苜和蚕粪中提取，为暗绿色粉末或油状物质，溶于醇、苯、三氯甲烷、丙酮和油脂中，不溶于水。在化妆品中用于油溶性和水溶性的膏霜、露液和醇制品的着色。

(3) 胭脂虫红，是从下的雌胭脂虫提取的一种红色染料，主要成分是胭脂酸，属蒽醌型染料，在pH值5～6时为红～红紫色，pH值7以上时为红紫～紫色。

其它天然色素有黄色的姜黄色素，红紫色的甜菜苷，红色的芷花精等。从天然鱼鳞片（带鱼或鲱鱼）可提取珠光颜料。

由于化妆品用于人体，直接接触皮肤和粘膜，因此工业发达国家对化妆品着色用色素需经政府法规确定。

9.10. 特种原料

特种原料指的是添加这类原料后对皮肤的保湿、抗皱、去色素有一定作用的原料，国内外对这类添加剂都很感兴趣，品种也很多，举例如下：

胎盘提取液，据了解成分中含有水溶性维生素近10

种，氨基酸10余种，矿物质10种，其它有甾醇、脱氧核糖核酸DNA等。

超氧化歧化酶（SOD），从动物血中提取得到，能消除体内自由基，对抗皱、祛斑等有效。加入化妆品料体时要注意控制温度低于40℃，还要注意放置过程中失活的问题。

骨胶原不溶于水，但有很高的结合水的能力，为优良的保湿剂。角朊蛋白是一种能成膜的物质，用于头发定型剂中能使卷曲的头发保持时间更久。蛋白质如骨胶原、角胶原、丝素等经水解后分子量降低成多肽，水溶性好，用于化妆品中对皮肤、毛发有保护及修补作用。

植物萃取物如芦荟萃取物用于香波和防晒产品中，金合欢类萃取物用于加速伤口愈合和抗皱产品中，春黄菊属萃取物用于杀菌和抗炎产品，人参提取液用于防治皮肤粗糙等。

维生素类，维生素A可作角质化调节剂，改进皮肤表面结构，使皮肤光滑，但用量高时有刺激性。维生素A棕榈酸酯有抗皮肤老化作用。维生素C有抗氧化作用，可作美白剂，但不稳定。维生素C磷酸酯和棕榈酸酯较稳定。维生素E即生育酚，可配入抗皱、防晒制品中，有抗氧化作用，维生素E醋酸酯为水溶性。

10. 安全性试验

安全性试验首先进行动物试验，虽然动物与人的过敏性不完全相同，但动物试验可作为一种保护与筛选的方法。一种物质若对动物过敏，用在人体上必须特别注意；若对动物不过敏，可能对人体也不会强力过敏，人体试验时危险性就小；然而最后还是必须在人体上做临床试验[33~35]。

动物试验有以下几种：

（1）皮肤一次刺激性试验，检查因一次接触而产生的损伤程度。

（2）次急性透过皮肤的毒性试验，被试物经过长期连续使用后被皮肤吸收，要检验它对全身的影响，必须在实验结束后把动物杀死，取出必要的器官进行组织学上的判断。

（3）眼皮刺激性试验，化妆品主要是用在面部，因此对眼皮的安全性必须进行足够的试验，公认的方法是德莱兹法（Draize），将试样及空白涂在兔眼上，隔不同时间观察其刺激程度。

（4）敏感性试验，将样品及对照样在土拨鼠身上一定位置做皮下注射，经一星期后在同一部位涂上被试物，并做24小时闭塞贴附，观察敏感性强弱。

（5）急性口服毒性试验，是指口服被试物后短期出现的现象。一组动物口服一定剂量被试物后，观察动物生死，毒性值是动物致死剂量的50%。

（6）光毒性试验，用兔做试验，由于不同目的，可分别使用太阳光、氙灯光、碳质电弧光和不可见灯光，对涂有被试物的动物照射，若对皮肤显示强烈反应，即为光毒性阳性反应。

人体安全性试验：

不论动物试验做得如何完善，必须进行人体敏感性试验，可先从10人或12人一组开始，在大规模生产前，虽60人一组的试验已够，但一般规定需经过200人试用过。使用化妆品后皮肤的反应可能有3类：原发地刺激，接触性敏感及曝露于日光后产生的反应。可以用斑贴试验来观察涂用物引起反应的可能性。

敏感可能性的试验是在人体上做斑贴试验，主要是用重复损伤的方法，使用者在4或5星期内重复涂用。一种方法是对10个敏感性的使用者只对原来涂用过的地方再进行激发试验。另一种方法是对15个人试验，不但对原来的位置还对未做斑贴的位置也进行试验[36]。克列门（Kligman）[37,38]建议人体试验时用找到最高值的办法，方法是在涂样品前将皮肤擦伤，在上臂做斑贴，于周一、周三、周五涂用后到下周三、周五及周一观察打分，斑贴在涂用24h后除去，在接连3个星期中进行9次涂用，在第6个星期做激发试验，激发试验在未做斑贴试验处进行。每次涂用前先用异丙醇清洗皮肤，然后用直径为1.25cm及1.0cm同心圆的特种工具擦伤，斑贴试验的反应按其程度不同分成7等，0没有明显刺激，1少量红斑，2明显红斑，3红斑加丘疹，4水肿、有或无红斑，5红斑、水肿及丘疹，6小泡发疹，7试验位置以外有很强的扩散反应。皮肤表面层影响按程度不同分为5等。另一种方法是在涂试样前，试验部位的皮肤多次用橡皮胶涂上，剥除，使之损伤。

不论用何种方法，涂用或激发时产生的反应往往需要由专家来评定试验物是否属敏感性物质，有时需要进行重复激发试验，以确定所观察反应的有效性。很多产品对少数试验者引起敏感，但在使用时不一定有不良反应。可以让这些人进行产品实用试验，如果没有什么反应，很可能在正常使用这些产品时也不会有反应。即使如此，为安全起见，这类产品不适宜用于全身。

化妆品的安全性评述方面，美国有一个化妆品组成评述组（CIR），对化妆品组成进行安全性评述。由化妆品、盥洗用品、香波用品协会（CTFA）出资，但其活动不依赖于协会。评述的方法有的是收集已发表的文献资料，有的通过试验建立数据。美国化妆品的包装上要列出所有的组成。CIR选择用在25种或更多化妆品配方中的组分进行评述，有规定的衡量标准，特别像用于何种人群、生物活性的意见，用此组分的产品消费者有抱怨的次数等。

11. 化妆品法规

化妆品没有统一的国际法规，各国或各地区有自己

的规定。

美国食品药品管理局（Food Drug Administration，简称 FDA）于 1938 年重版的联邦食品及药品条例中就对化妆品及化妆品装置作了规定。FDA 对化妆品的规定有一部分包括在“联邦食品、药品及化妆品条例”中，补充本于 1976 年 10 月出版[39]。美国的化妆品、盥洗品、香味料协会（Cosmetic Toilet Fragrance Association，简称 CTFA）出版了一整套从化妆品原料规格、分析方法、生产控制等完整的资料，各化妆品厂都采用它作为“自身控制”的标准以保证产品质量。正常情况下，FDA 不干涉化妆品厂生产，但如果发生质量问题，或有消费者投诉，FDA 则要来检查，限期改进或罚款等。并设有一个“不用处方药物”（OTC）产品及组分的评定小组，由工业及法规机构的科学家与 FDA 一起组成。这个专门小组提供的报告有助于 FDA 为 OTC 组分及产品制定合适的规则。

日本的化妆品工业，无论是制造或进口，都必须遵循药事法的规定，得到厚生大臣的承认及许可。药事法首先对化妆品下定义，明确包括范围。化妆品制造厂必须得到由厚生大臣发放的化妆品制造许可证。发放许可证有一定要求，包括设备仪器，管理人员等，并订有对化妆品进口的规定，包装容器的规定，禁止不合格化妆品的制造、销售的规定，以及对夸大宣传广告的限制。

欧洲经济共同体（EEC）于 1976 年 7 月由共同体理事会部长们签署了化妆品规程。该规程的基础是各国已制订的与化妆品有关的规定，目的在于消除欧洲经济共同体中已实现的一些法规中存在的对贸易的技术障碍。化妆品规程包括几项条目：化妆品定义，禁止使用的原料，一定条件下可使用及限制使用的原料，包装材料、容器及标签上必须说明的内容。为了适应管理的技术进程，成立有 C. A. T. P. 委员会，由各成员国代表组成，处理有争议的事项。

中国轻工业部于 1987 年制订了《化妆品生产管理条例》，并列出化妆品生产许可证实施细则。卫生部制订了《化妆品卫生监督条例》及发放卫生许可证的细则。

12. 经济概况

世界化妆品 1986 年总销售额为 400 多亿美元[40]，其中美国占 32%，日本占 16%，欧洲经济共同体占 31%，上述三地区的销售额占世界总销售额的 70%以上。就国别讲，美国销售额最高，其次为日本，以下顺序是法国、前苏联，联邦德国、意大利。化妆品工业在 60 和 70 年代高速发展，进入 80 年代后增长趋势逐渐放慢，目前欧美、日本等先进国家的化妆品市场已趋饱和。

美国是世界上化妆品最大的生产国和消费国，目前有 596 家生产香水、化妆品和盥洗用品的公司。1986 年美国化妆品销售额达 132 亿美元，零售额为 186 亿美元，拥有 800 个品种，100 多万个牌号，美容化妆品占总销售额 28%，护发化妆品占 13%，男用化妆品占 7%。1987 年工业产值达 136 亿美元，比 1986 年约增长 3%，销售额 237 亿美元[41]，详见表 5。1991 年工业产值估计为 168 亿美元，比 1990 年增长 2.9%[42]。

表 5　1987 年美国化妆品销售金额，亿美元

化妆品品种	销售额	化妆品品种	销售额
头发用品	53.98	面部美容品	9.33
香水和科隆香水	34.10	指甲用品	6.34
护肤用品	25.30	剃须膏，脱毛膏	5.82
洗手，脸和洗浴皂	22.20	防晒，晒黑用品	4.87
口腔保健用品	21.83	香粉	3.58
眼部美容品	17.46	其它	4.95
祛臭剂、止汗剂	16.10		
唇膏	10.94	总　计	236.80

表 6　日本 1989 年各类化妆品产值

化妆品品种	金额，百万日元		比上年度增长率%	占总产值的比例	
	1989	1988		1989	1988
香水类产品	18.802	18.748	0.3	1.5	1.5
皮肤用化妆品	484.386	455.188	8.6	39.1	38.1
头发用化妆品	403.489	392.085	2.9	32.5	32.8
美容类化妆品	301.901	299.953	0.6	24.4	25.1
特殊化妆品	31.062	30.175	2.9	2.5	2.5
合　计	1239.640	1196.150	3.6	100.0	100.0

日本有 1100 余家化妆品厂，1985 年销售额为 68.6 亿美元，比 1984 年增长 1.2%，1992 年比 1991 年增长 5.3%[43]。过去 20 年中，日本化妆品市场增长了 6 倍，现仅次于美国，成为世界上第二大化妆品市场。日本在 70 年代末利用天然动植物原料率先开发天然化妆品，目前日本天然化妆品占整个化妆品市场的 50%以上，东京、福冈两地使用天然化妆品的人数已分别为 35.4%和 48.1%。日本 1989 年各类化妆品产值见表 6[44]。

法国化妆品与盥洗用品 1987，1988，1989 年销售额见表 7[45]。

联邦德国化妆品销售额约占世界市场的 10%[40]。70 年代增长率为 15%，80 年代为 7～8%，1987 年销售额为 99 亿马克。各类化妆品所占比例为：护发用品 20.0%，护肤用品 21.2%；口腔卫生用品 10.0%，香水和化妆水 9.1%，浴剂 10.0%，祛臭剂 5.1%，美容化妆品 10.0%，护肤化妆品中供 40～60 岁妇女用的占 50%。1988 年体用及美容品市场销售额为 105 亿马克[46]，详见表 8。

前苏联化妆品有 16 个联合企业，最大的两家占总产值的 40%，1986 年出口额为 560.4 万卢布，进口额为 36573.5 万卢布。

表7　法国化妆品与盥洗用品销售额，百万法郎

化妆品品种	1987年	1988年	1989年
香精	4016	4304	4957
美化产品(beauty products)	6392	7027	7986
美容产品(makeup products)	2258	2455	2634
护肤用品	4134	4572	5352
护发用品	4450	5029	5523
盥洗用品	3373	3802	4071
总计	24623	27189	30523

表8　1988年联邦德国体用及美容品市场销售额，10亿马克

产品类别	销售额，10亿马克	%
护发用品	2.1	20.0
护肤用品	1.9	18.1
香水及香精	1.7	16.2
口腔卫生用品	1.2	11.4
修饰性化妆品	1.0	9.5
浴用产品	0.6	5.7
去臭用品	0.6	5.7
肥皂	0.4	3.8
防晒用品	0.3	2.9
婴儿用品	0.3	2.9
其它	0.4	3.8
总计	10.5	100.0

中国化妆品工业在80年代发展迅猛，产值(不包括香皂及牙膏)自1982年的2亿人民币增加到1992年的54亿人民币。1987年末全国约有生产厂50余家，至1988年末已发展至2000余家。

参考文献

[1] 上海市日用化学工业研究所，日化科技经济动态，No. 8903,17(1989)。

[2] 赵维蓁等编著，《化妆品学》，8页，安徽科学技术出版社，合肥，1990年。

[3] Wall, F. E., "Origin and Development of Cosmetic Science and Technology", chapt. 2, Interscience Publishers, New York, 1957.

[4] "CTFA-Cosmetic Ingredient Dictionary", 3rd ed., C. T. F. Association, Washington, D. C., 1982.

[5] Perry, R. H., Chilton, C. H., "Chemical Engineers' Handbook", pp. 5～61, McGraw-Hill Book Co., New York, 1973.

[6] Carter, P., *J. Am. Perfume Cosmet.*, 77(4), 10(1962).

[7] Barnett, G., "Emollient Creams and Lotions", vol. 1, pp. 27～104, Wiley-Interscience, New York, 1972.

[8] Hart, J. R., Lery, E. F., *J. Soap Cosmet. Chem. Specialties*, **50** (8), (1977).

[9] Harris, A. J., James, K. C., Powell, M., *J. Cosmet. Perf.*, **90**, 23(1975).

[10] Smith, L. R., Weinstein, M., *J. Household and Personal Prod.-Ind.*, (Oct.), 54(1977).

[11] Goldemberg, R. L., *Drug Cosmet. Ind.* (Jan.), 26(1976).

[12] US 3313734(1967), Lang, E. W., McCune, H. W. (Procter & Gamble).

[13] US 3001949(1961), Hansen, K. R. (Colgate Palmo Live).

[14] Francois, G. A., *J. Cosmet. Toiletries*, **98** (9), 101～104 (1983).

[15] Billek, D. E., *J. Cosmet. Toiletries*, **99**(9), 57～67(1984).

[16] Sanders, P. A., "Principles of Aerosol Technology", Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1970.

[17] Johnson, M. A., Dorland, W. E., Dorland, E. K., "The Aerosol Handbook", 1st ed., Wayne E. Dorland Co., New York, 1972.

[18] Edman, W. W., Klemn, E. J., *J. Cosmet. Toiletries*, **100**(4), 23～29(1985).

[19] Bishop, H., *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **5**, 2(1954).

[20] Wing, H. J., in De Navarre, M. G. (eds.), "Chemistry and Manufacture of Cosmetics", 2nd ed., pp. 983～1010, Continental Press, Orlando, Fla., 1975.

[21] Alexander, P., *Soap Perfume Chem.*, **48**, 153(1975).

[22] Ikeda, T., Kobayaski, T., *J. Cosmet. Toiletries*, **103**(4), 59～66(1988).

[23] Mueller, W. H., Quatrale, R. P., in De Navarre, M. G. (eds.), "Chemistry and Manufacture of Cosmetics", 2nd ed., vol. 3, pp. 205～208, Continental Press, Orlando, Fla., 1975.

[24] Kreps, S. I., *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **14**(12), 625(1963).

[25] Taylor, E. A., *Arch. Dermatol.*, **87**, 137(1963).

[26] *Soap Perfume Cosmet.*, **48**, 437(1975).

[27] James, A. P. R., *J. Am. Geriatries Soc.*, **9**(5), 367(1961).

[28] Schoenberg, T., *J. Cosmet. Toiletries*, **100** (5), 53～58 (1985).

[29] US 3072536(1963), Pye, D. J. (Dow Chemical Co.).

[30] Jones, C., *Nucleus*(Boston), (June), 3(1976).

[31] 福原信和等编著，陆光荣等译，《实用化妆品手册》，118～268页，上海翻译出版公司，上海，1990年。

[32] 冯兰宾、童增增编著，《化妆品工艺学》，第10章，轻工业出版社，北京，1987年。

[33] Thomas, M. J., Majors, P. A., *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **24**, 140 (1973).

[34] Draize, J. H., "Dermal Toxicity, Appraisal of The Safety of Chemicals in Foods, Drugs, and Cosmetics", p. 52, The Editorial Committee of The Association of Food and Drug Officals of The United States, Austin, Tex., 1959.

[35] 池田铁著，任犀、李庄稼译，《化妆品学》，32～37页，轻工业出版社，北京，1983年。

[36] Shelanski, H. A., Shelanski, M. V., *Proc. Sci. Sect. Toilets*

Goods Assoc., **18**, 46(1953).

[37] Kligman, A. M., *J. Invest. Dermatol.*, **47**, 369(1966).

[38] Magnusson, B., Kligman, A. M., *J. Invest. Dermatol.*, **52**, 268 (1964).

[39] "Federal Food, Drug and Cosmetic Act, as amended Oct. 1976", Food and Drug Administration, Washington, D. C., 1976.

[40] 邹垦君，香料香精化妆品，17(1)，11(1989)。

[41] *Chemical & Engineering News*, (4), (1988).

[42] *Soap Cosmetics and Specialties*, (4), (1992).

[43] *PROMT*, (3), 94(1992).

[44] 《1989年日本油脂产业年鉴》，250～251页。

[45] *J. Cosmetic Toiletries*, **105**(9), 154(1990).

[46] *Soap Perfume & Cosmetics*, 62(9), 17(1989).

基本参考文献

1. Balsam, M. S., Sagarin, E., "Cosmetics, Science, and Technology", 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, 1972.

2. de Navarre, M. G., "The Chemistry and Manufacture of Cosmetics", 2nd ed., Continental Press, Orlando, Fla., 1975.

3. Wilkinson, J. B., Moore, R. J., "Harry's Cosmeticolgy", 7th ed., Chemical Publishing, New York, 1982.

4. Hunting, A. L. L., "Encyclopedia of Shampoo Ingredients", Micelle Press, 1983.

huanyuan ranliao

还原染料　Vat Dyes

赵维绳　化学工业部沈阳化工研究院

1. **概述**…… 393
2. **类别和品种**…… 395
2.1. 蒽醌类…… 395
2.2. 蒽酮类…… 396
2.3. 靛(硫靛)类…… 397
2.4. 其它不溶性还原染料…… 398
2.5. 可溶性还原染料…… 399
3. **生产方法**…… 399
3.1. 以苯酐为原料…… 399
3.2. 以蒽醌为原料…… 399
3.3. 以苯绕蒽酮为原料…… 400
3.4. 以苯(苯胺)、萘为原料…… 402
3.5. 以芘为原料…… 403
3.6. 可溶性还原染料的生产方法…… 404
4. **分析方法**…… 404
5. **用途**…… 404
5.1. 制备高级有机颜料…… 404
5.2. 制备混纺织物用染料…… 405
5.3. 用作红外伪装着色剂…… 407
5.4. 还原染料的功能应用…… 407
6. **经济概况**…… 408
参考文献…… 409

1. 概　述

不溶性染料染色时，经还原剂（保险粉）在碱性溶液中还原成为可溶性的隐色体钠盐后，再行染色的染料称为还原染料。由于还原染料染色时，常在瓮内进行（以减小与空气的接触面），所以国外称之为瓮染染料（vat dyes）。

还原染料的优点，集中表现在4个方面：

（1）坚牢度优异，尤其耐晒坚牢度，一般品种为六至七级，有些品种为八级，这是其它类别的染料所少见的；

（2）色谱较齐全，在使用不同品种配色时既方便又能保持拼色后的耐晒坚牢度；

（3）颜色鲜艳，有的品种的色光，可与碱性染料相媲美；

（4）隐色体对纤维具有很高的亲和力，可以做到竭染。

但是，还原染料也存在一些缺点，如生产工艺流程长，治理三废复杂，原料昂贵，印染工艺复杂等。

德国I. G. Farbenindustrie公司将还原染料分成两类牌号，其中日晒牢度高于六级的称“Indanthren”，低于六级的称“Algol”。在国际上享有盛名的“Indanthren”（阴丹士林）是由“Ind-”（靛蓝 Indigo）和“anthren”（蒽 anthracene）拼写而成。还原染料大部分国家均在生产，使用不同的商品冠称。德国的BASF Bayer（BAY）公司、Farbwerke Hoechst（FH）公司、Cassella Farbwerke Mainkur（CFM）公司冠称为“Indanthren”；瑞士的CIBA-GEIGY（CGY）公司、Sandoz（S）公司冠称为“Cibanone”或“Sandothrene”；英国的ICI公司、L. B. Holliday（LBH）公司冠称为“Caledon”或“Paradone”；中国冠称为“还原”。

人类使用的第一个天然还原染料——靛蓝，传说始于中国殷周时代。当时是用它来染丝织品。奴隶们“终朝采蓝，不盈一襜”。随着社会发展，染蓝技术有了进步。《荀子·劝学篇》写道，“青取之于蓝而青于蓝”。中国古时先从蓝叶中提取出蓝淀，再于碱液中用发酵法使之还原成可溶于碱液中的靛白，再经空气中的氧氧化成靛蓝[1]。直到19世纪中叶，各种含靛蓝的植物，仍是获得靛蓝的唯一来源。A. Bayer与其学生们经过18年不懈研究，在1883年确定了靛蓝的结构式。1897年，德国按K. Heumann方法，首先进行了合成靛蓝生产[2]。之后，美国在1917年，法国在1922年，意大利在1924年，前苏联

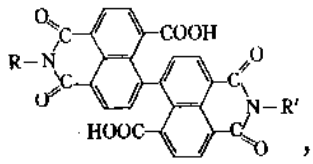
在1936年合成靛蓝相继也投入生产，很快在市场上取代了天然靛蓝[3]。

1901年，R. Bohn按照合成靛蓝的制造方法，以2-氨基蒽醌代替苯胺，无意中得到了染棉鲜艳牢度很好的蓝色还原染料——阴丹士林[4]。这是第一个合成的蒽醌还原染料。从此，还原染料进入了一个新的发展时期。1905年，Friedländen合成了硫靛。1920年，Davies等合成了还原艳绿FFB。到本世纪30年代，还原染料基本色谱和种类已经配齐，而且在合成方法和产品质量上又有不少改进和发展。1921年出现了可溶性还原染料，简化了还原染料印染工艺。

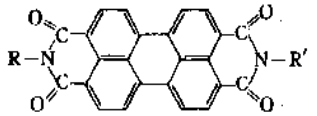
从1901年出现第一个蒽醌还原染料以来，品种和色谱不断增加和发展。欧洲几个重要的还原染料生产公司，自70年代开始向市场推出了10多个品种[5]。

前苏联于70年代末开发出一种还原染料“古宝捷恩”(КУБОГЕН)[6]。这种还原染料是以芘为原料首先得到联萘二羧酸衍生物，然后采用还原染料染色方法在布上形成染料而呈现颜色。

“古宝捷恩”(1)在含有还原剂的碱性溶液中，于80～85℃浸染织物，然后进行氧化，在织物上生成北系还原染料(2)。



(1)

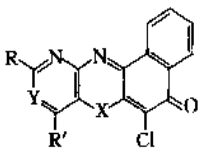


(2)

(1)和(2)中R,R′—各种取代的芳胺
(R=R′时为对称型；R≠R′时为非对称型)

已有红、蓝紫和紫色等品种，其中紫色品种染色后遇水滴不变色(克服了还原艳紫2R遇水滴变色的缺点)，红色为艳红[6]。

在80年代，一些国家在开发新型杂环体系还原染料，如，角氮杂吩噻嗪系和角氮杂吩噁嗪系[7]。结构通式如(3)。



(3)

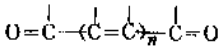
a. R=CH_3，R′=H，X=S，Y=CH 称6-氯-10-甲基苯并[a]-11-氮杂吩噻嗪-5-酮，为棕色晶体。

b. R=H，R′=NH_2，X=S，Y=N 称8-氨基-6-氯苯并[a]-9,10-双氮杂吩噻嗪-5-酮，为蓝光紫色粉末。

c. R=R′=H，X=O，Y=CH 称6-氯苯并[a]-11-氮杂吩噁嗪-5-酮，为橙色晶体。

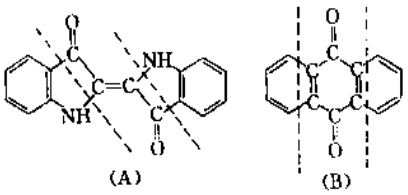
从结构看，3种结构仅有1个羰基，但都可按还原染料染色方法来染色，并且具有还原染料的染色牢度。

按照O. Witt在1876年创立的发色团理论[8]，羰基 >C=O 是最重要发色团之一。做为商品使用的还原染料结构至少含有两个羰基(4)。



(4)

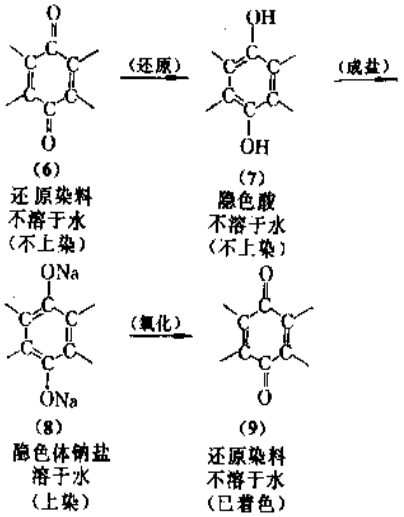
当n=1，两个羰基离于靛蓝分子中(A)；当n=2，则两个羰基离于蒽醌分子中(B)(5)。



(A) (B)

(5)

还原染料染色机理是通过羰基化学反应来表现。羰基在染色全部过程中的化学变化如下：



(6) 还原染料 不溶于水 (不上染)

(7) 隐色酸 不溶于水 (不上染)

(8) 隐色体钠盐 溶于水 (上染)

(9) 还原染料 不溶于水 (已着色)

在隐色体和纤维素之间的键合，多数学者认为是氢键作用[9]，少数学者认为是分子内的离子共价键结

合[10]。在还原过程中，还原剂的使用因染料品种性质而异。常用的还原剂为保险粉($Na_2S_2O_4$)、雕白粉($NaHSO_2 \cdot CH_2O \cdot 2H_2O$)。也有使用二氧化硫脲[$NH_2 \cdot C(SO_2) \cdot NH_2$]。染色时，关键在于控制还原反应，还原不完全，不但上色率低，而且布上出现色点；还原过度，色光萎暗，牢度下降。

还原染料的羰基经过化学反应很易转化为隐色体硫酸酯的钠盐，使染料呈水溶性。但是这种水溶性染料不稳定，在受潮和与酸性气体接触一段时间后会逐渐水解，变成还原染料，不再溶于水。

还原染料分子中不含活性基团，其物化性质和光谱性能比较稳定，耐热、耐晒、耐化学药剂（包括有机溶剂）等是其它类染料所不能比拟的。还原染料以耐晒而著称。常用它作为衡量某种染料（颜料）耐晒优异的参照物。

还原染料存在多晶型现象。经X射线衍射测定，发现还原蓝RS有4种晶体[11]，还原橙RF是硫靛型还原染料，也具有4种晶体[12]。对于蒽缔蒽酮、黄蒽酮、紫蒽酮、异紫蒽酮和芘蒽酮等稠环还原染料也都存在多晶型现象。还原染料在机械粉碎[13]，在有机溶剂中加热[14]及与氯化铝共热[15]时均能发生晶体变化。值得提出的是，像C. I. 还原红44在皂煮过程中由于晶型变化而使颜色变深[16]。这一特点对于还原染料拼色是十分重要的。

还原染料的摩擦牢度与自身其它牢度相比要差一些。产生这一缺点的原因，一是与染料分子大，难以扩散到纤维内部有关；二是与染色当时染料的分散状况有关。为了改进还原染料摩擦牢度，在制备商品染料时，要掺入不同份量的分散剂、润湿剂、促染剂等多种助剂。还原染料因商品加工方法不同出现了普通粉、超细粉、浆状等商品剂型。商品多剂型是还原染料的一种商品特征。有关还原染料商品化加工参见染料加工和商品化。

还原染料的某些品种存在脆布现象，是这类染料比较突出的问题。脆布现象多出现于黄、橙、红等色谱品种，而蓝、绿、黑等深色品种没有这种现象。还原染料光脆损现象长期来一直是研究的热门课题。研究发现隐色体的亲和力与光脆活性没有关系[17]。纤维光脆损是受到氧化作用所致。纤维受氧化作用有两种观点[18,19]。一种观点认为染料受光照后，转为激发态，能从纤维内部夺取氢，使纤维强度下降。另一种观点认为染料可与普通氧生成高活性的单态氧，使纤维受到损害。

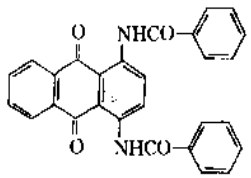
2. 类别和品种

根据化学结构形式及产品应用形态，还原染料可以分为五大类。从品种看，含有蒽醌结构的还原染料占的比重很大，这里把其中结构较简单而只做还原染料使用的品种划为蒽醌类；把结构较复杂并又可做有机颜料使用的品种划为蒽酮类。靛蓝和硫靛还原染料虽然在本体结构中分别含有氮和硫元素，但由于应用效果相近，所以合并统称为靛类。除以上3类外，把一些为数不多而结构较特殊的品种称为其它不溶性还原染料类。经化学处理可使某些还原染料转化为硫酸酯类形式，从而形成可溶性特定商品应用形态，称之为可溶性还原染料类。下面示例的还原染料为代表品种。

2.1. 蒽醌类

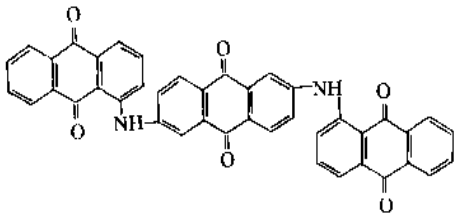
这类还原染料品种较多，色谱较全，色泽鲜艳，各项坚牢度很好，对棉纤维直接性较高。

（1）酰胺系　如还原红5GK，C. I. 还原红42 (61650)［2987-68-0］(10)。



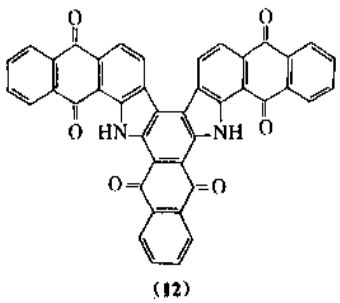
(10)

（2）亚胺系　如还原红G，C. I. 还原红48 (65205)［4478-06-2］(11)。



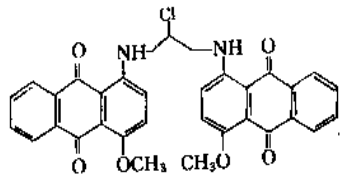
(11)

（3）咔唑系　如还原棕BR，C. I. 还原棕1 (70800)［2475-33-4］(12)。



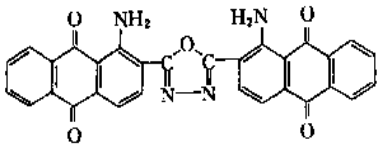
(12)

（4）三嗪系　如还原橙R，C. I. 还原橙21 (69700)［1328-39-8］(13)。



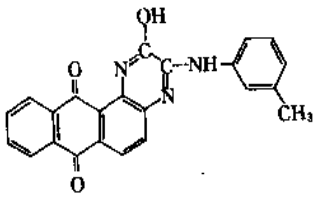
(13)

(5) 噁唑系　如还原红 F3B，C. I. 还原红 31 (14)。



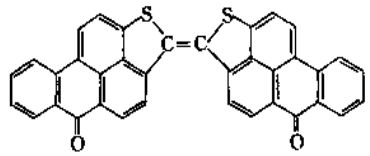
(14)

(6) 吡嗪系　如还原亮猩红 RK，C. I. 还原红 40 (68300) [3333-61-7] (15)。



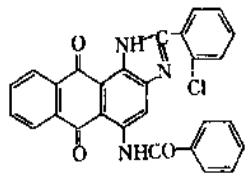
(15)

(7) 噻吩系　如还原蓝绿 FFB，C. I. 还原蓝 7 (70305) [6505-58-4] (16)。



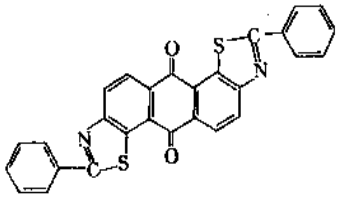
(16)

(8) 咪唑系　如还原橙 RRK，C. I. 66795 (17)。



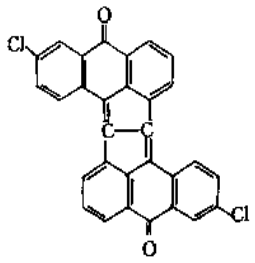
(17)

(9) 噻唑系　如还原黄 GC，C. I. 还原黄 2 (67300) [129-09-97] (18)。



(18)

(10) 二蒽酮乙烷系　如还原红棕 RR，C. I. 还原棕 45 (59500) [6424-51-7] (19)。

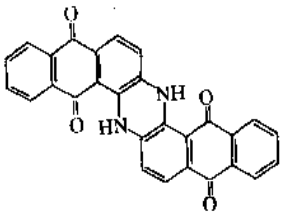


(19)

2.2. 蒽酮类

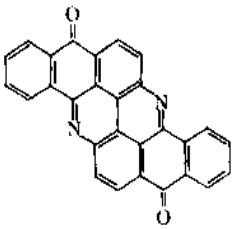
这类还原染料色光鲜艳，坚牢度好，包括一些稠环化合物，有些品种是很重要的商品染料，有些品种还可以转变成高级有机颜料。

(1) 蓝蒽酮系　如还原蓝 RSN，C. I. 还原蓝 4 (69800) [81-77-6] (20)。



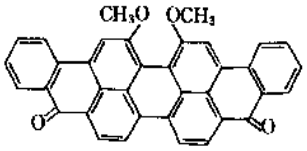
(20)

(2) 黄蒽酮系　如还原黄 G，C. I. 还原黄 1 (70600) [475-71-8] (21)。



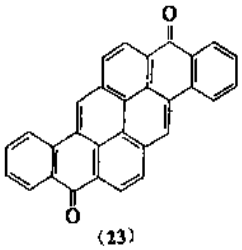
(21)

(3) 紫(异紫)蒽酮系　如还原绿FFB, C. I. 还原绿1 (59825) [128-58-5] (22)。



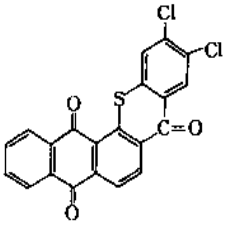
(22)

(4) 芘蒽酮系　如还原金橙G, C. I. 还原橙9 (59700) [128-70-1] (23)。



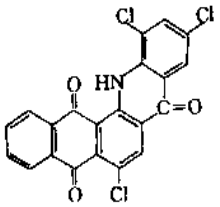
(23)

(5) 硫蒽酮系　如还原金橙GN, C. I. 68615 (24)。



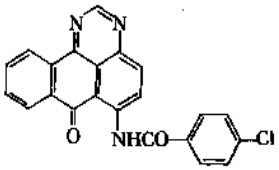
(24)

(6) 吖啶酮系　如还原红紫RRK, C. I. 还原紫14 (67895) [6373-31-5] (25)。



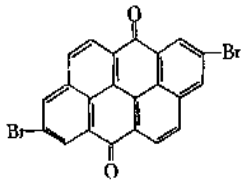
(25)

(7) 咪唑蒽酮系　如还原黄7GK, C. I. 还原黄29 (68400) [4216-00-6] (26)。



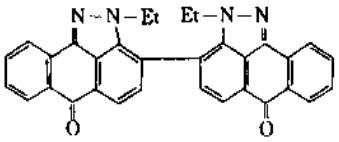
(26)

(8) 蒽缔蒽酮系　如还原艳橙RK, C. I. 还原橙3 (59300) [4378-61-4] (27)。



(27)

(9) 吡唑蒽酮系　如还原玉红R, C. I. 还原红13 (70320) [4203-77-4] (28)。

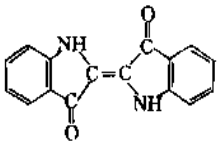


(28)

2.3. 靛(硫靛)类

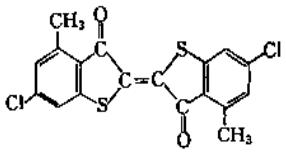
这类还原染料常用的品种不多，主要有蓝色和桃红色两种。靛蓝的价格较便宜，由于牛仔裤十分畅销，近年生产量很大。

(1) 靛蓝系　如靛蓝, C. I. 还原蓝1 (73000) [482-89-3] (29)。



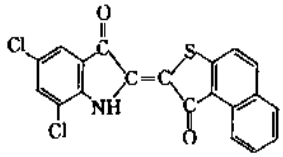
(29)

(2) 硫靛系　如还原桃红R, C. I. 还原红1 (73360) [2379-74-0] (30)。



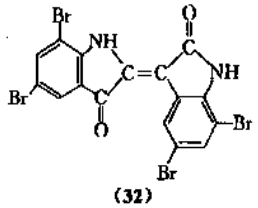
(30)

(3) 靛蓝——硫靛系　如还原印花棕R，C. I. 还原棕42 (73665) (31)。



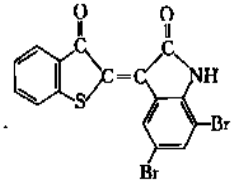
(31)

(4) 靛红系　如靛青莲B，C. I. (73210) (32)。



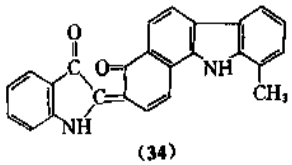
(32)

(5) 不对称靛蓝——硫靛系　如还原猩红G，C. I. (73650) (33)。



(33)

(6) 半靛系　如还原印花黑B，C. I. 还原黑2 (73830) [6369-47-1] (34)。

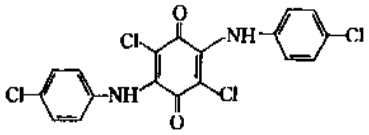


(34)

2.4. 其它不溶性还原染料

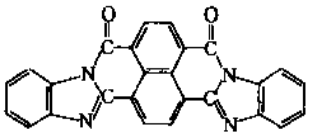
这类还原染料色谱不多，主要有橙、红、蓝几种。其中一些品种可作为高级有机颜料（见颜料）。

(1) 芳胺基对醌系，如还原咔吩CR，C. I. 还原绿22 (56015) (35)。



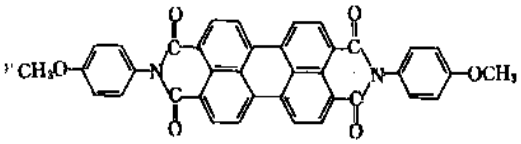
(35)

(2) 萘四甲酸酰胺系　如还原枣红2R，C. I. 还原红15 (71100) [4216-02-8] (36)。



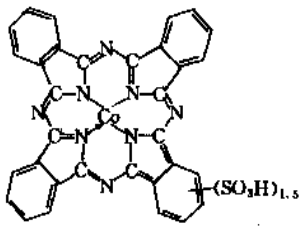
(36)

(3) 苝四甲酸酰胺系　如还原大红R，C. I. 还原红29 (71140) [6424-77-7] (37)。



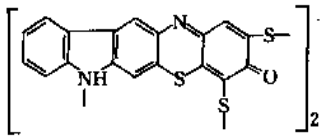
(37)

(4) 酞菁系　如还原亮蓝4G，C. I. 还原蓝29 (74140) (38)。



(38)

(5) 硫化系　如海昌蓝R，C. I. 还原蓝43 (53630) (39)。

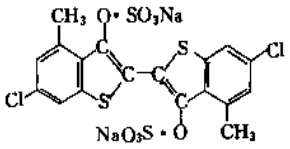


(39)

2.5. 可溶性还原染料

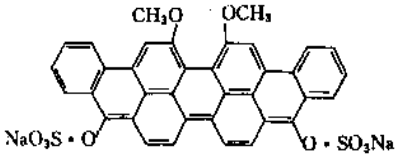
该类染料溶于水，印染方法比还原染料方便，但价格很贵，可染涤棉及其混纺织物，得到浅中色。

(1) 溶靛素系　如溶靛素桃红 IR，C. I. 可溶性还原红 1 (73361) [3875-72-7] (40)。



(40)

(2) 溶蒽素系　如溶蒽素绿 IB，C. I. 可溶性还原绿 1 (59826) [2538-84-3] (41)。



(41)

3. 生产方法

为方便起见，将还原染料主要品种的合成方法按所使用的原料分类进行叙述。至于有些品种，如酞菁系、硫化系等品种制法可参考酞菁颜料和硫化染料的生产方法。

3.1. 以苯酐为原料

苯酐分别与氯苯、甲苯或对苯二酚经缩合与闭环两步反应得到 2-氯蒽醌，2-甲基蒽醌，1,4-二羟基蒽醌。这些化合物根据需要可进行硝化、还原、酰化、水解、缩合、闭环等单元反应，得到如下诸品种。

还原蓝 RSN，
C. I. 还原蓝 4
(69800)[81-77-6]

还原蓝 GCD，
C. I. 还原蓝 10
(69830)[8005-28-5]

还原蓝 BC，
C. I. 还原蓝 6
(69825)[130-20-1]

还原黄 G，
C. I. 还原黄 1
(70600)[475-71-8]

还原橙 4R，
C. I. 还原橙 4
(59710)[1324-33-0]

还原橙 RRT，
C. I. 还原橙 2
(59705)[1324-35-2]

还原红 5GK，
C. I. 还原红 42
(61650)[2987-68-0]

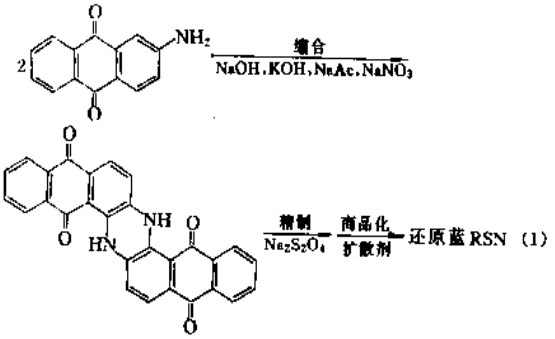
还原黄 7GK，
C. I. 还原黄 29
(68400)[4216-00-6]

还原金橙 G，
C. I. 还原橙 9
(59700)[128-70-1]

还原直接黑 RB，
C. I. 还原黑 9
(65230)[1328-25-2]

还原棕 BR，
C. I. 还原棕 1
(70800)[2475-33-4]

还原蓝 RSN 的生产过程[20]　反应见式 (1)。



(1) 缩合　在铸铁制碱熔锅中加 KOH-NaOH 混合物，加热熔融，在搅拌下加入 NaAc，密封，抽尽空气，压入氮气，在 180℃缓缓加入 2-氨基蒽醌、$NaNO_3$、KOH 和 NaOH，在 200～225℃搅拌 30min。

(2) 精制　在精制锅中，加入水，升温到 40℃，在搅拌下把缩合物用氮气压入，通氮气赶尽空气，在 45～48℃温度下加入 $Na_2S_2O_4$ 溶液，在 2h 内使染料还原成隐色体 K-Na 盐，过滤，用保险粉溶液洗涤，把滤饼放入氧化锅中，事先往锅里加入 50%NaOH 溶液和水，加热到 60℃，氧化 1.5～2h，过滤，洗涤，在 60℃干燥，收率为 56.5%。

(3) 商品化　精制滤饼加水打浆，加入扩散剂砂磨到规定细度，喷雾干燥，拼混。

还原蓝 RSN 改用 1-氨基蒽醌，在水、乙醇和氢氧化钠的混合物中回流之后，加入二甲基亚砜在高温下进行加热处理，可使收率提高到 91%[21]。生产还原蓝 RSN 的工艺流程示于图 1。

3.2. 以蒽醌为原料

蒽醌经硝化或者有汞盐或无汞盐磺化，分别得到 1-硝基蒽醌、1-蒽醌磺酸和 2-蒽醌磺酸之后，采用氯化、氨解、还原、酰化、苯甲酰化、缩合，闭环等单元反应，可得下列品种。

还原黄 GCN，
C. I. 还原黄 2
(67300)[129-09-9]

还原黄 3GF，
C. I. 还原黄 12
(65405)[6370-75-8]

还原黄 3RT，
C. I. 还原橙 11
(70805)[21721-33-0]

还原金橙 3G，
C. I. 还原橙 15
(69025)[2379-78-4]

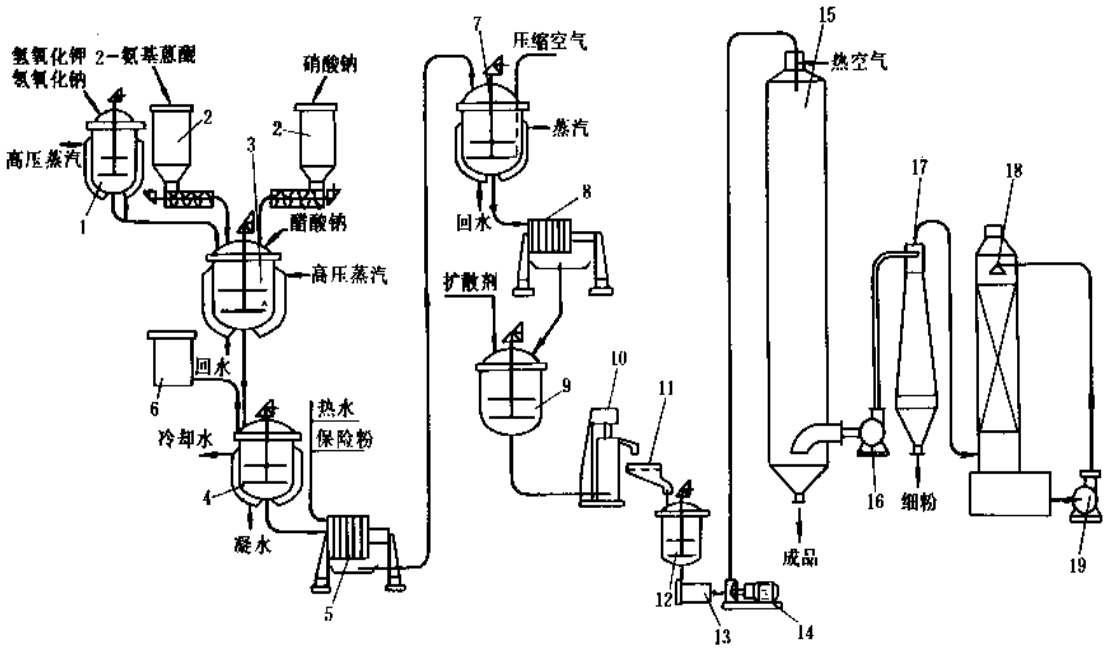


图 1 生产还原蓝 RSN 的工艺流程

1—化碱锅；2—加料筒；3—碱熔锅；4—精制锅；5，8—压滤机；6—计量槽；7—氧化锅；9—悬浮锅；10—砂磨机；11—振动筛；12—受槽；13—过滤器；14—泵；15—干燥器；16—引风机；17—旋风分离器；18—洗涤器；19—循环泵

还原艳紫 BBK，
C.I. 还原紫 15
(63355)[6370-58-7]

还原红棕 R，
C.I. 还原棕 3
(69015)[131-92-0]

还原橄榄绿 R，
C.I. 还原黑 27
(69005)[2379-81-9]

还原咔唑 2G，
C.I. 还原绿 8
(71050)[14999-97-4]

还原红棕 R 制造过程 制造还原红棕 R（42）方法较多，下面列举 4 种合成路线［见反应式（2）］。式（2）中（a）、（b）、（c）、（d）分别为 4 条合成路线，下面的括号内百分数表明该合成路线总收率。

亚胺和咔唑两个系列还原染料占有较大比例。曾有人通过研究它们的闭环反应机理，解释了未取代的酰亚胺同 4 或 5 位具有苯甲酰胺基衍生物在闭环时的差异[22]。另外，在咔唑系列品种合成工艺中取得的成就表现在两个方面：(a) 1-氨基蒽醌在硫酸中并有 $K_2S_2O_8$ 存在下制备的蒽亚胺于特定浓度的有机胺中用 $AlCl_3$ 闭环，得到的染料很纯净，而且提高了收率[23]；(b) 1-氨基蒽醌与 1,4-二氨基蒽醌在硫酸中并有 $K_2S_2O_4$ 存在下生成二氨基蒽醌亚胺后，其后两步苯甲酰化和咔唑环化可于一步反应同时完成。这一技术可使重要品种 C.I. 还原黑 27 的反应时间缩短，并提高了收率[24]。

文献［25］介绍了借助于 $TiCl_4$ 使蒽亚胺或多蒽亚胺新的闭环方法。文献［26］介绍了 C.I. 还原橙 11 新的质量控制方法。

3.3. 以苯绕蒽酮为原料

苯绕蒽酮经碱熔、溴化、碳化、缩合可分别制得紫蒽酮和异紫蒽酮，之后，经硝化、卤化、氧化、甲基化、缩合、闭环等单元反应，可得到如下还原染料。

还原深蓝 BO，
C.I. 还原蓝 20
(59800)[116-71-2]

还原海军蓝 R，
C.I. 还原蓝 25
(70500)[6247-39-8]

还原黑 BB，
C.I. 还原绿 9
(59850)[6369-65-9]

还原艳绿 FFB，
C.I. 还原绿 1
(59825)[128-58-5]

还原海军蓝 BF，
C.I. 还原蓝 19
(59805)[1328-18-3]

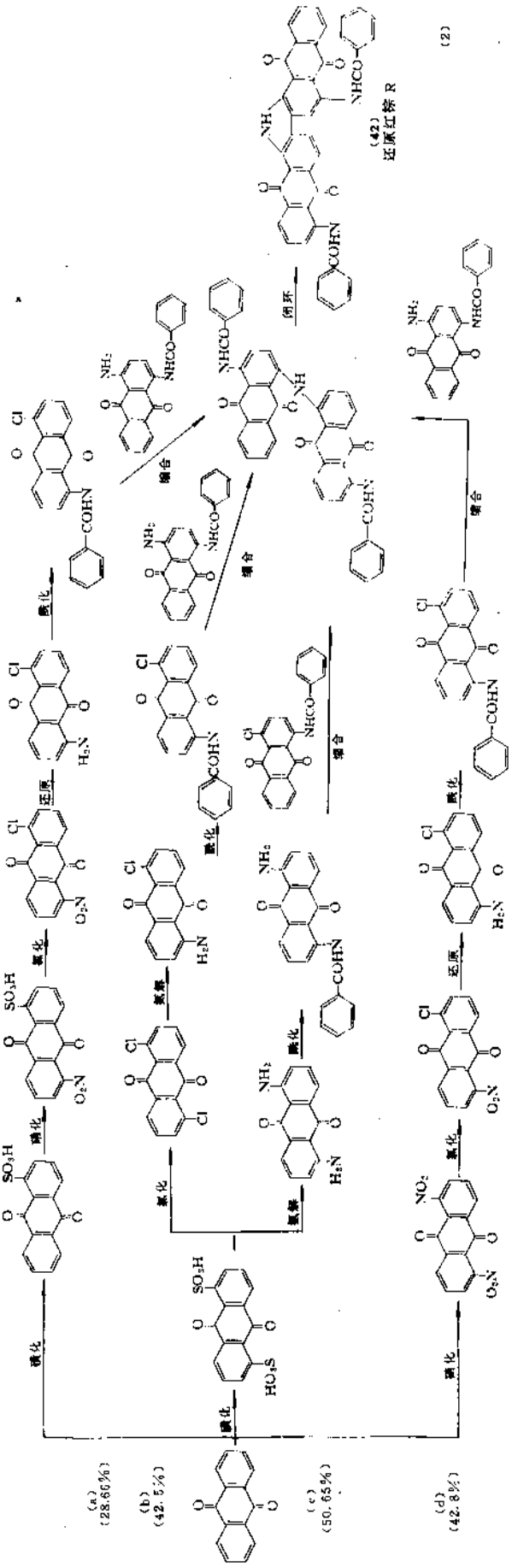
还原艳绿 2G，
C.I. 还原绿 2
(59830)[25704-81-8]

还原海军蓝 NR，
C.I. 还原蓝 18
(59815)[1324-54-5]

还原橄榄 T，
C.I. 还原黑 25
(69525)[6247-39-8]

还原灰 M，
C.I. 还原黑 8
(71000)(2278-50-4)

还原橄榄绿 B，
C.I. 还原绿 3
(69500)[3271-76-9]

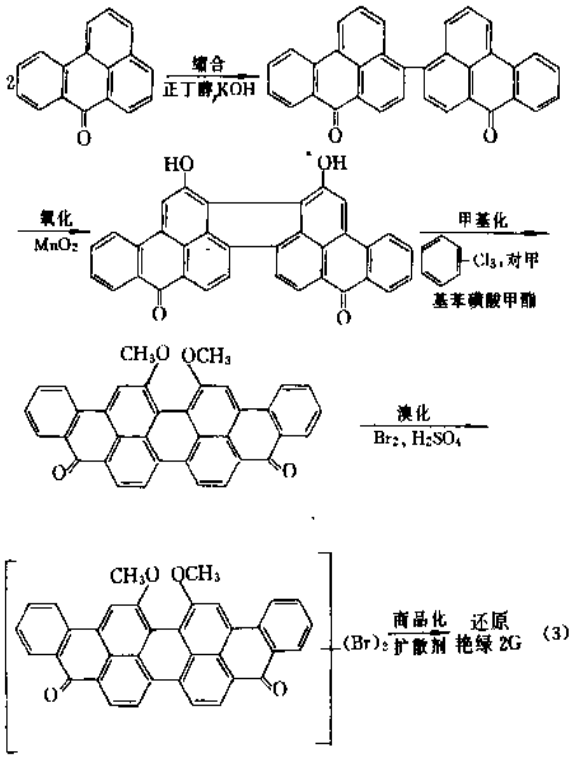


还原紫 3B，　　还原艳紫 2R，

C. I. 还原紫 9　　C. I. 还原紫 1

(60005)[1324-17-0]　　(60010)[1324-55-6]

还原艳绿 2G 制造过程[27]　反应见式 (3)。



(3)

(1)联苯绕蒽酮　在缩合锅中加 90%KOH、NaAc、异丁醇，加热到 140～145℃，使其全溶，冷到 100℃，于 10h 内加入升华的苯绕蒽酮，升温到 112℃，在此温度下搅拌 1h，补加异丁酮。在 98℃加入水，冷到 20～30℃，静置分层，得到上层苯绕蒽酮的隐色体和异丁醇混合物，加入水和次氯酸钠溶液氧化到终点，蒸出异丁醇，过滤，水洗，干燥得联苯绕蒽酮，收率 82.3%。

(2) 二羟基紫蒽酮　84%硫酸中加入联苯绕蒽酮，于 30℃搅拌 4～5h，在 25℃左右加入 100%MnO_2 细粉(颗粒直径 5mm)，在 25～35℃搅拌 2h，过滤，滤饼用浓硫酸溶解，过滤，酸洗，水洗，干燥得二羟基紫蒽酮，收率 94%。

(3) 还原艳绿 FFB　在搪瓷釜里加入三氯苯、碳酸钾，加热到 205～210℃，加入二羟基紫蒽酮、雕白粉和三氯苯，沸腾 1.5～2h，蒸出水后，于 206～208℃加入对甲基苯磺酸甲酯，沸腾 3h，冷却过滤，用三氯苯洗料，干燥，得产品，收率 90%。

(4) 还原艳绿 2G　粗品还原艳绿 FFB 加入 96%硫酸和 24%发烟硫酸，溶解后，滴加溴素，到达终点，加硝酸钠，稀释，过滤，洗涤干燥。得还原艳绿 2G。

制备还原艳绿 2G 用的起始原料苯绕蒽酮可以采用电化学技术来制造[28]。前苏联在 16,17-二羟基紫蒽酮甲基化时，加入 1～10%(以二羟基紫蒽酮重量计)季胺盐催化剂，可以提高还原艳绿 FFB 收率，缩短生产工艺，降低成本，提高染料质量[29]。

3.4.　以苯(苯胺)、萘为原料

这主要用来制备靛蓝和硫靛还原染料。按生产的不同染料品种要求，把苯和萘分别转化成相应的衍生物，然后，经过缩合，碱熔，硫化，水解，重氮化，氯化，氧化等单元反应，制成还原染料。若再引入卤素，又可派生出一些品种。

艳靛蓝 B，　　靛蓝 4B，

C. I. 还原蓝 41　　C. I. 还原蓝 5

(73040)[6371-38-6]　　(73065)[2475-31-2]

艳靛蓝 4G，　　靛蓝 RB，

C. I. 还原蓝 2　　C. I. 还原蓝 35

(73045)　　(73060)

靛蓝，　　靛蓝 2R，

C. I. 还原蓝 1　　C. I. 还原蓝 3

(73000)[482-89-3]　　(73055)[6492-73-5]

硫靛红 B，　　硫靛紫 R，

C. I. 还原红 41　　C. I. 还原紫 2

(73300)[522-75-8]　　(73385)[5462-29-3]

硫靛橙 RF，　　硫靛红棕，

C. I. 还原橙 5　　C. I. 还原棕 5

(73335)[3263-31-8]　　(73410)[3989-75-1]

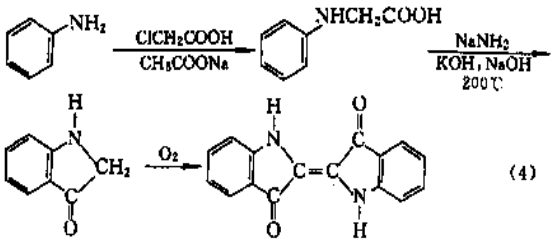
还原桃红 R，

C. I. 还原红 1

(73360)[2379-74-0]

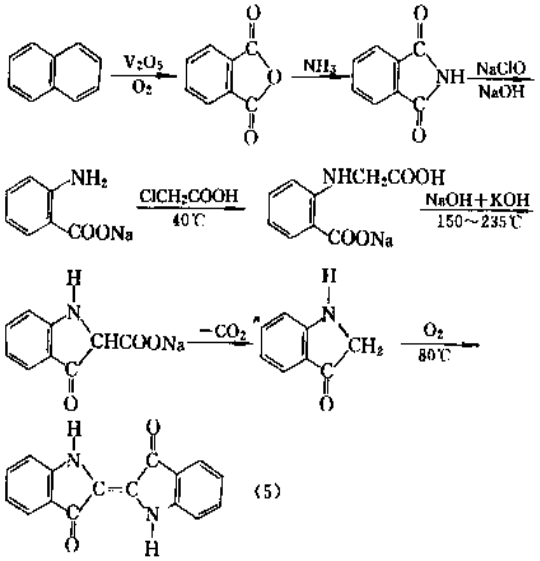
合成靛蓝方法有 30 余种，但目前工业上使用的方法是由Heumann 首创后经改进形成的。Heumann 是用萘作原料，后来有人改用苯胺为原料。由于在生产过程中使用了氨基钠，所以苯胺为原料路线成为主要合成方法。

(1) 以苯胺为原料[30]　苯胺在醋酸钠存在下与氯乙酸反应得到苯基甘氨酸，再碱熔生成吲哚，经空气氧化而生成靛蓝。反应见式 (4)。

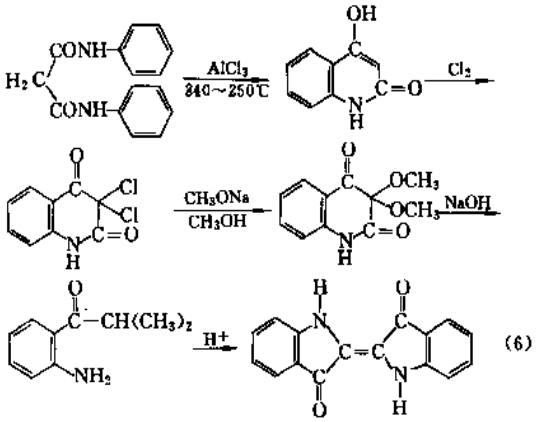


(4)

(2) 以萘为原料　反应见式 (5)。



(3) 以丙二酰苯胺为原料[31]　反应见式 (6)。



印度通过制备一些靛系染料的衍生物，研究了靛蓝合成，性质和光谱等[32~35]。

3.5.　以蒽为原料

蒽是煤焦油中一种含量很高的组分。利用它可以开发出一些优秀还原染料品种。蒽经过氧化，氨化，缩合，重排，重氮化，芳基化等单元反应，可分别制得 1,4,5,8-萘四甲酸，3,4,9,10-北四甲酸和 1,1′-联萘-8,8′-二甲酸（基那酸），然后或环化或缩合，则得到如下还原染料。

还原艳橙 GR，
C. I. 还原橙 7
(71105)[4424-06-0]

还原印花棕 B，
C. I. 还原棕 14
(71120)[8005-79-6]

还原枣红 2R，
C. I. 还原红 15
(71100)[4216-02-8]

还原红 2G，
C. I. 还原红 23
(71130)[5521-31-3]

还原印花棕 5R，
C. I. 还原棕 22
(71115)[8605-30-9]

还原猩红 B，
C. I. 还原红 32
(71135)[2379-77-3]

还原艳橙 RK，
C. I. 还原橙 3
(59300)[4378-61-4]

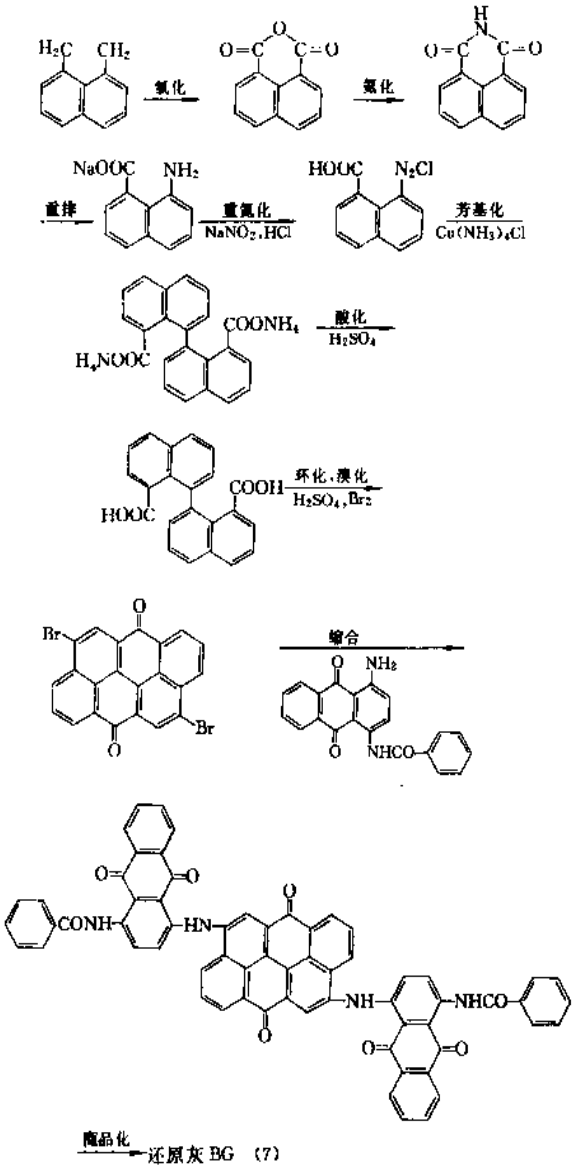
还原大红 R，
C. I. 还原红 29
(71140)[6424-77-7]

还原灰 BG，
C. I. 还原黑 29
(65225)[6049-19-0]

还原艳橙 GK，
C. I. 还原橙 19
(59305)[1324-02-3]

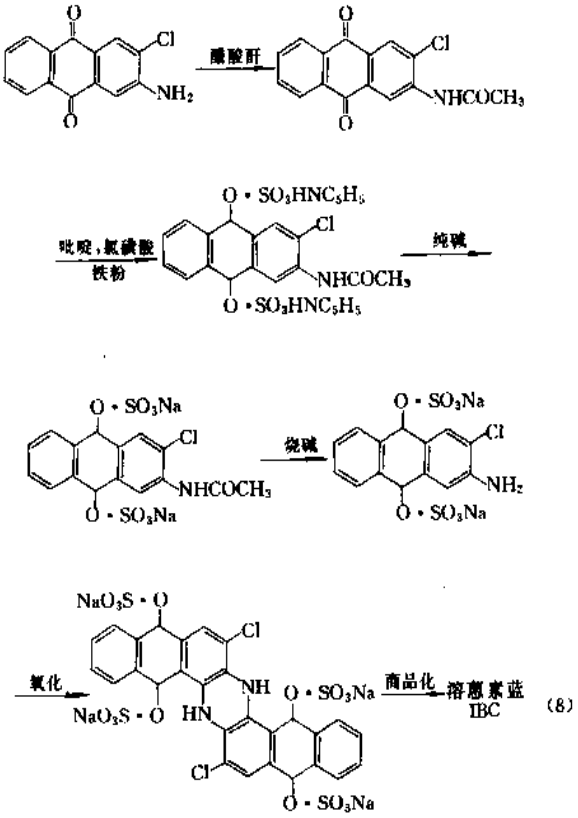
还原艳橙 GR＋还原枣红 2R，
C. I. 还原红 14
(71110)[8005-56-9]

还原灰 BG 制造过程　反应见式 (7)。



3.6. 可溶性还原染料的生产方法

以原粉还原染料为原料制备可溶性还原染料，是把还原染料还原成隐色体盐类，在叔胺中用氯磺酸酯化。使用蒽类或硫蒽类还原染料制成的可溶性还原染料称溶蒽素；使用蒽醌类和蒽酮类还原染料制成的可溶性还原染料称溶蒽素。制造时，大部分情况是把还原染料原粉直接加入叔胺（如吡啶）和氯磺酸的混合液中，加进金属粉末，使生成的隐色体立即酯化成为可溶性还原染料。对于难于制成隐色体硫酸酯盐的还原染料，先把相应的中间体酯化后再制成可溶性还原染料。如溶蒽素蓝 IBC。反应如式（8）所示。



(8)

溶蒽素蓝 IBC 因色光鲜艳，坚牢度好，染色方便，一向是市场畅销品种。80 年代初，出现了电化学技术代替氧化铅氧化技术，为降低制造成本和解决重金属污染环境创造了条件[36]。

4. 分析方法

关于还原染料的质量标准一般包括色光、强度、细度、扩散性及各项染色坚牢度，测定方法及每个品种的具体规格可参阅有关资料。一些企业和公司都制订了自己的质量规格标准。中国还原染料的产品规格和分析方法参见参考文献[37]。

Williams[38]评述了还原染料生产中各种分析方法，包括色层法，光谱法等。测定商品还原染料中的纯染料含量最好的方法，是把染料还原后进行比色分析，分析用的试剂以二氧化硫脲和二甘醇为最好[39]。文献[40]列出了鉴别在纤维素材料上还原染料的反应系列表。在纺织材料上的还原染料可用两种方法来定量测定。第一种方法是溶解染色织物，使用的溶剂为氢氧化锶乙二胺溶液[41]。第二种方法是萃取染色的染料，所用的萃取液有两种：(a) 碱、二氧化硫脲、乙二醇和表面活性剂[42]；(b) 碱、保险粉、*N*-甲基吡咯烷酮[43]。然后，用比色法测定溶液中染料含量。染料溶液光谱曾专用于研究还原染料分子结构。如，蒽醌亚胺系、咔唑系或已被还原的黄蒽酮[44]的吸收光谱。以及芘蒽酮、紫蒽酮或黄蒽酮的荧光光谱[45]。

还原染料的固体热稳定性与热吸收，相转移和熔化途径相关[46]。Mai 等介绍了测定还原染料粒子润湿性方法[47]。Joan 用极谱法研究了还原染料（尤其是在过度还原时）的化学变化及还原过程[48]。文献[49]指出隐色体在不同 pH 值时，其氧化稳定性是不相同的。在 pH＞10.6 时，隐色体电位无明显差别，在 pH＜9.8 时，结果生成隐色酸。

Artyn[50]通过研究染料纸色层及染料与似纤维素结构物的亲和力间的关系。

下列一些测定方法是比较实用的。如，还原染料中助剂的分离和鉴别[51]，匀染剂和泳移抑制剂的功效测定[52]，还原染料粒子在织物上烘干时泳移测定[53]，表面活性剂对染料分散的影响测定[51]。

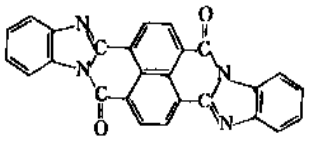
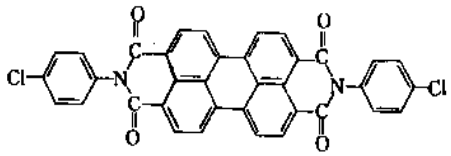
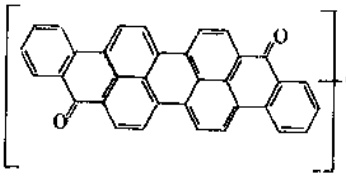
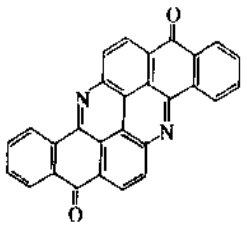
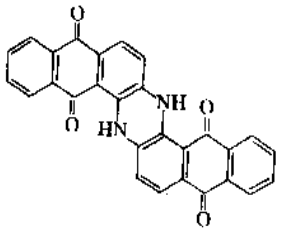
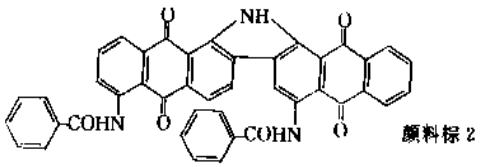
5. 用　途

还原染料用于棉、麻、粘胶纤维及其混纺品染色。染色用的还原剂为保险粉和二氧化硫脲，印花用的还原剂为雕白粉。染色方法有浸染、卷染和轧染，其中轧染法最为常用。这方面内容见染料的应用和评价条目。

由于还原染料的生产技术发展和品种质量改进[54]，使得这一重要而悠久的合成染料在用途有了新的扩展，尤其在一些特殊用途方面尤有较好的前景。

5.1. 制备高级有机颜料

还原染料的原粉经过颜料化处理，可转化为高级有机颜料，用于高级面漆和高温塑料着色，因其耐光、耐候、耐热性均好，很受欢迎。称为“还原有机颜料”。在颜料化时除使用酸溶法和研磨法外，还可根据还原染料的还原-氧化性质来进行。现举例介绍如下。

还原染料	结　　构	有机颜料
C. I. 号 还原橙 7 [4424-06-0] (43)	 颜料橙 43 (43)	C. I. 号 颜料橙 43 [4424-06-0]
还原红 32 [2379-77-3] (44)	 颜料红 189 (44)	颜料红 189
还原紫 1 [1324-55-6] (45)	 颜料紫 31 (45)	颜料紫 31 [1324-55-6]
还原黄 1 [475-71-8] (46)	 颜料黄 112 (46)	颜料黄 112 [475-71-8]
还原蓝 4 [130-20-1] (47)	 颜料蓝 60 (47)	颜料蓝 60 [130-20-1]
还原棕 3 [131-92-0] (48)	 颜料棕 2 (48)	颜料棕 2

5.2. 制备混纺织物用染料

随着含棉混纺织物的发展，还原染料应用范围有了扩大。对于维-棉混纺织物，可使用单一还原染料同时上染，如还原直接黑 RB 染维-棉布时，能得到均一灰色或黑色。当前，涤-棉布是人们衣着最主要的混纺织物，使用还原染料来染这一混纺纤维引起人们很大的注意。由分散染料和还原染料拼制的分散-还原复合染料就是在这种形势下出现的。这种复合染料是用“分散”染涤，用“还原”染棉。德国等一些公司向市场提供了本公司的产

品。如：

BASF 公司　Cellestren

BAY 公司　Resittren

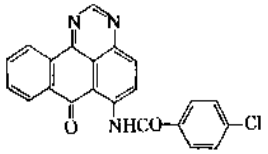
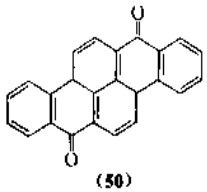
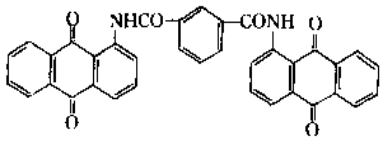
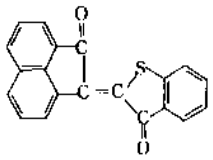
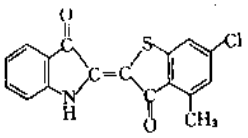
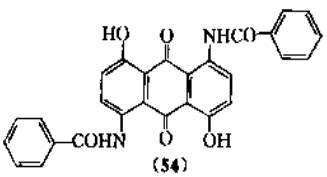
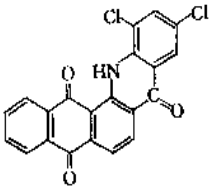
CGY 公司　Teracotton

PCUK 公司（Paris，France）　Solester（Colour Index 上为 Fran）Produits Chimiques Ugine Kuhlmann，Division Colorants

由于染色工艺的进步，这种复合染料正在发展之中。

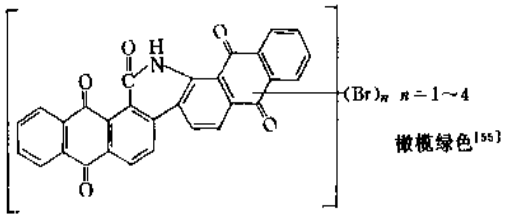
使用单一结构还原染料同时能把涤-棉两种纤维染成均一颜色，可以采用可溶性还原染料或聚酯士林染料（Polyestren dyes）来进行。但可溶性还原染料只能把混纺纤维染成中浅色。聚酯士林用于染涤-棉。经剖析证实，聚酯士林与已知结构的还原染料有相同的化学结构，参见表1。

表1　聚酯士林与一些还原染料的结构相同

商品名称		C. I. 号	结构式
聚酯士林	还原		
印花黄 3G (49)	黄 7GK	还原黄 29 (68400)	 (49)
印花黄 G (50)	印花黄 GOK	还原黄 4 (59100)	 (50)
黄 4G (51)	黄 5GK	还原黄 26 (65410)	 (51)
印花橙 R (52)	大红 R	还原红 45 (73860)	 (52)
紫 BB (53)	紫 RR	还原紫 8 (73600)	 (53)
印花青莲 B (54)	艳紫 BBK	还原紫 15 (63355)	 (54)
印花湖蓝 G (55)	湖蓝 3GK	还原蓝 33 (67915)	 (55)

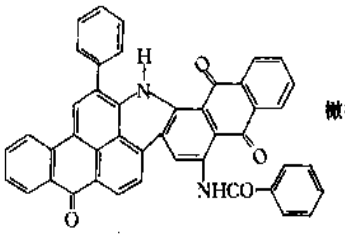
5.3. 用作红外伪装着色剂

随着军事侦察技术发展，以前作为只能对付目视侦察用的还原染料在近红外线下已不能防御侦察。现已出现能对付近红外线侦察用的还原染料，有些公司把它称为“红外染料”。这种染料除了保持还原染料优异染色性能外，在可见光谱和近红外谱区具有整体的抗御侦察的能力。用它拼色多种图案制成的迷彩伪装衣，能使活动以伪装示假的手段隐蔽在自然背景中，减少或避免伤亡，红外伪装着色剂具有如下化学结构［(56)～(59)］。



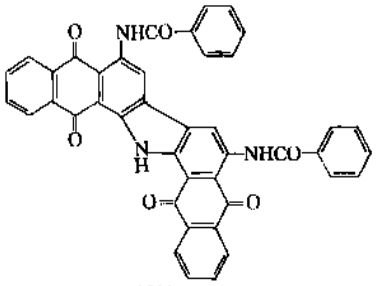
橄榄绿色[55]

(56)



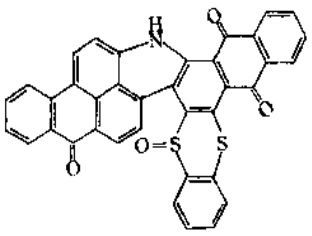
橄榄色[56]

(57)



橄榄色[57]

(58)

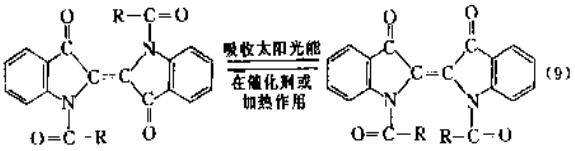


棕色[58]

(59)

5.4. 还原染料的功能应用

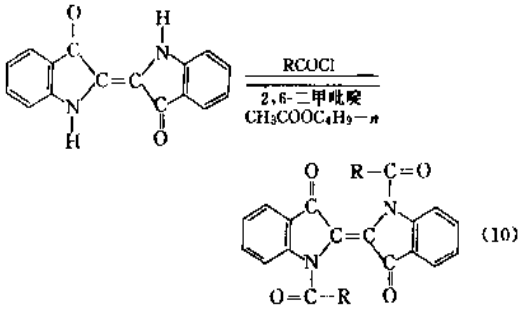
靛蓝衍生物具有光化学蓄能功能，反式结构靛蓝衍生物在光照射下吸收光能后，经反应生成高能量顺式靛蓝衍生物。这时光能以光化学能贮藏在顺式靛蓝衍生物中。顺式靛蓝衍生物在催化剂或加热情况下重新变成反式结构，便把能量释放出来。如此不断地重复变化，就可利用太阳光能为人类提供能量。靛蓝对太阳光的最高利用率还是很可观的[59]。其转化方式见式（9）。



(9)

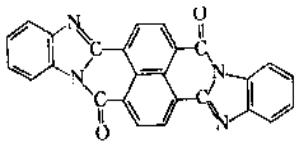
反式结构(60)　　顺式结构(61)

靛蓝衍生物是由靛蓝原粉来合成的，其制造过程的反应见式（10）[60]。



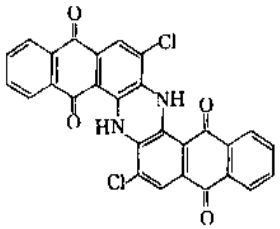
(10)

还原染料作为有机光导电材料，由于复印机感光筒的感光剂，是其功能应用的又一个方面。它与其它有机光导电材料一样，具有毒性小、价格低、透明性好、成膜性好等优点。作为有机光导电材料的还原染料主要用作电荷发生层，在使用时必须把这些还原染料进行特殊加工处理。用作电荷发生层的还原染料有如下代表品种。



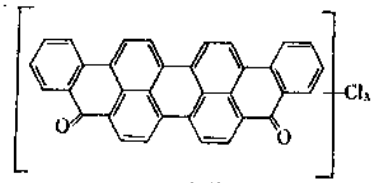
(62)

C. I. 还原橙 7[61]



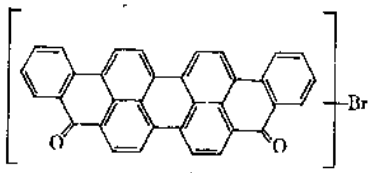
(63)

C. I. 还原蓝 6[62]（69825）



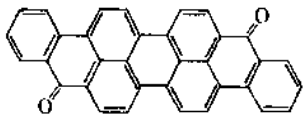
(64)

C. I. 还原蓝 18[63] (59815)



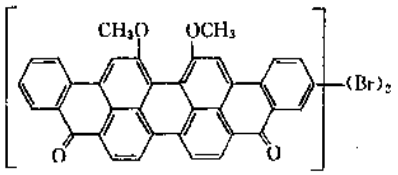
(65)

C. I. 还原蓝 19[64] (59805)



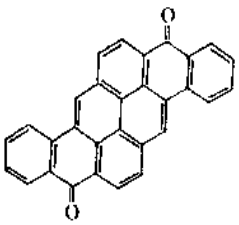
(66)

C. I. 还原紫 10[65] (60000)



(67)

C. I. 还原绿 2[66] (59830)



(68)

C. I. 还原橙 9[67] (59700)

6. 经济概况

D. W. Ramsay[68]在80年代初，对全世界纤维素用染料市场的消耗情况进行了调查，还原染料（不含靛蓝）的消耗量占第三位，即约40kt（而靛蓝约7kt），如图2所示。

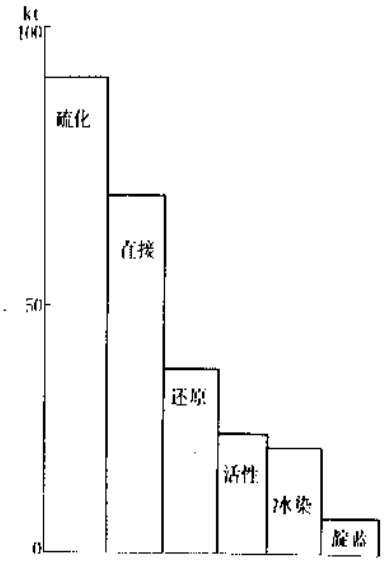


图2 纤维素用染料的消耗

用于纤维素纤维染色的染料，除还原染料外，还有其它类型染料，但它们的坚牢度远不如还原染料，详见表2[69]。

表2 纤维素用各类染料的染色性能比较

坚牢度 \ 类别	直接	还原	活性	硫化	冰染
耐光	○	◎	○	△	○
皂洗	△	◎	○	△	○
水浸	△	◎	○	△	○
汗浸	△	◎	○	△	○
摩擦	△	◎	△−○	×	×
耐氯漂	△−○	◎	×−△	△	△

注：◎良好；○一般；△稍差；×较差。

正是由于还原染料的化学本质及其应用方法赋与这类染料的优秀坚牢度，所以至今仍在高级布料，窗帘和室内装饰布等方面保持很大优势。美国和日本80年代到90年代初生产还原染料情况分别列于表3和表4[70]。

表3　美国还原染料生产情况（1980～1990）

数量 \ 年份	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
染料总产量，t	111223	104192	100563	110769	105507	100745	107066	115999	127448	176981	117260
还原染料产量，t	18235	16012	16874	21591	17055	16466	17794	16610	14075	16714	13367
构成比，%	16.4	15.4	16.8	19.5	16.1	16.3	16.6	14.3	11.0	9.4	11.4

表4　日本还原染料生产情况（1980～1991）

数量 \ 年份	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991
染料总产量，t	51415	50174	54321	54607	56738	54928	58271	63039	65628	70943	74881	77109
还原染料产量，t	2373	2361	2456	2440	2309	2294	2366	2374	2624	2788	3082	3209
构成比，%	4.6	4.7	4.5	4.5	4.0	4.2	3.5	3.8	4.0	3.9	4.1	4.2

中国80年代到90年代初生产还原染料的情况列于表5。

表5　中国还原染料产量及构成比

年份 \ 项目	染料总产量 t	还原染料产量，t	构成比，%
1980	65015	6394	9.8
1981	76567	7670	10.0
1982	85488	9038	10.6
1983	74850	7921	10.6
1984	74815	5952	7.9
1985	89780	4929	5.5
1986	106648	6248	5.9
1987	117302	7069	6.0
1988	126266	8208	6.5
1989	143988	8804	6.1
1990	102175	6454	6.3
1991	141254	8715	6.1

还原染料自50年代出现连续染色工艺以来，使这类染料使用方法臻于合理。对于把大批量织物染成同一颜色可带来很高的经济效益。隐色体和悬浮体在连续染色工艺中均被使用。前者用于染较松的棉布呈浅什色，而后者用于染较密的棉卡其、府绸及混纺织物等。1973，1979和1988年世界纤维素纤维用染料的消耗量见表6[71]。

表6　世界纤维素纤维用染料的消耗量

年份		1973	1979	1988
小计，t		290000	301500	298000
硫化染料	数量，t	108000	100000	90000
	所占比例，%	37.24	33.17	30.20
直接染料	数量，t	75000	74000	74000
	所占比例，%	25.86	24.54	24.83
活性染料	数量，t	23000	42000	60000
	所占比例，%	7.93	13.93	20.13
还原染料（包括靛蓝）	数量，t	55000 (7000)	56500 (9500)	48000 (12000)
	所占比例，%	18.97	18.74	16.11
冰染染料	数量，t	29000	29000	26000
	所占比例，%	10.00	9.62	8.73

注：括号内为靛蓝染料消耗量。

劳动布和牛仔服在市场上畅销，使靛蓝的销售情况大为改观。可溶性还原染料可将薄质纯涤或涤棉混纺布浴染成高坚牢度的鲜艳浅色，受到了人们的欢迎。为适应这类织物染色，相继出现了许多复合型或单一型还原染料，这使还原染料除了用于纯纤维素织物染色外，还大量用于纤维素混纺织物染色。

参考文献

[1] C.肖莱马著，潘吉星译，《有机化学的产生和发展》，180页，科学出版社，北京，1978年。

[2] Rys,P.,Zollinger,H.,"Fundamentals of the Chemistry and Application of Dyes",p. 115,Wiley-Interscience,1972.
[3] 鲍·米·鲍戈斯洛夫斯基、尼·格·拉普捷夫著,高榕译,《染料化学》,257页,人民教育出版社,北京,1966年。
[4] KMcLaren,"The Colour Science of Dyes and Pigments",p. 45,Bristol,1983.
[5] Baumgarte,U.,*Rev. Prog. Color. Relat. Top.*,17,30(1987).
[6] Dokunikhin, N.S. et al., *Khim. Prom.* (Moscow), (10), 592~595(1981).
[7] Charles,O. O. et al.,*Dyes Pigm.*,8,11~24(1987).
[8] Allen,R. L. M.,"Colour Chemistry",p. 14,Nelson,1971.
[9] Gordon,*Text. Chem. Color.*,1,481(1969).
[10] Lincke,*Z. Gesamte Textilind.*,72,291(1970).
[11] Kunz,M. A.,*Angew. Chem.*,52,269(1939).
[12] Tones,F.,Flores,L.,*J. Soc. Dyers Colour.*,88,101(1972).
[13] DE—OS 2000754(1970), Ehrhardt Klaus et al. (Sandoz Ltd.).
[14] JP 71 33232(1971); 71—34518(1971), Ooka Seiji et al. (Dainichiseika Color and Chemicals Manufg. Co.,Ltd.).
[15] US 3428647(1969),Braum Willy et al. (BASF).
[16] Wegmann,J.,*J. Soc. Dyers Colour.*,76,282(1960).
[17] Shenai,*Colourage*,14(6),25(1968);14(7),11(1968).
[18] McKellar,*Radiat. Res. Rev.*,3,141(1971).
[19] Egerton,Morgan,*J. Soc. Dyers Colour.*,86,79,242(1970); 87,223,268(1971).
[20] 細田豊,"理論制造染料化学",p. 697,技報堂,東京,1957.
[21] JP 54—093021 (1977), Torisu Yasuyoshi et al. (Mitsui Toatsu Chem.,Inc.).
[22] Malte,A. M.,*Chem. & Ind.* (London),486(1976).
[23] EP 81158(1981),Kirsten Rolf et al. (Bayer AG).
[24] EP 81168(1981),Stawitz Josef(Bayer AG).
[25] BP 1094847(1965),Arient,Marhan,Musilova.
[26] Brodman,Stuleanu,Tudor,*Bull. Inform. Lab. Cent. Color.*, 3(7),9(1967).
[27] 細田豊,"理論制造染料化学",p. 721,技報堂,東京,1957.
[28] EP 60437(1981),Jaeger Horst et al. (Ciba-Geigy AG).
[29] SU 1028699(1983),Shelyapin,O. P. et al..
[30] Gerald Booth,"The Manufacture of Organic Colourants and Intermediates",p. 78,Society of Dyers and Colourists,1988.
[31] 陈荣析著,《染料化学》,230页,纺织工业出版社,北京,1989年。
[32] Guha,Mitra,*J. Indian Chem. Soc.*,44,694(1967).
[33] Das,Sinha,*J. Indian Chem. Soc.*,44,933(1967).
[34] Guha, Chatterjea, Gandhi, *J. Indian Chem. Soc.*, 45, 677 (1968).
[35] Guha,Mitra,Gandhi,*J. Indian Chem. Soc.*,45,997(1968).
[36] Hau Yong Hui,*J. Electrochem. Soc.*,136(1),36~38(1983).
[37] 化学工业部科技局标准处编,《化学工业标准汇编·第8册·染料与染料中间体》,78页,中国标准出版社,北京,1986年。
[38] Williams,*J. Soc. Dyers Colour.*,85,150(1969).
[39] Golomb,Zabotina,*Tekst. Prom.*,28(10),43(1968).
[40] Derrett-Smith, Gray, "The Identification of Vat Dyes on Cellulosic Material",Oxford Pergamon Press,London,1967.
[41] Achwat,Vaidya,*Text. Res. J.*,39,817(1968).
[42] Golomb,Zabotina,*Tekst. Prom.* (Moscow), 26(10), 49~51 (1966).
[43] Baumgarte,*Melliand Textilber. Int.*,53,790(1972).
[44] Aoki,*Bull. Chem. Soc. Japan*,41,1017(1968).
[45] Efimov, Nurmukhametov, *Opti. Spektrosk.*, 28 (1), 58 (1970).
[46] Jones,Flores,*J. Soc. Dyers Colour.*,87,304(1971);88,101 (1972).
[47] Mai,Golomb,Mikhailov,*Khim. Prom. Ukra.*,(2),37(1968).
[48] Joan,*Ind. Text*(Bukarest),22,557(1971).
[49] Rosinskaya,Sodov,*Zh. Prikl. Khim.*,40,1346(1967).
[50] Artym, M. I., *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Tekhnol. Tekstil'n. Prom.*,(3),95~97(1969).
[51] Gasparic,Kadlecova,*Chem. Listy*,66,1090(1972).
[52] Mai,Golomb,*Khim. Prom. Ukra.*,(4),18(1969).
[53] Zabotina,Golomb,*Zh. Prikl. Khim.*,43,1798(1970).
[54] Rkem,*Textilveredlung*,21,47(1986).
[55] US 3592947(1971),(GAF Corp.).
[56] US 3027376(1953),(American Cyanamid Co.).
[57] EP 279774(1987),Altermat Hans(Ciba-Geigy AG).
[58] US 3027375(1953),(American Cyananid Co.).
[59] EP 85392(1983),Kitao Teijiro et al. (Matsushita Electric Industrial Co.,Ltd.).
[60] EP 94195(1983),Kitao Teijiro et al. (Matsushita Electric Industrial Co.,Ltd.).
[61] JP—Kokai 61184551(1986),Watanuki Yujiro et al. (Fuji Electric Co.,Ltd.).
[62] JP—Kokai 61198163(1986),Sakai Kiyoshi et al. (Canon K.K.).
[63] JP—Kokai 61196250(1986),Sakai Kiyoshi et al. (Canon K.K.).
[64] JP—Kokai 61179453(1986),Sakai Kiyoshi et al. (Canon K.K.).
[65] JP—Kokai 61189552(1986),Watanuki Yujiro et al. (Fuji Electric Co.,Ltd.).
[66] JP—Kokai 61198168(1986),Sakai Kiyoshi et al. (Canon K.K.).
[67] JP—Kokai 61179444(1986),Sakai Kiyoshi et al. (Canon K.K.).
[68] Damsay,D. W.,*J. Soc. Dyers Colour.*,97,102(1981).
[69] 坂川哲雄,広田昭治,加工技術,18(3),57~63(1983).
[70] 化学工业部科学技术情报研究所、中国染料工业协会、

中国化工学会染料学会,《近期世界染料及有机颜料手册》,化学工业部科学技术情报研究所,北京,1987年。

[71] Stewart, N. D., *J. Soc. Dyers Colour.*, **105**, 426(1989).

huandingfeng

环丁砜 Sulfolane

见砜和环丁砜。

huanjichun he huanjitong

环己醇和环己酮　Cyclohexanol and Cyclohexanone

林吉文　华东工学院
施祖培　巴陵石油化工公司研究院

1. 环己醇…… 413
1.1. 概述…… 413
1.2. 物理性质…… 414
1.3. 化学性质…… 415
1.3.1. 置换反应…… 415
1.3.2. 酯化反应…… 415
1.3.3. 卤化反应…… 415
1.3.4. 消除反应…… 415
1.3.5. 氧化反应…… 416
1.3.6. 其它反应…… 416
1.4. 生产方法…… 416
1.4.1. 苯酚氢化法…… 416
1.4.2. 环己烷氧化法…… 417
1.4.3. 环己烯法制环己醇…… 418
1.5. 规格和分析方法…… 419
1.6. 用途…… 420
1.7. 衍生物…… 420
1.7.1. 环己胺…… 420
1.7.2. 环己醇的酯…… 420
1.7.3. 甲基环己醇和三甲基环己醇…… 421
1.8. 安全、健康、贮存和运输…… 422
1.8.1. 毒性和处理方法…… 422
1.8.2. 贮存和运输…… 422
2. 环己酮…… 422
2.1. 概述…… 422
2.2. 物理性质…… 422
2.3. 化学性质…… 423
2.3.1. 加成反应…… 423
2.3.2. 氧化反应…… 424
2.3.3. 取代反应…… 424
2.3.4. 缩合反应…… 424
2.3.5. 还原反应…… 424
2.4. 生产方法…… 424
2.4.1. 苯酚催化氢化法…… 424
2.4.2. 环己醇催化脱氢法…… 425
2.5. 规格和分析方法…… 426
2.6. 用途…… 427
2.7. 衍生物…… 427
2.7.1. 甲基环己酮…… 427
2.7.2. 三甲基环己酮…… 427
2.8. 安全、健康、贮存和运输…… 428
2.8.1. 毒性和处理方法…… 428
2.8.2. 贮存和运输…… 428
参考文献…… 428

1. 环己醇

1.1. 概述

环己醇[108-93-0]是一种重要的饱和脂环醇，最初是由4-碘代环己醇在冰醋酸中经锌粉处理制得，由于尼龙66、己内酰胺纤维等合成纤维的迅速发展，因而有力地促进了作为其基本原料的环己醇的工业化生产。环己醇在溶剂、油漆、涂料、香料、杀虫剂、消毒剂以及增塑剂等领域的广泛应用，大大提高了其在化学工业上的重要性。

工业上生产环己醇主要有两种方法：苯酚氢化法与环己烷氧化法。目前绝大部分环己醇是由环己烷氧化法生产，苯酚氢化法作为早期的生产方法，由于原料苯酚价格上涨有逐渐被淘汰的趋势，但环己烷氧化工艺需较高的投资且收率低，同时更需顾及安全生产问题，因而仍然存在重新考虑采用苯酚氢化反应工艺的可能性。

苯酚氢化制环己醇是在较高温度与压力下，苯酚经

镍等的催化作用而实现的，环己烷氧化法是以苯为原料经催化加氢生成环己烷，再由空气氧化制取被称为酮醇油（KA油）的环己醇和环己酮的混合物，经分离精制而得。

早在30年代美国就报道了环己烷空气氧化法的早期工作[1~2]，1940～1941年德国也开始了这方面的研究[3]，直至50年代以后，此法才在世界范围内得到广泛应用。

环己烷氧化法有钴盐催化氧化法、硼酸催化氧化法和过氧化物氧化法3种工艺路线，钴盐法以钴盐为催化剂，是最早实现工业化的环己烷空气氧化法，被称为环己烷氧化的“经典”工艺。该法于1940年首先由美国杜邦公司开发，50年代中期实现工业化，现已为许多国家所采用。钴盐法操作简便、技术成熟，目前生产能力仍居上述3种方法之首，中国岳阳石化总厂已有可连续运转1年以上的钴盐法工艺。但是，钴盐法收率较低并存在由于KA油的部分深度氧化生成不溶于反应液的粘稠物而堵塞管道的问题。

硼酸是以硼酸或硼酸酐为催化剂，使环己烷在硼酸存在下先氧化生成硼酸环己醇酯，后者继而水解成环己醇。采用硼酸法由于热稳定性高的硼酸酯不易氧化，因而可防止环己醇的分解，提高了环己烷的氧化效果，从而KA油中环己醇的含量高。此法自60年代以来，有许多专利与有关文献报道，如Halcon-S. D. 法[4]、TFP法[5]、Stamicarbon法[6]等。70年代初，Halcon公司的方法[7]其生产能力已跃居其他硼酸法之首，硼酸法虽然收率高，但工艺过程复杂，并存在硼酸堵塞问题。

与硼酸法相比，经典的钴盐法具有投资少、能耗低等优点，但环己醇收率低，在目前原料价格上涨和原料来源紧张的情况下，则成为一个不足之处。尤其由于硼酸的选矿与回收利用工艺的改进[8]，硼酸法所获得的较高收率远远抵消了钴盐法的上述优点，使其成为具有发展前景的制备方法。

过氧化物氧化法由法国Rhone-Ponlene公司首先开发，它兼具钴盐法与硼酸法的优点并可适当弥补两者的缺点，连续运转周期长、结渣较少，目前，虽其生产规模有限，但已逐渐显示其优越性；中国辽阳也已建有此法的生产装置。此法缺点为原料与工艺条件要求均较高，且流程长、所需设备多。

1990年日本旭化成公司开发成功由环己烯水合生产环己醇的新工艺，建成了年产6×10^4t规模的生产线并投产[8a]，该工艺为环己醇的工业化生产开辟了一条新的途径。它由苯先经部分氢化生成环己烯，再经水合得到环己醇。

1.2. 物理性质

环己醇别名六氢苯酚，分子式$C_6H_{12}O$，分子量100.16，结构式$CH_2(CH_2)_4CHOH$，为具有类似樟脑气味的无色粘稠状液体。低于其凝固点则为无色针状晶体。有吸湿性，稍溶于水，可与乙醇、乙醚、乙酸乙酯、丙酮、脂肪烃、氯仿、二硫化碳、亚麻子油、松节油、芳烃等大多数有机溶剂混溶，并可溶解多种油类、蜡类、胶质类及树脂类等有机物。

环己醇重要的物理常数见表1。

表1 环己醇重要的物理常数[9~10]

项目	数值
凝固点，℃	25.12
沸点，℃	161.1
相对密度	
d_4^{20}	0.9493
d_4^{30}	0.9370
折射率	
n_D^{25}	1.4648
n_D^{30}	1.4625
粘度，mPa·s（cP）	
25℃	4.6
30℃	41.1
表面张力，mN/m	
20℃	34.4
30℃	33.5
蒸气压（25℃），kPa	0.15
比热容（15～18℃），J/g	1.75
偶极矩，D①	1.9
闪点，℃	
开杯	67.2
闭杯	62.8
自燃点，℃	440
燃烧温度，℃	300
燃烧热，kJ/mol	3724.6
熔化热，kJ/mol	1.79
生成热，kJ/mol	−352.1
蒸发热，kJ/mol	45.5
蒸气相对密度（空气=1）	3.45
相对蒸发速度（乙酸乙酯=100）	9
电容率	15.0
膨胀系数，$℃^{-1}$	0.000825
爆炸极限，%（体积）	1.32～11.1
在水中溶解度，g/100g水	
10℃	4.2
30℃	4.3
水在其中溶解度(20℃)，g/100g环己醇	12.6
共沸点（含87%苯酚），℃	163
（含80%水），℃	97.8
红外光谱[11]	
拉曼光谱[12]	
荷质比 M/e（相对强度）	57(100),82(45)
	44(24),67(23)
	41(21),71(14)
	29(12),100(16)

① $1D=3.336\times10^{-30}C\cdot m$。

环己醇在不同温度下的蒸气压见表2。

表2　环己醇的蒸气压[9]

温度,℃	蒸气压,kPa (mmHg)	温度,℃	蒸气压,kPa (mmHg)
21.0	0.13(1)	91.8	8.00(60)
44.0	0.67(5)	103.7	13.33(100)
56.0	1.33(10)	121.7	26.66(200)
68.5	2.67(20)	141.4	53.33(400)
83.0	5.33(40)	160.65	101.33(760)

环己醇可与水以及许多有机溶剂形成共沸混合物，其二元共沸混合物的共沸点见表3。

表3　环己醇的二元共沸混合物[13]

第二组分	共沸点 ℃	环己醇 % (重量)	第二组分	共沸点 ℃	环己醇 % (重量)
水	约97.8	约20	苯乙醚	159.2	72
溴仿	149.5	5	邻二甲苯	143.0	14
1,2,3-三氯丙烷	154.9	33	间二甲苯	138.9	5
草酸二甲酯	155.6	59	甲基苄基醚	159.0	62
糠醛	156.5	94.5	对甲基苯甲醚	160.5	92
氯代乙酸丙酯	159.0	53	丙酸异戊酯	157.7	约63
乳酸乙酯	153.75	约5	丁酸异丁酯	156	约20
邻氯甲苯	155.5	38	异戊酸丙酯	155.1	17
对氯甲苯	156.5	55	丙苯	153.8	40
苯甲醚	152.45	30	异丙苯	150.0	28
苯酚	183.0	13	1,3,5-三甲苯	156.3	约50
溴苯	153.6	33.5	二异戊基醚	158.8	78
己腈	158.0	64	萜烯	151.9	41
百里烯	159.8	78	α-蒎烯	149.5	35.5

1.3.　化学性质

环己醇分子结构中含有羟基官能团，可发生该官能团的许多典型的化学反应，它可以与金属钠以及其它活泼金属反应、与酸发生酯化反应生成环己醇酯、极性的羟基使与其直接相连的碳原子带有部分正电荷，从而有利于卤素负离子一类的亲核试剂的进攻并发生亲核取代反应，由于β-氢的消除，环己醇还能发生消除反应生成环烯烃。它作为脂环族仲醇，依氧化条件不同，既能发生仲羟基转化为酮基的氧化，又能发生脂环破裂生成二元羧酸的开环氧化，还能发生羟基上的氢与α-氢失去氢气的脱氢氧化。此外，在还原剂作用下，它可经还原反应生成环己烷。

1.3.1.　置换反应

环己醇与锂、钠、钾等活泼金属反应，羟基中的氢为金属所取代生成金属醇化物，并放出氢气。其与金属钠的作用生成环己醇钠：

$$2C_6H_{11}OH+2Na \longrightarrow 2C_6H_{11}ONa+H_2\uparrow$$

环己醇钠具有强碱性，它易于水解生成环己醇和氢氧化钠。

1.3.2.　酯化反应

环己醇可与羧酸或无机酸发生酯化反应，生成环己醇的羧酸酯或其无机酸酯。

环己醇与乙酸作用生成乙酸环己酯：

$$C_6H_{11}OH+CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOC_6H_{11}+H_2O$$

环己醇与硝酸作用生成硝酸环己酯：

$$C_6H_{11}OH+HONO_2 \rightleftharpoons C_6H_{11}ONO_2+H_2O$$

环己醇与酸酐或酰卤作用也同样生成相应的羧酸环己酯。

1.3.3.　卤化反应

环己醇与氢卤酸反应，其羟基为卤素所取代生成相应的卤化物：

$$C_6H_{11}OH+HX \rightleftharpoons C_6H_{11}X+H_2O$$

该反应中氢卤酸的反应速率循 HI>HBr>HCl 的次序。

用三卤化磷、五卤化磷、氯化亚砜等代替氢卤酸可同样实现上述卤化反应。

环己醇与三碘化磷作用，生成碘代环己烷和亚磷酸：

$$3C_6H_{11}OH+PI_3 \longrightarrow 3C_6H_{11}I+H_3PO_3$$

环己醇与五氯化磷作用，生成氯代环己烷，三氯氧磷和氯化氢：

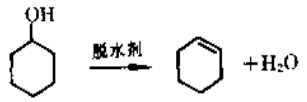
$$C_6H_{11}OH+PCl_5 \longrightarrow C_6H_{11}Cl+POCl_3+HCl$$

环己醇与氯化亚砜作用可得到较高收率的氯代环己烷，且由于其副产物二氧化硫和氯化氢皆为气态，在反应过程中均离开反应体系，因而产品易于分离纯化。

$$C_6H_{11}OH+SOCl_2 \longrightarrow C_6H_{11}Cl+SO_2\uparrow+HCl\uparrow$$

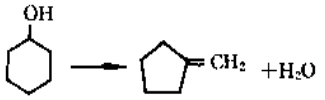
1.3.4.　消除反应

在脱水试剂作用下，环己醇发生消除反应，羟基与β-氢失去水生成环己烯：



环己醇以5%（重量）的硫酸为脱水剂，加热至130～140℃，可得到79～87%收率的环己烯[14]；以其质量1/5的85%磷酸为脱水剂，并于165～170℃进行蒸馏，可得到85%收率的环己烯[15]；先加热将环己醇气化，再于380～450℃使其过热蒸气通过活性氧化铝或硅胶，可得到89%收率的环己烯[16]。三氯化铝、氯化锌和五氧化二磷也可作为本反应的脱水剂。

有时环己醇脱水将导致缩环作用，生成五元环的消除产物：

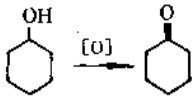


该缩环作用可视为重排反应的结果。

1.3.5. 氧化反应

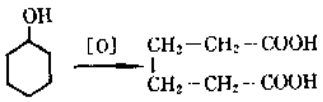
环己醇在氧化剂作用下，依条件不同可生成环己酮，也可进一步氧化生成己二酸，在脱氢试剂作用下失去氢气生成环己酮。

1.3.5.1. 成酮氧化 环己醇在较为温和的氧化条件下仲羟基被氧化为酮基生成环己酮：



在低于60℃的温度下，以计算量的重铬酸钾硫酸溶液为氧化剂；或以石油醚为溶剂，用由叔丁醇与铬酐生成的叔丁基铬酸酯[$Me_3COCrO_2(OH)$]为氧化剂进行氧化均可实现这一反应[17]。

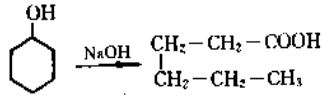
1.3.5.2. 成酸氧化 环己醇在强烈的氧化条件下发生环裂氧化，生成己二酸：



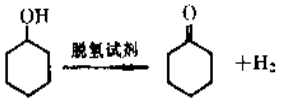
在高于60℃的温度下，以过量的重铬酸钾硫酸溶液为氧化剂，或以60%硝酸或碱性高锰酸钾溶液为氧化剂均可实现这一成酸氧化。

用硝酸进行氧化时，可用钼酸铵为催化剂；在以气相氧化的方法时，可用二氧化氮代替硝酸，以钒、锰、钼、汞等的氧化物以及硫酸汞、硫酸铜等为催化剂[18～19]。

环己醇还可经碱熔分解，发生环裂氧化生成可用于合成己基间苯二酚及其它有机化合物的己酸[20]：



1.3.5.3. 脱氢氧化 环己醇在脱氢试剂作用下，可发生脱氢氧化生成环己酮：



在250～350℃时，以$CuCr_2O_4$等为脱氢催化剂进行环己醇的催化脱氢可完成这一转化，环己醇催化脱氢已成为工业上制备环己酮的主要方法之一。

1.3.6. 其它反应

环己醇除上述主要的化学反应外，还能经催化脱氢生成苯酚、还原生成环己烷，经强碱处理生成环己基取代的产物——环己基环己醇。

1.4. 生产方法

1.4.1. 苯酚氢化法[21～22]

本法始于本世纪初，许多研究人员致力于该合成催化剂和催化实施方法和研究，提出了气相常压氢化，液相加压氢化和气相高压氢化的方法，并出现了催化氢化的多种催化剂。

目前工业化生产中广泛应用的苯酚气相催化氢化法是使苯酚熔化，并在较高的温度下蒸发，再通入氢过压为1～2MPa的氢气循环系统中，在温度为120～200℃的管式反应炉的接触反应器中催化氢化成环己醇。

$$C_6H_5OH+3H_2 \longrightarrow C_6H_{11}OH \quad \Delta H=-188J/mol$$

催化剂为Ni、Cu、Ni-Cu、Ni-Co、Ni-Mn等，并使其沉积于硅胶或氧化铝载体上，生成的环己醇通过换热冷凝系统从氢气循环系统中分离出来，继而进行两次蒸馏，以除去杂质（约1%环己烷-环己烯混合物、0.5%水和1～2%苯酚和高沸点化合物）。收率约为98%。其工艺流程图见图1。

硫为上述氢化催化剂的毒物，因而应注意使用不含硫的苯酚和高纯度的氢气，以提高催化剂的使用寿命和接触反应器的使用周期。

中国按本法生产的环己醇，其原料消耗定额为[23]：苯酚（工业品）963 kg/t；氢气（≥98%）200kg/t。

1.4.2. 环己烷氧化法

1.4.2.1. 钴盐法 环己烷在钴盐(如环烷酸钴、辛酸钴、油酸钴、硬脂酸钴等）存在下用空气氧化，生成

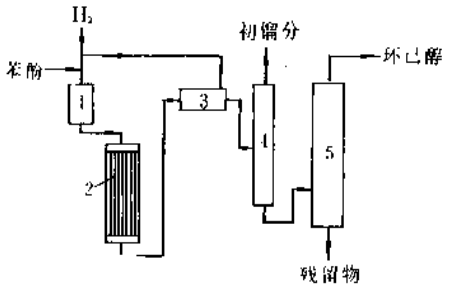
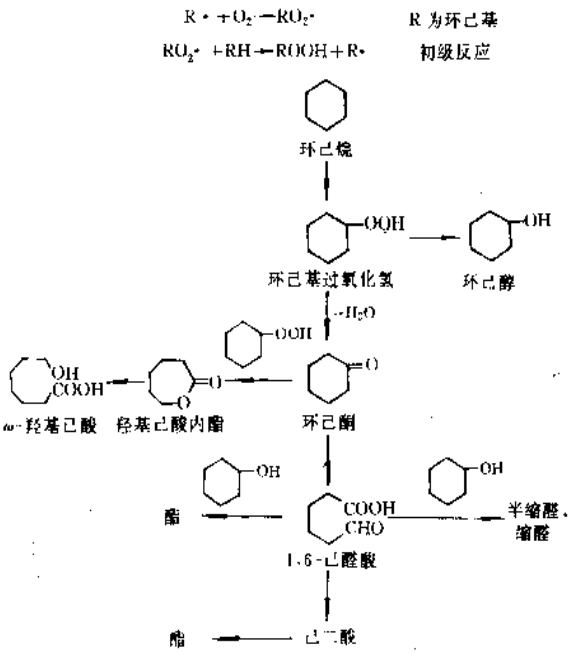


图1　苯酚催化氢化工艺流程图
1—苯酚蒸发器；2—接触反应器；3—冷凝器；
4—预蒸馏塔；5—环己醇蒸馏塔

的主要产物为KA油。该氧化反应首先通过游离基反应生成环己基过氧化氢，然后过氧化物受热和催化剂的影响以复杂的方式发生裂解，因而除KA油外还生成己二酸和己二酸酯、1,6-己醛酸的半缩醛和缩醛、低级一元羧酸和二元羧酸、羟基己酸内酯和ω-羟基己酸等。此外还可能生成氢过氧化物的游离基分解反应形成的C_5以下的烃、一氧化碳和二氧化碳等副产物[24~26]。环己基过氧化氢的形成与裂解可表示为：



上述许多副反应将影响主产物的收率，由于环己醇与环己酮均较环己烷更易被氧化，为此往往在环己烷氧化生成低浓度的KA油时就中止反应，并使KA油迅速离开反应体系以避免其发生进一步氧化。通常KA油在反应区域中的最佳停留时间为6~10min。停留时间长虽可获得高的转化率，但副产物的量也因此而相应增多，从而降低KA油的收率。一般最佳转化率控制在3~5%，这时可得到65%收率的KA油。过低的转化率，由于过多量的环己烷未被转化，显然在经济上也不适宜。

为使未被转化的环己烷从氧化产物中蒸馏出来重复使用，需要消耗大量的能量。尽管人们期望能使用性能良好的热交换器以使反应热可部分或全部地补偿环己烷蒸馏所消耗的能量，但本反应的反应热与转化率直接相关。转化率提高，KA油收率下降，虽然反应热增加，但高效率地利用热能也要求对热交换器有更大的投资；转化率减小，KA油的收率提高，但反应热下降，使分离环己烷所需的能耗增加。因而，工艺方法的工作效率和经济效益在产品收率、能耗和投资之间存在着最佳值。

视其工艺不同，参数在以下范围内变化[27~29]：

压力，MPa 0.3~2；温度，℃ 120~175；转化率，% 5~10；催化剂浓度，ppm 10~60；液体停留时间，min 5~30；收率，kg KA油/100kg环己烷 80~85；环己醇/环己酮 65/35。

钴盐法氧化工艺流程见图2。

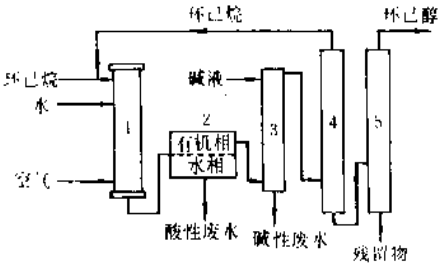


图2　钴盐法环己烷氧化工艺流程图
1—氧化反应器；2—倾析分离器；3—碱洗塔；
4—环己烷塔；5—环己醇蒸馏塔

反应器中加入少量水是用其洗去其中形成的难溶于环己烷的酸性氧化产物以避免调换反应器。

由于环己烷氧化副反应多，"三废"处理至关重要。其中副产的轻、重组分可经精馏回收利用，产生的污水则送至废水处理站处理，大量的中和废碱液及其它难以回收的有机物则经焚烧法以回收纯碱。酸性废水中含有溶解的KA油和20%酸性产物。前者可通过共沸蒸馏回收，后者可经济地回收己二酸。

一组典型的反应产物的分析结果为：KA油纯度95%；戊醇1%；低沸点物（低级醇）1%；高沸点物1%；酯2%。

本工艺的反应部分和碱洗部分的设备需用特种钢，而蒸馏部分的设备可用普通钢。

1.4.2.2.　硼酸法[7]　硼酸法以硼酸或偏硼酸为催化剂，其工艺流程与反应条件与钴盐法基本相同，但在反应机理上与钴盐法有别。本法在反应初级阶段生成的环己基过氧化氢首先与硼酸之间发生亲核性的加合作

用，直接形成硼酸环己醇酯，继而后者再水解生成环己醇。这样大大减少了环己醇的氧化损失，显著地提高了它的收率。

本法KA油中环己醇与环己酮的比例可达90比10。即使环己烷的转化率提高到10～15%仍可使环己醇具有较高的收率。本法收率约为100kg环己烷生成95～100kg KA油，其生成的副产物与钴盐法基本相同。

硼酸法反应温度为165℃，压力为0.8MPa，使用的偏硼酸盐量约10%。由于水可促使硼酸酯中间体的分解，因而需有效地控制反应器中的水分含量。可采用与环己烷共沸的方法蒸出反应区的水。

本法反应部分、水解部分和硼酸回收部分的设备需用特种钢，其他设备只需用普通钢。

美国Halcon公司于60年代已将硼酸法付诸工业化[7]，其工艺流程见图3。

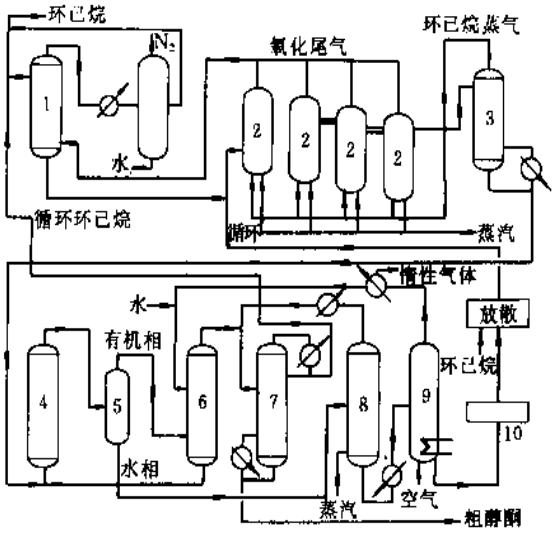


图3 Halcon硼酸法氧化工艺流程图

1—冷凝净化塔；2—氧化反应器；3—气液接触器；4—水解塔；5—沉降塔；6—萃取塔；7—脱环己醇塔；8—脱酮醇混合物塔；9—硼酸氧化催化塔；10—硼酸脱水器

1.4.2.3. 过氧化物氧化法 本法又称无催化氧化法，具有选择性高的特点[30]。反应分两个阶段进行。第一阶段为氧化，使环己烷经氧化生成环己基过氧化氢。该阶段不用催化剂，以含氧10～15%的空气进行氧化。由于铁可促进上述过氧化物的分解，因而氧化反应应在搪玻璃或衬铝反应器，或经焦磷酸钠钝化器壁的反应器内进行[31]。氧化阶段限制转化率小于5%，可得到较高浓度的环己基过氧化氢，其选择性可高达40～60%。

第二阶段为环己基过氧化氢的催化分解。该阶段在钴、铜、铬、钒、钌或钼系均相或非均相催化剂存在下，使过氧化物分解生成KA油。分解反应在液相进行，反应温度92℃，转化率为92%（重量）。KA油的收率可高达84%，KA油中醇与酮的比例约为2∶3。

KA油中的环己醇与环己酮可在减压下采用高效分馏塔进行分离提纯。80年代初有用吸附分离法提纯KA油的报道[32]，以Na-Y型与分子筛为吸附剂，四氢呋喃为脱附剂，于70～250℃进行液相吸附，酮/醇分离因子为53。

1.4.3. 环己烯法制环己醇

由于热力学方面的原因，苯加氢生成环己烷较容易，苯部分加氢生成环己烯比较困难。但是，自从杜邦公司发现以钌为催化剂进行苯部分加氢生成相当高收率的环己烯[70]以来，研究工作相当活跃[71,72]。日本旭化成工业公司在其广泛研究工作的基础上[73～75]，在水岛建成60 kt/a生产装置，用环己烯法生产环己醇，于1990年8月投产[76,77]。

1.4.3.1. 苯部分加氢 许多金属催化剂能促使环己烯向苯和环己烷转化，苯部分加氢选择性地生成环己烯的反应中，只有钌是实用的催化剂。

旭化成法以钌为催化剂，锌化合物等为助催化剂，水为连续相，苯为分散相，反应温度为100～180℃，反应压力为3～10MPa。为了使反应在水相中进行，在气相（氢气）-油相-水相-固相（催化剂）4相间，原料和生成物的溶解、扩散、萃取各过程必须非常迅速，这对于获得高选择性是至关重要的。

催化剂中除钌外，还含有其它金属盐（锌、铁等）的还原物质，把催化剂调制成超微粒子，平均粒径为几纳米至20纳米之间，这与通常的载体催化剂不同。为了提高选择性，锌化合物等助催化剂是必不可少的。另外，抑制催化剂微粒的不稳定性（如凝聚和晶体的生长）也是很重要的。

在上述反应条件下，苯转化率为50～60%，环己烯选择性约为80%，其余20%为环己烷。

催化剂和分散剂分散于水相，通过油、水分离可回收生成物。

1.4.3.2. 萃取蒸馏 苯部分加氢反应的生成物为苯、环己烯和环己烷的混合物，它们之间的沸点差很小（在101.3kPa时沸点分别为80.100℃、82.979℃和80.738℃）。此外，苯与环己烯、苯与环己烷分别形成共沸混合物，难以用普通蒸馏方法分离，其分离必须用萃取蒸馏法。用于萃取蒸馏的溶剂除要求比挥发度高以外，还需考虑化学稳定性、对反应装置的腐蚀性、沸点和溶解度等因素。二甲基乙酰胺和己二腈具有良好的综合性能，是适用的溶剂。

1.4.3.3. 环己烯水合 环己烯水合生成环己醇，比丙烯和异丁烯等水合生成相应的醇要困难得多。用硫

酸、杂多酸和对甲基苯磺酸以及固体酸离子交换树脂和Y型分子筛等作环己烯水合催化剂，都存在一些问题。而用高硅沸石2SM-5作催化剂，效果较好。在环己烯单程转化率10～15%时，环己醇选择性可达99.9%，副产少量的甲基环戊烯、1-甲基环戊醇、二环己醚和3-甲基戊醇。

水合反应催化剂悬浮于水中，环己烯作为油相，生成的环己醇由油相萃取，通过油水分离回收生成物，再用普通精馏法蒸出未反应的环己烯，得产品环己醇。为了获得实用的反应速度，反应温度不应低于100℃。反应温度越高，反应速度越快，但平衡转化率越低。最加反应温度可在100～130℃范围内选择。

显示高活性的沸石催化剂 SiO_2 : Al_2O_3 必须大于20，并具有疏水性。催化剂的粒径、酸度等亦影响其活性。

环己烯法生产环己醇与环己烷氧化法相比副产物少，副产环己烷可有效地利用，所以可以说是省资源、低能耗、污染环境少的工艺。中间体环己烯还是精细化工的重要原料。

1.5. 规格和分析方法

环己醇规格视其用途而异，各国质量标准亦有不同。按联邦德国标准[33]，用于有机合成中间体及其他深加工的环己醇，要求达到如下指标：

凝固点，℃	23（最低值）
含水量，%	0.1（最高值）
苯酚含量，%	0.0001
沸程，℃	160～162

当以环己醇为原料合成己二酸时，可直接使用KA油，唯其苯酚含量应小于100ppm。用作溶剂使用的工业纯环己醇，标准略低，只要求其凝固点为18～22℃，沸程为155～165℃。若其含水量不至于影响进一步使用，可加入1%的水来降低纯环己醇的凝固点，最多可允许降低约3℃。

美国环己醇商业产品有工业级与优级两种规格，其主要的技术指标见表4。

中华人民共和国化学工业部部颁标准，环己醇分析试剂产品的规格（HGB3319—60）如下：

沸程（96%），℃	160～161
凝固点，℃	22～24
不挥发物，%	0.05
水溶解试验	合格
中和度	合格
醛含量	合格

日本环己醇试剂的特级和一级产品的规格见表5。

环己醇的分析方法中，首先可进行其凝固点的测定，或进而测定其4-硝基苯甲酰基衍生物，即4-硝基苯甲酸环己酯的熔点（52℃），加以确证[35]。其它可作为环己醇定性鉴定用的一些环己醇衍生物的熔点值如下[36]：

3,5-二硝基苯甲酸酯，℃	113
3-硝基邻苯二甲酸氢酯，℃	160
苯氨基甲酸酯，℃	82
α-萘氨基甲酸酯，℃	129

表4　美国环己醇规格[34]

项目＼等级	工业级	优级
熔点（最小值），℃	−10	18
沸程，℃	161.7（<160.2馏分占10～19%）	159～163（占100%） 161.7（<160.2馏分占5～95%）
相对密度 $d_{25.5}^{25.5}$	0.9375～0.9405	0.9425～0.9455
苯酚含量，%	未检出	无
折射率 n_D^{25}	1.4575～1.4605	1.4630～1.4650

表5　日本环己醇试剂的规格（JIS K8462—1961）

项目＼等级	特级	一级
相对密度 d_4^{20}	0.945～0.955	0.945～0.955
沸程，℃	159～162［>95%（体积）］	159～162［>90%（体积）］
凝固点，℃	>23	>21
不挥发物，%	<0.005	<0.02
酸	限度内	限度内
酮（以环己酮计），%	<0.5	

环己醇与邻苯二酚在浓硫酸中有呈色反应，据此可进行比色分析[37]。也可通过其与对羟基苯甲醛在硫酸中的反应经比色法进行检定[38]，此法可用于存在环己酮与环己烷的情况。

环己醇与环己酮对535nm的光都显示最大的吸收，但对于625nm的光则仅环己醇有明显的吸收，而环己酮的吸收可略而不计，据此亦可进行辅助鉴定。

环己醇的定量分析方法可将其与乙酰氯在吡啶介质中经加热进行乙酰化，然后水解，过量的酸用氢氧化钠溶液进行中和滴定[39]。醛与易水解的酯将对这一方法产生干扰。对于微量分析而言，醋酐为更理想的乙酰化剂[40]。

环己醇中含有高浓度酸和易水解酯，但不含醛或酮时，可采用下述方法分析。其步骤包括在加热的情况下，将含有环己醇的样品用含有三氟化硼催化剂的醋酸进行酯化，再用Karl-Fischer试剂按ASTM E-203标准法测定该酯化反应生成的水[41]。

环己醇质量检验的最理想方法是气液色谱。用对环己醇有足够溶解能力、热稳定性与化学稳定性好，而且挥

发性小的聚乙二醇(Carbowax 20M)为固定液;用红色硅藻土(chromosorb)为担体。杂质如环己烷、苯、环己酮以及苯酚等不至产生干扰。

此外,环己醇的鉴定也可辅以红外光谱法,由其吸收峰的位置进一步予以确证。

1.6. 用 途

由环己醇合成己二酸(见己二酸),后者进而制备己二胺并进一步合成尼龙-66(见聚酰胺)是环己醇最主要的应用之一。美国至少有90%的己二酸用于制备尼龙-66。

环己醇的另一个主要用途是由其纯品或KA油合成ε-己内酰胺(见己内酰胺),后者用于合成尼龙-6聚合物。

用于其他方面的环己醇精品的数量,据美国国际贸易委员会的统计数字,美国在1971年约为4300t。其中一个重要的应用是将其合成苯二甲酸环己酯和苯二甲酸二环己酯,用作增塑剂(见增塑剂)。

在油漆、涂料工业中,环己醇广泛用作溶剂。它是油漆、紫胶、清漆、醇酸树脂、醋酸纤维、乙基纤维、硝酸纤维等的优良溶剂。因环己醇挥发性小,有助于增进二次流动,防止涂层出现发白现象,提高其光泽度和增强涂敷能力。环己醇还能改进硝酸纤维和树脂溶液的混溶性,使漆类在干燥过程中保持其均匀性。据载[42],环己醇在瓷漆中应用时,可防止釉层脱落、收缩和产生粒面;应用于乙基纤维油漆中可提高涂层的耐候性;用于聚苯乙烯涂料,可防止其受热时变黄。环己醇因其优良的溶解性能,还广泛应用于松香、金属皂以及各种染料、油类、脂类和蜡中。它也用作各种乳剂、防护脂和油膏的成分。它是乳剂的稳定剂、均化剂和消泡剂。

在纺织工业中,环己醇用作织物整理剂。由于其具有良好的乳化能力还用作纺织品用皂。也用于丝织品和合成纤维织品的消光剂。

此外,环己醇还用于消毒剂、香料、杀虫剂、杀菌剂、皮革柔软剂和木材防腐剂等领域。

1.7. 衍 生 物

1.7.1. 环己胺[43~44]

环己胺[108-91-8]为无色有强烈氨味的液体,分子式$C_6H_{13}N$,分子量99.17,结构式$CH_2(CH_2)_4CHNH_2$。能与水和乙醇、乙醚、丙酮、乙酸乙酯等许多有机溶剂混溶。其主要的物理常数值如下:

凝固点,℃	−17.7	闪点,℃	32
沸点,℃	134.5	燃点,℃	293
相对密度d_4^{25}	0.8647	蒸发热,kJ/mol	45.71
折射率n_D^{25}	1.4565	蒸气压(25℃),kPa	1.17
粘度(20℃),mPa·s	1.662	pKa	10.64

环己胺为饱和脂环族伯胺,具有较强的碱性,可吸收空气中的二氧化碳生成白色的碳酸盐晶体。与酰化剂反应生成酰基化物,与醛类反应生成Schiff碱。在碱性介质中可与甲醛缩合生成羟甲基化物。

环己胺可由环己醇氨解,也可由苯胺在高温高压下催化氢化制备。它主要用于脱硫剂、抗腐蚀剂、硫化促进剂、抗静电剂、胶乳凝聚剂、乳化剂、染料、杀虫剂和杀菌剂等。

环己胺为易燃液体,贮运时要注意防火。它可刺激皮肤及粘膜,吸入蒸气会使人恶心和麻醉。其工作场所最高容许浓度为20ppm。

1.7.2. 环己醇的酯

(1)乙酸环己酯[45][622-45-7] 为无色有水果香味的液体,分子式$C_8H_{14}O_2$,分子量142.19,结构式为$CH_3COOC_6H_{11}$。可与醇、醚、烃等多种有机溶剂混溶,其主要物理常数值如下:

凝固点,℃	−72	闪点,℃	64
沸点,℃	174.5	粘度(10.44℃),mPa·s	2.853
相对密度d_4^{20}	0.970	偶极矩(18℃),D	1.90
折射率n_D^{20}	1.4417	爆炸极限(下限),%(体积)	1.0
蒸气压(100℃),kPa	8.84	表面张力,mN/m	31.22

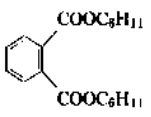
注:1D=3.336×10^{-30}C·m。

乙酸环己酯可由乙酸与环己醇按一般酯化反应制备。具有典型酯类的性质,水解时生成乙酸与环己醇,高温下热裂生成乙酸和环己烯,在三氯化硼催化下与苯共热生成环己基苯,1,4-二环己基苯等化合物。

乙酸环己酯对一般树脂、油脂、甘油三松香酸酯、硝酸纤维、生胶等具有良好的溶解性能,在油漆工业中作为漆用溶剂,在石油工业中用作许多添加剂溶解的媒介溶剂。

乙酸环己酯为可燃液体,贮运时应注意防火。它挥发性小,毒性较低。可刺激眼睛。动物试验表明,会刺激呼吸道粘膜,可引起肝充血等症。

(2)邻苯二甲酸二环己酯[84-61-7] 分子式$C_{20}H_{26}O_4$,分子量330.42,结构式:



邻苯二甲酸二环己酯常温下为固体,不溶于水,凝固点为65℃。系由环己醇与邻苯二甲酸酐经酯化反应制

备。它主要用于硝酸纤维和醇酸树脂等的增塑剂，还能提高其对光、气候和化学试剂的稳定性，再配合其它增塑剂使用，尚可提高压延均匀性。它作为添加剂还能使油墨具有防水性能。

(3)丙烯酸环己酯[48][3066-71-5]　分子式$C_9H_{14}O_2$，分子量154.21，结构式 $CH_2=CH-COOC_6H_{11}$ 。沸点182～184℃；相对密度d_4^{20} 1.0275；折射率n_D^{25} 1.4673。

丙烯酸环己酯系由丙烯酸甲酯与环己醇经酯交换反应制备。它经聚合反应生成的聚丙烯酸环己酯为透明坚硬的塑料，应用于光学系统。。

(4)己二酸二环己酯[849-99-0]　分子式$C_{18}H_{30}O_4$，分子量310.43，结构式$(CH_2)_4(COOC_6H_{11})_2$。凝固点35.2～35.5℃；沸点315～325℃；相对密度d_4^{20} 1.037；折射率n_D^{20}1.4720。

己二酸二环己酯系由己二酸与环己醇在硫酸或硫酸铜催化下经酯化反应制备。它是硝酸纤维、乙烯共聚物以及聚苯乙烯等的优良增塑剂，与这些聚合物间有良好的相容性并可赋予其耐低温性能。尤其适用于抗紫外线的涂漆、热稳定性油漆和粘合剂以及橡胶制品。

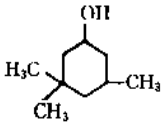
1.7.3.　甲基环己醇和三甲基环己醇

(1)甲基环己醇　分子式$C_7H_{14}O$，分子量114.18。工业品为具有粘性的草色液体，是2-甲基环己醇、3-甲基环己醇和4-甲基环己醇相应的顺式与反式立体异构体的混合物。微溶于水。其纯品可分别由相应的甲酚经催化氢化制备。由混合甲酚制得的工业品，沸程155～180℃；相对密度$d_{15.5}^{15.5}$ 0.924±0.003；折射率n_D^{20}1.461。

甲基环己醇各种异构体的主要物理常数见表6。

甲基环己醇各种异构体的化学性质均与环己醇相似。它在油漆和纺织工业中的用途与环己醇相同。

(2) 三甲基环己醇　三甲基环己醇中主要的是3,3,5-三甲基环己醇[49] [116-02-9]，分子式$C_9H_{18}O$，分子量142.24，结构式为：



它是无色结晶固体，可与一般的有机溶剂以任何比例混溶。工业品为顺式与反式异构体的混合物，可用精馏法分离。其物理常数见表7。

三甲基环己醇可由三甲基环己酮以镍或镍-铜为催化剂，以硅胶或氧化铝为载体经催化氢化制备。其合成工艺与苯酚氢化相似。异佛尔酮经催化氢化可得到较高收率的三甲基环己醇，且无废水。

工业生产中系通过选择不同反应条件以调节产品中顺式与反式异构体的比例。产品混合物的一般组成为：三甲基环己醇98%；水0.2%；相对应的烷烃和烯烃1%；酮1%；异佛尔酮0.1%。通常，得到的产品不需要进一步纯化，特殊要求时可用二级蒸馏提纯。

三甲基环己醇主要用于制备三甲基己二酸，后者是

表6　甲基环己醇各异构体的物理常数[47～48]

项目 \ 异构体	2-甲基环己醇 [583-59-5]	3-甲基环己醇 [591-23-1]	4-甲基环己醇 [589 91-3]
熔点，℃	−9.2 (*cis*-) −20.5 (*trans*-)		
沸点，℃	165 (*cis*) 165.5 (*trans*-)	173 (*cis*-) 174～175 (*trans*-)	173～174 (*cis*-) 174～174.5 (*trans*)
相对密度d_4^{20}	0.934 (*cis*-) 0.9235 (*trans*-)	0.917 (*cis*-) 0.9145 (*trans*-)	0.912 (*cis*) 0.916 (*trans*-)
折射率	1.4640 (n_D^{20}, *cis*-) 1.4611 (n_D^{20}, *trans*-)	1.4550 ($n_D^{21.8}$)	1.4533 ($n_D^{21.5}$, *cis*-) 1.4531 ($n_D^{20.7}$, *trans*-)
偶极矩，D①	1.95	1.9	1.9
介电常数(20℃)	13.3	12.3	13.3
表面张力(20℃) mN/m	30.75	27.75	27.63

① $1D=3.336\times10^{-30}C\cdot m$。

表7　3,3,5-三甲基环己醇异构体的物理常数

项　目 \ 异构体	*cis*-3,3,5-三甲基环己醇 [933-48-2]	*trans* 3,3,5-三甲基环己醇 [767-54-4]
凝固点，℃	37.3	57.3
沸点，℃	196.0	190.0
相对密度d_4^{20}	0.860	0.862
折射率n_D^{20}	1.4390	1.4390
蒸气压，kPa	1.33 (86℃)	1.33 (76℃)
粘度 (60℃)，mPa·s	5.8	4.0
闪点，℃	88	76
水中溶解度 (60℃) %（摩尔）	0.19	0.17
水在其中溶解度 (60℃) %（摩尔）	4.0	2.6

合成新型增塑剂、润滑剂、二腈、二胺和二醇的中间体。其与邻苯二甲酸生成的酯被专门用作PVC的增塑剂，使塑料具有良好的弹性。它与长链脂肪酸生成的酯，用于润滑油的配合剂，使其具有良好的粘度和高度的水解稳定性。

三甲基环己醇与苯基羟基乙酸形成的酯是一种很好的解痉药物。尤其顺式异构体与其生成的酯具有更强的解痉作用。它与多氯苯氧基乙酸生成的酯则是制备激素的中间体。

1.8. 安全、健康、贮存和运输

1.8.1. 毒性和处理方法[37,50,51]

环己醇有轻微乃至中等程度的毒性，其吸入药剂的毒性剂量为75ppm，对中枢神经的麻醉性略强于环己烷或汽油，对末梢神经和肌肉的麻痹作用小于苯，但无血毒作用。对皮肤，粘膜的刺激性比环己烷强。动物试验发现它会使肝、肾、血管等发生病变。环己醇的蒸气压低、蒸发速度慢，虽可减轻其蒸气对人体的危害，但长时间接触或少量内服仍可导致恶心和肠胃失调，轻微的神经症状和战栗不安。

在20℃暴露60min，对人体产生剧毒的浓度为1000ppm；短时间暴露出现病态的浓度为400ppm；使人出现不适感觉的最低浓度值为100ppm。

中国规定车间空气中环己醇的最高容许浓度为50mg/m³(12.5ppm)(按中国卫生部《工业企业设计卫生标准》TJ 36—79，1979)。美国政府工业卫生会议(ACGIH)1983~1984年制定的环己醇阈限值(TLV)，其时间加权平均浓度为50ppm。

生产与使用环己醇时，作为预防措施，其设备和容器应密闭，防止泄漏现象，操作人员宜佩戴防护用具。应注意工作场所适当通风，工作人员定期体检，包括肝、肾功能检查等。倘溅入眼睛，立即用水冲洗；触及皮肤应及时用肥皂及水洗涤。

1.8.2. 贮存和运输

据美国运输部(DOT)规定，环己醇为可燃性溶剂，应存放于阴凉、干燥、通风处，装料桶中环己醇不足416升时，不需贴危险品标签，大量时则需标明“可燃性液体”。

环己醇可加入2.25%甲醇为防冻剂并装于铁桶或由槽车运输。贮运时应注意防水、防晒和防火，不与氧化剂共储，并按有毒易燃品规定处理。储存期限以半年至一年为宜。

如遇火灾，可使用黄砂、泡沫灭火器、二氧化碳灭火器或干粉灭火器等消防设备。

2. 环己酮

2.1. 概述

环己酮[108-94-1]是一种重要的饱和脂环酮。1893年A. Bayer最早由庚二酸钙($OOC(CH_2)_5COOCa$)经干馏制得。后来，Bouveault由环己醇催化脱氢制备。它的主要应用在于它是合成ε-己内酰胺的重要中间体和合成尼龙-66的原料。它还是染料、杀虫剂、除草剂等的合成中间体。优良的溶解性能使其广泛用作溶剂，并在涂料、造漆、医药、纺织等领域有着重要的应用。

环己酮合成可有4种方法：苯酚催化氢化法，环己烷催化空气氧化法，环己醇催化脱氢法和环己醇氧化法。其中，苯酚催化氢化法为最有效的途径，并可通过以钯碳为催化剂的液相催化[52]，或以钯-氧化铝为催化剂的气相催化来实现[53]。液相催化法选择性高，所需催化剂的量也少得多。

70年代，美国Allied化学公司采用一种特殊安全可靠的苯酚液相催化氢化法，其反应温度低于常压下反应液的沸点，并且具有高达99%的选择性和高达90%的转化率[54]。

环己醇在温和条件下氧化生成环己酮，可用催化剂[55]，也可不用催化剂[56]。环己烷的气相氧化虽然在工业上可行，但更可取的途径为其液相氧化[2]。环己烷催化空气氧化法已在环己醇的生产方法中述及，为从其生成的KA油中分离出环己酮，可采用蒸馏的方法，余下的环己醇可通过催化脱氢进而转化为环己酮[3]。

英国Ilford公司于60年代初创建了一个环己醇连续气相催化脱氢生产环己酮的工厂，整个工程的设计和施工均委托W. J. Fraser公司完成，从而改变了原来采用间歇式操作和实验工厂的小批量生产方式[57]。

苯酚氢化法与环己烷氧化法相比，就所获得的环己酮的质量，尤其就生产工艺的安全性而言，前者均优于后者。1974年，采用环己烷氧化法的英国Nypro公司由于物料外泄造成整个生产装置炸毁的重大事故，而改建为以苯酚氢化法生产环己酮。

2.2. 物理性质

环己酮分子式$C_6H_{10}O$，分子量98.15，结构式$CH_2(CH_2)_4CO$，为具有类似薄荷与丙酮气味的无色油状液体。可与甲醇、乙醇、丙酮、苯、正己烷、硝基苯、乙醚、粗汽油、二甲苯、乙二醇、乙酸异戊酯、二乙胺及其他多种有机溶剂混溶。能溶解硝酸纤维、醋酸纤维、乙基纤维、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯醇缩丁醛、聚氯代醋酸乙烯酯、胶乳、沥青、油脂、清漆、生胶、碱性染料以及多种天然

树脂。

环己酮重要的物理常数见表8。

环己酮在不同温度下的蒸气压见表9。

环己酮可与水及许多有机溶剂形成共沸混合物。含环己酮的二元共沸混合物的共沸点见表10。

表8　环己酮重要的物理常数[58]

项　　目	数　值
熔点，℃	−45
沸点，℃	155.65
相对密度 d_4^{20}	0.9478
折射率 n_D^{20}	1.4507
粘度，mPa·s (cP)	
25℃	2.2
30℃	1.803
表面张力（20℃），mN/m	34.50
蒸气压（20℃），kPa	0.53
比热容（15～18℃），J/g	1.81
偶极矩，D①	3.01
闪点，℃	
开杯	54
闭杯	33
自燃点，℃	495
燃烧温度，℃	520～580
燃烧热，kJ/mol	3518.9
熔化热，kJ/mol	1.50
生成热，kJ/mol	−271.3
蒸发热，kJ/mol	44.88
蒸气相对密度（空气=1）	3.38
相对蒸发速度（乙酸乙酯=100）	25
电容率	18.3
pK_a	−6.8
体膨胀系数，℃⁻¹	0.00091
临界温度，℃	356
临界压力，kPa	3849.4
爆炸极限，%（体积）	1.1～8.1
水中溶解度，g/100g	
10℃	15
30℃	5
水在其中溶解度（20℃），g/100g	9.5
共沸点（含56%水），℃	96.6
红外光谱[59]	
拉曼光谱[60]	
荷质比，M/e（相对强度）	55 (100), 42 (84), 41 (34), 27 (33), 98 (31), 39 (27), 69 (26), 70 (20), 28 (14), 43 (13)

① $1D=3.336\times10^{-30}C\cdot m$。

表9　环己酮的蒸气压[61]

温度，℃	蒸气压 kPa(mmHg)	温度，℃	蒸气压 kPa(mmHg)
1.4	0.13	77.5	8.00(60)
26.4	0.67(5)	90.4	13.33(100)
38.7	1.33(10)	110.3	26.66(200)
52.5	2.67(20)	132.5	53.33(400)
67.8	5.33(40)	155.6	101.33(760)

表10　环己酮的二元共沸混合物[62]

第二组分	共沸点 ℃	环己酮 %(重量)	第二组分	共沸点 ℃	环己酮 %(重量)
水	95.0	38.4	异戊酸丙酯	155.2	45
四氯乙烷	159.0	55	乳酸乙酯	153.55	34
异丙苯	152.0	65	苯甲醚	152.5	25
苯酚	184.5	28	溴仿	158.5	48
己醇	155.65	94	异丁酸	>159	>62
丁酸异丁酯	155.3	60	萜烯	150.55	57.5

2.3.　化学性质

环己酮具有脂肪酮的大多数典型的化学反应。

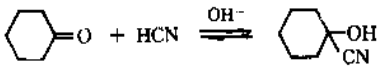
2.3.1.　加成反应

环己酮可与羟胺、氰氢酸、亚硫酸氢钠、苯肼、氨基脲、格林尼亚试剂、醇等亲核试剂发生亲核加成反应。

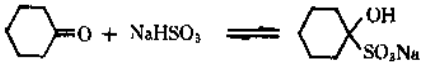
(1)与羟胺加成生成环己酮肟，后者继而在硫酸作用下经 Beckmann 分子重排生成尼龙-6 的原料 ε-己内酰胺：



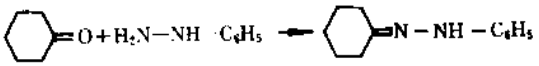
(2) 在微碱性条件下与氢氰酸加成生成 α-氰基环己醇：



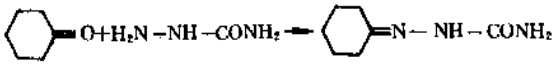
(3) 与亚硫酸氢钠加成生成 α-羟基磺酸钠：



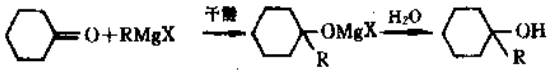
(4) 与苯肼加成生成环己酮苯腙：



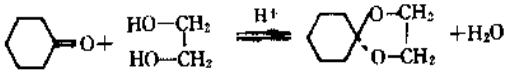
(5) 与氨基脲加成生成环己酮缩氨脲：



(6) 与格利雅 (Grignard) 试剂加成并继而水解生成叔醇：



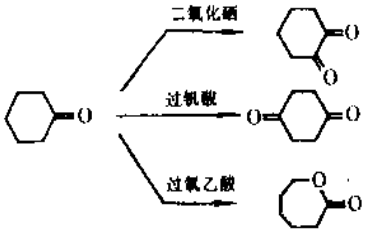
(7)在酸催化下与乙二醇加成并除去反应生成的水，可生成环状缩酮：



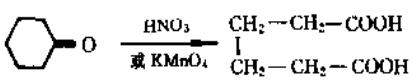
2.3.2. 氧化反应

环己酮在不同氧化剂的作用下，生成不同的氧化产物。

2.3.2.1. 非开环氧化 环己酮用二氧化硒氧化生成1,2-环己二酮；用过钒酸氧化生成1,4-环己二酮以及部分开环氧化的副产物己二醛与己二酸；在有机过氧酸作用下氧化生成ε-己内酯：

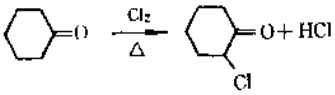


2.3.2.2. 开环氧化 环己酮在硝酸、高锰酸钾等强氧化剂作用下氧化生成己二酸：



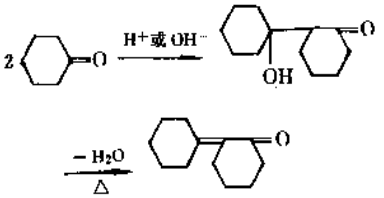
2.3.3. 取代反应

环己酮中的α-氢受酮基的影响，易于被卤素（如氯）所取代生成α-氯代环己酮：



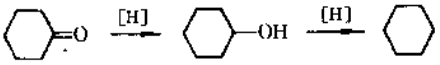
2.3.4. 缩合反应

环己酮在酸或碱催化作用下可发生自身缩合生成2-(1-羟基环己基)环己酮，后者易于失水生成2-亚环己基环己酮。依条件不同，还可生成2,6-二亚环己基环己酮，2,6-双(1-环己烯基)环己酮，十氢化三亚苯等。



2.3.5. 还原反应

环己酮加氢还原生成环己醇，后者进而还原生成环己烷：



2.4. 生产方法

2.4.1. 苯酚催化氢化法

苯酚催化氢化为一步的还原反应，其最佳催化剂为属于铂族金属的钌、铑、钯、锇、铱、铂。载体可为炭、氧化钙、γ-氧化铝、碱土金属碳酸盐或磷酸盐等。使用这些催化剂可得到收率与纯度均较理想的环己酮[63]。

苯酚催化氢化有液相与气相两种方式。液相催化氢化系将氢气通过悬浮有催化剂的熔化苯酚，其工艺过程包括从反应产物中过滤除去催化剂，不仅操作麻烦、装置复杂而且难以避免昂贵的铂族金属的损失。气相催化氢化可克服上述缺点，成为目前由苯酚为原料生产环己酮的主要方法。该法系将气化的苯酚与氢气一起通过温度140～170℃的催化床，通常采用3～5个反应器串联[64]，压力为0.1MPa。以钯为催化剂时，是将其以0.2～0.5%的浓度附着于沸石型载体（分子筛）上。本法反应完全，收率可达95%。设备可用标准钢且无废水与废

气问题。其工艺流程见图4。

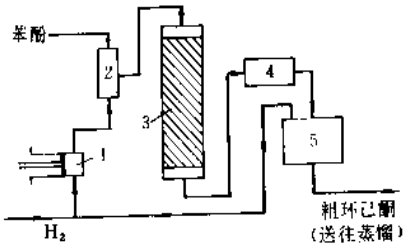


图4　苯酚气相催化氢化工艺流程图

1—气体循环泵；2—苯酚气化器；3—催化炉
4—冷凝器；5　粗环己酮贮槽

60年代初荷兰Stamicarbon公司的方法由于改进苯酚催化氢化工艺而获得英国专利[65]。该法将苯酚蒸气和氢气的混合物（氢气体积占95%）以每小时每升催化剂通过1000L的流速（常温、常压下计算）通过由约0.5%（重量）钯与氧化铝载体组成的催化剂系统。催化床置于恒温约140℃的液浴中。冷凝与除氢气后，冷凝的反应产物组成按重量计约为：环己酮79%；环己醇21%；未转化苯酚0.1%。苯酚的转化率几为定量。

2.4.2.　环己醇催化脱氢法

本工艺是将纯环己醇气化并与氢气一起通过加热脱氢管式炉、温度400～450℃，进行连续气相催化脱氢反应。除主产物环己酮外，还因副反应生成环己烯、苯酚、

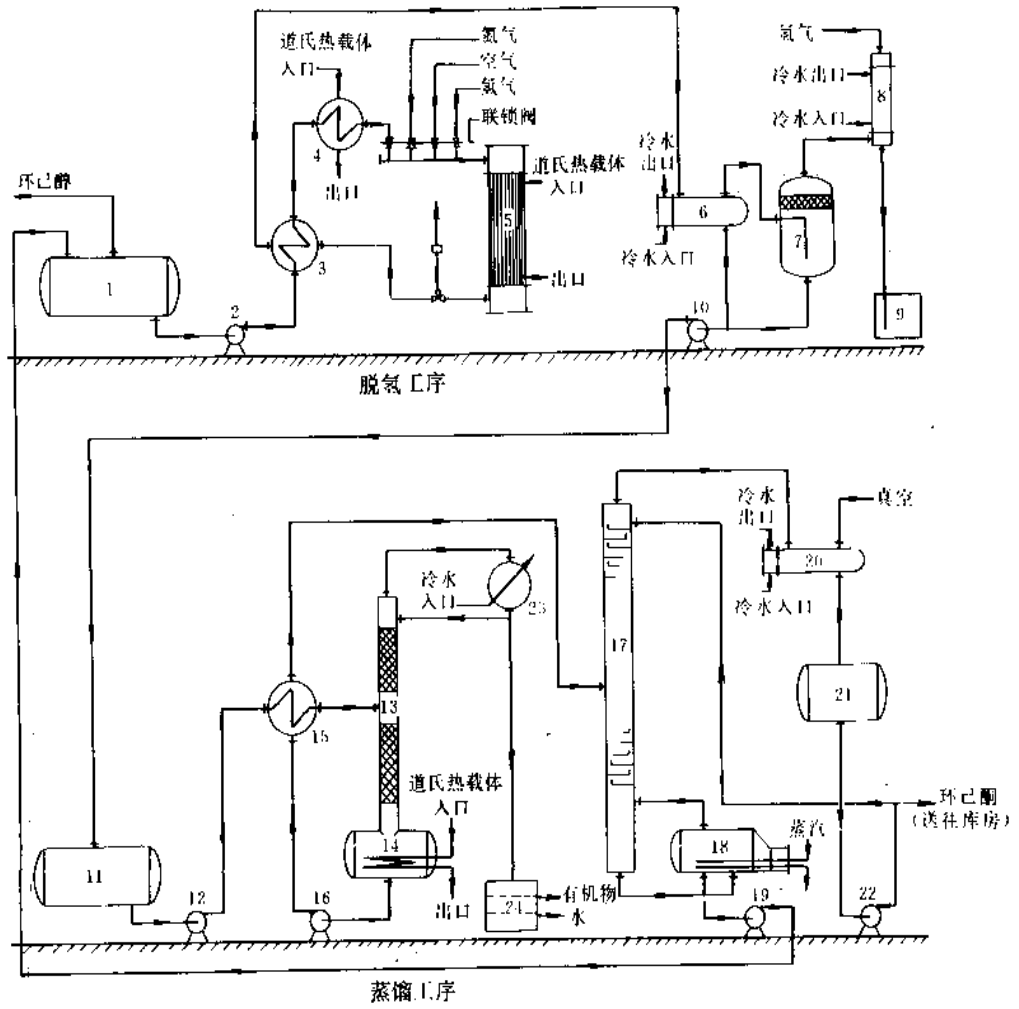
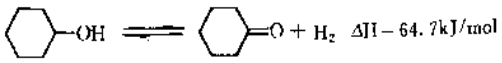


图5　Ilford公司工艺流程图

1—环己醇贮槽；2—环己醇进料泵；3—预热器；4—蒸气过热器；5—反应器；6—产品冷凝器；7—分离罐；8—氢气冷凝器；9—排液接收器；10—产品传送泵；11—粗产品贮槽；12—蒸馏物料泵；13—拔顶蒸馏柱；14—粗馏塔；15—下出料交换器；16—下出料泵；17—真空蒸馏塔；18—再沸器；19—下出料泵；20—回流冷凝器；21—回流液贮槽；22—回流液与产品泵；23—塔顶冷凝器；24—废液分离器

环己烷、苯、亚环己基环己酮等。反应混合物由冷凝器冷却，粗产品经预蒸馏提纯除去少量水和环己烯，再经高效精馏塔在约 4kPa 的压力下进行减压蒸馏，可使产品中环己酮含量达到 98～99%[21]。

环己醇脱氢生成环己酮为可逆的吸热反应：



较高的温度有利于生成酮，并有一最佳的温度范围。过高的温度将使副产物的生成量明显增加。可作为该反应的催化剂为以石墨为载体的铜、镁[66]、钴、按 Raney 镍的方式制得的铝合金、铜-氧化铬、铜-铬酸盐、锌等。本工艺设备可采用标准钢，且无废水废气问题。

Ilford 公司的工艺流程见图 5[57]。

2.5. 规格和分析方法

按不同要求，环己酮有不同的产品质量标准，各国亦规格不一。

中华人民共和国化学工业部标准，环己酮试剂产品的规格如表 11。

美国工业级与优级环己酮的规格如表 12。

日本环己酮试剂和溶剂的规格分别见表 13 和表 14。

表 11 HG 3-983—76 环己酮（试剂）

项目 \ 等级	分析纯	化学纯
沸程（95%），℃	154～156	154～157.5
折射率 n_D^{20}	1.4500～1.4510	1.4500～1.4510
杂质最高含量，%		
与水混合试验	合格	合格
不挥发物	0.05	0.05
醛（以乙醛计）	0.01	0.02

表 12 美国环己酮规格[34]

项目 \ 等级	工业级	优级
外观	无色液体	无色液体
密度，g/ml		
15.5℃		0.950～0.951
20℃	0.940～0.950	
沸程（101.3kPa），95%	152～157℃	152～157℃
灰分，%（最大值）	0.01	0.01
酸度，%（最大值）	无	0.03
碱性（对酚酞）	无	无
酮含量，%（最小值）	89	99.5

续表

项目 \ 等级	工业级	优级
水中溶解度（20℃），%		5
含水量，%（最大值）	0.2	0.2
闪点，℃		
Abel 闭杯法		42
Cleveland 开杯法	46	
相对蒸发速度（乙醚=1）	38	40

表 13 JIS K 8463—1961 环己酮（试剂）

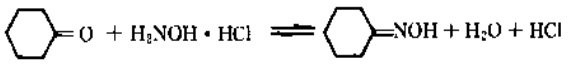
项目 \ 等级	特级	一级
相对密度 d_4^{20}	0.947～0.953	0.947～0.953
折射率 n_D^{20}	1.446～1.451	
馏分（153～157℃），%（体积）	>95	>90
水溶状态	限度内	限度内
不挥发物，%	<0.05	
酸	限度内	限度内
水分，%	<0.3	<0.5
含量，%	>97.0	>94.0

表 14 JIS K 1549—1966 环己酮（溶剂用）

项目	指标
外观	无色透明，无浮游物及沉淀
气味	有特异气味，无异臭
污染痕迹	无残留污迹
相对密度 d_4^{20}	0.946～0.950
蒸馏试验	
初馏点，℃	>150
5%馏出温度，℃	>152
95%馏出温度，℃	<157
干点，℃	<162
蒸发残留物，g/100ml	<0.05
水分，%	<0.1
酸值	<0.1

环己酮的分析最宜采用气液色谱法。应用聚乙二醇（Carbowax 20M）为固定液，用红色硅藻土（chromosorb）为载体。杂质如环己烷、苯、环己醇和苯酚等不至产生干扰。

环己酮中若不含其他羰基化合物，则可通过其与盐酸羟胺生成肟的缩合反应，根据羟胺的消耗量间接计算出其羰基的含量：



为使反应平衡向着生成肟的方向偏移，需用过量的试剂（一般过量100%），同时在反应混合物中加入碱以中和反应生成的盐酸。测定所耗的羟胺可采用酸碱滴定法，亦可采用氧化-还原滴定法。

下列环己酮加成缩合物的熔点值（℃）有助于对环己酮作进一步确证[67]：

环己酮肟91；环己酮-2,4-二硝基苯腙162；环己酮-对硝基苯腙146～147；环己酮苯腙81；环己酮缩氨脲166～167。

2.6. 用　途

由环己酮制备尼龙-6的原料ε-己内酰胺和尼龙-66的原料己二酸是环己酮最重要的应用。全世界约有97%的环己酮用于这两种合成。

对多种有机化合物具有优良的溶解性能使其广泛用作溶剂。它用作硝基喷漆的溶剂不仅可提高其防潮性，而且使其具有良好的延展性和附着力，使涂层平滑美观。环己酮的硝酸纤维溶液粘度低，易与树脂或油脂类混合。它也用于氯乙烯聚合物及其共聚物、甲基丙烯酸甲酯等合成树脂和聚合物的溶剂及粘结剂，以及一些杀虫剂、碱性染料、飞机用润滑油残渣的溶剂。环己酮还可用作异佛尔酮的代用品。

在纺织工业方面，环己酮可作为丝光碱液添加剂、丝绸消光剂和织物整理剂。

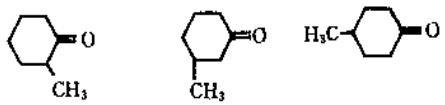
环己酮还成为有机合成的重要原料，用于合成染料、药物、杀虫剂以及除草剂等。

此外，环己酮还用于除漆剂，皮革和金属的脱脂剂、印刷油墨以及录音带、录像带的制造等。

2.7. 衍生物

2.7.1. 甲基环己酮

甲基环己酮[1331-22-2]为无色有薄荷气味的液体，分子式$C_7H_{12}O$，分子量112.17。它通常为邻、间、对三种异构体的混合物，其结构式如下：



邻甲基环己酮　　间甲基环己酮　　对甲基环己酮

3种异构体的凝固点、沸点和相对密度值如下：

	凝固点 ℃	沸点 ℃	相对密度 d_4^{20}
邻甲基环己酮[583-60-8]	14.0	165	0.925
间甲基环己酮[591-24-2]	73.5	169.5	0.915
对甲基环己酮[589-92-4]	40.6	171.2	0.915

甲基环己酮的工业品，其主要成分为间位和对位异构体，其沸点和相对密度依各异构体的含量不同而变化：沸点165～171℃；相对密度d_4^{20} 0.918～0.925。

甲基环己酮微溶于水，其在水中的溶解度，20℃时为1.5%；水在其中的溶解度，20℃时为3%。其闪点为48℃。

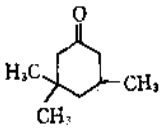
甲基环己酮溶于乙醇和乙醚，其溶解能力与环己酮相当。对许多树脂，诸如醇酸树脂、酚醛树脂、天然橡胶、硝酸纤维等有优良的溶解性能。

甲基环己酮的化学性质与环己酮相似。它可由甲酚加氢或甲基环己醇脱氢制备。实验室系采用氧化法，以铬硫混酸为氧化剂由甲基环己醇氧化制备。

甲基环己酮主要作为硝基喷漆、杀虫剂等的溶剂、橡胶粘合剂以及染料与树脂的制备等。它为可燃性液体，对金属无腐蚀作用，可用铁等金属容器贮运。其毒性稍低于环己酮，蒸气刺激眼睛和呼吸道，使用时应注意通风但正常使用不至有大的毒害。工作场所最高容许浓度为100ppm。

2.7.2. 三甲基环己酮

三甲基环己酮中最重要的是3,3,5-三甲基环己酮[873-94-3]。它是无色、低粘度有类似甲醇气味的液体。分子式$C_9H_{16}O$，分子量140.22，结构式为：



其主要物理常数值如下：

凝固点，℃	−10
沸点，℃	188.8
水中溶解度(20℃)，%(体积)	0.3
闪点，℃	72
相对密度 d_4^{20}	0.888
折射率 n_D^{20}	1.4455
水在其中溶解度(20℃)，%(体积)	1.4

三甲基环己酮的化学性质与环己酮相似。它可由三甲基环己烯酮选择性加氢制备[168]。

三甲基环己酮为硝酸纤维、低分子量聚氯乙烯以及醇酸树脂等的优良溶剂。通过不同的反应，它还能合成聚

酰胺、聚酯和聚氨酯。

2.8. 安全、健康、贮存和运输

2.8.1. 毒性和处理方法

环己酮蒸气高浓度时有一定的麻醉性，但不似苯有血毒作用。环己酮沸点高，挥发性低，一般情况下很少由于吸入其蒸气而导致中毒。它的毒性低于环己醇、甲基异丁烯酮、异丙叉丙酮，但高于环己烷与甲基环己醇。吸入人体的毒性剂量极限为75ppm。长时间接触将刺激粘膜与导致支气管炎。它对中枢神经系统有抑制作用，对眼、鼻有明显刺激并对皮肤有脱脂作用。液体溅入眼睛时有强烈的刺激感并能伤害角膜。它还能通过皮肤吸收而引起震颤、低温。

在20℃时，人在环己酮蒸气中暴露60min，对人体产生剧毒的浓度为1000ppm；短时间暴露使人体出现病态的浓度为200ppm；使人出现不适感觉的最低浓度为75ppm[69]。

美国政府工业卫生会议于1983～1984年制定的阈限值，其时间加权平均浓度为25ppm；短时间接触限值为100ppm。苏联保健部于1976年公布的卫生标准规定环己酮的最高容许浓度为2.5ppm(10mg/m³)。中华人民共和国卫生部于1979年公布的"工业企业设计卫生标准"TJ 36 79规定，车间空气中环己酮的最高容许浓度为12.5ppm(50mg/m³)。

生产环己酮，尤其采用环己烷氧化法生产时，由于在较高的温度与压力的工艺条件下，加之原料、中间物以及产物均为易燃品，因而若生产装置泄漏将可能导致重大火灾和爆炸事故的发生。为此，应严格注意保持生产设备密闭，防止泄漏。作为预防措施，环己酮生产车间应注意通风，避免人体长时间吸入其蒸气或使液体与皮肤接触。一旦触及皮肤应及时用水冲洗和用肥皂洗净。

2.8.2. 贮存和运输

环己酮为二级易燃液体，遇高温、明火或强氧化剂有燃烧的危险，且其蒸气较空气重；致易滞留于低处而与空气形成爆炸性混合物。为此，应将其贮存于阴凉通风处，并应与强氧化剂隔离堆放，远离火种与热源。桶装堆垛应注意留有墙距、顶距、柱距及必要的防火检查走道。

环己酮对金属无腐蚀性，可用铁桶贮存，并可用槽车运输。铁桶的装料量与桶外标记均同环己醇。遇意外情况所采取的措施亦与环己醇相同。

参考文献

[1] US 1916923(1932), Forrest, H. O., Frolich, P. K. (National Synthetic Corp.).

[2] US 2223493(1940), Loder, D. J. (E. I. Du Pont De Nemours & Co.).

[3] Smeykal, K., Naumann, H. J., *Chem. Tech.*, 13(3), 132 (1961).

[4] US 3243449(1966), Winnick, C. N. (Halcon International Inc.).

[5] Alagy, J., *Hydrocarbon Process.*, 47(12), 131(1968).

[6] BE 626256 (1963), Stamicarbon, N. V. (Limited Liability Co.).

[7] US 3932513(1976), Russell, J. L. (Halcon International Inc.).

[8] BE 627494 (1963), Marcell, R. L. (Scientific Design Co.).

[9] Marsden, C., "Solvents Guide", 2nd ed., p. 147, Cleaver-Hume, 1963.

[10] 日本化学会，"化学便览"，基礎編，p. 530, p. 833，丸善，1966.

[11] The Coblentz Society (eds.), "Sadtler-Coblentz Society IR Spectra", No. 4226.

[12] Saksena, B. D., *Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A*, 12, 416 (1940).

[13] Horsley, L. H., *Adv. Chem. Ser.*, (6), (1952).

[14] Kendall, E. C., Mckenzie, B., in Gilman, H. (eds.), "Organic Synthesis", coll., vol. 1, p. 177, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1932.

[15] Dehn, W. M., Jackson, K. E., *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 4285 (1933).

[16] Bartlett, P. D., Berry, C. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 2684 (1934).

[17] 顾可权、林吉文编著，《有机合成化学》，22页，上海科学技术出版社，上海，1987年。

[18] US 2291211(1942), Cavanaugh, R. M. (E. I. Du Pont De Nemours & Co.).

[19] US 1960211 (1934), Perkins, R. P., Dietzler, A. J. (Dow Chemical Co.).

[20] 堀口博著，"実験・有機合成論"，p. 150，技報堂，1963.

[21] Andreas, F., *Chem. Tech.*, 18(10), 608～613(1966).

[22] FR 458033(1912), Brochet, A..

[23] 化学工业部科学技术情报研究所编，《化工产品手册》，上册，625～628页，化学工业出版社，北京，1985年。

[24] Pritzkow, W., *Chem. Ber.*, 87, 1668(1954).

[25] Pritzkow, W., Müller, K. A., *Chem. Ber.*, 89, 2318(1956).

[26] Broich, F., *Chem.-Ing.-Tech.*, 34, 45(1962).

[27] Kopper, H. H., Waldmann, H. J., *Chem.-Ing.-Tech.*, 35, 730 (1963).

[28] FR 1344655(1962), (Petrocarbon Developments Ltd.).

[29] FR 1428064(1966), Pugi, K. (E. I. Du Pont De Nemours & Co.).

[30] DE 2124124 (1971), Michel, C. et al. (Rhone Poulenc S. A.).

[31] DE 2137291 (1973), Rose, D. et al. (Henkel und Cie. GmbH).

[32] US 4283560 (1981), Chao, C. C. et al. (Union Carbide Corp.).
[33] Bökelmann, F., in Buchholz-Meisenheimer, H. (eds.), "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", Bd. 9, s. 692, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1975.
[34] Reis, H. C., Muller, R. G., "Caprolactam", part II, Report No. 7, pp. 441～442, Process Economics Program, SRI, International, Menlo Park, 1965.
[35] Siebermann, C., Schnitzer, R. J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **65**, 2126(1943).
[36] 陈耀祖编著,《有机分析》,445页,高等教育出版社,北京,1981年。
[37] Treon, J. F., Chrutchfield, W. E., Kitzmiller, K. V., *J. Ind. Hyg. Toxicol.*, **25**, 323(1943).
[38] Nogare, S. D. et al., *Anal. Chem.*, **25**, 1376(1953).
[39] Smith, D. M., Bryant, W. M. D., *J. Amer. Chem. Soc.*, **57**, 61 (1935).
[40] Cheronics, N. A., Ma, T. S., "Organic Functional Group Analysis by Micro and Semimicro Methods", pp. 493～496, Interscience Publishers, Inc., a division of John Wiley & Sons, Inc., New York, 1964.
[41] Bryant, W. M. D. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1(1940).
[42] Berry, W., Koch, B., *Mod. Plast.*, **25**(2), 154(1947).
[43] Patai, S., "The Chemistry of the Amino Group", p. 180, Wiley, 1968.
[44] Weissberger, A., "Organic Solvents", 3rd ed., p. 815, Wiley, 1971.
[45] Marsden, C., "Solvents Manual", p. 109, Cleaver-Hume, 1954.
[46] US 2404268(1946), Barnes, C. E. (Polaroid Corp.).
[47] Marsden, C., "Solvents Guide", 2nd ed., p. 383, Cleaver-Hume, 1963.
[48] Weissberger, A., "Organic Solvents", 2nd ed., pp. 107～108, Wiley, 1955.
[49] Schmitt, K., *Chem. Ind.*, **1**(4), 204(1966).
[50] Lehmann, K. B., Flury, F., "Toxicology and Hygiene of Industrial Solvents", p. 213, The Williams & Wilkins Co., Baltimore, 1943.
[51] 堀口博著,刘文宗译,《公害与毒物·危险物》,127页,石油化学工业出版社,北京,1978年。
[52] US 3076810(1963), Duggan, R. J. et al. (Allied Chemical Corp.).
[53] US 3305586(1967), Phielix, P. (Stamicarbon).
[54] US 4092360(1978), Peppen, J. F. V., Fisher, W. B. (Allied Chemical Corp.).
[55] US 3974221 (1976), Duggan, R. J. (Allied Chemical Corp.).
[56] US 2285914 (1942), Drossbach, O. (E. I. Du Pont De Nemours & Co.).
[57] Burce, J. W., *Ind. Chem.*, **39**(3), 121(1963).
[58] 程能林,胡声闻编,《溶剂手册》,上册,464～465页,化学工业出版社,北京,1986年。
[59] Scholl, F. K., "Atlas der Kunststoff-Analyse", vol. 2, No. 3079, Carl Hanser Verlag, 1972.
[60] Biquard, D., *Bull. Soc. Chim.*, **7**, 894(1940).
[61] Stull, D. R., *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 517(1947).
[62] Scheflan, L. et al., "The Handbook of Solvents", p. 234, Van Nostrand, Reinhold, 1953.
[63] Lyubarskii, G. D., Kervalishvili, G. K., *Khim. Prom-st.*, **7**, 491(1972).
[64] US 4200553 (1980), Fisher, W. B. et al. (Allied Chemical Corp.).
[65] GB 890095 (1962), Stamicarbon, N. V. (Dutch Limited Liability Co.).
[66] SU 910178 (1982), Belskaya, R. I. et al. (Institute of Physical-Organic Chemistry, Academy of Sciences, Belorussian S. S. R.).
[67] 同[36],465页。
[68] NL 6403176(1964), (Scholven Chemie AG.).
[69] 同[58],44页。
[70] DE—OS 2221137 (1972), Drinkard, W. C., Jr. (E. I. Du Pont De Nemours and Co.).
[71] 水上富士夫,染料と薬品,**31**(11),297(1986).
[72] 水上富士夫,ファインケミカル,**20**(3),13(1991).
[73] 河野正志等,化学会誌,(3),521(1989).
[74] 福岡陽平等,化学会誌,(11),1123(1990).
[75] 河野正志,化学と工業,**41**(10),146(1988).
[76] 妹尾鹿造,中川幸治,化学経済,(3),40(1991).
[77] 妹尾鹿造,中川幸治,化学工学,**55**(5),382(1991).

huanjiwan

环己烷　Cyclohexane

见烃。

huanjing gongcheng

环境工程　Environmental Engineering

见大气污染与防治；水污染及防治；污染防治。

huanjing guanli

环境管理　Environmental Management

王克忠　国家环境保护局(1.)
吴国增　国家环境保护局(2.)
张　欣　全国人民代表大会环境保护委员会(3.4.5.)

1. **综述**…… 431
1.1. 环境管理的历史沿革…… 432
1.2. 环境管理的内容与范围…… 432
1.3. 环境管理的原则…… 433
1.4. 环境管理的手段…… 433
1.5. 中国的环境管理…… 433
1.5.1. 中国环境管理三大政策…… 433
1.5.2. 中国环境管理的制度…… 434
2. **环境保护技术政策**…… 435
2.1. 环境保护技术政策的类型和内容…… 435
2.2. 工业发达国家的环境保护技术政策…… 435
2.2.1. 技术发展的环境影响评价…… 436
2.2.2. 清洁生产…… 436
2.2.3. 清洁技术…… 436
2.2.4. 环境标志…… 436
2.3. 中国环境保护技术政策…… 436
2.3.1. 环境保护技术政策要点…… 436
2.3.2. 结合技术改造防治工业污染…… 436
2.3.3. 中国防治煤烟型大气污染的技术政策…… 437
2.3.4. 中国防治水污染技术政策…… 437
2.3.5. 环境保护最佳实用技术的筛选、评价和推广…… 438
3. **中国环境标准**…… 439
3.1. 环境标准的概念和种类…… 439
3.2. 环境标准的作用…… 439
3.3. 制定环境标准的原则…… 439
3.4. 环境质量标准…… 439
3.5. 污染物排放标准…… 440
3.5.1. 概念…… 440
3.5.2. 制定污染物排放标准的意义…… 440
3.6. 环境基础标准和环境方法标准…… 440
4. **建设项目环境管理**…… 440
4.1. 概述…… 440
4.1.1. 建设项目的概念…… 440
4.1.2. 建设项目分类…… 440
4.1.3. 建设项目环境管理的概念…… 440
4.2. 建设项目环境保护管理程序…… 440
4.3. 涉外建设项目的环境保护管理…… 441
4.4. 中国建设项目环境管理的现行制度…… 441
4.4.1. 建设项目的"三同时"管理制度…… 441
4.4.2. 建设项目环境影响评价制度…… 442
5. **环境保护组织**…… 443
5.1. 中国环境保护机构…… 443
5.1.1. 国家环境保护局…… 443
5.1.2. 国务院环境保护委员会…… 444
5.2. 国际环境保护组织…… 444
5.2.1. 联合国环境规划署…… 444
5.2.2. 国际环境保护组织…… 444
5.2.3. 其它国家环境保护管理机构概况…… 444
基本参考文献…… 445

1. 综　述

环境管理是指国家采用行政、经济、法律、科学技术、宣传教育等多种手段，对各种影响环境的社会经济活动进行规划、调整和监督，以协调经济发展与环境保护的关系，防治环境污染和破坏，维护生态平衡，实现持续发展的政府行政行为。

环境管理是一门新兴学科。目前国际上对于环境管

理的概念还没有统一的定义。美国 G. H. Sewell 认为环境管理是对人类损害自然环境质量的活动施加的影响，管理的方法是多种多样的。联合国环境规划署原执行主任 M. K. Tolba 认为环境管理是指依据人类活动（主要是经济活动）对环境影响的原理，制定与执行环境与发展规划，并且通过经济、法律等各种手段，影响人的行为，达到经济与环境协调发展的目的。前苏联的普遍看法是，环境管理是实现国家自然保护职能最重要的方式，其目的在于组织清查自然资源，拟定自然保护计划；从物质、技术和组织上保证计划的实施；并对自然保护措施和法律的实施实行监督。

1.1. 环境管理的历史沿革

70年代以前，环境问题基本上被看成是由于工农业的发展而带来的污染问题。解决环境问题的办法主要是治理污染和运用行政、法律、经济等手段限制排污。环境保护工作的主要任务是治理“三废”和控制噪声，属于工程技术性问题。虽然已进行了一些环境管理的实践，但还没有明确形成环境管理的思想。

1972年联合国在瑞典斯德哥尔摩召开了人类环境会议。会议初步阐明了社会经济发展与环境的关系，明确指出环境问题不仅是技术问题，也是重要的社会经济问题。不能只用技术的方法去解决环境污染问题，需要运用一种更为完善的方法在发展过程中解决环境问题。1974年，联合国环境规划署（UNEP）和联合国贸易和发展会议（UNCTAD）在墨西哥联合召开了资源利用、环境与发展战略方针专题讨论会。这次会议得出了三个结论：第一，全人类的一切基本需要应当得到满足；第二，既要发展以满足需要，但又不能超过生物圈的允许极限；第三，协调这两个目标的方法就是加强环境管理。明确提出了“环境管理”的概念。

1992年，联合国在巴西里约热内卢召开了环境与发展大会。会议在总结世界各国20年环境保护实践和理论的基础上倡导各国走持续发展的道路。持续发展是既满足当代人的需要，又不危害满足后代人需要的发展。持续发展理论的引入既对环境管理提出了更高的要求，也丰富了环境管理的内涵，拓展了环境管理的外延。

纵观世界各国的实践，环境管理经历了以下四个历史阶段。

（1）早期限制 从产业革命开始到本世纪初，西方工业发达国家主要环境问题是工业生产引起的第一代污染。采取的措施是消极、被动的限制手段。

（2）治理 本世纪初至60年代是公害发展与泛滥时期。环境污染和破坏从局部地区发展成为社会性公害。在这一时期，一些工业发达国家加强环境立法，建立环境管理机构，投入一切可能的技术和财力进行污染治理，取得了显著的效果。但也暴露出一些问题：①污染之后再治理，因而是被动的，往往是此起彼伏、防不胜防；②治理一般是“单打一”，只是解决部门性的污染源，而不能从整体上和防治结合上有效地解决环境问题；③单项治理要耗费巨额资金，经济上不合算。

（3）综合防治 从60年代至70年代，不少国家总结了治理阶段“先污染、后治理”的经验教训，改变了单纯治理的被动政策，采取了“预防为主”、“综合防治”措施。各国实行预防为主、综合防治的主要措施有：①实行区域综合规划，包括土地利用规划，全面解决合理布局问题，做到防患于未然；②实行预防为主的环境影响评价制度，使损害环境的工程建设在施工前通过评价而得到有效制止；③把污染物排放的“浓度控制”改为“总量控制”，使各种污染源排放的污染物总量不超过环境容量的限值，以保证一定地域或城市的环境质量；④采用无害、低害工艺和闭路循环系统，尽可能把污染物消灭在生产过程中；⑤把污染物的排放量减少到最低限度后，再采用净化处理措施。

（4）全面协调管理 80年代以后，越来越多的国家把合理开发利用自然资源、保护自然环境、维护生态平衡作为环境管理的重要内容和相互联系的组成部分，同时把环境保护的规划纳入社会经济发展的整体规划中去，制定社会经济发展与环境保护的总体战略对策、全面调整人类同环境的关系。

1.2. 环境管理的内容与范围

环境管理的内容主要包括：①环境法制管理，通过环境立法和执法，制止和惩罚破坏环境的行为；②环境计划管理，制定环境保护规划和计划，参与国民经济和社会发展中对环境有影响的重大经济活动的决策，审核国民经济和社会发展中长期规划、国土规划、区域开发计划、城市建设总体规划；③环境质量管理，制定国家各类环境标准，编写并公布国家环境状况公报、统一监督全国陆地、水体、大气、土壤、海洋、自然生态的环境保护和城市的环境综合整治工作；建立监测网络，掌握环境质量变化趋势、做出科学预测；④环境技术管理，制定国家环境保护技术政策和环境科学发展规划，建立环境科技成果市场体系，鉴定、奖励、交流和推广环境科技成果，监督环保技术装备的生产质量，确定防治环境污染和破坏的技术路线，发展环境保护产业，对重大环境问题、难题组织科技攻关。

由于各国情况不同，环境管理的范围有广义和狭义之分。狭义的环境管理主要指污染控制，即对大气污染、水污染、土壤污染和噪声的控制。广义的环境管理把污染防治和自然保护结合起来，包括资源、文物古迹、风景名胜、自然保护区和野生动植物的保护。目前，大多数国家的环境管理指广义的环境管理。

1.3. 环境管理的原则

环境管理是一种政府行政行为，首先要遵循依法行政、行政合理性、行政公开、行政统一、协调发展等一般性原则。根据环境管理的特点，环境管理还有一些特殊的原则，即：①综合性原则，环境保护的广泛性和综合性决定环境管理必须采取综合性措施；②区域性原则，环境问题的区域性决定环境管理必须根据不同地区的不同情况，因地制宜地采取不同的措施；③预测原则，国家要有效地进行环境管理，必须掌握环境状况和环境变化趋势，这就需要进行经常性的科学预测，可靠的预测是科学的环境管理和决策的基础和前提；④规划和协调原则，制定环境规划是环境管理的重要内容，是实行有效的环境管理的重要方式，全面、综合的管理措施都体现在环境规划中。环境管理的重要任务之一就是进行组织协调和监督，使各部门、各地区、各行业都能分工协作，互相配合，各司其职，完成各自职责内的环境管理工作。许多国家的环境管理体制都是本着这一原则设置的。

1.4. 环境管理的手段

环境管理是一项跨部门、跨行业、跨地域并涉及到经济、社会等各个方面的复杂的系统工程。因而管理手段或管理措施也因时、因地、因不同对象而异。总起来说管理手段可分为正向管理手段和逆向管理手段。正向管理手段是通过参与国家综合决策，制定规划，组织协调，进行环境评价等方式，进行正面引导，防患于未然，积极主动协调好经济发展与环境保护的关系，避免失误和损失；逆向管理手段是通过执法监督、制订标准、运用经济手段等进行逆向制约，限制有害环境的行为，对危害环境的行为实施强制性措施，惩罚当事者。这两种手段常常是相辅相成。具体说来，环境管理手段如下。

(1) 行政干预手段 主要是制订环境政策，制定和检查环境保护规划和计划；运用行政权力开辟自然保护区、重点治理区、环境保护特别区域；对污染严重的企业实行限期关、停、并、转、迁；采用行政制约手段，审批环境影响报告书，发放与环境保护有关的各种许可证；对重点城市、地区、水域的防治污染工作给予必要的资金和技术支持。

(2) 法律手段 它是环境管理强制性措施，按照环境法规、环境标准对违反环境法规、污染和破坏环境、危害人民健康、财产的单位或个人给予批评、警告、罚款或责令其赔偿损失，直至追究刑事责任；协助和配合司法机关对违反环境保护法律的犯罪行为进行斗争，协助仲裁等。

(3) 经济手段 主要是对积极防治环境污染而在经济上有困难的企业给予资金援助；对排放污染物超过国家排放标准的单位，按照污染物的种类、数量和浓度征收排污费；对违反规定造成严重污染的单位或个人处以罚款；对因排放污染物而损害人民群众健康或造成财产损失的排污单位责令其对受害者赔偿损失；对利用废弃物质生产的产品给予减、免税或其它物质上的优惠；对利用废弃物作生产原料的企业免收原料费；征收环境补偿费、环境税等。

(4) 环境宣传教育手段 它是环境管理中不可缺少的手段，主要是利用各种新闻媒体以各种方式向公众传播环境科学知识，宣传环境保护的意义及国家有关环境保护和防治环境污染的方针、政策、法令，揭露和鞭挞违反环境保护法规、制度的丑恶行为，歌颂维护环境保护法规的先进事迹；培养各种层次的环境管理人才和环境科学的专门人才，轮训环境管理部门的在职干部，对学生和青年进行环境科学知识教育等等。

(5) 技术手段 主要是推广和采用无污染或少污染的先进工艺和技术；因地制宜地采取综合治理和区域治理技术；控制有毒化学品的生产、进口和使用；交流各国家和地区之间有关环境保护的科技情报；推广卓有成效的管理经验和环境科技成果；开展国际环境科学技术合作等。

1.5. 中国的环境管理

70年代初期，中国开始认识到将环境保护工作的重心单纯放在治理污染上，是不可能从根本上解决本国的环境问题的。1979年3月国务院环境保护领导小组在成都召开的全国环境保护工作会议上提出了“加强全面环境管理，以管促治”的口号，在中国第一次明确提出了环境管理的概念；1980年3月在太原召开的环境管理、经济与法学学会成立大会上提出了“要把环境管理放在环境保护工作的首位”的观点；1982年12月城乡建设环境保护部在南京召开了环境保护工作会议，再次强调了环境管理的重要性，并指出环境管理应当从客观上、整体上和规划上研究解决环境问题；1983年底召开的第二次全国环境保护会议指出：“我们国家还不富裕，当前还不能拿出更多的钱来进行环境治理，同时，我们国家的许多环境问题确实是由于管理太差造成的，只要加强管理，许多问题可以解决。”从此，环境管理成为中国环境保护工作的中心环节。

1.5.1. 中国环境管理三大政策

在长期的环境管理实践中，中国形成了以强化环境管理为核心的三大环境管理政策。它们是：①预防为主、防治结合。即以“防”为核心，采取各种预防性手段和措施，防止环境问题的产生及恶化，把环境污染和破坏控制在能够维持生态平衡、保护人体健康、保障社会物质财富持续稳定增长的限度之内。②“谁污染谁治理”。

这项政策是根据国际通行的“污染者负担原则”提出的。它是指凡是造成环境污染危害的单位和个人，都负有治理环境污染或补偿污染损害的责任。这一政策明确了污染者应负的环境责任，同时也部分地解决了治理资金的来源问题。实行这一政策可以推动排污者积极治理污染，促进企业加强管理和进行技术改造，也可以筹集环境污染治理资金。③强化环境管理。这项政策是由中国的国情所决定的。因为中国环境面临的形势相当严峻，污染和破坏十分严重，这不仅削弱了经济发展的成效，还严重制约着经济的发展。同时中国的环境问题约有一半以上是由于管理不善造成的。发达国家走的是一条“先污染后治理”的路，它们环境质量的改善是建立在大量增加环境投资的基础之上的。而中国正处于发展阶段，经济实力有限，在短期内拿出大量资金用于污染治理是不大可能的。因此，强化环境管理是控制污染发展的客观要求，也是迅速解决环境问题的最好途径。

1.5.2. 中国环境管理的制度

在环境管理中，中国现行的制度和措施主要有排污收费制度、“三同时”制度、环境影响评价制度、环境保护目标责任制、城市环境综合整治定量考核、排污许可证、污染集中控制、限期治理污染等。

(1) 排污收费制度 排污收费制度起源于国际“污染者负担原则”。它主要是对排污者排入环境中的污水、废气、固体废物和放射性物质等各类污染物质，按照有关规定收取一定数额费用的制度。分为超标收费和虽不超标但只要排污即收费两种情况。中国的超标排污收费制度始于1978年，具有以下特点：①交排污费不免除治理责任；②征收排污费具有强制性；③累进制收费；④新污染源征收从严原则；⑤排污费可计入成本；⑥排污费专款专用。排污收费制度既强化了监督管理，也促进了排污单位的污染治理，同时也为工业污染防治开辟了一条可靠的资金渠道。

(2) 环境保护目标责任制 环境保护目标责任制是一项具体落实地方各级人民政府、各有关主管部门和有污染单位对环境质量负责的行政管理制度。这项制度确定了一个地区、一个部门和一个单位环境保护的主要责任者和责任范围。运用目标化、定量化、制度化的管理方法，把执行环境保护基本国策作为各级领导的行为规范，将环境保护落到实处。现行的环境保护目标责任制主要有三种形式：①确定政府任期环境保护目标和环境管理目标，并通过行政首长逐级签订环境保护责任书；②政府行政首长对各部门和工业系统领导签订责任书；③政府行政首长直接与企业签订责任书或者实行环境保护指标责任承包。

环境保护目标责任制的特点：①有明确的时间和空间界限，一般以一届政府的任期为时间界限，以行政单位所辖区域为空间界限；②有明确的环境质量目标、定量要求和可分解的环保指标；③有明确的年度工作指标，有配套的保证措施、支持系统和考核奖惩办法。

(3) 城市环境综合整治定量考核制度 就是在市政府的统一领导下，综合运用行政、法律、经济、技术、工程等多种手段，把污染治理与环境管理结合起来，并通过定量指标体系对城市环境综合整治的效果进行考核。这是一项促进城市环境质量改善的新制度。城市环境综合整治定量考核按整治内容分别以指标计分进行考核。考核范围包括大气环境、水环境、噪声控制、固体废弃物处置及综合利用和城市绿化等方面的20项指标。

城市环境综合整治定量考核对全国城市分两级进行考核。

a. 国家考核 由国家直接考核环境保护重点城市，共计37个，这些城市主要指中央直辖市、省会和自治区首府城市、部分旅游城市及计划单列市。

b. 省区考核 由省和自治区政府确定，考核辖区内的重点城市。目前已进行考核的城市达230多个，占全国城市总数的一半。国家、省区考核的结果要通过新闻媒介向社会公布，便于群众进行监督。

(4) 排污许可证制度 是针对污染源推行的一项管理制度。它以污染物总量控制为基础，以改善环境质量为目标，规定排污单位许可排放污染物的种类、数量以及排放去向。排污许可证目前只对重点区域、重点污染源单位的主要污染物排放实行定量管理。中国目前正在水污染控制方面逐步推行排污许可证制度。排污许可证是许可证中的一种，也是各国使用最多的许可证之一。

(5) 污染集中控制 是强化环境管理的一项方向性措施，它是以区域、流域等为特定控制单元，按照废水、废气和固体废物的性质、种类和所处的位置，建立集中治理设施和采用集中管理方法，以较小投入获得尽可能大的环境、经济和社会效益的重要措施。现阶段废水污染集中控制的模式主要有：①以工带民，由控制单元内的大型工业企业建设污水处理厂，带动附近的城市污水处理；②以民带工，在控制单元内建设大型污水处理厂，不但处理城市污水，同时接纳经过预处理的工业废水；③以新带老，控制单元内在新建项目时，建设容量大的污水处理厂，带动单元老污染源的废水处理；④行业联合，控制单元内相同的行业联合兴建污水处理厂，处理各自产生的水质相近的工业废水。废水处理费用，无论哪种模式，一律按“受益者承担”原则合理分摊。

废气集中控制主要方式有：实行集中供热取代分散供热；城市民用燃气向煤气化方向发展；回收企业放空的可燃性气体作民用燃气；推广固硫型煤；建设烟尘控制区等。固体废物集中控制主要形式有：综合利用；建设集中填埋场；建设固体废物处理处置厂等集中处理处置。

(6) 限期治理污染制度 是以环境保护规划为依据，分期、分批对污染危害严重、群众反映强烈的污染源采取限定时间、治理内容及治理效果的强制性措施。它是政府为保护环境和群众健康，依法对排污单位采取的一种行政手段。中国第一批限期治理项目于1978年10月下达，共计227项。1990年1月国家又下达了第二批限期治理项目140项。限期治理所遵循的原则是：①根据规划，与城市环境综合整治、污染集中控制、污染物总量控制相结合；②必须实事求是，既考虑环境保护需要，又考虑实际可能性，列入限期治理的项目应当是技术成熟，资金落实；③必须坚持环境效益、社会效益、经济效益相统一；④坚持“谁污染、谁治理”原则，治理资金主要由排污单位承担，对少数投资很大的限期治理项目，国家给予适当补助。目前，限期治理已由原来的点污染源治理发展到区域性限期治理和行业性限期治理。

2. 环境保护技术政策

环境保护技术政策简称环境技术政策，是指政府部门为协调经济技术活动与环境保护之间的关系而制定的关于在经济发展中保护和改善环境的技术途径、技术方向、技术规范等一系列法律、规定的总称。环境技术政策所涉及到的技术范围很广，既包括治理污染和改善生态的环境工程技术，又包括一切对环境质量产生显著影响的一般工业技术和工艺；既包括传统的工艺技术，也包括生物工程、新材料、新能源等高新技术。环境技术政策是制定环境保护规划、计划的重要依据，是国家宏观指导和调控环境与发展活动强有力的手段。制定和实施环境技术政策是环境管理的一项重要内容。

2.1. 环境保护技术政策的类型和内容

环境技术政策有多种表现形式。按照实施效力，可划分为法定（律）化环境技术政策和非法定化环境技术政策。前者是指国家颁布的法律法规中对环境保护技术所作的规定。它具有一定的强制性。后者是指法律法规以外的各种政策性文件中规定的环境技术政策。它虽不具有法律强制性，但具有一定的指导性，起着约束、引导和协调技术开发和应用的作用。按照环境要素，可分为大气污染防治技术政策、水污染防治技术政策、固体废弃物处理处置技术政策、噪声污染防治技术政策等等。按照行政隶属关系，可分为国家环境技术政策、部门（行业）环境技术政策和地方环境技术政策。

环境技术政策的内容主要包括：①规定解决环境问题、保护和改善环境的技术途径、方法、手段和要求；②规定倡导和发展、限制和淘汰的环境技术；③选择和确定环境科学技术的研究内容、方向和目标；④明确环境保护技术选择的依据和原则。

2.2. 工业发达国家的环境保护技术政策

70年代以前，美国、英国、日本等工业发达国家针对工业发展带来的日益严重的环境污染问题，采取了以“污染治理”为主的环境保护政策，集中人力、物力解决频繁出现的公害事件。在这一时期，环境技术政策的主要内容是促进污染治理技术的开发研究，为各类污染源的治理提供必要的技术支持。不少国家为此建立了环境科研机构，广泛开展水污染、大气污染、土壤污染防治技术的研究与开发。

1972年联合国人类环境会议之后，工业发达国家的环境保护政策开始由单纯的末端治理转向工业污染的综合防治，强调采取行政、法律、技术等各种手段严格控制工业污染的产生和发展。为此，在投入大量的人力、物力继续研究先进的污染控制技术的同时又以法律、法规、标准等形式将控制各种污染所应使用的技术、工艺作出了严格的规定。在这方面最为典型的是美国。美国从70年代开始实行综合性防治政策，明确规定控制污染物的目标、标准、技术和步骤，推行无污染、少污染工艺技术，提倡废物的再循环和综合利用。在1972年美国的《联邦水污染控制法修正案》中规定，所有向自然水体排放废水的污染源（公有污水处理厂除外）必须在1977年7月1日之前和1984年7月1日之前，分步达到最佳实用控制技术（BPT）和最佳经济可行技术（BAT）制定的排放限值。新建污染源必须实施最佳示范技术(BADT)制定的新污染源实施标准。对于公有污水处理厂，要求到1977年采用二级处理，到1983年采用“在污水处理厂整个运行期内都能使用的最佳可行污染处理技术”。1977年12月，该法经过修订更名为《清洁水法》，对部分规定作了一些调整和补充。对于“常规”污染物均实施最佳常规污染物控制技术（BCT）规定的排放限值，达标日期为1984年7月1日。对于有毒性污染物，必须在1984年7月1日前采用最佳经济可行技术。英国在1990年颁布的《环境保护法》中规定，经营者必须采用“无需花费过高费用的最佳可用方法（BATNEEC)”，并由主管部门发布有关技术导则。

为配合环境保护技术的推广应用，许多工业发达国家还成立了一些环境技术评价机构，对污染防治技术进行全面、详细的技术经济评价，以向社会推荐出经济、高效的污染治理技术。如美国环境保护局在辛辛那提城市环境研究所建立的实验评价装置对国内外各种水处理新工艺进行了大量的中试评价。

进入80年代以后，工业发达国家在环境保护政策上由污染的综合防治转向环境问题的全过程控制，努力将污染防治活动纳入到从开发利用到生产建设到销售经营活动的全过程，最大限度地控制环境问题的产生和发展。在这一时期，环境保护技术出现了向商业化、产业化延

伸的趋势，环境保护技术手段愈来愈与生产经营活动紧密地结合在一起。其突出的表现是近年来工业发达国家普遍推行的清洁生产、清洁技术、工艺和环境标志制度。

2.2.1. 技术发展的环境影响评价

简称技术评价，是指对技术发展给自然环境和社会环境带来的影响进行预测和评价。美国科学院对技术评价的定义是：确定现有技术和潜在技术对自然环境和社会环境的总作用，寻求保护自然资源和社会资源的新技术，以及确立技术评价的方法。它的实质在于从长远的观点出发，阐明科学技术的发展所产生的积极作用和消极后果，探索能获得经济效益最大而副作用最小的方法。

2.2.2. 清洁生产

指利用先进的工艺、技术和管理方法，提高资源和能源利用率，降低物耗、能耗，最大限度地减少废弃物排放量的生产经营活动。清洁生产是持续发展战略的一项重要内容。达到清洁生产的方法主要有：①使用无废少废的工艺、技术；②设计物料闭路循环；③调整产品结构；④开展“三废”综合利用；⑤建立无废工业区；⑥加强工业生产环境管理。从70年代末，联合国环境规划署开始推广清洁生产，制定了清洁生产计划，并建立了一个计算机信息交流系统——国际清洁生产信息交流中心（ICPIC）。1991年5月，环境署第16届理事会号召各国政府、社会团体和工业组织积极支持并努力推进清洁生产活动。目前，很多工业化国家以及一些发展中国家都在推行清洁生产。

2.2.3. 清洁技术

指在工业生产中能有效地减少或消除污染物产生和排放的新技术。主要包括：①新的工艺、流程，如无氰电镀、干法印染、酶法制革等；②资源能源综合利用技术。清洁技术消耗少、成本低、效益高，既对环境有益，也有利于生产的发展，符合持续发展战略的要求。

2.2.4. 环境标志

国家依据有关环境保护标准对从生产到使用全过程都符合环境保护要求，对生态环境影响最小的产品颁发证书或标志。环境标志有不同的名称，如生态标志、绿色标志、蓝色天使等。实施环境标志实质上是对一种产品进行“从生到死”的全过程环境管理，它不但可以最大限度地把污染消除在生产过程之中，而且避免了产品在使用、处置过程中对环境可能造成的潜在危害，同时也可以大幅度提高公众的环境意识和公众参与环境保护的水平。1987年联邦德国首先实行这一制度，至今已对3600种产品发放了环境标签。随后，加拿大、日本、美国、芬兰、法国、挪威、瑞士等国也分别实施。到1992年，日本也已对40个类别的2350种产品授予生态标志合格证书。目前，环境标志制度正在向世界各国发展，并且趋于国际标准化。

2.3. 中国环境保护技术政策

2.3.1. 环境保护技术政策要点

1986年5月国务院发布了《十二个领域的技术政策要点》，其中包括《中国环境保护技术政策要点》，这是一部阐述中国环境保护技术和经济发展应当遵循的，作为指导环境保护技术发展方向的政策文件。该《要点》遵循经济建设、城乡建设和环境建设同步规划、同步发展、同步实施、做到经济效益、社会效益、环境效益相统一的环境保护战略方针，以加强管理，预防为主、防治结合，合理开发和保护自然资源为指导原则，针对中国国情和不同地区的环境保护特点，分别对区域开发建设中的环境保护、防治工业对环境的污染、城市建设中的环境保护、乡镇农业环境和自然环境、提高环保装备水平等环境保护领域中的技术路线、技术选择、技术发展方向和必须禁止、淘汰的技术都作出了明确的规定，并要求各地区和国务院各部门根据各自的特点和实际需要制定适合于本地区、本部门和有关行业的环境保护技术政策及其它有关的环境政策。

2.3.2. 结合技术改造防治工业污染

1983年2月6日国务院发布的《关于结合技术改造防治工业污染的几项规定》强调将“三废”治理、综合利用与技术改造结合起来进行，其主要内容包括：①对现有工业企业进行技术改造时，要把防治工业污染作为重要内容之一，通过采用先进的技术和设备，提高资源、能源的利用率，把污染物消除在生产过程之中；②工业企业及其主管部门在编制技术改造规划时，必须提出防治污染的要求和技术措施，作为规划的组成部分，并在年度计划中作出安排，组织实施；对于那些从局部和眼前来看可以增产增收，但严重污染环境、破坏生态平衡、危害社会和国民经济发展的项目，不得列入技术改造规划和计划；③技术改造方案必须符合经济效益和环境效益相统一的原则，采用能够使资源最大限度地转化为产品、污染物排放量少的新工艺代替污染物排放量大的落后工艺，采用无污染、少污染、低噪声、节约资源能源的新型设备代替那些严重污染环境、浪费资源能源的陈旧设备，采用技术先进、效率高和经济合理的净化处理设施代替效率低、运行费用高、占地面积大的净化处理设施；④工业企业要紧密结合技术改造，开展工业废弃物的综合利用；⑤国家对工矿企业开发综合利用、防治污染实行奖励政策；⑥对污染严重的企业进行技术改造时，要积极组织行业协作，当前要特别把分散的电镀、热

处理、铸造、锻压、纸浆、制革等污染严重的厂点加以集中；⑦结合技术改造防治污染的资金、技术、设备和材料应统一列入技术改造计划，一并解决；⑧国务院有关部门在制定产品质量标准时，要充分考虑防治环境污染的要求；⑨各工业主管部门要把关键的急需解决的防治污染技术，尤其是结合技术改造解决污染的技术、废弃物综合利用和高效率净化处理技术，列为科研重要课题，组织力量攻关，污染严重的大中型企业也要积极开展防治污染的技术革新和科研活动；⑩结合技术改造保护环境要一手抓治理，一手抓管理。

2.3.3. 中国防治煤烟型大气污染的技术政策

中国以煤炭为主的能源结构造成了严重的煤烟型大气污染。为了控制大气污染的发展，改变煤炭开发、加工、分配和利用中存在的不合理现象，1984年10月10日国务院环境保护委员会发布了《关于防治煤烟型污染技术政策的规定》。该《规定》包括煤炭加工、分配和利用，城市集中供热，城市气化，燃烧设备和烟气净化等四个方面的技术政策。

(1) 煤炭加工、分配和利用的技术政策 这些政策规定如下：①煤炭销售前要筛选分级，粉煤要加工成型煤，用含硫高于1%的原煤制做型煤要加固硫剂；②研究与发展型煤和固硫技术，研究经济可行的脱烟清洁燃料用于民用和无消烟除尘装置的小型窑炉，优先发展高硫煤洗选技术；③大力推广蜂窝煤等型煤，逐步限制原煤散烧，使用挥发分大于10%的煤种要采用下加煤、上点火的明火反烧方式；④按工业锅炉、窑炉和煤质特性分配煤炭，高硫煤供给有脱硫装置或有高空排放设施的单位使用，含硫量小于1%、挥发分低于10%的煤种优先供应民用，高硫煤洗选厂的中煤不得供应民用，矸石回收硫铁矿后可供坑口沸腾炉发电；⑤研究采用有效技术，防止煤炭贮运中散粒煤的流失和污染。

(2) 城市集中供热技术政策 在老城市改造和新城市建设中，要把生产用热和生活用热结合起来，以集中供热方式替代分散的供热方式。具体措施有：①因地制宜合理安排热电厂和区域锅炉房的集中供热；②采用大容量、高效率的热水锅炉，防止多台小锅炉并用，大力发展6000Mcal以上的热水锅炉，取代蒸汽锅炉供热；③老城区要逐步实现集中供热，新建工业区要发展区域供热，新建住宅区必须实行集中供热；④充分发挥现有热电厂的供热潜力，回收利用各种余热资源发展集中供热，取代分散供热的小锅炉；⑤积极发展太阳能、地热能、核能利用技术，减少矿物能源的消耗。

(3) 城市气化技术政策 要合理利用多种气源，发展城市气化。对于有天然气、焦炉余气、煤矿矿井瓦斯以及石油和化工尾气等可以利用的地区，应充分利用这些气源发展城市燃气；煤炭资源优越的地区，应积极发展煤制气。城市气化的原则是先大城市和重点环境保护城市，后中、小城市，有气源条件的中、小城市（包括工矿区）也可优先气化。

(4) 燃烧设备和烟气净化技术政策 这些政策规定如下：①蒸发量大于或等于1t/h的新出厂锅炉必须采用机械投煤，并配除尘设备，沸腾炉、煤粉炉在未解决除尘技术以前要限制在城区发展；②加快不符合烟尘排放标准的锅炉的更新改造，并配除尘设备；③对兰开夏、康尼许、考克兰等污染严重的老式锅炉要限期更新，禁止转让使用；④新建、扩建燃煤电厂必须采用静电除尘等高效除尘技术，现有燃煤电厂要推行静电除尘、文丘里除尘等高效除尘技术，努力提高水膜除尘器及多管旋风除尘器的除尘效率；⑤工业锅炉应采用高效、低阻、价廉的旋风除尘和湿式除尘技术，改进和完善旋风除尘器中的锁气器和收尘装置，大型工业窑炉要推广静电、袋式等高效除尘技术；⑥研制新型高效除尘器；⑦人口稠密、工业集中、污染严重及不具含硫烟气扩散条件的地区要限制电厂装机容量，合理选择电厂厂址；⑧积极研究适合国情的烟气脱硫技术，建立示范工程。

2.3.4. 中国防治水污染技术政策

合理开发利用水资源，防治水环境污染和破坏是中国一项重要的环境政策。1986年11月22日由国务院环境保护委员会发布的《关于防治水污染技术政策的规定》依据远近结合，近期为主；从国情出发，注重实效；突出重点，求实不求全等原则，对综合防治流域、区域水污染，综合治理城市污水和工矿企业污染源的节水减污等三个水污染防治重点领域作出了47条技术政策规定。

(1) 综合防治流域和区域水污染的技术政策 这些政策规定如下：①按照“合理开发、综合利用、积极保护、科学管理”的原则开发利用水资源，把综合防治水污染作为流域、区域总体开发规划的组成部分，制定流域、区域的水质管理规划并纳入社会经济发展规划；②重点保护饮用水源，严防污染；③逐步实行污染物总量控制制度；④根据流域、区域和水质管理规划，允许排入污水的江（河）段应按受纳水体的功能、水质等级和污染物的允许负荷确定污水排放量和污水排放区，对较大的江河应根据水体的功能要求划定岸边水域保护区，规定相应的水质标准，在保护区内必须限制污水排放量；⑤位于城市或工业区附近已被污染的河道，应通过污染源控制、污水截流与处理、环境水利工程等措施使河流水质得到改善，根据湖泊、水库不同的功能要求和水质标准，采取措施防止富营养化的发生和发展；⑥以地下水为生活饮用水源的地区，在集中开采地下水的水源地、井群区和地下水的直接补给区应根据水文地质条件划定地下水源保护区，打井应有统一规划，防止过量开采地

下水，已形成地下水降落漏斗的地区特别是深层地下水降落漏斗地区及海水入侵、地面沉降、岩溶塌陷等地区，应严格控制或禁止开采地下水；⑦控制农业污染，合理使用化肥，积极发展生态农业，研究和使用高效、低毒、低残留的农药，并发展以虫治虫、以菌治虫等生物防治病虫害技术，以防止和减少农药对水体的污染。

(2) 城市污水治理技术政策　这些政策规定如下：①城市应制订污水综合治理规划，规划中应综合考虑城市经济发展、水资源数量、污水增长量、水环境目标等因素，以及实行污染物总量控制的要求；②对城市或地区污染物的排放实行总量控制；③城市排水管网和污水处理厂应编入城市环境综合治理规划和城市建设总体规划；④工矿企业的污水处理应由以企业单独治理为主逐步过渡到以城市汇水区为单元的区域综合治理为主；⑤根据污染物排放总量控制目标、城市地理和地质环境等因素选择污水处理厂厂址，确定建设规模、处理深度和工艺流程；⑥积极开发和研究高效、低能耗和能源部分自给的人工生物处理等城市污水处理技术和工艺流程，对地理环境适合的城市，应首先考虑采用荒地、废地、劣质地以及坑塘淀渣，建设多种形式的氧化塘污水处理系统，在有条件的城市应发展氧化塘与其它人工处理相结合的处理系统，在条件许可的城市可考虑采用排江、排海技术处理城市污水；⑦在缺水地区积极推行污水资源化。

(3) 工业企业水污染防治技术政策　这些政策规定如下：①缺水地区、水污染已相当严重的城市以及对外经济开发区、旅游区要避免建设用水量大、污染型的工业项目；②积极开发和利用无废或少废，不用水或少用水，节约资源的工艺、技术和生产设备，压缩工业废水的产出量和排放量，研究和推广高效冷却技术、循环水系统的水质稳定技术和低能耗、低费用的工业废水处理技术；③工矿企业要对污水中的污染物逐步实行总量控制，制定出总量削减和控制的措施，要循环利用冷却水和空调水，应建立工业废水排放与治理技术档案，缺水地区的企业应大力发展闭路循环式用水系统，推广逆流漂洗、一水多用和串联复用等技术，要鼓励企业废水及城市污水的合并治理；④乡镇企业应从发展方向、发展规划、布局、选址、技术力量等方面防治水污染，应根据当地的条件，发展合适的污水处理塘、污水灌溉、污水养殖、土地处理等不同组合型式的生态工程系统；⑤向乡镇企业转让生产技术应同时转让废水处理技术或负责废水处理技术指导，不得将水处理技术不过关、污染严重的项目转移到没有治理能力的乡镇企业，乡镇企业不得使用城市淘汰下来的技术落后、耗水量大、污染严重的生产设备。

2.3.5. 环境保护最佳实用技术的筛选、评价和推广

为促使科技成果迅速转化为现实的污染防治能力，中国从90年代初开始进行大规模环境保护最佳实用技术的筛选、评价和推广，旨在依靠科技进步，把控制环境污染、改善生态环境质量建立在先进技术基础之上。

环境保护最佳实用技术是指在一定时期内与国家经济技术水平相适应的现实最佳可行环境保护工艺、技术。它包括有利于保护环境的新技术、新工艺，污染治理、生态保护工程技术、“三废”综合利用技术和为环境管理现代化服务的软技术等。环境保护最佳实用技术的突出特点是：①工艺成熟，技术可行，经济合理；②有两个或两个以上已连续正常运行两年以上的工程应用实例；③技术辐射力强，覆盖面广，一旦组织推广，可覆盖该技术适用行业60%以上的企业；④推广后能对实现区域环境质量目标或对重点污染源的控制起到关键作用；⑤技术依托单位具有较强的研究开发和设计能力；⑥符合国家产业结构调整方向和行业发展目标。

环境保护最佳实用技术的筛选指在初评的基础上对技术所做的大范围的取舍，评价指对技术先进性、适用性以及效益性的全面评估。筛选、评价一般分为四个步骤：①确定目标，针对污染情况和环境目标确定技术选择的目标；②状况调查，包括污染及治理状况，生产工艺、技术和各种参数，投入产出情况，环境效益和社会效益等；③论证分析，综合比较各种治理技术的先进性、适用性、可行性，提出各种选择方案；④选择出最佳技术，全面考虑各种技术的优缺点，择优选出技术可行、经济合理、环境效益好的技术。

环保最佳实用技术的推广有三种形式：①指令性推广，指政府运用行政手段按照行政或计划指令强制推广实施，同时限制和淘汰落后的、严重污染环境的技术；②指导性推广，指政府通过制定环保技术政策，发布环保科技成果公报或科技成果名录，编制和实施科技成果推广计划，建设示范工程项目，制定配套的经济优惠政策等措施来推广；③市场扩散，指通过各种市场交易方式，包括开展技术咨询服务、科技成果有偿转让、技术产品销售，举办科技成果展览会、交易会、洽谈会，组织难题招标以及建立技、工、贸、产、供、销相结合的环境工程公司或产业集团等，来扩散环保科技成果。

从1991年开始，国家环境保护局已从各地区、各部门推荐的优秀环境保护实用技术中筛选、评价出148项环境保护最佳实用技术，并编制推广计划组织实施，取得了显著的环境效益和经济效益。一些部门和地方也开展了这项工作，并成立了相应的机构。目前，关于环境保护最佳实用技术筛选、评价、推广的各项管理政策正在制定之中。

3. 中国环境标准

3.1. 环境标准的概念和种类

环境标准是为保护人体健康、社会物质财富和维护生态平衡，对大气、水、土壤等环境质量，对污染源、监测方法以及其他需要依据法定程序制定的技术规范。环境标准包括环境质量标准、污染物排放标准、环保基础标准和环境分析方法标准。由于不同种类的环境标准的制定机关及其适用范围不同，它们被区分为不同的级别。环境质量标准和污染物排放标准分为国家标准与地方标准两级，国家环境质量标准和国家污染物排放标准由国务院环境保护行政主管部门制定，适用于全国；对于没有国家标准的行业，国务院有关行政主管部门可制定行业标准，并报国务院标准化行政主管部门备案，国家标准公布后，该项行业标准即废止。地方环境质量标准和地方污染物排放标准则由地方省级人民政府制定，只适用于本行政管辖区。环境基础标准和环境分析方法标准只有国家级标准，它们是制定其它类型环境标准的基础与方法，在全国范围内必须统一，以确保标准的科学性与准确性。

3.2. 环境标准的作用

环境标准是环境保护规划的体现，同时也是环境保护法的一个重要组成部分，对维护生态平衡、消除环境污染具有重要意义。环境标准具有强制性，是环境管理的重要手段。中国环境管理各项制度和措施的一个基本特征就是定量管理，因此，制定合理的、科学的环境标准，是强化环境监督管理工作的核心和关键环节。概括起来，环境标准具有以下几方面作用。

(1) 环境标准是制定环境规划和计划的重要依据，是一定时期内环境目标的具体体现　制定环境规划和计划要有明确的目标，同时需要一系列环境指标，这些目标和指标的提出，都必须依据环境标准，从而使环境规划具有可行性和合理性。

(2) 环境标准是加强环境法制建设的重要基础　环境标准是环境法体系的一个重要组成部分，是环境执法的尺度，环境标准是用具体数字来体现环境质量和污染物排放应当控制的界限和尺度，是确立合法与违法的界限，因此是强化管理的重要手段和措施。

(3) 环境标准是促使污染治理、综合利用和提高环境质量的重要依据　通过环境标准的制定和执行，能够促进排污者加强综合利用和技术改造，防治工业污染，减少污染物的排放，加强资源和能源的综合利用，化害为利，促使经济效益、社会效益和环境效益的统一。

(4) 环境标准是科学管理环境的技术基础　实现环境的科学管理重要的是科学、合理地制定方针、政策、法规、计划等内容，若离开环境标准，这些工作就缺乏遵循的依据和基础，也就难以进行有效的环境管理。

3.3. 制定环境标准的原则

(1) 确保人体不受污染危害原则　环境标准是国家运用定量的方法管理环境的重要手段，其根本目的在于保证人体不受环境污染危害，这是在制定环境标准时应遵循的重要原则。

(2) 政策性原则　制定环境标准要体现国家有关环境保护的方针、政策和法规，符合国情，实现环境效益、经济效益和社会效益的统一，环境标准作为法规的重要组成部分，不能与之相违背。

(3) 以环境基准为基础的原则　环境基准是指环境中的污染物在一定条件下，对应所作用的不同对象产生的反应关系的表述，是根据科学研究和实地调查确定的。因此在制定污染物排放标准时，要考虑到自然界的净化能力，充分利用资源、能源，力求把污染物消除在生产工艺过程中。

(4) 考虑地区差异的原则　在制定环境质量标准和污染物排放标准时，应考虑到环境标准具有更大的地域性，防止片面强调统一，造成消极影响。因此，《环境保护法》根据此原则规定，环境质量标准和污染物排放标准分为国家和地方两级，凡有地方污染物排放标准的应以地方为准。

(5) 经济合理和技术可行原则　制定标准必须进行经济合理性和技术可行性的论证，对社会为执行标准花去的总费用和收到的总效益进行“费用-效益”分析，找出符合本国国情，既能满足人体健康，又能花费少，收益大的标准。

(6) 积极采用国际环境标准和国际先进环境标准的原则　采用国际环境标准和先进环境标准，既可以避免重复研究，又可以促使本国的环境标准与国际标准接轨，从而有利于促进环境保护的国际交流。

3.4. 环境质量标准

环境质量标准是国家为了保护人体健康和社会物质财富，维持生态平衡，在一定时间和特定的区域内对环境中有害物质或因素的容许浓度所做的规定。它明确各类环境在一定条件下应当达到的目标值，是衡量一个国家环境状况的科学依据，是各地对环境进行分级、分类管理和评价环境质量的基础，是制定污染物排放标准的依据，是保证人类生存环境的重要手段。环境质量标准分国家环境质量标准和地方环境质量标准两类。中国《环境保护法》明确规定：国务院环境保护行政主管部门制定国家环境质量标准；省、自治区、直辖市人民政府对国家环境质量标准中未作规定的项目，可以制定地方环境质量标准，并报国务院环境保护行政主管部门备案。

3.5. 污染物排放标准

3.5.1. 概 念

污染物排放标准是依据环境质量标准的要求，结合政治、经济、社会及技术条件，特别是考虑到经济、技术条件的可能性，对污染物排放时的浓度、数量或种类所作的规定要求。

污染物排放标准可分为国家污染物排放标准和地方污染物排放标准两类。国家污染物排放标准是国家环保局根据全国环境质量标准的总体要求和本国经济、技术条件所能提供的可行性，并考虑各种环境要素在不同地区的差异性而制定的，普遍适用于全国。到1992年12月，已颁布国家级污染物排放标准50项。地方污染物排放标准是指根据国家环境质量标准或地方环境质量标准，结合当地的环境特点及经济、技术所提供的可能条件，单独执行国家污染物排放标准后仍不能达到环境质量标准的要求，或有些污染物对当地的环境影响较大，而国家污染物排放标准又未涉及，当地省、自治区、直辖市人民政府可以根据本地特殊情况，制定严于国家污染物排放标准的地方污染物排放标准，同时报国家环保局备案。向已有地方污染物排放标准的区域排放污染物应当执行地方污染物排放标准。

3.5.2. 制定污染物排放标准的意义

污染物排放标准是实现环境质量标准的重要保证。污染物排放标准制定的依据是环境质量标准，实现污染物排放标准是实现环境质量标准的先决条件及保证。

污染物排放标准是控制污染源，加强环境管理的重要手段。根据污染物排放标准的要求，采用先进工艺和流程，努力减少污染源或降低污染物对周围环境的影响。

污染物排放标准是环境执法的重要手段，污染物排放是否符合标准是审核一切单位与个人的行为是否违背了国家与地方法规的规定以及对周围环境是否造成了危害的最基础，最重要的依据。因此，离开了污染物排放标准，环境执法就会缺少科学依据，就无法进行。

3.6. 环境基础标准和环境方法标准

环境基础标准是对在环境保护工作范围内全国统一的有指导意义的名词、术语、指南、导则等所作的规定。

环境方法标准是在环境保护工作范围内对全国普遍适用的试验、检查、分析、抽样、统计、作业等方面的各种方法而制订的标准。中国目前制订的地方污染物排放标准制订原则以及污染物的监测和采样方法标准等，即属于此类标准。截止到1992年12月，中国已颁布环境基础标准5件，环境方法标准150项。

中国地域辽阔，环境因素变化差异较大，把一些方法和原则性问题统一起来，作为各地制定污染物排放标准的依据很有必要。同时，如果没有统一的采样方法、分析方法，监测数据不一致，对于标准的执行将带来很大的困难。所以，基础标准和方法标准，对于环境质量标准和污染物排放标准的制定和执行具有重大意义。

4. 建设项目环境管理

4.1. 概 述

4.1.1. 建设项目的概念

所谓建设项目是基本建设项目、技术改造项目和区域性开发项目的总称。基本建设项目是指以扩大生产能力为主要目的的新建、扩建、迁建、恢复等工程。技术改造项目是指以提高现有企、事业单位的社会综合经济效益为主要目的原有固定资产更新和装备技术改造，以及相应配套的辅助性生产、生活福利设施等工程。区域性开发建设项目是指在经济特区、经济技术开发区、开放城市的老市区或经国家特案批准的区域内，把若干建设项目集中组织进行建设的集团性建设项目。

4.1.2. 建设项目分类

建设项目按其投资用途，可分为生产性建设项目和非生产性建设项目。生产性建设项目包括：工业建设项目；建筑业建设项目；农、林、水利、水产建设项目；交通运输和邮电建设项目；商业、外贸、粮食、物资供应建设项目；地质、资源勘探项目。非生产性建设项目包括：住宅建设；文教、卫生建设；科学实验研究建设；公用事业建设。建设项目按项目建设总规模或总投资可划分为大型、中型和小型。建设项目按投资来源划分，可分为：国内投资项目、外商投资项目。

4.1.3. 建设项目环境管理的概念

所谓建设项目环境管理是指运用经济、法律、技术、行政、教育等手段去监督开发建设者按照国家的环境政策和有关法规，去从事开发建设的活动。通过建设项目环境影响评价和“三同时”等制度去协调发展、资源、环境三者的关系，找出它们之间在一定历史阶段的最佳平衡点，使建设项目实现合理布局，使经济建设、城乡建设和环境建设同步发展，以实现经济效益、社会效益和环境效益的统一。

4.2. 建设项目环境保护管理程序

中国的建设项目环境保护管理程序是国家对建设项目从决策、设计、施工到竣工验收全过程规定的有关环境保护工作次序。建设项目从计划建设到建成投产，一般都要经过确立项目、设计、施工和竣收四个阶段五道

审批手续，即：项目建议书、可行性研究报告、设计任务书、初步设计和开工报告。凡列入长期计划，建设前期工作计划的项目，应该有项目建议书；凡列入五年计划的项目应该有批准的设计任务书。

根据国家环境保护局1990年7月发布的建设项目环境保护管理程序对五个阶段的环境管理做了如下规定。

(1) 项目建议书阶段或可行性研究阶段的环境管理 该阶段要求建设单位对建设项目建成投产后对环境可能造成的环境影响，进行简要分析，经省级环保部门签署意见后，纳入项目建议书作为立项依据。

(2) 可行性研究（设计任务书）阶段的环境管理 该条严格规定国家环保局及行业主管部门督促建设单位执行环境影响报告（表）审查制度，评价单位与建设单位签订合同，开展评价工作，编制环境影响报告书；建设单位按审批程序将编制完成的报告书上报主管部门审批，主管部门应在限期内批复或签署意见，逾期不批复或未签署意见，则视上报方案已被确认。

(3) 设计阶段的环境管理 一般建设项目按两个阶段进行设计，即初步设计和施工图设计。建设项目初步设计必须按照《建设项目环境保护设计规定》进行设计，并在设计会审前把设计文件报送政府环保部门。在施工图设计阶段，建设单位应会同设计单位落实初步设计审查的审批意见要求，并由建设单位报批开工报告。

(4) 施工阶段的环境管理 该阶段要求建设单位以季报的形式将环保工程进度情况上报政府环保部门，环保部门检查施工过程中环保工程落实情况，并提出意见，建设单位与施工单位负责落实环保部门对施工阶段的环保要求及施工过程中的环保措施。

(5) 试生产和竣工验收阶段的环境管理 该阶段要求建设单位向主管部门和政府环保部门提交运转申请报告，经批准后，环保工程与主体工程同时投入试运行。建设单位向行业主管部门和政府环保部门提交环保工程验收申请报告，省级政府环保部门组织环保工程的预验收，建设单位根据环保部门在预验收中提出的要求，认真组织实施，预验收合格后，方可进行正式竣工验收。

4.3. 涉外建设项目的环境保护管理

随着改革开放的深入发展，在中国设立的外商投资企业（即中外合资、中外合作、外资企业）越来越多。为了加强外商投资建设项目的环境保护管理工作，国家环保局和对外经济贸易部于1992年3月14日联合发布了《关于加强外商投资建设项目环境保护管理的通知》，通知要求，外商在中国境内投资建设必须遵守本国的环境保护法律、法规和有关规定，接受环境保护行政主管部门的监督管理。外商投资建设项目应符合国家环境保护技术政策和有关要求，并对建设项目五个阶段环境管理作了详细的规定。

(1) 凡对环境有影响的外商投资建设项目必须遵守中国建设项目环境保护管理规定，执行环境影响报告书的审批制度。中外合资、中外合作建设项目环境影响报告书按现行规定的审批权限和程序进行审批；外资建设项目环境影响报告书的审批权限，由与批准设立外资企业审批机关同级的环境保护行政主管部门审批。未经环境保护行政主管部门批准环境影响报告书（表）的外资建设项目，经贸部门或政府授权的其他审批机关不予办理企业设立的批准手续。

(2) 外商投资建设项目的环境保护设施应以环境影响报告书（表）及审批意见为依据，并按《建设项目环境保护设计规定》进行设计，执行“三同时”制度。项目建成后，其污染物排放必须达到国家和地方规定的标准。

(3) 在项目投料生产及正式投产使用前，必须按照规定的程序和要求，报原审批的环境保护行政主管部门对其环境保护设施进行检查、验收，验收不合格的，不得投入生产、使用。

4.4. 中国建设项目环境管理的现行制度

4.4.1. 建设项目的“三同时”管理制度

“三同时”管理，广义上说，是从宏观上、整体上、规划上去保证经济建设、城乡建设与环境建设同步规划、同步实施、同步发展，达到经济效益、社会效益与环境效益三统一战略方针的有力措施。即“三同时”是针对“三同步”方针中规定的“同步实施”这一关键要求去监督一切新建、扩建和改建项目与技术改造项目的有关防治污染和其他公害的措施必须与主体工程同时设计、同时施工、同时投产。

“三同时”管理制度是国务院在1973年颁发的《关于保护和改善环境的若干规定》中对建设项目首次提出的环境保护工作原则。1979年颁布的《中华人民共和国环境保护法（试行）》，把这项工作原则以法律形式固定下来，成为中国独有的一项法律制度，简称“三同时”制度。1986年由国务院环境保护委员会、国家计委和国家经委联合发布的《建设项目环境保护管理办法》中对“三同时”制度做了最全面、具体的规定，即：①建设项目的设计任务书（可行性研究报告）中应有环境保护的内容，建设项目的初步设计中应有环境保护的篇章；②建设项目在施工过程中，环境保护部门有权对防治污染设施的施工情况进行检查，以确保同时施工；③建设项目在正式投产或使用前，建设单位必须向环境保护部门提交“环境保护设施竣工验收报告”，说明设施的试运行情况、治理效果以及达到的标准；经验收合格发给“环境保护设施验收合格证”后，建设项目方可投入生产或

使用。

“三同时”制度管理程序如下。

(1) 建设项目环境保护工程的设计阶段 环境保护工程的设计是整个工程设计的重要组成部分，也是“三同时”管理的首要环节，是从技术上、投资上落实防止环境污染与生态破坏措施的具体体现。分为初步设计和施工图设计两个阶段。初步设计中必须要有环境保护篇(章)，具体落实环境影响报告书(表)和审批文件所提出的各项环境保护措施；施工图设计中，必须按已批准的初步设计文件及其环境保护篇(章)所确定的各种措施和要求进行。设计完成后，由环境保护部门按照《建设项目环境保护管理办法》规定进行审查，对于初步设计环境保护篇(章)的审查标准，应以《建设项目环境保护设计规定》所要求的内容与深度为依据。通过审查，环保部门签署审查意见提交初步设计审批部门。

(2) 建设项目环境保护工程的施工阶段 环境保护工程的施工是“三同时”管理的第二项工作内容，把好施工关是保证环保工程与主体工程同时投产的关键。环保部门在施工阶段主要做好施工监督与检查工作。

检查内容：建设单位是否按有关规定完成了初步设计环境保护篇(章)的报批手续；环境保护工程项目是否纳入施工计划；施工进度能否满足与主体工程同时竣工的要求；施工作业是否严格地按照设计和审查要求进行施工；检查环境保护投资使用情况，严禁挪作他用；检查环保工程施工质量。

监督检查方法：建立施工进度报告制度，要求建设单位定期报告施工情况；深入现场进行直接检查；开展“三同时”大检查，促进环保工程全面完成。

(3) 环境保护工程竣工验收阶段 建设项目环境保护工程的竣工验收是“三同时”管理的最后一项工作内容，它是环境保护投资转化为环境效益与经济效益的标志。

竣工验收分自检准备阶段、预验收阶段、正式验收阶段，即建设单位向主持验收机关提交《环境保护设施竣工验收报告》，经验收合格后，由验收单位签署或颁发《环境保护设施竣工验收合格证》，建设单位凭合格证向地方环保部门办理《排污许可证》。

(4) 建设项目投产后阶段 建设项目投产后，有关环境管理的部门应转入日常环境管理，巩固“三同时”管理的成果。

4.4.2. 建设项目环境影响评价制度

环境影响评价亦称环境质量预断评价，是指在一定地区内进行开发建设活动时，对该项目将会对周围地区环境可能造成的影响进行事先调查、预测与评价，并就消除或减轻这些不利后果而提出防治对策与措施，用文字记载下来，作为建设项目不可缺少的一份文件，这一系列活动就称作环境影响评价。

环境影响评价有如下特征：①在计划建设污染环境的项目时，就应对该项目可能对环境造成的影响作出评价；②建设项目环境影响评价的内容不仅仅是所涉及到的环境要素，同时要进行综合性评价；③评价不仅仅限于对周围环境的分析，而且必须包括所可能采取的防治对策与措施；④影响评价的内容必须以文字的形式记录下来。

中国环境影响评价制度的特点如下。

(1) 具有法律强制性 中国的环境影响评价制度是国家环境保护法明令规定的一项法律制度，具有不可违抗的强制性。

(2) 纳入到基本建设程序 《环保法》第十三条规定：“……建设项目的环境影响报告书，必须对建设项目产生的污染和对环境的影响作出评价，规定防治措施，经项目主管部门预审，并依照规定的程序报环境保护行政主管部门批准。环境影响报告书经批准后，计划部门方可批准建设项目设计任务书。”因此，中国的建设项目环境管理程序是通过法律规定纳入到基本建设程序，对项目实行统一管理。这项规定把经环保部门审批环境影响报告书这个程序作为建设项目决策与设计的约束条件，使基建程序与环境管理程序紧密结合在一起。《建设项目环境保护管理办法》还规定了对未经环境保护主管部门批准环境影响报告书(表)的建设项目，计划部门不办理设计任务书的审批手续，银行不予贷款，这样就更加具体地把环境影响评价制度结合到基本建设程序，使其成为建设程序中不可缺少的环节。

(3) 评价对象专一，重点突出 中国环境影响评价制度规定的评价对象，在现阶段只局限于建设项目，还没有扩展到对环境有重大影响的人为宏观活动方面。但对不同建设项目，又体现了评价要求有别的特点，即评价项目分两类：一类是指对环境有较大影响的大中型项目，必须编报环境影响报告书；另一类是指对环境影响较小的项目，只须填环境影响报告表。

中国建设项目环境影响评价管理程序分为以下五个步骤。

(1) 准备工作 建设项目一经立项，即项目建议书获得批准后，建设单位立即持立项批准文件去负责审批环境影响报告书的环保主管部门征求意见，然后向评价工作总体负责单位发出评价任务委托书。

(2) 编制评价工作大纲 评价工作大纲是环境影响报告书的总体设计和行动指南，是开展环境影响评价工作的战术方案。评价工作大纲应包括以下内容：①前言，主要介绍评价工作来源，承担评价任务的单位等；②编制依据；③工程概述；④拟选厂址的地理、社会环境概况；⑤评价区域划分；⑥专题设置和工作内容；⑦评价标准；⑧资料收集；⑨污染源调查；⑩环境影响预测、评

价或分析；⑪评价工作单位组成及分工；⑫评价进度；⑬评价费用概算；⑭附件。

(3) 审查评价工作大纲和核定评价费用概算 评价工作大纲的审查是环保部门对建设项目环境影响评价工作进行把关的重要步骤。环保部门收到送审件后，应尽快组织审查，并在规定期限内提出意见。环境影响评价大纲经审查批准后，方能签订正式评价工作合同，评价单位据此开展评价工作。对于评价费用概算的审查，应坚持按工作量取费的原则。

(4) 开展评价工作，编制环境影响报告书 评价工作是编制环境影响报告书的基础，而环境影响报告书又是整个评价活动的最终成果，做好评价工作是保证环境影响报告书质量的关键。

(5) 审批环境影响报告书 环境影响报告书的审批工作有两个步骤：一是由项目主管部门先组织预审，二是由负责审批的环境保护部门组织审批，审批环境影响报告书要严格按照以下审批权限：由国家环保局审批的环境影响报告书（表），根据《建设项目环境保护管理办法》和国家环保局颁发的《关于建设项目环境影响报告书审批权限问题的通知》的规定，跨越省、自治区、直辖市界区的建设项目、特殊的建设项目、特大型的建设项目由环保局负责审批；按上述规定以外的大中型基本建设项目和限额以上技术改造项目的环境影响报告书或环境影响报告表由项目所在地的省级环境保护部门审批，报国家环保局备案。

5. 环境保护组织

5.1. 中国环境保护机构

5.1.1. 国家环境保护局

中国建立环境保护机构始于70年代初。1971年国家基本建设委员会成立了防治环境污染的“三废”利用管理机构。1974年国务院批准成立了国务院环境保护领导小组。随后，全国各省、自治区、直辖市和大、中城市也相继在人民政府中设立了环境保护办公室，统一负责当地的环境保护工作。1982年，成立城乡建设环境保护部环境保护局，1984年改为国家环境保护局，成为相对独立的政府职能部门。国家环保局同时作为国务院环境保护委员会的办事机构，主要任务是负责全国环境保护的规划、协调、监督和指导工作。国家环保局成立标志着中国环境保护机构开始独立行使对环境保护工作的监督管理权。至1989年，国家环保局已成为职责明确、结构合理、机构精简、功能齐全、效率高、运转灵活的行政管理运行机构。

国家环境保护局机构设置及职能是根据国家环境保护局的主要任务和职责设置九个司级机构，一个直属处级机构。

(1) 政策法规司 组织调研和拟定综合性的环境保护政策、法规和环境保护长远发展战略；协调国务院各部门的环境保护工作；负责国务院环境保护委员会的日常工作。

(2) 计划司 承担国家计委专业计划方面转移的部分职能，组织编制环境保护中长期规划和年度计划；管理国家环境保护基本建设投资；管理全国环境统计和环境信息工作；管理局机关及直属单位的财务工作。

(3) 污染管理司 组织拟定有关（水、大气、固体废物、有毒化学品、海洋、噪声、电磁）的污染防治法规和技术经济政策；组织考核、评比环境保护重点城市的环境综合整治工作；负责环境紧急事故的调查，协调省际间的环境污染纠纷；指导污染防治示范工程建设和排污许可证的发放；指导七大水系水源保护机构的业务工作。

(4) 开发监督司 组织拟定有关建设项目环境管理等方面的法规和技术政策；负责有关建设项目环境影响报告书的审批和“三同时”把关工作；管理国家级环境监测网，指导全国环境监测工作；负责全国排污收费监理工作；负责环境保护仪器设备的技术监督。

(5) 自然保护司 组织拟定全国自然保护和乡镇企业污染防治法规和技术政策；组织编制全国自然保护区规划，提出国家级自然保护区的审批意见；监督珍稀濒危动、植物的保护和进出口；协同农业部指导农业生态环境保护工作；组织研究重大的生态环境保护战略。

(6) 科技标准司 组织拟定环境保护的技术、标准和规范；组织编制科技发展规划和计划；组织重大科技攻关项目的研究与开发；负责环境保护技术引进和人才引进工作，管理全国的环境标准工作；组织调查“公害病”，提出防治对策；管理直属的科研单位。

(7) 宣传教育司 拟定全国环境保护宣传提纲，指导并组织开展多种形式的环境保护宣传活动；负责组织有关环境保护的新闻报道和期刊管理工作；协同国家教委做好环境保护专业教育和业务教育。

(8) 办公室 负责会议组织、文电等行政后勤工作；归口管理机关内部的规章制度。

(9) 行政体制与人事司 负责局机关机构改革、人事制度改革和工资制度改革工作；实施公务员制度；负责局机关公务员和直属单位的人事和劳动工资的管理工作；研究专业人员的管理政策，建立健全专业技术职务聘任制度；指导全国环境保护系统劳动、工资工作，组织机关干部的培训工作；选派驻外机构人员。

(10) 外事办公室 归口管理环境保护对外合作与交流工作；审核国务院各部门和各地方的对外合作项目；负责与有关国际机构的联系，指导驻联合国环境规划署代表处的工作；管理局机关和直属单位的外事活动。

5.1.2. 国务院环境保护委员会

(1) 建立国务院环境保护委员会的必要性 环境问题涉及各行业、各部门、各地区、各领域的方方面面，日益显示出整体性、综合性、系统性和复杂性。随着经济和社会的发展、人口的增加、污染趋势和生态破坏趋势的加剧，环境保护任务日益加重，环境保护工作光靠环保部门一家是不行的，必须依靠全社会的共同努力。建立国务院环境保护委员会，以下简称环委会就是把各有关部门组织起来，明确各自在环保工作中的责任，理顺关系，调动其保护环境的积极性，建立起统一管理与大家动手、分工负责相结合的环境保护工作体制，形成一个有权威的领导机构。为强化环境管理提供机构保证。

(2) 环委会组成 国务院环境保护委员会是全国环境保护工作的领导机构，由国务院领导成员和有关部、委、局直属机构以及有关事业单位的领导成员组成。环委会办事机构是国家环保局，在法规司内专设环委会秘书处，负责日常工作。环委会机关报是《中国环境报》。

(3) 国务院环境保护委员会的职能 其主要职能如下：①制定全国环境保护工作要点，年底总结一年的工作情况，列出下一年的工作要点；②制订一系列符合国情的方针政策；③协调各成员单位的环境保护工作；④召开现场办公会议，研究解决区域性重大环境问题；⑤组织国务院环委会委员视察，促进地方的环境保护工作；⑥积极开展环境外交，加强国际间的交流与合作。

5.2. 国际环境保护组织

5.2.1. 联合国环境规划署

联合国环境规划署是联合国的一个业务性专门机构，简称UNEP。1973年1月成立，总部临时设在瑞士日内瓦，同年10月迁至肯尼亚首都内罗毕。

UNEP由理事会（即环境规划理事会），以执行主任为首的秘书处（环境规划秘书处），为各环境方案提供资金的环境基金会三大部分组成。

(1) 环境规划理事会 环境规划理事国由58个成员国组成。理事国由联合国大会按照地域分配的原则选出，任期三年，可连选连任。理事会是环境问题国际合作的政府间机构，每年举行会议一次，并通过联合国大会报告工作。

理事会的任务是：贯彻执行联合国大会和理事会关于环境问题的各项决议；促进各国政府间在环境保护方面的合作；为实行和协调联合国系统内各项环境计划提供政策指导；审查关于世界各国科学家对环境情报的搜集和交流；审查环境政策对各国特别是对发展中国家的影响；审议并批准由环境基金资助的各项环境保护计划项目。

(2) 环境规划秘书处 作为环境规划理事会的常设机构，负责处理联合国在环境方面的日常事务，并作为国际环境活动的中心，促进和协调联合国内外的环境保护工作。它的行政首长为执行主任，是联合国的副秘书长，由联合国秘书长提名并经联合国大会选举产生，任期四年，连选得连任。

(3) 环境基金会 环境基金是国际环境活动的主要经费，其来源为各国政府的捐款。基金用来支付联合国机构从事环境活动所需的全部或部分经费。联合国系统以外的非政府组织机构，也可以接受基金会的资助来完成某些项目，但基金会不包揽所有国际环境保护活动所需的一切费用。

(4) UNEP的主要任务 联合国环境规划署的主要工作内容是面对世界性的大气污染和海洋污染、面对沙漠化的扩大及热带雨林的减少，采取自然保护对策；致力于解决南极臭氧空洞和北极臭氧层稀薄、人口猛增与贫困、开发与保护等重要环境问题；推进全球环境监测系统的国际有害化学物质注册制度的建设；并关注和实施居住与健康、陆地生态系统保护、环境教育、环境培训等事业。

5.2.2. 国际环境保护组织

随着世界环境问题的日趋严重，国际环境合作也发展起来，在国际环境合作中，各种各样的国际性环境保护组织，起了极为重要的作用。早在1948年，国际自然和自然资源保护同盟(IUCN)就成立了。1959年1月，政府间海事协商组织（IMCO）成立，1982年5月更名为国际海事组织（IMO），这是第一个把环境保护列为主要任务之一的国际组织。70年代，各类国际环境保护机构越来越多。

国际环境保护组织，从形式上看，有全球性的也有区域性的，有政府间的也有非政府间的，有综合性的也有单项性的，有专门性的也有非专门性的。据不完全统计，到1985年，几乎所有的国际组织都参与了国际环境保护的合作，国际性和地区性的官方、半官方和民间的环境保护组织（不包括联合国机构）已超过200个。

5.2.3. 其它国家环境保护管理机构概况

在臭氧层破坏、温室效应、酸雨等问题超越国界，成为全球性环境问题时，各国政府和人民都越来越重视环境保护和生态平衡。各国在建立环境管理制度的同时，也建立了国家的环境管理机构。各国政府的环境管理机构大都趋于集中管理和综合管理。许多国家的法律都明确规定了中央政府和地方各级政府在环境保护方面的任务和职权。各国国家环境保护机构大体有以下几个类型。

(1) 设置专门机构 主要有以下几种形式：①在中央政府内设置专门的部级机构，作中央政府的大部（或

一级部），如加拿大、新加坡和澳大利亚等国都采取这种形式；②在中央政府内设置专门环境管理机构，但不是政府的主要部门，如英国设立环境事务部，其大臣属于二级大臣，不是内阁成员；③设立直属国家元首或政府首脑的独立机构，不进入政府序列，直接由政府首脑负责，如美国联邦政府设立联邦环境保护局，该局直接向总统负责，有的国家由政府首脑兼任该机构的领导，如日本由内阁总理大臣兼任环境厅的领导；④有的国家设立的专门机构，比政府的一般部门的规格要高，权力要大，如罗马尼亚设立的全国环境保护委员会。

（2）设立既管环境保护又管其他事务的混合性环境管理机构　这种机构实际上是在原来部的基础之上，再赋予其管理环境的职权。如瑞典的农业和环境部。

（3）不设专门性环境管理的政府部门　将环境管理职责分散到政府各个部门中，由各部门结合各自的职责负责相应的环境管理工作。

（4）设立协调性机构　这种作法是在把环境管理的职责分散到各部门的同时，在中央政府设一更高级别的机构进行协调和监督，或由某一部门担任监督工作。

在地方环境管理机构的设置方面，多数国家是在各级行政机构中设立相应的机构，如英国，在地方政府设有环境检查官，为防治河流污染在全国设立了15个水管理局和水域舒适委员会。

有不少国家除设置国家环境管理机构外，还在中央或地方设立咨询性质的机关，以协助政府或环境管理机构制定政策，提出立法建议，处理各种技术问题，沟通政府与民间的联系。如美国设立了环境质量委员会，作为总统的环境保护方面的咨询机构。

基本参考文献

1. 曲格平著，《中国的环境管理》，中国环境科学出版社，北京，1989年。
2. 世界环境与发展委员会著，国家环保局外事办公室译，《我们共同的未来》，世界知识出版社，北京，1989年。
3. 蔡守秋著，《中国环境政策概论》，武汉大学出版社，武汉，1988年。
4. R. W. 芬德利、D. A. 法贝尔著，程正康、陈立虎等译，《美国环境法简论》，中国环境科学出版社，北京，1986年。
5. 韩德培主编，《中国环境法的理论与实践》，中国环境科学出版社，北京，1990年。
6. 国家环保局开发监督司编著，《建设项目环境管理》，北京大学出版社，北京，1990年。
7. 曲格平著，《中国的环境与发展》，中国环境科学出版社，北京，1992年。
8. 金瑞林主编，《环境法学》，北京大学出版社，北京，1990年。
9. 肖降安、胡保林主编，《环境保护法新论》，中国环境科学出版社，北京，1990年。
10. 韩德培主编，《环境保护法教程》，法律出版社，北京，1986年。
11. 《中国环境年鉴》编辑委员会编，《中国环境年鉴》（1990～1993），中国环境科学出版社，北京，1990～1993年。
12. Ball, S., Bell, S., "Environment Law", Blackstone Press Limited, London, 1992。
13. 国家环境保护局政策法规司编，《环境保护法规汇编》，第一辑，中国环境科学出版社，北京，1990年。
14. 国务院环境保护委员会办公室编，《国务院环境保护委员会文献选编》，中国环境科学出版社，北京，1988年。
15. 国家科委蓝皮书，第8号，《中国技术政策·环境保护》，国家科学技术委员会，北京，1985年。
16. 中国大百科全书环境科学编辑委员会，《中国大百科全书·环境科学》，中国大百科全书出版社，北京、上海，1983年。

huanjing jiance he fenxi

环境监测和分析　Environmental Monitoring and Analysis

龙耀庭　中国科学院生态环境研究中心

1.　环境监测 …… 448
1.1.　概述 …… 448
1.1.1.　环境和环境要素 …… 448
1.1.2.　环境质量 …… 448
1.1.3.　环境监测 …… 448
1.2.　样品的采集、分离和富集 …… 450
1.3.　环境监测数据的处理 …… 450
1.3.1.　常用统计量 …… 450
1.3.2.　离群数据的统计检验 …… 450
1.3.3.　环境监测数据分布类型的检验方法 …… 451
1.3.4.　分析结果的表示 …… 451
1.3.5.　回归分析和聚类分析 …… 452
1.3.6.　监测数据的结论 …… 452
1.4.　环境监测中的质量保证 …… 452
1.5.　环境监测中常用的仪器分析方法 …… 452
1.5.1.　分光光度法 …… 452
1.5.2.　原子吸收光谱法 …… 453
1.5.3.　发射光谱法 …… 453
1.5.4.　气相色谱法 …… 453
1.5.5.　高效液相色谱法 …… 454
1.6.　现代监测技术 …… 455
1.6.1.　自动监测系统 …… 455
1.6.2.　遥感遥测技术 …… 456
1.6.3.　现场监测 …… 456
1.7.　环境质量评价 …… 456
1.7.1.　环境质量评价方法的分类 …… 456
1.7.2.　环境评价的程序 …… 456
1.7.3.　环境指数法 …… 456
1.7.4.　环境质量分级 …… 458
1.7.5.　大气监测评价方法 …… 458
1.7.6.　水环境质量评价方法 …… 458
1.8.　中国的环境监测机构及全球环境监测系统 …… 459
1.8.1.　中国的环境监测机构 …… 459
1.8.2.　全球环境监测系统 …… 460
2.　环境分析方法 …… 460
2.1.　概述 …… 460
2.2.　大气污染物的分析与测定 …… 460
2.2.1.　大气样品的采集与浓缩 …… 460
2.2.2.　大气污染物的测定方法 …… 462
2.3.　恶臭物质的分析与测定 …… 462
2.3.1.　恶臭物质的收集与浓缩 …… 462
2.3.2.　恶臭物质的分析方法及分析仪器 …… 462
2.3.3.　重要恶臭物质的分析 …… 462
2.4.　土壤及水质污染物的分析测定 …… 463
2.4.1.　水样的采集和保存 …… 463
2.4.2.　土壤样品的采集和制备 …… 465
2.4.3.　样品的前处理 …… 465
2.4.4.　样品分析与测定的项目及方法 …… 467
3.　污染的生物监测 …… 469
3.1.　概述 …… 469
3.2.　生物监测的方法 …… 469
3.2.1.　毒性试验 …… 469
3.2.2.　野外或现场监测 …… 470
3.3.　监测生物 …… 470
3.3.1.　微型生物群落 …… 470
3.3.2.　蚯蚓 …… 470
3.3.3.　贻贝和牡蛎 …… 470
3.3.4.　蝇类幼虫 …… 470
3.3.5.　蜂类 …… 470
3.3.6.　鱼类 …… 471
3.3.7.　鸟类和哺乳类 …… 471
3.3.8.　指示植物 …… 471
4.　环境监测与分析实例 …… 471
4.1.　采样 …… 471
4.2.　富集 …… 471
4.2.1.　吸附剂处理 …… 471
4.2.2.　吸附柱 …… 471
4.3.　脱附 …… 471
4.4.　浓缩 …… 471

4.5. 分析 …… 472
4.6. 结果 …… 472
基本参考文献 …… 473

60年代以来，随着世界各国经济的飞速发展，人口、能源、食物、环境污染和自然资源的保护等所谓世界性的五大社会问题日趋严重，尤其是由于大城市和工矿区的不断建立，各种有害物质的排放超过了环境的自净能力，从而造成了环境污染，产生了危及人类生存的公害问题。为了寻找环境质量变化的原因，人们着手调查研究污染物质的性质、来源、含量及其分布状态，并以基本的化学物质为单位进行定性、定量的分析，这就是环境分析。

然而，以不连续操作为特点的环境分析往往只能分析测定局部的、短时间的、单个的污染物质，而评价环境质量的好坏，仅有对单个污染物质的短时间的样品分析是不够的，还需要各种代表环境质量标志的数据，于是环境监测学作为一门学科随之应运而生。

环境监测与环境分析是两个既密切联系又相互区别的概念。环境分析是环境监测的基础，环境监测又比环境分析范围更广泛，更深刻。环境监测对描述环境质量的各种标志进行鉴定和测试。这些标志既要包括某一污染物质的含量，也要考虑多种污染物质之间的相互影响；既包括化学物质的污染，也包括各种物理和生物因素，如热能、噪声、振动、辐射和放射性以及细菌、病毒等；既包括来自工农业生产和生活的直接污染，也包括由于污染引起的间接环境影响，如大气中二氧化碳含量增加而影响全球气候变化。同时，这些标志的数据还必须有一定范围的长时间的监测。因此，也可以说环境分析是环境监测的一部分。环境监测是随着环境科学的发展在环境分析的基础上发展起来的。在环境监测中除化学、物理监测手段外，还有生物监测手段，它是利用各种生物对环境中污染物质的反应作为判断环境污染标准的方法。

下面分三部分具体讨论环境监测、环境分析和生物监测。

1. 环境监测

1.1. 概 述

1.1.1. 环境和环境要素

从字义上说，“环境”是泛指某一中心项（或叫主体）周围的空间及空间中的介质。对人类来说，中心项是人，我们研究的环境就是人类生存的环境，包括自然环境和社会环境两方面。自然环境是指地球的大气圈、水圈、岩石圈和生物圈。这些都是在人类出现以前就已存在的。社会环境则是人类发展的结果，包括工业、交通、文物古迹、文化娱乐等。

人类同环境的联系是非常密切的，以致有时很难清晰地分辨出它们之间的界限。土壤中长出的粮食转化成人体的组织，人体内细胞也时时刻刻生活在水的包围中。因此，从某种意义上说，人类与其环境并无明显的分界线，环境可以理解为人类赖以生存的所有要素及条件的总合。环境作用于人类，制约着人类的发展，同时人类的行动又影响着环境。

环境由许多要素组成，各要素之间相互联系，相互影响，相互制约。研究某一要素时必须与其它要素联系起来考虑。环境中的天然物质和污染物是在整个环境中迁移、转化、蓄积和消失的，例如，化石燃料（煤、石油）在燃烧过程中产生 SO_2、NO_2、NO 等气体，这些气体排入大气后，在大气扩散、迁移过程中转化为 H_2SO_4，HNO_3，以酸雨形式降至地面和地面水体，使水体 pH 值降低；酸雨渗入地下，变成潜水，酸性潜水通过渗滤作用流入水体，在渗滤过程中溶解了大量的铝离子，引起水和土壤污染，使动植物繁殖受到影响，并通过食物链影响到人类。

1.1.2. 环境质量

环境质量是指在一个具体的环境内，环境的总体或环境的某些要素对人群的生存和繁衍以及社会经济发展的适宜程度，是反映人类的具体要求而形成的一种概念。

环境科学所指的环境是围绕人群的空间以及其中可以直接或间接影响人类生活和发展的各种自然要素和社会要素的总体，所以环境质量的优劣是根据人类的某种要求而定的。比如根据人体健康对空气的要求，大气污染严重的地方，环境质量就坏；空气清新的地方，环境质量就好。对经济开发来说，水源条件适宜、土地肥沃、资源丰富、交通方便的区域，环境质量就好，反之就差。

全球的或一个地区的环境质量由许多环境要素的综合质量决定。对一个地区而言，要素质量包括该地区的大气环境质量、水环境质量、土壤环境质量、生物环境质量、文化环境质量等等，将这些环境要素质量值按一定方式经过归纳整理得到该地区的环境综合质量值，然后按照人们制订的标准，可以对该地区的环境质量作出综合评价。

1.1.3. 环境监测

环境监测这一概念最初是随着核工业的发展而产生

的。放射性物质对人及周围环境的威胁迫使人们对核设施进行监测，测量其强度，并可随时发出警报。

随着工业的发展，环境污染问题频频出现，监测的含义扩大了，由工业污染源监测逐步走向大环境监测，即监测对象不仅是污染因子，还延伸到环境行为，如生物、生态的监测。

判断环境质量的好坏，仅对单个污染物短时间的取样分析是不够的，必须取得代表环境质量的各种数据。这项任务要靠化学分析结合先进的物理或物理化学手段来完成。概括地说，环境监测就是用科学的方法监测和检测代表环境质量及发展变化趋势的各种数据及全过程。

1.1.3.1.　环境监测的作用与目的　环境监测是进行环境保护的基础，只有通过对环境监测数据的分析整理，从中掌握污染物的来源、分布、迁移和变化规律，才能对环境污染的趋势做出准确的预测，并在此基础上开展模拟研究，正确评价环境质量，确定环境污染的控制对象，为研究环境污染的控制对策、进行环境管理提供科学依据。

环境监测的目的：

(1) 判断环境质量是否符合国家制定的环境质量标准；

(2) 判断污染源造成的污染影响，评价环境污染物质在空间的分布模型，判断浓度最高和潜在问题最严重的区域所在，确定防治对策，并评价防治效果；

(3) 根据污染物浓度的分布、发展形势和速度、追踪污染物质的污染路线；

(4) 根据长期积累的监测资料，结合流行病学的调查，为保护人类健康和合理使用自然资源而制定、修订环境标准。

1.1.3.2.　环境监测的分类与原则　按监测性质的不同，环境监测可以分为以下3类。

(1) 研究监测　研究污染物自污染源排出后迁移变化的趋势和规律，以及对生物体的危害程度。

(2) 监视监测　通过环境监测网，进行长期的数据收集，判断是否符合环境标准；监测污染源，确定较广泛地区范围内的污染趋势。

(3) 特定目的监测　通过多种手段(如空中监测、遥感等)，对突发的污染事件进行监测，监视污染物危及地区的扩散趋势，及时发出警报。

根据监测对象的不同，环境监测又可以分为6类，见表1.1。

表1.1　环境监测按监测对象的分类

分类	功　能	监测项目
大气污染监测	测定大气中污染物及其含量	分子状污染物：SO_2，HCHO，CO，Hg，HF，HCN，氮氧化物，氧化剂，碳氢化合物 粒子状污染物：总悬浮微粒，灰尘自然沉淀量，尘粒化学组成(Cr，Pb，砷化物，苯并芘) 气象因素：风向，风速，气温，气压，雨量，湿度 太阳辐射
水质污染监测	监测天然水(包括江、河、湖、海、地下水)及各种工业排水的水质情况	物理测定：色度，浊度，电导率，温度，残渣，臭味 金属化合物：Cd，Cr，Cu，Pb，Zn，Hg，硬度 非金属无机物：砷，氰化物，氟化物，硫化物，氨氮，硝酸盐氮，亚硝酸盐氮，磷酸盐，pH值 非金属有机物：COD，BOD，油，挥发酚，农药，阴离子洗涤剂 细菌学检验：细菌总数，大肠杆菌数 底泥及水生生物
土壤污染监测	监测土壤中污染物情况	Cd，Cr，Hg，Pb，Zn，苯并芘，有机农药，无机毒药
生物污染监测	对生物从大气、水、土壤吸收营养过程中积累于体内的污染物的监测	与土壤及水质污染监测类似
噪声污染监测	对工业及交通噪声的监测	
放射性污染监测	对核武器、核能和放射性同位素应用后引起的环境中放射性物质的监测	

根据监测对象的不同，环境监测又可以分为6类，见表1.1。

在环境监测中，必须坚持下列监测原则。

(1) 选择最迫切需要解决的污染物作为监测对象　在确定监测对象时，首先要根据污染物的毒性、生物可分解性和积累性等方面进行科学评价，加以筛选；其次，对所确定的监测项目应该有可靠的监测手段，以获得有意义的准确结果。此外，根据监测数据应能做出正确的解释和判断，否则，若无标准可循，又不了解对人类健康的影响，将使监测陷入盲目性。

(2) 坚持优先监测的原则　对污染范围大，污染趋势上升，对人体健康影响显著的应优先考虑。而当污染物含量在阈值以下，其影响不会超过地区性，浓度又呈下降趋势时，可以不监测或间隔较长时间进行监测。

1.1.3.3.　环境监测的特点和要求

环境监测的特点：

(1) 监测项目种类繁多。环境监测的对象是纷繁复

杂的，除了基本的化学污染物外，还要考虑能量污染因素、污染物的价态变化以及多种污染物之间的综合效应。按美国环保局（EPA）规定，仅水中就有129种物质列为“优先污染物”。中国《环境保护部分标准资料汇编》中，有260多种物质被定为环境污染物质。环境污染往往是多种污染物联合作用的结果，各种污染物之间有的互不影响，独立作用；有的可以互相抵消，称为拮抗作用；还有些污染物具有相加甚至相乘作用，使联合作用的毒性超过各种污染物毒性的总和。上述这些现象都是环境监测中不可忽视的。

（2）待测物质变异性大。在不同的气象条件下，污染物的浓度是随时间、空间而变化的。此外，污染物在环境中也可能发生物理、化学作用及生物分解而引起待测物变异。因此，环境监测中选择合适的采样周期和具有代表性的采样地点，发展连续监视系统是十分重要的。

（3）待测物含量低。环境污染物，特别是自然本底值的含量极微，属于痕量（10^{-6}～10^{-9}）和超痕量（10^{-9}～10^{-12}）分析，给监测带来较大困难。

（4）待测物毒性大。许多污染物毒性极大，即使痕量存在，也会危及人的生命，因此进行环境监测时要十分注意安全防护。

环境监测的要求：

（1）准确可靠。监测数据必须准确可靠，否则不但浪费资金，而且直接影响环境评价的可靠性。

（2）快速灵敏。为及时反映环境污染状况，以便迅速采取相应措施，监测要求使用快速、灵敏的测定方法。

（3）选择性好。为了减少预处理要求，简化操作步骤，采用对被测组分显示特效作用的分析方法。

1.2. 样品的采集、分离和富集

科学的采样方法是获得正确、可靠的分析结果的先决条件。

关于样品采集、分离和富集的具体方法将在环境分析中介绍。

1.3. 环境监测数据的处理

一般采用数理统计的方法处理大量的环境监测数据。通常的程序是：首先处理获得的数据，然后检验剔除离群数据。监测数据的分布类型可以通过统计方法加以判断，之后可对分析结果进行科学的表达。对于各变量之间的关系的研究则采用回归分析和相关分析方法。

1.3.1. 常用统计量

（1）算术平均值（$\bar{x}$）

$$\bar{x}=\frac{x_1+x_2+\cdots+x_n}{n}=\frac{\sum x_i}{n}$$

式中 x_i 为测量值；n 为样本测量次数。

（2）加权平均值（$\bar{x}_w$）

$$\bar{x}_w=\frac{\omega_1x_1+\omega_2x_2+\cdots+\omega_nx_n}{\omega_1+\omega_2+\cdots+\omega_n}=\frac{\sum\omega_ix_i}{\sum\omega_i}$$

式中 ω_i 为第 i 个测量值 x_i 的对应权值。

（3）几何平均值（$\bar{x}_g$）

$$\bar{x}_g=\sqrt[n]{x_1+x_2+\cdots+x_n}$$

（4）标准偏差（S）

$$S=\sqrt{\frac{\sum(x_i-\bar{x})^2}{n-1}}$$

（5）变异系数（C_v）

$$C_v=\frac{S}{\bar{x}}\times100\%$$

（6）中位数（$\bar{x}_{mi}$）

测量值由小到大顺序排列后居中的数值。

（7）极差（R）

一组测量值中最大值与最小值之差。

1.3.2. 离群数据的统计检验

（1）$4d$ 法　将除可疑数据 $x_{可疑}$ 外的其它结果求出算术平均值 $\bar{x}_{n-1}$ 及平均偏差 $\bar{d}_{n-1}$，当 $\frac{|x_{可疑}-\bar{x}_{n-1}|}{\bar{d}_{n-1}}>4$ 时应弃去可疑值，否则应予以保留。

（2）Q 检验法　从小到大排列各数据 x_1，x_2，…，x_n，求出最大值与最小值之差 x_n-x_1 和可疑数据与相邻数据的差值的绝对值 $|x_{可疑}-x_{相邻}|$，然后计算 $Q=\frac{|x_{可疑}-x_{相邻}|}{x_n-x_1}$，最后根据测定次数 n 和要求的置信度（如90%）查表1.2，得出 $Q_{0.90}$。若 $Q\geqslant Q_{0.90}$，应弃去可疑值，否则应该保留。

表1.2　不同置信度下舍弃可疑数据的 Q 值表

测定次数 n	置信度		
	90%（$Q_{0.90}$）	96%（$Q_{0.96}$）	99%（$Q_{0.99}$）
3	0.94	0.98	0.99
4	0.76	0.85	0.93
5	0.64	0.73	0.82
6	0.56	0.64	0.74
7	0.51	0.59	0.68
8	0.47	0.54	0.63
9	0.44	0.51	0.60
10	0.41	0.48	0.57

注意，此法只适用于测定3～10次的情况。

(3) Dixon检验法　测定值由小到大排列，然后按表1.3中的公式计算r值，根据给定的显著水平α和测量次数n，查出表1.3中相应的$r(n,\alpha)$值。若$r>r(n,\alpha)$，应舍弃离群值，反之保留，并重复检验至无其它离群值为止。

表1.3　Dixon检验的统计量与临界值

统计量	n	显著性水平α	
		$\alpha=0.01$	$\alpha=0.05$
$r=\frac{x_n-x_{n-1}}{x_n-x_1}$ (检验x_n) $r=\frac{x_2-x_1}{x_n-x_1}$ (检验x_1)	3	0.988	0.941
	4	0.889	0.765
	5	0.780	0.642
	6	0.698	0.560
	7	0.637	0.507
$r=\frac{x_n-x_{n-1}}{x_n-x_2}$ (检验x_n) $r=\frac{x_2-x_1}{x_{n-1}-x_1}$ (检验x_1)	8	0.683	0.554
	9	0.635	0.512
	10	0.597	0.477
$r=\frac{x_n-x_{n-2}}{x_n-x_2}$ (检验x_n) $r=\frac{x_3-x_1}{x_{n-1}-x_1}$ (检验x_1)	11	0.679	0.576
	12	0.642	0.546
	13	0.615	0.521
$r=\frac{x_n-x_{n-2}}{x_n-x_3}$ (检验x_n) $r=\frac{x_3-x_1}{x_{n-2}-x_1}$ (检验x_1)	14	0.641	0.546
	15	0.616	0.525
	16	0.595	0.507
	17	0.577	0.490
	18	0.561	0.475
	19	0.547	0.462
	20	0.535	0.450
	21	0.524	0.440
	22	0.514	0.430
	23	0.505	0.421
	24	0.497	0.413
	25	0.489	0.406

1.3.3.　环境监测数据分布类型的检验方法

环境监测数据分布类型包括正态分布、对数正态分布、近似正态分布和偏态分布。通常用于检验数据分布类型的方法有W检验法、x^2检验法、Vietelins置信带检验法、偏度峰检验法、柯尔莫哥洛夫-斯米尔诺夫检验法等。下面介绍W检验法和x^2检验法。

(1) W检验法　此法通常用于样本含量$n\leqslant 50$的情况，检验数据是否符合正态分布或对数正态分布。其主要步骤如下：

①将数据由小到大顺序排列；

②求出$(n-1)S^2$值

$$(n-1)S^2=\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})^2=\sum_{i=1}^{n}x_i^2-(\sum_{i=1}^{n}x_i)^2/n$$

③查W检验表，找出相应于n的a_{in}值；

④计算b^2值

$$b^2=\sum_i a_{in}(x_n-i+1+x_i)^2$$

当n为偶数时$\sum_i$取$\sum_{i=1}^{n}$，当n为奇数时$\sum_i$取$\sum_{i=1}^{\frac{n}{2}-1}$；

⑤计算检验统计量W

$$W=b^2/(n-1)S^2$$

⑥给定显著水平α，由表查知正态性W检验的判断界值W_α。若$W\leqslant W_\alpha$，按显著性水平α舍弃正态性的假设；若$W>W_\alpha$，表示数据遵从正态分布。

倘若检验是否为对数分布，则在进行上述步骤之前先将有关数据变换成对数。

(2) x^2检验法　此法适用于样本含量$n>50$的情况。具体步骤如下：

①将原始数据分组做频数分布，并计算其$\bar{x}$与S值，然后将实际观察频率Y记在每两组之间；

②计算V_i

$$V_i=\frac{x_i-\bar{x}}{S}$$

式中x_i为该组的下限值；

③由正态分布$\phi(n)$值查知V_i的正态分布概率$F(V_i)$；

④将相邻的两个$F(n)$值相减，$F(V_i+1)-F(V_i)$为段内概率；

⑤将总频数乘以$[F(V_i+1)-F(V_i)]$，求得各组理论频率次数E_i；

⑥将$E<5$的行合并，并计算x^2

$$x^2=\sum_{i=1}^{n}\frac{(Y-E_i)^2}{E_i}$$

式中n为数据组数目。

根据显著水平α，由x^2查出x_α^2。若$x^2\leqslant x_\alpha^2$，则为正态分布，反之则不是正态分布。

1.3.4.　分析结果的表示

当测定值x遵从正态分布时，通过统计学可以推导出有限次数平均值$\bar{x}$与总体平均值μ（真值）有如下关

系：

$$\mu=\bar{x}\pm\frac{S}{\sqrt{n}}t_{\alpha,f}$$

式中 $\bar{x}=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}x_i$，是 μ 的估计值；$S^2=\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})^2/(n-1)$，是总体方差 σ^2 的估计值；$t_{\alpha,f}$ 为一定置信度 $(1-\alpha)\times100\%$ 与自由度 $f=n-1$ 下的置信系数。

上式具有明确的概率意义，它表明真值 μ 落在置信区间 $(\bar{x}-\frac{S}{\sqrt{n}}t_{\alpha,f},\bar{x}+\frac{S}{\sqrt{n}}t_{\alpha,f})$ 的置信概率为 $P=(1-\alpha)$，$\frac{S}{\sqrt{n}}t_{\alpha,f}$ 为误差限，亦称估计精度。上式既指明了测定的精确程度和测定次数，又指明了测定结果的可靠程度，因此是报告测定结果的良好方式。

例如：分析某试样中的钠含量，10次测定的平均值 $\bar{x}=3.50$，标准差 $S=0.03$，则该试样中的钠真实含量可表示为

$$\mu=\bar{x}\pm\frac{S}{\sqrt{n}}t_{0.05,9}=3.50\pm0.02$$

若置信度为95%，则说明有95%的把握认为试样中钠含量在3.48到3.52之间。

1.3.5. 回归分析和聚类分析

在环境监测的数据分析过程中，常遇到处理两个变量之间的关系问题。研究变量和变量之间关系的统计方法有回归分析法和聚类分析法。

(1) 回归分析法 回归分析法是寻找随机变量之间所存在的某种统计关系或数学模型，并给出这种关系的可靠程度的分析方法。回归分析方法甚多，有线性回归和非线性回归等，其共同基础为最小的乘法原理。有关回归分析的详细理论和方法可从关于统计学的书中查到。

(2) 聚类分析法 这是一种对分析对象之间相似程度的分类分析。由于方法很多，分类的结果往往因方法的不同而有差异。通常使用 a. 间隔尺度；b. 有序尺度和名义尺度来确定样品间的相似程度。在环境监测工作中以间隔尺度的使用居多。聚类分析的方法是很多的，常用的有：a. 系统聚类法；b. 逐步聚类法；c. 模糊聚类法。

1.3.6. 监测数据的结论

通过对大量环境监测数据的整理、分析，我们可以得出两方面的理论：一是目前的环境状况；二是环境质量的变化规律。前者可以通过与环境质量标准的对照来得出，后者则常用到 Daniel 趋势检验等方法。

Daniel 趋势检验常常用来衡量环境污染变化的趋势。其程序如下：

①将数据从小到大顺序排列；

②计算秩相关系数 r_s

$$r_s=1-[6\sum_{i=1}^{N}d_i^2]/(N^3-N)$$

式中 $d_i=X_i-Y_i$，时间从期间1到期间 N；

③将 r_s 的绝对值与 Spearman 秩相关系数统计表中的临界值 W_p 加以比较。若 $|r_s|>W_p$，表明变化趋势显著，且当 $r_s<0$ 时，还可判断变化趋势为下降。

1.4. 环境监测中的质量保证

环境监测一般是由多个实验室参加共同加以完成的。在这规模庞大、拥有大量数据的情况下，就要求数据准确一致，不同时间、不同地点获得的数据应该具有可比性，只有这样，才能准确说明环境质量，正确预测发展趋势，为控制和治理污染源提供可靠依据。环境监测数据的准确性直接关系到环境治理的经济问题。当然，环境监测质量并不单纯是监测数据的质量，还包括如何运用这些数据去正确表征和判断环境质量状况、预测环境质量的变化趋势。

1.5. 环境监测中常用的仪器分析方法

要解决当今的环境污染问题，首先要知道污染物的种类、存在形态、浓度及其变化情况。因此，对环境污染物进行监测分析是极其重要的。环境监测学发展到今天，已经越来越依赖于灵敏快速和便于自动化操作的仪器分析方法来获得可靠的监测数据。仪器分析方法种类很多，发展很快。下面介绍几种应用较广的仪器分析方法。

1.5.1. 分光光度法

分光光度法亦称比色法，是目前环境监测中应用极广的一种分析方法。基本原理：把特殊的显色剂加到试样中，显色剂与被分析物的离子进行显色反应，该反应产生的颜色深浅与被分析物的离子浓度成正比（比尔定律）。因此，可以用分光光度计测定颜色的深浅，并推算出被测离子的浓度，如图1.1所示。

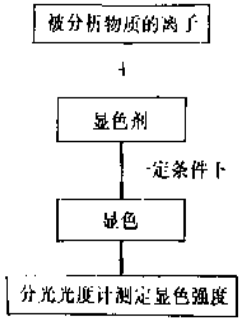


图 1.1 分光光度法原理

为了使分光光度法更精确，首先要选择与被分析物的离子能发生显色反应的显色剂，其颜色强度必须与被分析物的浓度成正比；进行发色操作时，要特别注意按正确的操作步骤操作，这是实验成败的关键。

如果用分光光度计测出试样溶液的吸光度，借助于预先做好的标准曲线，就可以查出该试样溶液中被分析离子的浓度。

分光光度法是当今环境监测中广泛应用的分析方法之一。熟练掌握这种分析方法，对全面了解环境监测是极为重要的。

1.5.2. 原子吸收光谱法

原子吸收光谱法又称原子吸收分光光度法。它是依据物质的原子蒸气对光源发出的特定谱线的吸收作用来进行物质定量分析的方法。这种方法具有灵敏度和准确度高、选择性好、操作简便快速的特点，已广泛应用于环境监测部门。

原子吸收光谱法的基本原理如下：不同元素的原子结构不同，因而它们的原子从基态激发到第一激发态，或由第一激发态跃回基态时吸收或放出的能量也各不相同，也就是说，各元素的共振线不同，具有特征性。我们把这种共振线叫做元素的特征谱线。原子吸收光谱法就是利用处于基态的待测原子的蒸气对光源辐射出的特征谱线的吸收进行分析的。基态原子吸收光能后从基态跃迁到第一激发态，随后又回到基态，主要以热能的形式释放多余能量，而不是辐射出与吸收时相同频率的特征谱线，所以，当光源辐射光通过基态原子蒸气后，光强减弱，根据其减弱的程度，便可以测定待测物质的含量。

实际测定时，是将待测元素制成溶液，通过喷雾器成为细雾，与可燃性气体混合进入火焰中。在高温下待测元素离解为原子蒸气。以该元素制成的空心阴极灯发出的该元素的特征谱线通过火焰时，被原子蒸气吸收，吸收程度由检测装置测得。在一定条件下，原子蒸气对光源发出的特征谱线的吸收是符合比尔定律的，因此从工作曲线可以求出待测元素的含量。

原子吸收分光光度计由光源、原子化器、单色器和检测系统4部分组成，如图1.2所示。

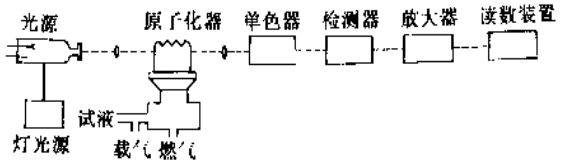


图1.2　原子吸收分光光度计

1.5.3. 发射光谱法

发射光谱法的特点是灵敏度高，可以进行各种元素分析。如摄影光谱，一次分析即可同时定量检测数十种元素。这个特点是其它分析仪器所不及的，发射光谱法因此在环境监测中得到了广泛应用。

采用适当的方法（弧光或火花放电等）赋予试样一定的能量，使其蒸发气化并激发发光，把产生的光用棱镜或反射光栅摄谱仪分光，即得到按波长顺序排列的原子光谱。发射光谱法是根据所测定的原子谱线的波长和强度来确定原子的种类（定性分析）及其含量（定量分析）的方法。

发射光谱分析装置包括3部分：使试样蒸发和发光的光源，使产生的不同波长光进行分光的摄谱仪及测定、记录光谱图的测光装置。

光谱谱线的波长是元素固有的，不随元素存在的状态而变化。定性分析就是根据元素的特征光谱谱线来决定该元素是否存在，即用适当的方法使试样放电发光，得到光谱谱线后再与标准波长谱线比较，从谱线存在的位置来鉴定试样中所含的元素。

由于待测元素的浓度（c）与它的光谱谱线强度遵循以下经验公式：$I=kc^a$，所以可以利用发射光谱进行定量分析。定量分析的操作程序如图1.3所示。

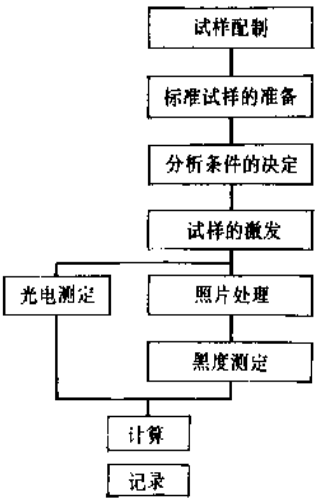


图1.3　发射光谱法定量分析流程

1.5.4. 气相色谱法

气相色谱法的一般流程如图1.4所示。载气（如H_2，N_2等）由高压气瓶供给，经减压阀减压，再经精密调节阀控制压力和流速，经干燥管除去载气中的水和杂质后进入色谱柱。样品由进样器进入后，在汽化室汽化，并在载气携带下进入色谱柱。试样中各组分在色谱柱中分离，依次流出色谱柱进入检测器，并由记录仪记录出色谱图来。色谱峰出现的时间与组分的性质有关，可用来定性；峰的面积或高度与组分在试样中的含量有关，可用来定量。

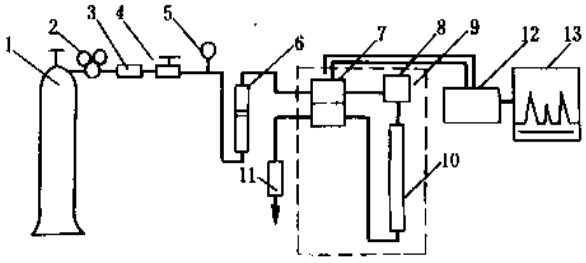


图 1.4 气相色谱仪单气路流程示意图

1—高压气瓶（载气源）；2—减压阀；3—净化器；4—稳压阀；5—压力表；6—转子流量计；7—检测器；8—汽化室；9—色谱恒温室；10—色谱柱；11—皂膜流速计；12—检测器桥路；13—记录仪

气相色谱的分离原理可以概括为：利用不同物质在固定相和流动相间具有不同分配系数的性质。当两相作相对运动时，试样中各组分在两相间反复进行分配，使原来分配系数只有很小差别的组分彼此分开。

气相色谱的定性分析主要依据每种物质都有确定的保留时间，不受混合物中其它组分影响的性质。当试样中干扰物质较多，上述方法不能确定样品组成时，还可以将色谱分离后的组分收集起来，再用其它仪器鉴别。目前常用的有色谱-红外光谱、色谱-紫外光谱、色谱-质谱以及色谱-核磁共振等联合技术。

气相色谱的定量分析主要依据在一定条件下被测组分的量与峰面积或峰高成正比的性质。定量分析常用的方法有3种：①归一化法；②内标法；③外标法。

1.5.5. 高效液相色谱法

高效液相色谱（HPLC）是在液体柱色谱基础上引入气相色谱理论，采用高压泵、高效固定相和高灵敏度检测器，实现了分析快速、分离效率高和操作自动化。它可用作液固吸附、液液分配、离子交换和空间排阻色谱分析，应用十分广泛，能用于分析沸点高、热稳定性差、分子量大于400的有机物质。

图1.5是一个典型的高效液相色谱流程图。

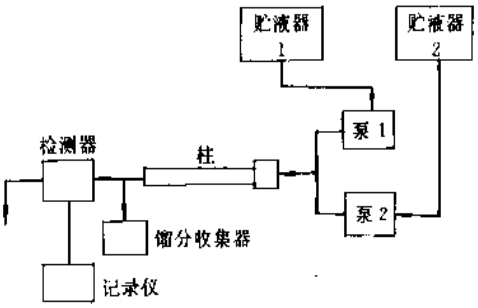


图 1.5 高效液相色谱流程图

高效液相色谱根据分离机理的不同可以分为4种类型：液-液分配色谱、液-固吸附色谱、离子交换色谱和空间排阻色谱。液相色谱分离类型选择参考表见图1.6。

环境监测中常用的仪器分析方法并不限于上面介绍的这些，还有离子色谱法、荧光光度法、极谱分析法等等也是广泛使用的。

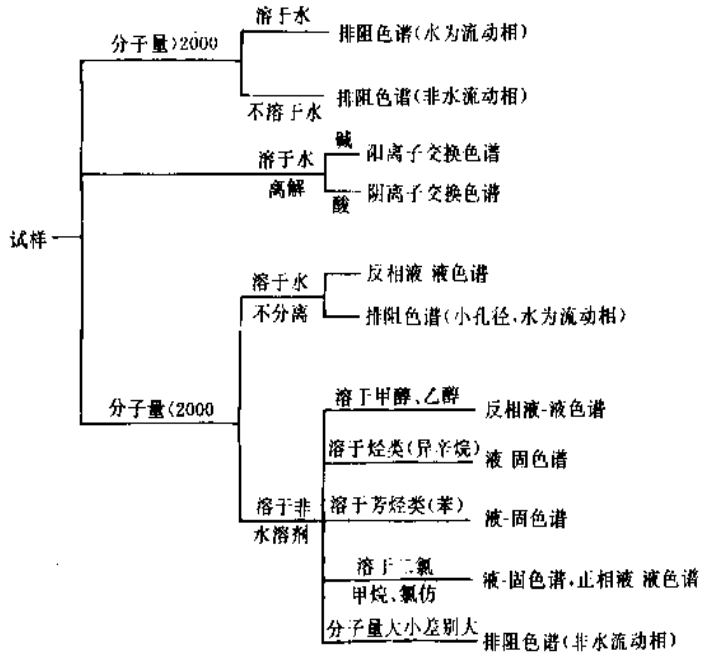


图 1.6 液相色谱分离类型选择参考表

1.6. 现代监测技术

环境中污染物的分布是受多种因素影响的，并且常常处在不断变化中。依靠传统的定点定时人工采样，再带回实验室进行分析测定的监测方法，由于受人力及时间限制，已不能准确反映环境质量连续的动态变化情况，也不能及时发现偶然事件引起的环境质量的突然变化。因此现代监测技术正在向连续化、自动化和计算机控制的方向发展，并充分利用遥感遥测等现代技术，以便为环境污染的治理和环境评价提供更可靠的数据。国外自60年代末相继建立了常年连续运转的大气自动监测站和水质自动监测系统。我国也相继在一些大城市（如北京、上海、西安）和水系（如黄浦江）建立了自动监测系统，在某些地区和海域的监测工作中使用了遥测技术。下面简要介绍一些现代监测技术的基本知识。

1.6.1. 自动监测系统

1.6.1.1. 自动监测系统的组成及设置　自动监测系统能对环境各要素（主要为大气和水环境）的质量进行连续的和自动的监测。一般自动监测系统的组成如图1.7所示。

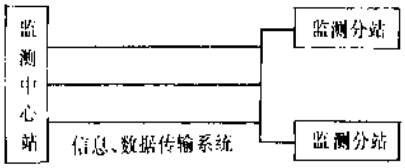


图1.7　自动监测系统的组成

在自动监测系统中，监测分站按预定的程序和监测项目对水体、大气进行监测，并对监测结果进行初步处理、储存，同时向中心站传送数据，接受中心站指令。监测中心站是整个系统中监测数据的处理中心和数据库，主要控制各分站的运转，接收各分站监测数据并加以处理，向有关部门提供有关信息。

监测分站的设置形式有两种，一种为固定式的，一种为流动式的。流动式监测站除了可以弥补固定式监测分站只能监测有限固定地点环境情况的不足处，还可以在固定站发生故障时作为替补站使用，或随时作为临时监测站，大大提高了自动监测系统的灵活性和适应性。

流动式监测分站一般设置在汽车或轮船上，称为流动监测车、监测船。

自动监测系统监测分站的数目和地址的选定取决于监测目的、监测范围和监测地区内地形、气象条件和污染物分布情况。一般要求设在交通方便、水电便利的地方，在监测范围内的对照区、污染区和自净区均应设立分站，此外，在环境质量突变区如污染物排放口，在不同功能区如工业区、商业区、居民区等，也应设立分站。

1.6.1.2. 自动监测站的取样装置和自动监测仪器

(1) 水质自动监测系统　水质自动监测分站内的采样装置由过滤器、泵、送水管道和高位贮水槽组成。一般装有两套，以便轮换使用。常用的采水泵有两种：一种是潜水泵，可以安置在水中不同的深度；另一种是浮动泵，可以随水位涨落保持一定深度。泵将水样抽到高位贮槽，贮槽使水样保持恒定的压力，并不流到连续自动监测仪器。

水质自动监测系统主要测定一些综合性的污染指标，如pH值、电导率、氧化还原电位、溶解氧、化学需氧量、生化需氧量、紫外吸收、浊度等。有条件的监测站还可以根据需要增加一些单项污染指标的监测，如铵离子、氯离子、氨氮、重金属等。此外，还应包括一些必需的水文气象检测项目，如水位、流速、风向、风速、温度、太阳辐射等。

(2) 水质污染自动监测仪器　水质污染自动监测仪器，从测定原理上分有浸渍式、流通式和间歇取样式。从仪器结构上又大体可以分为仪器化的湿化学分析装置和用各种传感元件的装置，间歇取样式属于前者，浸渍式和流通式属于后者。生化需氧量、化学需氧量、总有机碳、总需氧量和用比色仪器进行分析的项目采用间歇取样式；温度、pH值、电导率、溶解氧和各种离子选择性电极法等测定采用浸渍式；浊度、紫外吸收的测定采用流通式。

同大气污染自动监测仪器相比，水质连续自动监测系统中传感器的污染问题和取样装置的堵塞问题较严重，因此长期运行的故障率高，可靠性差，有待于进一步完善。

(3) 大气污染自动监测系统及检测仪器　大气污染自动监测系统的采样装置就是一个探头，比较简单。该探头在适当的监测位置可以直接抽取气样。

大气污染自动监测系统的检测仪器分为两类：一类是测定气象参数的仪器，如气温、气压、风向、风速、湿度、日照等的测定仪器；另一类是测定大气污染物浓度的仪器。检测项目决定于监测系统装置的目的和当地空气质量标准，通常有二氧化硫、氮氧化物、一氧化碳、总烃及飘尘等。目前，大气污染自动监测系统可用的仪器种类繁多，功能各异，可以根据实际需要选用。例如：二氧化硫用库仑滴定仪测定，氮氧化物用化学发光法测定仪测定，一氧化碳用红外吸收测定仪测定，总烃用气相色谱仪测定，飘尘用压电晶体测尘仪或β-射线测尘仪测定。

1.6.1.3. 数据通信及数据处理系统　自动监测系统中各监测分站测出的数据以联机方式或脱机方式通过有线电或无线电遥传到监测中心站。所谓联机方式就是分站监测得出的数据直接传送至中心站计算机系统，而脱机方式则是分站将监测数据用磁盘或其它方法先记录储存起来，定期送至中心站处理。

各监测分站自动监测仪器输出的信号形式不一，应将这些信号先经模数转换（A/D）器，转变为计算机能接受的数字量（脉冲信号）才能进行遥传。传送线路一般近距离用有线电（电话），远距离用无线电。

数据处理一般由监测中心站的计算机系统完成，其软件系统应有以下功能。

①校正功能：定时向各分站发出仪器零点等校正指令，检验传送数据的可靠性；

②运算功能：求出各种平均值、最大值；

③记录功能：汇集和储存数据；

④报警功能：污染物超标时发出警报；

⑤检误功能：校正部件故障；

⑥预报功能：根据对所得数据的分析发出预报。

1.6.2. 遥感遥测技术

自动监测系统能连续自动地对环境污染情况进行监测，能获得环境质量变化较多的数据。但是由于经济原因，监测分站的设置不可能太多，所以这些信息并不能完全反映全局情况。随着现代遥感遥测技术的发展，这一问题得到了较好的解决。

自动遥测遥感技术是将各类遥感探测仪器安装在气球、飞机、卫星等运载工具上或地面上，探测仪用计算机控制，按预定的方式工作，从高空或空间对大气、陆地、海洋进行大面积探测，从而从整体上了解环境中污染物的种类、分布和运动情况。所以遥感遥测技术能得到三维空间的监测数据。

遥感遥测技术从工作原理上分为感应遥测和激发遥测两类。

1.6.2.1. 感应遥测 感应遥测是通过接收监测目标反射出来的阳光或其它能量进行测量，如大气污染物中的气体分子对不同波长的光具有特征吸收。所以，用光电接收装置测定阳光连续光谱透过气体后的吸收光谱的强度，就可以确定大气中该气体污染物的浓度。属于这一类的探测仪器有红外扫描仪、红外照相仪、多谱扫描仪、微波辐射计等。

1.6.2.2. 激发遥测 激发遥测是将激光光束或电磁波束射入大气或水体中，由于反射光（或反射波）随大气和水的化学组成的不同而变化，通过对反射光（或反射波）的分析，可测量出污染物的分布情况。属于这一类的有激光遥测和雷达遥测。

自动遥测技术是很有发展前途的监测技术，目前已成功地应用于海洋污染的监测和大气污染物的监测，有的还能把遥测结果制成卫星图片，具有很大的实用性。

1.6.3. 现场监测

作为连续自动监测技术的一种补充，也作为一种更迅速简便取得第一手环境污染信息的手段，现场监测一向受到各国的重视。现场监测的方法有3类：①大气污染监测车，适用于城市大气常规污染监测；②水质监测船，适用于江、河、湖、海的水质普查；③污染监测箱或检毒包，适用于异常污染或致毒情况的调查及处理。前两者实际上是一种小型的分析监测实验室，装备有常规的小型实验设备，如马福炉、分光光度计、色谱仪、一般的电化学仪器，可以满足一般的监测要求。

中国已研制成大气污染监测车，并已在一些大城市使用；长江水质监测船也对长江干流的水质进行了巡回普查。监测车的采样方法主要有液体吸收法和固体吸附法。

需要特别说明的是，无论自动遥测技术还是自动监测系统，都还有许多不足之处，还不能完全代替实验室分析技术。在今后的环境监测工作中，现场遥测技术、自动监测技术与实验室现代分析技术相结合，仍是监测技术发展的基本趋势。

1.7. 环境质量评价

环境评价是对环境质量优劣的定量描述和评定，是认识和研究环境的一种科学方法。在环境调查和监测数据的基础上，通过环境评价来准确反映环境质量和污染状况，指出将来的发展趋势，找出当前的主要环境问题，从而采取措施，制订环境规划。

1.7.1. 环境质量评价方法的分类

环境评价的方法可以分为4类：①环境质量指数法；②概率统计法；③模糊数学法；④生物指标法。这4类方法虽然互相区别，但并无明显的界限，只是从方法学阐述上的便利来划分的。表1.4反映了4类方法的区别与联系。

1.7.2. 环境评价的程序

对环境质量评价有两类理解。狭义的理解是根据环境调查和监测资料，应用一定的评价方法对一个地区的环境质量状况做出定量的描述和评定。广义的理解则是在完成环境质量现状评价基础上进行区域环境污染综合防治研究。前一类评价的流程见图1.8，后一类评价的流程见图1.9。

1.7.3. 环境指数法

1965年以来，用综合性的质量指数来评价一个地区的综合环境质量的环境指数法已成为评价环境质量现状的主要方法。环境监测、调查取得的大量包括物理、化学和生物方面变量的数据，很难直观地反映环境质量现状。而将大量监测数据整理、归纳成8个环境指数，再用环境指数来表征环境质量状况，就容易被人们理解和应用了。将大量监测数据转化为少数有规律的指数是一

表 1.4　环境质量评价的方法

编号	评价方法分类	细　目	逻辑概念	评价因子特点	备　注
1	环境(质量)指数法	①一般指数法 ②分级指数法	在一定时空条件下环境质量是确定性的，可推理的	①理化指标 ②通过民意测验或专家咨询取得的评分值	这3类方法可以互相渗透，综合运用
2	概率统计法		在一定时空条件下环境质量是随机变化的	同上	
3	模糊数学法	①模糊定权法 ②模糊定级法 ③区域环境单元模糊聚类法	环境质量等级的界限是模糊的；环境质量变化的界线也是模糊的	同上	
4	生物指标法	①指示生物法 ②生物指数法 ③其它	生物与其生存的环境是统一整体；生物对其生活环境质量变化很敏感	①生物的生理反应指标 ②环境中生物的种、群变化	①生物指标也可用概率统计和模糊数学方法进行分级和聚类 ②生物指数也是一种环境指数

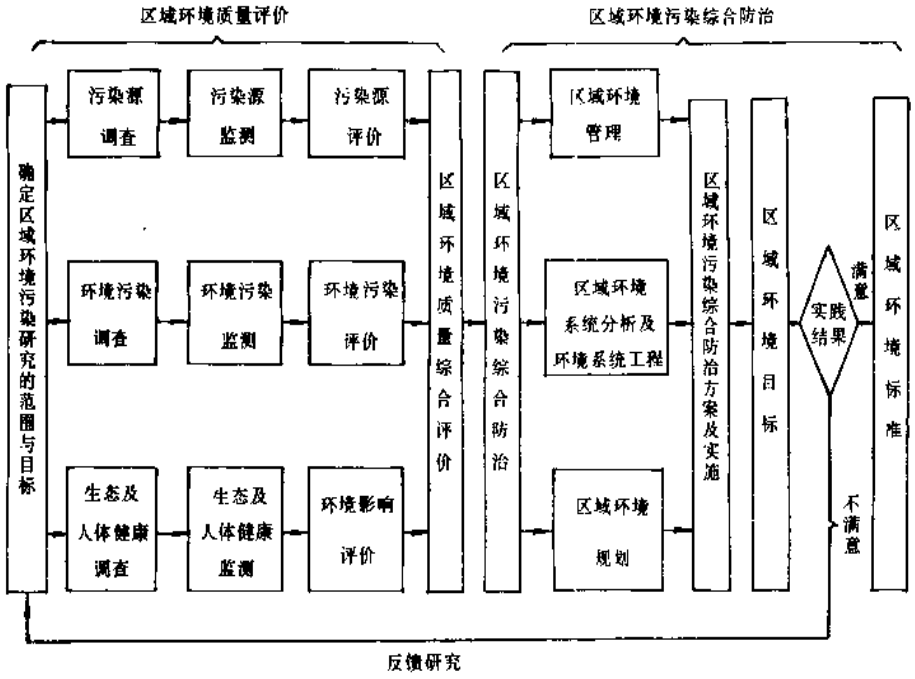


图 1.8　区域环境质量评价流程图(狭义)

个信息流动的过程，也是信息加工、提炼的过程。环境指数有多个层次。第一个层次是将监测数据变为指数单元；第二个层次是将指数单元综合为分指数；再上一个层次是将分指数综合为总指数。

环境指数的一般结构形式如下。

(1) 指数单元的形式　有两种：

①$x_i=c_i$　；　②$x_i=\frac{c_i}{s_i}$

式中 c_i 为某一质量参数的监测统计浓度，s_i 为某一质量参数的评价标准。

(2) 分指数的函数形式　也有两种：

①$I_i=f_i(x)$，可以表示水、气等某一质量参数的分指数。

②$I_i=f_i(x_1,x_2,\cdots,x_j,\cdots,x_m)$，可以表示某环境要素的质量指数。

(3) 分指数的综合的常见函数形式

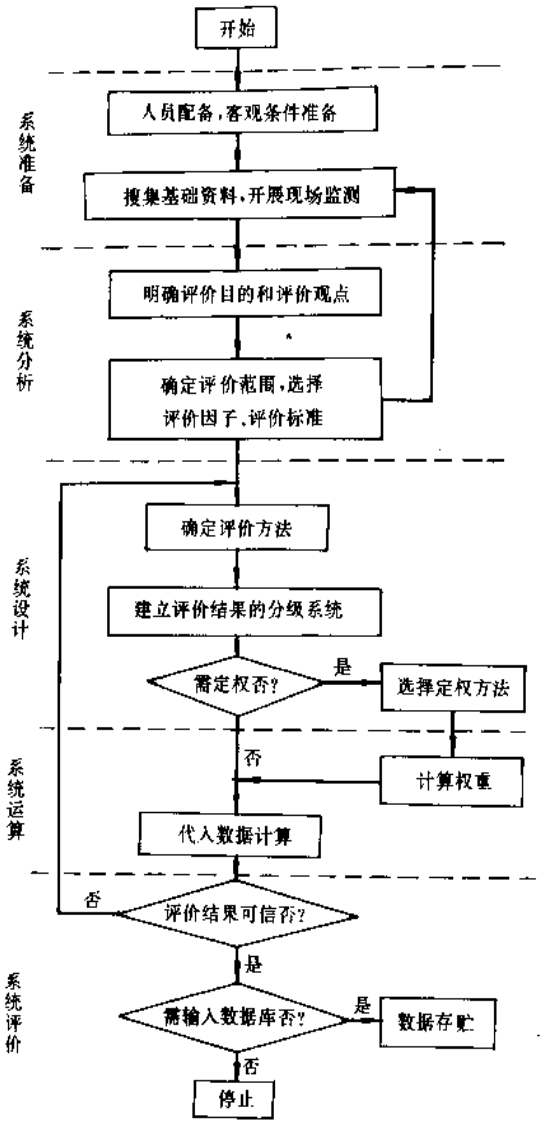


图 1.9 区域环境质量评价流程图（广义）

①代数叠加型

$$I=\sum_{i=1}^{m} I_i$$

②加权平均型

a. $I=\frac{1}{m\sum_{i=1}^{m}\omega_i}\sum_{i=1}^{m}\omega_i I_i$ （一次函数）

式中 m 为评价的分指数个数，ω_i 为分指数的权值。

b. $I=\left(a\cdot\frac{1}{m}\cdot\sum_{i=1}^{m}\omega_i I_i^{q_i}\right)^{\frac{1}{p}}$ （幂函数）

式中 a,p,q_i 为常数。

一项环境指数应该是一个可以统计、可以比较的数值。多种形式的指数同时并存不利于统计和比较。我国环保局正在拟定全国通用的大气质量指数、水质指数和其它指数。

1.7.4. 环境质量分级

为了评价环境质量的现状，需将指数值与环境质量状况联系起来，建立分级系统。分级系统是通过汇总分析监测数据及相关资料，找出环境质量指数与实际环境污染的定量关系而建立起来的。划分环境质量等级通常参照的分级基准见表 1.5。

表 1.5 环境质量分级基准

项 目	标 准
清洁	适于人类生活和生物生长
未污染	各环境要素污染物均不超标。人类生活、生物生长正常
轻污染	至少有一个环境要素的污染物超标。除敏感性生物外，一般生物生长正常或只受轻微影响。广大人群健康，一般不发生急、慢性中毒
中污染	有 2～3 个环境要素质量指数>1，个别要素指数>20。生物生长一般均受明显影响，敏感生物受害严重。人群健康受害明显
重污染	3～4 个环境要素质量指数>1，个别要素指数>30。人群健康受害严重。敏感生物不能生长

1.7.5. 大气监测评价方法

这里介绍一种由中国环境学会环境质量评价专业委员会建议的一种评分方法。根据《中华人民共和国大气质量暂行标准》（征求意见稿）和 12 个城市大气污染实际情况，将大气质量划分为 5 级，其中第一、二、三级相当于保护大多数人的健康和城市一般植物所需达到的水平，第四、五级相当于污染和重污染水平。在我国大气质量暂行标准中尚未规定的项目，在本评价方法中制定暂用的评价标准。大气质量分级和评分方法见表 1.6。

本评价方法中，降尘、颗粒物、二氧化硫为必须评价的参数，再从一氧化碳、氮氧化物、总氧化剂中任选污染最重的 1 项，组成 4 个参数。

分级评分的计算方法采用百分制。评分越高，大气质量越好。计算时将各参数评分 A_i 求和，即为大气质量的分数（M）。

计算出 M 值后，根据表 1.7 中的数值得出相应的结论，描述大气质量。

1.7.6. 水环境质量评价方法

这里介绍国家环保局标准处推荐的一种水质评价方法。其评价标准以 GB 3838-83《地面水环境质量标准》

表 1.6　大气质量分级和评分表

项　目	分级									
	第一级(理想级)		第二级(良好级)		第三级(安全级)		第四级(污染级)		第五级(重污染级)	
	范　围	评　分	范　围	评　分	范　围	评　分	范　围	评　分	范　围	评　分
降尘①	≤8	25	≤12	20	≤20	15	≤40	10	>40	5
飘尘②	≤0.10	25	≤0.15	20	≤0.25	15	≤0.50	10	>0.50	5
二氧化硫	≤0.05	25	≤0.15	20	≤0.25	15	≤0.50	10	>0.50	5
氮氧化物	≤0.02	25	≤0.05	20	≤0.10	15	≤0.20	10	>0.20	5
一氧化碳	≤2	25	≤4	20	≤6	15	≤12	10	>12	5
总氧化剂(一次最大)	≤0.05	25	≤0.1	20	≤0.20	15	≤0.40	10	>0.40	5

① 降尘的标准值是本评价方法专用的标准，不同于表中其它各项标准。

② 飘尘标准值应用于颗粒物时，按标准说明中规定将颗粒物监测值折半。

表 1.7　分级标准

大气质量分数 M	100～95	94～75	74～55	54～35	34～17
大气质量等　级	第一级(理想级)	第二级(良好级)	第三级(安全级)	第四级(污染级)	第五级(重污染级)

以及《污染水质分级》为参考依据。评价代表值在评价时采用一次值或多次平均值，而且必须与评价的具体目的相适应，适用于对一个河段的一点或多点的监测结果以及同一监测点的不同时间监测结果的评价。评价分值越高，表示水质越好。

该方法的评价步骤如下：根据各项参数的实测结果，查表 1.8，得出每一参数值相应级别的分数，各项参数的分值相加得到总分值。

表 1.8　各级参数的分值及评价总分值

级　别	参数的分值	评价总分值
第一级(Ⅰ)	10	145～150
第二级(Ⅱ)	9	135～144
第三级(Ⅲ)	8	120～134
轻污染(Ⅳ)	6	110～119
中污染(Ⅴ)	3	90～109
重污染(Ⅵ)	1	15～89

所有参数都属于第一至第三级范围时，按总分值确定该水质级别，表示为$\frac{\sum a_i}{P}$。式中 a_i 为各参数相应级别的分值；P 为总分值所对应的级别（Ⅰ，Ⅱ，Ⅲ级）。

而当参数中有属于污染水质的级别范围时，则以其中水质最差的参数级别作为定级依据，并注明该参数的化学符号（或中文名称），表示为$\frac{\sum a_i}{P_{max}(N_i)}$。式中 P_{max} 为污染水质的参数中最差一级参数相应的级别（Ⅳ，Ⅴ，Ⅵ级），N_i 为最差一级的各参数项。

1.8.　中国的环境监测机构及全球环境监测系统

1.8.1.　中国的环境监测机构

环境监测机构的核心问题是构成监测网络。中国环境监测系统已形成国家、省（自治区、直辖市）、市、县四级环境监测网络，并与海洋、水利、农业及工业部门的环境监测站建立了相互联系的环境监测网。自从 1983 年颁布《全国环境监测管理条例》至今，中国已设立县级以上的环境监测站 1226 个，所形成的环境监测机构如图 1.10 所示。

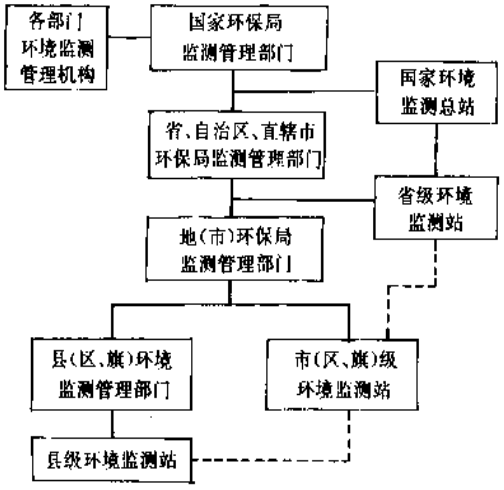


图 1.10　中国环境监测机构框图

虚线所示为业务指导关系

中国环境监测总站建立于1979年，是全国环境监测网的技术指导中心、数据信息综合分析中心和环境监测网的网络中心，担负着重要的技术指导和技术归口管理工作。

1.8.2. 全球环境监测系统

全球环境监测系统（GEMS）是联合国环境规划署(UNEP)的下属机构之一，其活动由一个成立于1975年，设在联合国环境规划署总部（内罗毕）的规划活动中心(PAC)协调。全球环境监测系统旨在通过世界各国的集体努力，监测与评价全球环境的现状，确定该现状的发展趋势，并在可能的情况下确定形成这些趋势的原因。

全球环境监测系统目前由20多个世界性监测网组成，这些监测网互相连结并通过联合国专门机构（世界卫生组织、联合国教科文组织和粮农组织）、政府间机构（如国际自然与自然资源保护同盟）及各国政府运转。所有这些监测网都拥有相关的数据库，可从中提取监测数据，供科研、评价与管理之用。

全球环境监测系统网络覆盖：有关气候的活动；污染物，包括有关健康的活动，例如人类接触评价、污染物的定位与远程输送；海洋；可再生自然资源。全球环境监测系统强调数据的质量和可比性，以便为环境状况的评价提供有用的输入。在全球环境监测系统的所有监测活动中，都有技术援助这一要素，以加强发展中国家的国家级环境与资源监测活动和提供培训。

目前，已有142个国家参加至少一种类型的全球环境监测系统活动。全球环境监测系统的监测与评价活动为世界环境的合理管理提供了良好的基础，也有助于保证持续发展。

2. 环境分析方法

2.1. 概 述

环境分析与一般的物理方法、无机化学及有机化学分析方法既相互联系，同时又有所不同，具有自己的特点。环境分析的对象是环境中特定污染物的性质和数量。

随着工业的发展和经济的增长，环境污染的广度和深度不断增加，为了保护人类自身的健康和寻求环境质量变化的原因，必须首先研究污染物的性质、来源和含量。这样，对环境进行分析和监测就显得十分必要了。环境分析是化学分析与环境的结合，而环境监测是物理测定与环境的结合，两者综合起来就是利用物理和化学的手段来对环境污染状况进行研究。但是，环境分析监测与一般的物理方法、无机化学方法、有机化学方法和分析化学方法又有所不同，有它自己的特点。环境分析监测的对象是环境中特定污染物的性质和数量。而这样工作的难度是很大的，主要是因为特定污染物的含量极小，空气中污染物的含量往往为1μg/m³以下；而水污染，1mg/L的污染物浓度就是很高的量值了。所以具有非常低的检测极限的分析化学技术就成了环境分析监测的一个特点。另外，环境分析中待测物质的变异性非常大，各种污染物随气象条件、时间、空间的不同，在性质和浓度上有很大变化。待测物还有种类多、毒性大的特点。这些不同于普通物理化学方法的特点，在开展环境分析监测时要引起足够的重视。

2.2. 大气污染物的分析与测定

2.2.1. 大气样品的采集与浓缩

2.2.1.1. 采样布点

A. 布点原则 对大气污染物的采集应在监测区内同时进行多点布设。污染源主导风向下风区方位内设点应较多些，而上风向则可少一些。超标地区、工业集中区、人口稠密区布点也该多些。另外，采样点应设在开阔地带，采样上以人的呼吸带为准。

B. 布点方法

a. 扇形布点法 适用于点源污染，且污染源主导风向明显的情况。扇形角一般为45°或60°，相邻采样点之间夹角10～20°，如图2.1所示。

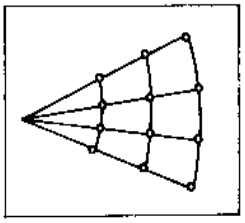


图2.1 扇形布点法

b. 同心圆布点法 在污染源集中的情况下，以污染源为中心分别取半径4，10，20，40km，划同心圆，再从圆心向周围引若干条放射线，圆周间距每0.3～2km设一采样点，如图2.2所示。

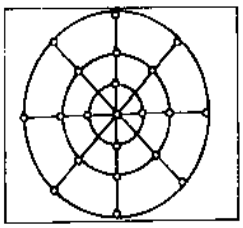


图2.2 同心圆布点法

c. 网格布点法 对有多个污染源且分布较均匀的情况用此法。将监测区分为1～2km²的方格，以方格中心或纵横两条线的交点为采样点，如图2.3所示。

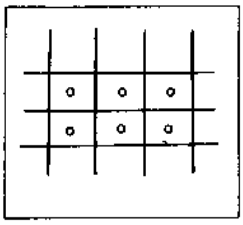


图 2.3　网格布点法

C. 采样时间和频率　大气污染采样可以根据监测目的、气象因素等情况分为短期、间歇性和长期3种尺度。

采样频率取决于污染物内在变异性和评价大气质量所需数据的精确程度。

2.2.1.2.　采样方法　根据污染物在大气中的存在状态，污染物可分为气态污染物和颗粒状态污染物，这些污染物的浓度一般都在 ppm 或 ppb 级。根据污染物的存在状态、浓度和所用分析方法的灵敏度，采样方法可分为直接采样、浓缩采样和无动力采样3种。

A. 直接采样法　当大气中污染物浓度达到测定方法灵敏度时采用此法。此法的测定值与采样量无关，不必测量取样量，但必须确认采取的试样真正代表大气本身，还必须认真选择采样管的材质，以避免被测定成分在到达测定仪器之前被采样管吸附、发生反应或被破坏。采样时应注意的问题是真空瓶或采气袋中的空白值。使用前，要证实没有测定成分的空白值，这样有利于测定污染物的准确性。市售的采气袋有尼龙制、聚乙烯制、聚四氟乙烯制等。尼龙制的采气袋对碱性气体、酸性气体及多种有机化合物的气体都会产生吸附或吸收。而聚乙烯采气袋吸附性很小，几乎没有吸收，因而被广泛采用。但不管采用哪种采气袋，采气后尽快分析都是非常必要的。

B. 浓缩采样法　试样中待测成分浓度未达到所用测定方法灵敏度时，要将待测成分浓缩至达到能够测定的浓度。此法采得样品的测定结果为采样时间内有害物质的平均浓度。下面介绍几种浓缩采样方法。

a. 溶液吸收法和滤纸捕集法　此法主要用于吸收气态和蒸气状态的物质。例如氨和胺捕集到酸性溶液或浸透滤纸上，硫化氢和低级脂肪酸用碱捕集，而乙醛则利用腙的生成来捕集等。使用此法要注意的问题是，吸收液或浸渗滤纸在制备和保存过程中如受到被测成分的污染则空白值变高，特别是浸渗滤纸，除来自试剂的空白外，在干燥操作过程中还容易受到污染。因此，制作时要在氮气环境下进行，以避免和室内空气的接触。另外，不要使用开封后长期放置的试剂。试剂空白虽可利用对照加以扣除，但受到污染的试剂其空白值不一定一致，故无法校正。因此，要尽可能不使浸渗滤纸和吸收液受污染。

b. 吸附剂法　此法是当大气样品流经装有吸附剂的采样管时，待测物因吸附而留在吸附剂上，以达到浓缩的目的。采样后，经加热吹气解吸后测定。此法与溶液吸收法和滤纸捕集法相比有其独特的优点。例如没有试剂空白，可以把浓缩物全量导入气相色谱仪，因而只需少量样品即可完成测定。特别是常温吸附法，是利用物理吸附、常温下捕集并直接加热导入气相色谱仪，操作简便易行。又因为不用致冷剂，所以捕集管形状简单，可在现场采气。另外，不凝缩大气中的水分和二氧化碳，因此干扰少，也不易受低沸点烃类的影响。

表 2.1　大气污染物的主要种类和常用测试方法

污染物	测　试　方　法
二氧化硫	①盐酸副玫瑰苯胺比色法 ②钍试剂比色法 ③库仑滴定法 ④电导法 ⑤非分散红外分析器 ⑥离子色谱法
氮氧化物	①盐酸萘乙二胺比色法 ②化学发光法
硫化氢	①碘量法 ②对氨基二乙基苯胺比色法
氟化物	①氟离子电极法 ②氟试剂比色法
一氧化碳	①气相色谱法 ②汞置换法 ③非分散红外分析器 ④银胶比色法
总氧化剂（臭氧）	①碱性碘化钾比色法 ②化学发光法
氯	①甲基橙比色法和联邻甲苯胺比色法 ②容量法
氯化氢	①比色法 ②容量法
硫酸（雾）	铬酸钡比色法
铅	①双硫腙比色法 ②原子吸收分光光度法
汞	①冷原子吸收法 ②双硫腙比色法
粉尘	重量法
苯并（a）芘	乙酰化纸层析-荧光分光光度法

活性炭和多孔性聚合球被广泛用做吸附剂。吸附能力较大的吸附剂，如活性炭、硅胶等，会使有些被吸附成分完全回收有困难。因此吸附剂的用量要限制在必要的最小量，尽可能快速升温，并在瞬间逐出。或者把一次加热逐出的成分在低温下进行再浓缩，然后加热导入气相色谱议。

c. 低温冷凝法　大气中某些低沸点气态物质，在常温下难于被固体吸附剂完全阻留。低温冷凝法采用致冷剂将其冷凝下来，且浓缩效果很好。而低温浓缩和加热逐出时的温度，应参考被测成分的蒸气压进行选择，超过需要的低温和高温，只能使测定复杂化。

C. 无动力采样法　在用集尘器采样测定降尘量即测定灰尘自然沉降量，用二氧化铅法、碱片法采集大气中硫化物以测定大气硫酸盐化速率和用石灰滤纸法采集大气中微量氟化物等样品时，都不需要动力设备，简单易行。而且由于取样时间长，测定结果能较好反映大气的污染情况。

2.2.1.3.　采样仪器　在采集大气样品时，都需要抽吸装置（泵）和流量计，此时流量精度直接影响测定值的精度，必须认真对待。通常所使用的流量计或气量计都要用标准气量计校正。各种气量计中，湿式气量计内部没有泄漏，测定精度高，但要使用水，操作也比较复杂，不宜作为野外采气时使用，为方便起见，常采用干式气量计。在使用前，干式气量计需以湿式气量计为标准校正。干式气量计对湿式气量计的校正系数因采气速度不同而有所不同，这一点要充分注意。

2.2.2.　大气污染物的测定方法

大气污染物的主要种类和常用测试方法见表2.1。

2.3.　恶臭物质的分析与测定

2.3.1.　恶臭物质的收集与浓缩

恶臭物质被称为感觉公害，对环境和人体健康有危害作用，因此对它的分析监测是很必要的。恶臭物质成分复杂，往往是由多种物质构成的混合物，在分析时既要分析主要物质，又要兼顾含量小的物质，分析工作的各成分检测极限不同，这就加大了工作的难度。为了使分析工作准确无误，对收集和浓缩工作方法的选择就显得很重要，只有方法适当，才能给下一步的分析工作提供可靠的保证。

气态样品的常用富集浓缩方法是利用吸附剂的常温吸附法，也可利用低温冷凝法和化学试剂吸收法。这些方法的基本原理是利用吸附剂来得到浓缩的被测物，然后再采用溶剂洗脱法或热脱附法将被测物洗脱，进而进行分析。

从水溶液中或别的液态样品中分离恶臭成分，近年来使用较多，较简便的方法是顶空法（HS），一般和气相色谱（GC）或色谱/质谱（GC/MS）联用，即顶空-气相色谱法（HS-GC），或顶空 色谱/质谱法（HS-GC/MS）。

顶空法可分为静态顶空和动态顶空（亦称气提法）。静态顶空是将样品置于有一定顶端空间的密闭容器中，在一定温度和压力下气液两相达到动态平衡后，取蒸气相进行色谱分析。动态顶空法是用惰性气体通过液相（增加气液接触面）将顶端空间蒸气“吹”到富集系统，使恶臭成分得到富集或浓缩。

2.3.2.　恶臭物质的分析方法及分析仪器

因恶臭成分是挥发性物质，多采用GC法和GC/MS法分析。在恶臭分析中使用的仪器主要有：做全分析时，用氢火焰离子化检测器（FID）；分析含硫或磷化合物时，用火焰光度检测器（FPD）；分析含电负性成分（如氯酚类）时，用电子捕获检测器（ECD）；分析脂肪族胺、丙烯腈、二胺类等，用氮磷检测器（NPD）；分析色谱柱分离后的含硫、氮及卤素化合物，用霍尔电导检测器（HECD）。恶臭分析中还应用了光离子化检测器（PID）、化学发光法以及离子色谱（IC）等。

某些恶臭成分由于极性强或热稳定性差等原因不容易直接测定，则往往将其制成衍生物，再进行测定。

2.3.3.　重要恶臭物质的分析

（1）氨　氨的捕集用0.5%的硼酸溶液。捕集装置中，装在吸收瓶中的半融玻璃滤过球孔眼比较大，以免在瓶中形成过大的负压。捕集流量以10L/min为宜，通气5min，但由于滤过球孔眼堵塞或其它原因，有时达不到上述流量，在这种情况下，当分析灵敏度足够时，也可以以比较低的流速通气。

氨的测定用吲哚酚蓝法可得到较好的结果。

（2）三甲胺（TMA）　腐败臭味中胺类含量较多，而且有较低的嗅觉阈值，其中以三甲胺为代表。

三甲胺的测定　用硫酸滤纸捕集，用强碱分解使胺游离，捕集在液氧冷却的浓缩管中，然后用气相色谱法定量。

三甲胺标准溶液的配制　用市售的30%的水溶液，取2.4ml溶解在100ml乙醇或蒸馏水中，调制成三甲胺标准原液，每次使用时用0.1*N*盐酸标定。

浓缩管内装入涂有氢氧化钠的玻璃珠，由于玻璃珠的处理方法及装入方式不同，因此浓缩管的回收率也会不一样，在使用之前，需对浓缩管的回收率进行测定。

（3）硫化物　规定为恶臭物质的硫化物有硫化氢、甲硫醇（MM）、二甲硫（DMS）和二甲二硫（DMDS）这4种物质。一般的测定步骤是真空瓶采气—低温浓缩—FPD气相色谱法测定。

容量比气体稀释法是分析硫化物的一种较简单的方

法。在一定量的检量瓶中封入一定量的欲测成分和稀释气体进行混合。标准物是气体时（如硫化氢和甲硫醇），取纯气 1ml 注入 1L 的检量瓶中，其浓度约为 1000μl/L（体积）。在常温下是液体的一甲硫和二甲二硫，可分别取 3μl 和 4μl 注入检量瓶并气化，配制成浓度约为 1000μl/L（体积）的原气[实际是 $2.24\times10^4\times\frac{dL}{M}$(0℃)。$d$:液体密度，g/ml；$M$:分子量；$L$:注入量，μl]。把原气用另外的检量瓶进行稀释，配制成所需的标准气。

硫化物可被 FPD 有选择地检出，但必须把各种化合物充分分离。PPEstring(Polyphenyl ether string)及 TCEP [1,2,3-tri(2-cyano ethoxy)propane]被广泛地用作恶臭硫化物的色谱分离固定相，但干扰物质如硫化碳酰、二硫化碳、二氧化硫等含硫无机化合物分离不完全。用 ODPN (β,β'-oxydioropionitrile)作固定相，可把全部成分分离开。

(4) 苯乙烯　苯乙烯规定的标准为 0.4～2ppm，同其它物质相比是较高的，所以测定起来也比较容易。气体样品的采集用真空瓶、采气袋或装有多孔性聚合球的捕集管。多孔性聚合球常用 Tenax-GC 作吸收剂。

在苯乙烯和苯系物的气相色谱分离中，一般使用 SP1200+Bentone 34 作固定相的分离柱。新装填的柱子在测定前要注入足够的欲测成分进行老化，以保证必要的灵敏度。

(5) 乙醛　乙醛的测定是利用醛与肼形成腙，通过溶液吸收进行浓缩，再用溶剂萃取，以 FID-GC 进行定量分析。吸收捕集液使用 2,4-二硝基苯肼 (DNPH) 的磷酸 (IN) 饱和溶液。标准物质是用乙醛和 DNPH 在硫酸酸性条件下通过缩合反应合成的，气体样品通过捕集液吸收浓缩后，再用四氯化碳萃取，萃取率达 100%。萃取液在旋转蒸发器中浓缩后进行气相色谱分析。色谱分离柱通常采用 2%OU-17/chromosorb W，AW-DMCS (80～100 目) 的玻璃柱。如果进行程序升温分析，则从甲醛到芳香醛都可以分离测定。乙醛-DNPH 除用 FID-GC 外，也可用 ECD-GC 测定，此时，从吸收液萃取时不能用四氯化碳而要用乙烷。

2.4.　土壤及水质污染物的分析测定

2.4.1.　水样的采集和保存

2.4.1.1.　采样布点

(1) 布点原则　根据取样点位置的不同，可将其分为基本点、污染点和净化点。基本点设在河流入口、水库出入口或大城市、工业区的下游河段，测定项目和检测次数应多一些。污染点设在河流特定河段，控制某几个城市的污染，测定项目视其污染源而定。对照点则应避开污染源，测定项目和次数也可以少一些。

(2) 布点方法

A. 江河水系的布点方法

a. 单点布设法　该法适用于河面窄、流量小、河床无沙滩的河流，如图 2.4 所示。

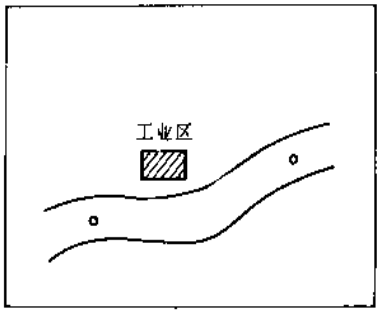


图 2.4　单点布设法

b. 三点布设法　当污染源下游有较大的河心滩时，应在河水分流处布置 A 点，河心滩两边设置 B、C 两点，以掌握有害物质的分布情况，如图 2.5 所示。

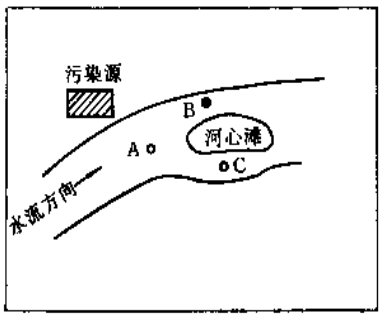


图 2.5　三点布设法

c. 断面布设法　河面宽、水量大、水流急的河流应采用断面布设法，即在污染源的上游、中游、下游分别设立对照断面、控制断面和消减断面，以了解河流入境前、进入污染区后和污水流出一定距离后的水质情况，如图 2.6 所示。

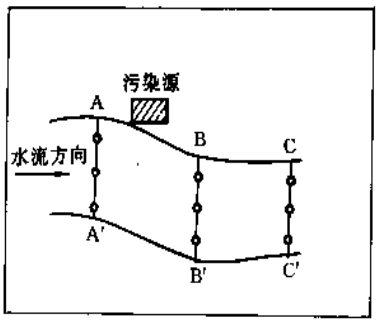


图 2.6　断面布设法

d. 多断面布设法　在有支流注入的河流，且上游、

支流都有污染质的情况下采用该法，如图 2.7 所示。

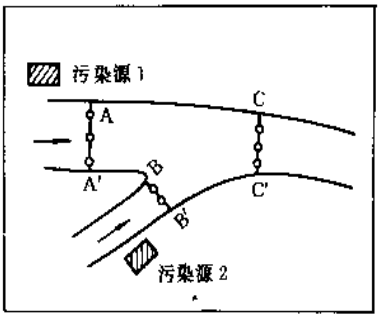


图 2.7 多断面布设法

B. 湖泊水库的布点方法 在出入湖、库的河流汇合处以及湖区沿岸城市、工业区、游览区等功能区的辐射线上，都应设立采样断面。此外，湖心、鱼类产卵区、水滞流区也应设采样断面，如图 2.8 所示。

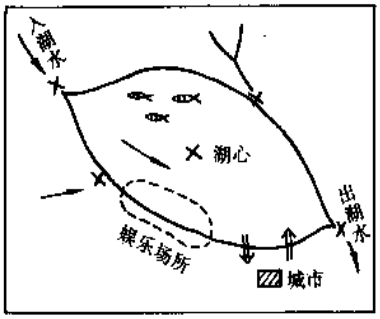


图 2.8 湖泊、水库采样点设置

另外，也可按照湖、库面积大小划成 2km² 的网格布点，每个方块布一个采样点。长条形库采用平行线条布点法（图 2.9），近圆形湖泊采用同心圆布点法（图 2.10）。

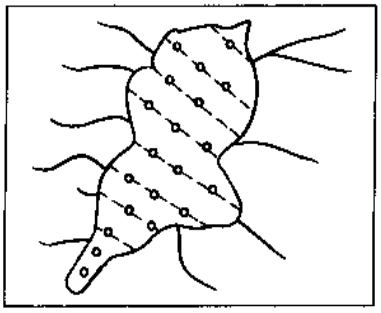


图 2.9 平行线条布点法

C. 工业废水采样点的设置 对一类污染物如汞、镉、砷、铅及其无机化合物，六价铬的无机化合物，有机氯等的测定，应该在车间或车间设备出口处布点采样。对二类污染物，如悬浮物，硫化物，氰化物，石油类，铜、

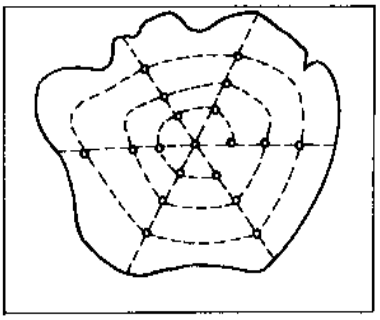


图 2.10 同心圆布点法

锌及其无机化合物，苯胺类等，可在工厂总排污口处布点采样。对有污水处理设施的工厂，应在处理设施出口处布点。在排污渠道上，采样点应设于渠道直道、水量稳定的地点。

2.4.1.2. 水样的采集

(1) 采样频率及采样量 对于水系采样，每年至少应在丰水期、枯水期、平水期各采样 2 次。若有冰冻期和洪水期，也应采样。对重要控制断面，还可 24h 按一定间隔进行采样监测。发生污染事故时应增加采样次数。对于工业废水，则应根据实际情况和分析目的采用不同采样频率。

监测所需水样量由监测项目决定，一般按各监测项目的实际情况分别计算，再适当增加 20～30%做为实际采样量。

(2) 采样方法和采样装备 根据不同的条件，可灵活采用不同的采样方法，如涉水采样、桥梁采样、舱口

表 2.2 国内部分分析项目的水样保存方法

测定项目	要求体积 ml	贮存用容器		保存温度，℃	保存剂	可保存时间	备 注
		塑料	玻璃				
酸度	100	+	+	4		24h	
碱度	100	+	+	4		24h	
pH 值	50	+	+	4		6h	最好现场测定
温度	1000	+	+				现场测定
电导率	100	+	+	4		24h	最好现场测定
浊度	100	+	+	4		7d	
色度	50	+	+	4		24h	
嗅	200		+	4		24h	
BOD_5	1000	+	+	4		6h	
COD	50	+	+		加 H_2SO_4 至 pH<2	7d	
TOC	25	+	+			24h	
悬浮物	100	+	+	4		7d	

采样、索道采样等。

2.4.1.3.　水样的保存　水样的保存应该做到：减缓水样的生化作用；减缓化合物、络合物的水解及氧化还原作用；减少组分的挥发损失；避免沉淀或结晶析出所引起的组分变化。表2.2列出了国内部分分析项目的水样保存方法。

2.4.2.　土壤样品的采集和制备

2.4.2.1.　采样点的布设　采样点应该能代表被监测的地区或地块的土壤。土壤本身在空间分布上具有不均匀性，所以应多点采样并均匀混合。一般常用的布点方法有如下几种（见图2.11）：

(1) 对角线布点法。适于污水灌溉或受污染水灌溉的田块。

(2) 梅花型布点法。适于面积小，土壤均匀的田块。

(3) 棋盘式布点法。适于中等面积，但土壤不均匀的田块。

(4) 蛇形布点法　适于面积大，地势不平，土壤不均匀的田块。

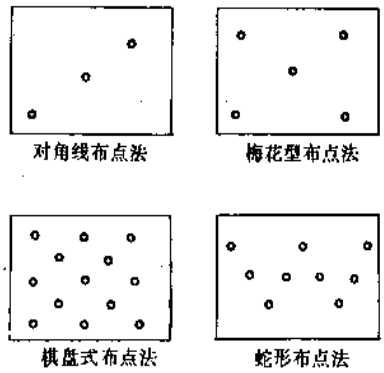


图2.11　常用的布点方法

2.4.2.2.　采样方法

(1) 采样筒取样　将采样筒压入土层，再用铲将其铲出，以采样筒内的土壤作为样品。

(2) 土钻取样　用土钻钻到所需深度，将其提出，再用土勺取样。

(3) 挖坑取样　挖坑后从断面上取不同层次内的土样。

2.4.3.　样品的前处理

2.4.3.1.　前处理的目的和意义　样品采来后，为了进行分析测定，要进行前处理。前处理工作是把待测的痕量组分从污染物中进行有效的分离，同时进行富集和浓缩，以方便下面分析监定工作的进行。前处理工作关系到整个分析监测工作的成败，是一个关键性的因素。如果前处理工作进行得不好，得到的样品不能真实反映被监测地区的实际情况，那么分析出来的结果就变得毫无意义。因此，在进行前处理工作时一定要认真、仔细。

2.4.3.2.　前处理的方法

(1) 过滤　因水样含多种悬浮物或沉积物，对待测物质的测定有影响，故应滤去。一般采用0.45μm的滤膜过滤，收集滤液供分析用；或自液面向下在液层2/3处抽取澄清样液进行分析。

(2) 湿法消化　湿法消化亦称消解法，一般指用硫酸、硝酸、高氯酸、盐酸等与试样反应，消除还原性物质对样品分析的干扰。

硝酸有强氧化作用，用于分解各种金属元素和有机物。但它也有局限性，如对氧化铁、氧化铝、二氧化锰等金属氧化物几乎不起作用，对铂、金、铑等也不起作用。部分有机物如苯、丙三醇、纤维素等和硝酸作用后有时形成爆炸性很强的硝基化合物，但一般环境样品中很少发生这种现象。

盐酸用于锌、镉、铁、锰、锡等多种金属及其氧化物的溶解，对于铜、金、铂等元素的溶解可采用与氧化性强的硝酸并用。因为盐酸在无氧状态下没有氧化作用，所以对于金属元素，用硝酸更易于分解。砷、锑等在盐酸溶液中形成氯化物，会因加热而挥散损失，对此应予以注意。

稀硫酸能溶解多种金属，而浓硫酸则难以做到。硫酸本身无氧化能力，脱水作用强。因沸点高，在空气存在的状态下加热，有提高溶液温度、促进氧化分解的作用。若加热到产生硫酸白烟，则这种作用更强。而对有机物，在氧化分解不完全的时候，过分加热会引起碳化，影响以后的分解。这时可与硝酸并用促进分解。众所周知，铅及钙形成难溶于水的硫酸盐，而铬通过脱水形成难溶的铬酸盐。

高氯酸经加热有很强的氧化作用，尤其适用于含有机物多的样品的分解。但要注意，高氯酸可与有机物产生爆炸性反应，具有很大的危险性。所以，一般操作时先用硝酸充分分解后，再加入高氯酸进一步分解残存的有机物。

氢氟酸用于硅酸及其化合物的分解。硅在溶液中形成氟硅酸而溶解，加入硫酸或高氯酸进行白烟处理使之脱水，形成SiF_4而挥散，和硅结合的很多元素残留于溶液中。通常，以岩石为主的矿物、土壤、煤尘、粉尘等样品的分解均采用此法。氢氟酸分解法侵蚀玻璃类，因此一般操作中使用铂制器皿，也可用聚四氟乙烯器皿。

硅酸成分多的样品及高价原子的金属氧化物（例如铬、钒）的熔解还可用碳酸钠熔解法。此法中要注意供熔解的样品必须十分干燥。另外，含有机物多的土壤及底质样品应在500℃左右进行一次灰化，再进行熔解。碳酸钠的量一般为样品量的5～10倍，样品中金属氧化物多时最好多加一些熔解剂。

在用混合酸分解样品时，由电热板供给的热使低沸点的酸蒸发出去，样品分解的温度根据所用的酸大致保持一致。在此状态下分解反应能迅速进行。

由酸分解制备的溶液经适当稀释后，其基体成分成为更单纯的离子状态，粘稠度及密度也下降，所以能使分析的精密度提高。

(3) 干法灰化　干法灰化又称为燃烧法或高温分解法。所用装置为电炉或低温灰化装置（等离子体灰化装置）。电炉加热灰化一般在500℃左右燃烧有机物。在使用电炉时，要注意来自炉的材质及发热材料的污染。在底质的铬分析时，要注意镍铬合金电炉丝及所用钳子（坩埚钳）的材质造成的污染。

低温灰化装置灰化是将样品置于10^{-3}Torr（1Torr=133.3Pa）以下的减压容器中，用高频激发产生的新生态氧氧化燃烧有机物的方法，也称为等离子体灰化法。因它在−200～−100℃低温下进行，所以很少受外部污染，挥发损失也少。但处于减压下，汞及砷的损耗是不可避免的，另外也会有一部分铬蒸发而附着于容器壁上，造成结果偏低。此法主要用于干燥的有机体及植物等样品。灰化能力因装置的输出功率大小而异，一般灰化1g干燥样品需数小时。

(4) 萃取　本法简便快速，应用广泛，既可应用于分离高含量组分，又可分离和富集痕量组分，既可分离有机物，也可分离无机物。

萃取时，首先要考虑的是萃取效率。一般来说，极性物质易于萃取在极性溶剂中，非极性物质则易于萃取在非极性物质中。除去萃取效率外，还要根据分析操作的难度和时间长短来选择萃取溶剂。例如，除考虑和水的亲合性、密度、形成乳浊液以外，如能同时考虑以后的精制操作和检测器的响应等，则有可能使分析时间大为缩短。

对于底质、土壤和生物样品等的萃取，可以采用丙酮或乙腈等极性高的溶剂，但极性高的溶剂常将油分、色素等溶出而干扰测定。如果萃取效率达80%以上，则应尽量采用萃取重现性好而干扰物质又不易萃取的溶剂，这样可以使以后的操作简化。

萃取样品后的萃取液难以直接用气相色谱仪测定，为此，首先要浓缩以除去溶剂。溶剂的浓缩可用KD（Kuderna-Danish）浓缩器或旋转蒸发器进行。蒸气压高的化合物必须用KD浓缩器。对热不稳定的化合物，要在溶剂的沸点以下（40℃左右）减压蒸馏。在浓缩中，为了防止易挥发化合物的损失，可以加几滴二乙烯乙二醇或1%的三乙醇胺丙酮溶液。用旋转蒸发器浓缩到数毫升时应停止浓缩。欲完全除去溶剂，则可在室温下吹入空气或氮气，使溶剂挥发。

浓缩除去溶剂的样品再经净化处理就可直接用气相色谱仪测定了。净化处理包括液-液分配法、柱层析、薄层层析等。

液-液分配即转溶，就是把待测成分再次萃取到极性更弱的溶剂中，使之和水溶性的色素分开，一般用己烷作转溶溶剂。己烷和醋酸乙酯、乙醚等的等量混合溶剂也广为应用。转溶时溶液的极性下降，为了产生盐析效果和防止乳浊，可加入适量食盐、硫酸钠、硫酸铵、氯化铵等的2～5%溶液。

柱层析分离是试液净化应用最广的方法，通过装有吸附剂的层析管来吸附分离不纯物。作为层析管的填充剂，可以是硅胶、活性炭、硅镁吸附剂单独或混合使用。柱的分离效率取决于柱的高度。层析管的管径根据填充剂的量来决定。

(5) 离子交换法　离子交换法可用于带相反电荷或相同电荷的离子的分离，以及微量组分的富集和高纯度物质的制备。

用离子交换法进行操作时，首先将购进的离子交换树脂用纯水洗净，把浮在水面上的或缓慢沉降的树脂去掉，然后把树脂装入玻璃管，再在玻璃管的下部放入少量玻璃棉揉成的球，以达到树脂不漏的目的，这样就做成了离子交换柱。接着使柱内充满水流，使盐酸以一定速率流过。再通过使NaCl或Na_2SO_4流过而使树脂成为Na^+型或OH^-型。

在加样时，用分液漏斗最为普遍。柱内液面应经常保持在树脂层上部大约2cm处，此时液滴落下就不会出现与树脂接触不充分的情况。此外，柱子要保持垂直，要使全部树脂与液体均匀接触。柱子下部的旋塞要注意牢固密合，不要让微小树脂颗粒经玻璃棉漏进旋塞的研磨部分，以防止液体漏出。

离子交换树脂法用于从盐度极低的淡水、饮水中浓缩分离微量金属，生物样品中湿消化法的重金属的分离浓缩，去离子水的制备，干扰组分的分离等很多方面。

(6) 共沉淀法　共沉淀法作为同时浓缩多种微量元素的有效方法受到广泛应用。此法浓缩的样品适用于发射光谱分析或非破坏性放射化学分析的多元素同时分析。有时也将共沉淀样品只用酸溶解后，用原子吸收法测定。

应用此法的一个突出例子是在海水中加入碱，能获得钙、镁的混合沉淀物，生成难溶的氢氧化物，以氢氧根富集各种金属。

此法的主要缺点在于对普通金属无特异性，以及氢氧化物的沉淀为胶状，难处理。

(7) 预蒸馏　预蒸馏是利用液体混合物中不同组分在同一温度下的蒸气压不同，而在水样中加入试剂使欲测组分形成挥发性化合物，并将水样加热至沸腾，使生成的蒸气冷凝，用接受液吸收，从而达到欲测组分与样品中干扰物质分离的目的。此法的优点是玷污危险小，在水样预处理中被广泛采用，如氟化物、氰化物、氨氮、挥发酚等的测定都要采用预蒸馏。

2.4.4. 样品分析与测定的项目及方法

2.4.4.1. BOD　生化需氧量（biochemical oxygen demand）简称BOD，是间接表示水体中可被生物降解的有机物含量的指标，常被作为水质有机污染综合指标之一。有机物流入自然水域中时，被水中的嗜氧性微生物（细菌、浮游生物）分解，在分解时，微生物的繁殖及呼吸作用消耗溶解氧。利用这种特点，测定溶解氧的消耗量，可以推测出有机物含量。

BOD的主要测试方法如下。

（1）标准稀释法　20℃下5日生化需氧量稀释法是ASTM标准第14版（1975）中的环境水系的BOD标准检验法。此法的条件实验是试验前进行预处理，以除去能够杀死微生物的物质。用亚硫酸钠除氯，而后用氢氧化钠或硫酸把样品pH值调到7左右。向样品中加入含有磷酸盐和氯化铵的缓冲溶液，以及含镁、钙和铁的溶液，以保证微生物生长所需的无机营养物。样品放入BOD瓶前和培养5天后用膜电极测量溶解氧。

此法本身较繁琐，测定时间长。人们往往根据各自不同需要，选择较合适的方法来代替标准方法。

（2）BOD短时间测定法　随着反应温度的升高，生化反应的速度加快，因此可将标准方法中规定的20℃的反应温度提高一些，使反应时间缩短。使用较多的短时间测定法如下：BOD_1^{37}（37℃培养1天），$BOD_{2.5}^{35}$（35℃2.5天），BOD_5^{30}和BOD_5^{25}。气温较高的东南亚地区主要用BOD_3^{30}。

（3）BOD仪器测定法

A. 检压法（呼吸计法）　测定BOD的呼吸计装置很多，如多单元呼吸计和电解呼吸计等。相对于稀释法来说，呼吸计法的优点是更接近于天然的或污水处理场的条件，在少于5天的时间内可获得有用的资料，可在耗氧曲线的某一点处停止实验，如较大的呼吸计可用于降解性研究，较小的可用于常规监测。

B. 恒电流电量法（库仑法）　已有多种商品仪器，国内较常见的是日本产的BOD库仑计。

C. 微生物传感器法　选择活性较强的微生物固定在氧电极上，外接记录仪可连续自动测定。

（4）BOD相关估算法　利用BOD与其它耗氧指标，如COD、TOC或TOD之间的相关性来计算BOD值。此类估算方法只有对于特定的废水，并经过反复测试对比，才具有一定的可靠性。

在BOD测定中，保存水样存在的困难远比其它可加入保存剂的项目要大。原因在于水样中微生物的作用将直接影响BOD值的测定，在贮存期间即使采用最好的冷却条件，还是发生某些生物活性作用。在此期间，活性作用对BOD测量值的改变程度尚不清楚，且样品与样品存在差异，这样就更增加了贮存的难度。贮存的时间越长，测定值越低。因此，贮存的时间应尽可能地短。

BOD试验是一种经验的生物学试验方法，受多种因素的影响。稀释水的质量、接种液的有效性和操作技术必须定期用已知BOD值的有机物来验证。一般以300mg/L的葡萄糖-谷氨酸混合液做为标准溶液，其BOD值中国规定为200+37mg/L，日本规定为220±10mg/L。在分析未知样品（特别是需要接种的样品）的同时，测定标准溶液的BOD_5值，这样才能保证实验结果真实可靠。

2.4.4.2. COD　化学需氧量（chemical oxygen demand）简称为COD，是指水体中易被强氧化剂氧化的还原性物质所消耗的氧化剂的量。结果换算成氧的量，以mg/L表示。化学需氧量反映了水中受还原性物质污染的程度。除特殊水样外，还原性物质主要是有机物，因此化学需氧量也作为有机物相对含量的指标之一。在自然界的循环中，还原性物质特别是有机化合物，在生物降解过程中消耗溶解氧（dissolved oxygen，简称DO）而造成氧的消失，溶解氧的消失会破坏环境和生物群落的平衡，并引起水体恶化。水体的化学需氧量可受加入氧化剂的种类及浓度、反应溶液的酸度、试剂加入的顺序、反应温度和时间以及催化剂的有无影响，而获得不同的结果。因此化学需氧量也是一个条件性指标，必须严格按操作步骤进行。

COD测定的主要方法如下。

（1）高锰酸盐指数法　1950年提出，日本对COD的测定仍以本法为主。当被测溶液氯离子浓度高于300mg/L时，改用碱性高锰酸钾法。在碱性条件下，氯离子不能被高锰酸钾氧化。

（2）重铬酸钾法　美国从1956年起使用重铬酸钾法（COD_{Cr}），本法也被作为我国测定COD的国家标准法。重铬酸钾法用Ag_2SO_4作催化剂时，直链脂肪族化合物可完全被氧化，而芳香族有机物却不易被氧化。本法的精密度为：当不含氯化物时，200mg/L COD的标准偏差为±13mg/L（变异系数为6.5%）；当含100mg/L氯化物时，160mg/L COD的标准偏差为±10mg/L（6.25%）；当含1000mg/L氯化物时，150mg/L COD的标准偏差为±14mg/L（9.3%）。

（3）恒电流库仑法　本法可用于COD值较高和较低的各类型水样的分析。对于COD值较高的水样，测定结果与重铬酸钾法一致；对于COD值较低的水样，测定结果比高锰酸盐指数法略高，其相关指数为1.1。国内商品仪器有HH-1型COD测定仪，使用该仪器最低可测至3.0ppm，使用3ml重铬酸钾标准溶液时变异系数不超过5%。

（4）密封管法　所用氧化剂和反应原理与重铬酸钾法完全相同，只是不采用加热回流2h的方法，而是使用密封管加热2h的方法。密封管法是将样品和氧化剂及催化剂装在一密封管中，在150℃下加热，使样品中的有机

物充分氧化，然后测定氧化剂的残留量，计算出样品的COD值。氧化剂的残留量可用化学滴定法测定；也可将氧化后的混合液稀释5倍，在440nm处测定Cr^{+6}的吸收度，即用分光光度法测定。对配制的标准样品和真实样品，COD在30～15000mg/L时，该法同标准重铬酸钾法一样精确，检出极限为10mg/L。

2.4.4.3. 总氮 大量生活污水或含氮工业废水排入水体，使水中有机氮和各种无机氮化物含量增加，小型生物和微生物类大量繁殖，消耗水中的溶解氧，使水体质量恶化。湖泊、水库中含一定量的氮磷物质时，造成浮游生物繁殖旺盛，出现富营养化状态。因此，总氮是衡量水质的重要指标之一。

总氮的测定，通常采用分别测定有机氮和无机氮（氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮）化合物之后再相加的办法。或者采用过硫酸钾氧化法测定，即将水样置于密闭容器中与过硫酸钾一起在高压下加热分解，待所有的氮化物都转变为硝酸盐后，再以紫外法测定。氮化合物的测定，根据不同形态的氮采取不同的方法，见表2.3。

2.4.4.4. 总磷 在天然水和废水中，磷几乎都以各种磷酸盐的形式存在，分为正磷酸盐、缩合磷酸盐（焦磷酸盐、偏磷酸盐和多磷酸盐）和有机结合的磷酸盐，存在于溶液、腐殖质粒子或水生生物中。

天然水中磷酸盐含量较低，而化肥、冶炼、合成洗涤剂等行业的工业废水及生活污水中常含有较大量的磷。磷是生物生长的必需元素之一，但水体中磷含量过高（如超过0.2mg/L），可造成藻类的过度繁殖，直至数量上达到有害的程度（称为富营养化），造成湖泊、河流透明度降低，水质变坏。

表2.3 氮化合物的测定方法

测定样品	项目	前处理方法	测定方法
工厂排水	氨	水蒸气蒸馏(pH值7.4)	①吲哚酚蓝分光光度法 ②中和滴定法 ③离子电极法
	亚硝酸		重氮化-萘乙胺二胺分光光度法
	硝酸	德氏合金还原-水蒸气蒸馏	氨的测定
	有机氮	基耶达分解-水蒸气蒸馏	氨的测定
	总氮	按照总和法和湖水法	
湖泊水	总氮	①碱性过硫酸钾分解 ②硫酸肼分解 ③铜、镉柱还原	①硝酸离子的紫外吸收 ②亚硝酸离子的测定
海水	氨	按工厂排水法	吲哚酚蓝分光光度法
	亚硝酸	按工厂排水法	亚硝酸离子的测定
	硝酸	铜、镉柱还原	亚硝酸离子的测定
底质	总氮	基耶达分解-水蒸气蒸馏	氨的测定

磷的水样不稳定，最好采样后马上分析。如果分析不能在采集后立即进行，每升试样加氯化高汞40mg或浓硫酸1mL进行防腐，再贮于棕色玻璃瓶中，放置于冰箱内。由于磷酸盐可能会吸附在塑料瓶壁上，故不可用塑料瓶贮存，所用玻璃容器要用稀的热盐酸冲洗，再用蒸馏水冲洗数次。

磷化合物的测定因样品形态而不同，一般用酸分解法将样品中的磷化合物变成正磷酸后再测定，见表2.4。

表2.4 磷化合物的测定方法

测定样品	项　目	前处理方法	测定方法
工厂排水	磷酸离子		①钼蓝［氯化锡（Ⅱ）］分光光度法 ②钼蓝［氯化锡（Ⅱ）］萃取分光光度法 ③钼蓝（抗坏血酸）分光光度法
	加水分解性磷	硫酸-硝酸煮沸	按磷酸离子测定法测定
	总磷	①硝酸-高氯酸分解 ②硫酸-硝酸分解 ③过硫酸钾分解	按磷酸离子测定法测定 按磷酸离子测定法测定 按磷酸离子测定法测定
湖泊水	总磷	①过硫酸钾分解 ②硫酸-硝酸分解 ③硝酸-高氯酸分解	钼蓝（抗坏血酸）分光光度法（加热浓缩） 钼蓝（抗坏血酸）分光光度法（加热浓缩） 钼蓝萃取
海水（海洋观测指针）	磷酸离子		钼蓝［氯化亚锡（Ⅱ）］分光光度法
	总磷	过硫酸钾分解	钼蓝（抗坏血酸）分光光度法
底质、土壤（土壤养分试验法）	总磷	硝酸-高氯酸-氢氟酸分解	钒钼酸分光光度法

2.4.4.5.　其它　其它分析项目及方法见表2.5。

表2.5　其它项目的测定方法

污染物	测　定　方　法
悬浮物	重量法
氰化物	①比色法 ②硝酸银滴定法 ③离子选择电极法
氟化物	①氟试剂比色法 ②茜素磺酸锆目视比色法 ③离子选择电极法
硫化物	①碘量法 ②对氨基二甲苯胺比色法
挥发酚	①溴化容量法 ②气相色谱法 ③4-氨基替比林-氯仿萃取比色法或直接光度法
石油类	①重量法 ②紫外分光光度法 ③非分散红外法
硝基苯类	气相色谱法
铜及其化合物	①原子吸收分光光度法 ②阳极溶出法 ③二乙基二硫代氨基甲酸钠比色法 ④新铜试剂比色法
苯胺类	①比色法 ②气相色谱法
锌及其化合物	①原子吸收分光光度法 ②阳极溶出法 ③比色法（双硫腙、锌试剂）
汞及其化合物	①冷原子吸收法 ②双硫腙比色法
甲基汞	①冷原子吸收法 ②气相色谱法
镉及其化合物	①原子吸收分光光度法 ②阳极溶出法 ③双硫腙比色法 ④镉试剂-曲通来×100光度法 ⑤PAN分光光度法
铬	①二苯碳酰二肼比色法 ②硫酸亚铁铵容量法 ③气相色谱法
砷及其化合物	①二乙基二硫代氨基甲酸银（SDDC）比色法 ②砷斑法 ③硼氢化钾-二乙基二硫代氨基甲酸银比色法
铅及其化合物	①原子吸收分光光度法 ②阳极溶出法 ③双硫腙比色法

3.　污染的生物监测

3.1.　概　述

生物与其生活的环境有密切的关系，环境的物理、化学过程决定着生物学过程；反过来，生物学过程的变化也可以在一定程度上反映出环境的物理、化学过程的变化。因此，利用对环境中的生物进行观察研究的方法，就能得知环境质量变化在生物体上产生的综合性效应，从而达到对环境进行监测和分析的目的。

生物监测是环境监测的重要内容之一，它与理化监测相比，各具优缺点。理化监测的手段和方法比较先进，可以较快和灵敏地分析测定出污染物的种类和数量。但理化手段所反映的往往只是采样瞬时的污染物浓度，不能反映污染物的累积效应。另外，随着工业的发展和科研工作的深入，新合成的物质达到数十万种，对这些有可能带来污染的物质进行一一检测除了技术上还有不少困难外，在经济和时间上也都是不允许的。而在这方面生物监测则有其独到之处，它所反映的是整个环境的综合作用，表现了各种污染因子相互作用的综合后果，还包括了污染物和环境因子的连续性和积累性作用结果的反映。另外，生物监测还有不需购置昂贵的仪器设备，方法简单易行的优点。

但是生物监测也有局限性：精度不高，有些场合只能半定量，在不同自然条件下没有可比性，在季节上和地理上都受到较大的限制。这是进行生物监测时要注意的。总之，周围的环境十分复杂，不是用一两种方法就能研究清楚的，生物监测也必须和理化监测结合使用，取长补短，才能真正达到环境监测的目的。

生物监测的目的是希望在有害物质还未到达受纳系统之前，在工厂或现场就以最快的速度把它监测出来，以免破坏受纳系统的环境；或是能侦察出潜在的毒性，以免酿成更大的公害。为此，要特别注意以下几点：首先要选择好监测的类型；第二要确定连续监测、周期监测和临时监测的地点；第三要确定测试的终点、参数或其它的因子；第四要建立一个专业性协调委员会来统一协调监测方法；第五要建立监测的优先权。

3.2.　生物监测的方法

污染物毒性的强弱必须通过生物监测才能获知，这样生物监测就必须将室内毒性试验和野外生物监测相结合。

3.2.1.　毒性试验

毒性试验是指根据活的有机体对某种污染物的反应如何来决定其毒性强度的一种试验。一般分为以下3种。

（1）急性毒性试验　这种方法是测定某种毒物在不

同浓度、不同时间期间的相对致死性。一般用死亡率或半致死浓度来表示污染物毒性的大小。

(2) 慢性毒性试验 此方法是测定某些毒物在长期低浓度时的积累毒性引起的长期效应，主要是各种浓度的毒物对有机体的生存、生长、繁殖过程带来的影响。

(3) 生物积累试验 生物积累是指某些毒物的浓度在生物组织内可积累到比周围环境中的毒物浓度高出许多倍。对这种效应带来的后果的试验是对慢性毒性试验的重要补充。

3.2.2. 野外或现场监测

野外工作的重点应放在群落和生态系统水平上，不要局限于对单个物种的监测。测定的主要对象是结构和功能及二者的关系。测定结构的方法主要有测 ATP 法估算生物量，测叶绿素 a 的含量推知光合作用强度等。测定功能的方法主要有对光合速度、呼吸速度、群集速度、恢复速度、生长速度、繁殖速度、掠食速度等的测定。

3.3. 监测生物

3.3.1. 微型生物群落

微型生物群落包括藻类、原生动物、细菌、真菌、小型甲壳动物及其它显微生物。用微型生物进行监测具有一些独到的优势：首先，微型生物群落构成生态系统生物生产力的主要部分，占优势地位；第二，取材方便，成本低；第三，生长快，实验周期短；第四，藻类和原生动物都是单细胞的，可以纯系培养，很快获得遗传上一致的品种；第五，试验可重复，对比度大。此法包括传统的浮游生物沉淀法(见中国国家环境保护局 1986 年制定的《环境监测技术规范》，第 4 册，生物监测部分)、载玻片法和 PFU 法等。其中 PFU 法(polyurethane foam unit，即聚氨酯泡沫塑料块) 最早是 Cairns 等 (1979) 在美国弗吉尼亚州 Smith Mountain Lake 使用，由于它符合 MacArthur-Wilson 岛屿动物地理平衡模型，能反映出与较高等有机体群落相似的特点，而且易采到微型生物占绝对优势的群落，易群集，价格便宜，运送方便，不受地点限制，浸泡 PFU 丝毫无损于天然的生境，所以很快得到推广。

在中国，PFU 法也得到广泛使用，如处理农药废水的鸭儿湖氧化塘的监测，石油废水污染的北京燕山区水系的监测，湖南省常德市的江北城区污水监测都应用了此法。

3.3.2. 蚯 蚓

蚯蚓是土壤污染的最佳指示者。蚯蚓进食时，大量的土经过其消化管，如果土中有污染物，就会被蚯蚓吸收。

美国环保局的研究人员用一种常见的大蚯蚓作为地面污染的监测生物。他们把蚯蚓运到波士顿附近修帕丰德城的一个地点，那里过去曾开设过一家杀虫剂包装厂，因事故泄漏致使周围被 DOT 和有机氯化物污染。研究人员在那里选了 80 个点掘土，每份土样都放进一个装有 5 条受到监测的蚯蚓的容器里。这项试验尚在进行中。研究人员还观察到蚯蚓的行为反应——身体蜷曲、僵硬、缩短和肿大的变化，体表损伤和死亡也受到了注意。

3.3.3. 贻贝和牡蛎

在美国的海岸线上，包括海湾、港湾及开阔的海域，分布着约 200 个隶属于国家海洋和大气管理局 (NOAA) 国家地位和趋势规划署的贻贝或牡蛎定位监测站。这些监测站都选在没有已知的本地污染源的地方。对这些贝壳所做的分析包括微量元素、多环芳烃和氯代烃 (包括杀虫剂和多氯联苯)。

将来，贻贝也可能会用于监测污水对水源的污染。受到粪便污染的地方会出现一种称为大肠杆菌的细菌，它可以预示水中致病感染因子的存在。因此，环境卫生部门可以根据大肠杆菌的水平来监测用作娱乐性的水体，但在其它无法做持续监测的地方，有害生物的出现则难以鉴定。

贻贝固着生活，相对容易处理。贻贝在一定范围的水质环境下能起到很好的监测作用。这种滤食性的软体动物即使在周围细菌密度已经下降后，在其内脏中仍能积累和保留相当高水平的细菌。应用常规的微生物学方法可以清点细菌的数目。

3.3.4. 蝇类幼虫

某些蝇类幼虫可以专一地用于鉴定溪流和其它潮湿地带的环境中有害物质的点源。这些幼虫长期生活在水流中，监测着一切流过的东西，尤其是一些金属。铜、锰、铜等在水体和沉淀物中的浓度随时间在变化，而在蝇类幼虫体内的浓度却相当稳定。这表明取样的时间并非关键，因为昆虫提供了水流在不同时间里受到污染的平均状况。

3.3.5. 蜂 类

被称为“大自然最高效的采集者”的蜜蜂是又一种监测生物。一个普通蜂巢的蜜蜂超过 50000 只。大量的蜂要去采花蜜和花粉作食物，采水使蜂巢蒸发降温，采树脂以把蜂巢粘在一起。此外，蜂体上的刚毛带有静电，能吸附尘埃。任何与蜜蜂的食物、水、尘埃甚至它们所飞过的空气有关的污染物，都会被带到蜂巢。在蜜蜂体内发现有高浓度的污染物存在时，则可能在当地的植物和土壤中具有高浓度的该种污染物。蜜蜂另外还可用于放射性核素的环境监测。许多核工厂都把废物埋在地下，

放射性物质的泄漏事故有时会发生。蜜蜂就成了核电站、兵工厂、实验室和垃圾场的一种重要的预警系统。蜜蜂还可用于那些倾倒了大量未知化学物质的有毒废物场所。把一个蜂巢放在附近，然后分析那些蜜蜂，就可以给环境卫生部门提供一份他们面临的有害物质的清单。

3.3.6. 鱼　类

在天然水体中，鱼类很早就被用来监测污染。湖水受到的化学物质污染如二噁烷和多氯联苯类的污染可以在鱼组织中测得。在那些生活于受污染的水体中的鱼身上还可观察到恶性肿瘤。为了直接监测水体，有人用笼装鱼的办法在一家污水处理厂进行了研究。该厂的氧化塘是为了促使用作消毒剂的氯气扩散而设计的，氯气与有机化合物在水中反应形成致癌物氯代烃。食用了这个塘里鱼的人可能会接触到这些化合物。塘中流出的水流入河里，则会有更多的人受到影响。

在21周时获得的数据是令人吃惊的。安放在另一塘的笼子里的对照组表现正常，而大多数在氧化塘中的鱼都死了，有些是在几小时内死亡的。如先前在野生种群中所见到的那样，笼子中的鱼也发现了口腔刺瘤，尽管这时氯的水平要比先前低2～6倍。而对该氧化塘的水样和沉积物的化学分析并未测到致癌有机物，在这种情况下，鱼是致癌物质出现的最佳指示者。

3.3.7. 鸟类和哺乳类

鸟类的觅食生态学和敏感性可能使其成为预警系统。具有高代谢率的小型鸟类作用更大，由于它们进食迅速，因此接触环境中的有毒化学物质非常多。有人用欧洲椋鸟作为一种生物测试系统。这种鸟以土壤无脊椎动物喂养雏鸟，而土壤无脊椎动物可能会受到有毒化学物质的污染。其它的鸟类如猫头鹰、隼，以及哺乳动物如野兔、田鼠及鼩鼱等，也能用作监测生物。这些动物的血液和粪便提供了关于各种不同的有毒化学物质及其生物效应的生物可测性线索，可以监测杀虫剂、多环芳烃、多氯联苯及各种有毒金属元素。

科学家们从人道的立场使用各种各样的方法捕获这些动物以做非致命的监测之用，寻找使野生动物不受伤害的捕捉方法，以便使它们能在不受伤害的情况下放生。

3.3.8. 指示植物

被选作生物监测的植物一般应具有下列特征：首先，该植物对对象污染物具有十分明显的可测量的植物反应；第二，这些植物的反应必须有再现性；第三，这些植物应该在被监测地区很容易生长和管理，不应有病虫害防治等问题；第四，为使测量结果有可比性，种子应来自同一个来源。这样选择的植物就能较好地反映被监测地区的污染情况。多年生木本植物、一年生草本植物以及地衣苔藓类植物都可用作指示植物。

目前，各种环境监测方法很多，但哪一种都不是通用于所有情况的，生物监测也是如此，也有一个适用范围问题。所以，对环境的监测和分析还是要依靠理化分析、生物监测以及其他方法综合使用，才能达到成功监测的目的。

4. 环境监测与分析实例

苏南地区是我国工农业迅速发展的地区之一，近年来，无锡地区工业的发展，给环境带来很大的冲击。无锡市运河水质差，外观是棕黄色，表面有浮油。受污染的水系又引起太湖水质的恶化。下面以无锡市环境水体中有机物污染研究工作为例，简要回顾一下环境监测与环境分析的一般方法。

在这项研究中，从采样到水样的预处理直至痕量有机污染物的分析测定和结果分析，大体反映了一般环境监测分析工作的方法。

4.1. 采　样

分别采集太湖水、运河水及饮用水。采样布点方法如图4.1所示。

太湖水取样80L，运河水4个点各取20L，均取自水面下0.5m处。

4.2. 富　集

4.2.1. 吸附剂处理

吸附剂GDX-102分别以乙醚、丙酮、甲醇的顺序在索式抽取机内回流8h，浸泡过夜，再在甲醇存在时湿法装入吸附柱。使用前用重蒸水冲洗吸附剂。

4.2.2. 吸附柱

吸附柱为ϕ18×250mm，ϕ26×280mm的玻璃管。吸附剂高10cm。水样经玻璃棉过滤后由柱上端流入。饮用水和太湖水在柱下面用水泵减压，以加快水的流速。运河水用虹吸自然流出，流速控制在50～70ml/min。

4.3. 脱　附

水样全部通过柱子后，用氮气吹干水分，然后加一定量二氯甲烷浸泡吸附剂30min，接着以2～3ml/min的速度洗脱，3次的洗脱液合并，最后用氮气尽可能吹尽洗脱液。洗脱液加无水硫酸钠脱水。

4.4. 浓　缩

洗脱液用K-D浓缩器通氮气，减压浓缩至1ml，进样前再通氮气，常温浓缩至0.1ml。

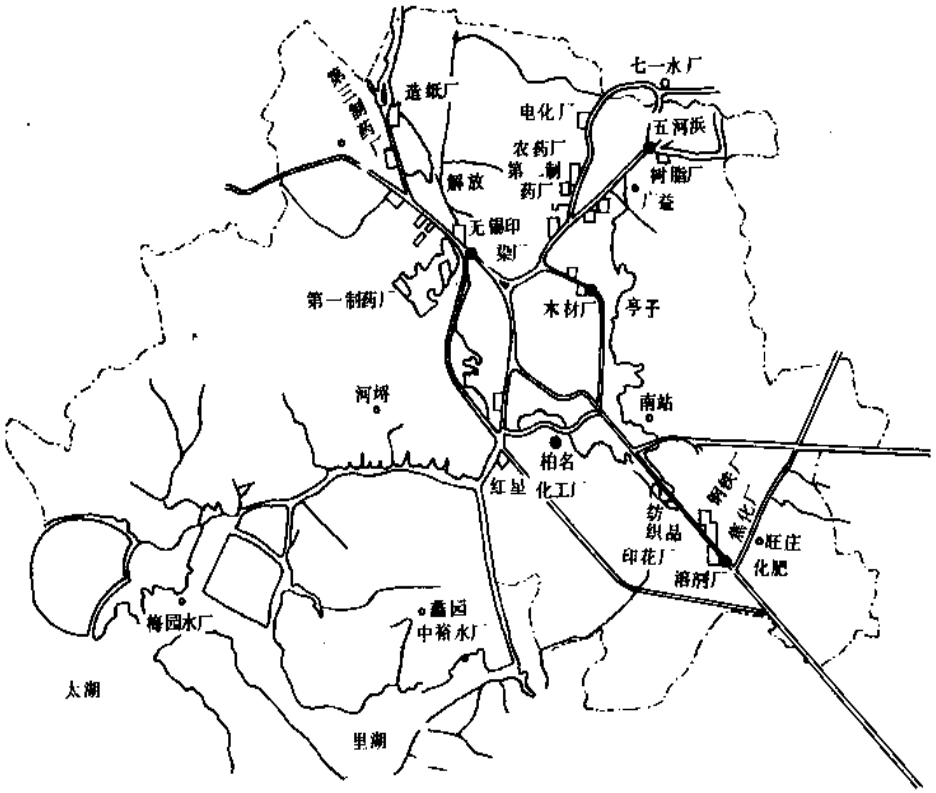


图 4.1 取样点分布图

4.5. 分 析

采用气相色谱及色谱-质谱联用对太湖水进行分析，定性了74种有机化合物，并通过气相色谱-微处理机定量了19个；查得毒性数据24个。

对饮用水定性了89个化合物，定量了18个；查得毒性数据28个。

对运河水也分别进行了分析。

4.6. 结 果

(1) 各水样中查得有三致效应的化合物数量

水样名称	化肥桥	解放桥	五河滨	亭子桥	饮用水	太湖
数 量	15	13	16	11	16	13

(2) 地面水环境质量分级标准

P	<0.2	0.3～0.4	0.4～0.7	0.7～1.0	1.0～2.0	>2.0
级别	清洁	尚清洁	轻污染	中污染	重污染	严重污染

计算公式：

$$P=\frac{1}{n}\sum_{i}^{n}P_i$$

$$P_i=\frac{c_i}{s_i}$$

式中 P——综合污染指标；

n——污染要素数量；

P_i——某种污染物的污染指标；

c_i——某种污染物的实测浓度；

s_i——某种污染物的地面水标准浓度。

本工作将太湖水和运河水归在一处，采用欧洲饮用水水源（地表水）标准值（1975.6）中的酚、烃、多环芳烃的值作为标准浓度换算 P_i 值。六六六标准浓度用杀虫剂代替，结果见表4.1。

根据 P 值列表4.2，指出了各水样的污染级别。

由于现行制定的地表水、饮用水的有机化合物的标准值过少，借用同类化合物为标准进行 P 值的计算，用作各水样间被有机物污染程度的相互比较，估算污染级别，并非绝对值。

饮用水样的污染指数的计算，采用世界卫生组织《饮用水水质准则》(1982)中规定的五氯酚和苯并(α)芘的值作为饮用水样中的酚和萤蒽的标准浓度推算 P_i 值，$P_{酚}=0.0193$，$P_{萤蒽}=5.4$，$P_{六六六}=0.038$。计算的 P 值=

表 4.1　太湖水及运河水的 P_i 和 P 值

水样名称	P_i 值				P 值
	酚	烃	多环芳烃	六六六	
太　湖		0.01	0.925	0.15	0.36
化肥桥	0.44	0.025	12.9	0.79	5.71
五河滨	0.24	0.064	7.6	1.74	3.31
解放桥		0.104	2.45	0.70	1.08
亭子桥		0.022	3.40	1.04	1.48

表 4.2　各水样的污染级别

水样名称	P 值	污染级别
太　湖	0.36	尚清洁
化肥桥	5.71	严重污染
五河滨	3.31	严重污染
解放桥	1.08	重 污 染
亭子桥	1.48	重 污 染

1.8。参照地下水污染指标和级别，饮用水样属于中度污染的四级污染水。

基本参考文献

1. 《中国大百科全书·环境科学》，中国大百科全书出版社，北京，1984年。
2. 中国环境监测总站，《城市与工业废水中有机物分析方法》，1986年。
3. USEPA Control Laboratory Program, "Statement of Work for Organic Analysis", Revision, 1985.
4. USEPA, "Test Methods for Evaluating Solid Waste", SW-846, 1986.
5. USEPA, "Guidelines for Deriving Numerical National Water Quality, Criteria for the Protection of Aquatic Organisms and Their Uses", PB85—227049, 1985.
6. OECD, "Chemicals Testing Programme Test Guieline", A80/8, 1980.
7. 日本環境庁，"官公庁公害專門資料", vol. 21, No. 2, 1986.
8. 《环境水质监测质量保证手册》，化学工业出版社，北京，1980年。
9. 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会，《水和废水监测分析方法》，第3版，中国环境科学出版社，北京，1989年。
10. 酒井馨，"环境仪器分析"，中国环境监测，8(6)，1～64(1990)；7(1)，57～61(1991)；7(2)，52～64(1991)；7(4)，63～64(1991)。
11. "Operation and Maintaince Manual for Precipitation Chemistry Measurement Systems", USEPA/600/4—82—042a+b, Contrct No. 86—2—3262.
12. 张志杰、张维平，《环境污染生物监测与评价》，中国环境科学出版社，北京，1991年。
13. USEPA Control Laboratory Program, "Statement of Work for Organic Analysis", Revision, 1985.
14. 中国环境监测总站编写，《环境水质监测质量保证手册》，化学工业出版社，北京，1984年。
15. 中国环境监测总站编写，《大气污染测量系统测量质量保证手册·第2卷·大气污染监测专用分析》，化学工业出版社，北京，1990年。
16. 蒋展鹏等，《环境工程监测》，清华大学出版社。
17. 日色和夫，《环境监测技术》，中国环境科学出版社。
18. 黄秀莲等，《环境分析与监测》，高等教育出版社。

huanjing wuran

环境污染　Environmental Pollution

刘存礼　清华大学环境工程系

1. **概述**…… 475
1.1. 环境系统…… 476
1.2. 环境污染源…… 476
1.3. 环境污染物…… 476
1.4. 环境污染公害事件…… 476
1.5. 环境污染综合防治…… 477
2. **大气环境污染**…… 477
2.1. 大气污染源…… 477
2.2. 大气污染物…… 478
2.3. 大气污染化学…… 478
2.4. 酸雨…… 478
2.5. 臭氧层破坏…… 479
2.6. 温室效应…… 479
2.7. 光化学烟雾…… 479
2.8. 恶臭…… 480
2.9. 大气污染综合防治…… 480
3. **水环境污染**…… 480
3.1. 水污染源…… 481
3.2. 水污染物…… 481
3.3. 海洋污染…… 481
3.4. 水体富营养化…… 482
3.5. 水体自净…… 482
3.6. 水污染综合防治…… 482
4. **土壤污染**…… 483
4.1. 土壤污染源…… 483
4.2. 土壤污染物…… 483
4.3. 土壤污染化学…… 483
4.4. 土壤污染危害…… 484
4.5. 土壤污染防治…… 484
5. **噪声污染**…… 484
5.1. 噪声污染源…… 485
5.2. 噪声污染危害…… 485
5.3. 噪声污染综合防治…… 485
6. **生物污染**…… 485
6.1. 生物污染危害…… 486
6.2. 生物污染综合防治…… 486
7. **电磁污染**…… 486
7.1. 电磁污染危害…… 487
7.2. 电磁污染综合防治…… 487
8. **放射性污染**…… 487
8.1. 放射性污染危害…… 487
8.2. 放射性污染防治…… 488
9. **固体废物污染**…… 488
9.1. 固体废物污染危害…… 489
9.2. 固体废物处置与利用…… 489
参考文献…… 490

1. 概　述

由于人类生活、生产活动中对资源的浪费和不合理使用，大量有用资源变为废物进入环境，造成危害，使环境质量下降，进而影响人类和其它生物正常生存和发展的现象称之为环境污染。

环境污染的产生有一个从量变到质变的过程，产业革命后，工业生产得到迅速发展，排放进入环境的污染物种类和数量大量增加，在一些地区开始发生环境污染和环境污染公害事件。例如，从1850年起英国伦敦泰晤士河中水生生物大量死亡，1873年发生的伦敦烟雾事件等。20世纪50年代以来由于工业的进一步发展，工业废物量的增长逐步超过了工业产品产量的增长。1980年世界年需各种原料总用量为100Gt（约合人均矿物原料量25t），世界年产电能约7977TW·h。人们在生产所需工业产品的同时，将大量工业废料放弃于环境中。据统计，1970年全世界共排放废料39.13Gt。在生产过程中利用了50万种各类化合物(已知化合物总数为600万种)，其

中约4万种对人类有害，1.2万种为有毒化合物[1~2]。这些有毒有害的大量工业废物排入环境后，当某种造成污染的物质的浓度或其总量超过环境自净能力时，就会产生危害，破坏人类赖以生存和发展的地球大气圈、水圈和土壤-岩石圈，进一步造成了环境污染和一系列严重的环境污染事件以及在世界范围内产生的全球性气候变暖、温室效应、臭氧层破坏、海洋污染等当代重大环境问题，都是环境污染造成的威胁人类未来生存和发展的灾难性后果。

环境污染有不同的类型，如按环境要素分可分为大气污染、水体（水环境）污染和土壤污染；按污染物的性质分可分为物理污染、化学污染和生物污染；按污染物的存在形态分可分为废气、废水、固体废物污染，噪声污染及放射性污染等；按污染物的分布范围分可分为全球性污染、区域性污染、局部地区性污染；按环境污染产生的原因分则分为天然性污染（如火山爆发等自然灾害）和人为污染，而人为污染则又可分为工业污染、农业污染、交通污染等。目前，环境污染已成为全球性问题，它不仅破坏着自然界的生态平衡，给地球上生物的正常生长和人类健康带来严重危害，而且也制约了社会经济的持续发展，成为当前的重大社会经济问题之一。

1.1. 环境系统

围绕人群各种环境因素构成的总体称为环境系统。其中包括生物和非生物环境因素，具体地指大气、水体、土壤、岩石、热、光、声、力和各种有机体等。环境系统是一个不可分割的整体，在一定时空中的环境因素通过物质流、能量流、信息流等各种方式相互联系、相互作用，形成一定的系统结构和功能。环境系统是一个动态平衡系统，一方面，它在自然能和人类活动的作用下，其组成和结构在不断变化；另一方面，它具有一定的调节能力，具有相对稳定性。环境系统的范围可以是全球性的，也可以是局部性的，如一个城市或一个村落，它的具体范围根据所研究和需要解决的环境问题可大可小，根据情况而定。局部性系统相对其周围的整体系统虽是一个单独的系统，但其间也具有不可分割的联系。从系统观点出发，正确、全面、系统地研究和掌握环境系统的运动变化规律，是人类选择适当的社会发展行为，防止、减少直至解决环境问题的基础。

1.2. 环境污染源

造成环境污染的污染物发生源称为环境污染源。通常指向环境排放有害物质或对环境产生有害影响的场所、设备和装置。一般分为天然污染源和人为污染源。天然污染源是指自然界本身向环境排放有害物质或造成有害影响的场所，如正在喷发的火山；人为污染源是指人类社会活动所形成的污染源，它是环境污染控制的主要对象。人为污染源有多种分类方法。按所排放污染的种类可分为有机污染源、无机污染源、热污染源、噪声污染源、放射性污染源、病原体污染源和同时排放多种污染的混合污染源等。按污染的对象可分为大气污染源、水体污染源、土壤污染源和生物污染源等；按其排放污染的空间形式可分为点污染源、线污染源、面污染源等；按人类社会活动功能可分为工业污染源、农业污染源、生活污染源及交通运输污染源等；按污染排放的时间间隔则可分为连续排放污染源、间断排放污染源及瞬时排放污染源。对环境污染源进行识别、评价、调查和控制是环境污染综合防治系统的重要组成部分。

1.3. 环境污染物

由于环境污染而使环境正常组成和性质发生直接或间接有害于人类的变化的物质称为环境污染物。这类物质有时是自然界释放的，有时是人类生产、生活活动中产生的。按污染物性质环境污染物可分为化学、物理和生物污染物；按环境要素可分为大气污染物、水体污染物和土壤污染物等；按污染物的存在形态可分为废气、废水、固体废弃物以及噪声、电磁辐射等。环境污染物质的产生除自然界在一定条件下释放产生外，往往是由于人类在生产、生产活动中对资源的不合理利用产生的，污染物往往本是生产、生活中的有用物质，在特定的环境中达到一定的数量或浓度，并且持续一定时间，超过环境标准容许值和环境自净能力，从而造成环境污染，对人类带来危害。污染物具有毒性、扩散性、积累性、活性、持久性和生物可降解性等特征。多种污染物之间还具有拮抗和协同作用，使其有毒有害性质降低或增大。随着人类社会的发展、技术的进步和环境保护事业的发展，污染物排放种类和排放量会逐渐减少，但也会产生新的污染物。

1.4. 环境污染公害事件

由于人类活动引起的环境污染而造成的在短期内人群大量发病和死亡的事件称为环境污染公害事件。如举世闻名的“八大公害事件”及近年来发生的切尔诺贝利放射性污染事件等。按公害事件发生的原因分为：

(1) 大气污染公害事件 是由于向大气中大量排放烟尘、SO_2及碳氢化合物等污染物造成的，如1930年12月1~5日发生在比利时马斯河谷烟雾事件；1948年10月26~31日在美国宾夕法尼亚州多诺拉镇发生的多诺拉烟雾事件；40年代初期发生的美国洛杉矶光化学烟雾事件；1961年在日本四日市发生的四日市哮喘事件等。

(2) 水环境污染公害事件 是由于工业生产把大量有毒有害化学物质排入水体造成的，如1953~1956年在日本熊本县水俣市因向海湾排放含汞废水而引起的水俣病事件等。

(3) 土壤污染公害事件　是由于排放工业废水、废渣污染进入土壤而造成的，如1955～1972年在日本富山县神通川流域，因排放含镉废水造成的痛痛病（骨痛病）事件等。

(4) 食品污染公害事件　是由于有毒化学物质（食品添加剂）和致病生物进入食品造成的，如1968年3月在日本北九州、爱知县因多氯联苯污染米糠油而发生的米糠油事件等[4]。

近年来还大量发生因工业生产事故造成恶性环境污染公害事件，如1984年12月3日发生的印度博帕尔污染事件，是由于美国联合碳化物公司设在中央邦博帕尔市的农药厂毒液罐爆裂，毒气泄漏事故而造成的恶性环境污染事件；1986年4月26日发生的前苏联切尔诺贝利（前苏联基辅地区）核电站反应堆爆炸起火而造成的严重放射性污染事件等。公害事件的不断发生已引起全人类的普遍关注，促使了环境保护事业与环境科学的研究与发展。

1.5.　环境污染综合防治

环境污染综合防治是从系统整体出发，对区域、流域、城市或地区的环境系统及其环境问题进行综合分析，作出环境质量评价，制订环境标准（目标），拟定环境防治规划，采取技术、经济和法制等手段，得出防治污染的最佳方案并加以实施，以达到经济有效地保护和改善环境质量的目的。环境污染综合防治是与单项污染源治理相对的概念。从对象上说，它综合考虑大气、水体、土壤等各种环境要素；从目标上说，它综合考虑资源、经济、生态和人类健康等方面；从组成上说，要考虑污染物的产生、治理、输送、排放以及在环境中的迁移、转化等各个过程；从防治上说，应综合考虑技术与经济、防与治、治理与综合利用、人工治理与自然净化、经济发展与环境保护等相结合的各种有效措施。环境污染综合防治的基础是环境污染监测，搞好对环境现状污染和变化规律的监测，才能对环境质量进行现状和影响评价，进一步做好环境污染综合防治。目前发展的无废、少废生产工艺、环境系统工程、电子计算技术、数学模拟和优化决策分析等，都为环境污染综合防治提供了技术手段。

2.　大气环境污染

由于自然界中的局部的质能变化或人类的生产生活活动，改变了大气圈中原有成分和向大气中排放的污染物质，达到了有害程度，使大气质量恶化，以致破坏生态系统和人类的正常生存和发展，对人和物造成危害的现象称为大气污染。其成因有自然因素（如火山爆发、森林大火、岩石风化等）和人为因素（如工业废气、燃料燃烧、汽车尾气、核爆炸等）。大气污染系统包括污染源排放、大气污染的迁移转化和污染接受体接收3个主要过程。大气污染主要有以燃煤为主的煤烟型污染（污染物为烟尘、SO_2等）；以汽车尾气、燃油等造成的光化学烟雾污染［污染物为氮氧化物和烃类（有时存在二氧化硫）等一次污染物和生成的臭氧、过氧乙酰硝酸酯、高活性自由基、醛类、酮类、有机酸类等二次污染物的混合物］；以燃煤、燃油和一些天然源造成的酸性降水污染。目前，因氟利昂的排放而导致大气臭氧层破坏，因痕量气体污染产生的温室效应等直接影响到人类的生存和发展环境。大气污染的严重程度主要取决于污染物的性质和浓度，污染源的性质和排放方式，气象条件和地表性质等。大气污染作用时间长、范围广，并直接大量进入人体。世界闻名的“八大公害”事件中，有5起是由于大气污染直接造成的。近年来，一些直接影响人类生存发展的重大环境问题如气候的变化、臭氧层的破坏、酸雨的生成等也都是大气污染造成的，而且主要是由于人为因素生成的大气污染造成。因此，大气污染的防治十分重要。主要防治方法有：污染源控制及合理布局，采用先进的源净化技术，减少污染物排放或污染物闭路循环，采用无废工艺等；发展植物净化；合理利用大气自净能力；加强管理，制订切合实际的法律、法规和大气环境保护政策等。

2.1.　大气污染源

造成大气环境污染的污染物发生源称为大气污染源，包括向大气环境排放有害污染物或对大气环境产生有害影响的场所、设备和装置。大气污染源是组成大气污染系统的重要部分之一（系统包括大气污染源、大气和受体3部分），分为天然污染源和人为污染源两大类，前者指自然界自身形成的污染源；后者则指人类社会生产、生活活动所形成的污染源，并被认为是环境保护工作的主要对象。

人为污染源按人类社会活动分为：

① 工业污染源　工业生产过程中形成的污染源，多数属于固定点污染源形式。例如，燃烧过程中排出的烟气中含有一氧化碳、二氧化硫、苯并(α)芘和粉尘等污染物；化工生产过程中排出的废气中含有硫化氢、氮氧化物、氯化氢、氯化氢、甲醛、氨等有害气体等。黑色冶金、化工、采矿、建筑材料等工业部门为主要污染源。

② 农业污染源　农业生产过程中形成的污染源：氮肥分解产生的氮氧化物直接进入大气环境等。

③ 交通运输污染源　交通运输设施和设备对大气环境形成污染，多属于移动式点污染源或线污染源。排出的污染物有一氧化碳、氮氧化物、碳氢化合物、二氧化硫等有害气体。

④ 生活污染源　人类生活消费活动向大气环境排出的废气形成的污染源。例如，我国城市中消耗能源做

饭、取暖用的小煤炉燃烧造成的大气面污染源；生活废物、垃圾等对大气造成的污染源等。

对大气污染源进行监督，控制污染物排放量，是改进大气环境质量的重要措施。近年来，从区域整体系统分析出发，综合运用各种防治污染的技术措施，统一规划能源结构、工业发展、城市建设布局以及治理措施的大气污染综合防治，是合理利用大气环境自净能力，减少防治费用，改善大气环境质量的先进有效方法。

2.2. 大气污染物

大气污染物是自然界自身释放或人为社会活动排入大气环境并直接或间接影响到大气环境质量的降低，使其组成和性质有害于人类和生态系统的物质。进入大气造成大气污染的有害物质有：固体微粒（烟尘、粉尘等）和气溶胶；酸性物质 H_2S、SO_2、SO_3、CO_2、氮氧化物、卤素及其化合物、磷及其化合物；氨及其它氮化合物；碳氧化物；汞、铅及其它金属化合物；挥发性溶剂。此外排入大气中的还有放射性污染物质等，其中最重要的污染物质为碳氢化合物（HC）、一氧化碳（CO）、氮氧化合物（NO_x）、硫氧化合物（SO_x）和固体微粒等5种。上述各种污染物（一次污染物）排放到大气中以后，与大气中正常空气成分混合，在一定条件下发生各种物理和化学变化，并可能产生新的污染物质，即二次污染物，如 O_3（臭氧）、PAN（过氧乙酰硝酸酯）、硫酸烟雾等。据统计，全世界向大气环境排放的各种有害污染物质为2.5Gt。在美国，以1970年为例，排入大气中的上述5种有害物质共为264Mt，其中汽车运输排出废气约占55%，工业生产排出废气约占14%。排入大气的污染物质经过一定时间之后进入土壤和水体；与此同时，由水体和土壤也向大气释放污染物质，从而造成生物圈中有害物质的循环。

化工和石油化工行业结构复杂，工艺、产品繁多，产出的废气不但数量大而且组成复杂，例如废气中常含有有机溶剂、胺类、醛类、氯气和氯化氢、氮氧化物、氟化物、二氧化硫、磷、汞、硫化氢、二硫化碳、金属有机化合物等。废气大多具有毒性、腐蚀性、易燃易爆性，并散发恶臭。

2.3. 大气污染化学

大气污染化学是环境化学的组成部分之一。它主要研究大气环境（特别是大气对流层）中污染物的化学性质、组成、状态及其来源、分布、迁移、转化、累积与净化等过程的化学行为，化学作用过程，物理化学特性等各种化学现象与过程的变化规律，大气污染对自然环境的影响和生态环境的效应，以及大气污染控制与净化的物理化学原理等。研究的目的是为制订大气环境质量标准，进行大气环境质量管理与评价、分析监测，进行大气污染综合防治，改善和保护大气环境质量提供科学信息和依据。大气污染化学也是大气化学的一个组成部分，与大气化学有着密切关系。目前大气污染化学研究的主要方面是：大气降水化学，气溶胶（颗粒物）化学，大气光化学与自由基化学，大气污染物的污染化学，大气中痕量气体化学，微量元素化学等。主要研究方法分为直接测定、理论推算和模拟试验3种，它们常常相互补充、综合运用。

2.4. 酸 雨

pH值小于5.6的大气降水（包括雨、雪、雾、露、霜等）统称为酸雨。酸雨的形成是一种复杂的大气化学和大气物理过程，其基本原因是由于人类活动造成的大气污染使大气中的酸性物质增加并进入到降水中。已知的酸性物质对酸雨形成的基本量为：硫酸60～70%，硝酸30%，盐酸5%，有机酸2%。对于不同地区，在不同情况下，这些酸性物质的含量百分数有一定的变化和差异。酸雨中的硫酸和硝酸主要是人类活动排放的二氧化硫（SO_2）和氮氧化物（NO_x）造成的，来源于煤和石油的燃烧以及电厂、冶金、化工等工业部门生产过程中的排放物质和汽车废气等。据估计，现在全世界每年排出的二氧化硫和氮氧化物已达到140～200Mt，预计2000年将达到250～300Mt[2]，它们通常是通过气相分子的氧化，气相集团的氧化，在颗粒物质表面发生的氧化和液滴的氧化而生成硫酸和硝酸、亚硝酸。酸雨中的酸度是降水中阴阳离子平衡和酸碱反应的综合结果，并且与距排放点的距离远近、排放季节和时间、以及当地的气象条件等有关。据监测，美国西北部地区常年降水平均pH值为4.1～4.3，纽约的雨水的pH值为2.66～4.66，斯塔多纳维亚国家雨水的pH值为4.0～4.2。中国每年排放的二氧化硫达15Mt，是世界上排放量较大的国家之一。中国的酸雨主要分布在黄河以南，尤以西南地区最为严重。如贵州、重庆地区雨水pH值为4.3左右，其它长江以南如苏州、常州、杭州、宜宾、福州、南昌、广州、桂林、长沙、南宁等不少地区和城市出现酸雨，长江以北青岛也出现过酸雨。酸雨降落到地面后可对生物和非生物造成危害，能酸化地下水和地面水，摧毁渔业生产，影响森林生长，危害土壤和农作物，腐蚀破坏建筑物和古迹，并可直接使人们爆发疾病（气管炎、肺气肿、气喘及变态反应性疾病等），危害人类健康。酸雨可穿越国界，造成国际性污染。现在美国新苏格兰地区已有7条河流中河水的pH值为4.7，瑞典西部和挪威南部及美国东北部，前苏联北部和西伯利亚地区的许多湖泊酸化，pH值降至4.5～5.5，有些已成为死湖。中国重庆及峨眉山（酸雨pH值为4.3）的农作物及马尾松林，贵阳市（酸雨pH值为3.8～4.5）的植物及土壤已遭到严重的酸雨危害[2,3]。

2.5. 臭氧层破坏

臭氧层破坏是指人类活动产生的一些痕量气体（如氮氧化物和氯氟烃等）进入大气平流层与臭氧层中的臭氧发生化学变化，使大气平流层中的臭氧浓度减少或局部消失的现象。臭氧在整个大气中的含量为3.3Gt，分布于10～50km高空范围内。大气平流层中的臭氧是基于氧分子的光分解作用生成的，这个反应处于35～45km高空上，在20～25km高空氧浓度具有最大值。在25km处形成了平均厚度为3mm、浓度最高的臭氧层。臭氧层能够吸收太阳光中的紫外辐射，给地球提供了防护紫外线的屏蔽，保护地球上的生物，并将能量贮存于上层大气，决定平流层的温度分布，起到了调节气候的作用。

近半个世纪以来，工农业高速发展，人为活动产生的大量氮氧化物排入大气，特别是超音速飞机在臭氧层高度的飞行，宇航飞行器不断发射而排出的痕量气体进入大气层，人们大量生产氯氟烃化合物（即氟利昂）用作致冷剂、除臭剂、头发喷雾剂等等，以及氮肥分解、自然界火山爆发等都会将大量破坏臭氧层的气体排入大气，导致大气臭氧层中臭氧浓度的降低、甚至于局部消失，发生"臭氧洞"及臭氧逐步耗竭的现象。据计算，1980年大气中臭氧浓度已降低约1～2%，到2050年将降低约10%左右，大气中臭氧总量每减少1%就会使紫外辐射量增加1.6～3%，其中紫外线-B对大气中臭氧含量最为敏感，已经确认，其剂量增加1%，引起的非黑素瘤皮肤癌的发病率将增加2%以上。此外，紫外辐射量的增加将会使平流层温度发生变化，影响人类健康（引起日灼、眼病、皮肤病及变态反应病等）和植物生长以及生态的平衡的后果[2,3,5]。臭氧层破坏的现象已引起人们的极大关注，为更确切地弄清由此产生的紫外辐射效应问题，国际环境保护组织正在开展大量研究工作。

2.6. 温室效应

人为活动使大气中某些痕量气体含量增加，引起大气对流层温度明显提高，地球平均气温逐步上升的现象称为温室效应。这类痕量气体包括二氧化碳（CO_2）、甲烷（CH_4）、臭氧（O_3）、氧化亚氮（N_2O）、氯氟烃（即氟利昂CFC_3）等。这类气体会增加大气长波辐射的吸收，阻止地球吸收的太阳辐射热能向空间的散发，使大气对流层温度提高，地球平均气温上升，它象射入温室的阳光红外线不易穿透散发的覆盖物一样，使温室内温度升高。因此，这类气体称为温室气体。

温室气体主要来源于化石燃料的燃烧、工业生产中排出的废气、植物的光合作用、有机物的发酵、氮肥、树木的燃烧等。目前最重要的温室气体是二氧化碳，大量燃烧有机燃料造成大气中二氧化碳浓度的增加，已引起人们的极大关注。从1958年到1980年的22年间，大气中的二氧化碳的平均浓度已增加了20ppm，现在以每年0.7ppm以上的速率增长。据调查，1880年大气中的CO_2浓度为284ppm，1970年达330ppm，2000年可能增至379ppm。工业革命以来已上升为25%，预计在未来的50年中还将增加30%以上，这将使中纬度地面平均温度升高2～3℃，极地升高6～10℃，而过去100年间地球气温的总变化幅度为±0.4℃。如果按照目前的能源消耗水平发展下去，未来的100年内二氧化碳的排放量将成10倍地增加。1980年全世界排放CO_2约20Gt，至2100年则将增至200Gt，必将对地球气温产生巨大影响。其它温室气体造成的温室效应情况为：氟利昂造成的温室效应可与CO_2相比拟，氧化亚氮、甲烷、臭氧的浓度如增大1倍，则相应气温将分别提高0.72、0.37和0.67℃[2]。全球性气候的变化将引起温度场、降水场的变化，从而对地球生物圈的状态和人类的经济活动产生重大影响。例如北半球冬天变短、变湿，夏天变长、变干燥；亚热带地区变得比现在更干，热带地区变得更湿；热带风暴能量增大，飓风和台风将频繁发生。一些动植物由于不适应气候的转变可能灭绝，农作物减产，更严重的是会带来极地冰雪融化，海平面升高，大片土地将被淹没，影响全球1/3人口的生活并将造成各种灾难性后果。因此，现在全球对此重大环境问题给予了极大重视。

2.7. 光化学烟雾

光化学烟雾是大气污染的一些一次污染物（氮氧化物、烃类等）和在阳光紫外线的作用下发生一系列光化学反应产生的二次污染物（臭氧、过氧乙酰硝酸酯、高活性自由基、醛类、酮类和有机酸、硫酸盐气溶胶等）的混合物。光化学烟雾属氧化型烟雾，它具有很强的氧化性能，生成后会使大气能见度降低，对动植物和材料有害，对人们的眼睛、咽喉有刺激作用，并可使头痛及呼吸道疾病恶化，重则造成死亡。20世纪40年代，光化学烟雾在美国洛杉矶最早出现，故又称洛杉矶型烟雾。50年代在日本、加拿大、前联邦德国、澳大利亚和荷兰等国的大城市以及中国兰州地区也都发生过，其生成的主要过程是：大气污染物NO_2光解生成的活泼的氧原子导致臭氧的生成。由于碳氢化合物的存在，造成了NO向NO_2的快速转化，在此转化中自由基（如HO）起到重要作用，并被HO、O及臭氧氧化生成醛、酮、醇、酸等稳定产物和重要的中间产物RO_2、H_2O、RCO等自由基，而过氧自由基又引起NO向NO_2转化并重新导致生成臭氧和PAN（过氧乙酰硝酸酯）。如此连续不断循环反应，直到NO或HC消失为止，结果生成一系列带有氧化性、刺激性的O_3、PAN和各种酸类物质[5]。由此可知，为了防止光化学烟雾的产生，首先应控制大气中氮氧化合物及碳氢化合物的浓度和其间比率，从而使生成的最后产物浓度降低。现在采用的主要控制途径为：减少汽车尾气

污染；减少大气中氮氧化物的污染；控制 NO_x 与 HC 浓度比例关系，将氧化剂和 NO_2 浓度控制在大气质量标准范围内等。

2.8. 恶 臭

恶臭是指气态、液态或固态物质在大气中散发出的难闻和令人不愉快的气味。至今为止，产生恶臭的物质有 36 万多种，凭人的嗅觉能感觉到的恶臭物质有 4000 余种，其中包括各种农药和化学品，生产过程中各种原材料、中间产品和涂料，各种生活、生产废弃物以及腐烂、霉臭的各种有机物、生物等。对健康危害较大的大气污染恶臭物质主要来源于人类的生产活动，有硫醇类、氨、硫化氢、甲基硫、三甲胺、甲醛、苯乙烯、酪酸、酚类等几十种。这些恶臭物质除对大气污染外，有时还可以进入土壤和水体并造成污染。恶臭物质分布广，影响范围大，在一些国家（如日本等国）中已成为公害。硫醚类恶臭主要来源于医药、农药、橡胶加工、石油精炼等工厂；硫化物恶臭来源于牛皮纸浆、炼油、化肥等工厂；醛类恶臭来源于汽车废气和炼油、石油化工企业；吲哚类恶臭来源于垃圾处理场和堆肥场；脂肪酸类、胺类恶臭来源于骨胶、油脂、鱼肠、兽骨等化学制品工厂；酰胺类恶臭来源于石油化工企业；酚类恶臭来源于金属冶炼厂、化工厂。恶臭物质的浓度和人嗅觉感到的恶臭强度呈对数关系，即当恶臭浓度每增加 10 倍，人嗅觉感到强度约增加 1 倍。恶臭使人产生不愉快感，它可以危害人们的呼吸系统，妨碍正常呼吸功能；危害循环系统，出现血压和脉博变化；危害消化系统，令人恶心、呕吐、消化功能减退；危害内分泌系统使功能紊乱，影响机体代谢活动；危害神经系统，使脑神经损伤，调节功能失调，嗅觉脱失；危害人们的精神状态，影响大脑正常工作等。一般可根据恶臭物质的种类、来源和浓度等不同情况采取相应控制措施，如采用工业生产工艺改革、改用原材料、改进或调整设备使之不发生或减少恶臭的发生；对已产生的恶臭可通过采取吸附、吸收、焚烧、催化燃烧和化学氧化法来治理或采用几种方法联合起来治理；此外，比较经济的治理方法还有大气稀释法、恶臭源掩蔽法（配制有气味气体使混合物变得无臭），搬迁法等[3,5]。

2.9. 大气污染综合防治

大气污染综合防治是指把一个特定区域内的大气环境视作一个整体系统，综合运用各种防治污染的管理手段和技术措施，统一规划能源结构、工业发展、城市建设布局，加强污染源管理与治理，充分合理利用环境自净能力以提高大气环境质量。区域性大气污染是由多种污染源造成的，并受地区的各种自然和人为因素的影响。大气污染物又不可能集中起来进行统一处理，因此需要对其进行整体系统的综合防治，才能有效地控制大气污染。主要的防治措施分为：(1) 减少或防止污染物排放，包括改革能源结构，对燃料进行预处理以减少大气污染物的产生，改进燃烧装置和技术，采用无污染或少污染工艺，节约能源开展资源综合利用，加强管理，减少事故性排放和逸散跑冒，必要时进行污染源的关、停、并、转、控制，及时清理、处置工业、生活废渣，减少地面扬尘；(2) 治理排放的污染物，包括控制其排放总量和排放浓度，如利用各种除尘器去除烟尘和工业粉尘，采用气体吸收塔处理有害气体，回收利用废气中的有用物质，并使有害气体无害化；(3) 发展植物净化，主要是在城市和工业区有计划、有选择地扩大绿地面积；(4) 利用大气环境自净能力，即利用当地大气层的扩散、稀释、氧化、还原、降水、洗涤和生物作用能力以降低大气中污染物浓度和造成的危害[3,5]。

3. 水环境污染

污染物进入地面水体（江、河、湖、水库、海等）或地下水体后，使水体水质和底泥的物理、化学性质或生物群落组成发生变化，从而降低了水体的使用功能和使用价值的现象称为水环境污染，又称水体污染。作为环境介质的水体（水环境）中的水，由各种不同的物理、化学和生物物质组成，相应具有不同的感官性状、物理化学性能、生物组成等，而水体底泥状况也相应有一定差别。我国陆地总水量为 $2.8\times10^{12}m^3$。在当前技术、经济条件下，大部分水体可作为水资源用于人类的生活、生产活动。早期的水体污染主要是由于人们的生活活动（如大城市的生活污水）造成的。产业革命以后，工业排放的废水和废弃物成为水体的主要污染。20 世纪 50 年代以后，某些水体受到严重污染而危及人类的正常生产和生活活动，一些水环境污染公害事件相继发生（如日本的水俣病事件、富山事件等）。海洋水量为 13.4 亿立方千米，但在现代工业发展的冲击下，海洋污染也已成为世界上的重大环境问题之一，它主要包括放射性废物、石油、各种工业废水和城市污水的污染。目前受污染最严重的是靠近工业发达国家的海域如美国东北部沿海、日本的濑户内海、波罗的海、地中海北部等。美国全国 52 条主要河流都受到不同程度的污染。中国 78 条主要河流有 54 条遭到了污染，其中 14 条污染严重。美国伊利湖是较典型的富营养化湖泊。世界上最大的湖泊——里海，已遭到严重的石油污染。世界上河流海洋是互相沟通的，地面水体与地下水体也是互相连通的，通过污染的迁移转化而扩大危害范围，例如海洋中水受到多氯联苯的污染，现在可从北冰洋和南极州捕获的鲸鱼体中检出。中国北京、沈阳、西安等以地下水作为供水水源的大中城市共约 80 个，其中 60%已遭到污染。水环境的主要污染物包括病原体污染、有机物污染、石油污染、热污染、盐污染、放射性污染、有毒有害化学物质污染等。

控制水环境污染的方法最好是采用区域性水污染综合防治。主要包括：减少污染物的排放，加强水污染防治管理措施，以及强化污水治理技术，提高水污染控制水平等。

3.1. 水污染源

造成水环境（水体）污染的污染物发生源称为水污染源，包括向水环境排放污染物对水环境产生有害作用的场所、设备和装置。最初的水环境污染是由天然因素造成的，当前由于工业的急速发展，人口大量集中，水环境污染主要是人类的生产和生活活动造成的。

水环境污染源常按下列方法分类：(1) 按造成污染的原因分为天然污染源和人为污染源(包括工业污染源、农业污染源、城市污染源等)；(2) 按受污染的水体分为地面水污染源、地下水污染源和海洋污染源；(3) 按所排放的污染物种类分为物理性（如热污染源、放射性污染源等）、化学性、生物性污染源；(4) 按污染源空间分布的特点分为点污染源、线污染源、面污染源、扩散污染源（随大气扩散的污染物对水体的污染）。污染源的调查和评价是水环境污染控制的基础工作，进行区域性水污染控制规划时应首先根据调查结果确定主要污染源，即对污染源进行评价和排序，重点进行控制。目前，各种污染物主要是通过废水（污水）排放、地面径流和大气降水方式对水环境进行污染的[3,5]。

3.2. 水污染物

进入水环境后造成污染从而使水环境(水体)中水的组成和性质发生变化，质量降低，直接或间接有害于人类和水生生物的物质称为水污染物。污染物往往是人类、生物的必需的营养元素或生产中的有用物质，但由于不能被充分和合理地利用而被排放到水环境中去。随着人类生产发展、生活水平的提高和技术的进步，污染物的排放量和排放种类也会有变化。有的污染物进入水环境后，通过化学、物理反应或生物作用会变成新的污染物，其有害作用可能增强或减弱。污染物常有下列分类方法：(1) 按污染物来源分为天然污染物和人为污染物；(2) 按污染物的性质可分为物理污染物、化学污染物和生物污染物；(3) 按污染物在水环境中的变化分为一次污染物和二次污染物。近年来，根据污染物对人体的有害作用还可划分为致病、致畸、致变和致癌物等。由于废水的大量排放对水环境已经造成严重污染，例如，在莱茵河中已发现6万种不同的污染物，而且每年还以150～200种新的污染物增加着。在所有的水环境中都发现了石油污染，据计算，1kg石油可污染10000m^{2}水面，毒害死1亿个鱼苗。污染物在水环境中可以发生空间位置的移动及其所引起的富集、分散而造成更严重、范围更广的危害，但也可以通过迁移使其危害作用消失。控制污染物进入水环境是水污染控制工作中的重要环节。对污染物的排放国家已制定了各种污染物排放标准和管理制度，对污染物的排放进行总量和浓度控制。在中国《污水综合排放标准》(GB8978-88)控制排放的污水和废水中，将污染物分为两大类，即第一类污染物指能在环境或动植物体内蓄积对人体健康产生长远不良影响者，计有9种：汞、烷基汞、镉、铬（总铬，六价铬）、砷、铅、镍、苯并(a)芘；第二类污染物指其长远影响小于第一类污染物质，包括耗氧污染物、植物营养物、重金属、石油类、酚类、氰化物、农药、酸碱及无机盐类、悬浮物等共20类物质（或指标）。另外，标准中还制定了不同行业的行业污染物排放标准，加强对排放污染物进行控制。此外，排入水体的污染物质还有其它有毒化学物质、病原体（病菌、病毒、寄生虫）、放射性物质和热污染物(高温废水等)等需要进行控制[3,5]。

3.3. 海洋污染

海洋污染指污染物进入海洋环境造成污染，使海洋中水的性质和组成发生变化，对人类或水生生物产生危害影响的现象。海洋是世界上生命的发源地，它参与全球性物质循环，影响全球气候，又是全球生态系统变迁的最终环节。海洋覆盖了70.8%的地球表面，水量达1.34Tm^3，平均水深在2.7km以上。

海洋污染的途径首先是直接在海洋中排放废弃物。例如，自1976年起在爱尔兰附近海域，英国投放了约40kt放射性废物，已发现那里海中放射性水平正在增高；美国在距日本不远的太平洋海区新设了放射性废物投放场。海上开采、运输、装卸和使用石油过程中也会造成对海洋的直接石油污染。海上航道上已出现持续性污染。近年来的油船失事、海湾战争引起的爆发性海洋石油污染，使成百上千万吨石油直接倾泻入海，造成了严重后果。污染海洋的间接途径是河流和地面径流对海洋的污染，其中有工业废水、城市污水、农田灌溉排水及大气降水等，常含有重金属、农药、石油、各种有机物，造成了内海、海湾区域内的严重污染。此外，一些天然因素如海底火山爆发、大气沉降物、水下排放石油和天然气等也都是造成海洋污染的途径。1975年国际会议确认，世界上黑海、波罗的海、地中海、红海和波斯湾5个海域已受到不可挽回性的污染。亚得利亚海已成为意大利的废水坑[2]。污染物进入海洋后，在物理的、化学的、生物的综合作用下，不断地被扩散、稀释、氧化、还原和降解，但目前一些海域受到的污染已超过其自净的能力，通过海洋活动向全球扩散，污染范围不断扩大。在北极地区已发现了DDT和聚氯联苯的污染，在格林兰冰层中也发现了铅的污染。这些都是人为海洋污染造成的。70年代末，每年投入海洋的石油达10Mt以上，在海面上形成油膜(1t油可造成12km^{2}油膜)，引起鱼类死亡，危

害水生生物。日本水俣湾居民食用被汞污染的鱼类，引起举世闻名的“水俣病”公害事件。一些有机物质和营养盐（氮、磷、钾等）进入海域，引起浮游生物大量繁殖，使海水变色缺氧、出现“赤潮”，使鱼、蟹、虾、贝等海产减产甚至灭迹。进入海洋的农药、聚氯联苯等人工合成化合物，不但可以破坏水生动物和鱼类的正常生理机能，而且产生机体遗传突变。海洋污染最严重的区域是海产丰富的陆海交界区，不但会直接造成重大的经济损失，而且会破坏整个海洋的生态平衡，危害人类健康，影响人类生存的环境条件。

海洋保护工作主要是：进行海洋污染的调查和监测；了解海洋环境质量及海洋污染对海洋生态系统的影响，如污染物在海洋生物体内的蓄积、传递和浓缩过程，污染对海洋生物生态系统平衡的破坏和影响；研究海洋开发对海洋环境质量的影响，海洋自净能力和防治海洋污染技术等[3,5]。

3.4. 水体富营养化

由于人为的原因使过量的氮、磷等营养物质排入缓流水体（湖泊、水库、河口、海湾等），引起水体水质恶化的现象称为水体富营养化。水体出现富营养化时，浮游生物大量繁殖，水体溶解氧下降，随着占优势的浮游生物的颜色不同，水面往往呈现蓝色、红色、棕色、乳白色等。这种现象在江河湖泊中称为水华，在海中则叫做赤潮。在自然条件下，湖泊过渡到富营养状态，是一个需经过成千上万年的缓慢过程。而由于人们的生活、生产活动将大量含植物营养物质的工业废水和城市污水以及农田径流排水排入湖泊等水体后，将加速这一富营养化过程。水体中的藻类本以硅藻和绿藻为主，随着富营养化的发展，最后变为以蓝藻为主。蓝藻的大量出现是水体富营养化的征兆。藻类及其它浮游生物繁殖快、生命周期短，死亡后被需氧微生物分解，不断消耗水中溶解氧；或被厌氧微生物分解，不断产生硫化氢等气体，使水质恶化，造成鱼类和其它水生生物死亡。生物残体在腐烂过程中，又把氮、磷等营养物质释放入水体，重新提供富营养化的条件。这样藻类一代一代繁殖、死亡，残体堆积，湖泊逐渐变为沼泽，再变为陆地。影响富营养化的因素很多，除关键因素氮、磷等营养物质的浓度外，其它如阳光、营养盐类、季节变化、水温、水的pH值以及生物之间的相互关系等，都会影响水体的富营养化过程。目前采用的水体富营养化指标为：水体中含氮大于0.2～0.3ppm，磷含量大于0.01～0.02ppm，生化需氧量大于10ppm，pH值7～9，细菌总数超过10万个/ml，表征藻类数量的叶绿素-a含量大于10μg/L。水中溶解氧含量反常，水生生物及鱼类大量死亡，水中含有大量亚硝酸盐和硝酸盐。为了防治水体富营养化，首先应控制营养物质进入水体，同时经常疏浚底泥，去除水中水草和藻类，采取引水稀释、人工曝气等措施，以及在保证水中溶解氧的条件下，饲养鱼类，引水灌溉，捞取水草做饲料、肥料，利用底泥作燃料、肥料等都是防治水体富营养化、开展综合利用的有效方法。

3.5. 水体自净

水体受污染后靠自身的物理、化学、生物等方面的净化作用，逐渐从不洁变清的现象称为水体自净。水体自净一般是指水体中微生物氧化分解有机污染物而使水体水质得到净化的作用过程。实际上，水体自净过程包括污染物在水体中的稀释、混合、沉淀、氧化还原、化合分解、吸附凝聚等物理、化学和生物化学的复杂作用过程。一般说来，污染物在水体中的稀释、水中溶解氧的变化、细菌和水生物群落种类和数量及其消长变化等是水体自净过程中的主要过程。过程的影响因素很多，主要有：水体的地形和水文条件；污染物的种类、数量和性质以及它的排放方式；水体的水温和复氧状况；水中微生物的种类和数量等。水体的自净能力有一定的限度，与环境容量有关。建立关于水体自净过程的规律和通用数学模式将有助于掌握污染物的空间分布和时间变化规律，对水体的现状和未来的污染进行评价和预测，从而可以有效地利用环境容量对水体污染进行控制。从区域性水污染控制规划角度来看，建立水体水质数学模型和污染控制经济模型，可对区域中最优化水污染控制系统方案进行对比和选择。从而对区域或流域进行有效地水污染控制，以达到所要求的水体功能目标，充分而又合理地利用水体水资源。

3.6. 水污染综合防治

水污染综合防治是指综合运用管理、技术等各种措施以防治水体污染。20世纪60年代以前基本上采用建设城市集中污水处理厂或污染源局部分散污水处理厂控制和防治水体污染。随着污水水量的增大和污水水质的复杂化以及经济上、技术上和能源上的限制，靠单一的、分散的技术性治理水污染的方法不能从根本上解决水污染问题，因此采取综合防治体系，运用各种手段和措施防治水体污染成为水污染防治的重要途径。水污染综合防治包括：人工处理和自然净化（土地处理、水体自净等）相结合，无害化处理和综合利用相结合、工艺改革和污水治理相结合、污染源治理和区域综合防治相结合、技术性措施和管理措施相结合等。主要措施和重要途径为：(1) 减少废水和污染物排放量，包括节约用水，规定用水定额，改善生产工艺和管理制度，提高废水重复利用率，采用无污染或少污染工艺，制定物料定额，控制污染物排放量等；(2) 发展区域性水污染防治系统，包括制定城市或区域性水污染防治规划，实行水污染物总量控制制度和排污许可证制度，发展区域性污水治理与

回用系统，将污水回用于工业、农业和地下水回灌，建立污水库、调节排污负荷，综合建立点源治理和集中处理污水的系统工程，合理地稀释排放污水和利用水体环境容量等；(3) 发展效率高、能耗小的污水处理新技术；(4) 综合考虑区域（或城市）水资源规划、水体功能规划、工农业发展规划、经济投资规划等，运用系统工程的方法，全面、系统地解决水污染控制问题。

4. 土壤污染

土壤污染指人类生产、生活等活动中产生的污染物进入土壤并积累到一定程度，引起土壤质量恶化，功能遭到破坏，从而危害到人类健康和生物的正常生长发育的现象。造成土壤污染的原因很多，污染物质可以通过下述各种途径进入土壤：(1) 工业废水和生活污水的任意排放和农田灌溉；(2) 大气污染物质的沉降；(3) 大量化肥、农药的使用；(4) 生活垃圾、工业废渣、污泥及各种固体废弃物的任意堆放和堆积场所的地面淋洗溶解与迳流；(5) 土壤中的重金属由于土壤酸度和氧化还原条件的变化发生的迁移扩散等。

土壤污染物质分为有机污染物和无机污染物两大类，其中无机污染物主要包括重金属、非金属、放射性元素及氟、酸、碱、盐等；有机污染物包括农药、酚、氰化物、石油类、3，4-苯并芘、洗涤剂、一般有机物及有害微生物等。土壤污染可导致土壤组成、结构发生变化，功能遭到破坏，进而影响植物的正常生长发育，造成有害物质在植物体内累积并通过食物链危害人畜健康，或经地面径流或地下水运动、土壤水蚀风蚀退化，使污染物向其它地方迁移扩散。

土壤有一定自净能力，但一经污染，很难恢复到原来状态。1955年日本发生了“镉米”事件，其原因是富士县农民利用铅锌冶炼厂废水灌溉农田，使土壤和稻米中含镉量增加，人们食用后使镉在人体中累积，引起全身性神经痛、骨折以至死亡，被称为“痛痛病”。1974年春季，中国天津蓟运河地区，因引用被三氯乙醛污染的河水灌溉农田，三氯乙醛在土壤中转变为三氯乙酸，使大面积的小麦受害。中国松花江的汞污染，沈阳张士灌区的镉污染，包头的氟污染都已造成土壤污染公害。土壤有一定自净能力，但污染物进入土壤后一般很难去除，尤其是重金属及其化合物。因此，防治措施中首先应防止这类物质污染土壤，对已被污染的土壤可分别采用排水降低污染物浓度；改变耕作制度促进污染物分解；深翻土地，增加翻晒次数、时间等措施以降低污染物浓度，不得已时，也可考虑进行换客土的办法。

4.1. 土壤污染源

土壤污染源指土壤污染物质的发生源。造成土壤污染的原因很多，污染物质可以通过各种不同的途径直接或间接进入土壤。一般情况下，土壤污染物主要来自工业和城市居民生活排放的废水、废气和废渣，以及农业活动中的农药、化肥、牲畜排泄物、生物残体等。工业和城市生活废水在进行污水灌溉或任意排放时，水中各种有害物质包括各种有机物、重金属、酸碱盐类和各种病原微生物，寄生虫卵进入土壤，其中大部分都积累在土壤中。城市和工矿废气排入大气后，造成大气污染，而其中大部分污染物质，如烟尘、重金属气溶胶、核试验散落物及各种有害气体成分通过大气降水或重力沉降到土壤中。城市和工业的生活垃圾、工业废渣、工业和生活污泥及各种废弃物质，其堆积场所经雨、雪、水淋溶迳流使其中有害污染物质进入土壤。在农民的农业活动中，大量化肥与农药的使用，特别是城市和工业垃圾、污泥作为农肥的使用等，使许多有毒有害物质通过各种途径（直接施入，降雨淋洗、种子浸泡、枝叶凋落）进入或残留在土壤内，另外牲畜的养殖、屠宰和使用也会使大量有害物质通过其排泄物或作为肥料污染土壤（特别是各种病原微生物、寄生虫卵等）。本来存在于土壤中的重金属，由于土壤酸度和氧化还原条件的变化，也有可能从非溶解性变为溶解性，随着土壤中的水分或地下水流动造成土壤污染。污染源按污染物的种类和性质也可分为化学污染源、物理污染源和生物污染源，其中以土壤的化学污染源最为普遍。

4.2. 土壤污染物

造成土壤污染的物质称为土壤污染物。主要分为无机污染物和有机污染物两大类。无机污染物包括重金属，如汞、镉、铜、锌、铬、铅、镍，多来自冶炼、电镀、农药、炼油、氯碱工业、机械制造、仪器仪表、印染、制革、染料等工业生产；非金属如砷、铅主要来自硫酸、化肥、农药、医药、电子、电器、油漆、玻璃等工业生产；放射性元素如铯、锶主要来源于原子能、同位素及核工业生产；其它无机物如氟、酸、碱、盐主要来自冶炼、磷酸磷肥、化工、机械、电镀、造纸、纤维等工业生产。有机污染物包括有机农药如在土壤中残留期可达3～10年的DDT、狄氏剂、林丹、氯丹、碳氯特灵、七氯、艾氏剂等及残留期在一年以下的西玛津、莠去津、草乃敌、氯苯胺灵、氟乐灵等，以及残留期只有几天、几十天的乐果、马拉硫磷、对硫磷、西维因、呋喃丹以及氰化物、石油，3，4-苯并芘、有机洗涤剂等。它们主要来自农药、炼焦、炼油、石油化工、化肥、电镀、冶金、印染、机械、食品等工业生产及城市污水。除无机污染物和有机污染物外，还有来自城市污水、医院污水、厩肥等有害微生物（寄生虫、病原菌和病毒等）土壤污染物质。

4.3. 土壤污染化学

土壤污染化学是环境化学的组成部分之一。主要研

究各种土壤化学污染物质在土壤中的迁移、转化和归宿的规律。研究的目的是为土壤环境质量评价、分析监测、污染的控制、土壤的改良治理等方面的工作提供依据。土壤污染物进入土壤后与土壤组分中的矿物质、有机物质和微生物等发生复杂的化学反应或生物化学反应，从而改变土壤的性质，间接地影响植物的生长、发育和变异或污染地面水、地下水等。污染物在土壤中的各种化学反应作用与土壤的性质（土壤胶体表面的电荷、酸碱度和氧化还原电位等）和环境介质条件（土壤颗粒、周围的空气与水的性质和温度等）都有着密切关系。主要内容包括污染物的污染化学、监测分析和生物效应等方面。主要的研究方法分为直接测定、理论推算和模拟试验3种，有时互相补充，综合运用。目前已进入微量、微观、微粒的深入监测分析和模型、模拟的综合理论推断阶段。现场长期模拟实验是土壤污染化学研究的重要手段。

4.4. 土壤污染危害

土壤污染造成土壤性质和功能变化，从而给人类健康和生物正常生长发育以及生态系统带来的危害或产生的不良影响。土壤被有毒有害化学物质污染后，对人体的危害和影响大都是间接的，主要是通过农作物、地面水和地下水产生。污染物超过植物（农作物等）的忍耐限度，会引起其吸收代谢失调并残留积累于体内，影响其生长发育、甚至遗传变异，并通过食物链进入人和牲畜体内，引起病害和中毒。被有毒有害有机物污染的土壤会发生土壤中毒和植物生长发育障碍变异的影响，破坏农业生产力。同时还会发生土壤腐败分解、散发恶臭，污染空气，阻塞土壤空隙、破坏土壤自净能力和自然状态，影响人畜健康。土壤被有害的生物污染后，有害的生物种群会大量繁衍，破坏原来土壤内的生物动态平衡，对人畜健康或生态系统产生不良影响。土壤生物污染分布最广的是致病性微生物和寄生虫卵造成的污染。土壤中致病的原虫和蠕虫等可通过食物链进入人体或直接穿透皮肤进入人体。传染性细菌和病毒污染土壤后传染至人体，可引起各种恶性传染病和恶性水肿、破伤风，丹毒等。土壤生物污染还会严重的危害植物，造成农业减产。土壤被放射性物质污染后，通过放射性衰变，可产生各种放射线穿透人体，造成辐射损伤和各种放射性病如头昏、无力、脱发、白细胞减少或增多、发生癌变等。近年来，还发现许多工业城市及其近郊土壤中含有各种致癌物质［如苯并（α）芘等］的污染。更严重的是各种重金属、有机物、农药和放射性物质等通过土壤污染在作物内部积累残毒物质，引起人们的慢性中毒，造成各种举世闻名的公害病，构成对人类健康生存的严重潜在危害。

4.5. 土壤污染防治

土壤污染防治是指保护土壤，防止其遭受污染和对已被污染土壤的整治、改良的活动与措施。为了防止土壤遭受污染，首先应对土壤污染发生源进行污染物的排放浓度和总量控制，对农业用水特别是对污水灌溉应严格进行监测和监督，必要时予以处理以达到农田灌溉用水水质标准；其次是合理施用化肥、农药及泥肥（污泥、河泥、塘泥等），避免土壤遭到污染；对土壤中各种有害重金属、有机污染物、农药与病原菌的来源、污染水平及其积累、转移或降解规律进行长期监测并进行评价，必要时进行污染预测并结合当地土壤退化（土壤侵蚀、酸化、盐渍化、沙化、肥力下降等）及土地利用规划进行治理和改良；推广病虫草害的生物防治和综合防治，以及整治矿山防止矿毒污染等。对于已被污染的土壤应有计划地进行改良治理。土壤遭到重金属污染以后，应根据情况改变土壤的氧化还原条件使其转化为难溶物质，降低其活性，必要时采用排土、客土或使用化学剂予以改良治理；对有机污染物如三氯乙醛可采用松土、施加碱性肥料、耕晒翻土、灌水冲洗并排水等措施加以治理；此外，应根据当地情况加强土壤和土地利用的立法和管理，制定各种不同的土壤环境的质量标准和管理规定、措施，采用综合的行政、法律、技术等不同手段，对土壤环境进行严格管理和保护。

5. 噪声污染

噪声污染是指人类生产、生活活动中产生的噪声超过人们所容许的环境状况，对人类和生物的健康和正常生存、生长带来危害的现象。噪声污染是人为造成的。产业革命以来，各种工业机械设备的创造和使用，交通运输工具的急速发展，城市建设发展中建筑施工机械设备的大量应用，社会生活中商业、交际活动和家用电器各种设备的普遍使用都带来了越来越多、越来越强的噪声，有时还会妨碍人们的休息、工作和思维活动，甚至损害人们的健康。噪声污染是一种物理性污染，取决于人的生理和心理因素，随人的情况和感觉而异，是一种感觉公害。噪声污染是本身对人无害的噪声在环境中的剂量过高或过低时才会造成。噪声污染地区是局限性的，一个噪声源不会影响很大的区域；噪声污染的时间是瞬时性的，随着噪声源的停止，污染即时消失，没有污染的积累和残留，即无后效作用。然而，由于噪声污染源常常多而分散或具有移动性，故噪声污染范围很广。20世纪50年代以来，噪声污染公害日益严重，美国有8000万人（占全国总人口40%）受到噪声严重干扰，有4000万人受到强噪声危害的威胁；英国伦敦有76%的居民受到噪声的严重干扰；日本噪声公害诉讼案件占公害诉讼案件总数的37.3%；中国北京居民反映的噪声事件占污染

事件总数的41%，上海竟达50%；据1978年估计，中国工人有10～30%处于听觉受损的强噪声之下。噪声污染作为环境污染问题已引起人们的高度重视[5]。

5.1. 噪声污染源

产生噪声的污染装置、设备或场所称为噪声污染源。按噪声污染源的性质主要分为：(1) 工厂噪声污染源，即工厂中产生噪声的各种机械设备，如运行中的汽轮机、内燃机、空气压缩机、鼓风机、通风机、织布机、电锯、电机、风动机具（风铲、风铆等）、球磨机、震捣台、冲床、锻锤等，一般达80～160dB；(2) 交通运输噪声污染源，即运行中的各种汽车、摩托车、拖拉机、火车、飞机、轮船等，一般为70～110dB；(3) 建筑施工噪声污染源，即工作中的打桩机、混凝土搅拌机、压路机、铺路机、空气压缩机、凿岩机等以及施工现场各种施工操作产生的噪声污染，一般为70～150dB；(4) 社会生活噪声污染源，即高音喇叭、家用电器以及商业、交际等社会活动等，一般为50～80dB。按噪声污染发生源物体振动产生的机理可分为：(1) 空气动力噪声污染源，即叶片高速旋转或高速气流通过叶片活塞时气体压力的突变而激发出噪声，如各种风机、压缩机、发动机进排风口产生的噪声；(2) 机械噪声污染源，即机械的金属板、轴承、齿轮等固体在撞击、摩擦、交变的机械应力作用下产生的噪声，如织布机、凿岩机、车床等；(3) 电磁性噪声污染，即由于高次电磁场相互作用产生周期性的力而产生的噪声，如变压器、发电机及某些家用电器发出的噪声等。

5.2. 噪声污染危害

噪声污染给人们和生物健康带来的损伤和对人类的正常生活、生产活动带来的干扰和影响称为噪声污染危害。噪声污染是影响面最广的一种环境污染，它直接干扰工作、妨碍交谈、影响睡眠和休息，使听力受到损伤，甚至引起人们和自然界生物的神经系统、心血管系统、消化系统等方面的各种疾病。

噪声污染的危害主要表现在以下几方面。(1) 对人体健康的影响：噪声可引起人体紧张反应，使肾上腺素增加、心率改变和血压升高。根据工业噪声调查和实践结果证明，噪声污染是造成心脏病的重要原因之一。长期暴露在噪声污染环境的工人消化系统功能明显改变，溃疡病增多；在神经系统方面，神经衰弱症候群明显，引起失眠、疲劳、头晕、头痛、记忆力减退等。强噪声还会刺激耳腔前庭，使人眩晕、恶心、呕吐，甚至会引起（噪声大于140dB时）眼球振动，呼吸、脉搏和血压波动，血管收缩、供血减少，说话能力受到影响。此外，噪声污染还可引起人们的心理影响，如烦恼、激动、易怒等，由于噪声的掩蔽效应，容易造成工伤人身事故。噪声污染还会影响到儿童的智力发展，胎儿的正常发育。(2) 对人们听力的损伤：噪声污染环境特别是强噪声的长期刺激，可使人们听力发生障碍，造成耳聋。(3) 对人们睡眠的干扰：噪声污染影响人们的睡眠质量和数量，噪声达60dB时，可使70%的人惊醒，从而影响人的体力恢复，感觉疲劳不堪。(4) 对工作和社交的干扰：噪声污染影响人们之间的交谈、通讯和社交活动。(5) 对动物和自然界生物的影响：噪声污染特别是强噪声影响生物正常生存使鸟类羽毛脱落、繁殖能力下降、甚至内出血和死亡。研究表明，在强噪声刺激下，鸡脑神经细胞受到损伤，引起鸡场大量鸡群死亡（达60%）。170dB的噪声5min可使豚鼠死亡等。(6) 对物质结构的破坏：噪声污染可破坏金属、砖石结构，造成飞机、导弹失事等，0.6mm厚的钢板在160dB无规律噪声作用下，只要15min，就会破裂。

5.3. 噪声污染综合防治

噪声污染综合防治是指综合运用各种控制噪声的管理手段与技术措施，经济而有效地对一个城市、区域等进行噪声污染的控制。解决一个城市、区域系统的噪声污染问题，首先应进行噪声污染情况调查，确定主要噪声污染源并测量其强度，根据有关的环境噪声标准确定现场容许的噪声级，综合考虑各种噪声管理措施和当地技术经济条件制定系统综合防治方案。

主要的防治措施如下。(1) 控制声源：改进运转的机械设备和运转工具的结构，提高其部件的加工精度和装配质量，采用合理的操作方法以降低声源的噪声发射功率；结合噪声污染局部性和无后效性的特点，利用声的吸收、反射、干涉特性，采用隔声、减振、隔板等技术措施以及安装消声器等。(2) 控制声的传播：使噪声源远离需要安静的地方，控制噪声的传播方向，建立隔声屏障或利用天然屏障，利用隔声材料和结构阻挡噪声传播，应用吸声材料和吸声结构，合理规划城市或区域噪声控制布局等。(3) 对声接受者的防护：佩戴护耳器，减少在噪声环境中暴露的时间，根据人的听觉灵敏度安排在噪声环境中的工作人员等。合理的控制噪声措施是根据噪声控制费用、噪声容许标准、劳动生产效率和当地技术经济条件综合分析确定的。此外，保证噪声控制法规的执行，对噪声污染者采用行政限制、经济罚款直至命令搬迁等各种管理措施，以使城市和区域整个系统得到有效的噪声综合防治。

6. 生物污染

大气、水、土壤和食品等环境介质受到有害微生物、寄生虫等病原体和变应原的污染，从而影响生物产量和质量、危害人体健康的现象称为生物污染。生物污染主要来源于未经处理的生活污水、医院污水及屠宰厂、畜禽饲养场、食品工业等排出的废水，大气中的飘浮物和

气溶胶、未经无害化处理的垃圾和人畜粪便等。其中主要含有危害人与动物呼吸系统和消化系统的各种病原菌病毒、寄生虫，如杆菌、球菌、霉菌、各种病毒、蠕虫类、引起创伤和烧伤等继发性感染的溶血性链球菌，以及引起呼吸道、肠道和皮肤病变的花粉、尘螨、毛虫毒毛、真菌孢子等大气变应原物质等。这些有害微生物、寄生虫和变应原等一般多是借助空气、水和土壤或通过食品、直接接触穿透皮肤进入人和动物体内，而引起病变、危害人体健康和动物的生长发育。此外，富营养化的水体可引起藻类及水生生物的大量繁殖，造成水体生物污染。根据微生物等病原体和变应原所污染的介质性质不同，一般分为大气生物污染、水体生物污染、土壤生物污染、食品生物污染等。

6.1. 生物污染危害

生物污染指由于其污染使环境质量恶化而对人们的生产、生活活动和健康以及生物的正常生存生长带来的影响和危害。大气受到生物污染可使空气成为传播人类及动物呼吸道传染病的媒介，造成传染病的爆发流行。此外，空气中的微生物还会污染食品，使其腐败变质。大气受到变应原污染（如花粉、真菌孢子、尘螨、毛虫毒毛等）可引起人体变态反应、如变应性哮喘病、吸入型哮喘、过敏性鼻炎和湿疹以及其它过敏性疾病等。水体受到生物污染后，致病微生物、寄生虫和某些昆虫等进入水体，或水体中某些水藻大量繁殖，使水质恶化，直接或间接危害人类或动物健康，或影响渔业生产。例如，细菌性水体污染可引起伤寒、霍乱、痢疾、水泻、呕吐、结核等各种疾病和传染病；病毒性水体污染可引起脊髓灰质炎、肝炎等病毒性传染病；寄生虫污染水体后可引起各种相应的寄生虫病，如阿米巴痢疾、腹泻、呕吐、呼吸困难、眩晕、荨麻疹、血吸虫病、肠道寄生虫病等。昆虫对水体的污染，如蚊子、蚋、舌蝇等可通过水体传染疾病。此外，钩端螺旋体污染水体可以水为媒介，通过破损的皮肤或粘膜进入人体，引起出血性钩端螺旋体病，其它生物进入水体造成污染还会引起水质产生异臭、异味、异色、藻类污染引起水体中赤潮和水华的出现，改变水体水的感官性状或使水体中鱼类缺氧而死亡等。土壤生物污染分布最广的是肠道致病性原虫和蠕虫类造成的污染，通过食物链或穿透皮肤进入人体传播寄生虫病，如蛔虫病、钩虫病、毛首鞭虫病等。传染性病菌和病毒污染土壤后对人体危害更为严重，可传播各种传染病和病毒性疾病，危害人体健康和植物生长。此外，土壤中存活的植物病原体还可严重地危害植物正常生长，引起病害使农业大量减产或农作物死亡。有害的病毒、细菌、真菌、寄生虫等造成的食品污染，会使食品腐败、变质、霉烂、产生毒性代谢产物，如随食物进入人体后，使细菌和毒素侵入人体组织，引起人体疾病和食物中毒等。

6.2. 生物污染综合防治

生物污染综合防治是综合运用各种防治生物污染的管理手段和技术措施，经济而有效地防止和治理大气、水体、土壤和食品产生的生物污染。主要防治措施有：对生物污染的发生源进行调查、严格控制；严格控制病原生物在大气、水体、土壤和食品的传播途径，并进行调查和监督；对已被生物污染的环境介质进行消毒和无害化处理；建立检验、杀灭各种病原生物污染环境介质的有效制度；对食品生产过程进行严格卫生监督；对城市和工农业布局进行环卫合理规划等。具体的防治措施有：对空气进行通风、过滤、消毒处理、防止和避免接触大气生物污染的病原体和变应原，必要时进行人工防护；加强对生活污水及医院、屠宰场、畜牧场等带有病原体的污水的处理和排放，以及生活饮用水的消毒处理；对土壤生物污染源进行无害化处理，加强对土壤中各种病毒生物的存在和消长规律的研究；注意食品原料生产过程的卫生管理和监督；建立检验、清除、杀灭、抑制病原体发生和传播的各种有效管理制度和措施等。

7. 电磁污染

电磁辐射或电磁场强度过大给人类的生活、生产环境造成了污染，从而对某些仪器设备和生物体产生不良影响和危害的现象称为电磁污染。电磁能广泛应用于工业、科学研究、医疗、电子及人们生活等各个领域。存在于地球上的电磁能量大幅度增加，影响范围急剧增大。一定强度的电磁辐射或电磁场直接影响各种电子设备的正常工作，人们的正常生活，更严重的是使人体健康和生物生长受到不同程度的危害。电磁污染分为两类，即如雷电、火山爆发、地震和太阳黑子活动所引起的磁暴等天然电磁污染，以及微波设备等产生的人工电磁污染。天然电磁污染可对建筑物、电气设备等造成直接破坏，至今人们对其还缺乏有效的控制手段。人工电磁污染如生产过程中脉冲放电、工频交变电磁场（大功率电器设备等）、高频焊接、淬火、熔炼、射频溅射、短波与微波理疗、通讯等可使人体组织体温升高，破坏人体热平衡，引起神经衰弱，心血管系统的植物神经功能失调，头痛、头晕、疲倦无力、胸闷、心悸、心律不齐、脱发等疾病。在生产过程中则可引起对通讯、电视的干扰，易燃、易爆物品设备及火箭、导弹等控制系统的失灵，金属碰撞起火爆炸等各种严重事故，危及人身和工业生产的安全。早在30～40年代，美、苏、日、德等国已开始研究电磁辐射对人体的危害与防护问题。50～60年代提出并制定了一些电磁辐射安全卫生标准。对高频波段（频率在100kHz至30MHz）和微波段（频率在300MHz以上）进行了研究，进一步提出了电磁污染的严重问题。60年代美国32所大学和62个单位研究了电磁辐射在不同条件

下对生物机体产生的影响和危害，确定消除这类危害的措施与手段。近年来，联合国人类环境会议已将电磁污染列为公害，成为重点环境保护研究项目之一。世界各国相继制订了电磁辐射（微波辐射）安全卫生标准，我国在1984年规定8h容许标准为0.025mw/cm²[3]。当前，电磁辐射污染与防护已成为人类重大环境保护问题之一。

7.1. 电磁污染危害

电磁辐射或电磁场强度超过一定限度，造成环境污染而引起的有机体异常变化和仪器设备等物质功能改变和恶化的现象称为电磁污染危害。人体或有机体在人工高强度电磁辐射或电磁场作用下，能吸收一定的辐射能量发生生物学致热作用和非致热作用，导致机体发生机能障碍和功能紊乱，其作用程度与频率成正比，随频率的加大而递增，即微波＞超短波＞短波＞中波＞长波。在大强度、长时间作用下可引起人们神经衰弱、头痛头晕、疲倦无力、胸闷心悸、血压异常、心律不齐等各种症状；电磁污染对通讯、电视信号等产生干扰与破坏，对电子仪器、精密仪表与设备产生严重干扰，破坏它们的正常工作；电磁污染还可使火箭导弹制导系统控制失灵，电爆管的效应提前或滞后，金属器件之间碰撞打火而引起弹药的燃烧或爆炸等严重事故，危及人身和财产设备安全；电磁污染对可燃性油类与气体亦可因打火而引起燃烧和爆炸，造成巨大的事故损失和对安全的严重威胁。天然电磁污染如雷电、火山爆发、地震、太阳黑子活动与黑体放射、银河系恒星的爆发、宇宙间电子转移均伴随着强大的电磁污染，引起强大的磁暴，在广大地区引起严重电磁干扰，对电气设备、飞机、建筑物等可能造成直接严重的破坏。

7.2. 电磁污染综合防治

电磁污染综合防治是指采用综合性管理和技术措施防治电磁污染。电磁污染传递途径分为空间辐射和导线传递及同时复合性传递。为了防止电磁污染对周围环境带来有害的影响，首先应对电磁污染源进行调查和控制。常采用改进电气设备，合理布置污染源使其远离居民区或工业生产区域，实行遥控遥测、提高自动化程度，以减少或限制其对周围环境的影响以及工作人员、仪器设备等与电磁污染源接触的机会。其次是增加电磁污染的防护手段，如在电磁污染传播途径中设置电磁屏蔽设施（根据不同情况设置屏蔽罩，屏蔽室，屏蔽衣、盔、眼罩等），将电磁污染强度减小到容许程度或将污染源有害影响限制在一定空间范围内。实践中采用的屏蔽体都是金属网制成的，主要起到反射衰减作用（吸收衰减作用很小）。屏蔽体要有良好的接地，一般采用铜、铁、铝或铍钼合金等金属制作。按空间屏蔽功能分为污染源屏蔽，也叫主动场屏蔽，是将污染源屏蔽起来；以及指定范围屏蔽（将设备、人员等屏蔽起来），也叫被动场屏蔽。电磁污染的屏蔽效果与电磁波频率、屏蔽结构形式和材料等有关。一般地说，频率越高、结构越厚、材料导电性能越好则屏蔽效果愈大。此外，制定严格的防止电磁污染的检验和防护各种安全标准、管理制度以及生产操作制度，对于防治电磁污染也具有重要的意义。

8. 放射性污染

由于人类活动排放出的放射性污染物质而造成的环境污染称为放射性污染。放射性污染物质是指各种放射性核素（如铜、钍、铀等天然放射性核素和钚、锔、锎等人工放射性核素等），其放射性与其化学状态无关。每一种放射性核素都有一定的半衰期，能放射具有一定能量的射线。放射性核素通过不同途径排入环境后使环境的放射性水平高于天然本底或超过国家规定的标准，污染大气、水体、土壤和生物等。由于大气扩散、水流输送、土壤和生物的转移，放射性污染物质在环境中得到稀释和迁移，扩大了污染范围，并通过生物富集作用使某些动物、植物和一些生物体内的放射性核素浓度比环境中增高很多倍，最后通过射线照射或食物链进入身体使人受到放射性伤害。放射性污染物质主要来源于核工业的放射性废水、废气、废渣；核电站排出的人工放射性核素随放射性废水、废气等进入环境。一般情况下，核电站对环境的放射性污染很轻微，但当核电站反应堆发生事故的时候，可能对环境造成严重污染；核燃料后处理厂排入环境中的核素裂变产物和少量超铀元素是污染环境的重要污染源。后处理厂还向环境排放一些低水平的放射性废水、废气等；核试验中产生的放射性核素和射线，造成近区和全球性的严重放射性污染，一般比核工业造成的污染要严重得多。放射性同位素应用所造成的污染，主要是由于职业性照射和管理不善引起局部环境污染。其它如冶炼放射性金属矿、燃烧含放射性的煤、稀土提炼工业、磷酸盐的开采等均可能造成放射性污染。应当指出的是，由于事故造成的放射性污染日益严重并不断出现，它发生得突然，污染量大、影响范围广。如举世闻名的1964年4月21日美国SNAP-9A卫星发动器烧毁，1957年10月8日英国温茨盖尔工厂反应堆事故，1979年3月美国宾夕法尼亚州三里岛上一座核电站发生严重技术事故，1986年4月26日前苏联基辅地区切尔诺贝利核电站爆炸起火事故都造成了严重的放射性环境污染，引起了全世界的强烈震惊。因此，防止和减少放射性事故污染，对保护环境有着重大意义。

8.1. 放射性污染危害

放射性污染危害是指放射性污染对生物机体产生的影响和危害。放射性核素污染大气、水体和土壤等环境

介质后产生的电离辐射以外照射和内照射两种方式作用于生物体（主要指人体）。前者指人体外的射线源照射，后者则指放射性物质通过各种途径进入人体后在体内滞留期间所发出的射线对人体的照射。一般情况下，环境中的放射性核素可以通过呼吸道、消化道和皮肤3个途径进入人体。核爆炸后的短时间内或发生核素的意外事故时，放射性核素除了通过这3个途径进入人体外，强烈的γ射线还可使人受到外照射。污染环境的放射性核素常常主要通过食物链经消化道进入人体，呼吸道次之，经皮肤吸收的可能性极小，因此外照射是极微的。放射性核素发出α、β和γ射线作用于人体，这种照射作用持续到核素衰变成稳定性核素时为止，电离辐射作用于机体后可引起全身疾病。(1) 急性放射病：因一次或短期内多次接受大剂量电离辐射所致。如一次受照射100~1000rad时出现造血型急性放射病，主要表现为造血功能障碍、出血综合症及感染并发症。一次受照射1000rad以上可引起肠胃型急性放射病，一次照射5000rad以上则可引起脑型急性放射病，此两种型病症状严重，病死率高。(2) 慢性放射病：因长期接受过量的电离辐射所致，主要表现为头痛、头晕、乏力、失眠、脱发及白细胞减少等，严重时则引起造血功能障碍、恶性肿瘤、机体免疫功能减低、早衰等。放射性核素对生物机体的损伤通常受核素的理化性质、环境因素（气象、土壤条件等）、动植物体内的代谢情况与生活饮食习惯等因素有关。各种放射性核素在生物体内的分布是不均匀的，组织或器官聚积较多的部位受到的照射剂量要大些，因此，在一定剂量下，常观察到某些组织、器官的局部效应。为了正确评价放射性污染的危害，应熟悉内照射剂量与效应的关系。当内照射剂量大时，可能出现近期效应，如出现头痛、头晕、食欲下降、失眠等神经系统和消化系统的症状，继而出现白细胞和血小板减少等。超剂量放射性物质在体内长期作用，可产生远期效应，如出现肿瘤、白血病和遗传障碍等。自从发现X射线和镭以后，相继出现放射性损伤、皮炎、皮癌、白血病、再生障碍性贫血等，以后又发现骨癌、肺癌等，1945年原子弹在日本广岛、长崎爆炸后，当地居民长期受到辐射远期效应，肿瘤、白血病发病率增高。据统计，每100万人中，每年发病人数为692人。在小剂量比率条件下，每1rad剂量大约缩短3天寿命。据报道，由于摄取37kBq (1μCi) 镭，每100万人中每年产生骨癌的有22~23人。应当指出，由于人们在发展核工业时采取了大量防护措施，重视对放射性废物的处理，加强了监督和监测管理等。因此核工业造成的危害比其它工业要小，一般认为除了灾害性事故外，不用考虑大剂量外照射造成的急性放射病。

8.2. 放射性污染防治

放射性污染防治是指采取各种技术和管理措施预防和治理放射性污染。目前常采用的主要措施有：(1) 核工业企业厂址应选择在周围人口密度低、环境条件（气象、水文、地形等）有利于放射性废水、废气扩散稀释，以及地震烈度较低的地区；(2) 选择工艺先进，设备可靠，放射性废物产量少，运行安全的流程；(3) 严格净化处理放射性废物，控制放射性核素的排放浓度和排放量；对浓集的放射性废水要进行固化处理，对α核素污染的废物和放射性强度大的废物要进行安全最终处置和永久贮存；(4) 在核工业企业内部和周围地区要经常进行监测，尽早发现和治理已产生的放射性污染；(5) 加强放射性工作人员的安全防护；对外照射要进行屏蔽、距离和时间防护（即在人体与射线源之间设屏蔽设施，加大人体与射线源之间距离，减少人体受照射时间）；对内照射要进行射线源和人体的封闭隔离；稀释放射性物质浓度，如进行厂房和工作场所的通风换气等。实践中应综合实施上述各项措施。

9. 固体废物污染

人类生产、生活活动中产生的固体或半固体废弃物对环境造成的污染称为固体废物污染。一般将污染环境的固体废物分为3类，即工业废弃物、农业废弃物和城市生活垃圾等。其中工业废弃物又进一步可分为矿业废物、工业废物和放射性废物。矿业废物来自矿物的开采和选洗过程。工业废物来自冶金、煤炭、电力、化工、交通、食品、轻工、石油等各工业部门的生产和加工过程。放射性废物则来源于核工业生产、放射性医疗和科学研究等。工业废弃物种类繁多，以各种不同形式存在，例如废石、尾矿、矸石、粉煤灰、煤渣、高炉渣、钢渣、铁合金渣、赤泥、各种有色金属渣、工业污泥、化工硫酸渣、电石渣、盐泥、磷石膏、油母页岩、水泥灰、废建筑材料、废金属、放射性固体废物及各种工业垃圾等。农业固体废物包括秸秆、人畜粪便等，来源于农业生产和禽畜饲养过程。城市生活垃圾主要来自居民的生活消费、市政建设和维护、商业活动等。固体废物对水体、大气、土壤等环境的污染是多方面的，不少国家直接把固体废物倾入海洋、河流和湖泊，作为固体废物的一种处置方法。美国70年代末将15%的污泥等废弃物投入海洋。中国由于向水体投放固体废弃物，80年代的江、湖面积比50年代减少约$133\times10^4 hm^2$（约2000万亩）。固体废物进入水体，直接影响水生生物的生存和水资源的利用。固体废物堆经雨水淋洗和渗滤还会进一步污染地下水体和地面水体。固体废物如尾矿、粉煤灰、垃圾、泥尘可直接污染大气，特别是固体废物焚化时，散发毒气、臭气。固体废物及其渗出液可污染土壤，改变土质结构，危害植物生长并积蓄在植物体内。特别是一些易爆、易燃、有腐蚀性、有传染病性、有各种毒性和放射性固体废物还可以环境为媒介，危害人体健康和带来不可预计的灾害

和损失。数百万公顷土地被废弃物侵占，甚至造成严重的灾难性和公害事件。破坏生产和环境，危及人类的正常生存。应当指出，大多数固体废物都有一定利用价值，往往一种过程产生的废物成为另一种过程的原料或加工转化成另一种产品，甚至成为宝贵资源。环境污染是和资源的不合理利用联系在一起的。目前，全世界每年所利用的100Gt矿物原料中成为最终产品为人们所利用的仅占2～4%，大部分变成废物被遗弃于环境之中，造成废物的环境污染[2]。据统计，到2000年全世界每年将排放固体废物量约为15Gt，其中大部分固体废物作为第二资源都具有一定的资源价值。目前，国内外对于“固体废物资源化”问题越来越重视，认为它是有效的消除固体废物环境污染，保护环境，保护资源的正确方针。

9.1. 固体废物污染危害

固体废物污染危害是指固体废物污染对大气、水体、土壤等环境造成的破坏和对植物、动物和人造成的危害。随着生产的发展和人们生活水平的提高，固体废物排放量日益增加。1970年，全世界固体废物年排放量为5Gt，预计到2000年则增至15Gt，如果考虑大气中固体颗粒和粪便污染物则1970年全世界排放固体废物量14.7Gt，到2000年时将排放的固体废物达40Gt[1]。我国1981年仅废渣和尾矿排量即达0.4Gt，除其中20%利用外，大部分排入环境，造成污染和危害。

固体废物污染的主要危害如下。(1) 占用土地、污染土壤。据统计，美国固体废物排弃占用土地$2\times10^6hm^2$；前苏联为$1\times10^6hm^2$；英国为$6\times10^5hm^2$；中国仅工业废渣、煤矸石、尾矿堆积量达5.4Gt，占地$666.67hm^2$（60多万亩）。渣中可溶物经雨雪淋溶，可污染地下水、土壤和地面水体。不少土地被碱化、酸化、毒化，土壤结构改变，影响其中微生物正常活动，有碍植物根系生长。毒害物质积累于作物机体，通过食物链影响人体健康。(2) 污染水体。一些国家把固体废物直接倾倒入水体（海洋、江、河、湖泊等）作为固体废物的一种处理方法。美国70年代末将15%污泥等废物投弃海洋。中国由于向地面水体投弃固体废物，仅长江水系，每年排入的粉煤灰即达300Mt左右。固体废物排入水体，影响水生生物正常生长和水资源的利用，淤塞航道，形成水体内生物死区。废物堆经雨水淋渗、污染也可渗入地下水体与地面水体。一些含有毒害物质和病原体通过水体传播扩散，危害人体健康。(3) 灰渣堆积，污染大气。尾矿、粉尘、污泥和带有病原体等危害性废渣大量堆积，随风飞扬传播，污染大气。易燃废物如煤矸石起火燃烧或人工焚烧时，产生大量二氧化硫或其毒气与恶臭，严重污染大气，并通过大气传播扩散，污染空气，危害人们的呼吸系统和心血管系统，损害人体健康。(4) 有害渣泛滥，造成污染事故。有害渣任意堆弃处置或排放，不断造成环境污染事件，甚至造成公害。1977年日本发生的公害事故中，因废弃物的违法投弃造成的事件为2489件，占公害事件总数的51.7%。1972年美国弗吉尼亚州的布法罗山谷，一场暴雨冲坏了用煤矸石堆筑的蓄水库坝，造成17万立方米煤矸石和50万立方米的泥石流，使116人死亡，并造成大量财产损失。英国从1394年起几次流行鼠疫，都同垃圾处置不当有关[6]。中国沈阳市从1968～1980年已发生铬渣、三氯苯渣、含铬芒硝渣、硼泥渣污染事件6起。因此，制定有害渣管理的法规和标准，严格管理有害渣的堆弃，已引起各国重视。

9.2. 固体废物处置与利用

固体废物处置与利用是指综合采用技术和管理措施。控制固体废物对环境的污染及回收利用固体废物中的有用资源。一般分为固体废物处理、固体废物处置和固体废物利用3方面的技术性措施。(1) 固体废物处理：指将固体废物进行处理使其转化为适于运输、贮存、利用和处置的过程和操作。固体废物经有计划的吸取、集中后，常采取废物分选、破碎和减容预处理，以利于后续处理、处置和利用。分选技术包括重力、气浮、磁性、静电、机械、色彩等方法和机械等。破碎处理可采用冲击、剪切、挤压、摩擦、低温破碎、湿式破碎等各种破碎方法和机械等。减容处理则采用压缩、焚烧、脱水等各种方法使固体废物容积减小。固体废物处理一般采用填坑、焚化法和海洋投弃（填海法），其中填坑法是城市生活废物常采用的一种方法。固体废物处理还常采用固化法（将废物固定或包裹在固体基体终产物中）、化学法（利用化学酸碱中和、氧化还原、沉淀等原理）、生物法（利用生物降解各种有机物）等单独或综合在一起进行处理。(2) 固体废物处置：是将无法回收利用而且不再回取的固体废物长期保留在环境中所采取的措施。也称最终处置，是固体废物管理中的最终环节。如城市垃圾卫生土地填埋处置，放射性固体废物安全地下处置，危险固体废物安全土地填埋处置等。其目的和技术要求是使被处置的固体废物在环境中最大限度地与生物圈隔离，控制或消除其对环境的污染和危害。(3) 固体废物利用：是为保护环境、发展生产、控制环境污染而采取的固体废物资源化的积极性措施。主要途径有：(1) 利用矿物废料、工业废渣等制作水泥、砖、混凝土制品等建筑材料和道路工程的材料和垫层、结构层、面层和底层，或用作冶金、化工、轻工等工业原料等；(2) 利用所含碳、油或其它有机废物回收能源；(3) 利用所含有土壤、植物所需要的元素或化合物作为肥料或土壤改良剂等。

近年来，对固体废物开展了多目标、多途径的资源化的综合利用，综合发挥了固体废物各种资源化特性，并获得了较高的经济、社会和环境效益。此外，常采用的

固体废物管理措施有：改革生产工艺，少排废物；发展物质循环利用工艺；把固体废物纳入资源管理范围；制定各种固体废物的管理法规和标准等。美国自70年代以来，已将每年排出的40Mt多钢渣和高炉渣完全利用起来，中国、前苏联的高炉渣利用率为70%以上，日本为85%等[6]。目前，许多国家都在大力开展固体废物的处理利用新技术和先进管理措施的研究。

参考文献

[1] Торочешников, Н. С., Родионов, А. И, Келъцен, Н. В., Клушин, В. Н., "Техника защиты окружающей среды", сир. 10～13, Издателъство《Химия》, Москва, 1981.

[2] 席德立编著，《无废工艺——工艺发展新模式》，第1版，12～30页，清华大学出版社，北京，1990年。

[3] 《环境科学大辞典》编辑委员会编，《环境科学大辞典》，第1版，127页，150～151页，641页，625页，中国环境科学出版社，北京，1991年。

[4] 曲格平等编，《环境科学基础知识》，第1版，107～108页，中国环境科学出版社，北京，1984年。

[5] 中国大百科全书总编辑委员会《环境科学》编辑委员会、中国大百科全书出版社编辑部编，《中国大百科全书·环境科学》，66～68页，132页，138～140页，350～352页，468～469页，384页，中国大百科全书出版社，北京·上海，1983年。

huanjing zhiliang biaozhun

环境质量标准 Environmental Quality Standard

见环境管理。

huanwansuan

环烷酸　Naphthenic Acids

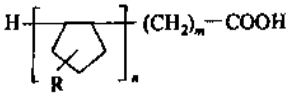
陈大义　吉林化学工业公司研究院

1. 概述…… 491
2. 性质…… 491
3. 生产…… 491
4. 用途…… 492
参考文献…… 492

1. 概　述

环烷酸，一般通式为 $C_nH_{2n-1}COOH$，是一种来自石油炼制的含有环烷环的有机酸，主要是单羧酸。环烷酸存在于石油中，其含量因石油产地不同而异，一般多在1%以下，但在环烷基原油中含量较多。中国克拉玛依原油中环烷酸含量为0.48%。环烷酸在石油馏分中分布很特殊，在中间馏分（沸程约为250～350℃）中含量最高，而在低沸馏分及高沸重馏分中含量都较低。石油的酸性氧化物中，以环烷酸为最重要，约占酸性氧化物的90%左右[1]。

对环烷酸的结构曾进行了很多的研究，环烷酸中存在的主要酸类的结构被认为是一种由单一或熔合的环戊环组成的碳氢化合物链，环上带有短的脂肪烃基，羧基不直接连在环上，其结构式如下[2]：



式中 $n=1\sim5$；$m>1$；R 为小的脂肪烃基，如甲基等。该环少数情况下可为环己环。

低分子环烷酸组成主要是环戊烷的衍生物，但到高分子环烷酸，不仅有单环，且有双环、多环甚至还混有芳环的环烷酸。也存在有一定数量其它的脂肪酸、二羧酸等。

2. 性　质

环烷酸的物理性质因分子的大小不同而不同，从低沸馏分中分出的分子量较小的环烷酸为粘度不太大的有特殊气味的液体（气味来自被酸萃取的酚类和含硫化合物），颜色较浅；而从高沸馏分中分出的环烷酸则为粘稠的有时甚至是半固体状的物质，颜色也深得多，一般为暗褐色。环烷酸相对密度一般在0.93～1.02之间，随着分子量加大，粘度增加，颜色变深，酸价降低（因羧基官能团在分子中所占比重逐渐变小）。环烷酸在水中的溶解度很小，高分子环烷酸实际上不溶于水，但均易溶于石油烃类。具体性质见表1。

表1　两种商品环烷酸的典型性质[3]

项　目	A 型（低分子量）	B 型（高分子量）
相对密度 d_4^{20}	0.972	0.987
SUS 粘度（99℃）	40.1	159.0
倾点，℃	−34.5	+4.5
折射率 n_4^{20}	1.476	1.503
平均分子量（无油）	206	330
非皂化物，%	12.5	6.3
中和值，mg KOH/g	235	约150

环烷酸的化学性质同脂肪酸相似，为典型的一元酸，具有普通饱和羧酸的一切性质。工业上最重要的反应为酰胺化、酯化及生成金属皂的反应。在一般条件下，环烷酸和醇类很容易发生酯化反应生成酯。在中和时很容易生成各种盐，其中碱金属盐能很好地溶于水。

3. 生　产

通常，环烷酸是在炼制石油直馏馏分时作为副产物加以回收的。大部分商品环烷酸是从煤油和粗柴油馏分

生产出来的，某些较高分子量的环烷酸则是从轻润滑油馏分生产出来的。

生产方法是将原料馏分用苛性钠溶液提取，生成环烷酸钠皂，该钠皂物料用硫酸处理，粗环烷酸就可从含盐水层分离出来；将粗环烷酸再通过减压蒸馏进行进一步精制，可以大大改善产品的色度。

生产过程中所形成的钠皂含有不同数量的乳化油，可将其与石脑油相接触，以提取和置换乳化油。这些残存的乳化油最终成为环烷酸中非皂化物。酚类和含硫化合物也能被碱液提取，当用硫酸处理时它们又被释放出来，成为粗环烷酸的一部分，只有用化学处理方法才能减少它们的含量。

在前苏联，对环烷酸合成进行了不少研究[4]。据报道，例如将300～400℃石油馏分的水乳液于碱性介质中，在200℃和5MPa条件下进行空气氧化，可得各种含氧羧酸，转化率为12.5%。产品中环烷酸为18.4%[5]。

美国环烷酸产量，1977年约为9400t，1980年为9100t，1990年为18600t。中国环烷酸产量，80年代平均为5000～8000t，分散在20多家炼油厂。

4. 用 途

环烷酸主要用于制造油漆涂料的催干剂、腐蚀抑制剂、润滑剂、催化剂和防腐剂。环烷酸的约70%用于制造环烷酸金属盐，其余用来制造有机衍生物以及直接使用。美国的用途分配是：木材防腐剂占40%，油漆催干剂及润滑油添加剂占20%，轮胎粘合剂占15%，油田用缓蚀剂占10%，表面活性剂、切削油等占15%。

中国环烷酸的主要用途是作为涂料催干剂。环烷酸酯的工业应用还未见报道。

在清漆和涂料中，环烷酸的铅盐、钙盐、钴盐、锌盐和锰盐的作用是在树脂和干性油的聚合和氧化中作为催化剂。环烷酸的重金属盐能促进油漆涂料及其它油性树脂涂料涂膜的固化。环烷酸脂肪胺盐和二胺盐可作为黑色金属的缓蚀剂。由于抗腐蚀性和耐压性好，环烷酸铅盐被广泛用于润滑剂。环烷酸钴盐在石油化工中可作为氧化催化剂，如甲苯氧化制苯甲酸、环己烷氧化制己二酸等，还可用作不饱和聚酯的固化促进剂。环烷酸铜和锌盐具有杀菌活性，可用来长期防止各种真菌、霉菌和海生寄生物的破坏。环烷酸铅、锌和钡盐可用作颜料研磨的润湿剂。

参考文献

[1] 华东石油学院编，《石油炼制工程》，上册，石油工业出版社，北京，1979年。

[2] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 15, pp. 749～752, 1981.

[3] "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", 4., Aufl., Bd. 17, S. 127, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1981.

[4] Зейналов, Б. К., Шагибанов, Э. Н., Нуриев, Л. Г., Нефтехимия, **26**(6), 799～809(1986).

[5] Zhura, V. V., Sidoruk, A. A., Gumenetskii, V. V., Antonishin, *Journal of Lvov Polytechnic Institute*, **211**, 112～114(1987); **221**, 100～102(1988).

huanwuerxi he shuanghuanwuerxi

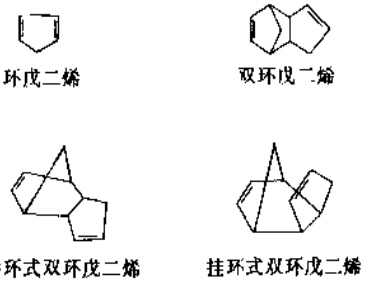
环戊二烯和双环戊二烯　Cyclopentadiene and Dicyclopentadiene

白庚辛　化学工业部北京化工研究院

1. **概述**…… 493
2. **物理性质**…… 493
3. **化学性质**…… 494
3.1. 齐聚与解聚反应…… 494
3.2. 二烯合成（Diels-Alder 反应）…… 494
3.3. 双键加成反应…… 494
3.4. 氧化反应…… 495
3.5. 亚甲基的缩合反应…… 495
3.6. 聚合反应…… 495
4. **生产方法**…… 495
4.1. 环戊二烯的潜在资源…… 495
4.2. 由苯头馏分中提取环戊二烯…… 496
4.3. 由乙烯装置副产 C_5 馏分中分离环戊二烯 … 496
5. **产品规格和分析方法**…… 499
6. **毒性、安全和贮运**…… 499
7. **用途**…… 500
参考文献…… 500

1. 概　述

环戊二烯（cyclopentadiene）[542-92-7] 又称 1,3-环戊二烯，也称茂，分子式 C_5H_6。双环戊二烯（dicyclopentadiene）[77-73-6] 为其二聚体，分子式 $C_{10}H_{12}$，其结构在空间构型上有桥环式（endo）、挂环式（exo）两种异构体。



环戊二烯为含有共轭二烯键的五碳环，性能非常活泼，能与很多化合物反应。室温下即自行二聚成双环戊二烯，只有在高温下才可以解聚成环戊二烯。双环戊二烯在 1933 年由 K. Alder 等首先发现并确定其结构式[1,2]。

工业上环戊二烯主要是通过炼焦副产的煤焦油中的苯头馏分，以及乙烯装置副产的 C_5 馏分分离得到，尤其是后者，是目前工业上制备环戊二烯的主要方法。由于炼焦及乙烯工业都是大规模的工业装置，因此环戊二烯的资源是非常丰富的。

环戊二烯的用途非常广泛，可以是一系列基本有机合成的原料，也是合成树脂、合成橡胶的单体，而且由于环戊二烯可以生成稳定的金属化物，因而促进了对环戊二烯化学的研究。随着这些研究的进行，环戊二烯的产量和用途会进一步扩大和发展。

2. 物理性质

室温下环戊二烯为易挥发、带有刺激性甜萜烯味的无色液体，放置会很快变为双环戊二烯。高纯度的双环戊二烯室温下为无色结晶，温度稍高即熔化，当有杂质存在时为浅黄色油状液体；有刺激性的樟脑味；不溶于水，可溶于醇、醚等有机溶剂。环戊二烯和双环戊二烯的物理性质见表 1。

表 1　环戊二烯和双环戊二烯的物理性质[3]

项　目	环戊二烯	双环戊二烯
沸点，℃	41.5	170
熔点，℃	−85	31.5
密度，g/ml		
20℃	0.8004	0.9790

续表

项 目	环戊二烯	双环戊二烯
35℃		0.9770
折射率 n_D	1.4429(20℃)	1.5061(35℃)
燃烧热,kJ/mol(kcal/mol)	703(167.9)	1378(329.2)
汽化热,kJ/mol(kcal/mol)	7.0(1.67)	9.17(2.19)
裂解热,kJ/mol(kcal/mol)		24.58(5.87)
熔解热,kJ/mol(kcal/mol)		0.46(0.11)
比热容,kJ/(kg·K)		1.72(0.411)
[kcal/(kg·K)]		
自燃点,℃		
在 O_2 中		510
在空气中	640	680
介电常数	2.43	
临界温度,℃	232	383
临界压力,MPa	5.17	3.04
闪点,℃	<−50	41
二聚热(25℃),kJ/kg	584±20	
比热容,kJ/(kg·K)		
液体	1.780	1.311
气体(0.1MPa)	1.074(25℃)	0.935(33℃)

3. 化学性质

环戊二烯分子中含有共轭双键及亚甲基团，因此其化学性质非常活泼，可以与许多化合物反应，生成一系列新的化合物。

3.1. 齐聚与解聚反应

环戊二烯在室温下就能进行齐聚反应，生成双环戊二烯，升高温度时，二聚反应速度加快，当温度高于100℃时，环戊二烯还会进行三聚、四聚及多聚反应，生成三聚体、四聚体及多聚体。不同反应温度及不同停留时间下各种聚合体生成速率见表2。

表2 不同温度及不同停留时间下聚合物生成速率[2]

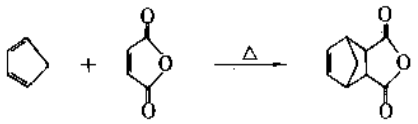
齐聚物	收率,%(重量)		
	150~160℃ 14h	170~180℃ 22h	200℃ 90h
三环戊二烯	40	50	25
四环戊二烯	10	30	45
五环戊二烯	2	5	10
环戊二烯+双环戊二烯	48	10	15

三环戊二烯和四环戊二烯为晶体，其熔点分别为66℃和188~190℃。五环戊二烯以上即为无定形树脂状固体。环戊二烯的齐聚体有多种不同结构的异构体，难以得到纯品。

在加热环戊二烯时除进行二聚等齐聚反应外，还进行二聚体的解聚反应，二者呈可逆反应。当温度较低时以二聚反应为主；当温度较高，尤其当温度高于130℃时，则以双环戊二烯解聚反应为主。工业上利用这一特性来分离并提纯环戊二烯[4]。

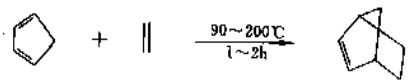
3.2. 二烯合成（Diels-Alder反应）

环戊二烯中的共轭双键与含双键的化合物可进行二烯合成反应，生成产物通常是双环[2.2.1]庚烯的衍生物。反应可以在有溶剂、无溶剂存在条件下进行。如果反应起始原料为双环戊二烯，就要适当控制反应温度，以保证双环戊二烯解聚成环戊二烯。若以环戊二烯为起始原料，则要伴随进行其二聚反应。环戊二烯与顺丁烯二酸酐反应如下：

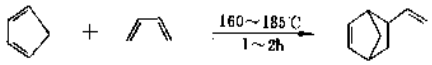


双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧酸酐

环戊二烯与乙烯或丁二烯反应生成降冰片烯及其衍生物，是合成橡胶的重要单体：



降冰片烯



5-乙烯基降冰片烯

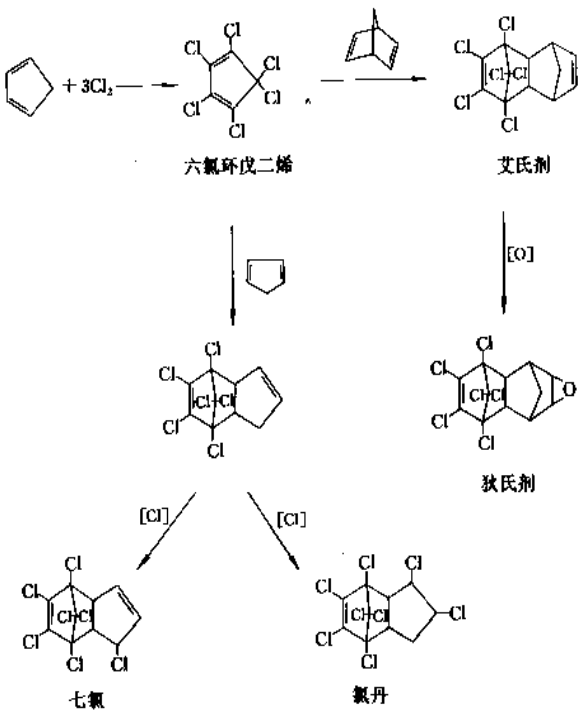
环戊二烯和异戊二烯及1,3-戊二烯进行Diels-Alder反应生成一系列共二聚体，这在由C_5馏分中分离异戊二烯及环戊二烯时尤为显著，给分离带来困难[4]。环戊二烯与苯乙烯、丙烯、丙烯腈等含双烯化合物反应生成一系列加成物，广泛用于合成树脂、农药、医药、香料、涂料等工业。

3.3. 双键加成反应

环戊二烯中双键可以进行一系列加成反应。两个双键完全加氢生成环戊烷，其本身没有工业意义。部分加氢生成环戊烯。加氢用的催化剂可为镍、铜、钯等金属，一般为气-固相加氢反应。也可采用液相均相络合催化剂加氢，加氢反应选择性较高，一般均在95%以上[6~10]。环

戊烯开环聚合生成反式环戊二烯橡胶，这是环戊二烯的直链、不饱和聚合物。

卤素与卤化氢能和环戊二烯发生加成反应，生成一系列含卤衍生物。其中最有名的为含氯化合物，如艾氏剂、狄氏剂、氯丹和七氯，这些都是农药及农药中间体，其反应如下：



由环戊二烯制造六氯环戊二烯分 3 步进行：第一步是于 40℃温度下在环戊二烯的 CCl_4 饱和溶液中与氯反应，生成四氯环戊二烯；第二步是在 150℃温度下继续与氯进行液相反应，生成六氯环戊烷；第三步是在 500℃温度下进行气相反应，生成六氯环戊二烯。

3.4. 氧化反应

环戊二烯能自发地与氧反应，生成褐色胶状过氧化物。这种过氧化物一般认为是以下两种：



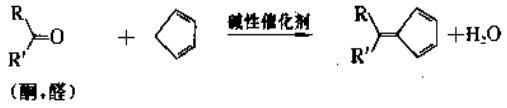
叔碳过氧化物　　仲碳过氧化物

上述两种过氧化物在还原性物质或过热作用下易发生分解反应。必须指出，过氧化物在受热、撞击时易于引起爆炸[11]。但双环戊二烯氧化速度要慢得多。

环戊二烯在钒氧化物催化剂存在下，于 400～525℃气相氧化生成顺丁烯二酸酐。环戊二烯与过氧化氢反应，可以得到羟基环戊二烯和二羟基环戊二烯[12～15]。

3.5. 亚甲基的缩合反应

环戊二烯中的亚甲基能够进行缩合反应，生成大量的衍生物。丙酮、丁酮、苯乙酮、乙醛、苯甲醛等酮和醛可与环戊二烯进行以下缩合反应：



例如丙酮与环戊二烯反应生成的二甲基亚甲基茂能与异丁烯共聚制备橡胶。

3.6. 聚合反应

采用 Ziegler-Natta 型催化剂，可以使双环戊二烯开环聚合，生成聚双环戊二烯聚合物[16]。最有效的催化剂是钨和钼化合物及烷基氯化铝化合物。其反应式为：



简称 PDCPD。生成的反应注塑成型树脂可以有多种商品牌号。

4. 生产方法

工业上制备环戊二烯主要是由煤炼焦副产的煤焦油的苯头馏分以及乙烯装置副产的裂解焦油的 C_5 馏分中提取。没有直接合成的方法。

4.1. 环戊二烯的潜在资源

煤炼焦得到焦炭，满足钢铁工业的需要，乙烯是石油化工的基础，就规模及能力都是相当大的，因此环戊二烯的资源是非常丰富的。就煤炼焦工业来说，由于受钢铁工业的限制，不会有显著的发展。煤焦油的世界产量约为 17000kt 以上。其中苯头馏分占不到 1%，而苯头馏分中环戊二烯及双环戊二烯含量为 15～20%，以此推算由煤焦油得到环戊二烯的潜在能力约为 30kt 左右[17]。

乙烯工业是发展较快的工业，所用的原料可以是乙烷、丙烷、丁烷等气态烃，也可以是 C_5 以上的石脑油以及轻柴油。因采用的原料不同，乙烯产率不同，副产的 C_5 馏分也不相同。一般来说，只有采用石脑油或轻柴油等液体原料的乙烯装置 C_5 馏分的产率才是显著的。以全馏程石脑油为裂解原料，C_5 馏分产率为裂解原料的 2.5%；以轻柴油为裂解原料，C_5 馏分产率为裂解原料的 3%。C_5 馏分中含环戊二烯及双环戊二烯 15～20%。

1990 年乙烯的世界产量为 60000kt。如果其中 60%

是采用石脑油等液体石油馏分为原料，则其中副产环戊二烯的潜在资源约1500～1800kt。因此，乙烯装置副产的C_5馏分是环戊二烯的最主要来源。

中国煤炭资源丰富，炼焦工业发达，乙烯生产能力1990年已超过2000kt，主要以石脑油与轻柴油为原料，环戊二烯的潜在资源有80～100kt，为环戊二烯的生产和利用提供了丰富的原料资源[16]。

4.2. 由苯头馏分中提取环戊二烯[17]

苯头馏分的典型组成见表3。

表3 苯头馏分典型组成

组　　分	含量，%（重量）
二硫化碳	15～25
环戊二烯及双环戊二烯	15～20
其它不饱和化合物	10～15
苯	30～50
饱和碳氢化合物	3～6

以苯头馏分为原料分离环戊二烯的工艺流程如图1所示。苯头馏分首先在蒸馏塔釜全回流条件下进行环戊二烯的热二聚反应，然后再依次蒸出二硫化碳（48℃以前）、中间馏分（60℃以前）、轻质苯（78℃以前）等比双环戊二烯轻的组分。此时釜底的双环戊二烯浓度为70～75%，尚含有一部分轻组分。进一步减压蒸馏，脱除轻组分，由塔顶可得到纯度在95%以上的双环戊二烯产品。如果进一步提纯，则需采用双环戊二烯解聚或进一步减压蒸馏去除杂质的方法。

4.3. 由乙烯装置副产C_5馏分中分离环戊二烯

乙烯装置副产C_5馏分组成复杂，含有烷烃、烯烃、二烯烃和炔烃等多种组分。不同裂解原料与裂解条件其产品收率和组成是不同的。典型裂解C_5馏分组成见表4（以石脑油和柴油为原料）[18]。

表4 典型的C_5馏分组成

组　　分	含量，%（重量）
C_4	2.75
异戊烷	2.81
3-甲基-1-丁烯	1.43
正戊烷	4.70
1-戊烯	7.05
2-甲基-1-丁烯	4.74
反-2-戊烯	4.20
顺-2-戊烯	2.62
1,4-戊二烯	2.30
2-甲基-2-丁烯	2.80
环戊烷	0.68
异戊二烯	17.13
环戊烯	4.78
顺、反-1,3-戊二烯	16.96
环戊二烯+双环戊二烯	21.04
C_6	0.37

由于C_5馏分组成复杂，各组分间沸点相近，因此采用直接蒸馏分离的方法不能将环戊二烯分出。一般都是采用其易于二聚成双环戊二烯的特点，后者的沸点大大

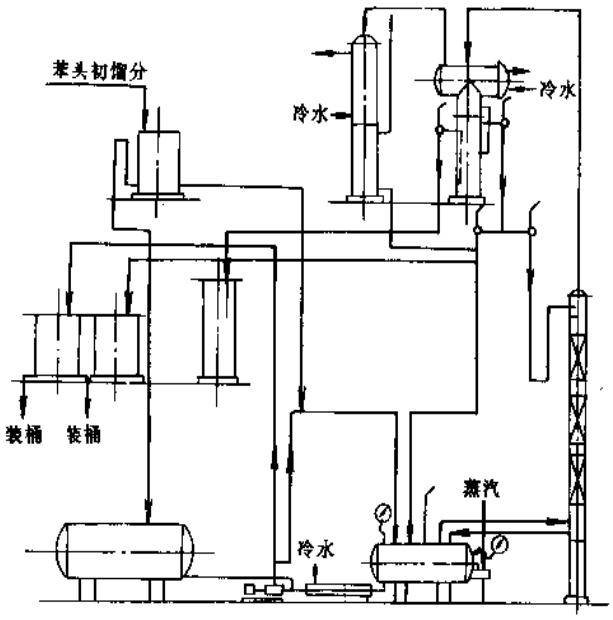


图1 由苯头馏分分离环戊二烯工艺流程

高于其它 C_5 烃，蒸馏即可分出。可以从 C_5 馏分中单独将环戊二烯分出，也可以与其它二烯烃一起分出。这要根据需要采用不同的方法。无论采用哪种方法，都是首先进行环戊二烯二聚反应。

(1) 环戊二烯二聚过程　C_5 馏分于 100～130℃，停留时间 1～3h，自身饱和蒸汽压力下液相进行二聚反应，C_5 馏分中 70～90%的环戊二烯转化成双环戊二烯。如果单独分离环戊二烯，可以采用较为苛刻的反应条件，要求较高的转化率；如果其它二烯烃也需一起分离，为了减少其它二烯烃因共二聚反应引起的损失，往往采用较为缓和的二聚反应条件。一般不追求更高的转化率，否则将影响其它二烯烃产品的纯度及收率。二聚反应器可以采用管式、釜式等形式。如果采用反应蒸馏塔，塔釜进行二聚反应，塔顶蒸出未反应的环戊二烯及其它 C_5 馏分。或者两者结合，首先采用一二聚反应器使大部分环戊二烯二聚成双环戊二烯，再进一步通过反应蒸馏塔来提高转化率，则更为有利。具体选用哪种方法，要视原料组成、产品结构而定。

(2) 由 C_5 馏分中分出粗双环戊二烯[3,18,19]　由 C_5 馏分中只分离出环戊二烯的流程示意图见图 2。

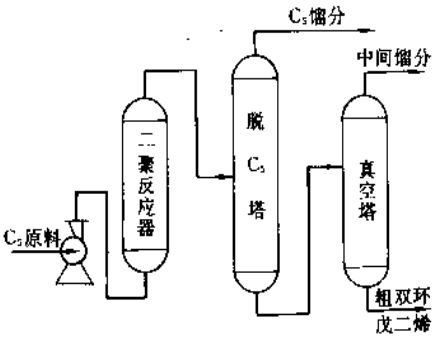


图 2　由 C_5 馏分中只分离出环戊二烯的流程

经二聚反应后的 C_5 馏分首先经常压脱 C_5 塔分出 C_5 其余组分。该塔约需 30 块理论板，脱除 C_5 后的二聚反应产物再经减压蒸馏，一般釜温＜100℃，真空度为 60～80mm Hg (8.0～10.7kPa)，在尽量避免双环戊二烯解聚的条件下继续将轻组分蒸出。得到的双环戊二烯产品为黄色液体，纯度 90～95%。另一种同时分离环戊二烯、异戊二烯和间戊二烯的流程如图 3 所示。

经缓和二聚反应的 C_5 馏分经常压蒸馏脱除 C_5 馏分，由塔釜得到纯度较低的粗环戊二烯。C_5 馏分中尚含有部分未反应的环戊二烯，与其它二烯烃一起进行溶剂萃取蒸馏，由塔顶分出 C_5 烷烃和烯烃。环戊二烯、异戊二烯和间戊二烯一起进入溶剂中，由塔釜排出，经解析，C_5 二烯烃与溶剂分离。C_5 二烯烃经脱重塔蒸馏，由塔釜

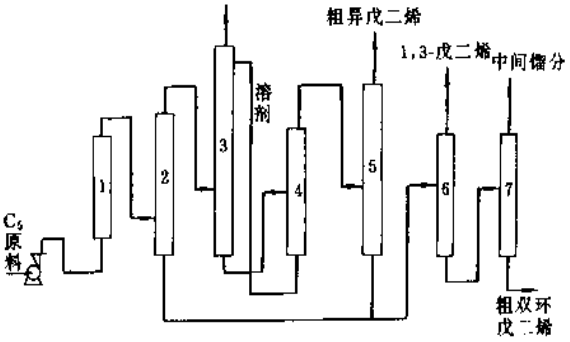


图 3　同时分离环戊二烯、异戊二烯和间戊二烯的流程

1—二聚反应器；2—脱 C_5 塔；3—第一萃取蒸馏塔；4—脱轻塔；5—脱重塔；6—戊二烯塔；7—真空塔

得到环戊二烯及间戊二烯，与纯度较低的双环戊二烯合并，再经常、减压蒸馏即可得收率较高的粗环戊二烯。由于前面二聚反应条件较缓和，因此粗环戊二烯中其它 C_5 二烯烃的二聚体及与环戊二烯的共二聚体含量较少，纯度可大于 95%。环戊二烯分两步回收分离，因此收率较高[20-22]。

(3) 高纯度环戊二烯及双环戊二烯的生产方法　工业上制备高纯度环戊二烯和双环戊二烯有两种方法。其一是粗双环戊二烯热解聚，利用双环戊二烯比其它 C_5 二烯烃的齐聚物和共聚物易于分解成环戊二烯的特点，可以得到高纯度的环戊二烯。双环戊二烯的解聚反应要在 200～400℃高温下进行。反应器可为塔式和管式，可以加稀释剂，也可以不加稀释剂，如图 4 和图 5 所示。

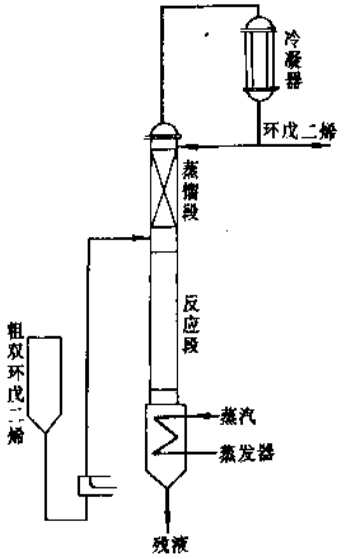


图 4　粗双环戊二烯解聚塔式反应器

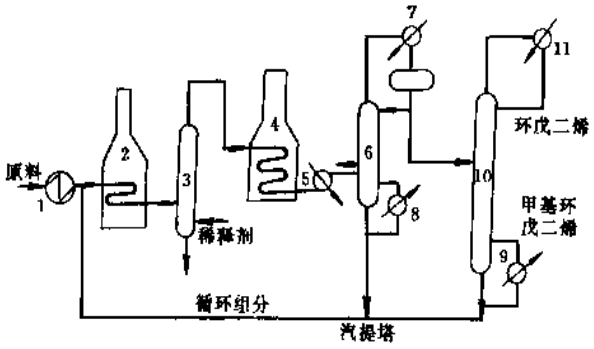


图 5 采用管式反应器的粗双环戊二烯解聚流程

1—预热器；2—过热器；3—闪蒸鼓；4—解聚炉；5—冷凝器；6—汽提塔；7—冷凝器；8，9—重沸器；10—精馏塔；11—冷凝器

塔式反应器集汽化、反应、蒸馏为一体。原料粗双环戊二烯用泵打入塔内，塔釜汽化的双环戊二烯经反应段高温而解聚，再经蒸馏段分离，由塔顶得到高纯度的环戊二烯，未解聚的双环戊二烯再返回反应段及塔釜。其反应条件为塔釜温度 180～190℃，反应段温度 200～250℃，塔顶温度 41～42℃，常压，停留时间约 0.1s。这种反应器结构简单，紧凑，但收率较低，只适合小型装置采用[23,24]。

在管式反应器解聚流程中（图 5），原料粗双环戊二烯经预热器 1 与循环组分一起进入过热器 2，大部分环戊二烯汽化，少部分高沸点组分不汽化。如果粗双环戊二烯原料中含有同系物甲基环戊二烯的二聚体时，过热器温度为 250～300℃、压力为 0.1～0.3MPa，流体的流速为 1.5～30（原料体积/管道体积）。此时双环戊二烯已部分解聚，但没有结炭生成。经过过热器的原料进入闪蒸鼓 3，闪蒸鼓下部可通入稀释剂，底部脱除不能汽化的重组分，以防止解聚炉管结炭。解聚炉 4 管温度保持 350～450℃，停留时间为 0.5～3.5s，气体流速 60～90m/s。解聚后的气体经冷凝器 5 冷却后进入汽提塔 6，该塔有 10～15 块塔板，塔顶温度保持 50～60℃，塔釜温度保持 160～170℃，回流比 1～5。由塔顶将环戊二烯与甲基环戊二烯蒸出，塔釜主要为未解聚的粗双环戊二烯及双甲基双环戊二烯，可返回过热器进一步解聚。塔顶馏分进入有 30 块塔板的精馏塔 10，由塔顶蒸出环戊二烯，侧线分出甲基环戊二烯，塔釜的二聚体再返回过热器进一步解聚。稀释剂可采用蒸汽、氮气等惰性气体。采用这种方法可以制得 99.5%纯度的环戊二烯[25]。采用稀释剂会缩短操作周期，但会给分离带来困难，如果增加重组分的采出量，适当减少收率，对稳定操作是有利的。

也有文献报道采用热稳定的重油作为双环戊二烯解聚的热载体，但稀释剂的分解与变质也会带来困难，并影响产品纯度[26,27]。另一种简单制备高纯度双环戊二烯的方法是蒸馏[28,29]。其流程见图 6。

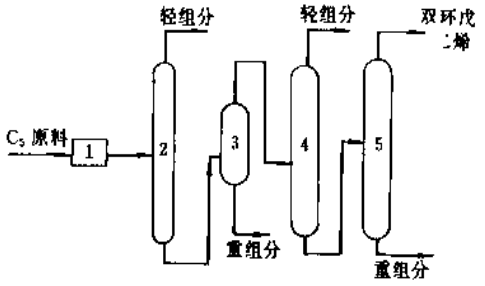


图 6 由 C_5 馏分制备高纯度双环戊二烯流程

1—二聚反应器；2—脱 C_5 塔；3—蒸发器；4—脱轻塔；5—脱重塔

该工艺流程的特点是采用馏分较窄的 C_5 馏分原料和较为缓和的二聚条件，以减少副反应。C_5 原料组成见表 5，各中间馏分及双环戊二烯产物组成见表 6。

表 5 C_5 馏分原料组成

组　分	含量，%（重量）
C_3 和 C_4 烃	3.9
异戊烷	14.5
正戊烷	20.0
1-戊烯	7.0
2-戊烯	5.0
1,3-戊二烯	10.6
异戊二烯	14.0
甲基戊烷	6.0
环戊二烯	12.0
双环戊二烯	3.0
C_6 烃	4.0

表 6 双环戊二烯产物组成，%（重量）

组　分	二聚后 I	脱 C_5 塔釜 II	蒸发器顶 IV	脱轻塔 V	脱重塔 VI
C_3+C_4	3.9				
C_5	77.0	0.3	0.3		
环戊二烯	4.8	0.5	0.5		
C_6	4.0	7.5	8.8		
丙烯基降冰片烯	0.5	4.2	4.6	0.2	0.23
双环戊二烯	10.2	85.0	85.2	98.2	99.67
甲基环戊二烯	0.2	1.7	1.2	1.5	0.1
高沸物	0.1	0.8			

由图6可见，C_5原料首先进入二聚反应器1，二聚反应温度80℃，停留时间4h。二聚后的原料进入脱C_5塔2，该塔有40块塔板，塔釜温度140℃，常压，回流比0.5。由塔顶脱除轻组分，由塔釜得到85%纯度双环戊二烯，进入蒸发器脱除重组分。蒸发器3操作压力为20mmHg(2.7kPa)，温度为100℃。其气相进入脱轻组分塔4，在操作压力为绝压15mmHg、釜温为100℃、回流比为15的条件下由塔顶蒸出轻组分，塔釜可得98%纯度的双环戊二烯。再进入脱重塔5，在绝压为15mmHg、釜温为90℃、回流比为5的条件下由塔顶可得到纯度在99%以上的双环戊二烯产品，其收率约为原料中环戊二烯和双环戊二烯量的50%。

5. 产品规格和分析方法

环戊二烯不能作为一种产品出售，运输和产品销售均是以其二聚体双环戊二烯的形式。双环戊二烯产品没有严格的产品规格，而是根据进一步加工来确定，一般分为粗双环戊二烯和高纯度双环戊二烯。前者多用作合成树脂原料或进一步制备高纯度环戊二烯及双环戊二烯的原料，后者则作为合成农药等的原料。一些典型的粗双环戊二烯的产品规格及组成见表7～表9[18,23,30]，高纯度双环戊二烯的组成参见表6。

表7　典型粗双环戊二烯的产品规格

项　　目	数　　值
相对密度 d_4^{20}	0.9370～0.9800
分子量（平均）	131～132
沸程，℃	165～171
折射率 n_D^{20}	1.5030～1.5078
酸性	中性
含S	无
水	微量

表8　典型工业粗双环戊二烯组成

品　　名	日本明成（I）	日本明成（II）
产品外观	透明无悬浮液体	透明无悬浮液体
双环戊二烯含量，%(重量)	95	90
其它双烯二聚及共二聚体，%(重量)	5	10
水分，%(重量)	0.03	0.03

环戊二烯和双环戊二烯产品及生产过程分析方法基本采用色谱法。若采用化学滴定法，其它二烯烃的干扰较大。

表9　85%粗双环戊二烯组成

组　　分	含量，%（重量）
轻组分（C_5烃、环戊烯等）	2
苯	2
环戊二烯与异戊二烯共二聚体	1.5
甲苯	0.25
环戊二烯与1,3-丁二烯的共二聚体	0.5
环戊二烯与间戊二烯的共二聚体	0.4
桂环式双环戊二烯	0.2
桥环式双环戊二烯	85～89
环戊二烯与甲基环戊二烯共二聚体	3
三环戊二烯	0.2

6. 毒性、安全和贮运

环戊二烯是易挥发且易燃的液体，双环戊二烯也易燃。环戊二烯必须贮存在－80℃低温下，否则由于其二聚反应是高放热反应（75.3kJ/mol），室温下放置，会因聚合放热，热量不易移出而使自身温度升高，进一步加快二聚速度，从而会引发爆炸事故。双环戊二烯贮存、加工时若与空气接触，会生成具有爆炸危险的过氧化物。以上事故在生产、贮存中时常发生，因此要引起足够的注意。

环戊二烯是有毒的化合物，老鼠的口服LD_{50}是0.82g/kg，兔子皮肤吸收的LD_{50}为6.72ml/kg[31]。给兔子皮下注射0.5～1ml环戊二烯未发现有明显的影响，如果注射3ml就要出现麻醉和致命的痉挛[32]。环戊二烯对人有一定的刺激性及麻醉作用，当空气中环戊二烯的浓度为0.014ppm时，就可以嗅到其气味。如果长期暴露在含有低浓度环戊二烯的环境中，会引起慢性中毒，如引起末稍血液组成的变化、神经与肌肉兴奋限的提高、肺炎和硬化等病症。ACGIH采用环戊二烯的TLV值为75ppm，STEL值限为150ppm，MAK值为75ppm[33,34]。

双环戊二烯的毒性较大，老鼠口服LD_{50}为0.35ml/kg，兔子皮肤吸收的LD_{50}为5.08ml/kg[35]。老鼠暴露在饱和双环戊二烯气氛中1h，100%死亡；暴露4h的LD_{50}值，老鼠为375ppm，几内亚猪和兔子为770ppm。双环戊二烯对眼睛及皮肤有刺激作用，在空气中能嗅出的最低双环戊二烯浓度是0.003ppm。ACGIH采用双环戊二烯的TLV为5ppm。前苏联及保加利亚规定工作场所的浓度限度为1mg/m³，或0.185ppm[34]。

由于上述特性，在处理和利用环戊二烯及双环戊二烯的装置时要保持良好通风，避免物料漏损，禁止明火。环戊二烯必须在低温下保存，避免长期大量贮存。双环戊二烯要隔绝空气并氮封贮存。其运输及包装可以用桶装或槽车输送，要符合易燃、易爆危险品的有关要求和

规定。

7. 用 途[3,11,18]

环戊二烯及双环戊二烯用途广泛，是合成树脂、农药、医药、橡胶、香料等多种化工产品的原料，而且这种用途仍在不断扩大。

(1) 合成石油树脂 石油树脂是一种低分子量的，软化点为60～160℃的可塑性烃类树脂。可以采用混合或粗的双环戊二烯、纯的双环戊二烯为原料聚合而成，聚合温度一般控制在200～250℃，以 $AlCl_3$、BCl_3 等为催化剂。通过控制不同聚合条件可以得到不同分子量的聚合物，有各种牌号。主要用作增粘剂、增塑剂、涂料、印刷油墨等。美国、日本、英国、德国等石油化工发达的国家都拥有数万吨的生产能力。

(2) 合成橡胶 环戊二烯选择加氢为环戊烯，后者开环聚合为反式环戊二烯橡胶。双环戊二烯本身可直接作为乙丙橡胶第三单体。环戊二烯与1,3-丁二烯反应生成5-乙烯基-2-降冰片烯（简称VNB），转位反应生成5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)。VNB和ENB是最重要的乙丙橡胶第三单体。乙丙橡胶第三单体加入量一般为10%以下。这种橡胶硫化速度快。这是环戊二烯及双环戊二烯最主要的用途。

(3) 合成农药 在60年代以前，用于合成农药的环戊二烯占其总用量的80%，主要生产有机氯杀虫剂，如艾氏剂、狄氏剂、七氯、氯丹、碳氯灵等。由于这些农药能持久地残留在土壤中及在人体器官中累积，会危害人类健康，因此已在大多数国家禁用而停止生产[18]。因此现在合成农药用环戊二烯的量仅占其消耗量的10%。现仍然以环戊二烯为原料的农药有硫丹(endosulfan，以六氯环戊二烯为起始原料合成)、杀那特(thanite)、增效胺 (MGK-264)、草完隆 (norea)、降冰脲(norbornylurea) 等[18]。

(4) 合成阻燃剂 六氯环戊二烯本身就是一种反应型阻燃剂，以六氯环戊二烯为原料还可制得全氯戊环癸烷、1,5-双（氯茵）环辛烷系列阻燃剂。这两种阻燃剂热稳定性能较好，毒性较低，可作为聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、ABS树脂等高聚物的阻燃剂。美国Hooker公司有产品，商品名前者为Dechlorane；后者为Dechlorane Plas，Dechlorane Plas 515。

(5) 合成香料 以环戊二烯为原料合成的香料有三环癸烯醇及其衍生物、三环癸烯乙醚、双环乙二缩醛、双环腈、β-檀香醇、二氢茉莉酮酸甲酯等。

(6) 合成其它化工产品 以环戊二烯为原料还可以合成许多精细化工产品。金刚烷(adamantane或diamontane)是一种预防流行性感冒的药品，它以双环戊二烯为原料进行选择加氢，生成四氢双环戊二烯，然后再经 $AlCl_3$-HBr 和 Br_2 催化异构化制得。环戊二烯与顺丁烯二酸酐经Diels-Alder反应制得甲撑1,2,3,6-四氢顺式邻苯二甲酸酐，为白色结晶，主要用作环氧树脂固化剂。

环戊二烯的金属衍生物称为茂类化合物，种类繁多，用途广泛。例如二茂铁（ferrocene）是一种桔红色晶体，是各种燃料的节能消烟添加剂、抗震添加剂，也是制造导电高分子的重要单体。

环戊二烯选择加氢生成环戊烯，氧化得戊二醛。这是一种优良的皮革鞣制剂，可提高皮革质量。

此外还有双环戊二烯二羧酸、戊二酸、戊二醇、双环戊二烯二羧酸等，也可以环戊二烯或双环戊二烯为原料合成。乙烯工业的发展为环戊二烯提供了丰富而廉价的来源，以环戊二烯为基础的精细化学品的应用会越来越广。

参考文献

[1] Alder, K., Stein, G., *Ann.*, **504**, 205 (1933).

[2] Wilso, P. J. et al., *Chem. Review*, **34**, 1～49 (1944).

[3] 魏文德主编，《有机化工原料大全》，第3卷，266页，化学工业出版社，北京，1990年。

[4] 白庚辛，石油化工，**10** (2)，84 (1981)。

[5] Lassau, C. et al., *Hydrocarbon Process.*, **52** (8), 105 (1973).

[6] US 3819734 (1974).

[7] GB 757146 (1956).

[8] FR 2151749 (1973).

[9] 公開特許公報 昭49 125340 (1974).

[10] DE-OS 2019596 (1971); 2025411 (1971); 2425289 (1975).

[11] 北京化工研究院，《乙丙橡胶》，42～45页，燃料化学工业出版社，北京，1970年。

[12] Milas, N. A., Maloney, L. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1841 (1940).

[13] Criegee, R., *Ann. Chem.*, **481**, 263 (1940).

[14] Seguin, P., *Compt. Rend.*, **216**, 667 (1943).

[15] Schenk, G. D., Dnnlap, D. E., *Angew. Chem.*, **68**, 248 (1958).

[16] *P. E. R. P.*, 83 Q 3, 228 (1983).

[17] 王兆熊、高晋生，《焦化产品的精制和利用》，72页，化学工业出版社，北京，1989年。

[18] 中国石化总公司发展部，《碳五烃资源、分离和利用》，1993年（内部资料）。

[19] GB 1118789 (1970).

[20] US 3510405 (1972).

[21] Фострикова, Ф. Н. и др., Хим. Промыш., (12), 715 (1985).

[22] Нарманов, М. А., Азерб. неф. хозяйство, (6), 34 (1985).

[23] 石油学会誌，**12** (11)，861 (1969).

[24] Мардиамон, М. А. и др., Азерб. Неф. Хозяйство,

(10), 33 (1963).

[25] US 2810270 (1957); 2913504 (1959); 2933539 (1960).

[26] JP 80—153727 (1980).

[27] JP 85—116634 (1985).

[28] JP 87—10025 (1987).

[29] JP 88—174939 (1988).

[30] Meyer, W., *Hydrocarbon Process.*, **55** (9), 235 (1975).

[31] Smyth, H. F., Jr., Carpenter, C. P., Weil, C. S., Pozzani, U. C., *AMA Arch. Ind. Hyg. Occup. Med.*, **10**, 61~68 (1954).

[32] Von Oettingen, W. F., *US Public Health Bulletin*, (255), 40~41 (1940).

[33] American Conference of Governmental Industrial Hygenists, "Documentation of the Threshold Limit Value", 4th ed., ACGIH, Cincinnati, 1980.

[34] International Labor Office, "Occupational Safety and Health Series·No. 37·Occupational Exposure Limits for Airborne Toxic Substances", 2nd ed., International Labor Office, Geneva, 1980.

[35] Kinkead, E. R. et al., *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **20**, 552~561 (1971).

[36] "Pesticide Manufacturing and Toxic Materials Control Encyclopedia", Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, US, 1980.

huanxin'erxi he huanshiertansanxi

环辛二烯和环十二碳三烯　Cyclooctadiene and Cyclododecatriene

余鼎声　北京化工大学高分子系

1.　环辛二烯…… 503
1.1.　物理性质…… 503
1.2.　化学性质…… 503
1.3.　生产方法…… 505
1.3.1.　零价镍催化合成法…… 505
1.3.2.　镍络合物的催化合成法…… 505
1.3.3.　以混合碳四为原料的合成法…… 506
1.4.　毒性…… 506
1.5.　用途…… 506
2.　环十二碳三烯…… 506
2.1.　物理性质…… 507
2.2.　化学性质…… 507
2.3.　生产方法…… 508
2.3.1.　齐格勒型催化剂合成法…… 509
2.3.2.　络合物催化剂合成法…… 509
2.3.3.　以碳四馏分为原料的合成法…… 509
2.4.　毒性…… 510
2.5.　用途…… 510
参考文献…… 510

1.　环辛二烯

环辛二烯(cyclooctadiene, COD)，分子式为C_8H_{12}，它有四种异构体，即1,2-环辛二烯(1)，1,3-环辛二烯(2)，1,4-环辛二烯(3)，1,5-环辛二烯(4)，其结构式如下。



(1) 1,2-环辛二烯 [1700-10-3]　(2) 1,3-环辛二烯 [1700-10-3]　(3) 1,4-环辛二烯 [1073-07-0]　(4) 1,5-环辛二烯 [111-78-4]

目前在工业上有实际意义的环辛二烯，主要是1,5-环辛二烯。

由于二烯环化合成环辛二烯的方法是在1954年由Reed报道的[1]。1961年Sellers和Sckul提出了用$(Ph_3Sb)_2Ni(CO)_2$作催化剂，在126℃下反应，收率约为17%[2]。此后，许多国家都对此进行了研究，但收率都比较低。直到1962年，Wilke和Muller在合成方法上取得了重大突破，他们发现以$Ni(acac)_2+(RO)_3P+Ee_2(OEt)Al$作催化剂，在80℃，反应16h后，收率可达96%[3]。1965年，Yamamoto首次提出了采用铁络合物的催化体系，即是将$Fe(acac)_3$与二联吡啶(BiPy)共轭后再与三乙基铝反应，得到合成环辛二烯的活性催化剂[4]。

环辛二烯在工业上的主要用途是制备尼龙8和重要的有机化工原料辛二酸和辛烯二酸。1968年，美国哥伦比亚Carbon公司耗资200万美元建立第一个环辛二烯生产装置，采用镍系催化剂，年产12kt(同时生产环十二碳三烯)[5]。日本东洋曹达公司、法国壳牌公司、德国Hüls公司均有建设生产装置的报道[6]。

1.1.　物理性质

1,5-环辛二烯是无色液体。纯的和工业品的1,5-环辛二烯的物理性质，见表1。

文献[8]详细介绍了1,5-环辛二烯在各种条件下的蒸气压、蒸发热、比热容、密度和表面张力变化曲线。

1.2.　化学性质

环辛二烯由于含有两个不饱和双键，因此化学反应主要发生在这两个双键上，主要的化学反应如下。

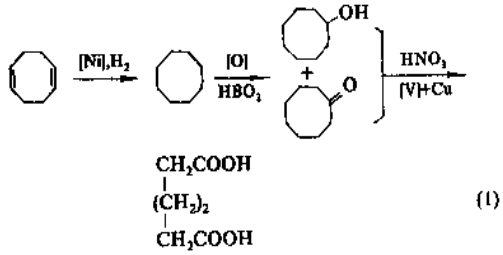
(1) 氢化反应　环辛二烯的加氢反应可分为完全加氢和选择加氢两种情况。

完全加氢是用雷尼镍催化加氢为环辛烷，反应是定量进行的，所得到环辛烷纯度达99%。环辛烷在偏硼酸存在下，用空气氧化可得到环辛醇和环辛酮，环辛醇和环辛酮以钒和铜为催化剂用硝酸氧化可得到辛二酸，如

表1 1,5 环辛二烯的物理性质[7]

性　质	数　据	
	纯物质	工业品 含量90%
沸点，℃		
101.4kPa	151	151
53.3kPa		122
13.3kPa		87
2.7kPa	50	50
1.3kPa		37
凝固点，℃	−70	
蒸发热，kJ/mol		
101.4kPa		38940
比热容，kJ/(kg·K)		
50℃		2010
100℃		2180
150℃		2390
粘度，mPa·s		
20℃		1.38
50℃		0.87
100℃		0.51
相对密度 d_4^{20}	0.881	0.880
折射率 n_D^{20}	1.494	1.494
闪点，℃		35
着火点，℃		270

式（1）。



(1)

空气氧化一步转化率为20～30%，而硝酸氧化的温度为50～90℃，辛二酸的摩尔收率大约为80%，辛二酸是重要的有机化工原料。

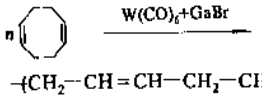
环辛二烯通过选择加氢可以得到环辛烯，如式（2）。



(2)

选择加氢的催化剂种类很多，如砷化物、锑化物[9]、铑的化合物[10]等。Murahashi[11]用钯和 $NH_2(CH_2)_3NH_2$ 作催化剂，反应转化率为71%，选择性85%，如用 α-乙基六氢嘧啶和钯作催化剂，转化率可达96%，选择性为65%。60～70年代，聚合物-铂络合催化剂的研究报道比较多，例如以铂(Ⅱ)的氯化物与苯乙烯-二乙烯基苯共聚物为络合催化剂，可以在30℃及0.1MPa（1atm）压力下加氢[12]。

（2）聚合　环辛二烯因为是八元环，聚合时开环释放的热量在热力学上是有利的，因此环辛二烯在催化剂作用下能够发生开环聚合反应，生成聚环辛二烯，如式（3）。



(3)

开环催化剂通常是钨或钼的化合物。如环辛二烯以 $W(CO)_6$ 和 GaBr 作催化剂，在30℃苯中进行开环均相聚合，就可以得到特性粘度为2.25dl/g（苯、25℃）的聚合物，顺反结构比例为40∶60[13]。聚环辛二烯是一种典型的弹性体。事实上，从结构来看，它和聚丁二烯完全相同。从原料上和经济上考虑，环辛二烯的均聚产物的工业意义不大。

（3）环氧化　环辛二烯的环氧化反应是一个有工业意义的反应。环氧化产物环氧环辛烯进一步氧化开环的产物为辛烯二酸，是不饱和聚酯和醇酸树脂的重要原料，如式（4）。



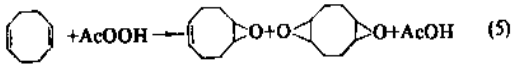
$$HOOC-(CH_2)_2CH=CH(CH_2)-COOH \qquad (4)$$

环氧化剂主要有过氧乙酸、过氧化氢和叔丁基过氧化氢等，这三种氧化剂的强弱顺序如下：

$$CH_3COOOH > H_2O_2 > t\text{-}BuOOH$$

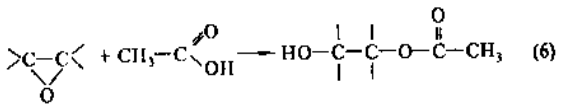
（即 AcOOH）

用过氧乙酸环氧化环辛二烯反应如式（5）。



(5)

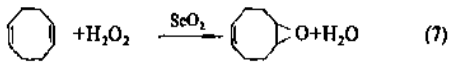
过氧乙酸的用量取决于所要的是单环氧化合物还是双环氧化合物，反应的副产物为乙酸。环氧化合物在酸性环境中会和乙酸起反应生成羟基乙酸酯，如式（6）。



(6)

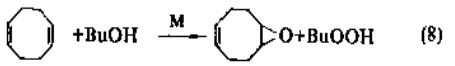
这个反应可被强酸（如硫酸）所催化，因此在反应体系中要严格控制强酸的存在，以避免上述反应的发生。

采用过氧化氢来进行环氧化时，反应要在催化剂存在下进行。催化剂种类很多，常用的有 SeO_2 等[14]，如式（7）。



(7)

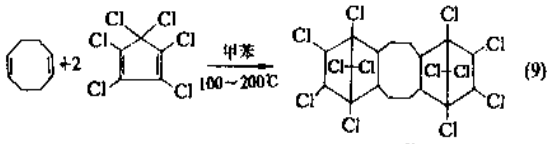
用叔丁基过氧化氢进行环氧化反应如式（8）。



(8)

其副产物为醇。

（4）加成反应　1，5-环辛二烯（COD）由于分子内存在的不是共轭双键，因此不能和二烯亲和物进行双烯加成。但它本身却可作为二烯亲和物和六氯环戊二烯（HEX）发生 Diels-Alder 加成反应，如式（9）。



(9)

COD　　HEX　　COD $\xrightarrow{di}$ HEX

该反应不用催化剂，在100～200℃甲苯中反应12h，可得到收率为70%的反应产物 COD $\xrightarrow{di}$ HEX。

COD $\xrightarrow{di}$ HEX 性质如下：

氯含量，%（重量）	65
熔点，℃	350
相对密度（25℃）	1.8

它是一种非常稳定的阻燃添加剂[15]。

此外，卤素也可以容易地加成到环辛二烯的不饱和双键上，生成一系列卤素衍生物。有工业意义的产品是四氯环辛烷，它也是一种重要的阻燃剂。

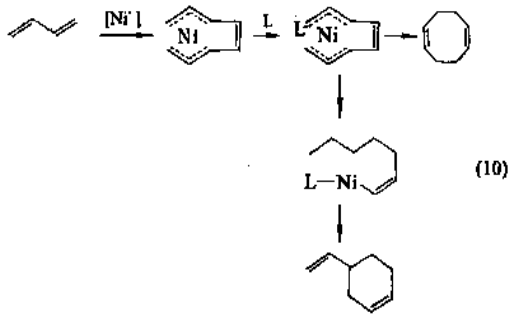
1.3.　生产方法

丁二烯环化二聚反应，是目前工业上生产环辛二烯的唯一方法。原料丁二烯可以是经抽提的高含量产物，也可以是混合的碳四馏分。

合成环辛二烯的催化剂是过渡金属络合物，主要是镍和铁的络合催化体系。常用的催化剂有羰基镍、取代羰基镍、乙酰丙酮镍、丙烯腈镍等。所用的配位体有膦及亚磷酸酯（尤其是芳基或取代芳基酯）等。铁系催化剂报道较少。还原剂一般为有机铝化合物，如三乙基铝、二乙基二乙氧基铝等[16,17]。下面介绍几种不同催化剂的生产路线。

1.3.1.　零价镍催化合成法

丁二烯在零价镍配位络合物的催化作用下环化二聚为环辛二烯和副产物乙烯基环己烯，其机理如式（10）[18]。



(10)

反应在110～120℃下进行，丁二烯转化率不低于95%，环辛二烯收率为80%左右，催化效率为35kg丁二烯/g镍。因为催化剂是零价镍配位络合物，它对氧和水都十分敏感，因此反应要在纯氮或氢气保护下进行。所用的溶剂是反应的主产物——环辛二烯，这可大大有利于简化后处理工序。但环辛二烯在空气中会自动氧化成为过氧化物，它的存在会使环辛二烯的收率大为降低，因此必须除去溶剂中的过氧化物。反应完成后，用减压蒸馏分出产品。

1.3.2.　镍络合物的催化合成法[6]

日本东洋制碱公司以丁二烯为原料，双丙烯腈镍络合物和三苯膦作催化剂合成环辛二烯以及环十二碳三烯。该工艺的特点是产物收率高，催化剂价格低，用改变催化剂组分的方法，可以得到任何比例的环辛二烯和环十二碳三烯。

流程如图1所示。原料丁二烯、溶剂和催化剂进入带有夹套和搅拌器的反应器，反应在80℃下进行。反应结束后冷却反应产物，在常压下回收未反应的丁二烯。催化剂、副产物和聚丁二烯在聚合物分离器中分离。溶剂和副产物乙烯基环己烯(VCH)分别在溶剂回收塔和VCH回收塔中回收。产物环辛二烯（COD）和环十二碳三烯

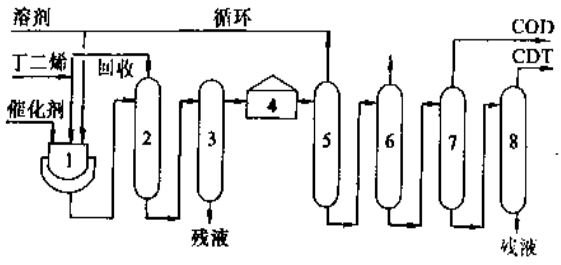


图1　东洋制碱公司合成环辛二烯工艺流程
1—反应器；2—丁二烯回收塔；3—催化剂聚合物分离器；4—贮槽；5—溶剂回收塔；6—VCH回收塔；7，8—COD精馏塔

(CDT) 则在各自的净化塔中得到。反应条件见表2。

表2 环辛二烯催化合成工艺条件

项　目	I	II
催化剂配比	$Ni(AN)_2/PPh_3$ =1∶1.6	$Ni(AN)_2/PPh_3$ =1∶3.2
溶剂	环辛二烯	环辛二烯
反应温度,℃	80	80
最大压力,MPa(kgf/cm²)	1.01(10.3)	1.01(10.3)
转化率,%	94.5	95.4
选择性,%		
VCH	6.2	6.5
COD	53.0	84.9
CDT	35.2	4.5
轻馏分	0.9	0.7
重馏分	3.8	3.4

反应温度50～100℃，此时反应速率和选择性均较高。极性溶剂如四氢呋喃和吡啶等对反应不利，非极性溶剂如苯、已烷、环已烷以及环辛二烯等比较合适，尤其苯和环辛二烯最为经济。

宇部有机化学公司报道用乙酰丙酮镍、亚磷酸三壬基苯基酯催化体系，添加乙醇、三乙基铝等组分，以甲苯作溶剂，在100℃下反应1h，转化率可达99.8%，选择性为93.7%[19]

1.3.3. 以混合碳四为原料的合成法

铁催化剂系统一般都是用于由纯丁二烯来合成环辛二烯。也曾探索过将铁催化剂用于混合碳四为原料合成环辛二烯，取得了较好的效果。混合碳四原料中丁二烯含量约48%，采用乙酰丙酮-α,α'-联吡啶-三乙基铝的催化体系，以苯作溶剂，反应温度为90～100℃，压力在0.98MPa (10kgf/cm²)，丁二烯转化率可达90%以上，环辛二烯的选择性在50%左右。

1.4. 毒　性[20]

环辛二烯的毒性不大。但皮肤接触后会引起严重的皮炎，即使痕量也会产生过敏性反应；眼睛接触能引起炎症和眼睑肿胀。对人体尚没有永久性的危害。所以在生产、贮存和运输时要严格避免接触皮肤和眼睛。

1.5. 用　途

环辛二烯近年来逐渐在工业上得到广泛应用。应用形式除与其它单体制备共聚物外，绝大部分是其衍生物。

(1) 尼龙8原料　环辛二烯经氢化制得环辛烷，然后经过氧化、肟化和贝克曼重排得到辛内酰胺，辛内酰胺聚合后便可制得尼龙8。尼龙8有很好的热稳定性。它溶于酒精，其酒精溶液可用作涂层和浸渍。尼龙8纤维在干态和湿态下均能保持很高的强度和模量[21]。

(2) 合成橡胶　环辛二烯经选择加氢可以得到环辛烯，再经易位开环聚合可制得和顺丁橡胶性能类似的弹性体。据Hüls公司报道，环辛烯橡胶 (TOR)[22]，链节中含有部分大环和顺、反式构型 (含80%反式构型)。这种橡胶的生胶强力很高，在加工温度下的粘度很低，特别适用于作子午线轮胎。

环辛二烯还可用作乙丙橡胶的第三单体。所制得的乙丙三元胶具有较高的拉伸强度和较低的永久变形，而且环辛二烯浓度的变化对共聚反应的影响小，且不易发生交联或产生凝胶，但竞聚率稍低[23]，如果能提高其竞聚率或解决未反应的环辛二烯的循环，则使用价值更能提高。

(3) 制备辛二酸和辛烯二酸　环辛二烯经氢化、氧化就可制备辛二酸，辛二酸是一种非常有用的有机中间体，它可脱水成辛二酸酐，用作环氧树脂的增韧固化剂，做成辛二酸二异辛酯，可作农用薄膜的耐低温增塑剂，也可以和已二胺合成尼龙68等。

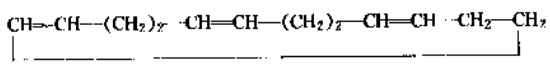
由环辛二烯制成的辛烯二酸可以用作不饱和聚酯和醇酸树脂原料而用于涂料工业中。辛烯二酸还可以进行一系列反应制成棉红铃虫的诱杀剂[24]。

(4) 阻燃剂　环辛二烯的卤素衍生物四氯环辛烷和 $COD\xrightarrow{di}HEX$ 等都是重要的阻燃添加剂。$COD\xrightarrow{di}HEX$ 特别适用高温场合。高温下它不失重，不塑化，耐湿性好，广泛用于聚乙烯、聚丙烯、尼龙和热固性树脂的阻燃处理中[15]。

(5) 其它用途　环辛二烯可以用作丁二烯聚合时的分子量调节剂[25]。环辛二烯和1,3-丁二烯的共聚物与聚苯乙烯共混可以制得耐冲击的树脂[26]。近年发现环辛二烯与环辛四烯的共聚物是一类新型的低散射损失的三阶非线性光学材料[27]。

2. 环十二碳三烯

环十二碳三烯 (cyclododecatriene, CDT) 分子式为 $C_{12}H_{18}$。按其分子中双键位置的不同排列，有许多种异构体，但目前能得到的只有1,5,9-环十二碳三烯[4904-61-4]，1,4,8-环十二碳三烯和1,3,7-环十二碳三烯[19111-23-0]等。在工业上有实际意义的只有1,5,9-环十二碳三烯。其结构式为：



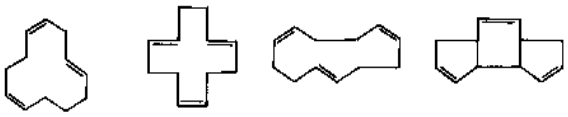
1954年Reed[28]首先报道了用丁二烯三聚的方法合成了环十二碳三烯。由于它是制备工程塑料尼龙12的原

料，以及在精细有机化工合成方面的广泛应用，近年来发展很快。1965年联邦德国 Hüls 公司建立了规模为12000t/a的第一套工业化装置[29]。随后不久，美国哥伦比亚 Carbon 公司、杜邦公司、日本三菱油化公司、东洋曹达公司[30]等都纷纷建厂。目前美国、欧洲、日本每年产量的总和在36～45kt的水平。

中国大连化学物理研究所在CDT合成方面进行了研究并取得了一定成果。北京燕山石油化工公司橡胶厂在大连化学物理研究所小试基础上完成了模型试验和中试，并生产出合格产品[80]。

2.1. 物理性质

1,5,9-环十二碳三烯共有4种异构体。分别是反、反、反(5)(*E*,*E*,*E*)，反、反、顺(6)(*E*,*E*,*Z*)，反、顺、顺(7)(*E*,*Z*,*Z*))和顺、顺、顺(8)(*Z*,*Z*,*Z*)环十二碳三烯。



(5) *E*,*E*,*E* [676-22-2]　(6) *E*,*E*,*Z* [706-31-0]　(7) *E*,*Z*,*Z* [2765-29-9]　(8) *Z*,*Z*,*Z* [4736-48-5]

前3种异构体都可通过丁二烯三聚得到。而*Z*,*Z*,*Z*环十二碳三烯是通过六溴化十二烷分解得到的[31]。用通常的齐格勒型催化剂，得到的主要是*E*,*E*,*E*和*E*,*E*,*Z*两种异构体。纯的和工业品级的环十二碳三烯的物理性质如表3所示。

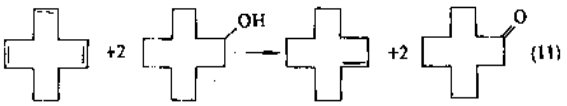
2.2. 化学性质

环十二碳三烯的化学反应主要发生在三个不饱和双键上。它的几种异构体在化学活性上差别不大，其主要化学反应如下。

(1) 氢化反应　环十二碳三烯完全氢化的产物环十二烷，是尼龙12的重要中间体。用雷尼镍作催化剂，可使其几种异构体均完全氢化，其中反式结构的异构体最易加氢[32]。

加氢催化剂除雷尼镍外，还有 Pd-$BaSO_4$，Pd-C，PtO_2，Ni-Al_2O_3 等。加氢产物环十二碳三烯是熔点62℃、沸点120℃ (2.67kPa即20mmHg下) 的固体。加氢反应放热较大 (33.5kJ/mol)，因此要严格控制反应温度。环十二碳三烯很容易氧化，生成的过氧化物会阻止加氢反应进行，在生产中必须注意。

环十二碳三烯还可以部分加氢而得到环十二烯。用雷尼镍等作催化剂，用醇类作氢源，可以得到选择性很高的反应产物[33]。例如，在185℃，3.0MPa下，雷尼镍为催化剂，环十二烷醇作氢源，反应的转化率为99%，环十二烯的选择性达88%，其反应如式 (11)。



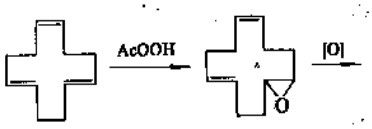
(11)

表3　环十二碳三烯的物理性质

项　目	纯　物　质				工业品
	E,*E*,*E*	*E*,*E*,*Z*	*E*,*Z*,*Z*	*Z*,*Z*,*Z*	(含98%*E*,*E*,*Z*)
凝固点，℃	34	−17	−8	1	
沸点(101.4kPa)，℃	234	240	244		238
533					211
133					162
27	110	116	117	110	119
13					104
蒸发热(101.4kPa)，kJ/mol					47310
比热容，kJ/(kg·K)					
50℃					1970
100℃					2140
150℃					2340
粘度，mPa·s					532(20℃)
相对密度 d_4^{20}	0.864	0.892			0.892
折射率(40℃) n_D^{20}	1.500	1.508	1.513	1.510	1.508
闪点，℃					88
着火点，℃					244

如果以雷尼镍作催化剂，用氮气稀释的低浓度氢气进行氢化反应，选择性也可达83%[34]。

(2) 环氧化　环十二碳三烯与过氧化物作用可以得到环氧环十二碳三烯，它是一些粘合剂、涂料等产品的重要原料。环氧化物的进一步氧化开环得到4,8-十二碳二烯酸，是不饱和聚酯和醇酸树脂的重要原料，如式(12)。



$$HOOC-(CH_2)_2-CH=CH-(CH_2)_2-CH=CH-(CH_2)_2-COOH \quad (12)$$

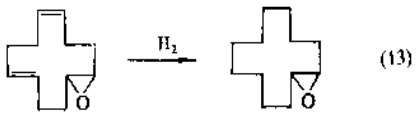
环氧化剂主要有过氧乙酸、过氧化氢、过氧化苯甲酸等[35]，此外，环氧化反应也可以在氧化或空气中进行。例如，环十二碳三烯在丙醛及醋酸铜的存在下，在40～45℃于氧气中环氧化，生成环氧环十二碳三烯的收率为55%[36]。表4列出了从不同异构体得到的环氧化合物的熔点和沸点。

表4　环氧环十二碳三烯的熔点和沸点[37]

CDT	熔点,℃	沸　点,℃/mmHg
E,E,Z		100～101/3,68～71/0.5
E,E,E	31～32	100～101/3,71～73/0.5

注：1mmHg=133.322Pa。

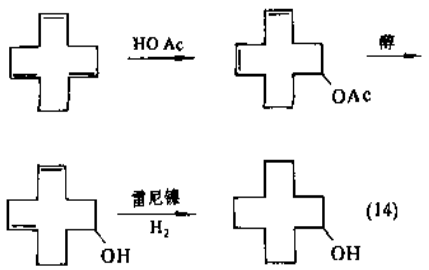
不饱和环氧化物，用接触还原法加氢，还可以得到饱和的环氧化物[38]，如式(13)。



(13)

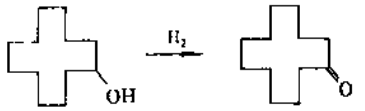
环氧环十二碳三烯的进一步环氧化是非常困难的，即使能环氧化，收率也很低，反应条件极为苛刻。

(3) 加成反应　环十二碳三烯能进行一系列加成反应，得到有工业价值的产品，如式(14)。



(14)

得到的环十二烷醇用雷尼镍或氧化铬(Ⅲ)[39]等作催化剂脱氢可得环十二烷酮，如式(15)。



(15)

环十二碳三烯也很容易和卤素发生加成反应，例如和溴反应生成六溴环十二烷，如式(16)。



$$+3Br_2 \longrightarrow C_{12}H_8Br_6 \quad (16)$$

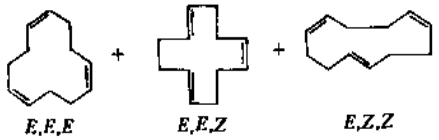
为防止聚合生成树脂，此反应必须在混合溶剂如庚烷和叔丁醇[40]或四氯化碳和乙醇中进行，反应温度20～25℃，产率可达72%[41]。

2.3. 生产方法

1959年G. Wilke等采用齐格勒型催化剂从丁二烯三聚合成了环十二碳三烯，收率较高[42]。以后世界各国发表了很多专利以及研究报告，以期提高反应的选择性和反应速度[43]。

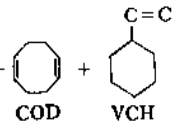
丁二烯三聚的反应如式(17)。

$$3CH_2=CH-CH=CH_2 \longrightarrow$$



(17)

环十二碳三烯三种异构体的含量主要取决于催化剂的组分，其次是反应条件。这里除三聚环化的主反应外还有一些副反应，主要是丁二烯的二聚环化生成环辛二烯(COD)和乙烯基环己烷(VCH)，此外线性二聚和聚合也有一定程度的发生，如式(18～20)。



$$2CH_2=CH-CH=CH_2 \longrightarrow \quad + \quad (18)$$

$$2CH_2=CH-CH=CH_2 \longrightarrow \begin{matrix} C=C-C=C-C-C-C=C \\ C=C-C-C=C-C=C-C \end{matrix} \quad (19)$$

$$n\,CH_2=CH-CH=CH_2 \longrightarrow \{CH_2-CH=CH-CH_2\}_n \quad (20)$$

目前由丁二烯合成环十二碳三烯的催化剂主要是齐

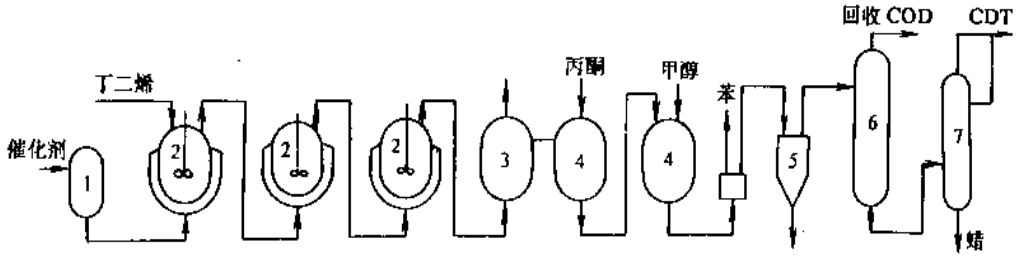


图 2　Hüls 法生产环十二碳三烯工艺流程

1—催化剂反应器；2—三聚反应器；3—脱气釜；4—催化剂分解器；5—刮板蒸发器；6—分馏塔；7—精馏塔

格勒型催化剂和络合催化剂两大类。齐格勒型催化剂主要是四氯化钛或其衍生物和卤化烷基铝组成，或加入一些胺、有机磷化物作为第三组分。采用齐格勒型催化剂首先工业化的是 Hüls 公司，其特点是反应活性高，催化剂单耗低，能得到纯度高的环十二碳三烯。而络合催化剂以镍络合物为主，也有铬的络合物。这种催化剂活性不及齐格勒型，但它反应后不失活，对水、氧等杂质不敏感，生成聚合物较少，工艺过程比较简单。

表 5 列出了各种用于合成十二碳三烯的催化剂的选择性。

表 5　催化剂对合成环十二碳三烯的选择性

催　化　剂	CDT 选择性，%	文献
$TiCl_4+(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$	90～92	[44]
$TiCl_4+RCOOH+(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$	92	[45]
$Ti(acac)_3Cl+R_3Al_2Cl_3$	89～92	[46]
$Ti(OOCC_6H_5)_2Cl_2\cdot C_6H_5COOCH_3+(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$	91～93	[47]
$TiCl_4+Al(C_2H_5)_3+Al(C_2H_5)Cl_2$	86	[48]
$CrO_2Cl_2+(C_2H_5)_3Al$	80	[49]
$[(C_8H_{12})_2Ni]$	87	[50]
$Ni(AN)_2$	80.4	[30]

下面介绍几种典型的生产工艺。

2.3.1.　齐格勒型催化剂合成法[44]

Hüls 公司以四氯化钛和倍半氯乙基铝作催化剂。生产流程见图 2。

将催化剂溶解在苯中（苯的含水量小于 100ppm）后导入反应器，然后通入用分子筛干燥过的丁二烯进行反应，反应温度 40～70℃，反应器由 3 个带搅拌的釜组成。为提高选择性，加入二甲基亚砜为第三组分。反应产物通过回流冷凝器脱气，加入丙酮和甲醇使催化剂脱活，在刮板式蒸发器中脱除重组分。粗环十二碳三烯经精馏精制，纯度达 99.99%，反应收率约 90%，催化剂效率为 1500～2000g/g 钛。

2.3.2.　络合物催化剂合成法[30]

日本东洋曹达公司开发的镍络合物催化剂由丁二烯同时合成环十二碳三烯和环辛二烯，所得产品的比例是通过改变催化剂的组分和配比来达到的。如用双丙烯腈镍时主要得到环十二碳三烯，而用 1∶1.6 重量比的双丙烯腈镍和三苯基膦时，环十二碳三烯和环辛二烯产物的比例是 2∶3。

生产流程图同图 1 所示。生产环十二碳三烯时，催化剂为双丙烯腈镍，溶剂环辛二烯，温度 80℃，反应压力 0.96MPa，转化率 96.5%，选择性：VCH 6.0%，COD 7.1%，CDT 80.4%。

2.3.3.　以碳四馏分为原料的合成法[51]

此法由日本三菱油化公司开发。其特点为不需要纯的丁二烯作原料，而只需要用含 35%（重量）左右丁二烯的碳四馏分（可由石脑油裂解或石油炼制得到），就可制得高纯度的环十二碳三烯，转化率和选择性均较高。所用催化剂为络合型。生产流程见图 3。

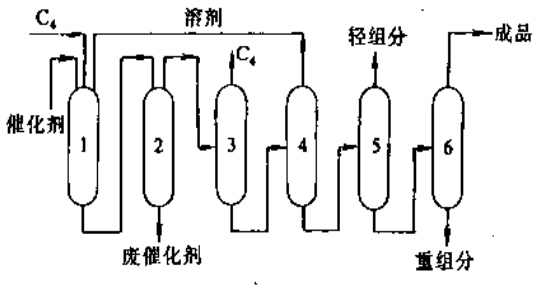


图 3　三菱油化法合成环十二碳三烯流程

1—三聚反应器；2—催化剂分解塔；3—脱碳四馏分塔；4—脱溶剂塔；5—脱轻组分塔；6—成品塔

碳四馏分在一定压力下与溶剂、催化剂一起连续地通入三聚反应器，保持所需的反应温度以防止副反应发生。催化剂分解后排出。反应产物进入连续4个精馏塔精制。前两个塔用于除去未反应的碳四馏分和溶剂，溶剂返回到三聚反应器重复使用，低沸点和高沸点的副产物分别从第三塔塔顶和第四塔塔釜排出。从第四塔塔顶得到99.6%（重量）的环十二碳三烯。

2.4. 毒 性[52]

环十二碳三烯对人体无永久性的危害，毒性不大。但皮肤接触后会引起严重的皮炎，即使痕量也会产生过敏性反应；眼睛接触会引起炎症和眼睑肿胀。在生产、贮存、运输时要严格避免接触皮肤和眼睛。

2.5. 用 途

环十二碳三烯近年来在工业上获得广泛应用，成为一种重要的精细化工原料。

(1) 尼龙12原料 尼龙12是一种新型的工程塑料，它吸湿性小，能耐高温也能耐低温，耐油和耐化学品性能优良，其相对密度在各种尼龙树脂中是最低的[53]。1967年Hüls公司首先投产，1970年大规模生产，商品名Vestamid。近年来，在汽车工业上的应用越来越多。

环十二碳三烯是制备尼龙12的理想原料。由环十二碳三烯加氢得环十二烷，然后用硼酸为催化剂空气氧化成环十二烷酮，再经肟化、贝克曼重排得十二烷内酰胺—尼龙12的单体。也有报道，由环十二碳三烯制成氨基十二烷酸作尼龙12单体，据称在产品质量和工艺上都有明显优点[54]。

(2) 制备饱和及不饱和二元酸及其衍生物 环十二碳三烯加氢得环十二烷，经氧化得到十二烷二酸，它可以作为聚酯、聚酰胺及增塑剂原料。如十二烷二酸和己二酸合成的尼龙612，这是美国杜邦公司开发的工程塑料，商品名为Zytel-151，特点是吸湿性低、尺寸稳定性优良[55]。十二烷二酸和二氨基二环己基甲烷还可合成得类似真丝的纤维“Quiana”（杜邦公司商品名）。

十二烷二酸与氨中和、脱水、氢化可制得十二烷二胺，为聚酰胺和异氰酸酯原料。十二烷二酸二辛酯具有低挥发和耐低温的性能，广泛用作农用薄膜和耐寒性塑料制品的增塑剂。

十二烷二酸还可用来制备高级航空发动机润滑油，这种润滑油能在广泛的温度范围内保持一定的粘度。环十二碳三烯与胺的缩合物可作为多功能润滑油的添加剂[56]。

由十二碳三烯的环氧化合物氧化开环制得的4，8-十二烷二烯酸在涂料工业中用来生产不饱和聚酯和醇酸树脂。

(3) 阻燃剂 环十二碳三烯的溴化物——六溴环十二烷是聚丙烯等塑料的阻燃剂[57]。

(4) 香料 以环十二碳三烯制备的环十二烷醇、环十二烷酮作原料，可以合成一系列名贵的香料，其中大多数是具有木香、龙涎香和麝香类型的香料。如5-环十五烷-1-烯酮（麝香TM II）[58]、环十六烷-5-烯-1-酮[59]等。

参考文献

[1] Reed, W. B., *J. Chem. Soc.*, 1931～1944(1954).

[2] US 2911317(1961), Sellers, H. G., Sekul, A. O. (Cities Service).

[3] DE 1140562(1962), Wilke, G., Muller, E. W. (Studienge-Sellschaft Kohle).

[4] Yamamoto, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 4652(1965).

[5] *Chem. Eng. News*, **46**(25), 76(1968).

[6] Isao. Ono, Keiichi, Kihava, *Hydroc. Proc.*, **46** (8), 147 (1967).

[7] Ullmanns, "Encyklopädie der technichen Chemie", 4., Aufl., Band 9, S. 676～677, Verlag Chemie, Weinheim, 1975.

[8] Gallant, Robert W., *Hydrocarbon Process.*, **49** (2), 112 (1970).

[9] US 3787511 (1974), Marvin, M. J. et al., (Pillips Petroleum).

[10] Mitchell, R. W. et al., *J. Chem. Soc.*, Dalton Trans., **8**, 846 (1973).

[11] Murahashi, Shumichi, et al., *Tetrahedron. Lett.*, **48**, 4235 (1975).

[12] Nakamula, Yoshio, et al., *Chem. Lett.*, **2**, 165(1972).

[13] CA 977497(1975), Yufa, T. L. at al.

[14] Pralus, M., Locoq, J. C., Schirmann, J. P., "Fundamental Research in Homogeneous Catatysis", vol. 3, pp. 237～343, Plenem Press, New York and London, 1978.

[15] US 3403036 (1968); US 3392136 (1968), Hindersinn, R. R., et al. (Hooker).

[16] US 3446862(1969), Menapace, H. R. et al. (Goodyeer).

[17] US 3446861(1969), Menapace, H. R. et al. (Goodyear).

[18] Jolly, P. W., Wilke, G., "The Organic Chemistry of Nickel", vol. 1, Academic, New York, 1974.

[19] JP 03－56427 (1991), Tsujimoto, Nobubiro et al. (Ube Organic Chemicals Co., Ltd.).

[20] Brown, V. K. H., Hanter, C. G., *Brit. J. Ind. Med.* **25**(1), 75 (1968)

[21] 钱知勉，《塑料性能应用手册》，183页，上海科学技术文献出版社，1980年。

[22] Smith, L. P., *Elastomerics*, **12**, 38(1980).

[23] 兰州化学工业公司橡胶厂，中国科学院上海有机化学研究所，“关于环辛二烯用作乙丙三元胶第三组分的研究”（内部资料），(1975)。

[24] US 3919329(1974); US 3989729(1976), Anderson, R. J.,

Henrick, C. A. (Zoecon).
[25] US 4314045(1982), Oder. J. (Groodrich)
[26] JP 02-45508(1990), Kawaguchi, Nonshige, So, Katsuguki.
[27] Grubbs, K. H., Corman, C. B., Ginsburg, E. J. et al., *ACS Symp. Ser.*, 455(1991).
[28] Reed, W. B., *J. Chem. Soc.*, 1931～1961(1954).
[29] *European Chem. News*, Feb., **28**, 30(1968).
[30] Morikawa, H. et al., *Hydrocarbon Process.*, **51** (8), 102 (1972).
[31] Untch, K. G., Martin, D. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3518 (1965).
[32] Breil, H. et al., *Markromol. Chem.*, **69**, 18(1963).
[33] US 3022359(1962).
[34] FR 1357114(1964).
[35] Wilke, G., *Angew, Chem.*, 75, 10(1963); *Angew, Chem. Intern. Ed.* **2**, 105(1963).
[36] DE 1161881(1964).
[37] DE 1058987(1959).
[38] US 2997483(1959).
[39] Bashkirov, A. N. et al., Нефтехимия, (1), 527(1961).
[40] US 3833675(1974), Jack, N. F. et al. (Cities Service Co.).
[41] 特許公報　昭 50～05187(1975), 川口武夫, 久永升(東亜合成).
[42] Wilke, G., *Angew. Chem.*, **71**, 558(1959).
[43] *Chem. Age*, **81**, 543(1959).
[44] DE 1112069(1961), DE 1212075(1966).
[45] NL－A 6612432(1967).
[46] 特許公報　昭 40－19331(1965).
[47] 特許公報　昭 42－12893(1967).
[48] DE 1080547(1960).
[49] Тепеницина, Е. Н., Нефтехимия, (2), 604(1962).
[50] DE 1283836(1968).
[51] Isao Ono, Keiichi Kihava, *Hydrocarbon Process*, **46**(8), 147 (1967).
[52] Brown, V. K. H., Hanter, C. G., *Brit. J. Ind. Med.*, **25** (1), 75(1968).
[53] 柚口貞夫, 若松茂, 石油学会誌, **12**(11), 856(1969).
[54] Rossi, P. P. et al., *Hydrocarbon Process*, 58(8), 93(1979).
[55] *British plastics*. **8**, 52(1971).
[56] EP 375503(1990), Germanud, L. et al. (SNEA).
[57] US 5004848(1991), Beaver, Phillip R. (Ethyl Co.).
[58] 特許公報　昭 49－110837(1974), 近藤寿(東レ).
[59] DE－OS 2141309(1972).
[60] 黄健, 石油化工, **22**(9), 601(1993)。

huanyangbingwan

环氧丙烷　Propylene Oxide

逯文启　天津渤海化工集团公司

1. **概述**…… 513
1.1. 世界环氧丙烷发展概况…… 513
1.2. 中国环氧丙烷发展概况…… 515
2. **物理性质**…… 516
3. **化学性质**…… 517
3.1. 聚合反应…… 517
3.2. 水解反应…… 518
3.3. 胺化反应…… 518
3.4. 与硫化物反应…… 518
3.5. 与 CO_2 反应 …… 518
3.6. 醚化反应…… 519
3.7. 与有机酸类和酐类反应…… 519
3.8. 与天然物质反应…… 519
3.9. 弗里德尔-克拉夫茨反应 …… 519
3.10. 异构化作用…… 519
3.11. 与羰基化物反应…… 519
3.12. 还原反应…… 519
3.13. 与其它无机化合物作用…… 519
3.14. 其它反应…… 520
4. **生产方法**…… 520
4.1. 氯醇法…… 520
4.1.1. 流程及主要工艺参数…… 521
4.1.2. 关键设备…… 521
4.1.3. 三废治理…… 521
4.1.4. 氯醇法生产环氧丙烷的经济状况…… 522
4.2. 氢过氧化法（间接氧化法）…… 522
4.2.1. 生产基本原理…… 522
4.2.2. 生产工艺流程…… 523
4.3. 其它生产方法…… 525
4.3.1. 过乙酸法…… 525
4.3.2. 过丙酸法（Bayer 法） …… 526
4.3.3. 直接氧化法…… 526
4.3.4. H_2O_2 氧化法 …… 526
4.3.5. 生物催化氧化法…… 527
5. **产品规格及分析测试方法**…… 527
5.1. 产品规格…… 527
5.2. 分析测试方法…… 527
6. **安全、卫生及毒性**…… 528
7. **贮存及运输**…… 528
8. **用途**…… 528
9. **工业衍生物**…… 529
9.1. 聚醚多元醇…… 529
9.2. 丙二醇…… 529
9.3. 表面活性剂…… 529
9.4. 丙二醇醚…… 529
9.5. 异丙醇胺…… 529
9.6. 其它衍生物…… 531
参考文献…… 531

1. 概　述

环氧丙烷亦称氧化丙烯（1,2-epoxypropane）、甲基环氧乙烷（methyloxirane），简称 PO，是丙烯重要的工业衍生物。PO 分子式为 C_3H_6O，分子结构中含有环氧基团，形成一个三元环，结构式为：$CH_3—\underset{\diagdown O \diagup}{CH}—CH_2$，分子量为 58.08，系一种环醚化合物。

PO 是重要的有机化工产品，在以丙烯为原料的产品中，是仅次于聚丙烯和丙烯腈的第三大品种。PO 的衍生物聚醚多元醇及丙二醇等是生产聚氨酯泡沫塑料、不饱和聚酯树脂及表面活性剂的重要原料，随着这些重要产品的发展，PO 的需用量越来越大，为满足这方面的发展需要，必须加快 PO 的生产。

1.1. 世界环氧丙烷发展概况

早在 1860 年法国的 B. Oser 在 Würtz 的实验室中，以溴化丙烯制得的丙二醇与干燥氯化氢反应制取氯丙

醇，然后再与氢氧化钾水溶液反应而合成了PO[1]。1870年前后，Марковников发现氯丙醇可直接由丙烯经次氯酸化反应制备[2]。在第一次世界大战期间，作为生产军用芥子气的中间体，由德国BASF公司首先生产[3]。1931年美国Union Carbide Co. 在S. Charleston建成第一座氯醇法生产PO的工厂[4]，因当时用途不广，年产量仅数百吨[5]。直到第二次世界大战末期，随着PO应用范围的扩大，才引起了人们的注意。各工业国家相继建设了生产装置。1942年美国Dow Chemical Co.，1948年德国BASF公司开始从事氯醇法PO生产[6]。60年代中后期，随着聚氨酯泡沫塑料工业的迅速发展，对PO需求量剧增，此时除将原先废弃的氯醇法环氧乙烷装置改产PO外，还新建PO生产装置。为解决氯醇法严重污染问题，开展了无氯的新工艺——氧化法、共氧化法的研究，并取得了共氧化法技术的突破。美国Scientific Design公司的乙苯过氧化氢化物环氧化的研究在1965年初见成效[7]，并在国际会议上公开发表[8,9]。1968年在美国建成投产以异丁烷过氧化氢化物间接氧化生产PO的大规模装置[10]，1969年在西班牙建成投产以乙苯过氧化氢化物环氧化生产PO并联产苯乙烯的装置[11]，从而改变了几十年来PO生产以氯醇法为唯一生产方法的状况。由于Halcon法在技术上和经济上具有明显的优越性，发展较快，荷兰和日本等国在70年代也相继建设了工业装置[12,13]。除液相法外，壳牌公司曾进行了在烯烃非均相催化剂存在下以乙苯过氧化氢化物环氧化的研究，并于1979年在荷兰建成年产量125kt PO和联产325kt苯乙烯工厂[14]。由于采用了气固相环氧化技术，排除了液相法催化剂分离难的问题。

日本Daicel Ltd. 1969年建成了12kt/a过乙酸法由丙烯制甘油并联产乙酸的装置[15]。

1966年PO世界总生产能力约620kt/a，美国约为400kt/a。1969年美国、西欧和日本的生产能力为1013kt/a，其中氯醇法942kt/a，氧化法71kt/a，氯醇法占93%。1971年分别增长到1210kt/a及406kt/a，氯醇法与共氧化法比例为75.5%及24.5%。1980年世界PO年生产能力达2812kt（氯醇法约占64%，共氧化法约占36%）[16]，1984年约为2880kt/a[17]，1990年约为4000kt/a。10年间世界PO年生产能力增加约1100kt。世界PO生产能力及产量发展情况见图1[18]。90年代初PO生产情况见表1[19]。

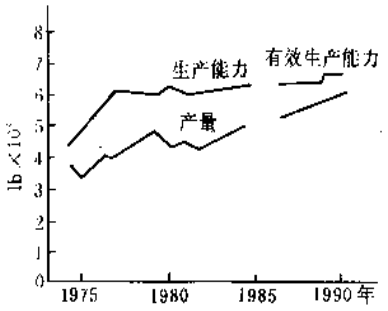


图1 世界环氧丙烷生产能力及产量

1lb=4.536×10⁻⁴t

PO生产由美国Dow Chemical Co. 的氯醇法与ARCO公司的Halcon法相对峙和垄断，美国PO生产者已由历史上的7家竞争集中为Dow与ARCO两家[20]，ARCO公司改进工艺并扩建总能力740kt/a，间接氧化法在美国PO生产中的比例将提高到55%以上[21]。世界情况也相类似，间接氧化法将渐占优势。

表1 世界环氧丙烷生产情况

国 别	公司名称	生产能力，kt/a	生产方法与技术
美 国	Dow Chemical	630	氯醇法－Dow
	Arco Chemical	740	共氧化法－Arco
	BASF Wyandotte	79	氯醇法－BASF
	Olin Co.	59	氯醇法
	Union Carbide		氯醇法－Union Carbide
德 国	BASF	75	氯醇法－BASF
	Dow Chemical	420	氯醇法－Dow
	Erdölchemie	135	氯醇法－Bayer
	Chemische Werke Hüls	27.5	氯醇法－Bayer
日 本	Asahi Glass Co.	100	氯醇法－Asahi Glass
	Tokuyama Soda	42	氯醇法
	Showa Denko	35	氯醇法－Showa Denko
	Nihon Oxirane	130	共氧化法
	Mitsui Toatsu Kagaku	36	氯醇法－MT

续表

国　别	公司名称	生产能力，kt/a	生产方法与技术
荷　兰	Dow Chemical	90	氯醇法－Dow
	Arco Chemical	220	氧化法－Arco
	Shell	125	壳牌法
法　国	Arco Chemical	150	氧化法－Arco
	Ato Chem.	65	氯醇法
	Progil Electrochemie	70	氯醇法
	Chloe Chimie	70	氯醇法
西班牙	Alcudia	45	共氧化法－Arco
意大利	Montedipe	40	氯醇法－Union Carbide
瑞　典	Mo Do Kemi	7	氯醇法
英　国	ICI	40	氯醇法
巴　西	Dow Quimica	80	氯醇法－Dow
加拿大	Dow Chemical	64	氯醇法－Dow
罗马尼亚	联合企业（Rimnicu Vilcea）	70	氯醇法 10kt/a，氧化法 60kt/a
波　兰	联合企业（Brzeg Dolmy）	12	氯醇法
保加利亚		16	氯醇法
韩　国	Yu Kong	100	共氧化法
印　度	Indian Petrochem	10	氯醇法
伊　朗	National Petro Chemical	27	氯醇法
沙特阿拉伯		165	共氧化法（推测）

1.2.　中国环氧丙烷发展概况

中国PO生产始于60年代中期，最早是在上海高桥化工厂及南京钟山化工厂（金陵石化二厂）建设300～500t/a PO生产装置，其后又有十余个化工企业也建设了小规模PO装置[19]。这些PO生产装置多为小型石油化工企业，以小石油裂解装置分离的粗丙烯为原料，规模小，技术水平低，消耗定额过高，污染严重。

氯碱企业生产PO始于70年代中期，较早的为常州化工厂及滨州化工厂；80年代后期，太原化工厂、东都农药厂、杭州电化厂也相继建设了规模为1.5～2.5kt/a的PO生产装置。同时从国外四家公司引进氯醇法生产装置6套共100kt/a生产能力。新技术及装置的引进，提高了中国PO生产整体技术水平和生产能力，目前生产能力已达120kt/a，生产方法均为氯醇法。

在对氯醇化及皂化进行技改并扩大装置生产能力的同时，也对国外迅速发展的新技术进行了研究。80年代初，山东化学所对有机氢过氧化法进行了小试和中试；北京化工研究院完成了闭路氯醇法的小试研究，取得一些技术成果；常州化工厂用皂化废水化盐进行电解制NaOH及Cl_2试验，回收了NaCl，消除污染。实验证明用皂化污水直接化盐电解，电解槽性能正常，且电流效率有所提高。国内主要的PO生产厂能力及产量情况见表2。

表2　中国环氧丙烷主要生产厂一览表

企　业　名　称	技术来源	生产能力 t/a	投产时间
金陵石化公司化工二厂	昭和电工	10000	1988. 2
	国内技术	5000	1970年，现停运
天津大沽化工厂	三井东压	20000	1989. 10
锦西化工总厂	旭硝子	20000	
		PG5000 PPG20000	1990. 4
山东张店化工厂	三井东压	10000 (PPG6000)	1991. 5
辽源石油化工厂		新建3000	1993

续表

企业名称	技术来源	生产能力 t/a	投产时间
沈阳石油化工厂	国内技术	6000 (PPG10000)	1980
大连有机合成厂	国内技术	6000	1971
东都农药厂	国内技术	2500	1989. 2
龙口化学工业公司有机化工厂	国内技术	5000	1974
安庆石油化工厂	国内技术	2500	1975. 12
银光化学工业公司化工二厂	国内技术	5000	1970
杭州电化厂	国内技术	2000	1990
上海高桥石化公司化工厂	国内技术	12000	1965年投运 300t/a 1986年扩建 12000t/a
上海高桥石化公司化工三厂	国内技术	20000 (PG5000 PPG20000)	1992
浙江化工厂	Dow Chemical	20000 (PG5000 PPG20000)	1993
九江化工厂	旭硝子	20000 (PG5000 PPG20000)	
中国台湾	三井氯醇法	15000	

2. 物理性质

PO是无色、具有醚类气味的低沸点易燃烧的液体。能与大多数常用有机溶剂无限制的互溶，但与水则部分互溶，其相互溶解度曲线如图2所示。

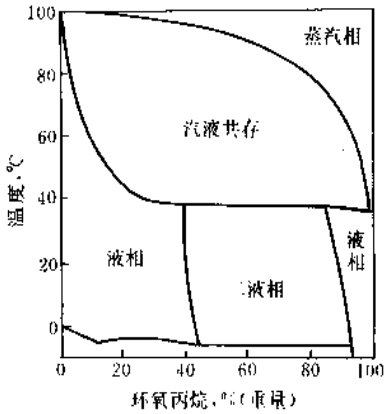


图2 环氧丙烷与水的相互溶解度曲线

PO的工业产品为两种旋光异构体的外消旋混合物[22]，(R)和(S) PO两种旋光异构体各自的旋光特性分别为+12.72°和-8.26°[23]，红外光谱及喇曼光谱已经报道[24]。环氧丙烷的一些物理性质见表3、表4、表5[25]。

表3 环氧丙烷的一些物理常数

性质	数值
分子量	58.08
沸点(101.3kPa),℃	34.2
沸点变化(压力从98.66到101.3kPa),K/kPa	0.28
冰点,℃	-112
体积膨胀系数(20℃),℃$^{-1}$	0.00151
临界压力,MPa	4.92
临界温度,℃	209.15
临界密度,g/cm^3	0.312
临界压缩系数	0.2284
偶极矩,C·m	6.61×10^{-30}
在空气中的爆炸极限,%(体积)	
上限	37
下限	2.3
闪点(计算值),℃	<-20
熔化热,kJ/mol	6.54
折射率 n_D^{25}	1.36322

表4 环氧丙烷液体物理性质(-20～+209℃)

温度 ℃	蒸气压 kPa	汽化热焓 J/g	比热容 J/(kg·K)	密度 g/cm^3	表面张力 mN/m (=dyn/cm)	粘度 mPa·s (=cP)	热导率 W/(m·K)
-20	8.62	531.7	1949	0.878	27.99	0.48	0.17
-10	14.20		1973				
0	24.13	506.6	2004	0.854	25.03	0.38	0.15
10	39.30		2038				

续表

温　度 ℃	蒸气压 kPa	汽化热焓 J/g	比　热　容 J/(kg·K)	密　度 g/cm³	表面张力 mN/m (=dyn/cm)	粘　度 mPa·s (=cP)	热导率 W/(m·K)
20	58.61	485.7	2059	0.830	22.14	0.31	0.14
25		480.6	2074			0.28	
30	86.19						
40	124.1	464.7		0.805	19.31	0.25	
50	157.2						
60	222.7	443.8		0.783	16.55	0.22	
70	317.2						
80	420.6	418.7		0.758	13.88	0.20	
90	530.9						
100	689.5	393.6		0.730	11.30	0.18	
120	1069	364.3		0.695	8.82		
140	1482	330.8		0.660	6.46		
160	2151	288.9		0.62	4.3		
180	2910	238.6		0.55	2.2		
200	4275	150.7		0.44			
209	4923						

表5　环氧丙烷气体(理想气体状态)的物理性质(298～1000K)[14]

温　度 K	熵 J/(mol·K)	生成热 kJ/mol	生成自由能 kJ/mol	热　容 J/(mol·K)	粘　度 μPa·s	热导率 W/(m·K)
298	286.9	−92.82	−25.79	72.39	8.8	0.011
300	288.2	<92.95	−25.41	72.77	8.9	0.011
400	311.1	−97.93	−2.09	92.78	11.9	0.021
500	333.8	−102.03	22.35	110.7	14.7	0.032
600	355.4	−105.30	47.56	125.9	17.4	0.043
700	375.8	−107.81	73.27	138.6	20.0	0.055
800	395.0	−109.74	99.22	149.3	22.5	0.066
900	413.2	−111.08	125.4	158.6	25.0	0.078
1000	430.3	−111.87	151.8	166.5	27.3	0.089

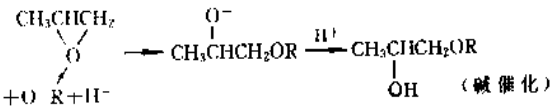
环氧丙烷与水、叔丁醇、丙酮、乙醛、甲醇、乙苯、丙醛、2-丁酮等的二元或三元系统的汽液平衡数据可参阅文献[26]。

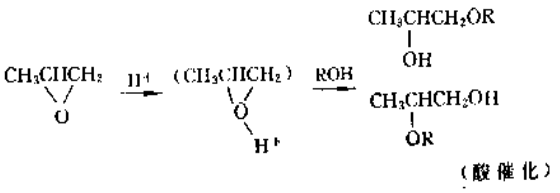
环氧丙烷与水、二氯甲烷、乙醚、环戊烷、环戊烯、戊烯、戊烷、2-甲基-1-丁烯、异戊二烯、环己烷、己烯等可形成二元共沸物[27]。

3. 化学性质

由于PO分子结构中高度活泼的环氧环，使其易与许多化合物，特别是含有活性氢原子的物质(如：水、醇、酸、胺等)反应而形成丙二醇、丙二醇醚和异丙醇胺等一系列重要的工业衍生物。

反应常在酸或碱催化剂存在下进行，一般在碱性催化剂的作用下开环裂解生成单一的仲位衍生物，而酸性催化剂存在时则生成伯、仲两种异构体的混合物[28]。



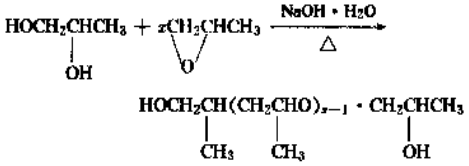


3.1. 聚合反应

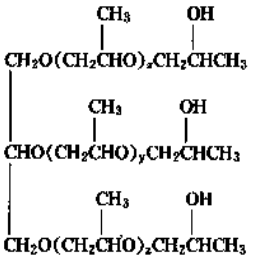
生成聚醚多元醇是PO工业化生产的一些重要的化学反应[29]。PO与含有活泼氢原子的化合物(如：二醇、胺、酸或水)在氨、氢氧化钠(或钾)的水溶液或低级烷基叔胺(如：三甲胺和三乙胺)等碱催化剂作用下，形

成聚醚多元醇，分子量范围为200～7000[30]。

最简单的PO醚类二元醇，即聚丙二醇 [$C_nH_{2n}O_n(OH)_2$]，可由PO与丙二醇在碱催化剂存在时缩聚而得。



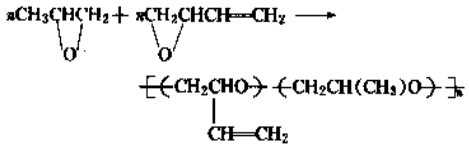
PO与甘油、三羟甲基丙烷、三乙醇胺或1,2,6-己三醇等作用可得到聚醚三元醇[31]。如：



若以季戊四醇、2,2,6,6-四(羟甲基)环己醇或天然物质（如：蔗糖、棉子糖或甘露糖醇等）作用，则可形成各类终端羟基数更多的产品。胺类如：乙二胺、二亚乙基三胺及2,4-二氨基甲苯也可用作含活泼氢的起始剂，与环氧乙烷或四氢呋喃等环状化合物开环共聚可制取多元醇共聚物[32]。

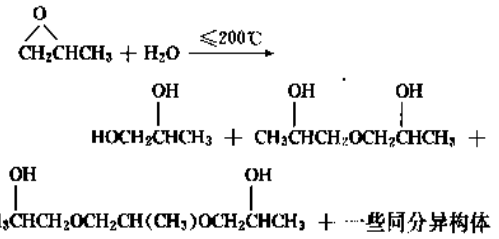
分子量在100000以上的环氧丙烷聚合物可由$FeCl_3$和近于5mol的环氧丙烷反应制备，加入少量的甲苯与2,4和2,6-二异氰酸酯则聚合物分子量显著增加。PO均聚物也能以二乙基锌和三烷基铝化合物等为催化剂制取。

PO与含有C=C双键的环氧化合物如：一氧化丁二烯或丙烯基缩水甘油醚共聚可得到带有不饱和活性侧链的产品[33]，这些活性侧链可用于交联或硫化。



3.2. 水解反应

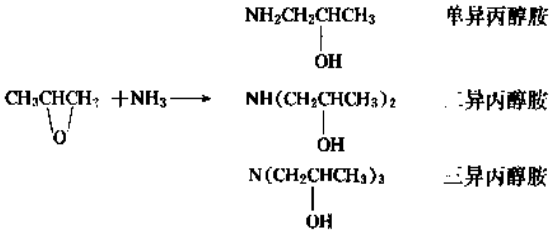
PO与水进行水解反应生成丙二醇早已实现工业化生产，水解反应同时也生成一些一缩、二缩和多缩丙二醇。在水解反应中随着PO对水的摩尔比的增加，高分子量的丙二醇缩聚物也在增加。通常在丙二醇的工业生产中，水对PO的摩尔比为15～20。水解反应可由酸或碱催化，但工业生产中一般不用催化剂，而在升温和加压下完成反应，从而可以防止催化剂污染反应产物，也简化了产品回收过程[34]。



已经报道过的二氧化碳以及氢氧化钾、四乙基铵溴化物、碳酸钾[35]、甲基膦三丁酯碘化物[36]等化合物是PO水解的有效催化剂。

3.3. 胺化反应

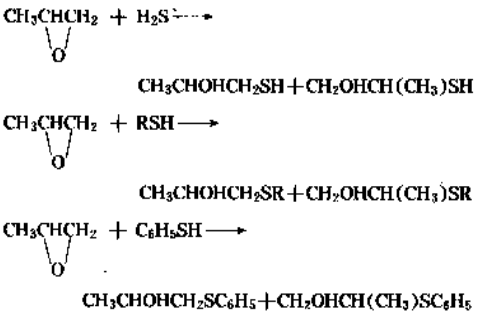
PO与NH_3反应生成3种异丙醇胺的混合物。



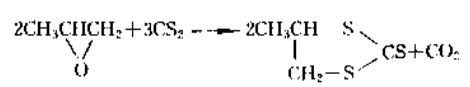
产品的比例取决于反应混合物的摩尔比。使用过量的NH_3时，有利于单异丙醇胺的生成，但与三乙醇胺不同，三异丙醇胺不能再进一步与PO反应为季铵化合物。

3.4. 与硫化物反应

PO与H_2S、硫醇、苯硫酚反应可形成丙硫醇和丙二醇硫醚[37,38]。



与CS_2在三甲基胺催化剂存在下反应生成三硫代碳酸丙烯酯[39]。

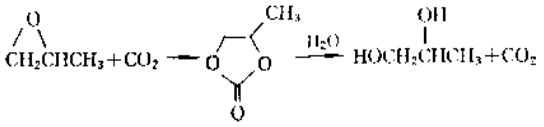


在过量的二乙基锌和六甲基膦三酰胺存在下与CS_2反应则形成低分子量共聚物[44]，在氧化镁存在下，则生成环硫化合物甲基硫丙环[40]，在三甲基胺催化下则形成丙烯三硫代碳酸盐[41]。

3.5. 与CO_2反应

PO与CO_2反应可以生成丙烯碳酸盐，再进一步水解

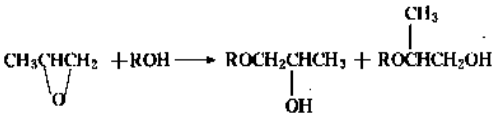
成丙二醇。



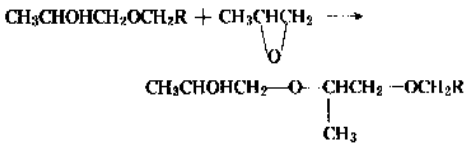
碘化钾、四乙基铵溴化物、溴化钙或溴化镁可做此反应的催化剂[42]。

3.6. 醚化反应

PO在碱（如：NaOH）或酸（如：BF_3）催化剂存在下与醇类或酚类反应可以生成各类丙二醇单醚。



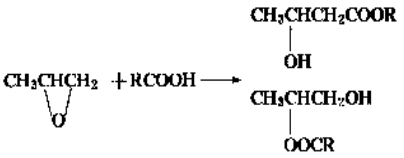
碱催化几乎只生成含有仲位羟基的异构体，而用BF_3作催化剂时则约一半产品为带有伯羟基的异构体[$CH_3CH(OCH_2R)CH_2OH$]。PO与残余羟基可进一步反应而生成二和三丙二醇单醚。例如：



可通过调节反应混合物中PO与醇的配比来改变各种醚的比例。使用过量醇可使单丙二醇醚的量增加。

3.7. 与有机酸类和酐类反应

PO与羧酸类反应可以生成丙二醇的伯位和仲位的单酯混合物。



反应可由微量碱金属羧酸盐催化，除生成单酯和通过酯交换形成二酯外，还同时形成二丙二醇或聚丙二醇的单酯[43,44]。PO与羧酸酐（如：邻苯二甲酸酐）在二乙基锌、氯化锂、叔胺和季铵卤化物等存在下反应可得到聚酯[45]。

3.8. 与天然物质反应

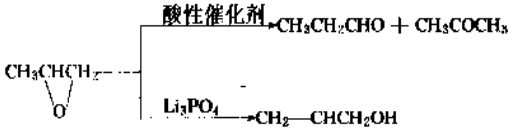
PO与天然物质如：淀粉、糖、纤维素和甘油在碱性催化剂存在下反应生成丙醇单醚和丙醇的聚醚，与脂肪酸反应生成一元酸酯和二元酸酯。用PO可以改性棉花、蓖麻油和松香。

3.9. 弗里德尔-克拉夫茨反应

有适量的三氯化铝存在下，在无水介质中于低温的条件下，PO与芳香族化合物（如：苯或甲苯）反应生成2-芳基丙醇。这是由邻位、间位和对位单基取代的芳香族化合物的混合体。

3.10. 异构化作用

PO异构化生成丙烯醇、丙醛和丙酮[68,69,70]。用Li_3PO_4做催化剂可以从环氧化物中获得95%的丙烯醇，这一反应是某些合成甘油工业过程的反应基础。热的PO在硅胶、Al_2O_3、$CdO\text{-}CdCl_3$或$WO_3\text{-}Fe_2O_3$做催化剂异构化，主要生成丙醛和微量的丙酮。



3.11. 与羰基化物反应

在强碱性的稳定溶剂和有机合成保护集团存在的条件下，在氯化锡、季铵卤化物和乙酰铝的催化作用下，使环氧丙烷与酮和醛反应分别生成环状的酮缩醇和醛缩醇（二乙醛）。

3.12. 还原反应

在镍催化剂存在下，环氧丙烷加氢还原可以得到1-丙醇。环氧丙烷与钠汞齐、氨钠、氢化铝锂[46]或二甲基铜锂[45]一起反应，可以生成异丙醇。在（环戊二烯基）二羰基高铁酸盐[47]或结构式为[$M(C_5H_5)Cl_2$]（M=W、Mo、Ti或Zr）的金属茂和钠汞齐[48]存在下，环氧丙烷可以还原为丙烯。

3.13. 与其它无机化合物作用

PO与卤化氢反应可以得到1-卤代-2-丙醇和2-卤代-1-丙醇的混合物；与硝酸反应可以得到丙二醇硝酸酯的同分异构体混合物；与亚硫酸钠反应可以得到2-羟基丙磺酸钠盐[49,50]。

PO与硼酸反应可生成二价硼酸盐异构体的混合物[51]，与三氯化硼反应能取代硼酸盐，如二氯硼酸盐和氯二硼酸盐，硼酸酯、三价硼酸盐。每个硼原子取代的丙氧基氯基团的数量，取决于初始阶段环氧丙烷对三氯化硼摩尔比[52]。二异丙氧基硼酸盐和二价硼酸盐反应生成一个低聚物$H\{CH(CH_3)CH_2O\}_6BH_2$[53]。

在阳离子交换树脂存在下，于水介质中PO与氢氰酸反应生成丙氰醇[54]。

形式为MCl_x的金属卤化物（M=P、Bi、As、Ti或

Be）与环氧丙烷聚合成型式为 $(C_3H_6ClO)_{n-y}MCl_y$ 的化合物，丙氧基氯基团取代的程度取决于金属原子上的氯与反应物的摩尔比[55]。

3.14. 其它反应

PO与水可形成笼形的水合物 $PO \cdot 17H_2O$，其熔点为 −3.8℃[56]。用PO制备王冠醚，这是个环状的四聚体，四甲基-12-冠-4是在三氟化硼醚合物存在下制备的环氧化合物[57]。由PO、丙二醇和邻苯二酚制备旋光王冠醚及其同分异构体，这个多阶合成的产物是四甲基二苯-18-王冠-6和其它的同分异构体[58]。

PO与三烷基铝生成2-甲基取代醇，如三甲基铝与PO可制取2-甲基-1-丁醇[59]。

在二价汞盐 HgZ（Z=Cl、SCN或NCS）存在下，PO与碘代烷烃可以制取 $CH_3CHORCH_2Z$[60]。

PO还有一些其它的反应，但并没有工业意义。如硫代氰酸钾、叔丁基氢过氧化物、叠氮化钠、二乙基钠代丙二酸酯和二乙基亚膦酸盐与环氧丙烷可以发生亲核反应[61]。也有报道环氧丙烷与亚硝酰氯、三氧化二氮、二乙氧基氯亚膦酸盐（二乙基亚膦酸氯），三氯甲基亚磺酰氯、三苯基甲基溴化物和二氧化硫发生亲电子加成反应[62]。

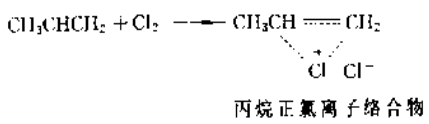
4. 生产方法

环氧丙烷的生产方法主要有氯醇法和有机氢过氧化物间接氧化法。氯醇法是较古老的方法。丙烯、氯气与水反应生成氯丙醇，然后再与 $Ca(OH)_2$ 或NaOH皂化反应生成环氧丙烷。第一次世界大战期间，在德国由BASF及其它公司首先采纳了这个工艺[63]。目前氯醇法生产的PO约占其总产量的60%左右。有机氢过氧化物的氧化法，是应用有机氢过氧化物去环氧化丙烯，通常副产叔丁醇或α-甲基苯甲醇，叔丁醇可以提高汽油的辛烷值或脱水制备异丁烯，α-甲基苯甲醇可以转化为苯乙烯。Arco公司在Bayport，Texas的装置副产叔丁醇，在Channelview、Texas的装置副产苯乙烯[64]。但是这两种工艺路线各自都存在着污染或联产等问题。各国公司在改进原有工艺积极发展生产的同时，一直致力于流程简单，副产品少和无污染新工艺的研究。曾经进行中试的技术达到20种以上，但目前未见新的突破，尚未实现工业生产。

4.1. 氯醇法

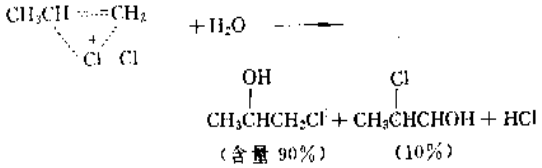
氯醇法工业生产用粗丙烯与氯气按等摩尔比或者过量的情况下在大量的水中生成氯丙醇和少量的氯代烃副产物的稀溶液，再用石灰或苛性钠处理，生成粗的PO及 $CaCl_2$ 或NaCl的废水排出。

氯醇法生产PO有氯醇化过程、环化过程、精制及废水处理过程。氯醇化反应机理一般如下式表示[65]：

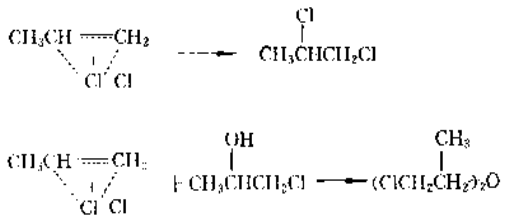


丙烷正氯离子络合物

这个离子络合物与水反应生成氯丙醇的同分异构体，同时还有氯化氢。



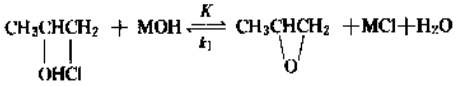
氯离子络合物也能继续反应生成二氯丙烷和二氯二异丙醚，这些是氯醇化过程的主要副产物。



一氯丙酮、1，2-二氯-3-丙醇和其它一些氯代烃的副产物是很微量的。副产物要消耗4～8%的丙烯和氯原料。由于二氯丙烷及相应的醚在水中的溶解度很小，为减小副反应加入大量的水，使氯丙醇的含量保持在4～5.5%的程度[66,67]。

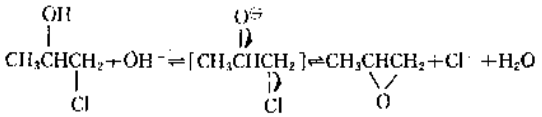
上述反应历程表明，即使在水溶液中也不能完全消除正氯离子络合物与氯离子进一步形成二氯丙烷反应，但尽量避免氯气与丙烯在气相直接接触和防止有机层的形成是减少有机氯化副产物的主要途径。此外，降低氯丙醇浓度也有利于抑制二氯二异丙醚的生成和防止微溶于反应物水溶液的二氯丙烷有机相（油层）的形成[68]。用大大过量的丙烯可将二氯丙烷从反应混合物中分离出去，能够避免形成有机相，没有反应的丙烯经水洗后回收利用。

氯醇法生产环氧丙烷的皂化（环氧化）过程的反应如下式：

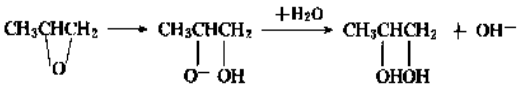


MOH——NaOH或 $Ca(OH)_2$

环氧丙烷按照内部亲核取代（S_{N2}）机理，由氯丙醇在碱性催化解离平衡中发生闭环反应而形成的[69]。生成的环氧丙烷迅速从反应物中提出，有利于平衡向右移动。



否则在碱性环境中，环氧丙烷开环水解而成丙二醇。



由于氯丙醇闭环反应速率大大高于环氧丙烷开环反应速率（如：在100℃反应时，两速率之比高达830），因此皂化反应选用短的停留时间，环氧丙烷的产率几乎可以不受水解作用的影响。

4.1.1. 流程及主要工艺参数

氯醇法生产环氧丙烷的流程如图3所示。

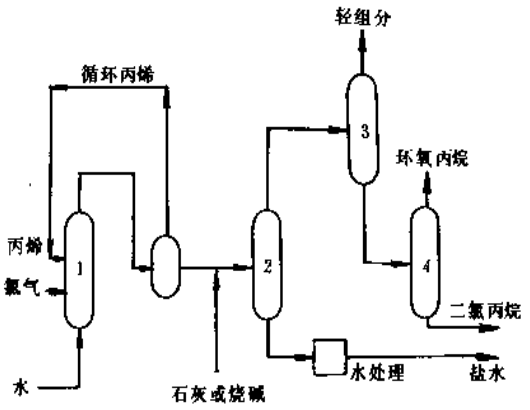


图3　传统氯醇法生产环氧丙烷流程

1—次氯酸化反应器；2—皂化反应器；3—初馏塔；4—精馏塔

丙烯、氯气和水按一定配比或等摩尔的比例送入一台或多台串联的次氯酸化反应器，在40～90℃和常压或略高于常压的条件下反应，随着水和氯气比例的增加，放热的氯醇化反应温升能达到10～40℃。有的工艺丙烯过量以便确保无游离氯存在，从而减少副反应，防止在系统排出口发生丙烯和氯气的爆炸反应。未反应的丙烯及反应中产生的HCl及部分的二氯丙烷等自反应器顶部排出，经水洗、碱洗除去HCl，分离有机氯化物后，部分气体放空，以防止系统中惰性气体和氧的积累，大部分丙烯循环返回氯醇化反应器。

浓度为4～5%的氯丙醇盐酸液体经预热并与过量约10%左右的石灰乳或NaOH水溶液混合后送入有5～17块塔板的皂化反应塔。反应生成的环氧丙烷由塔底吹入的直接蒸汽汽提自塔顶蒸出。皂化污水由塔底排出并以泵送入闪蒸槽，经多次回收废热并在污水沉淀池回收过量的$Ca(OH)_2$后进污水处理装置。

粗环氧丙烷经精馏精制为符合质量标准的产品。精馏时分离出来的二氯丙烷、丙醛及二氯二异丙醚等副产物或经精制做溶剂商品或经再加工生产其它产品，如这些混合物可以经直接热氯化生产C_2的有机氯溶剂。节能及减少环氧丙烷蒸馏损耗是精制过程的工艺要素。

传统皂化工艺存在蒸汽单耗高和废液排放量大等缺点，为此各公司对其工艺条件及设备结构进行改进。有的用石灰石先中和稀氯醇液中的盐酸，再进行皂化，以节约石灰乳或NaOH的用量，同时抑制副反应，提高环氧丙烷收率及皂化塔生产能力[70]。用皂化污水的闪蒸蒸汽预热氯醇溶液和用皂化塔顶冷却器的冷却水作精馏塔的热源。还有的建议浓缩氯醇溶液使其氯醇含量提高到30%以上再进行皂化反应[71]。

4.1.2. 关键设备

由于氯丙醇溶液中的有机氯化物及HCl的强腐蚀性质，氯醇化过程的关键设备要考虑使用衬瓷砖、挂胶、塑料衬里和钛材设备。

氯醇化反应器一般采用管式或带有支管的循环反应器[72]。为避免氯气和丙烯气相接触，氯气在支管中混合后进入氯醇化反应器[73]。

皂化反应塔具有消除死角、改善接触条件、缩短停留时间和提高传热的效果。日本三井东压按动力学要求选用活塞流型皂化反应塔，筛板开孔率随着上升气流量的改变而变化，以保持各塔板上适量的液储量。物料自上而下建立了一个多级反应过程，使液相停留时间的分布与活塞流相近，使生成的环氧丙烷被自下而上的蒸汽通过各筛板上的液层连续吹出，避免了进一步的反应，从而提高了收率。

4.1.3. 三废治理

传统氯醇法皂化污水量大，通常每吨产品约有40～60t[74]，约含有5～6%（重量）的$CaCl_2$或5～10%（重量）的NaCl及数百ppm的丙二醇和微量的有机化合物。pH值在11左右[75]。为了排除有机污染物，已经推荐出几种方法。生化处理能有效地还原有机物使其含量达到排放浓度要求[76]，为了将氯化钠返回电解工厂或经浓缩将氯化钙制成商品，需要耗费大量的能源。

氯醇化的副产物二氯丙烷，其它有机物及尾气，经碱洗酸洗处理后可去焚烧炉焚烧，利用废热锅炉以蒸汽的形式回收燃烧热，并回收焚烧时产生的HCl；也可以经精制处理后做溶剂商品；也可以做为用直接热氯化法生产四氯乙烯的原料。

大量的三废处理增加了传统氯醇法的投资和能耗，天津大沽化工厂20kt/a的环氧丙烷装置治理三废的投资超过总投资的10%，其废水处理后的指标见表6。

表6 天津大沽化工厂PO装置废水生化处理指标

处理后废水项目	单位	期待值	保证值	备注
COD	ppm（重量）	50	<100	$K_2Cr_2O_7$法
BOD	ppm（重量）	15	<50	5天 20℃
硫化物(H_2S)计	ppm（重量）	微量	<1.0	
悬浮固体	ppm（重量）	15	<200	
$CaCl_2$	%（重量）	3.0	3.0	
pH值		6～9	6～9	
温度	℃	36	<40	

4.1.4. 氯醇法生产环氧丙烷的经济状况

氯醇法生产环氧丙烷主要原材料及公用工程消耗情况列入表7。

表7 氯醇法原材料及公用工程消耗指标[77]

项　目	日本三井东压（37kt/a）	西方国家（100kt/a）
主要原材料,t		
丙烯(100%)	0.85（纯度96%）	0.82～0.825（纯度95%）
氯气(100%)	1.35	1.456～1.46
石灰	1.131（纯度95%）	1.10～1.204
公用工程		
冷却水,m^3	40(Δt=8℃)	220
蒸汽,t	3.5(0.4MPa表压蒸汽)	6
电,kW·h	150	110
工艺用水,m^3	50	45
冷冻量,MJ(Mcal)	628(150)	
副产物,t		
二氯丙烯	0.13	0.11
二氯二异丙醚		0.02

为了节约能源，降低原材料的消耗和解决三废污染问题，各国公司已对氯醇法生产环氧丙烷工艺条件和主要设备进行了改进，改进了的氯醇法的生产费用，几乎达到了Halcon法的水平，副产的有机氯化物实现无害化处理或综合利用，废水处理达到排放标准。如Dow公司用NaCl的电解液进行皂化，反应生成的盐水又返回电解，平衡氯醇化的氯气并避免含$CaCl_2$的污水排放。工艺简单，成本低，节能约5%，收率提高5%左右[78]。

以节能和无污染为宗旨，Lummus公司开发了闭环氯醇法。闭环氯醇法是以NaCl电解生成的Cl_2和NaOH和叔丁醇反应为次氯酸叔丁酯，使丙烯次氯酸化为氯醇，再以电解液皂化为环氧丙烷，废盐水和叔丁醇循环成闭路系统[79～82]。其过程见图4[83,84]。但此法的工程问题复杂，叔丁醇回收困难，损耗较大。因而尚未实现工业化生产。

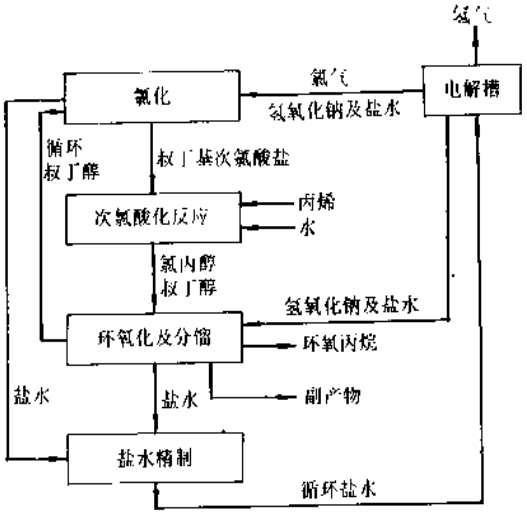


图4 由鲁姆斯开发的次氯酸氯醇化工艺示意图

4.2. 氢过氧化法（间接氧化法）

为了解决氯醇法的严重污染及大量耗氯问题，在60年代由Halcon和ARCO公司联合开发了无氯生产环氧丙烷新工艺——有机氢过氧化法（间接氧化法）。有机氢过氧化法是基于有机氢过氧化物去氧化丙烯生成环氧丙烷及相应的联产物。过程具有公害少、分离容易、收率高的特点[85]。但总投资高，联产品量大，解决联产品的市场问题是过程经济性的关键。

4.2.1. 生产基本原理

4.2.1.1. 过氧化反应　过氧化反应通式为：

$$RH+O_2 \longrightarrow ROOH$$

反应属于自由基链式反应，一般历程为3个阶段[86]。

链引发　$RH+h\nu \longrightarrow R\cdot + H\cdot$

链转移　$R\cdot + O_2 \longrightarrow RO_2\cdot$

$RO_2\cdot + RH \longrightarrow ROOH + R\cdot$

链终止　$R\cdot + R\cdot \longrightarrow R-R$

$RO_2\cdot + R\cdot \longrightarrow ROOR$

$RO_2\cdot + RO_2\cdot \longrightarrow O_2 + ROOR$

（或醇及羰基化物）

$RO_2\cdot + Me \longrightarrow$自由基消失

4.2.1.2. 环氧化反应　环氧化反应通式为：

$$ROOH+CH_3CH=CH_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} CH_3CHCH_2 + ROH$$

ARCO公司研究了环氧化反应的主要参数，如：催化剂、溶剂、温度、烯烃及氢过氧物结构的影响；O_2及CO的作用及反应的主体化学和动力学，提出反应按离子化机理进行。[87]

(1) 钼化合物在反应条件下转化为氧化态的活性形式。

$$ROOH+Mo^{n+} \underset{\text{或还原}}{\xrightarrow{\text{氧化}}} Mo^{n+}\text{催化剂}$$

(2) 活性钼催化剂与氢过氧化物迅速形成络合物。

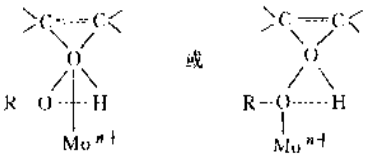
$$ROOH+Mo^{n+}\text{催化剂} \longrightarrow \left[\begin{array}{l}\overset{\delta+}{ROOH}\\ \vdots\\ Mo^{n+}\text{催化剂}\end{array}\right]$$

(3) 络合物与烯烃反应为环化物。

$$\left[\begin{array}{l}\overset{\delta+}{ROOH}\\ \vdots\\ Mo^{n+}\text{催化剂}\end{array}\right] + \rangle C{=}C\langle \longrightarrow$$

$$\rangle C{-}C\langle + ROH + Mo^{n+}\text{催化剂}$$

第(3)步反应为速度的控制步骤。在转化为环氧物的过程中，可能形成以下两种过渡形式的络合物。



反应为一级反应，反应速率与烯烃、氢过氧化物、催化剂浓度的一次方成正比。

这一反应机制说明了反应主体有选择性，同时也说明了各种参数对反应的影响：

(1) 可使用钼、钒、钨等多种金属化合物为催化剂，但以钼的络合物(六羰基钼、乙酰丙酮钼、环烷酸钼)最有效。催化剂用量一般为0.001～0.03mol催化剂/mol氢过氧化物。

(2) 双键碳原子上有较多取代基的烯烃的反应速度较快。烯烃与氢过氧化物的摩尔比一般在2∶1～10∶1的范围内。

(3) 氢过氧化物分子中芳基和烷基位阻效应及电子效应是影响络合物生成及环氧反应速率的重要因素。

(4) 溶剂对反应速率有较大的影响，但与转化率关系不大。非极性溶剂较极性溶剂为好，丙酮的效果最差。一般选用生成过氧化物的母体烃类或相应的醇类作溶剂。

(5) 环氧化反应速率与转化率随温度增加而升高。低于90℃时反应极为缓慢，高于120℃时则环氧化物产率下降。一般选用100～130℃和保持反应物在液相压力1.77～6.76MPa下进行反应。

反应机理的研究参阅文献[88，89]。

可供选用的有机氢过氧化物有异丁烷、乙苯、异丙苯、异戊烷、环己酮、环己醇和环己烷等多种[14,90]。氢过氧化物的选择常以其稳定性，环氧化反应速率及联产物的市场为依据。工业上选用异丁烷和乙苯的依据在于联产的叔丁醇(或异丁烯)或苯乙烯都有极好的市场。

4.2.2. 生产工艺流程

氢过氧化法在环氧化过程有均相催化剂和非均相催化剂之分，在均相催化剂中又有异丁烷法和乙苯法，在非均相催化剂中有壳牌法。

4.2.2.1. 异丁烷法　利用异丁烷生产环氧丙烷有三个过程：过氧化、环氧化和叔丁醇脱水或进一步加氢为异丁烷再循环使用。异丁烷液相非催化氧化为叔丁基氢过氧化物和叔丁醇；过氧化反应液在Mo催化剂存在下与丙烯反应为环氧丙烷和叔丁醇；联产的叔丁醇再脱水或再加氢并循环。其反应式如下：

$$2CH_3CH(CH_3)_2 + \frac{3}{2}O_2 \longrightarrow (CH_3)_3COOH + (CH_3)_3COH \quad (1)$$

$$(CH_3)_3COOH + CH_3CH{=}CH_2 \longrightarrow CH_3CHCH_2 + (CH_3)_3COH \quad (2)$$

(1) + (2)为：

$$2CH_3CH(CH_3)_2 + \frac{3}{2}O_2 + CH_3CH{=}CH_2 \longrightarrow CH_3CHCH_2 + 2CH_3COH(CH_3)_2$$

$$CH_3COH(CH_3)_2 \xrightarrow{\text{脱水}} CH_3C{-}CH_2 \xrightarrow{\text{加氢}} CH_3CH(CH_3)_2$$

一般来自于有关文献的报道，每形成1mol环氧丙烷同时将生成2mol叔丁醇，即每生产1t环氧丙烷则要联产2.5t叔丁醇。实际的联产量取决于选择性及转化率，一般约3t左右[91]。

异丁烷法工艺流程如图5[92]所示。

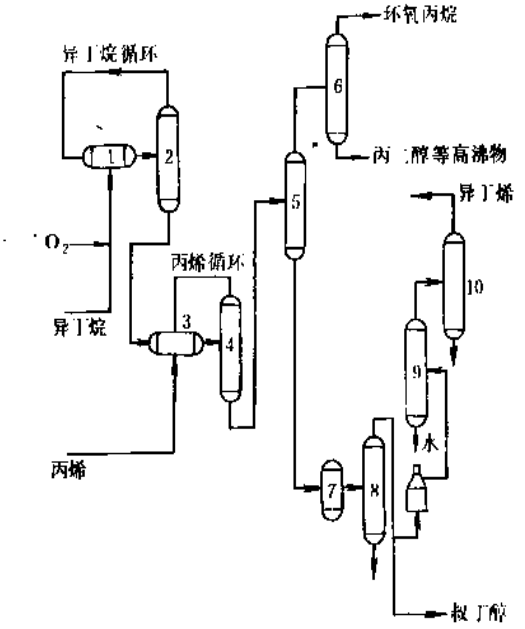
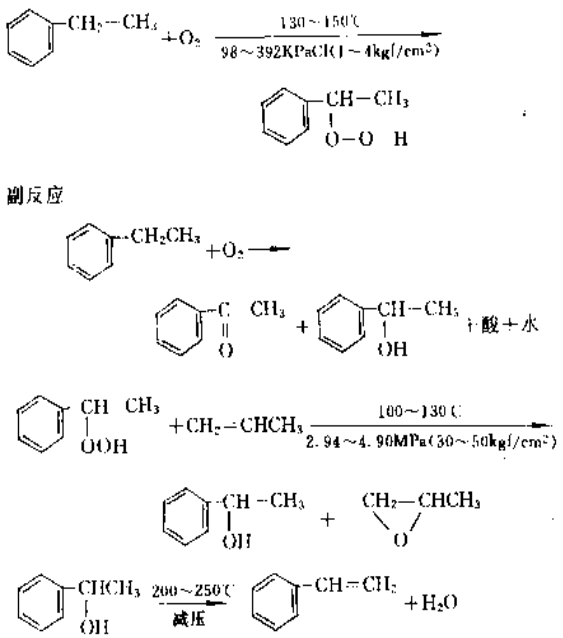


图5　异丁烷法流程示意图

1—氧化反应器；2—异丁烷分离塔；3—环氧化反应器；4—丙烯分离塔；5—环氧丙烷分离塔；6—环氧丙烷精馏塔；7—催化剂处理装置；8—叔丁醇净化塔；9—叔丁醇脱水塔；10—异丁烯净化塔

异丁烷以空气非催化液相氧化为叔丁基氢过氧化物和叔丁醇，在110～150℃和2.5～5.6 MPa的压力条件下使转化率保持在10～20%，以改进氢过氧化物的选择性[93,94]。未反应的异丁烷经蒸馏回收后循环使用。氢过氧化物溶液（含有氢过氧化物、叔丁醇、少量的醛、酮）可直接与溶剂（甲苯或叔丁醇）和催化剂混合，并以环烷酸钠调节pH值后与丙烯一起送入多级环氧化反应器，采用分段顺序升温的办法以保证过氧化物完全转化。在丙烯过量10倍的条件下，对于氢过氧化物，环氧丙烷的选择性为80%左右，丙烯单程转化率约为9%，环氧丙烷的选择性为98%[16]。自反应混合物中蒸出的环氧丙烷粗制品按用途需要进行精制。塔釜液（含有溶剂、叔丁醇、催化剂及高沸物）自塔釜排出，分离出的叔丁醇，可做汽油添加剂，也可脱水生产高纯异丁烯或进一步加氢为异丁烷循环使用。

4.2.2.2.　乙苯法[95,96]　在适当条件下，空气通入乙苯之中，将乙苯氧化为乙苯氢过氧化物，副产少量苯乙酮、α-苯乙醇及微量酸性杂质。在催化剂存在下乙苯氢过氧化物与丙烯反应为环氧丙烷及α-苯乙醇。α-苯乙醇在催化剂存在下脱水为苯乙烯。其反应式如下：



乙苯氢过氧化物的稳定性不佳，可进一步氧化或分解为苯乙醇、苯乙酮、苯酚、有机酸、水和树脂状物，因而必须严格控制过氧化反应中乙苯的转化程度，转化率一般不宜超过10～13%。乙苯氢过氧化物的转化选择性约为82～90%[97]。乙苯法联产苯乙烯约为2.25～2.28t苯乙烯/t环氧丙烷。

乙苯法工艺流程如图6[64,67]。

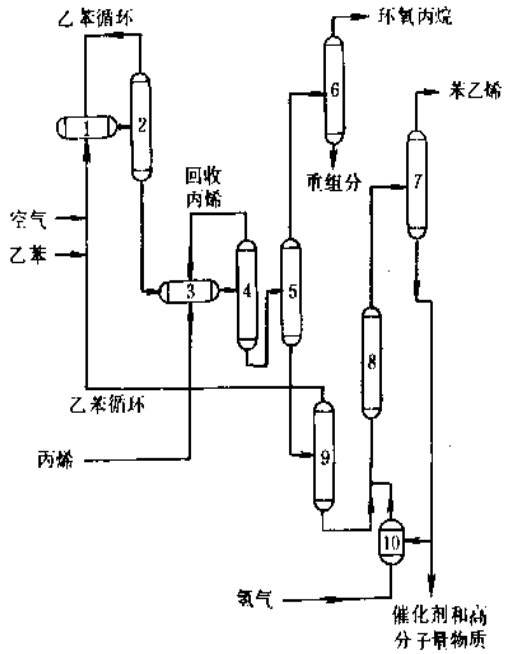


图6　乙苯法流程示意图

1—过氧化反应器；2—乙苯分离器；3—环氧化反应器；4—丙烯分离塔；5—环氧丙烷分离塔；6—环氧丙烷精馏塔；7—苯乙烯精馏塔；8—苯乙烯脱水塔；9—乙苯分离塔；10—加氢反应器

新鲜乙苯（纯度>99.4%）与循环乙苯混合后，送入内部分6个反应区的卧式圆筒形过氧化反应器，在0.18MPa（1.8kgf/cm²）压力和150℃温度条件下自各氧化区底部通空气，用调节空气流量和控制温度的办法使各氧化区的氧化尾气残氧量保持于4%左右。乙苯总停留时间为8h，流出的液体乙苯氢过氧化物含量约12%。反应液经真空闪蒸回收未反应的乙苯并碱洗除酸后循环。蒸馏提浓到乙苯氢过氧化物浓度达35%左右的乙苯溶液送入3台带隔板的卧式圆筒形环氧化反应器，在含钼催化剂存在下于90～130℃加压下与过量丙烯反应。环化分两步进行，控制第一步过氧化物残存量为1%，第二步达0.32%。反应热大部分由液相介质的蒸发汽化除去，并以挡板防止返混现象发生。反应液经闪蒸回收过量的丙烯循环使用。由于近年来催化剂改进后用量已显著减少，因而已取消了催化剂回收重用装置，使流程大大减化。液体冷却后可直接送蒸馏工序分离环氧丙烷、乙苯、乙醛、丙醛和其它副产物[98]。为了满足聚氨酯生产要求，可采用多塔蒸馏，得到含醛量在20ppm以下的高纯环氧丙烷产品[99]。

α-苯乙醇的脱水原采用TiO_2或附于载体上的TiO_2（如：TiO_2/Al_2O_3）为催化剂，在200～250℃和常压气相的条件下进行[100]，现在改为微量均相强酸催化剂和减压反应，使流程和操作大为简化。苯乙醇转化率也提高至90%以上[94]。

苯乙烯可进一步加氢为乙苯循环使用[101～103]。副产苯乙酮也可加氢为苯乙醇并循环回脱水步骤[104,105]。

乙苯法主要设备过氧化反应器为卧式圆筒形，由挡板分隔成6个反应区，分别装有搅拌器。由于过氧化反应为自由基链式反应，器壁应光滑并尽量减小自由表面积。材质宜用不锈钢、钛材或铜银合金，以防铁锈污染促进过氧化物的进一步氧化或分解。

专利介绍环氧化反应器有管式[106]、塔式或釜式[107]多种，但工业上选用3台带隔板的不锈钢制卧式釜形反应器，以隔板限制产物返混，丙烯自底部通入各反应区。脱水和加氢也选用不锈钢和碳钢制釜式或卧式反应器[94]。

氢过氧化法经济数据见表8[108]。

4.2.2.3.　壳牌法　本法由壳牌公司开发，在荷兰建有年产环氧丙烷125kt工业装置。壳牌法与Halcon乙苯法基本相似，差别仅在于环氧化一步反应以非均相催化剂代替Halcon法的均相催化体系，从而简化了分离流程。但由于非均相反应系统的散热困难，反应器结构复杂，因而投资费更高[114]。

据专利介绍[109～111]，催化剂为负载于SiO_2上的V、W、Mo或Ti的化合物，例如以氯化三甲基硅烷活化的TiO_2/SiO_2催化剂，这类催化剂实质是硅的无机氧化物与0.1%（重量）以上的Ti、Mo、V、Zr或B的氧化物或氢氧化物化学结合而成的物质。在丙烯与乙苯氢过氧化物的摩尔比为6∶1，温度为80～90℃，压力3.30MPa（32.6atm）和接触时间为30min左右的条件下反应时，过氧化物转化率97%，环氧丙烷选择性91～95%[112]。但硅烷价格昂贵并易于挥发，使回收系统大大复杂，因而更具实效的催化剂可能是负载于SiO_2上的$TiO_2 \cdot MgO$。在90℃、3.72MPa下以含17%乙苯氢过氧化物的乙苯去环氧化丙烯，转化率为20%，环氧丙烷选择性高达99%。

表8　Halcon法原材料和公用工程消耗（以每t产品计）

项　目	异丁烷法	乙苯法
原材料，t		
异丁烷	2.9	
乙苯		2.97 （1.105t/t苯乙烯）
丙烯	0.88	0.799(0.780)
H_2，m^3		0.009
公用工程		
冷却水，m^3	1500	503
蒸汽，t	12.2	12.8
电力，kW·h	300	385
惰性气（标准状态）m^3	200	
副产物，t		
叔丁醇	2.98	苯乙烯 2.45
粗丙酮	0.15	
CO_2/CO	0.06	

4.3.　其它生产方法

4.3.1.　过乙酸法

过乙酸法由日本Daicel Ltd. 1966年开始开发，1969年建成过乙酸环氧化丙烯为环氧丙烷并以其生产合成甘油的生产装置[113]。乙醛、乙酸乙酯、金属离子催化剂和空气混合到一个气体喷射反应器中生产过乙酸[114]，其反应式如下：

$$CH_3CHO + O_2 \longrightarrow CH_3COOOH$$

$$CH_3CH{=}CH_2 + CH_3COOOH \longrightarrow CH_3\underset{O}{\overset{\diagup\diagdown}{CH}}CH_2 + CH_3COOH$$

过乙酸生产引用Wacker法乙醛液相氧化技术并作了适当改进。丙烯环氧化流程如图7所示[115]。

含有30%过乙酸和10～15%乙酸及稳定剂的乙酸乙酯溶液与丙烯分别送入由3台环氧化反应器串联组成的反应系统，在50～80℃温度及0.91～1.22MPa（9～12atm）压力下反应，约有97～98%过乙酸转化，环氧丙

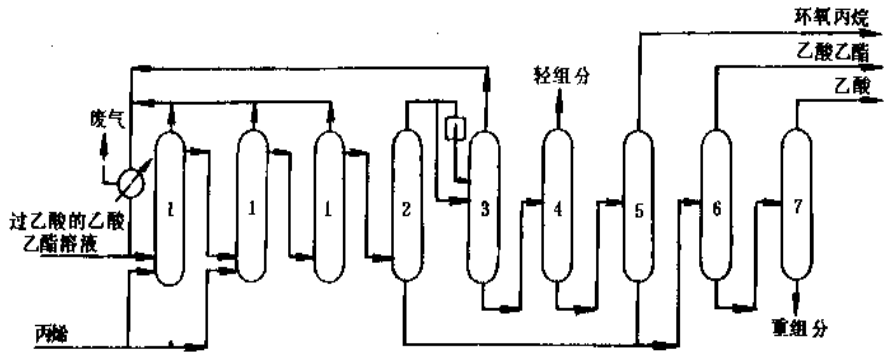


图7　过乙酸法生产环氧丙烷工艺流程

1—反应器；2—汽提塔；3—丙烯塔；4—轻组分塔；5—环氧丙烷塔；6—回收塔；7—乙酸塔

烷产率为82～90%左右。产品送入汽提塔在0.13～0.49MPa(1.3～5.0kgf/cm²)下蒸馏。丙烯与环氧丙烷的混合物自汽提塔顶分出后，经冷却和压缩而液化。然后进入丙烯塔在1.22～1.52MPa(12～15atm)下回收丙烯并循环回第一反应器。粗环氧丙烷自塔底放出并送去精制后用于生产甘油。汽提塔底排出的醋酸乙酯与醋酸的混合物与精馏塔底的高沸物一起送入醋酸乙酯回收塔，回收醋酸乙酯并循环回过乙酸反应器。塔底醋酸精制后作商品销售。

过乙酸法的环氧化反应器系特殊设计的鼓泡形反应器，生成的环氧丙烷宜迅速与乙酸分离，以抑制酯的生成并提高环氧丙烷的选择性。联产乙酸量为1.3t乙酸/t环氧丙烷。表9为过乙酸法原材料及公用工程消耗。

表9　乙酸法原材料及公用工程单耗(以每t产品计)

原材料，t		公用工程	
丙烯	0.966	冷却水，m^3	0.8
乙醛	1.10	蒸汽，t	9
空气	3.37	电能，kW·h	0.40
乙酸乙酯	0.03	冷冻量，kJ(kcal)	14235(3400)
		联产乙酸，t	1.30

4.3.2.　过丙酸法（Bayer法）

过丙酸法由德国Bayer和Degussa公司合作开发的新工艺。由双氧水将丙酸氧化成过丙酸，再与丙烯反应制备环氧丙烷。其反应式为：

$$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH + H_2O_2 \xrightarrow[\text{溶剂}]{H^+} CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OOH + H_2O$$

$$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OOH + CH_3CH{=}CH_2 \longrightarrow$$

$$CH_3CH\underset{O}{\overset{}{\frown}}CH_2 + CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH$$

过丙酸法工艺的过程是先以H_2O_2的水溶液与丙酸反应，在32%（重量）含量的H_2SO_4存在下于30～40℃的条件下生成过丙酸，再以有机溶剂萃取后，与丙烯反应为环氧丙烷，丙酸则循环回过氧化。据称此法具有工艺简单、副产物少、环氧丙烷收得率高和投资低等优点，废水用生化法处理，完全排除了过氧化物爆炸的危险。

Bayer公司曾经过7年中间试验并获得德国政府承认，但未建厂[116～118]。

4.3.3.　直接氧化法

用丙烯直接氧化成环氧丙烷，数十年来许多企业按多种途径作了探索。比如采用液相或气相，是否使用催化剂等课题已得到广泛重视[119]。同时也发表了大量的专利报道[120～124]。但因其原料转化率低，收率低，生产能力低及复杂的催化剂系统，这些方法均未实现工业化生产。据报道，形成的中间物被吸附在催化剂表面，因此推断气相氧化丙烯成环氧丙烷不能象乙烯氧化为环氧乙烷那样具有高的选择性。被吸附物质的红外光谱靠近银-SiO_2催化剂，确定了丙烯醛的存在，在那里有近半的聚合物又被氧化成CO_2和水[125]。

由Chem. Systems公司开发的由丙烯、氧气和醋酸反应成丙醇醋酸酯工艺[126]，丙醇醋酸酯裂解生成环氧丙烷和醋酸，醋酸回收利用。本工艺同时还生成少量的丙醛和丙酮。此工艺还处于中试阶段。

4.3.4.　H_2O_2氧化法

用过氧化氢氧化丙烯为环氧丙烷已经研究多年了[127,128]，从化学的观点来看，过氧化氢近乎是理想的氧化剂，反应条件缓和，无副产物，也没有污染。然而过氧化氢氧化环氧丙烷相应的低选择性防碍了其工业化的发展。

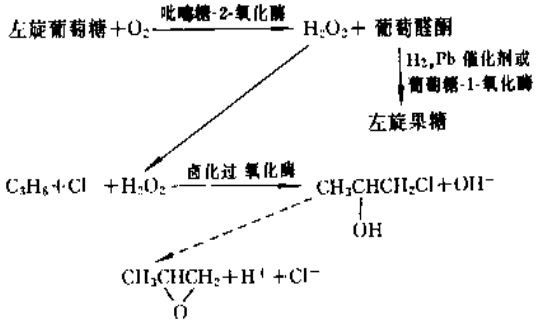
过氧化氢氧化丙烯为环氧丙烷的化学反应式如下：

$$CH_2{=}CHCH_3 + H_2O_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} CH_3CH\underset{O}{\diagdown\diagup}CH_2 + H_2O$$

法国 PCUK 和美国联合碳化物公司曾进行丙烯直接以 H_2O_2 环氧化的研究。因 H_2O_2 反应速率低于有机过氧化物或过酸，一般需在特殊催化剂和特殊的有机溶剂存在下进行[129,130]。据 PCUK 介绍，该公司已解决了 H_2O_2 直接法中 H_2O_2 的稳定性问题和过程生成水的不利影响。当使用偏硼酸（HBO_2）作催化剂和脱水剂时，丙烯以 70% 浓度的 H_2O_2 环氧化的选择性近于 95%[131,132]。

4.3.5. 生物催化氧化法

在第六届国际发酵法讨论会上美国 Cetus 公司公布了酶催化法丙烯制环氧丙烷技术[133~135]。由生物资源氧化生成的 H_2O_2 与丙烯和 Cl^- 在一种酶催化剂存在下反应为氯丙醇，又以另一种酶作用为环氧丙烷。



反应一般在常温、常压和 pH 值接近 7 的条件下进行。以循环使用 Cl^- 代替游离氯和洁净的酶代替石灰，从而降低了成本，防治了污染，并有利于节能。此外联产物（如：果糖的多氧化物，单一果糖或糠醛……）可根据市场需要作调节。

在当今大力发展生物技术的浪潮中，Cetus法是引人瞩目的新工艺。采用生物化学技术路线制取环氧丙烷研究的还有 Exxon 公司、Shell 公司和 British Petroleum 等公司。

80 年代以来环氧丙烷增长速度减慢，影响了新工艺在工业上的应用。预期氯醇法和有机过氧化物间接氧化法在一定时期内仍将是环氧丙烷的主要生产工艺路线，节约能源和防治污染为中心的技术改造仍然是环氧丙烷生产技术研究的主要任务。

5. 产品规格及分析测试方法

5.1. 产品规格

环氧丙烷主要用做中间产品，因此它的质量指标非常严格。

典型的商品质量指标见表 10[136]。

5.2. 分析测试方法[137]

环氧丙烷纯度测定一般采用化学分析法和气相色谱分析法。气相色谱分析法在 121～482mg/m³ 的范围内有效[138]。比色法包括使用高碘酸钠[139]和4-(4-硝基苯甲

表 10　环氧丙烷产品规格

技术条件		中国 (HG_2 1284—80)		美　国		日　本 (JISK1529—64)
		一级品	二级品	氯乙醇法	乙苯法	
外观		无色透明液体	无机械杂质			无色透明液体，无悬浮物
馏程，MPa（atm）				3.34～3.75 (33.0～37.0)		3.34～3.75 (33.0～37.0) 占 95%以上
相对密度 d_4^{20}				0.829～0.831		0.829～0.831
色度，号或 APHA	≤	10	20	5	10	
水分，%	≤	0.04	0.10	≤500ppm	≤100ppm	0.05
总醛量（以丙醛或乙醛计），%	≤	0.04	0.15	≤100ppm	≤60ppm	0.01
酸值（以丙酸或乙酸计），%	≤	0.01	0.05	≤20ppm	≤20ppm	0.09
环氧乙烷，%	≤	0.10	0.50			
环氧丁烷，%	≤	0.01	0.05			
不挥发分，%	≤				≤30ppm	0.002
氯化物（按 Cl 计），ppm	≤			20	20	
纯度，%（重量）					>99.95	

基）吡啶[148]法等，也使用卤化氢进行直接[141]和间接[142]滴定的方法。

红外色谱法^{1}H NMR，^{13}C NMR[145,144]和化学离子作用电子碰撞团光谱记录显示[145]，利用微波分光仪分析多种气体分析方法，以便监视空气中的环氧丙烷及其它气体[146]。

水分测定应用 Karl Fischer 滴定法。

酸度以 NaOH 或 KOH 溶液滴定。

羰基化物或醛含量可由样品与硫酸氢钠标准溶液在0℃反应，并以标准碘溶液滴定，也可用红外光谱测定。

色度用 APHA 铂-钴标准比色法。

6. 安全、卫生及毒性

环氧丙烷为低沸、易燃液体，其蒸气在空气中能自燃或爆炸。环氧丙烷蒸气在空气中的爆炸极限下限为2.3%（体积），上限为37%（体积）。蒸气的密度是2.0，因此蒸气可以移动很长的距离到达一个火源点而引起着火。因而环氧丙烷一般按易燃液体处理，在危险品中与乙醚同级。

化学干粉、醇的泡沫或者二氧化碳可以熄灭环氧丙烷的火焰，用水无效。

环氧丙烷的贮槽和反应器等应以干燥氮气或其它惰性气体给予保护并设置超压调节阀和回火安全措施。一般用绝热和冷却的办法使其容器的温度和压力保持于25℃和0.3MPa（3bar）以下。电气设备要防爆，所有装置都必须接地静电保护，以防止因静电火花而引起火灾。

环氧丙烷是非常活泼的中间体，一旦发生开环反应，可迅即失去控制并大量放热，甚至引起爆炸。环氧丙烷自聚现象虽小于环氧乙烷，但在铁、锌和三氯化铝、无机酸、碱或碱金属及其它污染物的存在下能促进聚合的发生。因此环氧丙烷不能贮存在有碱、酸、氯化铁、铝或有铁和铝的过氧化物的容器，这些物质中的任何一种都会引起剧烈的聚合作用，遇到水甚至发生不能控制的剧烈反应[147]。

环氧丙烷是有毒物质，对皮肤、粘膜具有刺激作用，能引起眼睛的角膜和结膜损伤，呼吸疼痛，皮肤肿胀和灼伤，甚至坏死。吸入环氧丙烷蒸气可影响中枢神精系统出现抑郁和呕吐症状。大量的呕吐有可能持续3min，如发生此类情况，可将一汤匙七水合硫酸镁（$MgSO_4 \cdot 7H_2O$）给受害者喝下，并及时送医院治疗。

环氧丙烷的NIOSH值是TZ2975000[148]。在25℃温度和常压（76mmHg）的条件下，环氧丙烷在空气中的允许最小极限（PEL）或8h暴露TWA的含量OSHA为100ppm或240mg/m^3，一周中暴露在环氧丙烷中8～40h，不能超过PEL[149]，ACGIH建设TLV为20ppm。

暴露在TLV以上的环氧丙烷环境中，将使眼睛发炎，呼吸急促加快[150]，进而困倦虚弱[151]，在此情况下可以给氧气。暴露的试验动物发生早期激烈的症状，气喘，呼吸困难，流泪，流涎水，同时鼻子有流出物[152]。长期处于环氧丙烷含量在457ppm的环境中试验的小鼠和豚鼠将慢慢地气恼发怒和水肿，肺部充血[153]。

田鼠和豚鼠4h内最低的致死量LC_{50}是4000ppm，狗的致死量为2005ppm[148]，对于LC_{50}的数据，可以参看文献［154，155］。

通常有限量的环氧丙烷不会对皮肤造成毒害，它很容易蒸发。接触稀释的水溶液在6min内会水肿，起水泡而被烫伤。

环氧丙烷被怀疑是动物的致癌物[148]，给试验的老鼠[156]和鼹鼠[157]皮下注射后肿瘤发展了。

环氧丙烷是有毒物质，因而在接触时，宜配戴防毒面具、护目镜、防护手套等。表11显示了接触环氧丙烷的限制量[34]。

表11　环氧丙烷暴露或吸入量的限制值（美国）

LD_{50}（口服） ＜0.63ml/kg	LD_{50}（单独用于皮肤） ＜1.50ml/kg
日常与环氧丙烷蒸汽接触达8h	蒸汽中环氧丙烷含量宜为 ＜100ppm
单独接触数小时	蒸汽中环氧丙烷含量宜为 ＜400ppm
单独接触1h	蒸汽中环氧丙烷含量宜为 ＜1000ppm

Dow Chemical公司的G. H. Flores等著文阐述了操作、维修、分析取样或试验研究过程中尽量减少与环氧丙烷接触的措施和方法，可参阅文献［158］。

7. 贮存及运输

环氧丙烷是易燃液体，在运载设备的外表和运输中要有红色的标记，标明易燃液体[159]。大量的环氧丙烷可以用船或驳船运输[160]，船运时要有惰性气体保护。一般船运时要配备冷却系统。少量的环氧丙烷可以用包装桶装运。

环氧丙烷的贮存和运输宜尽可能使用不锈钢制的洁净设备。

8. 用　途

环氧丙烷本身无重要的直接用途，作为重要的有机合成中间体，其最大用途是用来生产聚醚多元醇，其次是用来生产丙二醇，表12、表13显示了世界及日本环氧丙烷用途分配情况。

环氧丙烷也可直接用做干果的打包薰蒸剂和食品诸如可可、调料、螺丝肉、淀粉和树胶的散装薰蒸剂。也可以和二氧化碳掺混使用[161]。

表12　世界环氧丙烷用途分配（1990年），%

用　途	所占比例
聚氨酯用聚醚多元醇	62
泡沫体软质	49
泡沫体硬质	6
非泡沫体	7
丙二醇	25
丙二醇醚	5
其它	8

表13　日本环氧丙烷用途分配比例，%

用　途	所占比例		
	1987年	1988年	1989年
聚醚多元醇	70.7	71.3	70.1
丙二醇	11.3	14.1	15.8
其它	9.1	9.1	9.2
出口	8.9	5.5	4.9

另外，环氧丙烷是一氯甲烷的一种稳定剂，可以稳定氯代烃的颜色、pH值和溶剂的降解等[162~164]。加工燃料和热油时加入环氧丙烷可以保持其酸渣及其颜色的稳定[165]。用环氧丙烷处理棉花纤维，能改进其吸水和着色的能力[166]，环氧丙烷能够做酸的清除剂和pH值的控制剂[167,168]。环氧丙烷与丙烯酸酯混合被研究用作电池内的过氯酸铝的溶剂[169]。

以环氧丙烷为原料加成的系列产品见表14。

9. 工业衍生物

9.1. 聚醚多元醇

聚醚多元醇是生产聚氨基甲酸酯泡沫塑料的原料。分子量在3000或3000以上的聚醚多元醇用来生产软质聚氨酯，分子量在300～1200的聚醚多元醇用来生产硬质聚氨酯。

分子量在400～4000左右的聚丙二醇［$C_nH_{2n}O_n \cdot (OH)_2$］是生产聚氨基甲酸酯泡沫塑料和合成橡胶的原料，改性聚丙二醇可用作乳化剂、乳胶、分解剂、润滑剂、脱模剂或生产醇酸树脂的原料。

聚醚三元醇或多元醇可由环氧丙烷与甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇或山梨糖醇等反应制备，主要用于生产泡沫塑料或非泡沫材料。硬质泡沫材料主要用于建筑材料、家具和运输设备等方面，约占聚酯总产量的10%左右。软质泡沫材料主要用于家具、垫褥、衬里及地毯的垫衬，约占聚氨酯总产量的80%左右。非泡沫材料如：热固性树脂、表面涂料、高性能合成胶等，约占聚氨酯总产量的10%左右。

9.2. 丙二醇

丙二醇是环氧丙烷的水解产物，同时还副产一些一缩二丙二醇及二缩三丙二醇等。主要用来生产热塑性不饱和聚酯树脂。世界约30%的环氧丙烷用于生产丙二醇。与乙二醇不同，丙二醇无毒，可以用来作食品和药品的溶剂，也可做化妆品的制剂。丙二醇也可做醇酸树脂增塑剂，抗冻剂和脱模剂等。

一缩二丙二醇的化学性质与丙二醇相似，用于生产不饱和聚酯树脂和增塑剂，其单烷基醚是重要的工业溶剂和偶合剂[170]。

9.3. 表面活性剂

环氧丙烷可以和环氧乙烷、水、各种醇、二元醇、多元醇、胺和酸在引发剂作用下，进行均聚反应或共聚反应而生产表面活性剂。共聚表面活性剂的憎水性及吸水性的特征，可以通过改变环氧丙烷与环氧乙烷的配比来变更。表面活性剂的使用方法有多种多样，如可用于洗涤剂、纺织品、消沫剂、毛料服饰及肥皂[171~174]。

9.4. 丙二醇醚

单丙二醇、二丙二醇和三丙二醇烷基醚是由环氧丙烷与醇反应制备的。重要的丙二醇醚有甲醚、乙醚、正丙基醚、异丙基醚、正丁基醚、叔丁基醚等。这些醚类主要用做溶剂和稀释剂及某些特性产品的配方。高分子量的丙二醇醚用做合成润滑剂、水力流体、刹车油、脱模剂和偶合剂等。由于丙二醇醚类与水互溶，可用于水溶液体系，也可用做换热的载体[175]。

9.5. 异丙醇胺

环氧丙烷与氨反应生成单异丙醇胺、二异丙醇胺和三异丙醇胺。单异丙醇胺在室温下为无色液体，二和三异丙醇胺为白色固体，它们都能完全溶于水、醇和醚类。具有氨味并显著吸湿，其水溶液易吸收CO_2和H_2S气体。

异丙醇胺具有醇和胺的化学性质。用脂肪酸（如：油酸、月桂酸等）与其共同加热到150℃左右时可形成酰胺、胺酯和酰胺酯。

$CH_3CHOHCH_2NHCOR$

酰胺

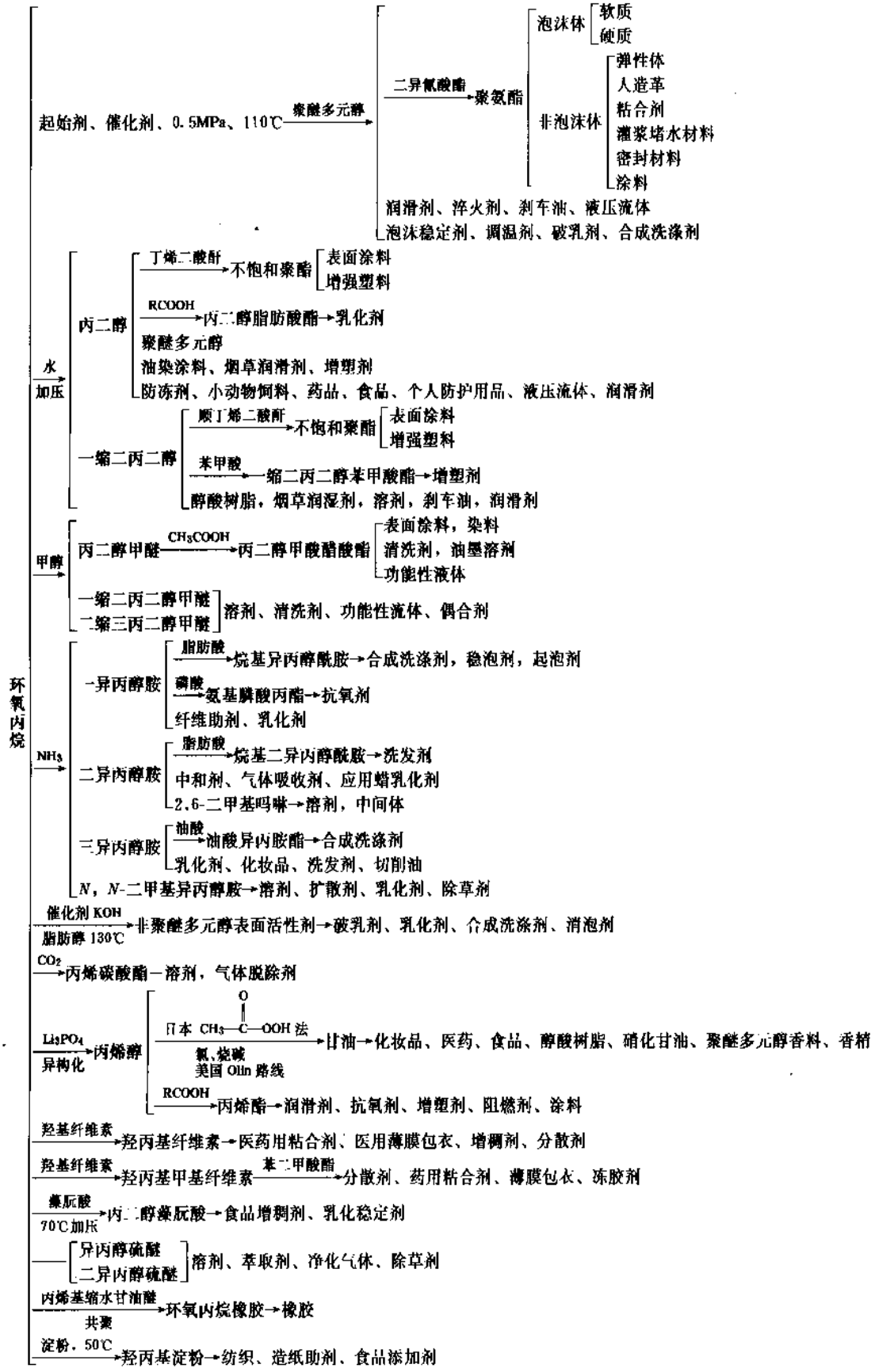
$RCOOCHCH_2NH_2$
　　|
　　CH_3

胺酯

$RCOOCHCH_2NHCOR$
　　|
　　CH_3

酰胺酯

表 14 环氧丙烷系列产品



它们是环氧丙烷重要的衍生物，广泛用做洗涤剂、泡沫稳定剂和洗发剂。醇胺肥皂在水中和烃中是近于中性的溶液。线性的烷基苯磺酸的醇胺盐是许多液体洗涤剂的阴离子表面活性组分。在橡胶工业中，异丙醇胺与脂肪酸结合做辅助硫化促进剂，异丙醇胺也可用于氧化物游离电镀系统[176]。

9.6. 其它衍生物

环氧丙烷通过聚合可获得能够耐油、耐烃类和抗氧化降解的具有很高分子量的橡胶[177]，低分子量的环氧丙烷嵌段共聚物与环氧乙烷可代替高弹体的塑料[178]。环氧丙烷与硼酸的加合物可用做木材的防腐剂[179]，摄影凝胶丙氧基化作用在软片中能增加其银容量[180]，由环氧丙烷与硫脲加合可以做一些酸对铁金属的缓蚀剂[181]，环氧丙烷的衍生物与有机硅化合物一起用来增加玻璃纤维与聚合物的粘结[182]，做除锈的缓蚀剂[183]，螯形化合物[184]，做醇醛反应的催化剂[185]。

参考文献

[1] Oser, B., *Bull. Soc. Chem.*, 235(Paris)(1860).

[2] Марковников, *Ann.*, **15**, 251(1870).

[3] Norris, J. F., *Ind. Eng. Chem.*, **11**, 817(1919).

[4] Hancock, E. G., "Propylene & It's industrial Derivatives", 1973.

[5] Erskine, "Chemical Economic Handbook Propylene Mar", 1971.

[6] Johnston, F., Glycols, "Acs Monograph", No. 114, 1952.

[7] *Chem. Week.*, **12**, 105 (1965); *Eur. Chem. News.*, **29**, 20 (1966).

[8] "7th World Petroleum Congress", vol. 5, p. 67, 1967.

[9] *Chem. Eng. News.*, **18**, 31(1967).

[10] *Eur. Chem. News.*, **21**, 22(1969).

[11] *Eur. Chem. News.*, **11**, 14(1969).

[12] *Chem. Age.*, **12**, 7(1972).

[13] 石油化学新闻, **5**, **28**, 7(1973); **6**(11), 3(1973)。

[14] Weissermel, K., *Ind. Org. Chem.*, 236(1978).

[15] *Chem. Econ. & Eng. Rev.*, **6**(7), 40～46(1974).

[16] "Ullmanns Encyklopadie der Technischen Chemie", 4., Aufl., Bd. 19, S. 471～481, 1981.

[17] *Information Chimie*., **247**, 131～139(1984).

[18] 张曼姝, 山东化工, **3**, 24～31(1987)。

[19] 徐洪志、周贤红, 氯碱工业, **3**, 8(1991)。

[20] *Chem. Market. Rep.*, **21**, 50(1981).

[21] *Chem. Week.*, **23**, 9(1983).

[22] "Krik-Othmer", 3rd ed, vol. 19, pp. 246～274, 1982.

[23] Abderhalden, E., Eichwald, E., *Chem. Ber.*, **51**, 1312 (1918).

[24] Villarreal, J. R., Laane, J., *Chem. phys.*, **62**, 303(1975).

[25] "Krik-Othmer", 3rd ed., vol. 19, p. 247, 1982.

[26] Gmdhling, J. et al., "Vapor Liquid Equilibrium Data Collection", DECHEMA, vol. 1/1, p. 257, 1977.

[27] Sinke, G. C. et al., *J. Chem. Eng. Data*, **7**, 74(1962).

[28] Darker, R. E. et al., *Chem. Rev.*, **57**, 737(1959).

[29] *Chem. Eng. News.*, **58**, 11(1980).

[30] Saunders, J. H. et al., "Polyarethanes: Chemistry & Technology", part I, vol. 16, pp. 32～34, 1962。

[31] "Voranol Polyether Polyols, Product Bulletin", Form 194－45－75, The Dow Chemical Co., 1975.

[32] Blanchard, L. P. et al., *Can. J. Chem.*, **44**, 2679(1966).

[33] US 3957697 (1976).

[34] "Alkylane Oxides, Product Bulletin", Form 110－551－77R, The Dow Chemical Co., Midland, Mich., 1977.

[35] GB 2023601 A (1980), Taylor G. A. (Union Carbide Corp.).

[36] US 4160116 (1979), Mieno, M. et al. (Showa Denko, K. K.).

[37] Gilman, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1478(1949).

[38] Wovdward, F. N., *J. Chem. Soc.*, 1892(1948).

[39] Adachi, N. ed al., *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **15**, 937 (1977).

[40] US 3542808(1970), Uander Linden, R. C. et al. (Esso Research and Engineering Co.).

[41] Durdem, V, A., Jr., Stansbury, H. A., Jr., Catlette, W. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3082(1960).

[42] GB 2011402 A (1979), Mcmullen, C. H. et al. (Union Carbide Corp.).

[43] Mcomie, J. F. W., "Protective Groups in Organic Chemistry", p. 326, Plenum Publishing Corp., London, UK, 1973.

[44] US 3725438 (1973), Barone, B. J., Brill, W. F. (Petro Tex Chemical Corp.)

[45] Elied, E. L., Rerick, M. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1362 (1960).

[46] Herr, R. W., Wieland, D. M., Johnson, C. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3813(1970).

[47] Gieriug, W. P., Rosenblum, M., Temcvede, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 7170(1972).

[48] Berry, M., Davies, S. G. et al., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **99**, (1978).

[49] Rasowsky, A., Weissberger, A. et al., "Heter. Ocyclic Compounds", vol. 19, p. 346, pp. 350～351, p. 365, Wiley-Interscience, New York.

[50] Yoneda, G. S., Griffin, M. T., Carlyle. D. W., *J. Org. Chem.*, **40**, 375(1975).

[51] GB 1560884(1980), Reuther, W. et al., (BASFAK tiengesellschaft).

[52] Steinberg, H., "Orgamoboron Chemistry", vol. 1, Insterscience Publishers, New York, 1964.

[53] 同[52], p. 487.

[54] 同[49], p. 384.

[55] 同[49],p. 450.
[56] Carbonnel,L. et al. ,*J. Solid state Chem.* ,8304(1973).
[57] Orvik,J. A. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,**98**,3322(1976).
[58] Parson,D. G. ,*J. Chem. Soc.* ,**1**,245(1975).
[59] Kuran, W. , Pasyukiewicz,S. , Serzyko,J. ,*J. Org. Chem.* , **73**,187(1974).
[60] Watanabe, N. , Uemura,S. , Okano. M. , *Bull. Chem. Soc. Jpn.* ,**52**,3611 (1979).
[61] Carra,S. ,*Chem. Eng. Sci.* ,**34**(9),340～342,421,428,430, 432 (1979).
[62] 同[1],**34**(9),442～443,440,451,456(1979).
[63] Norris,J. F. ,*J. Ind. Chem.* ,**11**,817(1919).
[64] Landau,R. et al. ,*Chemtech*,**9**(10),602(1979).
[65] Fyvie,A. C. ,*Chem. Ind. London*,(10),384(1964).
[66] Gait, A. J. , Hancock, E. G. ,"Propylene and its Industrial Derivatives", pp. 276～277, a division of John Wiley & Sons,Inc. ,New York,1973.
[67] Stobaugh, R. B. et al. , *Hydrocarbon Process*, **52**(1), 102 (1973).
[68] 魏文德主编,《有机化工原料大全》,第二卷,化学工业出版社,北京,1989年。
[69] 同[61],**34**(9),1123～1140(1979).
[70] 石油化工报导,(1),38～39(1981).
[71] 特許公報 昭49—75410.
[72] *Chem. Tech.* ,**2**, 59(1960).
[73] Bartholome, B. et al. , "*Chem. React. Eng. Proc. Eur. Symp.* , 5th",2nd. ,B4—1～B4—7(1972).
[74] 氯碱工业,**16**(3),(1991).
[75] Zertoun, M. A. , McIlhenny, W. F. , "Treatment of Wastewater From the Production of Polyhydric Organics", pp. 7～24,EPA Project,12020—EEQ,1971.
[76] *Rew. Chin.* ,**27**(1),53～57(1976).
[77] *Rew. Chin.* ,27(35),50(1976).
[78] *Hydrocarbon Processing*,**57**(11),105～113(1978).
[79] 日化協月報,**32**(8),46(1979).
[80] *Chem. Eng.* ,**87**(1),108～111(1980).
[81] GB 1535865(1978).
[82] *Hydrocarbon Processing*,**60**(11),224(1981).
[83] US 4126526 (1978), Kwan, J. T. , Gelbein, A. P. (The Lummus Co.).
[84] *Hydrocarbon Processing*,**58**(11),239(1979).
[85] Shercoin,M. B. et al. ,*Chem. Eng. Progr.* ,**68**(3),69(1972).
[86] Weissermel,K. ,*Ind. Org. Chem.* ,236(1978).
[87] *Advances in Chemistry Series*,(76),418～432(1967).
[88] 加藤真市,石油と石油化学,(219),44(1968).
[89] *React Kinetic Catal Lett.* ,**12**(1),57～62(1977).
[90] Vincent,A. et al. ,*Hydrocarbon Processing*, **51**(1), 99～102 (1972).
[91] Polczek,J. et al. ,*Int. Chem. Eng.* ,(11),(1),87(1971).
[92] Landau,R. et al. ,*Chemtech*,**9**(10),602～607(1979).
[93] US 3907902(1975).
[94] US 4128587(1978).
[95] US 3773687(1973).
[96] 北京化工研究院,《以乙苯及丙烯为原料制环氧丙烷与苯乙烯的文献总结》,1972。
[97] GB 1214526(1971).
[98] US 4066706(1978).
[99] US 3881996(1975).
[100] GB 1097132(1968).
[101] US 3860662(1975).
[102] US 3947500(1976).
[103] US 3988363(1976).
[104] US 3927720(1975).
[105] US 3927121(1975).
[106] US 3351635(1967).
[107] FR 1548198.
[108] *Modern Paint & Coatings*,(12),48～51,(1982).
[109] GB 1339309(1974),1332526(1974),1303403(1973).
[110] US 3634464(1972),3702855(1972),3829392(1974).
[111] DE—OS 2148637.
[112] US 3742833(1972).
[113] 今村寿一,有機合成化学協会誌,**25**(5),421(1967).
[114] Yamagishi, K. et al. , *Hydrocarbon Process.* , **55**(11), 102 (1976).
[115] *Hydrocarbon Processing*,**54**(11), 202(1975); **55**(11), 139 (1976);**58**(11),221(1977);**62**(11),146(1983).
[116] *Eur. Chem. News. Mar.* ,**31**,27(1980).
[117] FR 2309550(1977), 2309551(1977),2309552(1977).
[118] GB 1497970(1978).
[119] Cant,N. W. ,Hall,W. K. ,*J. Catal.* ,**52**,84(1978).
[120] GB 1373489(1974). Haychen,P. et al. (Imperial Chemical Industry Ltd.).
[121] US 4046788 (1977), Cavitt, S. B. (Texaco Development Corp.).
[122] DE 2332285 (1974), Kolombas, A. J. et al. (British Petroleum International Ltd.).
[123] US 3316279(1967),Fenton,D. M. (Union Oil of Calif.).
[124] DE 2336396(1974),Bryce-Smith,D. ,Blues,ET. .
[125] Freriks, I. L. C. , Bowonun, R. ,Gennen,P. V. ,*J. Catal.* , 65311(1980).
[126] US 4012424 (1977), Sherwin, M. B. ,Perers,J. ,(Chem. Systems Inc.).
[127] JP 78137903(1978),Miyamorli,H. ,Mosai,H. (Mitsubishi Gas Chem. Co. Inc.).
[128] US 4024165 (1977), Shryne, T. M. , Kim, L. (Shell Oil Co.).
[129] *Information Chimie*,(180),98(1979).
[130] *Chem. tech.* ,7(9). 536(1977).
[131] *Chem. Eng. News*,*Dec.* ,**11**,24(1978).
[132] US 4026908(1977).

[133] *Chem. Week.*, **127**(14), 47～48(1980).

[134] *Chem. Eng. News*, **35**(943), 22(1980).

[135] *Hydrocarbon Processing*, **59**(11), 135(1980).

[136] 魏文德主编,《有机化工原料大全》,第二卷,241页,化学工业出版社,北京,1989年。

[137] "Encyclopedia of Ind. Chem. Anal"., vol. 12., pp. 224～225.

[138] "NIOSH Manual of Analytical Methods", 2nd ed., vol. 2, Method No. s—75, US Department of Health, Education and Welfare, Washington, D. C., 1977.

[139] Mishmash, H. E., Meloan, C. E., *Anal. Chem.*, 44835(1972).

[140] Agarwal, S. C. et al., *Bull. Environm. Contam. Toxicol.*, **23**, 825(1979).

[141] Dijkstra, R., Dahmen, E. A. M. F., *Anal. Chim. Acta.*, **31**, 38(1964).

[142] Jungnickel, J. L., Peters, E. D., Polgar, A., Weiss, F. T., in Mitchell, J., Kollthoff, I. M., Prokaver, E. S. et al. (eds), "Organic Analysis", vol. 1. p. 127, Interscience Publishers Inc., New York, 1953.

[143] Villarreal, J. R., Laane, J., *J. Chem. Phys.*, 62303(1975).

[144] Sadtler Reaearch Laboratories, 3316 Spring Garden St., Philadelphia, Pa., IR Spectrum No. 15270.

[145] Suzecki, S., Hori, Y., Das, R. C., Koga, O., *Bull. Chem. SOC. Jpn.*, **53**. 1451(1980).

[146] Hrubesh, L. H., Maddux, A. S., Johnson, D. C., Morrison, R. L., Nielsen, M., Malachosicy, M., "Operational Manual for Microwave Multi—gas Analyzer", UCID-17751, Lawrence Livermore Laboratory, Prepared for NIOSH under contract No. IA—77—17, available from National Technical Information Service, Springfield, Va., 1978.

[147] 同[34], p. 18.

[148] "Registry of Toxic Effects of Chemical Substances (RTECS)", US Department of Health and Human Services. NIOSH. Cincinnati. oh., 1980.

[149] "US Code of Federal Regulations", Title 29. Paragraph 1910. 1000, p. 589. US Government Printing office, Washington, D. C., 1980.

[150] Proctor, N. H., Hughes, J. P., "Chemical Hazards of The Workpalace", p. 430, J. B. Lippincott Company, Philadelphia, Pa., 1978.

[151] "Encyclopedia of Occupational Health and Safety", p. 468, International Labour Office, McGraw Hill Book Company, New York, 1971.

[152] Jacobson, K. H., Hackley, E. B., Finsilver, L., *AMA Arch. Ind. Health*, 13237(1958).

[153] Rowe, V. K., Hollingsworth, R. L., Oyen. F., Mccollister, D. D., Spencer, H. C., *AMA Arch. Ind. Health*, 13228(1956).

[154] Brvdie, A. L., Wolff, C. J. M., Winter, M., *Water Res.*, 13623(1979).

[155] Crews, R. C., "Effects of Propylene Oxide on Selected Species of Fishes", AFATL-TR-74-183, Air Force Armament Laboratory, Available from the National Technical Information Service, Springfield, Va, 1974.

[156] Russel, J. W., *Environmental Sci. Technol.*, **9**, 1175(1975).

[157] Dunkelbery, H., *Br. J. Cancer*, 39588(1979).

[158] George, Flores. H., *Chem. Eng. Progr.*, **79**(3), 39～43(1983).

[159] "US Code of Federal Regulations", Title 49, Paragraphs 172. 101, 172. 407, 172. 416, 173. 115, US Government Printing Office, Washington, D. C., 1979.

[160] "US Code of Federal Reguations", Title 46, Paragraph 153. 151, US Government Printing Office, Washington, D. C., 1979.

[161] "US Code of Federal Regulationsn", Title 21, Paragraph 193. 380, US Government Printing Office, Washington, D. C., 1980.

[162] US 3900524(1975), Beckers, N. L., (Diamond Shamrock Cop.).

[163] US 4108910(1928).

[164] US 4032584 (1977), Irani, M. R. (Stauffer Chemical Co.).

[165] US 3425814 (1969), Mattox, W. J. (Esso Research and Engineering Co.).

[166] Rouselle, M. A., Nelson, M. L., Ramey, H. H., Barker, G. L., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 19654(1980).

[167] US 3901316 (1975). Knapp, R. H. (Shell Oil Co.).

[168] US 3925437(1975), Rowton, R. L. (Jefferson Chemical Co. Inc.).

[169] US 3960595(1976).

[170] "Properties & Uses of Glycols", *Product Bulletin*, From No. 110—285—747.

[171] US 3956401 (1976), Scardera, M., Scott, R. N. (Olin Co.).

[172] US 4151269(1979), Torii, K., Tomita, K., (Shieseido Co. Ltd.).

[173] US 4060501(1977), Naylor, C. G., Yeaky, E. L(Texaco Development Corp.).

[174] US 3927104 (1975), Miller, E. F., Hellmuth, W. W. (Texaco Inc.).

[175] "Dowanol Solvents", *Product Bulletin*, Form No. 125—154—68(The Dow Chemical Co. Midland. Mich.)(1968).

[176] "Alkanolamines From Dow", *Product Bulletin*, Form No. 118—428—75 (The Dow Chemical Co. Midland, Mich.)(1975).

[177] Duck, E. W., Ridgewell, B. J., *Chem. Ind. London*, 254(1969).

[178] US 3919448 (1975), Dufresne, E. R. (Chicago Rawhide Manufacturing Co.).

[179] GB 1560884(1980),Reuther,W. et al. (BASF Aktiengie sellschaft).

[180] US 3436220(1969),Dersch,F. ,Paniccia,S. L. (G. A. F. Corp.).

[181] US 3440095(1969), Larsonneur, L. C. (Nalco Chemical Co.).

[182] US 3993837 (1976),Foley. K. M. ,Vigo,F. M. (Owens—Corning Fiberglass Corp.).

[183] US 3617578(1971),Stanford,J,R. ,Vogelsang,P. G. ,Jr. (Nalco Chemical Co.).

[184] US 3515673 (1970), Kersnar. D. W., Taomina, S. (Progressive Products Co.).

[185] US 4102930(1978),Deem,M. L. (Union Carbide Co.).

huanyanghua

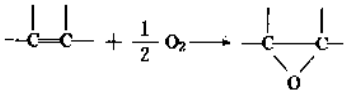
环氧化　Epoxidation

张　式　中国石化总公司上海石油化工研究院

1. **概述**…… 535
2. **环氧化合物的化学性质**…… 536
2.1. 与可解离H原子的化合物反应 …… 536
2.1.1. 水解反应…… 536
2.1.2. 与卤化氢反应…… 536
2.1.3. 醚化反应…… 536
2.1.4. 酯化反应…… 536
2.1.5. 与硫化物反应…… 536
2.1.6. 与HCN反应 …… 537
2.2. 与NH_3反应 …… 537
2.3. 分子重排…… 537
2.4. 氧化…… 537
2.5. 加成…… 537
2.6. 与羰基化合物反应…… 537
2.7. 聚合…… 537
3. **环氧化反应及其机理**…… 537
3.1. 氧气法环氧化…… 537
3.1.1. 氧和乙烯在银表面的吸附行为…… 538
3.1.2. 氧和乙烯在银表面的反应…… 538
3.1.3. 乙烯氧催化环氧化反应历程和反应机理 …… 538
3.1.4. 助催化剂的作用…… 539
3.2. 氯醇法环氧化…… 539
3.3. 过氧化物法环氧化…… 539
3.3.1. 过氧酸法环氧化…… 540
3.3.2. 过氧化氢法环氧化…… 542
3.3.3. 烷基过氧化氢法环氧化…… 543
4. **重要环氧产品的生产**…… 544
4.1. 环氧大豆油（ESBO） …… 544
4.1.1. 性质…… 544
4.1.2. 生产方法…… 544
4.1.3. 用途…… 545
4.1.4. 毒性…… 546
4.2. 单环氧化合物…… 546
4.2.1. 氧化异戊烯…… 546
4.2.2. 氧化苯乙烯…… 546
4.2.3. 氧化α-蒎烯 …… 546
4.3. 二环氧化合物…… 546
4.4. 多环氧化合物…… 547
5. **分析**…… 547
6. **经济概况**…… 547
7. **毒性**…… 547
8. **安全**…… 547
参考文献…… 548

1. 概　述

环氧化是在烯烃或芳烯分子中碳-碳双键位置上引进原子氧形成环氧基团的反应



应用这一反应在实验室合成了自成系列的环氧化合物。此项工艺在化学工业中形成了大规模生产装置。

1859年法国化学家Charles A. Wurtz首先发现2-氯乙醇与氢氧化钾反应得环氧乙烷。在美国，1922年UCC公司进行半工业性生产[1]。第一次世界大战期间，德国I. G. Farben公司也已用氯乙醇生产环氧乙烷[2]。1860年Charles A. Wurtz在实验室中又用以溴化丙烯制得的丙二醇与干燥的氯化氢反应制得氯丙醇，进一步与氢氧化钾反应而得环氧丙烷[3]。1870年俄国化学家W. Markovnikoff从丙烯经次氯酸化直接制得氯丙醇[4]。在第一次世界大战期间，德国的BASF公司首先用此法生产环氧丙烷[5]。之后，氯醇法又用于氯丙烯的环氧化[6]。烯烃经次氯酸化再环化，成为制备环氧化合物的常用方法

之一。

1930年法国Lefort催化剂公司发现，乙烯通过载体银催化剂和氧反应，可生成环氧乙烷。进一步试用空气作为氧化剂试验成功，取得了专利[7,8]，引起了化工界的重视。美国UCC公司进行开发，于1938年建成第一套空气氧化法的工业生产装置。1953年法国石脑油公司建立了第二套装置。另外，1958年美国壳牌公司开发成功氧气氧化乙烯成环氧乙烷，建立了生产装置。所用催化剂均为负载银，这为今日大规模生产环氧乙烷的氧气氧化工艺奠定了基础。

油脂分子结构中双键的氧化是在1926年采用$KMnO_4$氧化油酸开始的[9]。之后于1928年又用过氧苯甲酸在醋酸中进行氧化，未得到环氧化合物[10]。1940年均有尝试[11]。直到1945年W. Findley和D. Swern才第一次报道用过乙酸环氧化大豆油[12]。General Milles公司的D. E. Jerry又采用过氧乙酸酯环氧化工艺[13]。1949年Rohm & Hass公司的W. D. Niederhauser开发成功现场(in situ)过乙酸工艺(过乙酸临时生成，并随即反应)，并生产作为聚氯乙烯增塑剂的环氧大豆油[14]。

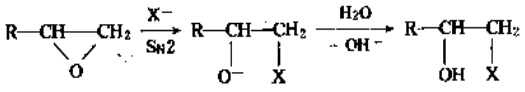
过氧酸的合成则远早于上述环氧大豆油的合成。过苯甲酸于1900年由A. Bayer和V. Villiger用苯甲酰氯和乙醇钠在乙醚-酒精中合成[15]；乙酰氯、乙酐、乙酸用过氧化氢合成相应的过氧酸，分别在1910年、1911年和1912年由J. D' Ans及其同事完成[16~18]；$>C=C<$的环氧化是俄国化学家N. Prilezhaer在1908年开始的[19]，采用过苯甲酸为环氧化剂。采用过氧化合物作为烯烃双键的环氧化剂，为有机化学合成提供了一种方便的方法，合成出许多重要的有机中间体，形成了有机化学领域中一个分支[20]。

2. 环氧化合物的化学性质

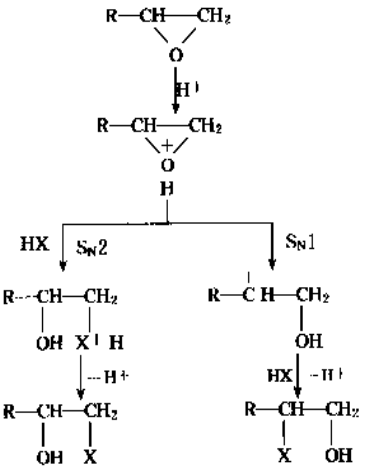
由于环氧基团的极性和环氧环的应力，环氧化合物很活泼。从其出发合成出许多化工产品和化学品，如表面活性剂、合成纤维、粘合剂、润滑油、化妆品等。

2.1. 与可解离H原子的化合物反应[21,22]

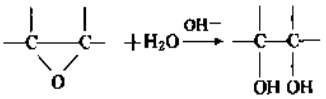
反应常在碱性或酸性条件下进行。不对称的环氧化合物在碱性催化条件下反应仅得到一种异构体，而在酸性催化剂存在下则得到两种异构体。在碱催化时，亲核基团主要进攻空间位阻小和电荷较低的C原子，并发生Walden转化作用，如



在酸催化条件下，经过鎓氧离子中间体，生成两种异构体的混合物，如

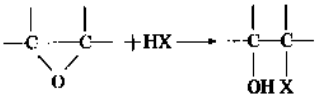


2.1.1. 水解反应



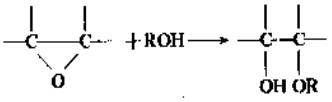
酸催化或碱催化得到同一产物。工业水解生产二元醇时不用催化剂，而是在加压下进行。

2.1.2. 与卤化氢反应



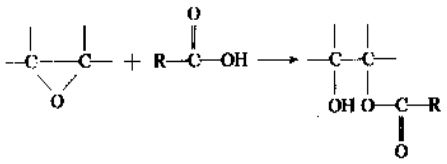
这是氯醇生成环氧基团的逆反应，反应能很快达到平衡。

2.1.3. 醚化反应



一元醇得到的β-羟基醚，可继续反应成多醚。

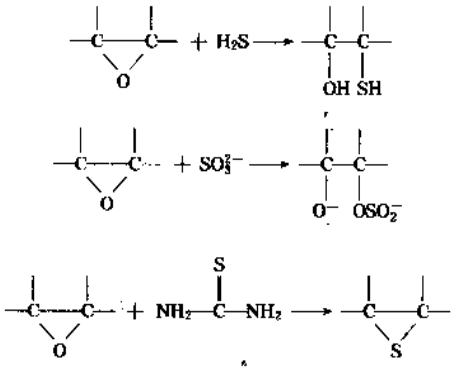
2.1.4. 酯化反应



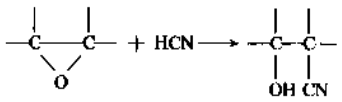
用微量碱金属羧酸盐作催化剂，生成β-羟基酯。在碱性氧化铝催化条件下，酯的收率较高[23]。可通过酯交换反应得到多酯[24]。

2.1.5. 与硫化物反应

环氧化合物与H_2S、SO_3^{2-}、硫脲反应，分别生成β-羟基硫醇、β-羟基硫酸盐和环硫化物[25]：

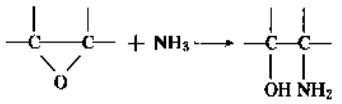


2.1.6. 与HCN反应



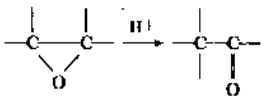
生成β-羟基腈。

2.2. 与NH_3反应



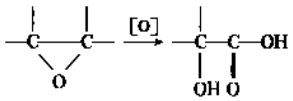
生成烷基醇胺，产物中一醇胺、二醇胺和三醇胺的含量取决于氨与环氧化合物的比例。

2.3. 分子重排[26]



在L-酸、B-酸或卤化氢催化下，环氧环很易发生1,2-重排而生成醛或酮。

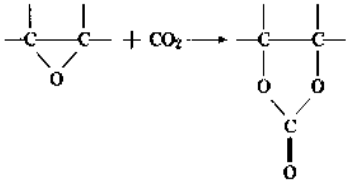
2.4. 氧　化



生成α-羟基羧酸，甚至导致C—C键的断裂。以二甲基砜作氧化剂可得α-羟基酮[27]。

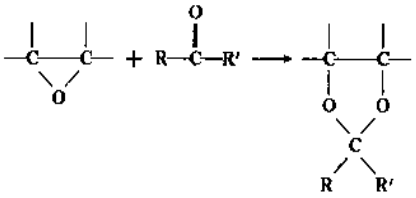
2.5. 加　成

环氧环与CO_2加成，生成烷基碳酸酯。

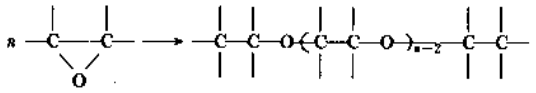


2.6. 与羰基化合物反应

环氧化合物与羰基化合物反应，生成1,3-二氧戊环[28]。



2.7. 聚　合



环氧基团很易聚合生成聚醚。短链二环氧化物的聚合物在工业上称环氧树脂，若添加固化剂，如多烯多胺、聚酚、聚羧酸酐、二元和三元羧酸，则发生交联而固化[29]。

3. 环氧化反应及其机理

环氧化工艺有氧气法、氯醇法和过氧法，过氧法中又有过羧酸法、过氧化氢法和烷基过氧化氢法。现将诸工艺的化学反应和相应机理分述于下。

3.1. 氧气法环氧化

在液相中进行氧气氧化烯烃反应，不论有无催化剂存在，活性和选择性都很低，未见有工业应用。只有在气固相以银为催化剂，催化环氧化乙烯生产环氧乙烷，才形成了大规模生产装置。

环氧化反应式：

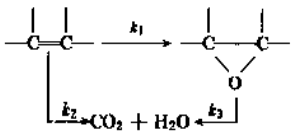
主反应　$H_2C{=}CH_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2C\overset{O}{\diagdown\!\diagup}CH_2$

副反应　$H_2C{=}CH_2 + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O$

副反应可以包括两种途径：

(1) 乙烯直接深度氧化到二氧化碳和水；

(2) 乙烯先生成环氧乙烷，再从环氧乙烷氧化到二氧化碳和水。比较公认的典型反应模式为[30]：



包括两个并行反应，一个串联反应。主副反应均为放热反应，在接近工业生产条件（250℃，1.5MPa）时的ΔH值分别为−106.7和−1323kJ/mol[31]。在反应时散热不好或反应控制不当，会导致反应器“超温”，破坏运转，

造成事故。

主副反应模式虽然比较简单，但氧以何种形态参与主副反应，两种副反应如何判定，为何只有银才是此反应的有效催化剂？这些问题一直是近半个世纪以来不断探索的课题。直到80年代末，由于运用了近代物理方法和单晶银模型催化剂以及银表面清洁技术，才得到了较正确的结论[32]。这结论包括下列几个方面。

3.1.1. 氧和乙烯在银表面的吸附行为

氧在银表面的吸附，除物理吸附外，还存在3种吸附态，其形成过程为[33]：

$$O_2 \longrightarrow O_{2,a} \longrightarrow O_a \longrightarrow O_d$$

O_2为分子态氧或物理吸附态分子氧，在银表面生成化学吸附态分子氧$O_{2,a}$，$O_{2,a}$经解离吸附成吸附态原子氧O_a。$O_{2,a}$为O_a的前身态，部分O_a进一步扩散入银的下表面形成溶解氧O_d[34,35]。

这3种吸附态氧分别随银表面温度高低而脱附，$O_{2,a}$在约380K即完全脱附，O_a在约580K脱附，而O_d则在更高温度约850K方能脱附，所以可通过调节温度将不同的吸附态氧物种从银表面清除[36]。

O_a和O_d能互相扩散。O_a扩散入银下表层与温度、O_a覆盖度、银的不同晶面有关[37]。

乙烯不吸附在清洁的银表面上，而仅吸附在已吸附了氧的银表面上[38]。进行常压反应动力学试验时，发现乙烯和氧存在竞争吸附（见图1）[39,40]，再从红外光谱测定结果发现[41]，乙烯和银表面形成络合结构，这说明乙烯吸附在吸附氧附近的由于吸附氧的诱导作用而带较正电荷的银活性位上。

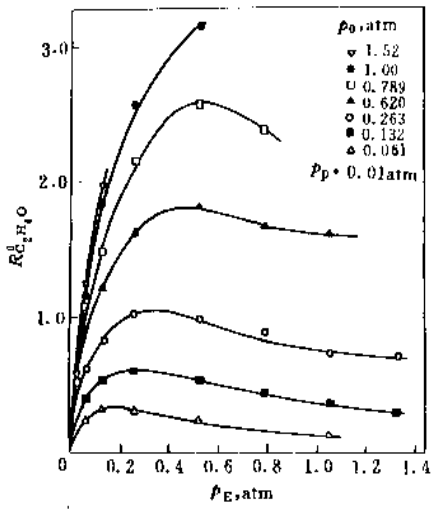


图1　乙烯压力对环氧乙烷生成速率的影响[39]

反应温度t_R=200℃，总产物分压p_P=0.01 latm=1.013×10⁵Pa

3.1.2. 氧和乙烯在银表面的反应

乙烯和氧在银表面反应，生成环氧乙烷（EO），并副产CO_2和水。

3.1.2.1. 环氧乙烷的生成　工业生产时乙烯环氧化反应温度在493～523K下进行，如前所述，在此温度下银表面已不存在吸附态分子氧$O_{2,a}$，仅存在吸附态原子氧O_a和溶解氧O_d。只有O_a和O_d同时存在时才能生成EO，O_a或O_d仅生成CO_2[35]。

3.1.2.2. CO_2的生成　在反应过程中，发现在程序升温脱附谱图（TPD）上先后有两次CO_2峰出现（见图2），前者α-CO_2为乙烯直接深度氧化而成，后者β-CO_2来自EO的进一步氧化[36]。

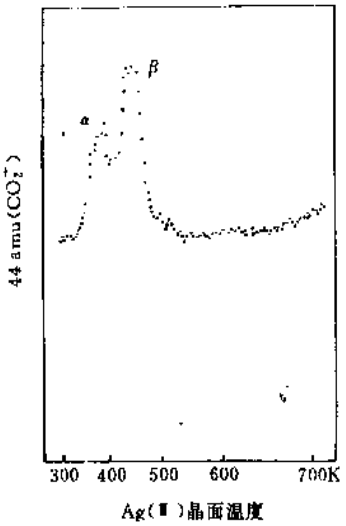


图2　乙烯环氧化的CO_2 TPD谱[36]

amu—原子质量单位

3.1.2.3. H_2同位素效应　C_2H_4和C_2D_4分别进行环氧化反应的结果，生成EO的速度后者高于前者6.5倍[36]，这说明C_2H_4的深度氧化发生在C—H键上。

在乙烯和氧反应的TPD谱上，出现有较弱的CH_3COOH到$(COOH)_2$峰，前者在β-CO_2峰稍后，后者则几乎和β-CO_2峰在同一位置上，且与EO和氧在银表面反应的TPD峰位置相同。在C_2D_4氧化时，氧化中间体也较C_2H_4多，这说明EO深度氧化也是发生在C—H键上[36]。

3.1.3. 乙烯氧催化环氧化反应历程和反应机理

根据上述结论，乙烯和氧环氧化反应的历程可表示为[36]：

$$\text{第一步}\quad O(a) + C_2H_4 \begin{cases} \xrightarrow{1} CO_2 + H_2O \\ \xrightarrow{2} C_2H_4O(a) \end{cases}$$

第二步　$C_2H_4O(a)$ —(3)→ $C_2H_4O(g)$；$C_2H_4O(a)$ —(4)+$O_{(a)}$→ CO_2+H_2O

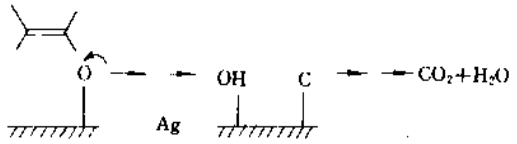
其中 EO 深度氧化反应（4）的历程为：

$$C_2H_4O \xrightarrow[O(a)]{4a} CH_3CHO \xrightarrow[O(a)]{4b}$$

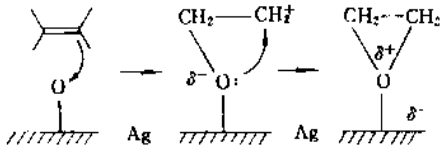
$$CH_3COOH \xrightarrow[O(a)]{4c} (COOH)_2 \xrightarrow[O(a)]{4d} CO_2+H_2O$$

环氧化反应机理[38,40]：

反应 1 为弱酸性 H 受带较负电荷的 O_a 进攻



反应 2 为 π 键受带较正电荷的 O_a 进攻



因此，若 O_a 带较正电荷，则乙烯与 O_a 起亲子反应，生成 EO；若 O_a 带较高的负电荷，则进攻乙烯的 C—H 键，生成 CO_2。

同时也说明吸附态原子氧为乙烯环氧化正副反应的关键物种[36]，因此也不存在 EO 选择性 6/7 的上限[42,43]。EO 的氧化，是经异构化成乙醛，继续深度氧化成 CO_2，且银表面本身在反应条件下，能催化 EO 起异构化作用[43]。

3.1.4. 助催化剂的作用

助催化剂在乙烯银催化环氧化反应中，对提高 EO 选择性起重要作用，其作用涉及乙烯环氧化机理。常用的助催化剂有钡、二氯乙烷、钾和铯，最近有采用铼的专利报道[44]。

纯银的环氧化活性在反应过程中常有波动[39]，钡对银催化剂的活性起稳定作用[45]。钡起稳定作用的机理是加快了氧吸附过程的电子传递，从而加快了氧的吸附和扩散[46]。

二氯乙烷对银催化剂是暂时性毒物，降低了银的活性而提高了 EO 选择性，从它降低了 C_2D_4 在反应中的效应[47]，说明它有利于抑制乙烯的直接氧化，这是由于它降低了 O_a 的负电荷量，有利于正反应。碱金属钾和铯的作用是抑制 EO 异构化成乙醛，从而抑制了 EO 的深度氧化[48]。最近试用铼化合物，使 EO 选择性更提高一步。研究表明，铼加速了 O_a 的扩散，增加了下表层 O_a 的量，有利于提高 O_a 的正电荷量，也就提高了 EO 的选择性[48,49]。

3.2. 氯醇法环氧化

这是较早应用于工业生产环氧丙烷的方法，至今仍沿用于环氧丙烷和环氧氯丙烷的生产以及小批量环氧化合物的制备。氯气先在水中生成次氯酸，将烯烃引入，经反应而成氯醇，然后氯醇水溶液在碱性条件下反应，氯醇脱去 HCl 而环化成环氧化合物[50]。

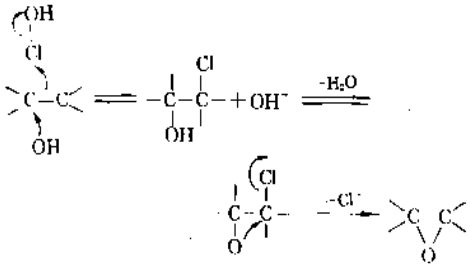
反应按下列步骤进行：

① 氯和水生成次氯酸

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HClO + HCl$$

② 次氯酸水溶液和烯烃生成氯醇，为 β-和 α-羟基的混合物；

③ 氯醇在碱性介质中脱水、脱氯和环化而成环氧化合物。其反应机理可用下式表示[51]：

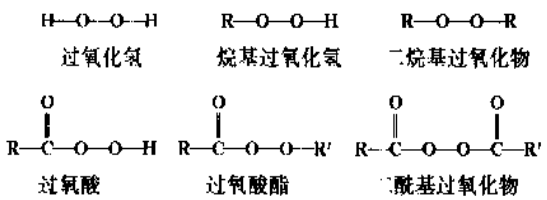


生成氯醇和环化过程中各有一次 Walden 转化作用，结果环氧产物的立体构型与原烯烃的构型相同。

氯醇法环氧化是一个简捷的环氧化方法，Cl_2 和碱参加反应后废弃，在生产氯醇的同时还有副产物二氯化合物和氯代醚，物耗、能耗较高。

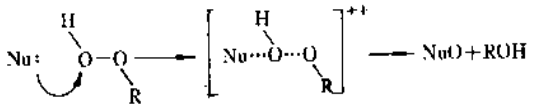
3.3. 过氧化物法环氧化[52]

常用的过氧化合物有过氧酸、烷基过氧化氢和过氧化氢，前二者可看作过氧化氢的衍生物：



二酰基过氧化物、二烷基过氧化物和过氧酸酯在环氧化反应中主要是过氧键的均裂（homolytic cleavage）过程，需要较苛刻的反应条件，且副反应较多[53]；而乙酰过氧酸和烷基过氧化氢以及过氧化氢的环氧化则是过氧键的异裂（heterolytic cleavage）过程，反应条件缓和[54]。

环氧化应是亲电子氧的亲核置换：



环氧化能力决定于 RO^- 基的共轭酸 ROH 的酸强度：

$$RCOOOH>H_2O_2\geqslant ROOH$$

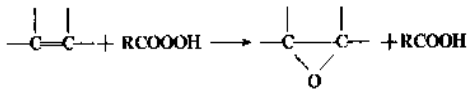
对于烯烃的环氧化活性，则决定于反应中心的电子密度[55]，如表 1 所示[56]。

表 1 用过乙酸环氧化不饱和化合物的相对速率[56]

化合物	分子式	环氧化相对速率
乙烯	$H_2C=CH_2$	1
单烷基取代的乙烯	$R-CH=CH_2$	25
二烷基取代的乙烯	$R-CH=CH-R'$	500～600
2-甲基-2-丁烯	$H_3C-C(CH_3)=CH-CH_3$	6000
马来酸酯	ROOC—CH=CH—COOR	约 0
乙烯酯	$RCOOCH=CH_2$	约 0.2
乙酸烯丙酯	$CH_3COOCH_2CH=CH_2$	1～2
环戊烯		1000
环己烯		675
环庚烯		900

3.3.1. 过氧酸法环氧化

环氧化反应可用下式表示：



3.3.1.1. 过氧酸的制备 无论是在工业上还是在实验室中，有两种方法：一种是羧酸在无机酸催化下由 H_2O_2 氧化成过氧酸；另一种是醛类自动氧化而成。前者如乙酸在少量硫酸的存在下与 H_2O_2 反应而成：

$$CH_3COOH+H_2O_2 \xrightarrow{H^+} CH_3COOOH$$

酸性强的脂肪酸，如甲酸或三氯乙酸，即使在无催化剂条件下，也可被 H_2O_2 氧化成过氧酸。不溶于水的羧酸可用浓硫酸作溶剂被过量的 H_2O_2 氧化而成过氧酸；高浓度的过氧酸可以用酸酐在 1,2-二氯乙烷中以 90% 的 H_2O_2 氧化而成[57]：

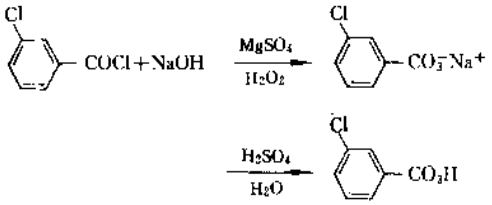
$$(CH_3CO)_2O+H_2O_2 \xrightarrow[ClCH_2CH_2Cl]{CF_3COOH/催化剂} CH_3COOOH+CH_3COOH$$

纯过氧酸可以真空蒸馏或分步结晶而成。

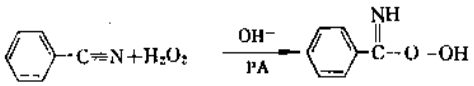
过三氟乙酸是用酸酐在二氯甲烷中制备的：

$$(CF_3CO)_2O+H_2O_2 \xrightarrow{CH_2Cl_2} CF_3COOOH+CF_3COOH$$

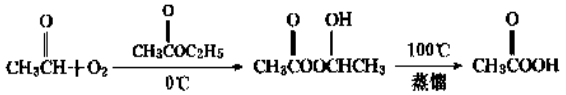
间氯过苯甲酸是用间氯苯甲酰氯在过量的 NaOH 和微量 $MgSO_4$ 存在下由 30% H_2O_2 氧化而成：



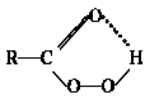
过氧苯亚氨酸可用于对酸敏感的烯烃或环氧化合物的环氧化反应，它可在现场条件下以苯甲腈和碱性 H_2O_2 反应而成[58]：



醛自动氧化成过氧酸，主要是乙醛氧化成过乙酸：

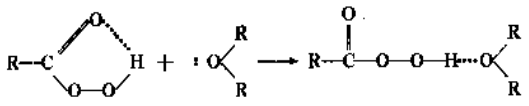


3.3.1.2. 过氧酸的性质 过氧酸在惰性溶剂中以内氢键络合形式存在[59]：



因此挥发性高，离解常数低，酸强度较原羧酸低，pK 值也低，如过乙酸的 pK 值为 8.2。由于酸性较原羧酸低，过氧酸可用无机缓冲碱中和原羧酸。

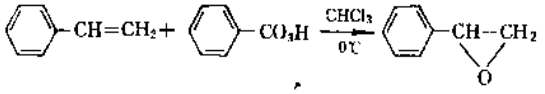
过氧酸的氢键易被分子结构中的碱性氧破坏[60]。如醇、醚、酯、酰胺等化合物，它们作为反应介质时，将大大影响过氧酸环氧化反应的速度：

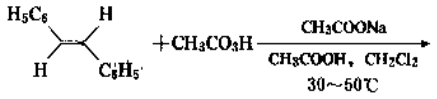


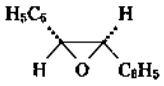
若采用氯代烃（$CHCl_3$，CH_2Cl_2，C_6H_5Cl）作溶剂，可得较

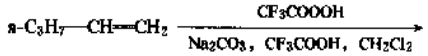
高的反应速度。

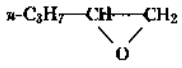
3.3.1.3. 过氧酸法环氧化反应　过氧酸的选择，根据烯烃的活性高低和生成环氧化物的稳定性而定。下面是几种不同的过氧酸在惰性溶剂中用于不同活性烯烃的环氧化反应[61~63]：



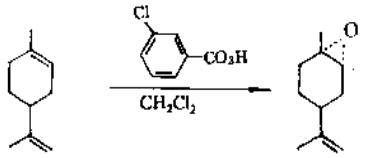








由于双键碳近旁取代基不同，可以选择性地对双键分子进行单环氧化，如α-萜烯的环氧化[64]：



3.3.1.4. 过氧酸法环氧化反应的动力学和机理　过氧酸法环氧化反应为二级反应，对烯烃和过氧酸各为一级[65]：

$$r=k[\mathrm{RCOOOH}][\ \rangle C{=}C\langle\ ]$$

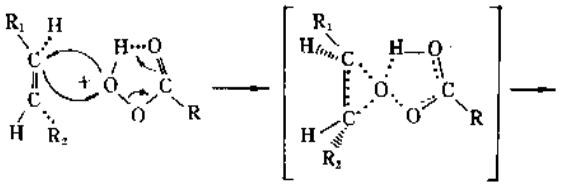
烯烃分子中给电子基团加快反应速率，吸电子基团则相反，这说明环氧化反应的亲核性。当应用过苯甲酸时，烯烃环氧化活性的顺序为：

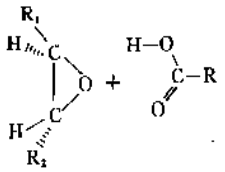
苯乙烯>顺式二苯乙烯>反式二苯乙烯>
三苯基乙烯>四苯基乙烯

吸电子基团有利于过氧酸的环氧化反应速度，速度的顺序大约与 pK 值一致，如[66]：

$CF_3COOOH>HOOOC\cdot CH{=}CH{-}COOOH>$
$m\text{-}HOOOC(C_6H_{10})COOOH>p\text{-}O_2N(C_6H_4)COOOH>$
$m\text{-}Cl(C_6H_4)COOOH>HCOOOH>C_6H_5COOOH>CH_3COOOH$

根据上述反应规律，认为环氧化反应机理为[67]：





过渡态由红外光谱测得，证明过氧酸在惰性溶剂中以内氢键形式存在。

3.3.1.5. 过氧酸法环氧化工艺[68]　过氧酸作为环氧化反应的给氧体，由于可针对环氧化反应的要求来选择相应结构的过氧酸，所以广泛用于工业生产和实验室制备。

按照工业生产中降低副反应、减少杂质、安全操作等要求，以过乙酸为例，有几种不同的环氧化工艺。

(1) 预制成过乙酸　以 H_2SO_4 为催化剂，冰醋酸(1.6mol/L)和90%的 H_2O_2 (1mol/L)以及2~3%H_2SO_4 混合，达到平衡后，可得40%过乙酸，即为平衡过乙酸；若用 Na_2CO_3 中和 H_2SO_4，则得到“缓冲”过乙酸。两者均有较高的环氧化性能，前者曾用于二苯乙烯的环氧化，后者用于蒎烯。

较浓的过乙酸可以用醋酐为原料，或萃取蒸馏而得。但用醋酐时，会副产一定量的二乙酰过氧化物，它是一种易爆物质。萃取蒸馏用脱水剂可用乙酸乙酯或二氯丙烷等。

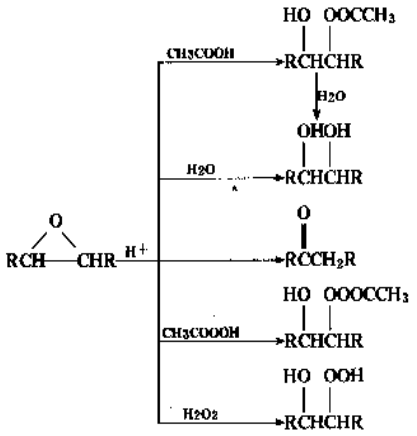
(2) 现场过乙酸法　先将乙酸或甲酸和烯烃及溶剂混合，在一定反应温度下，边搅拌边加入含有少量无机酸作催化剂的35%~70%H_2O_2 水溶液，这样过乙酸随时生成随时反应，过乙酸积累较少，可避免反应过程中的危险性。此法用于长链烯烃，如油脂、聚丁二烯、聚酯和橡胶的环氧化。

过乙酸还可以通过蒸馏萃取浓缩，以备应用。

(3) 离子交换树脂法　利用聚苯乙烯磺化树脂作催化剂，与分子较小的乙酸和 H_2O_2 进入树脂小孔时生成过乙酸，而大分子烯烃在孔外与生成的过乙酸发生环氧化反应，可得到不饱和度较低的环氧产品。如环氧化油脂，乙酸先与烯烃混合，然后在一定温度下缓慢加入 H_2O_2，加完后继续反应完毕。工业上用于生产环氧油脂，如环氧大豆油等。

水溶性烯烃如丙烯醇、马来酸，可在水溶液中环氧化，以Ti酸或Mo酸作催化剂，分别用于合成缩水甘油和顺式环氧丁二酸。

在环氧化过程中，选择过氧酸时除考虑烯烃、过酸的结构和溶剂性质外，还必须考虑后二者对产物中环氧基团的反应敏感性。环氧基团在酸性介质中很易发生下列几种反应：

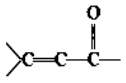


导致产率降低，杂质增多，提纯困难。用低于反应理论量的过氧酸添加少量无机碱（≤5%的有机酸），降低反应温度，可以适当降低上述可能的反应。

3.3.2. 过氧化氢法环氧化

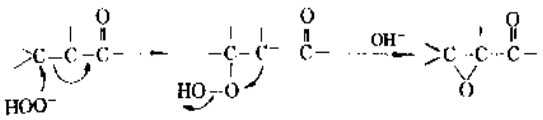
用过氧化氢进行烯烃环氧化时，需用相应的催化剂，由于催化剂的开发成功，直接用 H_2O_2 进行环氧化日趋重要，且可用30%的过氧化氢，比过氧酸安全、经济。

3.3.2.1. H_2O_2 环氧化反应　过氧化氢环氧化活性不很活泼，在碱性条件下仅在双键碳近旁有吸电子基团时才起环氧化反应[69]，如具有下列结构的化合物：

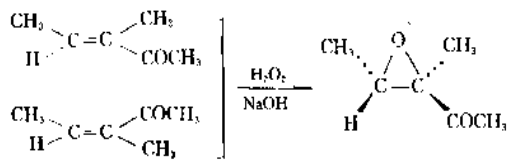


碱性过氧化氢起环氧化反应的基团为过氧氢阴离子[70]：

$$H_2O_2+OH \longrightarrow H_2O+HOO^-$$

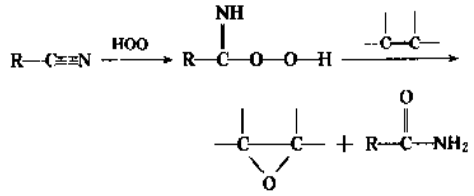


过氧化氢环氧化立体异构物具有立体异构选择性（stereoselective），不象过氧酸环氧化为立体异构同一性（stereospecific）[71]，如：



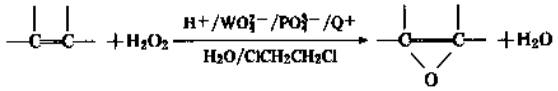
仅得到一种异构体。

当无吸电子基团的碳-碳双键环氧化时，H_2O_2 必须活化。可先和有机腈转化成碱性过氧化氢[58]，如：



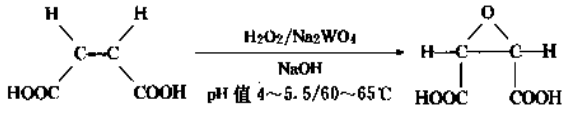
R—C≡N 可以是乙腈或苯甲腈。此法用于生产六氟环氧丙烷。

工业生产希望应用稳定、价廉的30%H_2O_2，但它不溶于有机溶剂。为此开发成功了相应的"相转移催化"工艺，将过氧氢阴离子转变成可溶于有机溶剂的季铵盐（Q^+），使环氧化反应在有机溶剂中进行。成功的环氧化反应如[72]：



副产水分应随时除去，以避免催化剂失活。

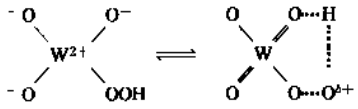
有吸电子基团的烯烃不易被过氧酸环氧化，可用 H_2O_2 在三氧化钨或五氧化钒存在下环氧化[73]。如顺丁烯二酸酐的环氧化[74]：



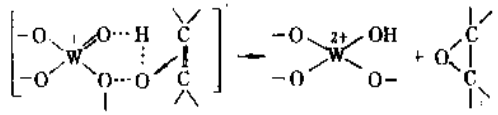
3.3.2.2. W或V化合物催化环氧化机理[75]　在添加 H_2WO_4 或 Na_2WO_4 进行 H_2O_2 对烯烃（丙烯醇）的环氧化时，反应速度对 H_2O_2 为零级，对烯烃和钨酸盐则为一级。这说明所生成的过钨酸阴离子 HWO_5^- 是烯烃环氧化的活性位，它的形成如下式：

$$HWO_4^- + H_2O_2 \rightleftharpoons HWO_5^- + H_2O$$

过钨酸离子内有分子内氢键存在，它具有能对双键进行亲电子攻击的氧原子：



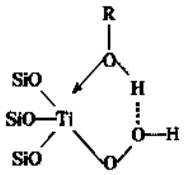
而在环氧化反应中，过渡态可能是 π 络合物：



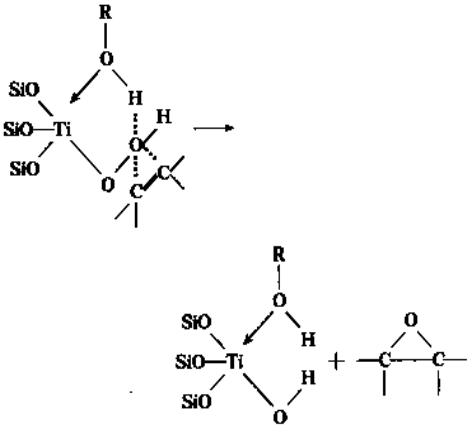
3.3.2.3. 新催化剂的开发　近年来开发成功用于

30%H_2O_2环氧化反应的新催化剂——Ti/Si分子筛TS-1[76]，在叔丁醇水溶液中环氧化乙烯，可得97%的H_2O_2转化率和96%的环氧乙烷的选择性；对丙烯来说，环氧丙烷的选择性可大于98%。进一步研究TS-1用于不同结构、链长和不同取代基的烯烃在不同溶剂中的环氧化反应，证明TS-1/H_2O_2具有高活性、高选择性、立体异构同一性以及亲电子性。TS-1分子筛的平均通道为约0.55nm，所以对烯烃分子具有明显的择形性，也表明它是一种非均相反应催化剂[77]。

根据TS-1/H_2O_2/ROH具有酸性和酸、碱、醇类溶剂对环氧化反应速率的影响，以及亲水性化合物对反应无抑制作用等规律，提出可能的活性位结构[77]：



并提出环氧化反应机理：

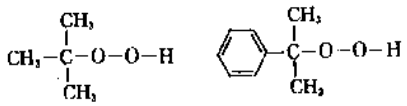


3.3.3. 烷基过氧化氢法环氧化

3.3.3.1. 烷基过氧化氢的制备　烷基过氧化物是用相应的醇于强酸存在下由H_2O_2氧化而成[78]：

$$R—OH+H_2O_2 \longrightarrow R—O—O—H+H_2O$$

常用的烷基过氧化氢有异丁基过氧化氢（TBHP）和苯基异丙基过氧化氢（CHP）：



TBHP　　CHP

实验室还可以用相应的溴代烷在三氟乙酸银存在下由H_2O_2氧化而成[79]：

$$RX+H_2O_2+CF_3COOAg \xrightarrow[0℃]{(C_2H_5)_2O} ROOH+AgX+CF_3COOH$$

氢过氧化物也可用叔碳烃经空气自动氧化而成，工业生产烷基过氧化氢即采用此工艺。叔碳H生成过氧氢基HOO^-为自由基反应，按下式所示的连锁反应进行：

链引发　$RH \longrightarrow R\cdot$

链增长　$R\cdot+O_2 \longrightarrow ROO\cdot$

$$ROO\cdot+RH \longrightarrow ROOH+R\cdot$$

链终止　$R\cdot+R\cdot \longrightarrow$，$R\cdot+ROO\cdot \longrightarrow$，$ROO\cdot+ROO\cdot \longrightarrow$ } 非自由基产物

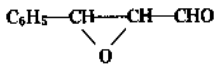
氧化速度在低氧压时与氧压成正比，当氧压足够高时，氧化速度与氧压无关。一般的氧化是在足够高的氧压下进行。工业生产常用的叔碳烃有异丁烯、异丙苯等。

3.3.3.2. 烷基过氧化氢的性质　烷基过氧化氢的酸性较相应的醇强，pK_a值为11.5～11.8[80]，与氢氧化钠水溶液生成盐，因此很容易从反应物中分离和提纯。工业级叔丁基过氧化氢（TBHP）往往会含有30%H_2O，可将粗品溶于石油醚，用饱和食盐水萃取，油层用干燥的硫酸镁处理，再经真空蒸馏除去溶剂而得纯品[81]。在大规模生产中，可直接用石油醚共沸蒸馏得到98%以上纯度的产品。

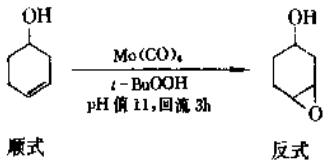
烷基过氧化物在非极性溶剂中易二聚，与醇、醚、胺、酰胺、羧酸等生成氢键。而TBHP有下列优点：高热稳定性，储运时较过氧酸、过氧化氢安全，无腐蚀性，产品的选择性高，在非极性溶剂中溶解度高，中性，氧化过程中副产的叔丁醇很易被分离。

3.3.3.3. 烷基过氧化氢的环氧化反应　烷基过氧化氢的环氧化性能与H_2O_2类似，它的钠盐也可以环氧化α，β-不饱和酮、醛，如：

$$C_6H_5—CH=CH—CHO \xrightarrow[35\sim40℃/pH\text{ 值 }8.5]{(CH_3)_3COOH/NaOH/CH_3OH}$$



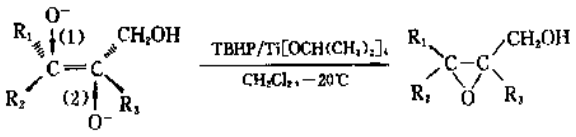
在Mo或W的催化下对烯烃进行的环氧化[82]，如：



顺式　　反式

顺式异构体仅生成反式异构体，即同样具有立体异构选择性。

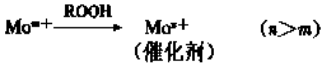
烷基过氧化氢除环氧化低级烯烃外，还可用于不对称环氧分子的合成，例如丙烯醇的环氧化[83]：

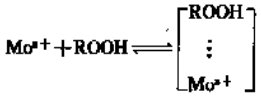


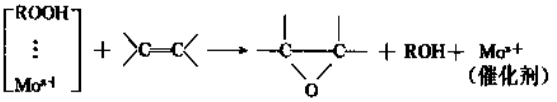
(1) 当存在 D-(−)-酒石酸二乙酯时，氧从上方攻入；

(2) 当存在 L-(+)-酒石酸二乙酯时，氧从下面攻入。收率 70～80%，产物的旋光选择性≥90%。

3.3.3.4. 烷基过氧化氢环氧化反应机理[84] 为离子型反应，反应过程中常用的催化剂为 Mo 的化合物，Mo 化合物先被过氧化物氧化成高价 Mo，再和过氧化物生成络合物，此中间体与烯烃碳-碳双键反应生成环氧化产物：

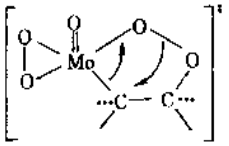




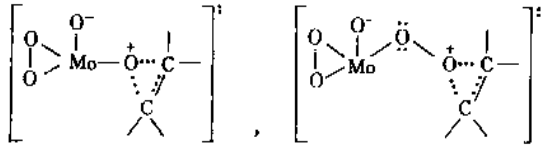


双键碳近旁存在吸电子基团，将加速环氧化速度。

高价 Mo 与烷基过氧化氢的络合物在与碳-碳双键反应时先经过五员环的过渡态[85]：



近来又测得三员环的过渡态[86]，如：

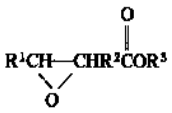


4. 重要环氧产品的生产

环氧产品中环氧乙烷、环氧丙烷和环氧氯丙烷参见环氧丙烷；环氧氯丙烷；环氧乙烷。下面叙述精细环氧产品的生产。

4.1. 环氧大豆油 (ESBO)

环氧大豆油为环氧化混合不饱和脂肪酸酯[87]。脂肪酸主要成分为亚油酸 (51～57%)、油酸 (32～36%)、棕榈酸 (2.4～6.8%)、硬脂酸 (4.4～7.6%)，其化学结构可用下式表示：



4.1.1. 性 质

浅黄色油状液体；平均分子量约 950；相对密度 0.985～1.000 (25℃)；凝固点－10～5℃，沸点 150℃ [533Pa (4mm Hg)，伴有分解]，闪点 280～310℃，燃点 310℃；蒸气压<133Pa (1mm Hg) (330℃)，13Pa (0.1 mm Hg) (150℃)；表面张力 0.034N/m (34dyn/cm) (20℃)；膨胀系数 0.00071/℃(10～40℃)；折射率 1.472 (25℃)；加热减量≤0.3% (125℃，3h)；环氧值≥6%，加热后环氧值≥5% (177℃，3h)；在水中的溶解度< 0.01% (25℃)，水在本品中的溶解度 0.55% (25℃)；溶于脂肪烃、芳香烃、酮类、酯类、丁醇、高级醇等有机溶剂，微溶于乙醇；与聚氯乙烯的相容性好。

4.1.2. 生产方法

生产工艺有间歇流程和连续流程，而环氧化反应则均采用无溶剂现场过氧酸法。

4.1.2.1. 间歇流程[88,88] 以 Du Pont 公司提出的方法为例。其流程示于图 3。

本工艺采用离子交换树脂作催化剂 (为大豆油进料的 2%)，相当于 1 分子不饱和的大豆油、0.55 分子冰醋酸和催化剂混合，在反应温度 75～80℃缓慢加过氧化氢，然后继续搅拌 7～8h。反应溶液送洗涤槽沉降分层，下面水层送蒸馏工段回收醋酸，上面油层经多次水洗，或先碱洗去酸再洗至中性，然后于 60～75℃、1.6～2kPa 绝压真空下脱水，必要时经过滤而得成品。

4.1.2.2. 连续流程[89] 以德国 Henkel 公司的方法为例。如图 4 所示。这是一个连续槽式流程，一部分是槽式反应器，一部分是油水分离槽。

本工艺采用甲酸 (85%) 和过氧化氢 (7.6%) 生成过甲酸，并以乙二醇二磷酸酯作催化剂 (也是过氧化氢的稳定剂)。大豆油从流程开头进入反应槽；甲酸则从流程中段进入反应槽，混以催化剂的过氧化氢在同一槽中加入。大豆油包括反应油层的走向是从 1 号槽到 9 号槽，酸和水层的走向是 5→6→1→4→8→1→2 号反应槽和分离槽，目的是为了提高产物环氧大豆油的环氧值，并降低酸和过氧化氢的单耗。反应槽 1,3,5,7 的温度为 70℃，保持 1.5～2.0h；反应槽 9 的温度为 50℃，保持 3～8h。产品的环氧值在 6.3～6.62%。

上述间歇和连续流程可以用于其它不饱和油脂和不饱和醇的环氧化。

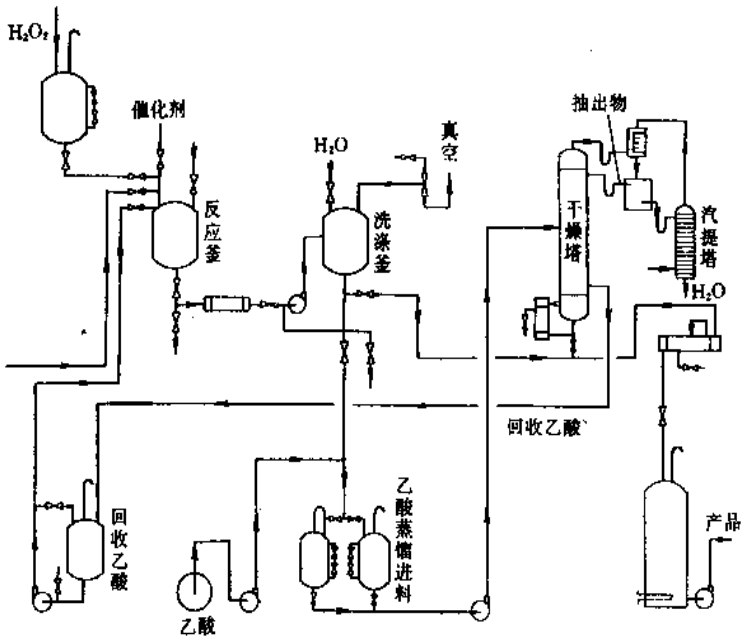


图 3　环氧大豆油间隙生产流程[88]

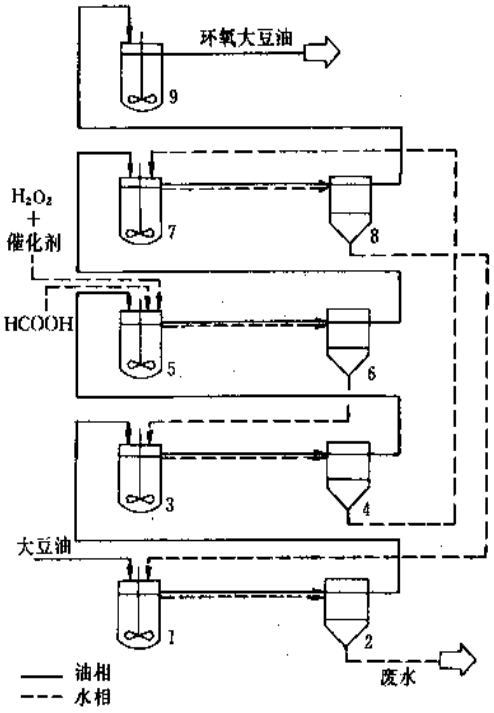
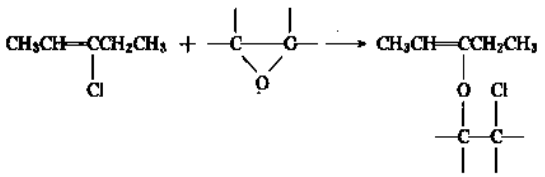


图 4　环氧大豆油连续生产流程[89]

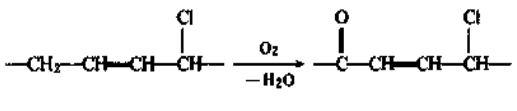
4.1.3. 用　途[87,90~92]

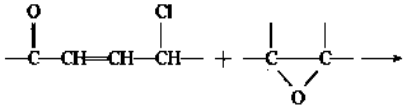
ESBO 为聚氯乙烯（PVC）的增塑剂和稳定剂，挥发性低，迁移性小，具有良好的热稳定性和光稳定性、良好的机械强度和耐候性。

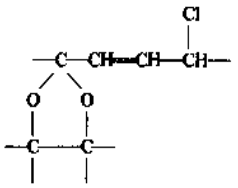
ESBO 之所以能起提高增塑性和稳定性的作用，在于 ESBO 与 PVC 在加工过程中起交联作用，加工时和老化过程中放出的 HCl 会促使 PVC 进一步降解，而 ESBO 在室温和加工条件下很容易吸收 HCl，抑制 PVC 降解。PVC 降解会导致聚合物形成烯丙基结构和共轭双键已二烯结构，ESBO 和烯丙基反应生成烯丙基氯代醚类，因而既稳定了氯代烯丙基结构，又不减少 PVC 的含氯量，从而 PVC 的极性不致变化，不会降低 PVC 和其它填料的互溶性。生成烯丙基氯代醚类的反应式如下：



ESBO 能和导致变色的共轭双键结构起反应，破坏共轭双键结构，保持 PVC 的色泽和透明性。又 PVC 在老化过程中受氧和臭氧影响生成羰基氯代烯丙基结构，而 ESBO 可与之形成 1,3-二噁烷结构，破坏羰基氯代烯丙基结构，使 PVC 稳定下来，如下式所示：







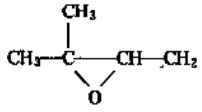
4.1.4. 毒 性[87]

ESBO 毒性很低，毒性系数 $T=1000$。大白鼠口服 LD_{50}为 22.5g/kg 体重。用含 ESBO 2.5%的饲料喂饲大白鼠 1～2 年的长期试验证明，ESBO 对动物的内脏生长和行为无影响。世界卫生组织(WHO)和联合国粮食与农业组织(FAO)提出日允许摄取量为 12.5～25mg/kg。世界许多国家许可 ESBO 用于 PVC 制作食品包装材料的助剂。

4.2. 单环氧化合物

4.2.1. 氧化异戊烯

氧化异戊烯（isoamylene oxide）结构式如下：

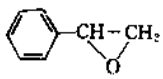


分子量 86.14，为无色透明液体，有类似乙醚的气味；沸点 73℃ (101.3kPa)，熔点－83℃，闪点＜15℃；折射率 $n_D^{20}=1.3860$；密度 $d_4^{20}=0.805g/cm^3$；表面张力 $\eta^{20}=0.9mPa\cdot s$；水中溶解 8%(不稳定)，溶于极性有机溶剂。

氧化异戊烯可用氯醇法、过酸法或过氧化氢催化法环氧化异戊烯而成。氧化异戊烯用作三氯乙烷或三氯乙烯金属清洗剂的稳定剂，以抑制在应用和储藏中被酸性物质分解；当用于防止碱性物质分解时，可添加有机胺或硝基化合物共用。

4.2.2. 氧化苯乙烯

氧化苯乙烯（styrene oxide）结构式如下：



分子量 120.15，为无色芳香液体；沸点 194℃ (101.3kPa)、91℃ (3.33kPa)，熔点－36.7℃，闪点 79℃ (开杯法)；密度 $d_4^{25}=1.0469g/cm^3$；折射率 $n_D^{20}=1.5350$；水中溶解 0.3%，互溶于甲苯、苯、乙醚、氯代烷烃或乙酸乙酯中。

氧化苯乙烯工业上用氯醇法或过氧化氢催化环氧化苯乙烯合成。

氧化苯乙烯含有活泼的环氧基，主要用作环氧树脂的稀释剂；开环反应生成苄醇，为香料的中间体。

4.2.3. 氧化 α-蒎烯

氧化 α-蒎烯（α-pinene oxide）结构式如下：



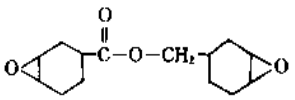
分子量 152.24，为具有樟脑、薄荷味的无色液体；色泽 (Hazen) 5～10；沸点 180℃ (101.3kPa)、82℃ (20kPa)，闪点 62℃；折射率 $n_D^{20}=1.4690$；密度 $d_4^{20}=1.408g/cm^3$；旋光度（＋）-α-氧化蒎烯 $[\alpha]_D^{20}=51°$，（－）-α-氧化蒎烯 $[\alpha]_D^{20}=-98°$；不溶于水，溶于大部分有机溶剂，与浓酸自动发生放热反应。

工业生产采用过氧酸法环氧化 α-蒎烯而成[93]。在香料工业中用作制造合成檀香香精的中间体，也是合成医药药品的原料。

4.3. 二环氧化合物

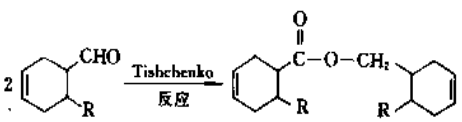
二环氧化合物是环氧树脂重要的一族——脂环族环氧树脂，举例如下。

3,4-环氧环己基甲基-3′,4′-环氧环己烷甲酸酯（3,4-epoxycyclohexylmethyl-3′,4′-epoxycyclohexane carboxylate)[21]，结构式如下：

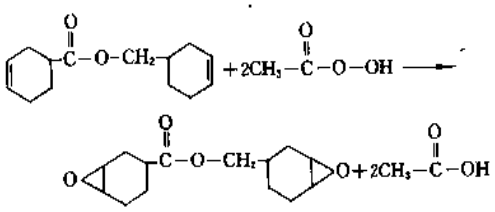


分子量 252.3，为无色无味透明粘稠液体；色泽 (Hazen) 5；沸点 350℃ (10.13kPa)，闪点 97℃，玻璃化温度－16～－18℃；折射率 $n_D^{20}=1.4977$；密度 $d_4^{20}=1.1680g/cm^3$；不溶于水，溶于极性溶剂。

工业生产[94]是从 1,2,5,6-四氢苯甲醛经过叔丁氧基铝催化的 Tishchenko 反应而成 3-环己烯甲基-3′-环己烯甲酸酯。四氢苯甲醛是 1,3-丁二烯和丙烯醛通过 Diels-Alder 反应制备的。环己烯酯的环氧化是在过乙酸丙酮溶液中进行的。反应式如下：

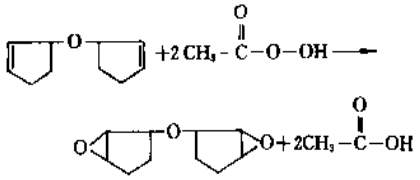


(其中 R=H 或 CH_3)



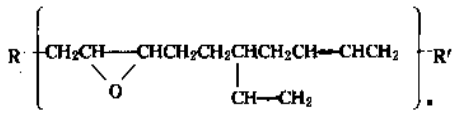
此化合物是低粘度双功能重要的环氧树脂中间体，与环烷二酸酐交联，用于铸塑树脂，采用热固化或紫外光固化，具有良好的介电特性，对环境稳定，高热下不变形。

同样的环氧化工艺可用于生产双（2,3-环氧戊基）醚[96]，为重要的酯环型环氧树脂中间体之一。反应式如下：



4.4. 多环氧化合物[21]

氧化聚丁二烯，结构式如下：



分子量约900～5000，为无味或微甜淡黄色液体；环氧化度10～50%；闪点110℃；不溶于水，微溶于苯、甲苯和乙酸乙酯，与四氢呋喃和氯代烃互溶。

氧化聚丁二烯采用现场过氧酸法生产，为高分子的原料，聚合物可用作建筑物密封剂，也用于电子工业。

5. 分　析

环氧基团的定量采用溴化氢或氯化氢直接滴定法，此法也用于含有其它基团的环氧化合物，参见文献[96] ～ [98]。

6. 经济概况[87]

小批量生产的产品在生产厂家本身消化，未见有产量和生产厂商的报道。下面仅叙述环氧油脂和环氧酯的概况。

用于PVC助剂的环氧油脂和酯类还有环氧亚麻子油、环氧妥尔油酸异辛酯、环氧乙酰蓖麻油酸甲酯、环氧四氢邻苯二甲酸二异辛酯、环氧硬脂酸异辛酯等。生产厂商主要有：中国天津溶剂厂，成都溶剂厂，张家口地区化工厂，常熟第二塑料厂；美国Rohm & Hass，UCC，FMC，Argus公司；德国Henkel公司；英国Lankro，Albright公司；日本花王石鹼，新日本理化等公司。

1983年美国和欧洲ESBO的产量各约40000t[99]。中国1985年和1991年环氧油脂和环氧酯的产量分别为1837t和1377t[100]。

7. 毒　性[21]

环氧化合物在人体内同样是活泼的物质，环氧基团开环，可以在人体内和脱氧核糖核酸（DNA）和核糖核酸（RNA）起反应。作为DNA和RNA的烷基化剂，特别是低分子量直链环氧化合物，很容易渗透入细胞与DNA作用[101]。

有些物质在人体内经过代谢作用而成为环氧化合物，例如苯并芘和氯乙烯生成的环氧化合物，证明是致癌物质的中间体[102]。除环氧脂肪酸外，环氧化合物可能起诱变（mutagenic）作用和使皮肤灼伤、过敏[103]。

（1）直链环氧化合物　α-环氧化合物的诱变活性（mutagenicity）随链增长而降低，环氧丙烷20倍于1,2-环氧己烷，1,2-环氧庚烷以上则不再有影响，但亲电子取代基将增加诱变活性[104]。

（2）环状环氧化合物　它们的诱变活性作用次序如下：氧化乙烯基己烯≫氧化环戊烯＞氧化环己烯＞氧化降冰片烯[105]。

（3）二环氧化合物　二环氧化合物的生理作用相当于氮芥子气[106]。当口服剂量为251mg/kg时，(1，2)，(3,4)-双环氧丁烷和双环氧乙烯基己烷都能引起哺乳动物长出肿瘤[107]。其诱变活性的次序为（1，2），（3，4）-双环氧丁烷＞（2，3），（3，4）-双环氧庚烷≫（1，2），(5，6)-双环氧环庚烷。最后一种化合物在试验中未显示有引起肿瘤或诱变活性的可能[105]。

几种环氧化合物的半数致死量LD_{50}和毒性如下：

（1）半数致死量LD_{50}[103]　1,2-环氧丁烷：0.5g/kg，≤400ppm（对人体）；(1,2)，(3,4)-二环氧丁烷：0.078g/kg（鼠生肉瘤），≤1ppm（对人体）；氧化苯乙烯：2g/kg（鼠生淋巴瘤）；氧化乙烯基环己烯：2.83g/kg，≤50ppm（对人体）；3,4-环氧环己烯甲基-3′,4′-环氧环己烷甲酸酯：4.49ml/kg（动物试验与2-丙醇毒性相同）；ESBO：22.5ml/kg[108]。

（2）毒性

① 诱变活性：氧化苯乙烯，4-甲基氧化苯乙烯[109]，氧化环己烯[110]，一氧化和二氧化乙烯基环己烯[111]，氧化-顺-1,2-二苯乙烯和2-甲基-2,3-环氧丁烷[110]；② 肿瘤活性[103]：氧化苯乙烯，(1，2)，(3，4)-双环氧丁烷，(1，2)，(6，7)-双环氧庚烷[109]，(1，2)，(5，6)-双环氧己烷，双环氧乙烯基环己烯，双环氧1,8-癸二烯。

8. 安　全[68]

除在环氧化反应过程中注意加料和撤热操作外，所

用的设备材质必须正确选择。在整个流程中设备要接触H_2O_2、乙酸、甲酸、过氧酸等，反应槽和贮槽包括管件最好都用搪玻璃材质。纯铝（99.6%）不会分解H_2O_2，可用作H_2O_2水溶液的储存器。不锈钢（牌号304，316）用于反应槽。新设备必须先用HNO_3或冰醋酸（用甲酸时则用甲酸）与H_2O_2的混合物将接触物料的表面加以钝化。

市场供应的H_2O_2是不同浓度的脱离子水溶液，有时含有少量稳定剂。切不可让有机物或金属（特别是铁）污染过氧化合物。操作人员必须有个人防护措施。

参考文献

[1] Curme, G. O., "Glycols", p. 24, Reihold Publishing Book Corp., New York, 1954.

[2] FIAT Final Report 874, "Manufacture of Ethylene Oxide via Chlorohydrine of Ethylene".

[3] Oser, B., *Bull. Soc. Chem.* (*Parses*), 235(1960).

[4] Markovnikoff, W., *Ann.*, 15, 251(1870).

[5] Norris, J, F., *Ind. Eng. Chem.*, 11, 817(1919).

[6] *Chemical Engineering*, 55, 134(1948).

[7] Asinger, F., "Monoolefines, Chemistry and Technology", p. 568, Pergramon Press, London, 1957.

[8] FP 794751(1938), (Lefort).

[9] Hitditch, T. P., *J. Chem. Soc.*, 1828(1926).

[10] Hitditch, T. P., Lea, C. H., *J. Chem. Soc.*, 1576(1928).

[11] Scanlan, J. P., Swern, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 2309 (1940).

[12] Findley, T. W., Swern, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 412 (1945).

[13] US 2458484(Jan. 4, 1949), Terry, D. E. et al. (General Milles).

[14] US 2458160(Oct. 18, 1949), Niederhauser, W. D. (Rohm & Haas Co.).

[15] Bayer, A., Villiger, V., *Ber.*, **33**, 838(1900); Swern, D., *Chem. Rer.*, **45**, 1(1949).

[16] GP 228665(1910), D'Ans, J..

[17] GP 251802(1911), D'Ans, J. et al..

[18] D'Ans, J., Fray, N., *Ber.*, **45**, 1845(1912).

[19] Prilezhaev, N., *Ber. Dutsch. Chem. Ges.*, **42**, 4811(1909).

[20] Swern, D., "Org. Peroxides", vol. 2, chap. 5, p. 355, Wiley-Interscience, New York, 1971.

[21] "Ullmann", 5th ed., vol. A9, p. 531, 1987.

[22] Parker, R. E., Isaacs, N. S., *Chem. Rev.*, **59**, 737(1959).

[23] Posner, G. H. et al., *Synth. Commun.*, 11, 737(1981).

[24] Lewis, J. B. et al., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **9**, 304 (1970).

[25] Moore, C. G., Porter, H. J., *J. Chem. Soc.*, 2062(1958).

[26] Kolaczinski, G., Mehren, R., Stein, W., *Fette. Seifen. Anstrichm.*, **73**, 553(1971).

[27] Cohen, T., Tsuji, T., *J. Org. Chem.*, **26**, 1681(1961).

[28] Hanzlik, R. P., Leinwetter, M., *J. Org. Chem.*, **43**, 438 (1978).

[29] Batzer, H., Lohse, F., Schmid, R., *Angew. Makromol. Chem.*, **29~30**, 349(1973).

[30] Voge, H. H., Adams, C. R., *Adv. Catal.*, 17, 151(1967).

[31] Ozero, B. J., Procell, J. D., *Hydrocarbon Process.*, **63**(3), 55 (1984).

[32] Van Senten, R. A., Kuipers, H. P. C. E., *Adv. J. Catal.*, **35**, 265(1987); Campbell, C. T., *Surf. Sci.*, **173**, L641(1986).

[33] Czanderna, A. W., *J. Vac. Sci. Technol.*, **14**, 408(1977).

[34] Engelhardt, H. A., Menzel, D., *Surf. Sci.*, **57**, 591(1976).

[35] Backx, C., Moolhuysen, J., Geenen, P., Van Santen, R. A., *J. Catal.*, **72**, 364(1981).

[36] Robert, B. G., Lambert, R. M., *J. Catal.*, **92**, 364(1985).

[37] Rovida, C., Pratesi, F., Maglietta, M., Ferroni, E., *Surf. Sci.*, **43**, 230(1974).

[38] Backx, C., de Groot, C. P. M., Biloen, P., *Appl. Surf. Sci.*, **6**, 256(1980).

[39] Klugherz, P. D., Harriott, P., *AIChE J.*, **17**(4), 856(1971).

[40] 朱孟钦、张式，石油化工，**20**(12)，815(1991)。

[41] Force, E, L., Bell, A. T., *J. Catal.*, **38**, 440(1975).

[42] Kilty, P. A., Rol, N. C., Sachtler, W. M. H., *Proc. Int. Congr. Catal.*, **5th**, 929(1972).

[43] Van Santen, R. A., de Groot, C. P. M., *J. Catal.*, **98**, 530 (1986).

[44] 袁晓红、张式、杨军、邓景发，石油化工，**22**(5)，293 (1993)。

[45] McBee, E. T., Hass, H. B., Wiseman, P. A., *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 432(1945).

[46] Peng, Y., Zhang, S., Tang, L., Deng, J., *J. Catal. Letters*, **12**, 307(1992).

[47] Van Snaten, R. A., Moolhuysen, J., Sachtler, W. M. H., *J. Catal.*, **65**, 478(1980).

[48] Grant, R. B., Lambert, R. M., *J. Catal.*, **93**, 92(1985).

[49] Deng, J., Yang, J., Zhang, S., Yuan, X., *J. Catal.*, **138**, 395(1992).

[50] Carra, S., *Chem. Eng. Sci.*, **34**(9), 1123(1979).

[51] Bartock, M., Lang, K. L., in Paitai, S. (ed.), "The Chemistry of Ethers, Corwn Ethers, Hydrogroups and Their Sulphur Analysis", part 2, chap. 14, p. 609, Wiley, New York, 1980.

[52] Plesnicar, B., "Oxidation with Peroxy Acids and Other Peroxides", in Trahanovsky, N. S., "Oxidation in Organic Chemistry", vol. 5, part C, chap. 3, p. 211, Academic Press, New York, 1978.

[53] Hiatt, R., in Swern, D. (ed.), "Organic Peroxides", vol. 2, chap. 8, p. 799, Wiley (Interscience), New York, 1971.

[54] Swern, D., in Swern, D. (ed.), "Organic Peroxides", vol. 1, chap. 6, p. 313, Wiley (Interscience), New York, 1970.

[55] Curci, R., Edwards, J. O., in Swern, D. (ed.), "Organic

Peroxides", vol. 1, chap. 4, p. 199, Wiley(Interscience), New York, 1970.

[56] Swern, D., in Bikales, N. et al. (eds), "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol. 6, p. 83, Wiley, 1967.

[57] Hawthorne, M. F., Emmons, W. D., McCullum, K. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6393(1958).

[58] Payne, G. B., Deming, P. H., Williams, P. H., *J. Org. Chem.*, **26**, 659(1961).

[59] Silbert, L. S., in Swern, D. (ed.), "Organic Peroxides", vol. 2, chap. 7, p. 637, Wiley (Interscience), New York, 1971.

[60] Kavcic, R., Plesnicar, B., *J. Org. Chem.*, **35**, 2033(1970).

[61] Hibbert, H., Burt, P., in Gilman, H., Blatt, A. H. (eds), "Organic Syntheses", 2nd ed., collect. vol. 1, p. 494, Wiley, New York, 1941.

[62] Paquette, L. A., Barrett, J. H., *Org. Synth.*, **49**, 62(1960).

[63] Emmons, W. D., Pagano, A. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 89(1955).

[64] Royals, E. E., Leffingwell, J. C., *J. Org. Chem.*, **31**, 1937 (1966).

[65] Swern, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1692(1947).

[66] Ogata, Y., Tabushi, I., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3440, 3444 (1961).

[67] Bartlett, P. D., *Rec. Chem. Progr.*, **18**, 111(1957).

[68] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 9, p. 251, 1980.

[69] Hassall, C. H., *Org. React.*, **9**, 73(1957).

[70] Bunton, C. A., Minkoff, G. O., *J. Chem. Soc.*, 665(1949).

[71] House, H. O., Ro, R. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2428 (1958).

[72] Venturello, C., Alneri, E., Ricci, M., *J. Org. Chem.*, **48**, 3831(1983).

[73] Milas, N. A., Sussman, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1302 (1936).

[74] Griffin, C. E., Kundn, S. K., *J. Org. Chem.*, **34**, 1532 (1969).

[75] Stevens, H. C., Kaman, A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 734 (1965).

[76] Perego, G., Belluss, G., Corno, C., Tara, M., Buorromo, F., Esosito, A., "Proc. 7th Intern. Zeolite Conf.", p. 129, Elsevier, Amsterdam, 1986.

[77] Sheldon, R. A., *CHEMTECH*, (9), 566(1991); Thangara, J. A., Kumar, R., Mirajkar, S. P., Rathasamy, P., *J. Catal.*, **130**, 1(1991); Thangara, J. A., Sivsanher, S., Rathasamy, P., *J. Catal.*, **137**, 252(1992); Cleric, M. E., Ingailina, P., *J. Catal.*, **140**, 71(1993).

[78] Milas, N. A., Surgenor, D. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 205, 643(1946).

[79] Cookson, P. G., Davies, A. G., Roberts, B. P., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1022(1967).

[80] Everett, A. J., Minkoff, G. J., *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 410 (1953).

[81] Trahanovsky, W. S., Doyle, M. P., *J. Org. Chem.*, **32**, 146 (1967).

[82] Sharpless, B. K., Michaelson, R. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6136(1973).

[83] Sharpless, K. B., Woodard, S. S., Finn, M. G., *Pure Appl. Chem.*, **55**, 1823(1983).

[84] Sheng, M. N., Zajacek, J. G., *Adv. Chem.*, **76**, 418(1968).

[85] Mimoun, H., Seree de Roche, I., Sajus, L., *Tetrahedron*, **26**, 37(1970); *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1481(1969).

[86] Sharpless, K. B., Townsend, J. M., Williams, D. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 295(1972).

[87] 吕世光编,《塑料助剂手册》,171页,轻工业出版社,北京,1986年。

[88] Chadwick, A. F., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **35**, 355(1958).

[89] DE—OS 3320219(1983), Dieckelmann, G., Echwert, K., Jeromin, L., Peukert, E. et al. (Henkel).

[90] Gonzalez-Gonzalez, V., *J. of Appl. Polymer Science*, **24**, 1777 (1979).

[91] Shepherd, M. J., Gillbert, J., *Europ. Polymer J.*, **17**, 285 (1981).

[92] 卢金池、何纪云、鲍宜文,《环氧大豆油在聚氯乙烯制品加工中的作用及机理的研究》,南京大学化学系,1985年(未发表)。

[93] EP 55387(1981), Sienel, G. R. (Peroxide-Chemie).

[94] US 2716123 (1953), Philips, B., Trostick, F. (Union Carbide).

[95] US 2973373, Philips, B., Starcher, P. S. (Union Carbide).

[96] Dobinson, B., Hofmann, W., Stark, B. P., "The Determination of Epoxide Groups", p. 1, Pergamon Press, Oxford, 1969.

[97] Jay, R. R., *Anal. Chem.*, **36**, 667(1964).

[98] Brown, W. B., *J. Soc. Chem. Ind.*, **55**, 321T(1936).

[99] Predicast-Datenbank-Recherche, *Chem. Mark. Rep.*, **225**, 26 (1984).

[100] 曹慧珍,增塑剂,(4),1(1992)。

[101] Migliore, L., Rossi, A. M., Loprieno, N., *Mutat. Res.*, **102**, 425(1982).

[102] Kotin, P., Falk, H. L., *Radiat. Res.*, **Suppl. 3**, 193(1963).

[103] Hine, C., Rowe, V. R., White, E. R., Darmer, K. I. et al., in Clayton, G. D., Clayton, F. E. (eds), "Patty's Industrial Hygiene and Toxicology", 3rd ed., vol. 2A, p. 2141, Wiley Interscience, New York, 1981.

[104] Voogd, C. E., von der Stel, J. J., Jacobs, J. J. J. A. A., *Mutat. Res.*, **89**, 269(1981).

[105] Frantz, S. W., Sinsheimer, J. E., *Mutat. Res.*, **90**, 67 (1981).

[106] Kaufmann, H. P., Hauschild, G., Schickel, R., *Fette, Seifen, Anstrichm.*, **63**, 239(1961).

[107] Hendry, J. A., Homer, R. F., Rose, F. L., Walpole, A. L., *Br. J. Pharmacol.*, **6**, 235(1951).
[108] Weil, C. S., Condra, N., Haun, C., Striegel, J. A., *J. Am. Ind. Hyg. Assoc.*, **24**, 305(1963).
[109] Turchi, G., Bonatti, S., Citti, L., Gervasi, P. G., *Mutat. Res.*, **83**, 419(1981).
[110] Gervasi, P. G., Citti, L., del Monte, M., Longo, V. et al., *Mutat. Res.*, **156**, 77(1985).
[111] Norppa, H., Hemminki, K., Sorsa, M., Vainio, H., *Mutat. Res.*, **91**, 243(1981).

huanyanghuawu

环氧化物

见环氧丙烷；环氧乙烷。

huanyang juhewu

环氧聚合物

见聚醚；橡胶 2. 合成橡胶。

huanyanglübingwan

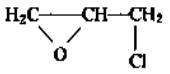
环氧氯丙烷　Epichlorohydrin

张廷深　齐鲁石化公司信息中心

1. 概述…… 551
2. 物理性质…… 551
3. 化学性质…… 552
4. 生产方法…… 554
4.1. 氯丙烯法（丙烯高温氯化法）…… 555
4.1.1. 工艺过程…… 555
4.1.2. 生产技术进展…… 555
4.2. 醋酸烯丙酯法（烯丙醇法）…… 556
4.2.1. 工艺过程…… 556
4.2.2. 醋酸烯丙酯法与氯丙烯法的技术经济比较…… 557
4.3. 其它生产方法…… 557
4.3.1. 丙烯氧氯化法…… 557
4.3.2. 氯丙烯直接环氧化法…… 557
5. 经济概况…… 558
6. 产品规格及分析测试方法…… 559
6.1. 产品规格…… 559
6.2. 分析测试方法…… 560
7. 包装、贮存和运输…… 560
8. 毒性、安全与环境保护…… 560
9. 用途…… 561
9.1. 环氧树脂…… 561
9.2. 合成甘油…… 561
9.3. 氯醇橡胶…… 561
9.4. 纸张湿强度剂…… 562
9.5. 其它用途…… 562
10. 中间产品及副产品综合利用…… 563
参考文献…… 565

1. 概　述

环氧氯丙烷（Epichlorohydrin，ECH）[106-89-8]，又名表氯醇，1-氯-2,3-环氧丙烷（1-chloro-2,3-epoxypropane），分子式 C_3H_5OCl，分子量 92.525。



无色有刺激性气味的油状液体，是一种重要的有机化工原料和中间体，用途十分广泛。它是合成甘油的中间体，也是合成环氧树脂、氯醇橡胶的原料，可用于制备玻璃钢、硝化甘油炸药、粘合剂、涂料、离子交换树脂、电绝缘制品等。并可用来制作溶剂、增塑剂、阻燃剂、纸张湿强剂、表面活性剂和医药等，还可用来生产甘油衍生物和缩水甘油衍生物以及各种具有特殊功能的合成树脂。

环氧氯丙烷是 1854 年由 Berthelot 以盐酸处理粗甘油，然后用碱液水解时首先发现的。数年后，Reboul 提出可由二氯丙醇以苛性碱经水解反应直接制取。在此基础上，美国壳牌公司于 1948 年建成了世界上第一座丙烯高温氯化法合成甘油的工厂，环氧氯丙烷作为合成甘油过程的中间体，开始大规模工业生产。

60 年代前后，为适应环氧树脂的生产发展需要，环氧氯丙烷开始以氯丙烯[107-05-1]为原料作为主要产品生产。除美国外，西欧、日本、前苏联和东欧都相继建起了生产装置，产量不断增长[1]。在此期间，中国也建设了数个年产量在 3000t 以下的工业生产装置。80 年代中期，日本昭和电工等公司又开发了以醋酸丙烯酯为原料的新生产方法，从而打破了氯丙烯法制环氧氯丙烷一统天下的局面[2]。目前，氯丙烯法仍是应用最广、稳定成熟的生产方法。

2. 物理性质[3,4]

环氧氯丙烷是一种易挥发、不稳定的无色油状液体，有与氯仿、醚相似的刺激性气味，有一定的毒性和麻醉性。密度 1.181g/ml，熔点－25.6℃，沸点 115.2℃，微

溶于水，20℃时在水中的溶解度为6.6%（重量），可溶于低碳醇、酯、醚、酮和芳烃类有机溶剂。其物理性质见表1。

表1 环氧氯丙烷的物理性质

项　　目	数　　据
熔点，℃	−25.6
凝固点，℃	−57.2
沸点，℃	
101.3kPa	116.11（dt/dp在116.11℃为0.33℃/kPa）
20.0kPa	70.0
4.0kPa	35.0
1.3kPa	30～32
闪点(开杯法)，℃	40.6
密度，g/ml	1.18066
折射率 n_D^{25}	1.4382
粘度，mPa·s	1.03（25℃）
表面张力，mN/m	1.557（0℃）
	38.13（12.5℃）
	32.86（50.5℃）
燃烧热，kJ/g	18.943
气化热，kJ/mol	37.9（计算值）
自燃温度，℃	415.6
在空气中的燃烧极限，%(体积)	
上限	21.0
下限	3.8
蒸气相对密度（空气=1）	3.29
蒸发速度（乙酸丁酯=1）	1.35
介电常数（λ=60cm）	20.8（21.5℃）
电导率，S/cm	34×10^{-9}
膨胀系数，$℃^{-1}$	1.04×10^{-3}（20℃）
临界温度，K	593.3（计算值）
临界压力，MPa（atm）	5.60（55.3）

环氧氯丙烷可与水及某些有机溶剂形成共沸物，其共沸点和组成如表2所示。

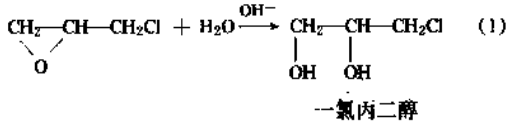
表2 环氧氯丙烷的主要二元共沸物

第二组分	共沸点(101.3kPa)，℃	环氧氯丙烷含量%(重量)
水	88	75
正丙醇	96	32
正丁醇	112.0	57
异丁醇	108.0	39.5
仲丁醇	98.0	25
异戊醇	115.4	81
丙烯醇	95.8	22
甲苯	108.4	29
异戊酸甲酯	115	45
丁酸乙酯	115.8	75

3. 化学性质[4]

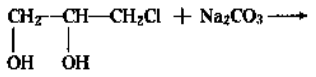
环氧氯丙烷分子中含有活泼的环氧基和氯原子，所以它是一种具有较强反应性的化合物。在各类反应中，尤以环氧基的开环反应最为重要。

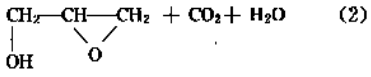
(1) 在碱性溶液中（例如Na_2CO_3）水解生成甘油[56-81-5]。反应分二步进行，如（1～3）式。



(1)

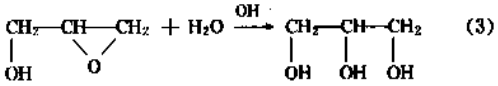
一氯丙二醇





(2)

环氧丙醇

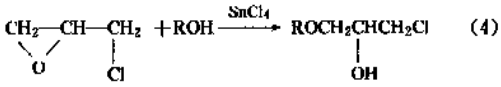


(3)

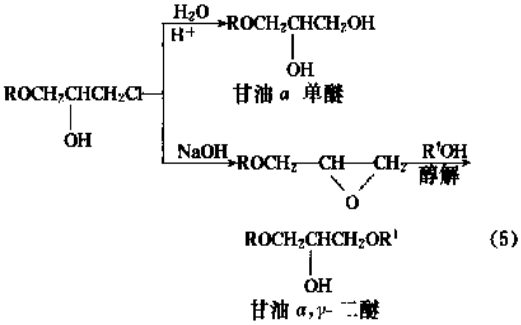
甘油

(2) 与含有羟基的有机化合物反应，如与醇、酚类反应生成开环醚化合物。

在酸性物质（如$SnCl_4$）存在下，与醇反应主要生成甘油-α-氯醇-γ-醚，并可进一步转化为缩水甘油醚或甘油α-单醚[5]。其反应如（4）、（5）式。



(4)

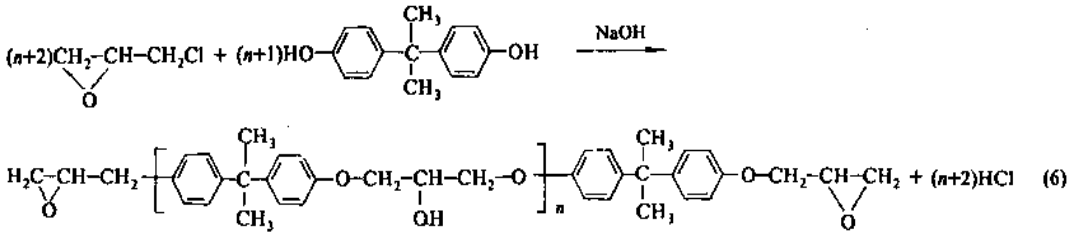


(5)

甘油α,γ-二醚

环氧氯丙烷与苯酚在较缓和的条件下，发生与醇反应相类似的反应，可生成α-氯醇-γ-醚缩水甘油醚和甘油α,γ-二醚等。

(3) 与双酚A、四溴双酚A、双酚F、间苯二酚、氨基酚，1,4-丁二醇等反应，可生成各类环氧树脂，这是环氧氯丙烷的最主要用途，其中以双酚A型环氧树脂最为重要[5]。它是环氧氯丙烷与双酚A [80-05-7] 在苛性钠存在下缩聚而制得的（见环氧树脂），其反应如（6）式。



所得双酚A型环氧树脂，学名为双酚A二缩水甘油醚（bisphenol diglycidyl ether）。

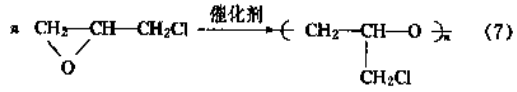
双酚F型环氧树脂的制备工艺类似于双酚A型环氧树脂，其结构式为（1）。

所得环氧树脂学名为双酚F二缩水甘油醚。

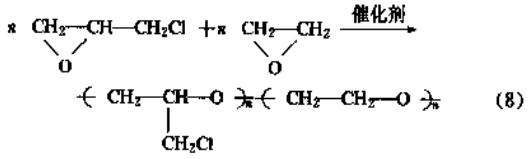
环氧氯丙烷还可与其它化合物反应生成多种环氧树脂。如溴化双酚A型环氧树脂、酚醛环氧树脂、苯氧基环氧树脂、二溴甲酚环氧树脂等。

（4）聚合反应。在催化剂存在下，可自聚合成高分子化合物，还可与环氧乙烷［75-25-8］、环氧丙烷［75-56-9］共聚生成氯醇橡胶，又称环氧氯丙烷弹性体（见橡胶）。

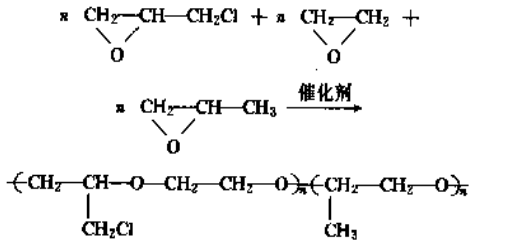
a. 环氧氯丙烷自聚生成均聚胶。催化剂为三异丁基铝，其反应如（7）式。



b. 二元共聚胶。环氧氯丙烷与环氧乙烷或环氧丙烷共聚制得，其反应如（8）式。

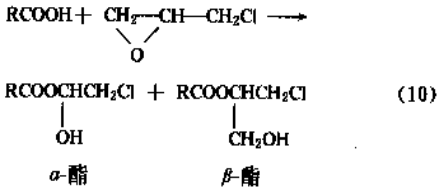


c. 三元共聚胶。环氧氯丙烷与环氧乙烷和环氧丙烷三元共聚制得，其反应如（9）式。

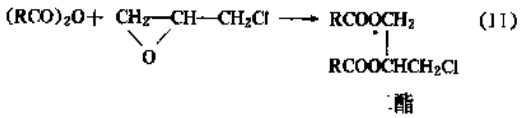


（9）

（5）与羧酸反应可制得α-酯和β-单酯的混合物，与酸酐反应可生成二酯，其反应如（10）、（11）式。



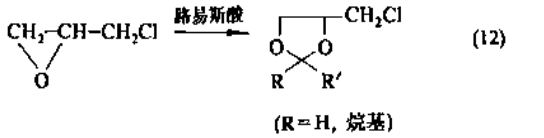
（10）



（11）

（6）与羧酸的钠盐直接反应，生成高收率的缩水甘油酯。

（7）与醛或酮的反应。在用各种路易斯酸作催化剂时，环氧氯丙烷与醛或酮反应生成1,3-二噁茂烷（二氧戊环）类化合物，如（12）式。

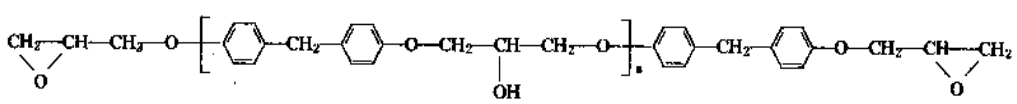


（12）

（R=H，烷基）

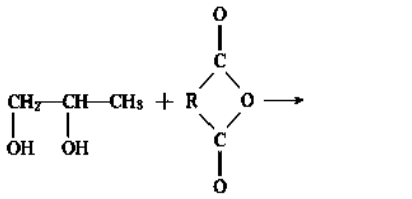
（8）与聚酰胺聚胺类反应制取纸张湿强剂[7]。聚酰胺-聚胺-环氧氯丙烷树脂（PPE）是一种非甲醛系湿强剂。其制法是：将二乙烯三胺和己二酸进行脱水缩聚反应，生成聚己二酰二乙烯三胺，然后加入固化交联剂环氧氯丙烷，使其连接到仲胺上。反应完毕加入盐酸，将pH值调至酸性，而成阳离子性的PPE。

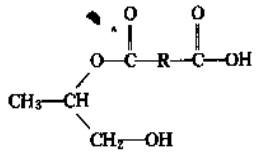
（9）环氧氯丙烷在丙二醇为引发剂存在下，与邻苯



（1）

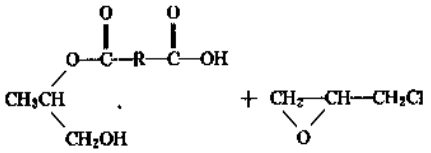
二甲酸酐、顺丁烯二酸酐反应直接合成自熄性不饱和聚酯，其反应如（13）～（15）式。

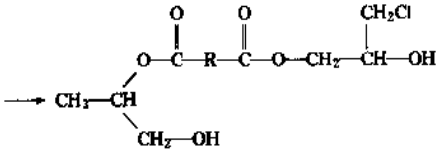




(13)

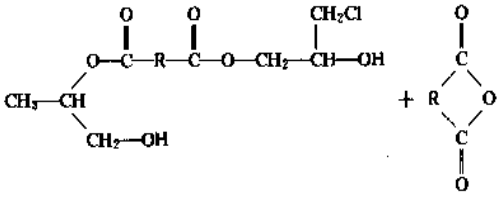
(2)

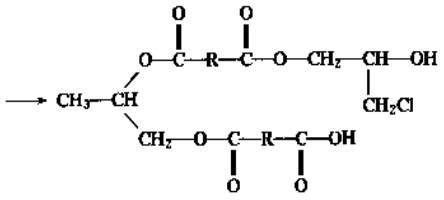




(14)

(3)

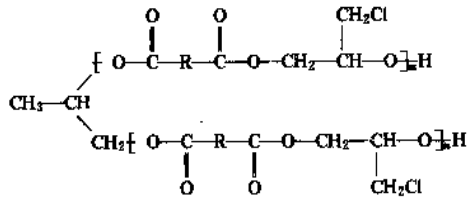




(15)

(4)

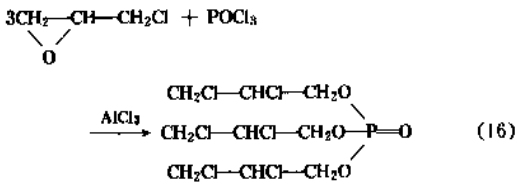
（3）继续和酸酐及环氧氯丙烷反应，直至形成长链的不饱和聚酯树脂（5）。



(5)

上式中R代表二元酸酐以外的饱和或不饱和余基，m、n为聚合度。

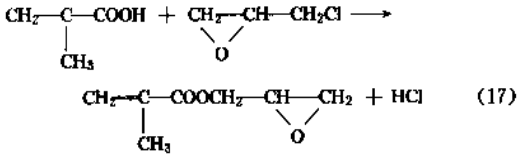
（10）与三氯氧磷反应，生成阻燃剂磷酸三（2,3-二氯丙基）酯[8]。反应如（16）式。



(16)

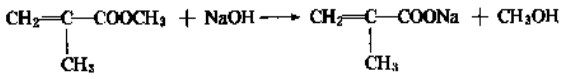
（11）与甲基丙烯酸或甲基丙烯酸的钠盐反应制取甲基丙烯酸缩水甘油酯（GMA）[106-91-2]。

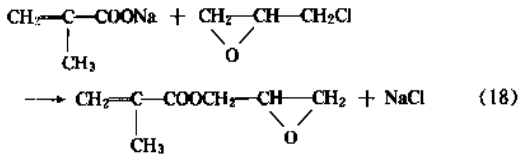
a. 甲基丙烯酸与环氧氯丙烷进行直接酯化，反应如（17）式。



(17)

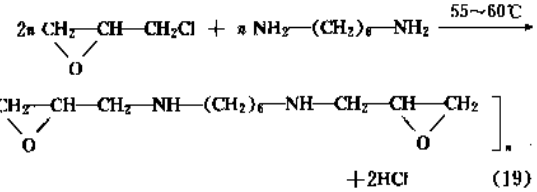
b. 环氧氯丙烷与甲基丙烯酸的钠盐生成GMA，反应如（18）式。





(18)

（12）环氧氯丙烷与己二胺缩合生成交联剂EH。反应如（19）式。



(19)

交联剂EH

4. 生产方法

环氧氯丙烷有多种生产方法，其中氯丙烯法迄今仍是世界环氧氯丙烷生产的主要方法，其次是醋酸烯丙酯法。

4.1.　氯丙烯法（丙烯高温氯化法）

4.1.1.　工艺过程

氯丙烯法是美国壳牌公司于1948年开发的。它是合成环氧氯丙烷的经典方法，至今已有40多年的历史，生产中积累了丰富的经验，工艺技术成熟，目前已达到生产装置的大型化、生产工艺连续化和操作自动化。其缺点是原料氯气引起的设备腐蚀较严重，对丙烯纯度和反应器的材质要求较高，能耗大，耗氯量高，副产物多，过程产生含有氯化钙和有机氯化物的大量污水（约50～60m³/t环氧氯丙烷）需要净化处理。

其工艺过程包括：丙烯高温氯化、氯丙烯次氯酸化、二氯丙醇皂化和产品精制等部分。主要反应如（20～22）式。

$$CH_3-CH=CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{470℃} CH_2(Cl)-CH=CH_2 + HCl \quad (20)$$

$$CH_2(Cl)-CH=CH_2 + Cl_2 + H_2O \longrightarrow$$

$$CH_2(Cl)-CH(Cl)-CH_2(OH) \quad (70\%) \qquad + \quad CH_2(Cl)-CH(OH)-CH_2(Cl) \quad (30\%) \qquad + HCl \quad (21)$$

$$CH_2(Cl)-CH(Cl)-CH_2(OH) + \frac{1}{2}Ca(OH)_2 \longrightarrow$$

$$CH_2(Cl)-CH(O)CH_2 + \frac{1}{2}CaCl_2 + H_2O \quad (22)$$

氯丙烯法生产环氧氯丙烷的典型工艺流程，如图1所示。

在氯气与丙烯合成氯丙烯的过程中，有许多制约因素（如温度、压力、反应时间及原料配比等）影响氯丙烯的收率。据日本鹿岛化学公司的经验及分析结果，其最佳条件如下：

丙烯与氯气的摩尔比　4∶1

反应温度　470℃

丙烯预热温度　280℃

反应压力　98kPa（1kgf/cm²）表压以下

反应时间　2～4 s

在次氯酸化反应中，必须避免氯气与氯丙烯在气相状态下的反应，因为它们之间反应生成二氯丙醇的过程只能在液相中进行。而生成三氯丙烷，在气相和液相中都能进行，因此，要提高二氯丙醇的收率，必须控制好液相反应的条件，尽量减少气相反应，以抑制三氯丙烷的生成条件。此外，必须控制反应温度、二氯丙醇的浓度及配料比等，一般选择氯丙烯与氯气的摩尔比为1.003∶1。

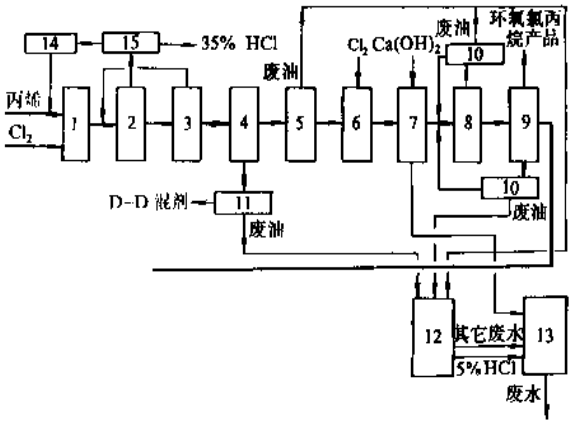


图1　丙烯高温氯化法制环氧氯丙烷工艺流程图

1—高温氯化反应器；2—预分馏塔；3—丙烯汽提塔；4—D·D混剂分离塔；5—氯化物分离塔；6—次氯酸化反应器；7—皂化塔；8—预分馏塔；9—精馏塔；10—环氧氯丙烷回收；11—D-D混剂精制；12—废油燃烧；13—废水预处理；14—丙烯回收；15—HCl回收

皂化的关键是尽量防止环氧氯丙烷的进一步水解或缩合，宜缩短皂化反应的接触时间，并尽快使环氧氯丙烷从反应区中离去，从而减少水解副反应。控制环化碱的浓度，采用蒸汽汽提蒸馏，可提高环氧氯丙烷的收率。环化碱倍率[即氢氧化钙当量数/（二氯丙醇当量数+盐酸当量数）]控制在1.10～1.15，可得到较高的收率。提高环化温度，可使二氯丙醇转化比较完全，皂化塔反应温度一般在98～100℃。

精馏工序采用减压精馏，达到不使环氧氯丙烷分解、聚合的情况下分馏出高沸物，连续稳定地得到高纯产品。

4.1.2.　生产技术进展

日本鹿岛化学公司对丙烯高温氯化法生产技术不断进行改进，生产技术水平不断提高，主要表现在以下几个方面。

（1）丙烯高温氯化反应器的改进　将高温氯化反应器的进料配比由原来的定值调节改为比值调节系统，强化了反应器的操作控制。

（2）环化反应原料的改变　二氯丙醇水溶液中含盐酸1.2%（重量），在环化之前先用$CaCO_3$乳液中和，用固体$CaCO_3$粉比$CaCO_3$乳液[$Ca(OH)_2$]价格便宜，因此可降低生产成本。另外，环化反应由采用$Ca(OH)_2$改为CaO，可回收热量，达到节能的目的。

（3）环化塔的改变　由常压塔改为减压塔。改变后，塔顶表压为44.13kPa（0.45kgf/cm²），塔顶温度为90℃，可比常压塔节省蒸汽消耗50%。

（4）D-D混剂精制技术　D-D混剂为含1,3-二氯丙烯[542-75-6]与1,2-二氯丙烷[78-87-5]的混合物。以

前，人们用55%的D-D混剂（即含1,3-二氯丙烯55%，1,2-二氯丙烷25～30%）杀灭地下害虫，因其中的1,2-二氯丙烷污染地下水而禁止使用，各厂家便相继开发了高1,3-二氯丙烯含量(≥92%)的D-D混剂生产技术。鹿岛化学公司开发了96%D-D混剂精制技术。通过一个特殊精馏塔，得到1,3-二氯丙烯含量达96%（重量）以上、1,2-二氯丙烷含量0.3%（重量）以下的新型D-D混剂，直接作为杀灭地下害虫的农药。

4.2. 醋酸烯丙酯法（烯丙醇法）[2,9,10]

4.2.1. 工艺过程

前苏联科学院与日本昭和电工公司均开发了利用醋酸烯丙酯为原料生产环氧氯丙烷的工艺技术。前苏联是采用先氯化后水解工艺；日本昭和电工公司则是先水解后氯化工艺。日本昭和电工公司于1985年已建起年产12kt的工业生产装置。并将此技术卖给了台湾最大的环氧树脂厂——长春石化公司。

该工艺的主要反应过程分4步进行。

a. 醋酸烯丙酯的生成

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + CH_3COOH + 1/2O_2 \xrightarrow[\text{钯催化剂}]{\text{气相}} CH_2{=}CH{-}CH_2OCOCH_3 + H_2O$$

b. 醋酸烯丙酯的水解（制烯丙醇）

$$CH_2{=}CH{-}CH_2OCOCH_3 + H_2O \overset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_2{=}CH{-}CH_2OH + CH_3COOH$$

c. 烯丙醇与氯加成合成二氯丙醇

$$CH_2{=}CH{-}CH_2OH + Cl_2 \xrightarrow{HCl/H_2O} \underset{Cl}{CH_2}\underset{Cl}{-CH}\underset{OH}{-CH_2}$$

d. 二氯丙醇皂化生成环氧氯丙烷

$$\underset{Cl}{CH_2}\underset{Cl}{-CH}\underset{OH}{-CH_2} + \frac{1}{2}Ca(OH)_2 \longrightarrow \underset{O}{CH_2{-}CH}{-}CH_2Cl + \frac{1}{2}CaCl_2 + H_2O$$

日本昭和电工公司制环氧氯丙烷的醋酸烯丙酯法新工艺流程，如图2所示。

在醋酸烯丙酯的制造过程中，按乙烯与醋酸的反应原理，丙烯氧乙酰化反应理应发生在双键位置上，醋酸烯丙酯只能是反应副产物。为控制在烯丙基上发生氧乙酰化反应，除使用钯催化剂之外，助催化剂的选择也相当重要。日本昭和电工公司使用钯为催化剂，醋酸钾或醋酸钾-醋酸铜作助催化剂，二氧化硅为载体，用乙二胺等有机碱作促进剂。反应温度160～180℃，压力490～980kPa（5～10kgf/cm²），醋酸烯丙酯选择性94%左右。

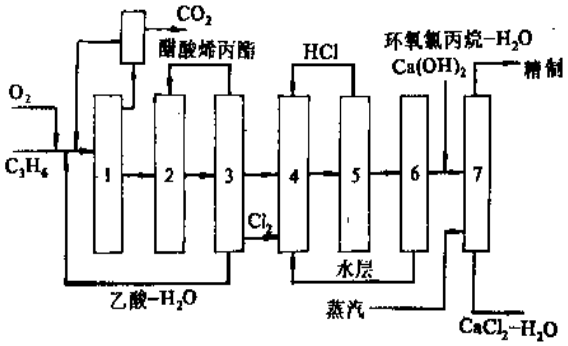


图2 日本昭和电工公司环氧氯丙烷生产工艺流程
1—氧乙酰化反应器；2—水解反应器；3—丙烯醇分离塔；4—氯化反应器；5—脱氯化氢塔；6—双层分离器；7—皂化塔

醋酸烯丙酯在管式反应器内水解，以强酸性阳离子交换树脂为催化剂，醋酸烯丙酯进行液相水解反应，反应温度60～80℃，压力98～980kPa（1～10kgf/cm²）。在如此缓和条件下几乎能获得定量反应，而制得烯丙醇。

在烯丙醇与氯加成的反应中，防止烯丙醇脱水反应及回收溶剂，都关系到能耗和产品成本费用。在昭和电工法中，反应温度0～10℃，压力294kPa（3kgf/cm²）以下，烯丙醇反应率接近100%，二氯丙醇收率比传统的氯丙烯法高15～20%。

二氯丙醇可在10～50%浓度的石灰水溶液中进行皂化反应，制得环氧氯丙烷。碱用量为2,3-二氯-1-丙醇的1～1.5当量范围，蒸汽用量为1～2.5倍，反应温度60～100℃，环氧氯丙烷选择性95～98%。在该工艺的皂化过程中，蒸汽汽提效率高，用量低，废液排放量少。

该工艺的特点如下[2,10]：

(1) 开发了采用由钯及助催化剂组成的催化剂，在烯丙基位选择性地氧化的乙酰氧基化技术，将氧引入环氧化合物中。

(2) 主要原料氯和石灰用量是氯丙烯法的一半。

(3) 没有氯醇化工艺，故产品质量提高。

(4) 运转稳定，因无高温氯化制氯丙烯工艺，而使反应条件缓和，生产故障大幅度减少。

(5) 没有高温氯化工艺，所以避免了存在许多问题的副产物氯化烃类的生成。

(6) 醋酸烯丙酯的水解反应是可逆平衡反应，因反应液中化合物之间存在着复杂的共沸关系，故分离烯丙醇需要消耗相当大的能量。为此，开发了利用醋酸烯丙酯的油性进行抽提分离的新方法[11]。利用醋酸烯丙酯代替氯丙烯是制造环氧氯丙烷较合适的原料路线。

在昭和电工法中，助催化剂的选择非常重要，该工艺选用的典型助催化剂及有机碱组成的催化剂效果见表3[12]。

表3　选用典型助催化剂及有机碱组成的催化剂效果

例型	催化剂组成	加入氮化合物	反应浴温度℃	反应压力 kPa (kgf/cm²)	原料气流量 L/h	醋酸烯丙酯生成速度 g/(L·h)	选择性%①
1	Pd-K/SiO_2	吡啶、乙二酸	145	490 (5)	97.6②	423	94.1
2	Pd-K/SiO_2	乙二酸	145	490 (5)	97.6	335	94.6
3	Pd-K/SiO_2	乙二胺	145	490 (5)	97.6	345	94.0
4	Pd-K-Cu/SiO_2	乙二胺、丙二酸	195～175	490 (5)	36.0③	302	92.0
5	Pd-K-Cu/SiO_2	乙二胺、丙二酸	176	441 (4.5)	1.2 (m³)	410	95.7

① 每升催化剂。

② SV（空间速度）＝4800h^{-1}。

③ SV＝2400h^{-1}。

4.2.2. 醋酸烯丙酯法与氯丙烯法的技术经济比较[13]

以醋酸烯丙酯为原料合成环氧氯丙烷新工艺与氯丙烯法技术经济比较列于表4。

表4　醋酸烯丙酯法与氯丙烯法制造环氧氯丙烷的技术经济比较

项　目	氯丙烯法	醋酸烯丙酯法	
		昭和电工法	前苏联（中试）
原料消耗，t/t产品			
丙　烯(100%)	0.55～0.65	0.48～0.50	0.50
氯　气(100%)	1.8～2.0	1.0	1.0
氢氧化钙(100%)	0.60	0.30	
醋　酸(100%)		5.0(kg)	
产品质量与成本费用			
环氧氯丙烷收率，%	70～72	接近90	85～90
纯　度，%	98	99	
能　耗	较高	有所降低	
产品成本，元/t	2500	2200	比改良的Solvay法低7～9%
三废治理占总投资，%	15～20	<10	
设备维修占总投资，%	5.0	1～2	
装置设备总投资，元/15kt	1～1.1亿	约8000万	氯丙烯法的62～68%
开工率，%/a	65	85	

从表4可以看出，醋酸烯丙酯法产品收率高，原材料消耗及能耗低，成本费用低，这是一种可取的环氧氯丙烷生产新方法。其缺点是：该工艺反应步骤多，第一步和第二步反应中都有醋酸存在，需用不锈钢设备。但从经济性看，该工艺优于传统的氯丙烯法。

需要说明的是，随着工业技术的不断改进，表3中氯丙烯法的某些经济指标有所改善。例如，在皂化过程中，设置预混合器以及采用蒸汽汽提蒸馏，选用适宜的蒸汽倍率，控制塔顶温度等，采取这些措施都可提高环氧氯丙烷的收率可达84%左右，纯度可达95%以上。

4.3. 其它生产方法

丙烯高温氯化法工艺技术成熟，已有40多年的历史。但该工艺除对丙烯纯度和反应器材质要求较高外，还存在耗氯量大、能耗高、副产物多等缺点。因此，探求其它生产方法已成为重要的研究课题。除醋酸烯丙酯法已工业化之外，尚有以下生产方法。

4.3.1. 丙烯氧氯化法

联邦德国Hoechst公司于1970年进行了20kg/d氯丙烯的丙烯氧氯化中间试验，取得良好的效果[14]。丙烯、氯化氢和氧的摩尔比为2.5～1∶1∶1～0.2，于温度240℃、表压在101.33kPa(1atm)左右进行氧氯化反应生成氯丙烯，采用含碲催化剂。本法优点是：可用90%的粗丙烯和廉价的HCl，氯丙烯收率高(90%左右)，反应温度较低(200～260℃)，能量利用合理，副产物少。但丙烯和HCl单程转化率仅为10～20%，目前尚未工业化。

4.3.2. 氯丙烯直接环氧化法

以过羧酸和过氧化氢等为环氧化剂，由氯丙烯直接环氧化制环氧氯丙烷的研究，以Interox法和PCUK法较有成效。

Interox法是以过羧酸为环氧化剂的两步法。在硫酸存在下，乙酸(或丙酸)先与过氧化氢生成过乙酸(或过丙酸)，然后在100～110℃使氯丙烯环氧化。该公司于1979年开始在英国Widness进行小型中试，至今未见工业化[15]。

法国PCUK法是以过氧化氢、氯丙烯和丙酸为原料的一步法。反应在常压和70～80℃下进行。80年代初曾进行中试[16]，未见工业化。1980年，英国Interox化学公司开发了利用过氧化氢使氯丙烯直接环氧化的半工业性生产工艺，但目前还没打算将该工艺付诸工业化生产。

日本三井东压化学公司于1986年申请一项专利[17,18]，是用枯烯氢过氧化物(又称异丙苯过氧化氢)作为氯丙烯的环氧化剂制取环氧氯丙烷的方法。氯丙烯在Ti化合物-SiO_2载体催化剂存在下，与枯烯氢过氧化物反应。所用的Ti-SiO_2催化剂，一般是用卤化钛、烷氧基钛或

钛的羰基化合物与适当粒径的 SiO_2 接触，接着在氧存在下加热氧化而制得。同时，要添加碱土金属的碱性化合物，如氧化钙、氧化镁等。反应温度通常为 20～250℃（最好为 50～150℃），反应压力没有特别的限制，反应条件只要使反应体系保持液态即可。反应时，氯丙烯要比枯烯氢过氧化物过量，通常应为后者的 3 倍（以 mol 计），最好是 10 倍以上。过量使用氯丙烯，可提高收率。据称，该工艺如工业化，会带来很好的经济效益，具有重要的工业意义。

另据报道，台塑公司已选择了以丙烯和氯气为原料生产高纯度环氧氯丙烷的 Spolchemie 工艺[20]，该工艺是原捷克斯洛伐克 Spolchemie 公司和荷兰 Comprimo 工程公司联合开发的。

5. 经济概况[3,19～24]

1992 年世界环氧氯丙烷年生产能力为 880kt。美、日、西欧是世界上生产环氧氯丙烷的三个主要国家和地区。其中，美国生产能力最大，在世界环氧氯丙烷的生产中一直处于领先地位。各国和地区年生产能力为：美国 270kt，日本 135kt，西欧约为 265kt，中国 67kt（包括台湾省），前苏联 54kt，波兰、罗马尼亚、巴西、韩国及印度等国能力共约 100kt。世界环氧氯丙烷生产厂家及生产能力见表 5。

表 5　世界环氧氯丙烷生产厂家及生产能力，kt/a

国　别	公司名称	生产能力	投产年份
美国	DOW	191	1959
	Shell	79	1948
法国	Solvay & Cie	50	1960
联邦德国	Solvay Werke	50	1970
	Dow	85	1977
荷兰	Shell Nederland Chemie BV	80	
前苏联①	State-Owned Complex	54	1972～1979
罗马尼亚	State-Owned Complex	5	
波兰②	Zachem	21	1983
原捷克斯洛伐克	CSFR	8	1975
巴西	厂址：Maceio	12	1988 年工程设计
中国	齐鲁石化公司	32	1988
	巴陵石化公司	5	1972
	永新-沈阳化工厂	3.5	1969
	无锡石化总厂	2.2	1968
	台塑公司	24	1991
日本	旭硝子	15	1986
日本	大阪曹达	30	
	鹿岛化学	32	1970
	德山曹达③	12	1990
	昭和电工	24	
	住友化学	12	1984
	其　它	10	
印度	Tamil Nadu Petroproducts Ltd.	10	预计 1995 年建成
韩国	Han yang	20	1991
其它		20	
合计		886.7	

① 前苏联 State-Owhed Complex 公司有两个生产厂，Zima (Sanyansk) 厂能力为 30kt/a，1979 年投产。Sterlitamak 厂能力为 24kt/a，1972～1973 年投产。

② 波兰 Zachem 公司生产能力，据文献[19]报道为 24kt/a，据该公司文献[21]报道则为 21kt/a。

③ 日本 MTT 公司是一联合体，其投资为：德山曹达占 70%，东都化成占 20%，松下电工占 10%，其环氧氯丙烷工厂在德山曹达，于 1990 年 3 月投产。

预计 1994 年之前，世界环氧氯丙烷生产能力还将增加 130kt。目前，世界生产能力的利用率（开工率）为 60～70%。

世界环氧氯丙烷的产量增长缓慢，有时起伏不定。目前，世界环氧氯丙烷产量约为 580kt。世界主要国家和地区环氧氯丙烷的历年产量如表 6 所示。

表 6　世界环氧氯丙烷历年产量，kt

国家或地区	1983	1984	1985	1986
世界总计①	585		496	519.8
美　国	160.5	198.6	196.3	200.0
西　欧	161		170.0	173.4
日　本	47.5	53.8	54.9	73.3
国家或地区	**1987**	**1988**	**1989**	**1990**
世界总计①	549	489.2②	483.7②	
美　国	204.2	219.1	224.5	
西　欧	176.2	177.0	165.0	
日　本	85.3	93.1	94.2	108.4

① 世界总产量除美、日、西欧外，还包括其它地区产量。

② 世界总产量只包括美、日、西欧产量。

环氧氯丙烷主要用于环氧树脂，其次为合成甘油和弹性体等。表 7 列出了 1989 年美、日、西欧环氧氯丙烷主

要消费构成。

表7　美、日和西欧环氧氯丙烷消费构成

终端产品	美国		西欧		日本		合计
	消费量 kt	构成 %	消费量 kt	构成 %	消费量 kt	构成 %	
环氧树脂	131	64.2	115	68.5	56	71.8	302
甘油	43	21.1	30	17.8	9	11.5	82
其它①	30	14.7	23	13.7	13	16.7	66
合计	204	100	168	100	78	100	450

① 其它应用包括环氧氯丙烷弹性体、聚酰胺-环氧氯丙烷纸张湿强剂、缩水甘油醚、表面活性剂、甲基丙烯酸缩水甘油酯、离子交换树脂、水处理化学品、阻燃剂等。

由于环氧树脂消费的增长，上述3个地区环氧树脂消耗环氧氯丙烷的比例近年有所增长。由于天然甘油的竞争，合成甘油消耗环氧氯丙烷的比例近年已在下降，今后5年仍将继续下降。美、日和西欧对环氧氯丙烷需求的年平均增长速度为3.2%。

近年美国环氧氯丙烷产量、消耗量、进出口及价格等如表8所示。

表8　美国环氧氯丙烷产需及贸易[19]

年份	产量,kt	进口,kt	出口,kt	消费量,kt	价格,美元/t
1985	196.3	13.4	32.1	177.4	1892(86)
1986	200.0	8.8	17.5		1958(89)
1987	204.2	10.9	18.6	183.7	1892(86)
1988	219.1	5.6	29.3	195.5	1892(86)
1989	224.5	8.3	27.3	204	1958(89)
1990				205	2156(98)

注：1. 价格栏括号内数据单位为美分/lb。
2. 价格为罐装交货价。

世界环氧氯丙烷的价格因地区不同而异。美国自1989年以来环氧氯丙烷价格一直保持在较高的水平。而日本自1987年至1990年，环氧氯丙烷价格一直下降，历年价格如下(美元/kg)：

1987年	1988年	1989年	1990年
2.04	1.99	1.60	1.36

联邦德国环氧氯丙烷价格为：1988年2.33美元/kg，1989年为2.21美元/kg，1990年为2.48美元/kg。

中国大陆现有4个环氧氯丙烷生产厂家，齐鲁石化公司氯碱厂的环氧氯丙烷-甘油装置于1988年投产，采用日本鹿岛化学公司的技术(丙烯高温氯化法)，是中国环氧氯丙烷最大的生产厂家。1988年以来，中国大陆环氧氯丙烷产量如表9所示。

表9　中国大陆环氧氯丙烷近年产量，t

生产厂家	1988	1989	1990	1991	1992
齐鲁石化公司	5372	12967	10007	6984	9100
巴陵石化公司	3909	2710	3342	3538	4440
永新-沈阳化工厂	2475	1894	840	663	879
无锡石化总厂	495	243	283	93	
合计	12251	17814	14472	11278	14419

中国环氧氯丙烷主要应用于各类环氧树脂的生产，其消耗量约为环氧氯丙烷总消耗量的90%左右。其它应用为合成甘油、环氧氯丙烷弹性体、离子交换树脂、溶剂、稳定剂、表面活性剂、阻燃剂及具有各种功能的合成树脂等，其中各类产品消耗环氧氯丙烷的比例都很低，约1～3%。

中国环氧氯丙烷市场近年将持续紧张。1992年需求量为20kt，产量仅为14.4kt，进口3.8kt左右。1993年预计需求25～26kt，产量预计为15～17kt，缺口约10kt。供应紧张的重要原因是各厂家生产能力发挥不足，主要因素是原料丙烯、氯气及氯丙烯缺乏；而各方面的需求，尤其是精细化学品方面的消耗正在继续增长。

中国环氧氯丙烷的价格近年持续上升，近年价格如下，元/t

1990年	1991年	1992年	1993年上半年
7300～7500	7500～8500	8500～9500	9500～13000

可以预计，随着国内环氧氯丙烷产量的提高，其价格不会增长太快。

6. 产品规格及分析测试方法

参照前苏联国家标准ГОСТ 12844—74《工业环氧氯丙烷(表氯醇)》，中国岳阳石油化工总厂(现称巴陵石化公司)环氧树脂厂起草了工业环氧氯丙烷国家标准GB 13097—91。标准规定了工业环氧氯丙烷的技术要求，试验方法，检验规则，标志，包装，运输，贮存和安全要求等。该标准适用于由丙烯经高温氯化、环化、精馏而制得的工业环氧氯丙烷，不适用于以甘油为原料制得的产品。

6.1. 产品规格[25]

中国、美国、日本和波兰的环氧氯丙烷产品规格如表10所示。

表10 环氧氯丙烷产品规格

项　目	中国(GB 13097—91)			美　国	日　本	波　兰
	优级品	一级品	合格品	Shell公司	JISK8108—1980	Zachem公司
外　观	透明、无机械杂质的液体					无色清澈液体
色度(铂-钴号)　≤	15	25	40	15AP		5APHA
密度(20℃),g/cm³	1.180～1.183	1.180～1.184	1.179～1.186	1.181～1.184	1.180～1.188	1.179～1.182
纯度,%(重量)　≥	99.5	98.0	96.5	99.0		一级99.9
水分,%(重量)　≤	0.1	0.3	0.5	0.1		
不挥发物,%(重量)　≤					0.01	0.02
沸　程,℃　≤				113～118	115～118 (占95%以上)	

注:波兰Zachem公司产品规格参见文献[26]。

6.2. 分析测试方法[25,27]

环氧氯丙烷的定性分析和定量分析方法如下。

(1) 定性分析　环氧氯丙烷与硫酸烟碱溶液[含烟碱约40%(重量)]煮沸呈暗红色。

(2) 定量分析　环氧氯丙烷的纯度可用化学分析法或气相色谱法来测定。

a. 化学分析法　可用盐酸-氯化钙法或过碘酸法测定环氧基含量或Volhard滴定法测定氯离子含量而计算得出。

b. 气相色谱法　美国Shell公司和前苏联、日本等的测定方法可参阅文献[28～31]。中国的测定方法按GB 13097—91进行。主要项目如下:

固定液　聚乙二醇丁二酸酯加275硅油

载　体　酸洗201红色载体,60～80目(0.25mm～0.18mm)

柱填料　275硅油:聚乙二醇丁二酸酯:载体=3:10:100

溶　剂　三氯甲烷(分析纯)

色谱柱　长3m,内径3～4mm不锈钢柱或玻璃柱

色谱操作主要条件:

柱室温度　140℃

检测室温度　180℃

汽化室温度　250℃

载气　氢气,经分子筛净化干燥

流速　75cm³/min

进样量　2μl

定量计算　环氧氯丙烷含量按下式计算:

$$m_{ECH}=(1-m_{H_2O})\times\frac{A_{ECH}\ (h_{ECH})\ \cdot f_{ECH}}{\sum A_i\ (h_i)\ \cdot f_i}$$

式中　m_{ECH}——试样中环氧氯丙烷质量百分含量;

m_{H_2O}——试样中水分质量百分含量;

A_{ECH}——环氧氯丙烷组分的峰面积,mm²;

h_{ECH}——环氧氯丙烷组分的峰高,mm;

f_{ECH}——环氧氯丙烷组分的相对校正因子;

A_i——试样某组分的峰面积,mm²;

h_i——试样某组分的峰高,mm;

f_i——试样某组分的相对校正因子。

测定结果:取两次平行测定的算术平均值。两次测定值之差不大于0.001g/cm³。

环氧氯丙烷密度及含水量的测定,均参见GB 13097—91。

7. 包装、贮存和运输

无机碱、矿物酸和金属卤化物(如氯化高铁或氯化锡)等能促进环氧氯丙烷自聚反应的发生,所以,环氧氯丙烷应用干燥、清洁及牢固的镀锌铁桶包装或用其它保证质量的容器包装,各种容器的装入量不应超过容器的90%。

环氧氯丙烷应贮存在干燥、通风、温度保持在40℃以下、防火、防爆,并符合贮存毒品和危险品要求的仓库内。

工业环氧氯丙烷可用火车、汽车装运。装运及运输时应防止猛烈撞击,防止日晒雨淋,并应符合运输等部门的要求。

8. 毒性、安全与环境保护[3,4,32,33]

环氧氯丙烷是一种有毒的,带有与氯仿相似气味的强刺激性化合物,具有麻醉性。美国劳工部职业安全卫生管理局(OSHA)规定,不允许有关人员曝露到空气中环氧氯丙烷浓度超过5ppm的场合,美国职业安全与卫生协会(NIOSH)则建议其浓度不得超过0.5ppm,美国政府工业卫生工作者联合会(ACGIH)更严格地提出其阈极限度(TLV)为0.1ppm。如与眼睛或皮肤接触,可引起严重的烧伤和永久性损害,曝露在很小量的环境中也可引起过敏反应。易经过人体皮肤进入体内并毒性在体内积累,中毒会出现疲困、胃肠功能紊乱、鼻炎及慢性

结膜炎等症状。急性或亚急性中毒，以神经系统病变为主，并引起肝、肺和肾的严重伤害。对于鼠的研究表明，环氧氯丙烷具有中等致癌活性。ACGIH 怀疑它对人体也有致癌作用[34]。第四届癌症年度报告[35]认为，适当预先采取措施，可防止癌症的发生。国际癌症研究机构(IARC)则断言，虽然人们的意见目前还不一致，但足够的动物实验已经证明，环氧氯丙烷是可致癌物。

因环氧氯丙烷浓度低于 25ppm 时，绝大多数人对其臭味不易察觉，所以应当以分析手段严格控制。在使用或处理环氧氯丙烷过程中，宜尽量改善通风措施并穿戴防护服，皮肤或眼睛一旦接触环氧氯丙烷液体，应迅速以肥皂水洗涤。工作中与其经常接触的人员应定期进行身体检查。

环氧氯丙烷易燃，在升高温度时能与空气形成爆炸混合物。燃烧时放出氯化氢、一氧化碳和光气等有毒气体，属 IC 类可燃液体。

环氧氯丙烷有激烈的自聚倾向，不得在明火中加热以防容器爆裂。用环氧氯丙烷作为试剂进行反应时，应随着反应的进行慢慢加入，或用惰性溶剂稀释，以防反应混合物中高浓度环氧氯丙烷的积累。

采用氯丙烯法生产环氧氯丙烷，三废治理尤其是废水处理是一极大的问题，污水处理的投资常高达总投资的 15～20%。

装置产生的大量废水中，会有若干有机氯化物和 $CaCO_3$、$Mg(OH)_2$、$Ca(OH)_2$、Al_2O_3、Fe_2O_3、SiO_2 等固体悬浮物，如直接排放，会造成环境的污染。但如直接进行活性污泥处理比较困难，必须经过预处理。其工艺流程见图 3[36]。

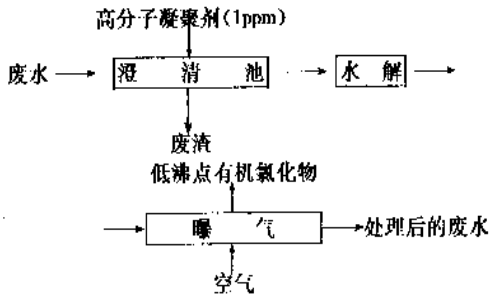


图 3　环氧氯丙烷生产废水处理流程

然后进行活性污泥处理和沉淀物的处理。再送污水处理厂进一步净化。

废水预处理后指标：

固体悬浮物	≤50ppm	BOD	≤1410ppm
COD	≤1650ppm	$CaCl_2$	≤2.91%（重量）

装置中排放的部分废气中含有少量有机氯化物，如二氯丙烷、氯丙烯等，用活性炭吸附处理后排往大气。废油的处理将在综合利用中介绍。

9. 用　途

9.1. 环氧树脂

环氧氯丙烷的主要用途是用来生产环氧树脂（见环氧树脂）。它是由双酚 A 或多元醇、多元酚、多元酸、多元胺与环氧氯丙烷经缩聚反应而成。其品种繁多，按类型大致可分为双酚 A 型、双酚 F 型、双酚 S 型环氧树脂和脂肪族、脂环族环氧树脂以及酚醛环氧、缩水甘油酯型、丙烯酸酯类环氧树脂等。其中产量最大、用途最广的是双酚 A 型环氧树脂，占环氧树脂总产量的 70～90%。

双酚 A 型环氧树脂具有优良的粘接性、电性能、化学稳定性、耐热性和低的吸水率、成型收缩率小以及良好的机械强度等特点，广泛地用作涂料、电绝缘材料、粘合剂和玻璃钢增强塑料等。其它品种的环氧树脂多具有独特的性能。如卤代双酚 A 型环氧树脂具有自熄、难燃性，脂环族环氧树脂是为了获得低粘度、耐热性又十分良好的材料而发展起来的新品种。近年来，环氧树脂粉末涂料发展也很迅速。

由于电子工业的发展，还氧树脂的需求在不断增长。1990 年世界环氧树脂总产量约为 500kt[37]。1994 年，美国以环氧氯丙烷为基础的环氧树脂产量将达 272kt。日本的环氧树脂在高技术领域日益获得广泛应用，已将各种等级的高纯环氧树脂成功地应用于大规模集成电路。近年来，中国环氧树脂的发展速度高于国际的增长率 3～5%的水平。

9.2. 合成甘油

环氧氯丙烷在碱性液中水解可制得合成甘油（见甘油）。近年来，美国用于生产合成甘油的环氧氯丙烷约占总消耗量的 30%，西欧约占 20%，日本占 10%左右。国外合成甘油只是作为天然甘油不能满足要求的补充部分，其经济性不能超过天然甘油。但出于纯度和性能方面的考虑，某些厂家宁愿使用合成甘油。中国合成甘油成本高，其原料环氧氯丙烷市场紧张。

甘油用途十分广泛。可用于医药及日用化工、食品、涂料、皮革、印染纺织、国防等 10 多个行业。

国外甘油用于药物和日用化学品的比例，美、日为 40%左右，西欧为 20～30%[38]。中国甘油的消费构成为：涂料占 36%（制醇酸树脂），牙膏占 33%，医药占 6%，烟草占 6%，化妆品占 5%，其它占 14%。

9.3. 氯醇橡胶

氯醇橡胶，又称环氧氯丙烷弹性体、氯醚橡胶，是以环氧化合物（环氧氯丙烷、环氧乙烷、环氧丙烷）为单体，在催化剂存在下开环聚合而成的一种聚醚型弹性

体。分均聚橡胶和共聚橡胶两大类（见橡胶 2. 合成橡胶）。

氯醇橡胶是以醚键为主链，以庞大的强极性基团为侧链，因此，具有许多优异的性能。

a. 具有优异的耐油性（如变压器油、机油、汽油、柴油等）和耐溶剂性。耐溶剂和耐氟里昂性能均优于氯丁橡胶和丁腈橡胶。

b. 耐高温和低温，老化性能良好，可耐130～150℃高温和－25～－45℃（甚至－50℃以下）低温老化，大大超过丁腈橡胶和氯丁橡胶，并能在－45℃下仍保持其耐油性。

c. 耐臭氧老化性能优于丁腈橡胶和氯丁橡胶。

d. 耐气透性和减震性能良好。透气性比所有橡胶都低，回弹性仅次于天然橡胶。

e. 良好的粘合性、难燃性及一定的耐酸碱腐蚀和耐水性。

氯醇橡胶多用于军工、航空、航天工业等尖端科学领域。在机械、电子、石油化工、纺织印染等行业均有应用。汽车工业上用量最大，其典型产品为燃料泵膜、各种软管、垫片、油封、膜片、绝缘子、蒸汽隔板和便携式燃料箱等。其它还用于工业管道、衬里、特殊保护膜、纺织品涂层及造纸辊等。

1964年，氯醇橡胶由美国 Hercules 公司开发并取得专利权。美国年生产能力为 8.2kt（包括用于生产丙烯氧化物弹性体），日本年生产能力为 2.5kt。1990 年美、日产量分别为 5.8kt 和 2.2kt，美国用于汽车工业的氯醇橡胶占总消耗量的 84%，而日本占 74%[39]。中国自 1967 年开始研制，武汉有机合成化工厂 1989 年生产能力扩建到 300t[40]。武汉合成材料研究所也有少量生产。

9.4. 纸张湿强度剂[7,41]

随着纸张应用领域的不断扩大，某些用纸，例如工业包装纸、食品包装纸、滤纸、照相纸、擦拭用纸、医用床垫纸等，都要求在湿润状态下保持一定强度。为此，常在纸浆中加入一些化学品，以增强其湿强度，这种化学品即为纸张湿强度剂。

聚酰胺-聚胺-环氧氯丙烷树脂（PPE）是一种非甲醛系纸张湿强度剂，由二羧酸、含仲胺的二元胺和环氧氯丙烷合成。可避免产生游离甲醛而造成强度降低和污染等缺点。

该树脂加入纸浆中，即使在含量很低的情况下也能产生较好的增强效果，经改性后，纸张湿强度可提高 8 倍以上，本品无毒，可用于制造食品包装纸等，其报纸或废纸回收也容易处理。

因脲醛树脂和三聚氰胺-甲醛树脂作为纸张湿强度剂具有强度降低和污染等缺点，所以有逐步被淘汰的趋势，而聚酰胺-环氧氯丙烷树脂增长速度较快。1989 年，美国生产这种树脂约 25kt，消耗环氧氯丙烷 9kt，近年来，美国该树脂年平均增长速度为 5%。

9.5. 其它用途

环氧氯丙烷除可生产上述产品外，还可制取下列衍生物。

（1）缩水甘油醚　环氧氯丙烷可与各种醇类和酚类反应生成不同用途的缩水甘油醚，如烯丙基缩水甘油醚 [106-92-3]、丁基缩水甘油醚 [2426-08-6]，甲酚基缩水甘油醚，缩水甘油癸基醚 [74985-26-5]，缩水甘油十二烷基醚等 [81177-71-1]，其中，某些化合物在环氧树脂的配方中用作反应性稀释剂，某些高分子量缩水甘油醚可用作含卤化合物的增塑剂。

（2）烷基甘油醚磺酸盐（AGES）　它是由环氧氯丙烷与去垢级的醇类进行反应，然后与亚硫酸盐反应而制得的，主要用作洗发剂、去污剂等，其成本比其它磺酸盐高。

（3）丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯（GMA）　由环氧氯丙烷与丙烯酸或甲基丙烯酸反应而制得。它们可用作牙科材料用树脂的单体，并可用于耐候性的汽车涂料和其它工业涂料。甲基丙烯酸缩水甘油酯 [106-91-2] 可用于涂料、粘合剂及塑料的改性，还可用于制作软接触镜片等。

（4）阻燃剂　环氧氯丙烷与三氯氧磷反应制得的磷酸三（2,3-二氯丙基）酯，含有氯、磷两种元素，是一种添加型阻燃剂，兼具阻燃增塑两种作用，对紫外光稳定性良好，可用于软质和硬质聚氨酯泡沫塑料、聚氯乙烯、环氧树脂、不饱和聚酯、酚醛树脂等塑料。环氧氯丙烷与邻苯二甲酸酐和顺丁烯二酸酐反应制成的自熄性不饱和聚酯，可用于需要防火和防腐蚀的玻璃钢制品。

此外，环氧氯丙烷还用于制造聚酰胺水处理剂。环氧氯丙烷-二甲胺既可均聚为低分子量的阳离子型絮凝剂，也可与丙烯酰胺共聚为高分子量的聚合物[43]。可生产柔软剂 ES——二硬脂酰胺乙基环氧丙基季铵氯化物，用于腈纶等纤维的印染加工中。与己二胺缩合生成的交联剂 EH 可用作涂料印花交联剂，还可用于硫化、酸性、活性及交联型等染料的染色-固色，提高染料的耐湿牢度。环氧氯丙烷可直接用作丙烯酸类聚合物吸水树脂的交联剂[44]。用环氧氯丙烷交联淀粉所得淀粉糊，热粘度非常稳定，具有很强的耐酸碱性能。抗机械搅拌性强，是良好的上浆材料，常作为电池的隔离剂和瓦楞纸箱涂胶料，外科手术橡胶手套的滑润剂等。环氧氯丙烷与叔胺反应，可生成赛璐珞、橡胶、脂肪酸等含羟基的高分子物质。与多亚乙基多胺（如四亚乙基五胺）反应可制取环氧系弱碱性阴离子交换树脂，主要用于脱盐水的制备、溶液脱酸、柠檬酸的提取、精制等，还用于抗生素的生产。环氧氯丙烷还可用于润滑油的添加剂[45]，在医药上

用作解痉药[46]、抗高血压药[47]、放射敏化剂[48]等，还可用作热塑性聚氨基甲酸乙酯的热稳定剂[49]。

10. 中间产品及副产品综合利用

在氯丙烯法生产环氧氯丙烷过程中，会发生一系列副反应。其主要副反应如下。

氯丙烯生产中的副反应：

$$CH_3-CH=CH_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl-CHCl-CH_2Cl$$

1,2-二氯丙烷

$$CH_3-CH=CH_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl-CH=CHCl$$

1,3-二氯丙烯

环氧氯丙烷生产中的副反应：

$$CH_2=CH-CH_2Cl + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl-CHCl-CH_2Cl$$

1,2,3-三氯丙烷

$$CH_2=CH-CH_2Cl + CH_2Cl-CHCl-CH_2OH + Cl_2 \longrightarrow$$

$$CH_2Cl-CH(O)-CH_2Cl + HCl$$

$$CH_2Cl-CH(O)-CH_2Cl$$

四氯丙醚

$$CH_2Cl-CH(O)-CH_2 + \frac{1}{2}Ca(OH)_2 + H_2O \longrightarrow$$

$$CH_2OH-CHOH-CH_2OH + \frac{1}{2}CaCl_2$$

甘油

由于许多副反应的发生，因此该装置的副产物多达几十种。其中最重要的副产物有D-D混剂（1,3-二氯丙烯和1,2-二氯丙烷的混合物）和1,2,3-三氯丙烷等。其中间产品氯丙烯也是一种重要的有机化工原料。合理地利用这些中间产品和副产品是十分重要的。

(1) 氯丙烯[50]　环氧氯丙烷生产中的中间产品氯丙烯也是一种重要的有机化工原料，它可制作农药杀虫霜、香料等（见烯丙基化合物）。六六六停产后，杀虫霜有较大发展，对氯丙烯的需求大增。氯丙烯腈化可制得3-丙烯腈，用于交联剂。与聚甲醛反应生成4-氯甲基-1,3-二噁烷，用作合成药物的原料。它可用来制取各种烯丙基酯类[51]、醚类[52,53]和胺类[54]。与KSH反应生成丙烯基硫醚，与甘油反应制取α-烯丙基甘油醚，用作生产聚氨酯橡胶的原料。在碱性介质中水解可制取烯丙醇[55]，烯丙醇可进一步生产甘油、邻苯二甲酸二烯丙酯、1,4-丁二醇、涂料、密封胶、医药、农药及阻燃剂、交联剂、纸加工助剂等多种助剂[10]。

(2) D-D混剂　D-D混剂是环氧氯丙烷装置中氯丙烯生产中的副产物。其中含1,3-二氯丙烯50～60%，1,2-二氯丙烷30%左右。见表11。一般生产1t环氧氯丙烷约产生0.14t D-D混剂。

表11　D-D混剂的组成

组分名称	沸　点,℃	比　例,%
1,5-己二烯	59.46	0.06
1,1-二氯丙烯	77.5	0.26
苯	80.1	0.16
3,3-二氯丙烯	84.0	3.12
2,3-二氯丙烯	93.8	4.06
1,2-二氯丙烷	96.8	31.02
顺1,3-二氯丙烯	107.0	32.08
反1,3-二氯丙烯	120.0	25.51
高沸物		3.73
合　计		100

D-D混剂的主要利用途径如下（见图4）。

a. D-D混剂作为土壤杀虫剂和薰蒸剂[56]　D-D混剂含有55%左右的1,3-二氯丙烯和30%左右的1,2-二氯丙烷。用其直接作为土壤杀虫剂和薰蒸剂，其中的1,2-二氯丙烷会残留在土壤中，污染地下水。所以，自1983年美国环保局就禁止使用55%的D-D混剂（含有效成分1,3-二氯丙烯55%）。美国道化学公司、壳牌公司以及日本都相继制成了含有效成分92～96%的D-D混剂，直接作为土壤熏蒸剂和杀虫剂，可用于马铃薯、西红柿等各种蔬菜水果以及甜菜、烟草、菠萝、葡萄和各种装饰类植物。美国道化学公司的产品牌号为Telon Ⅱ。

b. 将D-D混剂分离，分别加以利用　采用分馏技术，将其中的1,3-二氯丙烯和1,2-二氯丙烷分离，可制取80%以上纯度的1,3-二氯丙烯和纯度90%以上的1,2-二氯丙烷，分离效率可达85～88%。下脚料配制的沥青漆可用于制作防腐漆，用于下水道、汽车底基涂层等。1,3-二氯丙烯和1,2-二氯丙烷的用途详见图4。

c. D-D混剂氯化分离　中国武汉大学开发了D-D混剂氯化分离技术。其工艺路线是先进行氯化，将1,3-二氯丙烷氯化加成生成四氯丙烷，然后按沸点不同，再进行蒸馏分离，主要馏分为四氯丙烷和1,2-二氯丙烷。另外，高温氯化D-D混剂，可生成四氯化碳和四氯乙烯，热解氯化1,2-二氯丙烷并脱氯化氢可制得1,3-二氯丙烯。

另外，D-D混剂还可用作木材防腐剂[57]。

(3) 其它　在氯丙烯法生产环氧氯丙烷过程中，氯

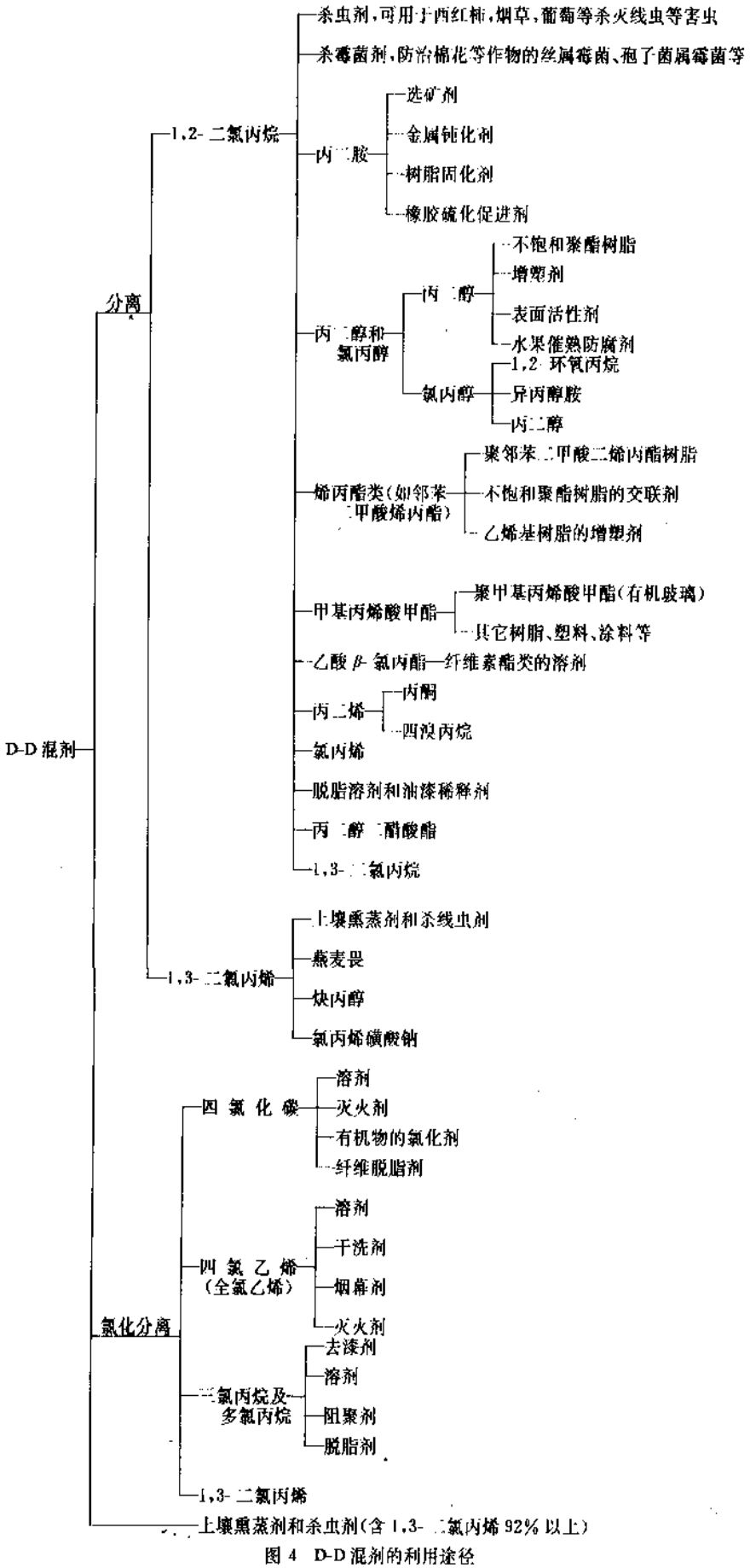


图 4 D-D混剂的利用途径

丙烯工段和环氧氯丙烷工段产生多种有机氯化物，总称为废油。目前是采用燃烧的方法使之变成HCl、CO_2和H_2O，生成的HCl气体用冷却水吸收成为5%的稀盐酸。为了提高经济效益，其中高沸物中的1,2,3-三氯丙烷可以采用分馏法回收，用来生产清洗剂、阻聚剂和溶剂，特别是在作溶剂时，因其不易燃烧，在化工、纺织、电子工业方面尤为适用。三氯丙烷水解还可制取甘油，与乙酸钠反应可制取三乙酸甘油酯。另外，从废油中的低沸物中可回收其中的环氧氯丙烷和一氯丙烷。

环氧氯丙烷副产品的综合利用，应将其与精细化工的发展结合起来，进一步开拓其应用领域，以获得更好的经济效益。

参考文献

[1] 山岸和夫，石油学会誌，14(4)，242～247(1971).

[2] 永户伸幸，化学と工業，43(7)，37～39(1990).

[3] "Ullmann"，5th ed.，vol. A9，pp. 539～540，1985.

[4] "Kirk-Othmer"，3rd ed.，vol. 5，pp. 858～861，1979.

[5] US 2327053(1943)，US 2380185(1945)，Marple，K. E.，Shokel，E. C.，Evans，T. W. (Shell Development Co.).

[6] 许长清主编，《合成树脂及塑料手册》，第一版，563～612页，化学工业出版社，北京，1991年。

[7] 邵万明，精细与专用化学品，(9)，8(1992)。

[8] "Polymer Additives Guidebook and Directory"，p. 350，1972.

[9] *Jap. Chem. Week*，(Feb.)，28(1991).

[10] 日化協月報，40(11)，13～19(1987).

[11] 公開特許公報　昭61-167632(1986).

[12] 公開特許公報　昭60-32747(1985).

[13] Казимов，Ш. К.，Химическая Промышленість，10，824(1973)

[14] *Oil Gas J.*，68，47，58(1970).

[15] Mike Spear，*Process Eng.*，(6)，63(1980).

[16] *Chemical Week*，(Jan. 6)，28(1982).

[17] 公開特許公報　昭63-44573(1988)，中西武久，古賀英治(三井東圧株式会社).

[18] 公開特許公報　昭63—44574(1988)，中西武久，古賀英治(三井東圧株式会社)。

[19] *Hydrocarbon Processing*，68(1)，29，32(1989).

[20] "CEH Report·Marketing Research Report：Epichlorohydrin"，pp. 624·3006～P，SIR International，Inc.，April，1991.

[21] "Epichlorohydrin"，Seminar，Polymex-Cekop Co.，Ltd.，Poland，Beijing，Feb.，1993.

[22] *Chem. Ind. Notes*，，18(13)，20(1989).

[23] *Chemical Weekly*，38(18)，60(1993).

[24] *Jap. Plasts News*，(1988～1992).

[25] GB 13097—91.

[26] "Epichlorohydrin Technology"，Polymex-Cekop Co.，Ltd.，Poland，Jan.，1993.

[27] *Ind. Eng. Chem.*，18(3)，424(1979).

[28] Gregor，H. Riesser，Joanna，G. Riesser，in Foster Dee Shell，Leslie S. Ettre(eds)，"Encyclopedia of Industrial Analysis"，vol. 14，pp. 172～177，John Wiley & Sons，Inc.，New York，1971.

[29] Daniel，J. W.，*Analyst*，(81)，594～598(1956).

[30] Муганлинский，Ф. Ф. и Др.，Жур. АНА. хим.，29(1)，182(1974).

[31] 金泽纯等，分析化学，10(7)，760(1961)。

[32] Sax，N. I.，"Dangerous Properties Industrial Materials"，6th ed.，pp. 709～710，Van Nostrand Reinhold，Co.，New York，1984.

[33] 同[20].

[34] *Chemical Week*，(Aug. 17)，16(1978).

[35] "Fourth Annual Report on Carcinogenes"，NTP 85002，pp. 99，1985.

[36] 陶书留、李团基、杨祖军，中国氯碱，(6)，41(1990)。

[37] 《第四届全国环氧树脂学术年会论文集》，2页，全国环氧树脂行业协作组，《热固性树脂》编辑部，无锡，1992年。

[38] "CEH Report·Marketing Reserch Report：Glycerin"，p. 662·5022T，p. 662·5023L，Q，SIR International，Inc.，March，1986.

[39] "CEH Report·Marketing Reserch Report：Epichlorohydrin Elastomers"，pp. 525·5800 C～G，SIR International，Inc.，July，1991.

[40] 张安银，合成橡胶报导，(3)，1～5(1990)。

[41] 同[20]。

[42] JP 62—299599(1987).

[43] "CEH Report·Marketing Research Report：Amines"，p. 611·5030V，SIR International，Inc.，Nov.，1988.

[44] EP 349240(1990).

[45] US 4909952(1990)；*CA*，113，p135548g.

[46] US 4956359(1990)；*CA*，114，p163978m

[47] EP 377528(1990)；*CA*，114，p81594n.

[48] EP 373630(1990)；*CA*，114，p6504m.

[49] JP 03—10051(1991)；*CA*，115，p257556V.

[50] "Ullmann"，5th ed.，vol. A1，pp. 431～439，1985.

[51] US 3250801 (1962)，Stange，H.，Tuemmler，W. B. (FMC Corp.).

[52] EP—A 46731 (1980)，Lohse，F.，Monnier，C. E. (Ciba-Geigy).

[53] DE—OS 2437789(1974)，Haupt，H. (Bayer).

[54] US 2216548(1938)，(Shell Development).

[55] Fairbairn，A. W.，Chency，H. A.，Cherniavsky，A. J.，*Chem. Eng. Prog.*，(43)，280～290(1947).

[56] "CEH Report·Marketing Reserch Report：Fumigants and Nematicides"，pp. 573·9001F～Y，SIR International，Inc.，Feb.，1987.

[57] *Wood Fiber Scie.*，20(4)，477～486(1988).

huanyang shuzhi

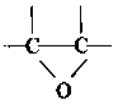
环氧树脂　Epoxy Resins

王德中　上海塑料工业联合公司

1. **概述**…… 568
2. **性能**…… 569
2.1. 环氧树脂的分类…… 569
2.2. 各类环氧树脂的结构特点及性能…… 570
2.2.1. 缩水甘油醚…… 570
2.2.2. 缩水甘油酯…… 571
2.2.3. 缩水甘油胺…… 572
2.2.4. 脂环族环氧化合物…… 572
2.2.5. 线型脂肪族环氧化物…… 573
3. **制造方法**…… 573
3.1. 双酚A型环氧树脂单体来源 …… 573
3.2. 低分子量双酚A型环氧树脂的合成 …… 574
3.2.1. 减压共沸脱水法…… 575
3.2.2. 催化醚化法…… 575
3.3. 中、高分子量环氧树脂的合成…… 575
3.3.1. 合成方法…… 575
3.3.2. 二种合成法的比较…… 577
3.4. 超高分子量环氧树脂…… 577
4. **环氧树脂的改性**…… 577
4.1. 流动性的调节…… 578
4.1.1. 稀释…… 578
4.1.2. 增粘、改性及致癌…… 579
4.2. 增塑和增韧…… 579
4.3. 合金及增强…… 579
4.3.1. 合金…… 579
4.3.2. 纤维增强…… 580
5. **固化剂**…… 580
5.1. 固化剂的分类…… 580
5.2. 加成聚合型固化剂…… 580
5.2.1. 多元胺…… 580
5.2.2. 改性多元胺…… 581
5.2.3. 酸酐…… 581
5.2.4. 高分子预聚体…… 581
5.3. 催化聚合型固化剂…… 582
5.4. 潜性固化剂…… 582
6. **应用**…… 582
6.1. 涂料…… 582
6.1.1. 低分子量环氧树脂在涂料中的应用…… 582
6.1.2. 中等分子量双酚A型环氧树脂在涂料中的应用…… 583
6.1.3. 高分子量、超高分子量双酚A型环氧树脂在涂料中的应用…… 583
6.2. 浇铸、反应注射成型…… 584
6.2.1. 浇铸…… 584
6.2.2. 反应注射成型…… 584
6.3. 纤维增强塑料…… 584
6.3.1. 双酚A型环氧树脂 …… 584
6.3.2. 酚醛环氧、脂环族环氧树脂…… 585
6.3.3. 丙烯酸环氧酯…… 585
6.3.4. 缩水甘油胺、碳、芳纶纤维增强塑料…… 585
6.4. 胶粘剂…… 586
6.4.1. 土木建筑用胶粘剂…… 586
6.4.2. 汽车机械工业用胶粘剂…… 586
6.4.3. 电器、电子工业用环氧胶粘剂…… 587
6.5. 环氧模塑料…… 587
6.5.1. 电子级模塑料…… 588
6.5.2. 通用级模塑料…… 589
7. **分析测试**…… 589
7.1. 常规分析测试…… 589
7.2. 双酚A型环氧树脂羟基含量的测定 …… 589
7.3. 红外光谱法测定环氧树脂…… 589
8. **毒性及防护**…… 590
8.1. 环氧树脂…… 590
8.2. 固化剂…… 590
8.2.1. 脂肪胺…… 590
8.2.2. 改性胺及聚酰胺、芳香族胺…… 590
8.2.3. 酸酐…… 590
8.2.4. 稀释剂…… 590
8.2.5. 固化后的环氧树脂…… 590
8.2.6. 防护…… 590

9. 经济状况…… 590 参考文献…… 591

1. 概 述

环氧树脂是泛指含有二个或二个以上环氧基  以脂肪族、脂环族或芳香族为骨格的高分子预聚体，某些环氧化合物因具有环氧树脂的基本属性在称呼时也被不加区别地统称为环氧树脂。典型的环氧树脂结构如式（1）。

环氧树脂是一种从液态到粘稠态、固态多种形态的物质。它几乎没有单独的使用价值，只有和固化剂反应生成三维网状结构的不溶不熔聚合物才有应用价值，因此环氧树脂归属于热固性树脂。这种聚合物习惯上又被称为环氧树脂固化产物，按其用途分别称为环氧涂料、环氧胶粘剂、环氧层压板等。

环氧树脂的发明曾经历了相当长的时期。早在1891年德国的Lindmann用对苯二酚与环氧氯丙烷反应，缩聚成树脂并用酸酐使之固化，但是它的使用价值没有被揭示。1930年瑞士的Pierre Castan和美国的S.O. Greenlee进一步进行研究，用有机多元胺使上述树脂固化，显示出很高粘接强度，这才引起了人们的重视。环氧树脂的第一次具有工业价值的制造是在1947年，由美国的Deve-Reynolds公司完成的[1]。不久瑞士的CIBA公司、美国的Shell Dow公司开始了环氧树脂的工业化生产和应用开发工作。进入50年代，在普通双酚A环氧树脂生产应用的同时，一些新型的环氧树脂相继问世。如1956年美国联合碳化物公司开始出售脂环族环氧树脂，1959年Dow化学公司生产酚醛环氧树脂。由于环氧树脂品种的增加和应用技术的开发，环氧树脂在电气绝缘、防腐涂料、金属结构的粘接等领域的应用有了突破，于是环氧树脂作为一个行业蓬勃地发展起来。目前它的品种、应用开发仍很活跃，正谓方兴未艾。

中国研制环氧树脂始于1956年，在沈阳，上海两地首先获得了成功。1958年上海开始了工业化生产，60年代中期开始研究一些新型的环氧树脂和脂环族环氧、酚醛环氧树脂、聚丁二烯环氧树脂、缩水甘油酯环氧树脂、缩水甘油胺环氧树脂等，到70年代末期中国已形成了从单体、树脂、辅助材料，从科研、生产到应用的完整的工业体系。

环氧树脂有优良的物理机械性能、电绝缘性能、耐药品和粘结性能。可以作为涂料、浇铸料、模压料、胶粘剂、层压材料以直接或间接使用的形式渗透到从日常生活用品到高新技术领域的国民经济的各个方面。例如：飞机、航天器材中的复合材料、大规模集成电路的封装材料、发电机的绝缘材料、钢铁、木材的涂料、机械土木建筑用的胶粘剂、乃至食品罐头内壁涂层等都大量使用环氧树脂。它已成为国民经济发展中不可缺少的材料。它的产量和应用水平也可以从一个侧面反映一个国家的工业技术的发达程度。

据1991年的统计数字表明：在热固性树脂中，环氧树脂的生产量居不饱和聚酯树脂、酚醛树脂之后列第三位[2]。主要生产国家和地区是美国、日本和西欧，详见表1。

表1 1991年主要国家环氧树脂生产量，10^4t

国家	美国	日本	德国	中国	西班牙	澳大利亚①
产量	23.8	17.7	11.9	2	1.8	1.2

国家	比利时	印度	南非	丹麦①	匈牙利
产量	0.7	0.6	0.5	0.4	0.2

① 消费量。

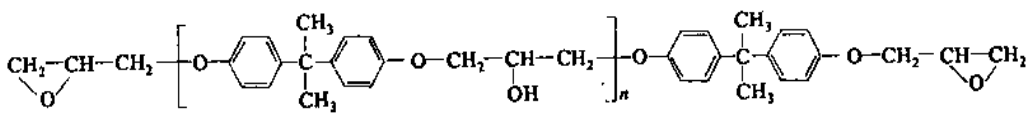
从1981年起的近10年来世界上环氧树脂的产量在不断地上升，以日本为例可见一斑（见表2）[3]。

表2 历年来日本环氧树脂产量的推移，10^4t[3]

年 分	1986	1987	1988	1989	1990	1991
产 量	10.175	11.05	12.434	13.905	15.67	17.74
增长率①，%		8.6	12.52	11.83	12.7	13.2

① 增长率指与上年相比较的增长比率。

由于生产技术、应用领域的开拓工作已基本趋于稳



(1)

定。一批大型跨国公司的环氧树脂生产装置，向着超大型化规模和布局合理化发展。装置从1万吨级向着3～5万吨级年产量方向发展，目前又出现了10万吨年产量最大规模工厂，在布局上生产厂都毗邻石油化工和氯碱工厂。一方面可以从二大产业中获得廉价的单体和原料，另一方面又有利于三废的处理，例如环氧树脂的副产物盐水经处理后进入氯碱工厂形成闭路循环。

特殊结构环氧树脂和助剂产品向着精细化、功能化、能在特殊环境下固化发展。固化产物具有高韧性、高强度、耐辐照、耐高、低温方向发展。由此特种树脂、固化剂、稀释剂的品种将会有更大发展，形成多品种小批量的生产格局。随着高分子物理学近期的发展，品种的发展已集中于采用化学或非化学合成的方法，通过共混、合金的手段来制得的环氧-橡胶，环氧-热塑性塑料以及各种有机、无机的填充料复合物。

环氧基是环氧树脂最重要的特性基团，它的含量是环氧树脂最重要技术指标。根据这项指标可以去计算固化环氧树脂时所需固化剂的基本用量。

描述环氧基的3个物理概念为：环氧当量，环氧值，环氧百分含量。

环氧当量：相当于一个环氧基的环氧树脂的重量数（以克表示）（欧、美、日本等国通常采用这一指标）。

环氧值：每100g树脂中所含有的环氧基克当量数（中国通常采用这一指标）。

环氧百分含量：每100g树脂中含有环氧基克数（前苏联及东欧等国通常采用这一指标）。

三者之间互相换算式为：

$$\text{环氧当量}=\frac{100}{\text{环氧值}},\quad \text{环氧值}=\frac{\text{环氧基百分含量}}{43}$$

2. 性　能

2.1. 环氧树脂的分类

环氧树脂品种繁多，其分类方法主要有二种：一种以化学结构来分，另一种以形态来分。前一种分类方法比较科学，后一种方法也有其实用的一面。

按化学结构分类，分类原则为：1. 按环氧基又称缩水甘油基（glycidyl group）相连基团化学结构分类；2. 按环氧基相连的化合物结构分类。因此环氧树脂大致可以分成以下几类：

（1）缩水甘油醚型树脂
（2）缩水甘油酯型树脂
（3）缩水甘油胺型树脂
（4）脂环族环氧化合物
（5）线状脂肪族环氧化合物

改性环氧树脂按原母体分类。例如元素有机（如硅、磷）环氧树脂、聚氨酯环氧树脂……。

表3列出双酚A型环氧树脂的主要性能及用途。

表3　双酚A型环氧树脂主要性能及用途

产品牌号	外　观	环氧值 md/100g	有机氯值 mol/100g	无机氯值 ml/100g	软化点 ℃	挥发分 %	性能及主要用途
E 54(#616) E-51(#618)	无色至淡黄色透明液体 无色至淡黄色透明液体	0.52～0.54 0.48～0.52	≤0.02 ≤0.02	≤0.001 ≤0.001		≤2 ≤2	环氧值最高，粘度最小。粘度小。用作常压浇注、无溶剂漆
E-44(#6101) E-42(#634)	淡黄色透明液体 淡黄色透明液体	0.41～0.47 0.38～0.45	≤0.02 ≤0.02	≤0.001 ≤0.001	12～20 21～27	≤1 ≤1	粘接力强、固化收缩小，用作胶粘剂、浇注、层压
E-31(#638) E-35(#637)	淡黄色至黄色半固体 淡黄色至黄色半固体	0.22～0.28 0.23～0.40	≤0.02 ≤0.02	≤0.001 ≤0.001	40～55 28～40	≤1 ≤1	熔融粘度大、固化收缩小，用作减压浇注
E 20(#601)	淡黄色至黄色固体	0.18～0.22	≤0.02	≤0.001	64～76	≤1	软化点最低的固体，可直接与胺类固化剂配合制成室温干燥漆，或烘干漆
E-12(#604)	淡黄色至黄色固体	0.09～0.14	≤0.02	≤0.001	85～95	≤1	附着力强，柔韧性好。可酯化成室温干燥漆，或与酚醛、脲醛、醇酸等树脂配合成耐腐蚀、绝缘漆
E 06(#607) E 03(#609)	淡黄色至黄色固体 淡黄色至黄色固体	0.04～0.065 0.025～0.04			117～127 135～145	≤1 ≤1	附着力强，柔韧性更佳。作为防腐蚀漆、食品罐头内涂料

2.2. 各类环氧树脂的结构特点及性能

2.2.1. 缩水甘油醚

这类环氧树脂是由多元酚或多元醇与环氧氯丙烷经缩聚反应而制得的。最具代表性的品种是双酚A二缩水甘油醚（DGEBPA），在世界范围内它的产量占环氧树脂总量的75%以上，它的应用又遍及国民经济的整个领域，因此被称为通用型环氧树脂。

2.2.1.1. 双酚A二缩水甘油醚（DGEBPA）[25088-38-6] 双酚A二缩水甘油醚的化学结构见式（2）。

该环氧树脂最典型的性能是：①粘接强度高，粘接面广，可粘接除聚烯烃之外几乎所有材料。②固化收缩率低，小于2%，是热固性树脂中最小的一种。③稳定性好，未加入固化剂时可放置一年以上不变质。④耐化学药品性好，耐酸、碱和多种化学品。⑤机械强度高，可作结构材料用。⑥电绝缘性优良，普遍性能超过聚酯树脂。

但是它有以下缺点：①耐候性差，在紫外线照射下会降解，造成性能下降，不能在户外长期使用。②冲击强度低。③不太耐高温。

四溴双酚A二缩水甘油醚，见式（3）。

四溴双酚A二缩水甘油醚除了具有DGEPBA的通性之外，由于结构中含有溴，因此有优良的阻燃性能。

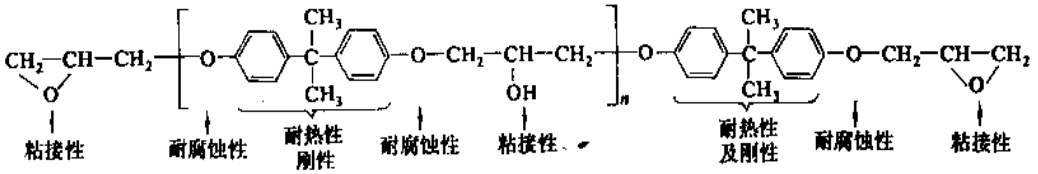
氢化双酚A二缩水甘油醚，见式（4）。

它是由双酚A加氢后制成的脂环状二元醇与环氧氯丙烷缩聚反应而制得的。因此固化产物除了具有双酚A二缩水甘油醚的特性之外，还具有耐候性、耐紫外线照射的特点，而抗冲击强度又优于一般的脂环族环氧化物。它主要用于户外电器的浇铸和涂料。

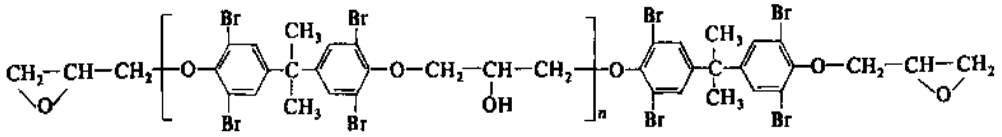
2.2.1.2. 其它双酚F二缩水甘油醚 见式（5）。

具有通用环氧树脂的基本性能，其特点是粘度低、流动性好。在相同分子量相比较它的粘度约是双酚A型二缩水甘油醚的一半。因此它适于低温场合下使用，例如冬季户外施工的涂料和胶粘剂。以及绝缘浸渍漆的原料。双酚S二缩水甘油醚见式（6）。性能特点粘度低、反应活性高。

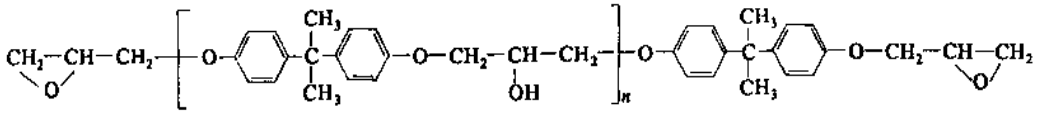
2.2.1.3. 脂肪族醇多缩水甘油醚 聚氧烷撑二醇二缩水甘油醚［16096-30-3］见式（7）。



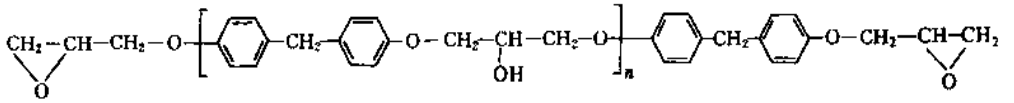
(2)



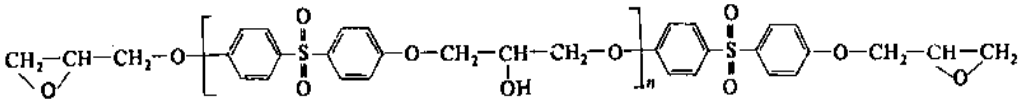
(3)



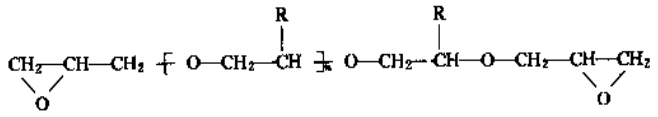
(4)



(5)



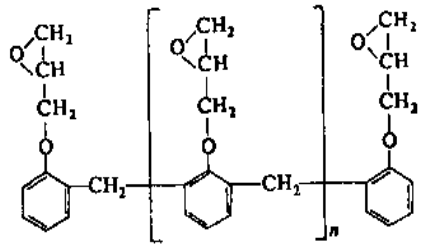
(6)



R=H 或—CH_3　　(7)

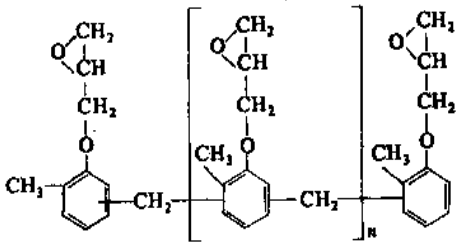
这种树脂以长链的脂肪族链为主链，链段可以自由旋转，显示了卓越的柔韧性。主要用途是改善双酚A型环氧树脂及线型酚醛树脂的固化产物的脆性。但它的用量过多，固化物的耐热性、耐药品性、耐溶剂性随之大幅度下降。

2.2.1.4. 线型酚醛多缩水甘油醚[9003-35-4]，见式(8)　它是由线型酚醛树脂与环氧丙烷反应而得。主链含有多个苯环，环氧基在三个以上，因此它的固化产物交联密度大、耐热性平均高于双酚A二缩水甘油醚30℃左右、刚性好，机械强度、耐碱性优于酚醛树酯。它的主要用途是耐热层压材料及涂料。



(8)

线型邻甲酚甲醛多缩水甘油醚[37382-79-9]，见式(9)。

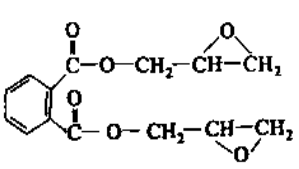


(9)

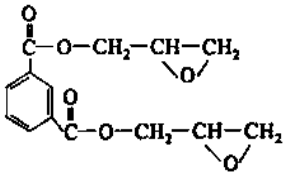
这种树脂的结构和线型酚醛多缩水甘油醚基本相同，只是在邻位苯环上有甲基存在，在耐水性和低熔融粘度等方面都优于前者。它和酚醛树脂固化后的产物Tg达到180℃以上，经高压水蒸煮24h后仍保持良好的电性能及其它物理机械性能。因此，国外广泛使用它作为大规模集成电路(LCI)的封装材料。

2.2.2. 缩水甘油酯

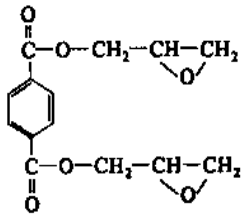
以苯二甲酸二缩水甘油酯为例，有三种结构(见右栏图)。该树脂的特点是：低粘度，与常温固化剂反应速度快；与中、高温固化剂配合适用期长，在一定温度时具有高反应性；与酚醛及环氧树脂相溶性好。固化物的机械性能与双酚A环氧树脂大体相同，耐热性低于双酚A型环氧树脂，耐水、酸、碱性不如双酚A型环氧树脂。但有优良的耐候性及耐漏电痕迹性。



邻苯二甲酸二缩水甘油酯



间苯二甲酸二缩水甘油酯



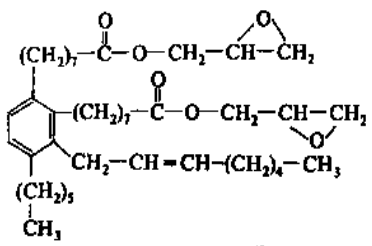
对苯二甲酸二缩水甘油酯

缩水甘油酯树脂的固化反应活性比双酚A型环氧树脂大，固化产物在超低温(−196℃下)仍具有良好的粘接强度(铝-铝粘接)。

邻苯二甲酸缩水甘油醚是室温下粘度小于1Pa·s，适宜于电器浇铸和浸渍。

对(间)苯二甲酸二缩水甘油酯耐水性、耐寒性均优于邻苯二甲酸二缩水甘油酯。但是缩水甘油酯固化产物的耐碱性比双酚A型树脂差。

二聚酸二缩水甘油酯，见式(10)。

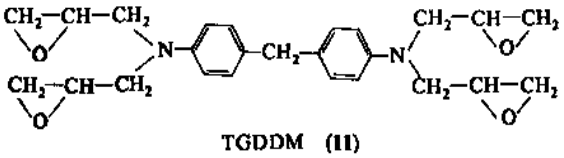


(10)

这是以不饱和脂肪酸二聚体为原料制备的树脂。它具有固化后尺寸稳定性好、抗冲击强度高、耐水防潮性好的优点。它的主要用途是制造土木建筑用的密封胶。

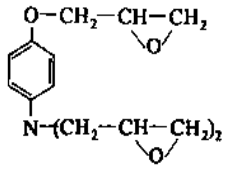
2.2.3. 缩水甘油胺

这类树脂是由多元胺同环氧氯丙烷反应脱去氯化氢而制得［见下式（11）］。



TGDDM (11)

二氨基二苯甲烷四缩水甘油胺 [28768-32-3]



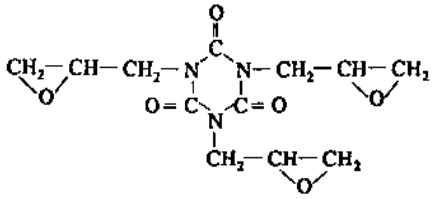
三缩水甘油基对氨基苯酚
[5026-74-4]

缩水甘油胺固化产物的耐热性、机械强度都远远超过双酚A型环氧树脂。其典型指标见表4。它们和二氨基二苯甲烷（DDM）或二氨基二苯砜的组成物对碳纤维有良好的浸润性和粘接强度，这类复合材料主要用于飞机、航天器材和运动器材的制造。

表4 三、四缩水甘油胺典型指标

名　称	环氧当量	粘度(25℃) Pa·s	典型商品
Tri-GPAP	106～115	0.55～0.85	Araldite 500(CIBA-GEIGY)
Tetra-GXDA	93～98	1～1.4	Teerad-y(三菱瓦斯化学)

三缩水甘油基异三聚氰胺（TGIC），见式（12）。



[2451－62－9]

(12)

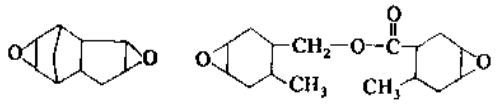
从结构来看TGIC主体为三嗪骨核架，具有较高的化学稳定性，优良的耐光老化和耐候性，而且含氮量高达14%，故具有自熄性和优良的耐电弧性。1个分子中含有3个环氧基，固化后比普通的双酚A型环氧树脂交联得更紧密，因而具有优良的耐高温性能，马丁耐热可达到250℃，因此它比双酚A型环氧树脂有更好的综合性能。它的主要用途是户外用聚酯粉末涂料的固化剂、耐热胶粘剂、铸造用树脂的耐冲击性改进剂。

TGIC为白色结晶粉末，分子量为297.29，熔点102～105℃，粘度0.058～0.065Pa·s/120℃，环氧当量102～108，有机氯含量<1.0%，无机氯<0.3%。

2.2.4. 脂环族环氧化合物

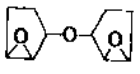
这类环氧化物由丁二烯、丁烯醛、环戊二烯按Diels-Alder反应制成的脂环族二烯烃，再用过氧化醋酸等氧化制得。

脂环族环氧化合物的环氧基直接连在脂环上，它们和酸酐、芳香胺固化后得到的产物具有较高的耐热性、电绝缘性和耐候性，但是固化物性脆，耐冲击性能较差。有些产品经多元醇醚化后可以改善脆性。它们的典型产品如下：

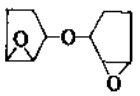


二氧化双环戊二烯

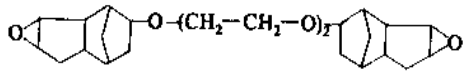
3,4-环氧基-6-甲基环己烷甲酸3′4′-环氧基-6′-甲基环己烷甲酯



α-二氧化双环戊基醚



β-二氧化双环戊基醚



二氧化双环戊二烯乙二醇醚

二氧化双环戊二烯的物化特性见表5。它易溶解于醋酸、甲醇、乙醇、丙酮、苯等溶剂中，对有机酸及酸酐的反应活性大于胺类，和顺丁烯二酸酐、甘油固化后的产物马丁耐热性大于200℃，硬度高，耐候性及电绝缘性能好，但是耐冲击性能差。它的主要用途是玻璃钢、户外用浇铸料及模塑粉。

表5 二氧化双环戊二烯的物化特性

分子量	164.2	外观	白色结晶粉末
密度（25℃），g/cm³	1.330	熔点	≥185℃
环氧当量	82		

3,4-环氧基-6-甲基环己烷甲酸3′,4′-环氧基-6′-甲基环己烷甲酯〔2386-87-0〕的物化特性见表6。它易溶解于丙酮、苯、甲苯、乙醇、乙醚、异丙醇、四氯化碳等有机溶剂中。不易与胺类固化剂反应，在160℃以上易与酸酐反应，当加入三氟化硼单乙胺络合物可在室温下固化，使用工艺性较好，便于大型部件的制造。和四氢

苯二甲酸酐的固化产物马丁耐热大于 200℃，并具有耐紫外老化，耐水、耐碱性。最显著的特点是它的热膨胀系数在环氧树脂中为最小者，如使用适当的配方和填料可制得在 80～180℃温度范围内膨胀系数几乎为零的产品。它适宜于制造耐热耐候型的玻璃钢、浇铸件、无溶剂漆等。

表 6　3,4-环氧基-6-甲基环己烷甲酸 3′,4′-环氧基-6′-甲基环己烷甲酯的物化特性

密度(25℃),g/cm³	1.121	折射率(25℃)	1.4920
沸点,℃	335	粘度(25℃),Pa·s	1.000～1.200
环氧当量	0.61～0.64		

二氧化双环戊基醚的物化特性见表 7。它易溶于乙醇、异丙醇、丙酮、苯、甲苯等溶剂中。它经间苯二胺固化的产物热变形温度达 235℃，延伸率达 5%以上，韧性超过双酚 A 型环氧树脂的固化物。它的主要用途是作为玻璃纤维增强材料用于航天及军事工业的缠绕结构件。

表 7　二氧化双环戊基醚的物化性能

项　目	α-二氧化双环戊基醚	β-二氧化双环戊基醚
外观	白色结晶固体	无色至黄色液体
熔点,℃	55	
粘度(25℃) mPa·s		38
环氧值	≥0.95	≥0.95

二氧化双环戊二烯二乙醇醚的物化特性见表 8。该物质初制成时为液体，室温下会徐徐结晶。它有一种令人不快的气味，易溶于醇、甲苯、二甲苯、醋酸乙酯、四氯化碳等，主要用途是玻璃钢和涂料。与双酚 A 型环氧涂层比较，涂膜具有更高的耐水性、耐光性、耐热性及电绝缘性。在醇酸树脂中加入 8～18%的二氧化双环戊二烯二乙醇醚，在不影响附着力、抗冲击强度的情况下耐水性提高 33 倍以上。

表 8　二氧化双环戊二烯二乙醇醚的物化性能

沸点(133～266Pa)	250～260℃	折射率(20℃)	1.5279
环氧基含量	17～18%	碘值	<8
酸值	<4		

2.2.5.　线型脂肪族环氧化物

聚丁二烯环氧化物，见式（13）。

聚丁二烯环氧化物易溶于苯、甲苯、乙醇、丙酮、汽油等溶剂中，易与酸酐类固化剂反应。固化后的产物有良好的热稳定性，马丁耐热性大于 230℃，突出的抗冲击性。但是固化后产品收缩率较大是它的缺点。它的主要用途为玻璃纤维增强材料和涂料。

3.　制造方法

环氧树脂的制造方法归纳起来有以下几条合成路线。

（1）环氧氯丙烷和多元酚、多元醇、多元胺在催化剂如氢氧化钠存在下缩聚反应制得。这是环氧树脂制造中最主要的合成路线。

（2）含有不饱和双键的聚烯烃或脂环族二烯烃经过氧化物氧化反应而制得。

（3）环氧化合物和聚合物经官能团置换反应而制得。例如：环氧丙醇与带有烷氧基的聚硅氧烷反应，置换出醇类后制成有机硅环氧树脂。

双酚 A 型环氧树脂在环氧树脂中占主导地位，因此研究它的制造方法最有意义。

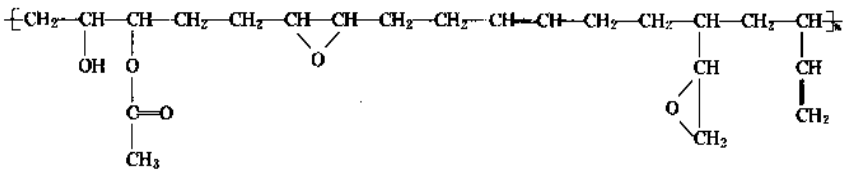
3.1.　双酚 A 型环氧树脂单体来源

双酚 A 型环氧树脂的主要单体是环氧氯丙烷和双酚 A。随着石油化学工业的发展，这二种单体均可从石脑油热裂解产物出发制得[4]。见图 1。

从图 1 可以看出环氧树脂业和石油化工、氯碱工业有着紧密的联系。

（1）环氧氯丙烷 [106-89-8]　$CH_2—CH—CH_2Cl$（O）

环氧氯丙烷又名 3-氯-1，2-环氧丙烷，表氯醇。无色液体，分子量 92.5，沸点 116℃，具有醚及氯代醚的气



(13)

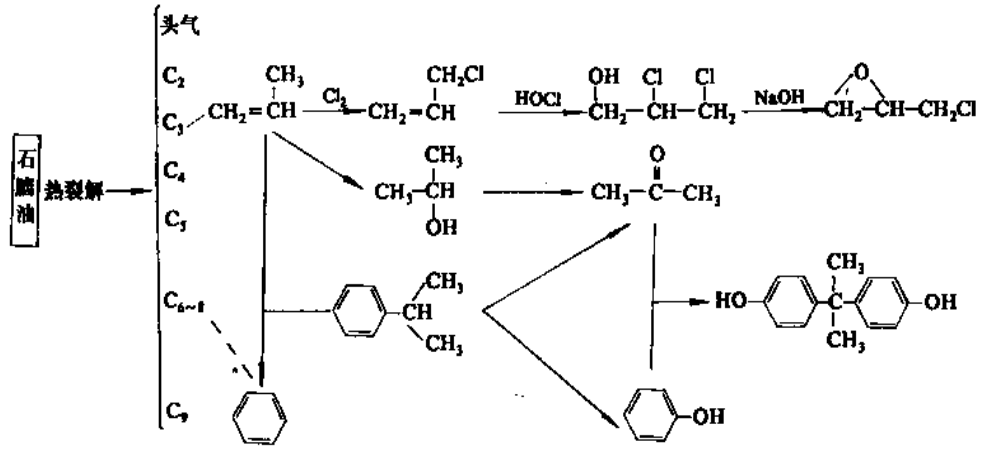
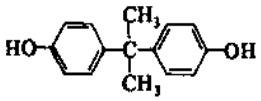


图1 从石脑油出发制备环氧树脂的主要单体

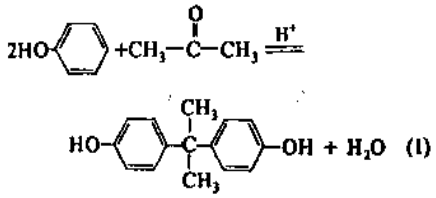
味，能溶解于醇、醚、四氯化碳及苯中，微溶于水（另见环氧氯丙烷）。

(2) 双酚A [80-05-7]



双酚A又名二酚基丙烷，4,4′-异亚丙基二酚，2,2-双（4-羟苯基）丙烷。外观为白色结晶（或制成片状，球状），分子量228，熔点153～157℃，在碱水、醇、酮中有良好的溶解性。

双酚A由苯酚和丙酮在酸性催化剂作用下经脱水反应而制得粗品，经减压蒸馏或重结晶得到精品，如反应式（1）[5]（见双酚A）。



双酚A同时用做环氧树脂和聚碳酸酯的原料，因而有环氧级和聚碳级之分，各发达国家为了提高环氧树脂产品质量都以纯度高的聚碳树脂级双酚A为原料[6]，两种制备方法双酚A的质量比较见表9。

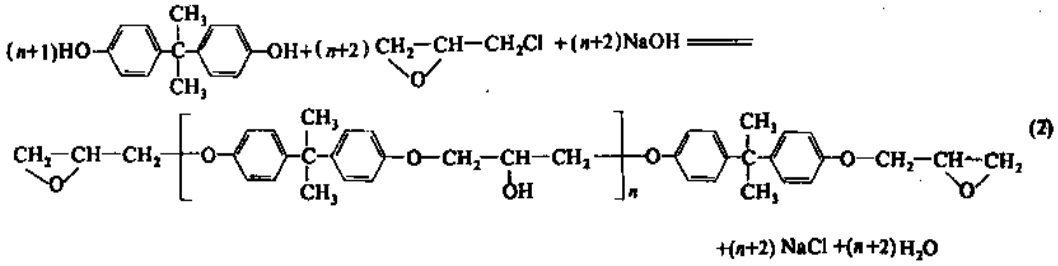
表9 二种制备方法双酚A的质量比较

项 目	离子交换树脂法	氯化氢法
熔点，℃	156.8	156.7
熔融色相(APHA)(175℃)	5	15
游离酚含量，ppm	10	20
2,4′-双酚A含量，ppm	100	200
铁离子含量，ppm	<0.1	<0.1

3.2. 低分子量双酚A型环氧树脂的合成

双酚A和环氧氯丙烷在氢氧化钠的存在下进行缩聚反应生成环氧树脂，可以用反应式（2）表示。由于分子链之间的反应，不可避免会引起分子量的增长，因此$n=0$的产品只是理想状态。只能制备尽可能聚合度接近于零的产品。工业上也正是利用了分子链之间的反应，通过调节环氧氯丙烷和双酚A之间的摩尔比和反应条件来生产不同分子量规格的产品。在制备低分子量环氧树脂时总是采用环氧氯丙烷过量的方法。

平均分子量≤900，平均聚合度≤2的双酚A型环氧树脂称作为低分子量树脂，因为它们在室温下呈液态又被称作为软树脂或液态树脂。它们是环氧树脂中产量最大、用途最广的品种，其中分子量370～400的树脂又是两步法（链增长法）制备中、高分子量环氧树脂的原料（详见3.3.3.）。因此对这类树脂合成方法的研究最为活



(2)

跃，以改革工艺、技术装备为手段，达到提高产品质量和降低制造成本的目的。

环氧树脂分子量从350～482，只增大132，而粘度却增长了5.7倍，这是由于树脂分子量越大羟基含量越高，羟基中氢键缔合效应越大的缘故[7]。因此尽可能制备分子量小、聚合度为零的产品，是很有意义的，它作为高分子量环氧树脂的起始原料对分子量分布、性能也起着决定性的作用（详见3.3.）。

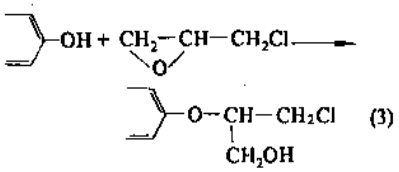
目前工业上制造分子量小于400的树脂，为了尽可能降低原料、动力消耗的制造工艺有二种：(1) 减压共沸脱水法；(2) 催化醚化法。

3.2.1. 减压共沸脱水法[8,9]

因此法采用减压共沸脱水下，滴加NaOH水溶液，缩聚反应在低温，水含量少，碱性小的情况下进行，避免了环氧氯丙烷和双酚A的异常加成(β加成)和环氧氯丙烷的水解。因此产品质量高，原料（环氧氯丙烷）消耗小。据日本东都化成株式会社的资料[6]用此法生产每吨低分子量环氧树脂的环氧氯丙烷平均消耗为553kg，仅比理论值多消耗32kg。

缩聚反应中存在二个副反应：

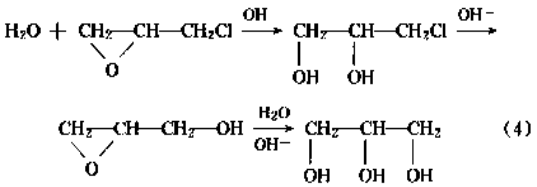
(1) β加成反应，见反应式(3)。



(3)

这样生成的1,3-氯羟基醚难以闭环，使树脂的氯含量提高，电绝缘等性能下降，应尽量避免。

(2) 环氧氯丙烷水解反应见反应式(4)。



(4)

这是引起环氧氯丙烷损耗，原料成本上升的主要副反应。

3.2.2. 催化醚化法[10,11]

为了制得分子量尽可能小的树脂，人们期望着反应能按反应理想状态进行［式(5)、式(6)］。

第一步醚化反应至关重要，自从Starks于1971年发现了胆碱的季铵盐是有效的相转移催化剂后[12]，许多科学工作者对α加成的催化剂做了大量研究工作，催化醚化法合成环氧树脂的工艺到80年代已经成熟。

催化醚化法具有工艺简便、设备简单的优点，但原料的消耗比共沸脱水高，此外该法的后处理也是一个关键，稍有不慎季铵盐残留在树脂中会缩短环氧树脂的使用寿命以及产物的电绝缘性。

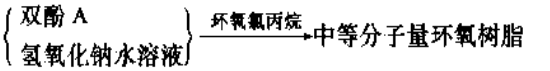
3.3. 中、高分子量环氧树脂的合成[13]

一般将分子量大于900～1500平均聚合度$n=2\sim4$的双酚A型环氧树脂称作为中分子量环氧树脂；而分子量2900～8000平均聚合度$n=9\sim30$的称作为高分子量环氧树脂。因为它们在室温下呈固态又被称为硬树脂。它们的主要用途是作为涂料、层压材料的主要原料。

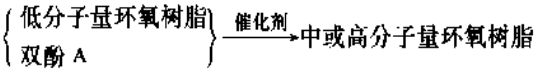
3.3.1. 合成方法

中等分子量环氧树脂的合成方法可以归纳为一步法和二步法两大类，高分子量环氧树脂工业化生产中绝大多数是采用一步法。

一步法

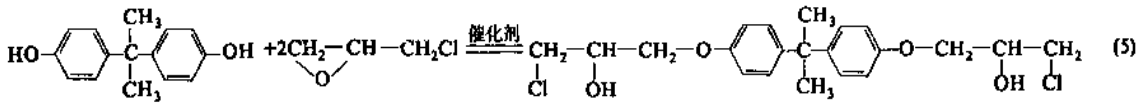


二步法

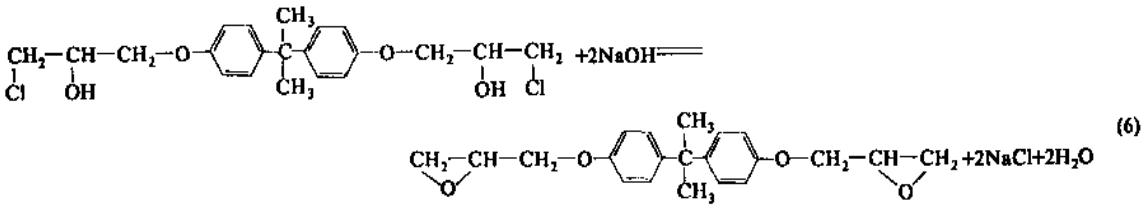


(1) 一步合成法　双酚A的氢氧化钠水溶液和环氧氯丙烷在一定的温度下缩聚反应制得树脂，可用反应式(7)表示。

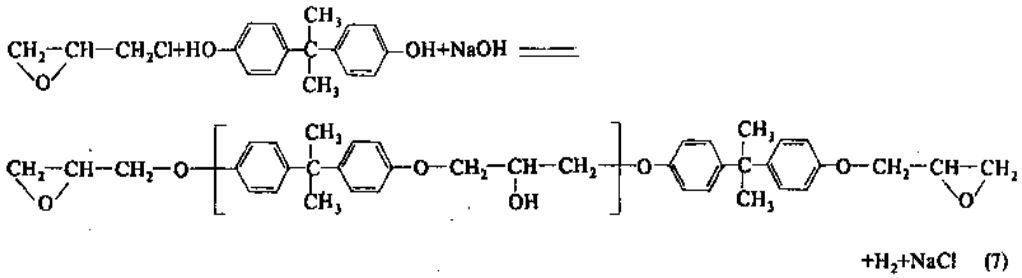
由于生成的树脂和水混合成乳脂状，因此国际称之为Taffy Process。目前制造工艺归纳在表10中。



(5)



(6)



+H_2+NaCl (7)

表 10 3种合成工艺的比较

项目	水洗法	溶剂萃取法	溶剂法[14]
外观	琥珀色半透明	黄色透明	浅黄色透明
色泽	≤8	≤5	≤3
凝胶物	有	无	无
无机氯	合格率低	合格率高	合格率高
废水量	大	小	小
环境污染	小	大①	大①

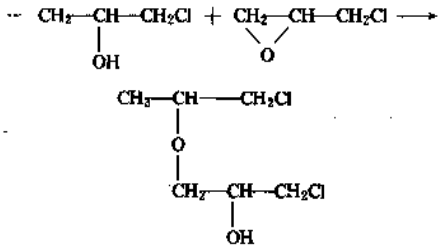
① 反应体系中加入溶剂后，经水洗会被水带走一部分造成环境污染。

运用一步法可以制造不同分子量的树脂，主要依靠改变环氧氯丙烷和双酚 A 以及氢氧化钠和环氧氯丙烷的摩尔比来调节，见表 11。

表 11 原料摩尔比与产物的物化性能关系

环氧氯丙烷：双酚 A	氢氧化钠：环氧氯丙烷	软化点，℃	平均分子量 $\bar{M}_n$	平均聚合度 $\bar{n}$
1.57：1	1.32：1	65～75	900	2
1.4：1	1.3：1	80～87	1550	4.3
1.33：1	1.28：1	90～98	1950	5.8
1.25：1	1.25：1	100～115	2600	7.9

从表 11 中可以看出，环氧氯丙烷和双酚 A 之间摩尔比的微小变化就会使产物的物化性能发生较大的变动。众所周知，由于环氧氯丙烷在碱性条件下很容易水解，因此用一步法合成软化点 90℃以上的环氧树脂的稳定性很差。一步法合成反应系统是非均相悬浮液，随着反应的进展，树脂相会和水相完全分离析出，乳脂状内聚物无法和水相中的氢氧化钠及双酚 A 钠盐继续反应，因而分子量分布较宽，有机氯值较高，同时也存在着支链化结构的可能，见式 (8)。



(8)

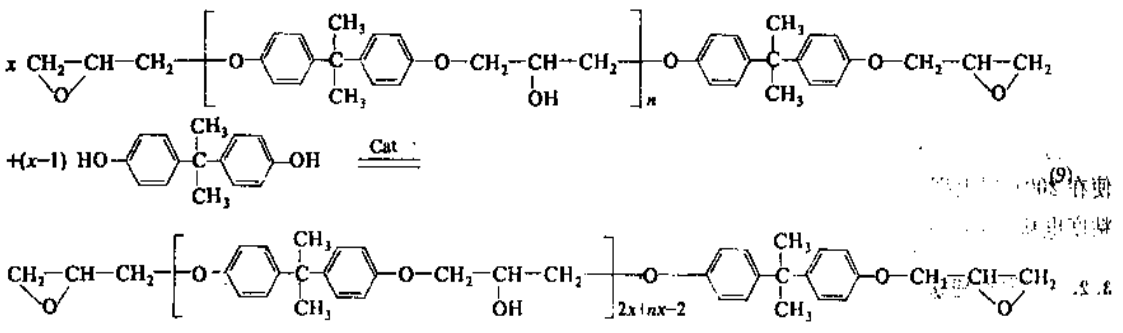
这种结构的存在降低了树脂的柔软性和电绝缘性。

(2) 二步合成法 以低分子量环氧树脂和双酚 A 作为原料在催化剂作用下通过加成聚合反应制得树脂。它既适宜于中等分子量树脂的合成也适宜于高分子量环氧树脂的合成，此法由于低分子量环氧树脂制备过程中已经过了一步缩聚反应而得名的。它是在低分子量环氧树脂和双酚 A 在熔融状态下进行的链增长反应，因此国际上称作为 Fusion or Advancement Process.

反应可以用反应式 (9) 表示。它和一步合成法相比较显著的区别是反应中不生成氯化钠、水副产物，从而不需要后处理，基本上无公害。

产物的分子量依靠作为原料的低分子量环氧树脂与双酚 A 的用量来调节。W. M. Smith[15]研究了环氧树脂与双酚 A 的化学反应及其它们之间的数量关系从而推导出下列公式：

$$\text{Bis A}=\frac{W\ (E_a-E_b)}{0.877+E_b}$$



(9)

式中　Bis A——双酚 A 用量；

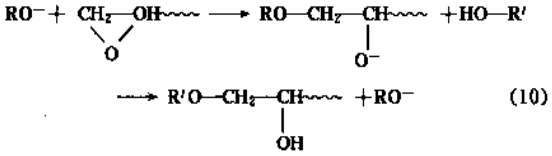
W——低分子量环氧树脂用量；

E_a——低分子量环氧树脂的环氧值；

E_b——设定的高分子量环氧树脂的环氧值。

二步合成法产物的质量与低分子量环氧树脂、双酚 A 质量、催化剂的种类有密切的关系。

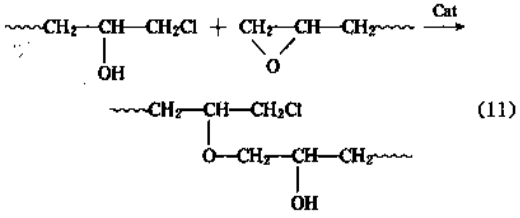
从理论上来说，任何分子量的环氧树脂与双酚 A 反应都能制备更大分子量的环氧树脂。但是分子量越大的环氧树脂其分子量分布越宽。如果以此作为原料通过二步法制得的更大分子量的树脂分子量分布会更宽，造成产品质量在很大范围内波动。例如熔融粘度，溶液粘度和溶解性。因此选用分子量越小的低分子量环氧树脂越能制得质量高的中、高分子量树脂。低分子量树脂中钾、钠离子含量达到 50ppm 会使二步合成法反应失控。因为钾、钠离子会使环氧基和酚羟基产生离子型反应，见反应式 (10)。生成支链结构产物直至树脂胶结[12]。



(10)

新产生的烷氧基可以再打开另一个环氧树脂的环氧基，而且反应速度越来越快。

树脂中的有机氯值大于 0.003mol/100g 就会降低催化剂的活性，因为催化剂都是碱性的。树脂中过高的有机氯值也会生成支链结构产物，见反应式 (11)。这种产物达到一定量能使树脂溶解性变差，树脂制成涂料柔韧性、抗冲击性能下降。



(11)

二步法制备中高分子量环氧树脂另一个关键技术是催化剂的研制和选用。理想的催化剂应是对环氧基和酚羟基有高的选择性和反应活性，而且对醇羟基和环氧基没有催化作用。Michae Bcavitt 等[16,17]对三苯基膦化合物和季鏻盐作了研制，证明它们中有的化合物具有副反应少，产物分子量分布窄；生成的高、中分子量环氧树脂即使在 200℃以上高温下数小时，其环氧值、软化点、溶液粘度也基本保持不变，显示了良好的热稳定性。

3.3.2.　二种合成法的比较

从表 12 所列出的数据可以看出二步合成法在制造中、高分子量环氧树脂上具有综合的优势。

表 12　一步和二步合成法的比较

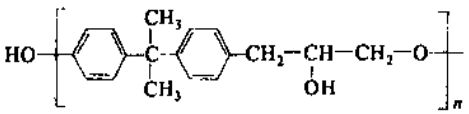
	一步合成法	二步合成法
特点	1. 产物的聚合度以自然数分布 2. 原料成本较低	1. 产物的聚合度以偶数分布，分子量分布窄 2. 能适合多种分子量的中、高分子量树脂合成 3. 不需要后处理，三废少 4. 反应时间短、质量稳定
局限性	1. 仅适用于中等分子量合成 2. 质量稳定性相对差一些，分子量分布宽 3. 废水和溶剂处理量较大	1. 原料成本比一步法高

3.4.　超高分子量环氧树脂

分子量在 100000～450000 范围内的环氧树脂称为超高分子量环氧树脂，也称为酚氧树脂(phenoxy resin)。早期这种树脂用双酚 A 和环氧氯丙烷直接缩聚制得，由于分子量杂乱无章，耐水性、柔韧性不稳定而被屏弃。L. M. Leung 等人[18]的研究成果是采用低分子量环氧树脂和双酚 A 在二甲基乙酰胺溶剂中进行加成聚合反应，制得直链状的聚合物，其反应催化剂为金属氢氧化物或三苯基膦衍生物。

超高分子量环氧树脂是唯一可以不用固化剂，而单独使用的品种。它的环氧基含量很小而羟值很大，主要依靠羟基的极性对金属等基材产生很强的附着力。由于羟基周围是体积庞大的苯环，所以它仍有很好的耐水性。它的主要用途是作为涂料。涂膜的柔韧、附着力均很出色。

酚氧树脂可以用式(13)表示。



(13)

4.　环氧树脂的改性

环氧树脂和固化剂是固化产物的最基本的组分，仅此不能完全满足各种应用上的要求及经济上的合理性，因此根据需要常常进行改性。改性按其目的可分成加工性的调节和固化产物性能的改进。

4.1. 流动性的调节

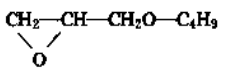
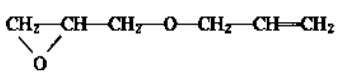
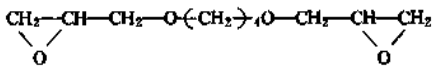
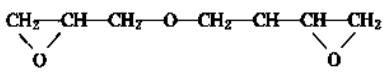
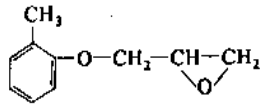
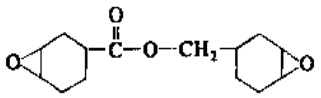
4.1.1. 稀 释

降低环氧树脂体系粘度的主要手段是添加稀释剂。稀释剂按其功能可分为非活性和活性稀释剂二种。非活性稀释剂由溶剂和稀薄剂组成，例如芳香族烃类、酮类、二乙醇醚类及醋酸酯类。它们不会结合到固化产物的结构中，随着温度升高和时间延长会挥发掉。因此非活性稀释剂绝大多数在涂料中使用，涂膜干燥后不会对性能造成多大的影响。

活性稀释剂是含有一个或一个以上环氧基的化合物。主要活性稀释剂的品种及性能见表13。它能参与固化反应，结合到产物结构中，因此它会影响到产物的耐热性能和物理机械性能。其稀释效果和固化产物的特性因稀释剂化学结构不同而不同。一般规律如下[19]：

稀释效果(好→差)：单环氧化合物＞双环氧化合物＞三官能环氧化合物。耐热性影响(大→小)：单环氧化合物＞双环氧化合物＞三官能环氧化合物。机械强度影响(小→大)：三官能环氧化合物＜双环氧化合物＜单环氧化合物。

表13 主要活性稀释剂的品种及性能

序号	名称及分子式	环氧值 mol/100g	粘度(25℃) mPa·s	主要性能
1	丁基缩水甘油醚 	0.66～0.74	0.5～1.5	原料易得，稀释力强，对皮肤过敏小
2	烯丙基缩水甘油醚 	0.83～0.87	0.1～0.15	稀释力最强
3	1,4-丁二醇二缩水甘油醚 	0.71～0.735	1.9～2.3	稀释性增韧性兼有
4	二缩水甘油醚 	1.3～1.5	0.6～0.9	稀释力强，对固化产物影响小但对皮肤刺激性大
5	甲酚缩水甘油醚 	0.55～0.60	5.0～7.0	稀释力一般，对固化产物耐热性影响小
6	三羟甲基丙烷三缩水甘油醚	0.58～0.62	40～50	稀释力一般，对固化产物性能影响最小
7	3,4-环氧基环己烷甲基-3′,4′-环氧基环己烷甲酸酯 	0.66～0.72	45～60	稀释力一般，对固化产物性能影响最小

4.1.2. 增粘、改性及致麻

提高环氧树脂体系粘度最简便的方法是添加填料，其中气相二氧化硅、胶状含水硅酸铝等能使环氧体系形成凝聚结构，赋予触变性。填料不仅能增粘、降低成本而且可以改善固化产物的机械和电气性能[20]。

树脂中加入一种填料不可能使多项性能均获得改善，往往需要数种填料互相复配，此时除了需考虑到品种之外还需考虑到不同的晶相和粒度之间的配合[21,22]。

填料绝大多数是无机化合物。为了使它和环氧树脂的界面以化学键相结合，均采用偶联剂处理技术。不同的填料应选用不同化学结构的偶联剂。实践证明：使用经偶联剂处理的填料制成的环氧树脂固化产物在潮湿和煮沸状态下能保持良好的机械强度和电绝缘性[23]。这是由于环氧树脂与填料之间以较强的共价键替代了处理前的那种易于水解的氢键的缘故，偶联剂处理技术对玻璃纤维也很重要，对层压增强塑料的性能也有很大的影响[23,24]。

4.2. 增塑和增韧

一般的环氧树脂是一种刚性结构，它的固化产物脆性较大耐冲击性能差，因而环氧树脂的增韧改性一直是研究的热点。改性的方法如下：

①添加增塑剂和增韧剂；②共混合金；③纤维增强；④使用增韧性固化剂（见5. 固化剂）。

增塑和增韧的共同特点是增塑剂和增韧剂和环氧树脂形成均相结构。不同之处是增塑剂是非反应性，仅仅依靠较长的非极性烷基部分阻挡环氧树脂分子链的相互接近使它变软。使用增塑剂后环氧固化产物的耐热性、机械强度会大幅度下降，而且它会慢慢地迁移出来，失去增塑作用。因此使用增塑剂需要慎重。增塑剂一般是邻苯二甲酸的烷基酯。

增韧剂是具有活性基团的化合物或聚合物。它们能和环氧树脂或固化剂起化学反应，结合到固化产物的结构之中。和增塑剂相比较它的改性效果持久，对产物的耐热性机械强度影响较小。增韧剂按化学结构分类情况如下：①含二个或二个以上环氧基的柔性链段化合物或聚合物；②含有巯基等基团的聚合物如聚硫橡胶等。第①种物质有聚丙二醇二缩水甘油醚，二聚亚油酸二缩水甘油酯等早被人们所熟知，虽然它们对提高固化产物的伸长率和抗冲击性能有较大的作用，但是随着它们的使用和用量的增加固化产物的耐热性、耐药品性有大幅度的下降，限制了它们的应用范围[25]。目前具有环氧基的增韧剂是科学家们按照高分子结构设计原理制造的以聚氨酯弹性体为主链的环氧树脂。基本结构如下[26,27]：

(E)~~~(Ar)—(U)~~~(U)—(Ar)~~~(E)

(E)—(U)~~~(ALK)~~~(U)—(E)

~~ 柔软主链；(U) —聚氨酯结构；(Ar) —芳基；
ALK—烷基；(E) —环氧基

这种结构的聚合物具有以下特性[28]：

① 粘度小、无溶剂型可以常温，也可以加热固化。

② 固化收缩率低。

③ 和环氧树脂以任何比例相混和，硬度可在广阔的范围内调节。

④ 固化产物柔软有弹性、内应力小。

这种树脂制成的胶粘剂的不均匀撕裂强度上升约10倍，在−10℃仍有95～138%的伸长率。

4.3. 合金及增强

4.3.1. 合　金

近20年来随着高分子物理学研究的进展，环氧树脂增韧改性主要途径已集中于用高分子设计的原理、通过化学或非化学的方法来制备环氧树脂合金（epoxy resin alloy）。主要手段有橡胶和环氧树脂共混（blending）。聚烯烃和环氧树脂的交联网络相互贯穿。

在橡胶共混中应用最成熟的是端活性基丁腈橡胶。一定分子量的端羧基、羟基、巯基丁腈橡胶（CTBN、HTBN、MTBN）能溶解于环氧树脂中，而一经固化由于相分离使橡胶在固化产物中析出成为海岛结构，这些橡胶粒子能吸收外来的冲击能量[27]。S. Sanharan[29] V. T. Truong[30]对橡胶粒子的尺寸、弹性模量、橡胶粒子和环氧树脂界面的接合力与环氧固化产物的机械强度、耐热性的关系作了详细的研究。大久保[31]运用能析出形成球状的交联型橡胶制成了第三代环氧树脂胶粘剂。

除了丁腈橡胶之外，J. P. Bell 等人开发了丙烯酸丁酯-丙烯酸共聚弹性体（CTPBBA-AA）来改性环氧树脂[32]。认为适当羧基含量（10～15当量/mol）的共聚体增韧效果最为显著，T_g值随着羧基官能基的增加而下降，而官能基很小如$f=2$的共聚体和环氧树脂的相容性就很差。共聚体改性环氧树脂的冲击强度效果见图2。

使用丁腈橡胶等弹性体带来的副作用是固化产物的耐热性和电性能下降。因此近来人们开始看好硅橡胶这种耐热性、电性能优异的弹性体作为共混改性剂。E. M. Yorkgities[33]应用了*N*，*N'*-二甲基苯胺等作促进剂解决了硅橡胶和环氧树脂的相容性。越智光一研究了端氨基二甲基硅氧烷改性环氧树脂的收缩率、内应力的变化[34]。

中村吉伸、大久保政芳运用晶种乳液聚合法（seeded emulsion polymerization）将MMA-BA以及二甲基丙烯酸

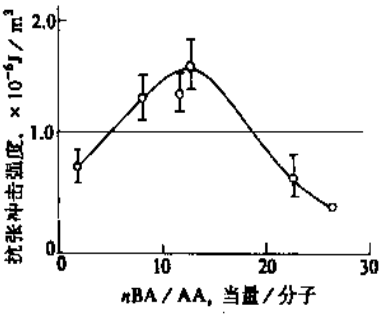


图2 聚合物中羧基当量与改性环氧树脂的抗张冲击强度的关系

双酚A型环氧树脂(Epon828)；固化剂：4，4′-亚甲基二苯胺；拉伸速度：3500±500mm/s

乙二酯制成直径小于2μm的粉末。这种粉末能溶解于环氧树脂中，在环氧固化的同时二种网络相互贯穿。据实验证明这种结构的聚合物不会降低T_g值而使断裂韧性值（K_{IC}）提高、内应力下降[35]。

4.3.2. 纤维增强

见6.3. 纤维增强塑料。

5. 固化剂

环氧树脂本身是一种热塑性的高分子预聚体，单独几乎没有使用价值。只有加入称作为固化剂的物质使它转变成三维网状立体结构不溶不熔的聚合物（常称固化产物）后，方才呈现出一系列优良的性能。因此环氧树脂的应用及固化产物的性能对固化剂的依赖性很大。

5.1. 固化剂的分类

固化剂种类繁多，分类无统一的方法（另见交联剂和固化剂）。

环氧树脂的固化反应主要发生在环氧基上。由于诱导效应，环氧基上的氧原子存在着较多的负电荷，其末端的碳原子上则留有较多的正电荷，因而亲电试剂（酸酐）、亲核试剂（伯、仲胺）都以加成反应的方法使之开环聚合，其电子效应和进攻态势见图3。

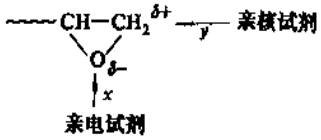
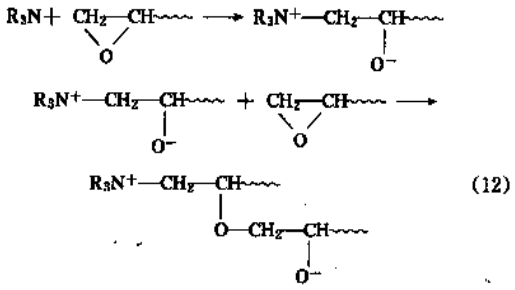


图3 亲核、亲电试剂加成开环聚合进攻态势

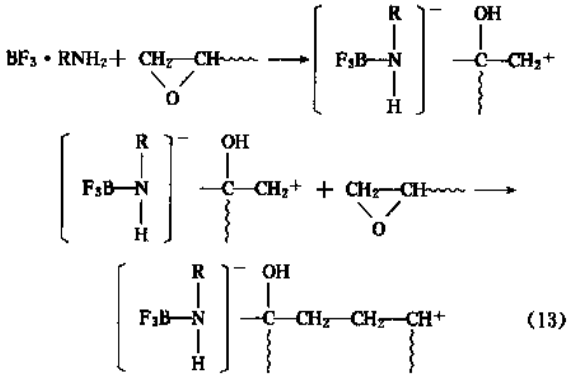
环氧树脂另一类固化反应是催化聚合反应，分阴、阳离子型聚合二种。

阴离子催化聚合机理见反应式（12）。



(12)

阳离子催化聚合机理见式（13）。



(13)

固化剂分类见图4。

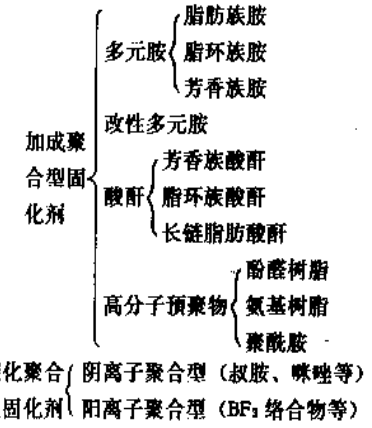


图4 固化剂分类

5.2. 加成聚合型固化剂[36]

加成聚合型固化剂的特点是将结构带入到固化产物中，因此又给环氧固化产物带来某些补充性能。

5.2.1. 多元胺

脂肪胺、脂环族胺、芳香族胺、聚酰胺固化环氧树脂的性能按顺序排列如下[36]：

耐热性（高→低）：芳香胺→脂环胺→脂肪胺→聚酰

胺。

色泽(浅→深)：脂环胺→脂肪胺→聚酰胺→芳香胺。

固化速度(快→慢)：脂肪胺→脂环胺→聚酰胺→芳香胺。

刺激性(强→弱)：脂肪胺→芳香胺→脂环胺→聚酰胺。

光泽(优→劣)：芳香胺→脂环胺→聚酰胺→脂肪胺。

胺类固化产物的特点是耐化学品性好。脂肪胺、聚酰胺能作室温固化剂。而芳香族二胺需要加热固化，固化产物的耐热性、机械强度、耐腐蚀性远比脂肪胺好。

5.2.2. 改性多元胺

有些脂肪胺对人身毒害和刺激较大，又易与空气中的二氧化碳生成盐，或吸收潮气泛白，必须进行改性。有时为了降低芳香族胺的固化温度也采用改性的方法。改性多元胺一般采用以下五种方法来制得。

(1) 环氧化合物加成多胺　由单或双环氧化合物和过量多胺反应制得。

(2) 迈克尔加成多胺 (Michael reaction)　由丙烯腈和多元胺进行加成反应而制得。产物对环氧树脂有良好的相溶性、并使固化反应变得缓和。

(3) 曼厄斯加成多胺 (Mannich reaction)　由多元胺和酚醛初期缩合物反应而制得。产物能在潮湿、低温条件下固化环氧树脂。

(4) 硫脲加成多胺　由硫脲和多元胺反应制得，产物活性基为巯基和胺基，所以能在很低温的温度下(5℃以下)固化环氧树脂。

(5) 芳香胺混合物　芳香族二胺均为固体，与树脂混和须加热，致使配合物的使用寿命缩短。将二种或二种以上芳香族二胺混合组成低共熔点混合物可呈液态，克服上述缺点。

Charles D. Wingard[37]研究了二胺基二苯甲烷(DDM)和间苯二胺(*m*-PDA)不同比例共熔混合物的状态及其固化产物的T_g值、热失重、电气性的变化，指出二者以1∶1比例共熔混合为佳。

5.2.3. 酸　酐

酸酐作为环氧树脂固化剂具有反应缓慢、收缩率小、机械和电性能优良等特点，所以常用于电气绝缘[38]。早期被采用的顺丁烯二酸酐(MA)、邻苯二甲酸酐(PA)都易升华，对人体有害。现已被液态或低熔点酸酐所替代。例如甲基化纳狄克(Nadic)酸酐、甲基四氢苯酐(MTHPA)、六氢邻苯二甲酸酐(HHPA)，它们易和树脂混合，室温或中温下粘度低、且对皮肤无刺激作用。G. Rokicki[39]指出这些酸酐的固化产物在耐冲击性、伸长率等方面均比PA有些提高。线型脂肪族缩聚酸酐有聚壬二酸酐(PAPA)、聚癸二酸酐(PSPA)的固化产物有较高的抗冲强度[40]。

酸酐在环氧树脂中的用量，单从酯化反应来看似乎应该是环氧当量比酸酐当量=1∶1。实际上反应非常复杂，并与树脂和酸酐的结构有关，各种体系的最合适的配比只有通过实验，比较固化产物的各项技术指标的变化来确定。大致的比例可参考表14。

表14　酸酐用量参考表

体　系	环氧当量	酸酐当量
无促进剂	1	1
路易斯酸促进剂	1	0.5～0.6
路易斯碱促进剂	1	0.85

5.2.4. 高分子预聚体

某些带有胺基、酚羟基等活性基团的高分子预聚体广泛用作环氧树脂固化剂。例如聚酰胺、酚醛树脂、氨基树脂，它们在使环氧树脂固化的同时较多地赋予本身的性能。

5.2.4.1. 聚酰胺　作为环氧树脂固化剂的聚酰胺是由二聚、三聚植物油酸或不饱和脂肪酸与多元胺酰胺反应制得的。由于结构中含有较长的脂肪酸碳链和胺基，可使固化产物具有高的弹性和粘结力、耐水性。它的施工性也较好，配料比例比较宽，毒性小，基本上无挥发物，能在潮湿的金属、混凝土表面施工。但它的缺点是耐热性比较低，热变型温度仅50℃左右，耐汽油、烃类溶剂性差。

聚酰胺固化剂品种较多，可以满足涂料、浇铸、粘结、多方面应用的需要，某些特殊品种可赋予固化产物高的剥离强度。例如(日)东都化成的G-730聚酰胺可使环氧胶粘剂剥离强度达到≥10kgf/cm，是普通脂肪族胺类的5倍。

5.2.4.2. 酚醛树脂　热塑性酚醛树脂(novolac resin)和A阶段热固性酚醛树脂(resol resin)都可以作为环氧树脂的固化剂。环氧-酚醛体系固化产物具有高的耐热、耐水、抗酸及抗硫等性能。

环氧和热塑性酚醛体系固化温度需要≥180℃和长时间的烘烤。为了降低固化温度，缩短固化时间，可以在该体系使用咪唑、三苯基膦等促进剂[41]。环氧-热塑性酚醛体系较多地作为涂料使用。

环氧树脂和A阶段热固性酚醛树脂在一定的条件下反应可以生成较稳定的B阶段产物。这种产物在加热、加压时能迅速地转变为完全固化的C阶段产物。这种特性被应用在层压材料和模压材料的制造中。但作为集成电路用的环氧酚醛塑封模压料，为了赋予各种良好性能

则选用热塑性酚醛树脂。

5.2.4.3. 氨基树脂 丁醇醚化的脲醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂和环氧树脂均有很好的相溶性。这种体系主要用于制造涂料。固化的漆膜色泽比环氧酚醛漆浅，光泽、硬度很好，可是耐化学品性要差一些，用三聚氰胺甲醛树脂固化的漆膜尤其如此。

5.3. 催化聚合型固化剂

催化聚合固化剂本身不加入到固化产物结构中去，仅仅使环氧基按离子型反应机理开环聚合。添加量仅影响聚合速度，与固化物性质基本无关，催化活性的大小取决于该类固化剂酸、碱度。

属于阴离子催化聚合型固化剂有叔胺、仲胺、咪唑和羧酸的金属盐等。典型的叔胺是苄基二甲胺(BDMA)，2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚(DMP-30)等。它们单独作固化剂的例子比较少，常用作为酸酐、液态聚硫橡胶及聚酰胺固化促进剂。

咪唑和环氧树脂混溶后使用期较长，但在50℃左右，几小时内即能固化。所得产物有高的热变形温度。并且挥发性小、毒性低，很受使用者的欢迎。咪唑环中有叔氮原子，对酸酐、双氰胺又具有固化促进作用。

属于阳离子催化聚合型固化剂有 BF_3、PF6、AsF_6、SbF_6 等路易斯酸。由于在树脂中的溶解性和实用性方面有欠缺，通常是将它们制成络合物降低反应活性，或制成鎓盐作为潜性固化剂使用。详见下一节潜性固化剂。

5.4. 潜性固化剂

上述固化剂与环氧树脂的配合物使用寿命仅几分钟至数天，只能在使用时将固化剂配合到环氧树脂中，即树脂和固化剂分为A、B两个组分使用。这带来了工作烦琐、计量可能有误、余料浪费等问题。

潜性固化剂在使用前就已配合到环氧树脂中，成为单组分配合物。在常温下配合物可有2～6个月乃至更长的贮存期。当在外界条件（热、压、光等）作用下解潜，固化树脂。表15列出此类固化剂的潜伏方式、解潜方法和典型品种。

表15 潜伏性固化剂的典型品种与潜伏、解潜方式

潜伏方式	解潜方法	典型品种
(1)高温离子型聚合	加热	三氟化硼胺络合物
(2)室温不溶性	加热溶解	双氰双胺、咪唑金属盐
(3)封闭官能团	加热	异氰酸酯咪唑加成物
	湿气	酮亚胺
	紫外辐射	二苯基碘鎓，三苯基锍盐
(4)微胶囊化	加压、加热	聚酰胺包覆脂肪胺
(5)分子筛吸附	加热、湿气	铝硅酸盐吸附脂肪胺

由于微胶囊化，分子筛吸附二种方法工业化产品的质量稳定性比较差，目前最为实用的是表15中列出的(1)～(3)方式。

随着现代工业的发展，希望潜性固化剂不仅有长的贮存期而且能在中等温度下迅速固化。改性异氰酸酯与咪唑加成物（DGTI）[42]以及咪唑、四氢苯酐复合固化剂[43]在环氧树脂中均有2～6个月的使用寿命，又能在120～150℃时10～20min内固化，能满足这种要求。

紫外光解潜型固化剂中三苯基锍鎓盐的稳定性非常好，在避光下、室温或150℃热态下均有近一年的使用寿命。用紫外光照射时分解出路易斯酸，能使脂环族型环氧树脂迅速固化[44]。在二苯基碘鎓盐中加入阳离子型染料吖啶，可得到可见光分解型固化剂，使应用范围变得宽广。早濑修二研制成功了三乙酰丙酮铝，三乙酰醋酸乙酯铝/三苯基特丁基硅过氧化物新型光分解固化剂，解决了以往光固化剂分解出强酸型离子残存在固化体系中造成金属材料被腐蚀、绝缘性下降的问题[45]。对于它们的制备、反应动力学、应用的研究近年来是非常的活跃。

围绕着固化剂对环氧树脂固化产物结构和物理的变化，该研究领域已深入到网络结构和微观形态，从而对产物的内应力、力学强度、热态性能、电绝缘性等不仅可以作理论上的解释，而且又能对实际应用、加工工艺研究起到具体的指导作用[46,49]。

6. 应 用

环氧树脂优良的物理机械、电绝缘性能、与各种材料的粘接性能，其使用工艺的灵活性是其它热固性塑料所不具备的。因此它能制成涂料、复合材料、浇铸料、胶粘剂、模压材料和注射成型材料，在国民经济的各个领域中得到广泛的应用。

6.1. 涂 料

环氧树脂在涂料中的应用占较大的比例，它能制成各具特色、用途各异的品种。其共性如下：

(1) 耐化学品性优异、尤其是耐碱性。

(2) 漆膜附着力强，特别是对金属。

(3) 具有较好的耐热性和电绝缘性。

(4) 漆膜保色性较好。

但是双酚A型环氧树脂涂料的耐候性差，漆膜在户外易粉化失光又欠丰满，不宜作户外用涂料及高装饰性之用；因此环氧树脂涂料主要用作防腐蚀漆、金属底漆、绝缘漆，但杂环及脂环族环氧树脂制成的涂料可以用于户外。

6.1.1. 低分子量环氧树脂在涂料中的应用

6.1.1.1. 胺固化系统涂料 低分子量环氧树脂粘

度比较小，可配制成无溶剂或高固体分的涂料。它和脂肪胺及加成物等配制而成的涂料可在室温下固化，完全固化后的漆膜对脂肪烃类溶剂、稀酸、碱和盐雾有优良的抗性。可作为重防腐涂料，用于不能烘烤又要求防腐蚀的大型设备及土木工程中，例如：化学品贮槽、油罐的内壁、纸浆槽、地下管道、海港码头及船舶等。该系统涂料用沥青改性后耐水性更好，适宜于涂装水下工程设施。

聚酰胺固化的环氧树脂漆富有弹性，又能在潮湿的钢铁、混凝土表面施工，除了耐化学品性能比脂肪胺及加成物固化环氧漆有所下降外，其它性能都接近上述的涂料，用途基本相同。近年对食品和药厂的地坪的卫生条件有了更高的要求，这类涂料作为符合GMP标准的地坪涂复材料有了很大的发展[47]。

6.1.1.2. 潜性固化系统涂料　作为电绝缘用的浸渍漆通常由低分子量环氧树脂、活性稀释剂改性酸酐或硼胺络合物组成。目前用封闭异氰酸酯改性咪唑大有取代硼胺络合物固化剂的趋势。因为它具有使用寿命长、固化温度低（120℃左右）[42,43]的特点。

6.1.1.3. 紫外光固化涂料　低分子量环氧树脂和丙烯酸或甲基丙烯酸反应制成丙烯酸环氧酯。它和丙烯酸酯单体及安息香醚类、二苯甲酮等光敏剂可制成紫外光固化的涂料，这类涂料可在紫外光照射下几秒至数分钟内固化，又是无溶剂型的，有节能、省资源、高效的特点。目前广泛应用于木材、纸张、塑料、印刷电路板的涂装。其缺点是涂膜内部应力大，对金属附着力较差，目前已研究了对策，应用面可望拓宽[48,51]，牙科用的品种也达到实用阶段[50]。

6.1.2. 中等分子量双酚A型环氧树脂在涂料中的应用

中等分子量双酚A型环氧树脂在涂料中的应用面最广，用量也最大。

6.1.2.1. 环氧酯涂料　中等分子量双酚A型环氧树脂经植物油酸酯化反应而制成环氧酯，它在室温下贮存稳定性很好，可以做成单组分的清漆、磁漆、底漆、腻子等用于防腐蚀、电绝缘。虽耐碱性不及胺及胺加成物固化环氧漆，但是因它使用方便，用途十分广泛。根据所用的油酸和酯化程度不同可制成长油度、中短油度环氧酯。长油度者加入环烷酸钴、锰、锌等催干剂后能在室温下接触空气而干燥；短油度者则可供烤干燥，或和其它树脂例如醇酸、氨基、酚醛树脂并用。中油度者兼有长、短油度环氧酯之间的性能。

6.1.2.2. 电泳涂料　环氧酯经不饱和二元羧酸(酐)双键加成再用胺类中和即制得具有水溶性的阳离子型电泳漆。由于污染小又可实现涂装自动化，从60年代问世以来，一直用作汽车等金属的底漆，受到重视。近十年来阴极环氧电泳漆几乎占有了整个汽车底漆的市场，其品种、性能还在不断地开发和提高。主要的技术趋势是季铵盐环氧树脂和异氰酸酯预聚体交联体系[52~55]。它们的特点：漆膜不会因金属离子而污染，防腐蚀性更好。

6.1.2.3. 粉末涂料　粉末涂料是一种100%固体分，借助于空气作为分散媒介进行涂装的产品。由于符合环境保护和节省资源日益高涨的呼声，因此它是涂料中产量增长率最高的品种，中国的粉末涂料产量从1981年的60t到1991年已增至的15000t，前后翻了8翻就是最明显的例子[56]。

纯环氧树脂型粉末涂料由中等分子量环氧树脂、双氰双胺、填料、颜料等经螺杆挤出、粉碎、分级后制成。具有优良的电绝缘性能，主要用于静电流化床涂敷大电机的定子线圈、分马力电机铁芯等[57]。

环氧-聚酯型粉末涂料（hydrid powder coating）是粉末涂料中产量最高、用途最广的品种。用酸值（45～100)的端羧基聚酯作固化剂可较大的提高涂膜的光泽度和抗冲击强度，有较高的装饰性。这种涂料采用静电喷涂法广泛地应用于家用电器、仪器仪表、缝纫机等的涂装。

聚酯-TGIC粉末涂料是由酸值27～37的聚酯树脂为主体、三聚氰酸三缩水甘油酯为交联剂的户外使用型品种，具有良好的耐候抗腐蚀性。因此广泛地应用于建筑门窗、栅栏、路灯罩、交通工具等的涂装[58]。

环氧-酚醛型粉末涂料主要用于管道的内壁涂装，从1975年已开始在西欧许多油田的注水管、输油管中使用了十几年，证明其抗腐蚀，耐热性均超过传统的挥发性溶剂漆。因此目前世界各国都在扩建这种粉末涂料的生产装置[59]。

6.1.3. 高分子量、超高分子量双酚A型环氧树脂在涂料中的应用

高分子量双酚A型环氧树脂和酚醛树脂、氨基树脂组成的单组分涂料对金属有很强的附着力、柔韧性、冲击强度、抗化学品性，基本无毒符合食品卫生标准。因此它广泛应用于罐头、包装桶的内壁涂装以及耐热耐腐蚀的化工设备防腐涂装、金属卷材涂料。

超高分子量环氧树脂可直接用作涂料，除耐腐蚀性不及上述环氧酚醛、环氧氨基之外，其涂膜的柔韧性更好，主要用途是食品罐头内壁接缝补涂料，封口用盖密封垫料的底涂料及金属卷材涂料。

乳液型涂料由高分子量环氧树脂和带有羧基的胺类化合物的反应产物经中和后分散在异丙醇水溶液中而得到。这类涂料经美国莫比尔涂料公司不断的改进，其产品已用于供内装饮料的易拉罐内壁的涂装[60,61]。环氧树脂涂料分类见图5。

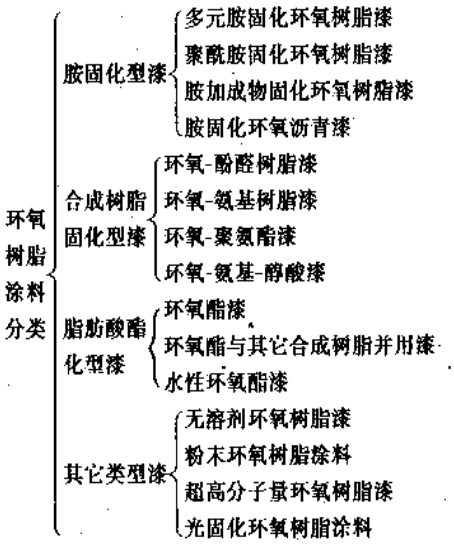


图5 环氧树脂涂料分类

6.2. 浇铸、反应注射成型

环氧树脂的固化收缩率是热固性树脂中最小的，形变小使尺寸易于准确，产物又有优异的电绝缘性和机械强度，因此能运用浇铸、反应注射成型工艺来制造电气绝缘产品、模具以及供力学研究用的光测弹性材料。

6.2.1. 浇 铸

随着电器、电子工业的发展，对产品的绝缘有了更高的要求，从而使环氧树脂的干式、整体绝缘结构和全密封工艺在电力互感器、变压器、绝缘珠等产品上得到普遍的推广，单件浇铸量从几十公斤增加到了几百公斤。生产方式也更为专业化。为了提高生产效率，节省能源，一些新的浇铸工艺如压力凝胶法(PC法)、自动压力凝胶法(PAC)、自动脱模凝胶法(CMRD)等得到了应用[62,63]。这些工艺要求环氧树脂体系要有更好的工艺稳定性，例如：粘度、使用寿命、凝胶时间，固化速度等。这些除涉及到固化体系的化学结构、反应活性之外还与杂质离子含量有很大的关系。例如环氧树脂中的钠离子含量达到200ppm，或氯化钠含量达到1000ppm可使环氧树脂-桐油酸酐系统胶化降至无法使用地步。离子杂质对固化产物的高温电绝缘性介质损耗角正切值(tg δ)影响也很大。浇铸件的大型化、嵌件的复杂化给制品的防开裂带来了难度，在配方设计和工艺中选择时尽可能去减少内应力的产生，因此同样是液态环氧树脂-液态酸酐-叔胺-填料的体系也有千变万化。

环氧树脂的浇铸体受力后具有记忆性，可以用光学仪器来观察、测量受力前后的干涉条纹的变化。从而可分析出建筑和机械结构合理与否，这种材料被称为光测弹性材料。光测弹性材料在设计配方和浇铸固化工艺时尽可能产生小的应力，由于体系中不能加入填料，对于减少体积收缩必须采用特殊的手段，例如采用螺环状酸酐、双酚A环状内脂等[64,65,66]。

用环氧树脂制成的模具代替金属模，用浇铸成型的方法代替金属烦琐的车、钳、刨、铣机械加工，不仅能大大地缩短制造周期而且能够降低成本。为了提高环氧模具的机械强度，在结构上采用玻璃纤维增强，增加表面碳化硅耐磨层等技术。虽然和钢模具在强度上差距还很大，但足以胜任2mm以下铝板、1mm钢板的冲压、延伸的及铅锡材料的拉伸。使用环氧模具可获得可观的经济效益，又便于产品的更新和改型。

6.2.2. 反应注射成型

热固性树脂组分通过注塑机打入模具，在模具内发生固化反应，随后脱模得到制品的成型方法称作为反应注射成型(reaction injection molding)，简称(RIM)。美国的G. E公司自1979年率先实现环氧树脂反应注射成型的十几年来，这种新型的加工手段在工艺水平和装备水平上都获得了飞跃的发展，已在发达国家作为多品种、小批量、较大电器绝缘制品生产的主要方法。因为它具有以下优点：①原料成本低(和环氧模压料相比较)；②成型周期短，模具周转快(10min内)；③模具造价低(可用铝材)；④因在压力下，成型制品内应力小合格率高。树脂体系有双酚A型液体环氧或它和脂环族环氧的混合物，固化剂体系由聚酰胺，芳香族胺、酸酐或潜性固化剂组成。它可以是单组分，也可是双组分的。整个成型过程仅10min之内，所以要求计量、混合、注射、模具温度、锁模时间控制得十分精确。目前已出现了带电脑控制的注射成型机。

近年来环氧RIM法又得到了新的发展。例如互穿网络(IPN)的环氧-聚氨酯体系[68,69]，纤维增强反应注射成型法(reinforced reaction injection molding)简称RRIM，这二种方法都使环氧树脂注射成型制品的机械强度有很大的提高[70,71]。

6.3. 纤维增强塑料

环氧树脂和玻璃纤维、碳纤维、芳纶(kevlar)、硼纤维组成的增强塑料其比强度、比弹性率远超过铝、钢(见图6)，并具有耐腐蚀、电绝缘性，与不饱和聚酯FRP相比有更高的耐热性和耐腐蚀性。这些特殊的性能使它们能作为结构材料在各重要部门应用。

6.3.1. 双酚A型环氧树脂

6.3.1.1. 低分子量环氧树脂 这种树脂和脂肪族胺及加成物组成的胶液与玻璃纤维布可以采用手糊成型法来制造增强塑料。由于这种体系能在室温、接触压力下成型，所以大都用来制造耐腐蚀的大型贮槽、容器和

管道等。胶液的配方和施工的质量影响了制品的性能，其波动性不易控制[72]。

这种树脂和A阶段立索尔型酚醛树酯、E型玻璃纤维布用干法层压的方法制得的增强塑料是大型发电机槽楔的主要绝缘材料，也常用作电器开关箱绝缘和结构材料。这种增强材料制造时表面敷上还原铜箔即制得印刷电路板、广泛应用于电子行业[73]。

液态环氧树脂和A阶段立索尔型酚醛树脂或酸酐或咪唑等组成的胶液与经硅烷处理的长丝玻璃纤维采用缠绕的工艺，在内衬器材上可制成耐高压容器例如气瓶等用。由于强度高，重量轻受到航天、航空工业的青睐。

在模具中玻璃纤维布已做好铺垫，随后将液态环氧树脂和酸酐混合物用减压法浇注入，再用压力除去残余的胶液。最后在加热加压下成型。作为电器绝缘使用时，模具中还放入金属嵌体，这种制品优点是孔隙少、游离电压低，是高压开关、SF_6为介质的电器良好的绝缘体。

6.3.1.2　中等分子量环氧树脂　中等分子量，低分子量环氧树脂以及环氧双胺、溶剂等组成的胶液，用干法层压可制成浅色透明的增强材料，在其表面敷以铜箔即可制得高性能的印刷电路板。为了达到阻燃性，根据要求的不同或添加阻燃剂、或用四溴双酚A型环氧树脂代替普通环氧树脂。

6.3.2.　酚醛环氧、脂环族环氧树脂

酚醛环氧树脂以内次甲基四氢苯酐为固化剂，0.1mm平纹经沃兰处理的玻璃布为增强纤维，经过180℃的热压和220℃热处理后，制品在260℃其弯曲强度、表面电阻、体积电阻能保持原始值的60%以上[74]。

二氧化双环戊烯基醚以间苯二胺作固化剂制成的玻璃纤维增强材料，马丁耐热达到274℃，抗张强度达到3.53×10^8Pa（3600kgf/cm²），抗弯强度达到3.46×10^8Pa（3526kgf/cm²）。由于主链是脂肪环具有良好的耐候性，可作为雷达天线罩用[75]。

6.3.3.　丙烯酸环氧酯

它仅在端基含有酯基和不饱和双链，主链是环氧树脂，保持了环氧树脂的耐腐蚀、机械强度高的特点，又能和不饱和聚酯一样用苯乙烯类不饱和单体作交联剂，通过过氧化物引发聚合。这类树脂目前已有通用防腐型、耐高温型、阻燃型三大类。它们的玻璃纤维增强材料在99℃，32%浓度的盐酸下、以及99℃，10%浓度的NaOH中的力学性能均超过双酚A型聚酯树脂。因此这种增强的塑料已在化工设备中应用。例如：热碱液贮槽、输液管道、分离器、装载次氯酸钠的贮槽、防腐蚀地坪等。

6.3.4.　缩水甘油胺、碳、芳纶纤维增强塑料

二氨基二苯甲烷四缩水甘油胺和三缩水甘油基对氨基苯酚与D.D.M.、D.D.S.固化剂组成的胶液在40℃下有二周以上的使用寿命，对碳、芳纶纤维均有良好的浸润性和粘结强度，固化产物有250℃以上的热变形温度[76,77]。环氧-碳纤维、环氧-芳纶纤维均采用层压、缠绕、模压法成型，制品由于重量轻、而耐力学疲劳用于航天航空工业。例如：环氧-碳纤维增强塑料的比重是铝合金的60%，比强度、比弹性率又大大超过了后者，因此已在战斗机、直升飞机、民航机的机翼、机身等主承力件上使用。环氧-芳纶纤维增强塑料机械强度更好，具有高应力断裂寿命、良好的周期拉伸疲劳性、在低应力下具有弹性、高应力下则有塑性，十分类似金属。这些性能均优于环氧-玻璃纤维、环氧-碳纤维[73]，见图6。

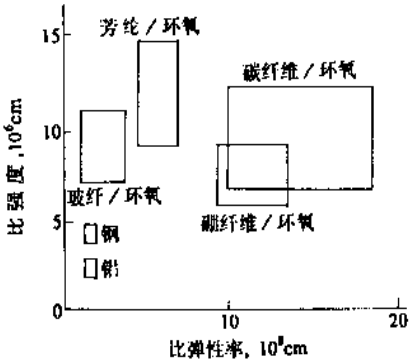


图6　环氧增强塑料和钢、铝比强度、比弹性率的比较

复合纤维增强塑料比单种纤维有更好的强度。例如：芳纶纤维和碳纤维以1∶1混合，用二胺基二苯甲烷四缩水甘油胺/DDS体系组成的增强塑料弯曲强度超过620MPa，是单芳纶增强材料的1倍，抗冲击强度是单碳纤维的2倍，它的比重仅是环氧-玻璃纤维的30%。由于芳纶纤维价格比较贵，它的用途只限于军事工业和航天航空工业。它已使用于飞机的方向舵、舱门等。例如在L1011三星式客机上使用后，每架飞机减轻重量365kg，在坦克上作后防弹板，以及头盔和防弹衣[78,79]。

缩水甘油胺和DDM、DDS体系的固化产物以前存在着耐高温湿热性差、脆性较大的缺点，现已经过研究得到了解决。CIBA-GEIGY用该公司生产的TGDDM和RD-91-103，芳胺固化剂加工成一种新材料。它的室温弯曲强度1600MPa、弯曲模量145MPa、压缩强度1620MPa[80]。

用聚醚砜热塑性塑料来改性缩水甘油胺制成合金，在固化后聚醚砜形成球状微粒子，不仅能提高抗冲击强度而且有优异的耐湿热性[81]。

由于碳纤维工业的发展、价格的大幅度下降，环氧-碳纤维制品已广泛地应用于体育用品：钩鱼杆、网球板、高尔夫球杆等。

6.4. 胶粘剂

环氧树脂除了对聚烯烃类塑料粘结性不好之外，对于各种金属材料如铝、钢、铁、铜以及非金属材料玻璃、木材、混凝土等，热固性塑料如酚醛、氨基、不饱和聚酯等都有优良的粘接性能，因此有万能胶之称。

环氧胶粘剂有着高的剪切、扯离强度和良好的耐热、耐水耐腐蚀、电绝缘性，能承受较大的力。其某些强度达到或接近于被粘结的金属材料，因此是结构型胶粘剂的重要品种。

但是一般纯环氧胶粘剂脆性较大，不耐冲击，剥离强度低，极大多数是二组分型，使用有所不便。因此出现了很多改性、复合型环氧胶粘剂。随着胶粘剂的组分、固化条件、胶粘工艺、表面处理的方法的不同，胶粘剂的性能有着很大的变化。环氧树脂类胶粘剂的主要用途见表16。

6.4.1. 土木建筑用胶粘剂

现代土木建筑的特点是建材的多样轻质化，施工的规范化和周期的缩短，抗地震、风蚀要求的提高，维修保养的便捷。环氧建筑胶顺应了现代土木建筑发展的总趋势，所以近十几年来发展迅速。胶种向着低毒、能在特殊条件下（例如：潮湿面、水下、油面、低温）固化、室温固化、高强度的结构胶、高弹性的方向发展。应用面从单一的新老水泥的粘合、建筑裂缝的修补发展到基础结构、地面、装璜、电气、给排水等施工工程中。见表17。

6.4.2. 汽车机械工业用胶粘剂

6.4.2.1. 汽车用胶粘剂 汽车制造工业继续朝着轻量、高速、低成本、安全、节能、舒适、长寿命的方向发展，见表18。因此车身胶粘剂用量及品种在不断地增加。据日本日产汽车公司的统计，环氧类胶粘剂用量占25%。其特点如下：①油面粘接性提高。②单组分化，能在40℃下保存半年，150℃左右与电泳底漆同步固化。③安全固化前能经受磷化处理不渗流不污染电泳漆。④高强度结构胶。

6.4.2.2. 机械工业用胶粘剂 环氧胶粘剂在机械工业中的主要用途是维修和安装。传统的用途：铸件砂眼修补、床体裂缝粘结扣合修复、机床导轨、塞铁磨损尺寸修正、量具修正。

由于环氧胶粘剂的机械强度、耐热性、工艺操作性的提高，目前可用于以下特殊的场合：

(1) 机器主轴磨损尺寸的修复 以美国 Devcon 公司为名的含金属环氧树脂修补胶能在室温下固化，耐热达300℃，即使在−15℃下一天内也能固化。具有高耐磨性和硬度[90a]。

(2) 不停车粘结堵漏[90b] 由英国 Furmaniee Gmbh 公司首创的密封胶粘剂法兰带压堵漏技术可在不停车的情况下，堵塞法兰、管道、焊缝、阀门等的泄漏。其中有二种品种是由环氧树脂等组成。F69A 型适用于蒸汽、水、空气等介质，F69D 型则适用于化学气体和液体及碳

表16 环氧树脂类胶粘剂的主要用途

应用领域	被粘材料	主要特性	主要用途
土木建筑	混凝土，木，金属，玻璃，热固性塑料	低粘度，能在潮湿面（或水中）固化，低温固化性	混凝土修补（新旧面的衔接），外墙裂缝修补，嵌板的粘结，下水道管的连接，地板粘结，建筑结构加固
电子电气	金属，陶瓷，玻璃，FRP 等热固性塑料	电绝缘性，耐湿性，耐热冲击性，耐热性，低腐蚀性	电子元件，集成电路，液晶屏，光盘，扬声器，磁头，铁芯，电池盒，抛物面天线，印刷电路板
航天航空	金属，热固性塑料，FRP	耐热，耐冲击，耐湿性，耐疲劳，耐辐射线	同种金属、异种金属的粘接，蜂窝芯和金属的粘接，复合材料，配电盘的粘接
汽车机械	金属，热固性塑料，FRP	耐湿性，防锈，油面粘接，耐磨耐久性（疲劳特性）	车身粘结，薄钢板补强，FRP 粘结，机械结构的修复、安装
体育用品	金属，木，玻璃，热固性塑料，FRP	耐久性，耐冲击性	滑雪板，高尔夫球杆，网球拍
其它	金属，玻璃，陶瓷	低毒性，不泛黄	文物修补，家庭用

表17　环氧胶粘剂在土木建筑上的主要用途

工程类别	粘接对象	典型用途	主要组成
基础结构	岩石-岩石 金属-石或混凝土 金属-混凝土 金属-金属	疏松岩层的补强、基础加固、预埋螺栓、底脚等，柱子、桩头、接长、悬臂梁加粗、桥梁加固、路面设施敷设	环氧-稀释剂-改性胺 环氧-填料-改性胺 双酚S环氧-缩水甘油胺树脂-丁基橡胶-改性胺
地面	瓷、花岗石-混凝土 金属-混凝土 砂石-混凝土 PVC-橡胶-金属	耐腐蚀地坪制造中粘结构及勾缝；地面防滑和美化、净化；地板的铺设	环氧-填料-改性胺 环氧-聚硫橡胶-改性胺[82] 丙烯酸酯-环氧共聚乳液
维修	混凝土、钢筋、灰浆	堤坝、闸门、建筑物的裂缝、缺损、起壳的修复，新旧水泥搭接	环氧-糠醇-改性胺[83] 环氧-沥青-改性胺 环氧-活性石灰-改性胺
装璜	金属、玻璃、大理石、瓷砖、有机玻璃、聚碳酸酯	墙面、门面、招牌、广告牌的安装和装璜	环氧-聚氨酯[84] 环氧-有机硅橡胶[85]
给排水	金属、混凝土	管道、水渠衬里，管接头密封	环氧-改性芳香胺

表18　环氧胶粘剂在汽车上的主要用途

用途	被粘材料	粘结部位	典型组成
卷边、点焊	钢板-钢板	发动机罩、门、行李箱底	单组分，环氧-聚氨酯[86,87]
补强	钢板-FRP 钢板-发泡材料	门中部 门把手	环氧-偏硼酸三甲酯 环氧-聚酰胺
结构粘接	碳、玻璃纤维钢、生铁	驱动轴、刹车片	单组分环氧原浆料[88,89]
粘结密封	FRP-涂装钢板	车顶-窗框	环氧-聚硫橡胶
装饰粘接	聚丙烯酸酯-聚丙烯	后背灯座	改性环氧树脂

氢化合物介质。

6.4.3.　电器、电子工业用环氧胶粘剂

在电器、电子工业中应用环氧胶大致有以下3种目的：①作为绝缘性粘结；②作为导电散热性粘结；③作为部件、元件的组装。因为环氧胶粘剂具备了以下3种性能：①电气性：绝缘性、耐电压、耐电晕性、耐漏电痕迹；②机械性能：短时间内达到高强度；③无腐蚀性，耐介质性。

6.4.3.1.　电器用胶粘剂　电机制造中槽楔钢棒之间的绝缘固定，目前均使用环氧粉云母带，经热压成型。具有耐高温、耐振动性、绝缘性能。云母带主要组成为玻璃纤维布上涂有环氧-桐油酸酐-云母。

变压器中的硅钢片之间的粘结采用环氧胶粘剂可提高磁性、减少硅钢片的振动。

目前电子加速器的铁心，以及长距离输送的三相电流的位相器均用环氧胶粘剂粘结。

特殊的电机无铁芯绕组扁平粘接结构：以玻璃布为基材，浸渍固体双酚A环氧树脂、潜性固化剂、溶剂等组成的胶液，烘干后成胶膜。4～6层紫铜导体绕组每层中间夹以胶膜，经160℃热压成型。这种成型品可以经受冲床冲压成材。

6.4.3.2.　电子用环氧树脂胶粘剂　电子工业中使用的材料类型越来越多，除电子元件、金属、陶瓷之外还有玻璃、塑料、层压板、碳棒、液晶等，它们之间的连接有时不能用铆接和焊接只能用粘结剂。在电子工业用环氧胶粘剂中颇有特色的是导电性胶粘剂（见表19），其中导电性填料是关键的组分，见表20。

6.5.　环氧模塑料

环氧树脂另一个重要的应用领域是环氧模塑料，它有电子工业级、通用级二个品级产品。大致成分见表21。

模型料的简单制造工艺如下：将纤维切成短丝，其

表19 导电导热胶的主要品种及用途[91,92]

典型用途	性能要求	主要组成
电子管散热片，场致发光管引出线粘结	电阻率(5～6)×10⁻³Ω·cm 铜或铝剪切强度，MPa (室温)≥14.7； (200℃)≥9.8	缩水甘油胺环氧，丁腈橡胶，咪唑，银粉
石墨银电极粘结	电阻率(1～2)×10⁻³Ω·cm 黄铜剪切强度，MPa (室温)≥10.9； (120℃)≥7.8	双酚A型环氧树脂，邻苯二甲酸二烯丙酯，咪唑，银粉
代替焊锡用于电子元件和印刷电路板、玻璃、陶瓷粘结	电阻率(1～2)×10⁻³Ω·cm 铝剪切强度，MPa (室温)>12.7； (150℃)<7.8	环氧树脂，聚乙烯醇缩甲乙醛，咪唑，还原银粉
导热结构胶粘结各种金属	热导率(58～120℃) 1.08～1.04W/(m·K) 剪切强度(铝-铝)，MPa (室温)≥24.5； (120℃)≥7.8 不均匀扯离(铝-铝)，MPa (室温)≥4.9； (120℃)≥4.2	环氧树脂，丁腈橡胶，银粉，乙炔炭黑，间苯二酚

表20 各种填料的特性

填料	使用性能		固化物的电阻率 ρ，Ω·cm	成本	备注
	常温干	热固化			
银粉	○	○	10^{-3}～10^{-5}	高	代表性
金粉	○	○	10^{-3}～10^{-6}	极高	高可靠性
铜粉	×	△	10^{-3}～10^{-6}	低	期望发展
镍粉	○	×	10^{-2}～10^{-3}	低	电磁波屏蔽用
铜镀银	○	○	10^{-3}～10^{-4}	中低	可在150℃使用
玻璃镀银	△	△	10^{-2}～10^{-3}	稍高	代表性
碳粉	○	○	10^{6}～10^{-2}	低	代表性散热填料

注：○—好；△—中等；×—差。

它原料均粉碎成粉末；所有的原料经过高速混和后，在螺杆机或二辊混炼机中热混、挤出，控制物料达到一定的胶化时间和熔融流动性后冷却再粉碎，或以粉末状或再加工制成饼状提供给用户。

环氧模塑料以传递模塑(R-M)成型，加工在低压下快速进行。生产效率高，制品质量好，成本低，因此在

表21 环氧模塑料的基本组成

主要原料	电子级	通用级
树脂	邻甲酚甲醛环氧树脂	邻甲酚甲醛环氧树脂，酚醛环氧，双酚A型环氧，缩水甘油胺
固化剂	酚醛树脂	酚醛树脂，潜性固化剂
固化促进剂	咪唑，DBU	咪唑、DBU
无机填料	熔融或结晶SiO_2	熔融或结晶SiO_2等
增强纤维		玻璃，碳纤维
偶联剂	硅偶联剂	硅偶联剂
内脱模剂	蜡、硬脂酸盐	蜡、硬脂酸盐
着色剂	炭黑	炭黑等
阻燃剂	四溴双酚A环氧树脂，三氧化二锑等	四溴双酚A环氧树脂，三氧化二锑等

电子、电器的封装、绝缘、结构件的制造等方面得到了普遍的应用。

6.5.1. 电子级模塑料

为了保护集成电路(IC)不受湿气、温度、外力的冲击和影响，普遍采用EMC作封装。随着电子工业的飞速发展，集成度迅速从16K比特发展到64K比特，又飞跃到265K比特，目前发达国家又在为1兆比特超大规模集成电路(VLSI)的工业化生产而努力。集成度的提高、元件的小型、扁平化均对EMC提出了更高的要求。(1)树脂纯度的提高。IC中的铝电极极易受到树脂中的Na^+、Cl^-的腐蚀，因此必须严加控制，要求进一步提高环氧树脂净化技术，目前已使高纯度的邻甲酚甲醛树脂实现了工业化生产(Na^+，含量<1ppm，Cl^-<1ppm，可水解氯<350ppm)；超高纯度的树脂正在创造条件进入工业化生产(Na^+，Cl^-离子含量同前，可水解氯量<150ppm)[93]。(2)提高封装料可靠性的关键技术是实现低应力化。封装后的IC在经受严格的冷、热冲击，高压水蒸煮的试验时，致使封装失败的原因是内应力的存在引起的封装料和元件界面发生开裂。所以在实现封装料的低应力化时只有采取降低线膨胀系数和降低弹性率。降低线膨胀系数的最好方法是在封装料中使用高填充量的二氧化硅。据研究[94]：当填料量应达到60～70%(体积)甚至更高，线膨胀系数可低达1.0×10^{-5}/℃，固化收缩几乎是零。高填充量会使模塑料的熔融流动性变差，对策是使用平均粒度为6～8μm球型熔融二氧化硅。

树脂的低弹性率的对策是①邻甲酚甲醛环氧树脂和硅橡胶、丁腈橡胶共混形成海岛结构；②环氧树脂自身结构的变化，例如部分长链烷基代替原树脂中的次甲基。同时提高树脂耐水性的方法是：在树脂结构中引入萘，对环戊二烯和氟元素使高压蒸煮后的材料吸水率下降25%以上[95]。

不同的IC应选用不同性能的模塑料，H. E. Bair对八种模塑料进行了性能评价[96]。

6.5.2. 通用级模塑料

通用级模塑料主要作为电器绝缘和结构件的制造。虽然树脂的纯度要求没有电子级那么高，但对力学性能要求却很高。为了提高材料的耐湿热性、层间剪切强度对树脂体系和纤维增强方法进行了深入的研究。例如美国3M公司最近推出名为Scotchply PR-500的产品，制造过程中采用真空混炼，模塑时无需排泡，制品有很高的耐冲击强度，短梁剪切强度达到83～90MPa，弯典模量为3500MPa[97]。

该公司另一个新产品SP381S-2是特种玻璃纤维增强的环氧树脂预浸料，它具有很好的耐低温、防湿热性。能在－54～104℃范围内使用，湿热压缩强度为531MPa，室温下短梁剪切强度为93.2MPa，分别是E玻璃纤维增强预浸料的1.36和1.21倍[98]。

德国的Bakelite Co.开发了一种有机金属固化剂，它应用于酚醛环氧纤维复合材料中使这种材料达到以往很难两全的高剪切强度和高玻璃化温度，层间剪切强度为60MPa，T_g为360℃[99]。

7. 分析测试

7.1. 常规分析测试

表22列出环氧树脂的常规分析项目的标准号。

表22　环氧树脂的常规分析项目及各种标号

序号	检验项目	国际标准ISO	试验方法简述	日本标准JIS	中国国标[100] GB-13657-92
1	外观		目察		引用标准GB12007.1
2	环氧当量，g/Eq	3001-1978(E)	高氯酸-溴化四乙铵法	K7236-1986	GB4612
3	粘度(25℃)，Pa·s		旋转粘度计或毛细管法	K7223-1986	GB12007.4
4	软化点，℃		环球法	K7234-1986	GB12007.6
5	色泽≤，号		铁钴比色、铂钴酸钾比色		GB12007.1
6	无机氯含量≤，ppm	4573-1978(E)	硝酸银电位滴定		GB4613
7	易皂介氯含量≤，%	4583-1978(E)	NaOH皂化后硝酸银电位滴定		GB4618
8	挥发分≤，%		加热减量法	K7235-1986	GB6740
9	钠离子含量≤，ppm		离子色谱法		GB12007.2
10	凝胶时间		供需双方议定		GB12007.7

7.2. 双酚A型环氧树脂羟基含量的测定

双酚A型环氧树脂中另一个特性基团是羟基，羟基含量的测定对高分子量、超高分子量双酚A型环氧树脂尤其重要。

目前羟基含量的测定方法一般采用两种途径：第一种是直接测定树脂中的羟基；第二种是先打开环氧基形成羟基，再进一步测定羟基的总量。

第一种途径较可靠的方法由G. Stenmark等人[101]首先提出，选用能与含活泼氢的基团进行快速、定量反应的氢化锶锂，用于直接测定羟基，排除了环氧基的干扰。但该方法操作复杂，条件要求苛刻。E. J. Norton等人[102a]对此方法作了改进，用一种特殊的反应器，附于气相色谱仪上，把产生的活泼氢通过载气装置引入到气相色谱仪进行定量测定。此法特点是快速、准确。

第二种途径由И. А. Хачапуридзе等人[103]提出的方法，最为简便。它以醋酐、吡啶和浓硫酸混合的乙酰化试剂与环氧树脂进行反应，硫酸能迅速、定量地打开环氧基形成羟基，醋酐能把所有的羟基乙酰化。测得的总羟基含量，再减去2倍的环氧值即为树脂的羟基含量。该分析方法分析结果的可靠性和精密度都较高。

日本东都化成（株）则用对甲苯磺酸来代替硫酸也获得了同样的效果[102b]。

7.3. 红外光谱法测定环氧树脂[104]

双酚A型环氧树脂的特征吸收光带在2～15μm范围内，在约2.95μm、7.44μm、9.05μm、约10.60μm、

10.95μm 和 11.60μm 是明显的。10.95μm、11.60μm 的光带是环氧基的特征吸收，在 2.9μm 的光带是羟基，在 3.5μm 的光带是次甲基。当树脂从低分子量到高分子量时，光带强度随着不同基团的百分含量而改变。

8. 毒性及防护

8.1. 环氧树脂

双酚 A 型环氧树脂、四溴双酚 A 环氧树脂、酚醛环氧树脂、邻甲酚甲醛环氧树脂都是低毒的物质，大鼠经口服 LD_{50}>2000mg/kg[105]。置实验动物于低分子量环氧树脂的饱和蒸气中 50 天，每天 7h，无明显毒性可见。经显性致死突变指数（Ames）试验证明无致癌、致畸、致细胞突变性，使用上是安全的[106,107]。但是环氧树脂中含有 1%左右的挥发性物质，虽然它们在常温下蒸气压很低，但在加热情况下对呼吸道的刺激、皮肤的渗透性增大，应加强通风和个人的防护。

8.2. 固化剂

8.2.1. 脂肪胺

脂肪胺的毒性主要表现为对皮肤和粘膜的刺激。乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺以 LD50 值来看虽属低毒物质，但是它们的沸点较低，尤其是乙二胺沸点仅 116℃，接触浓度过大时会引起皮肤瘙痒、红斑、水肿，个别人有过敏性哮喘及持久性头痛等症状。

8.2.2. 改性胺及聚酰胺、芳香族胺

经过改性的脂肪胺固化剂毒性大大降低，如乙二胺和环氧乙烷加成物 β-羟乙基乙二胺的 LD_{50}比乙二胺大 3.5 倍，然后加成物的挥发性比乙二胺小得多，实际表现出来的毒性仅是乙二胺的千分之一以下。

聚酰胺及酚醛胺的毒性也比相应的脂肪胺低。例如聚酰胺在缩合中能控制较低的游离胺含量，其挥发性和毒性几乎可以忽略不计。

芳香族胺类中间苯二胺 LD_{50}=80 主要危害为皮肤和呼吸道。结构相似的间苯二甲胺毒性却小得多(LD_{50}=1750)。

8.2.3. 酸酐

酸酐类中邻苯二甲酸酐在熔点 128℃左右即开始升华，其粉尘、蒸气对人眼、皮肤、呼吸道均有刺激作用，急性中毒 LD_{50}为 800～1600，顺丁烯二酸酐的毒性高于邻苯二甲酸酐一倍，LD_{50}为 400～800，中毒症状和邻苯二甲酸酐相似。四氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐等低熔或液态酸酐的挥发性大大下降，所以毒性也小。将 3 种酸酐放在 160℃下加热 1h 重量减少百分比分别是：顺丁烯二酸酐 65%，甲基四氢邻苯二甲酸酐 6%；四氢邻苯二甲酸酐为 5%。

8.2.4. 稀释剂

非活性稀释剂为一般能溶解环氧树脂的溶剂，在此不作介绍，请参见有关条目。

环氧活性稀释剂因结构的不同，表现出不同的毒性。例如二缩水甘油醚对皮肤有较强的刺激作用，引起皮炎者甚多，严重者有皮肤溃烂发生。苯基缩水甘油醚比二缩水甘油醚对皮肤的刺激略小一些，引起皮肤红肿也时有发生。丁基缩水甘油醚对人体的危害相对小些，是目前较理想的活性稀释剂。丙三醇环氧树脂、聚醚环氧树脂毒性更低，也可作活性稀释剂之用[108]。

8.2.5. 固化后的环氧树脂

完全固化的环氧树脂产物一般被认为是实际无毒或基本无害物。高分子量环氧树脂和酚醛、氨基树脂固化的涂膜经大鼠一次口服试验 LD_{50}在 15000mg/kg 以上，经 Ames 试验呈阴性，证明无致畸、致细胞突变、致癌性，因此可以用于食品罐头内壁的涂装[109]。

但是环氧树脂固化产物在机械加工中产生的粉末，在燃烧、高温热分解时，可产生 6.5%左右的丙烯和 5.1%左右的氯甲烷及其它气体。这些气体对人体有害，应注意通风排气。

8.2.6. 防 护[110]

（1）在配方设计时尽可能选择毒性低的固化剂及稀释剂。

（2）加强生产过程的机械化和隔离密闭操作，工作环境有良好的通风排气设施。

（3）加强个人防护避免皮肤直接接触或呼吸道吸入；下班后及时清洗或淋浴。上班应穿戴工作服、手套和眼镜。

（4）粘膜有刺激症状以及皮肤受损害，给于及时对症治疗。

9. 经济状况

表 23 列出世界主要厂家的生产能力。主要国家的环氧树脂消费构成见表 24～表 26。

表 23 主要厂商的生产能力[111]

生产厂商名称	10^4t/a
Shell Chemical Co.,Ltd.	15
CIBA-GEIGY Co.,Ltd.	15
Dow Chemical Co.,Ltd.	10.35

续表

生产厂商名称	10^4t/a
[日]东都化成集团(株)	7.16
[日]大日本油墨(株)	3.5
Reich Hold Chemicals Co.,Ltd.	2
[日]油化 Shell(株)	2
[日]旭-CIBA(株)	2
波兰诺瓦沙西玛工厂	1.5
[日]三井环氧(株)	1
[德]先令公司	1
[德]Bakelite Co.,Ltd	1.5
Celanese	2.8
[中]上海树脂厂	0.2[114]
[中]无锡树脂厂	0.7
[中]岳阳环氧树脂厂	0.5

表 24　美国近年来环氧树脂应用及消费构成[112]

消费领域	1989 年		1990 年		1991 年	
	消费量,t	构成%	消费量,t	构成%	消费量,t	构成%
胶粘剂	11000	5	13000	6.13	12000	6.15
建筑工业	11000	5	12000	5.66	11000	5.64
涂料	88000	40	89000	42	84000	43.08
绝缘材料	12000	5.45	14000	6.6	13000	6.67
电气绝缘层压板	26000	11.82	25000	11.8	22000	11.28
浇铸、成形材料	14000	6.36	13000	6.13	12000	6.15
其它	19000	8.64	15000	7.08	12000	6.15
出口	39000	17.73	31000	14.4	29000	14.88
合计	220000	100	212000	100	195000	100

表 25　日本近年来的消费构成[113]

消费领域	1989 年		1990 年		1991 年	
	消费量,t	构成%	消费量,t	构成%	消费量,t	构成%
涂料	51980	36.90	58160	36.07	57390	35.35
电气绝缘	55490	39.39	61480	38.13	61120	37.64
土木建筑胶粘剂	29720	21.10	34320	21.29	34560	21.29
出口	3680	2.61	7260	4.51	9290	5.72
合计	140870	100	161220	100	162360	100

表 26　中国环氧树脂的消费构成[114]

消费领域	1983 年		1985 年	
	消费量,t	构成,%	消费量,t	构成,%
电子电器工业	4594	43	7740	45
涂料工业	2671	25	3379	19.7
建筑工业	1709	16	3095	18.0
胶粘剂	1389	13	2521	14.7
其它	320	3	465	2.6
合计	10683	100	17200	100

参考文献

[1] May. A Clayton, Tanaka Yoshio, "Epoxy Resins Chemistry and Technology", pp2～4, marcel Dekker inc. New york, 1973.

[2] "modern Plastics International", Jan., 1992

[3] *Plastics AGE Encyclopedia*, 1992.

[4] 荒牧辉夫,高分子,27(5),360(1978).

[5] 荒牧辉夫,高分子,1978。

[6] 与日本东都化成(株)关于环氧树脂及固化剂技术座谈会记录,上海树脂厂,1982 年。

[7] 西崎俊一郎,三菱電機技報,47(10),1015(1973).

[8] 公開特許公報　昭 60-79030(1985);昭 60-79031(1985).

[9] 特許公報　昭 60-79030(1985);昭 60-79031(1985).

[10] 公開特許公報　昭 47-32838(1972).

[11] 公開特許公報　昭 47-3373(1947).

[12] Cook. Frel. L, Brooker. Ronaldw, *Polymer Preprints*, (23), 149 (1982).

[13] 王德中,热固性树脂,(2),1～7(1989)。

[14] U.S 4389520(1983), Agne. George(Ciba-Geigy Co).

[15] smith, W.M, "Manufacture of Plastics," vol. I, Part 13 "Epoxy Resins".

[16] US 4544731 (1985), Michael. B. Cavitt (Dow. Chemical Co.).

[17] US 4568735(1985), (Shell Oil Co.).

[18] Leung, L.M., Chung, K.K.T, *Hybrid Circuits*, 18 (22), (1989).

[19] 吉井稔,三崎敏一,大阪府立工業技術研究所テキスト,1985.10.

[20] 钱知勉,朱昌辉,《塑料助剂手册》,262～291 页,上海科技文献出版社,上海,1985 年。

[21] 熱硬化性樹脂,12(1),1～8(1991).

[22] 久保内,熱硬化性樹脂,11(4),201～209(1990).

[23] 田中,日本接着協会志,26(9),326～332(1990).

[24] 田中,高分子論文集,48(6),373～379(1991).

[25] 天津合成材料工业研究所,《环氧树脂与环氧化物》,天津人民出版社,天津,1974 年。

[26] 表重夫,ポリマダイジエスト41(4),20～25(1989).

[27] 秋木耕司,熱硬化性樹脂,11(4)235～247(1990).

[28] Han, J. L., Die Angewandt, *Makromolekular Chemical*, (182), 193～203(1990).

[29] Sankaran, S., *Journal Applied Polymer Science*, 39(8), 1635～1647(1990).

[30] Truong, V.T., *Polymer*, 31(9), 1669～1677(1990).

[31] 大久保正芳,强化プラスチック,37(3),92(1991).

[32] Bell, J.P., Ochi, *Journal Applied Polymer Science*, (29), 1381 (1984).

[33] Yorkgieles, E.M., *Adhesive Chemical Science*, (208), 137 (1984).

[34] 越智光一,材料,39(444),1317(1990).
[35] 中村吉伸,大久保政芳,"第38回熱硬化性树脂演讨会要旨,"p39～42,1988.
[36] 外勤良著,田兴和、章耿毅编译,《环氧树脂入门》,66页,热固性树脂编辑部出版,1990年。
[37] Charles, D. W., *Journal Applied Polymer Science*, 41(11/12), 2539～2554(1990).
[38] Lee Sung Nung, *Polymer Engineering and Science*, 30(4), 219～227(1990).
[39] Rokick, G., *Journal Applied Polymer Science*, 41(3/4), 647～659(1990).
[40] 新保正树,工業材料,33(6),106～110(1986).
[41] 尼形正次,高分子論文集,47(8),639～647(1990).
[42] 特許公報 昭59-227925(1984).
[43] 特許公報 昭53-63500(1978),清野繁夫.
[44] 王德中,热固性树脂,87(2),45～49(1987)。
[45] 早瀬修二,高分子,35(2),116～110(1986).
[46] 王德中,"环氧树脂应用技术",1987.2～1989.1连载.
[47] US 4735010 (1988), Suzuki Hiroshi & Asakawa Yutaka (Asahi Denka KK).
[48] Bozzi, E. G., Mod Paint Coatings Tech. 49, 61(1977).
[49] Takimoto, Y., "Radiating Technology North Americe 92 Proceedings", vol. 11 in prointing.
[50] 加门隆,高分子加工,25(12)(1976)26(2、3、4)(1977).
[51] 长濑喜则 *polyfile*,(2)44～45(1989).
[52] 王德中,化工新型材料,18(5),1～6(1990)。
[53] Lee, L. T., Dieange wande, *Makromolekular Chemical*, (190), 15～32(1991).
[54] Yang, C. P., *Journal Applied Polymer Science*, 41(9/5), 1995～2010(1990).
[55] *Journal Applied Polymer Science*, 42(4), 1097～1105(1991).
[56] 庆祝成立十周年纪念册,中国化工学会涂料学会,1991.10.
[57] 公開特許公報 昭60-155279(1985).
[58] DE 3014226(1981).
[59] "Papers Prosented at the International Conference on the Internal and External Protection of Pipes", PI pp D6. 135 N0144～0772, 1985.
[60] *Beverage Japan*, 3(36特集)(1991).
[61] 大藪权昭,"コーチンク"领域の界面制御,理工出版社,1988.
[62] 門谷建藏,高分子,35(9),852～853(1986).
[63] CIBA-GEIGY,カタログ,加压ゲN化法(1982).
[64] 岩见,プラスチックス・エージ,36(8),(1990).
[65] 大谷,合成树脂,36(10)15～19(1990).
[66] 高桥,材料,40(454),947～952(1991).
[67] 磯野,工业材料,39(3),101～106(1991).
[68] Pernice, R., Frisch, K. C., *Journal of Cellular Plastics*, 18 (2),121(1982).
[69] Sneller, J., *Modern Plastics*, 59(5), 46(1982).
[70] 小川,プラスチック,41(10),18～22(1990).
[71] プラスチック,41(9),31～34(1990).
[72] 松井,热硬化性树脂,11(3),145～152(1990).
[73] 翁祖祺等编著,《中国玻璃钢工业大全》,21～247页,国防工业出版社,1992年。
[74] 木本,高分子论文集,47(9),741～748(1990).
[75] 天津合成材料工业研究所编,《环氧树脂与环氧化物》,222～232页,天津人民出版社,天津,1974年。
[76] 工业材料,38(13),18～32,89～94(1990).
[77] 户袋,高分子,39(10),734～737(1990).
[78] *Plastics age Encyclopedia*, 1993.
[79] Dagiri. N, Kishi. H., "Proceedings of American SOC for Composites", 5th Tech. Conf, 43, 1991.
[80] *Plastic Technology*, 38(6), 31(1992).
[81] Odagiri. N. Kishi. H., "Proceedings America, Society for Composites" 6th. Technology. Conference, 43, 1991.
[82] 奥野英一,工业材料,38(1),112～116(1990).
[83] Vipulan, C., *Polymer Engineering B Science*, 30(4), 219～227(1990).
[84] 柳沢誠一,日本接着协会誌,26(3),119～127(1990).
[85] 奥野英一,日本接着协会誌,26(5),168～172(1990).
[86] 工业材料,39(9),133～137(1991).
[87] *Adhesive Age*, 33(8), 22～24(1990).
[88] *Japan Energy and Technology Inteligence*, 38(2), 78～80 (1990).
[89] 涂装工学,25(12),532～539(1990).
[90a] 工业材料,39(8),70～75(1991).
[90b] 化工炼油,81(3),(1981).
[91] 安田,プラスチックエージ,36(10),171～177(1990).
[92] Lyons, A. L., *Polymer Engineering and Science*, 31(6), 440～444(1991).
[93] 江原俊治,電子材料,86(12),(1986).
[94] 矢口,材料,40(452),554～560(1991).
[95] 公開特許公報 昭59—230017(1984). 難波宏彰,日本第38回熱硬化性樹脂演讨会講演要旨集,107～110,1988.
[96] Bair, H. E., *Polymer Engineering & Science*, 30(10), 609～617(1990).
[97] *Materials Engineering*, 9(2), (1992).
[98] *Reinforced Plastics*, 5(13), (1992).
[99] *Modern plastics*, 68(12), 30(1991).
[100] GB—13657—92.
[101] Stenmark, G., Weiss, F. T., *Analytical Chemistry*, 28(11), 1785(1956).
[102a] Norton, E. J., Turner, L., *The Analyst*, 85(80), (1970).
[102b] 日本東都化成株式会社来华技术座谈资料,1977.
[103] Хашатуриде*Анализ* ,22ЛИОПЯ,(1968).
[104] H. 李、萘维莱著,焦书科译,《环氧树脂》,21～22页,中国工业出版社,1985年。
[105] Hine, C., Rowe, V. K., Darmer, K. I., "Epoxy

Compounds",in Clayton ,G. D. , Clayton, F. E. , (eds), "pate'ys Industrial Hygiene and Toxicology," vol. 2A, 2141～2258 John Wiley & Sons,Inc. ,New York,1981.

[106] Holland,J. M. ,Gosslee,D. G. ,Williams,*Cancer Research*, **38**,1718～1725(1979).

[107] Holland, J. M. , Gibson, L. C. , Whitaker,Eisenhowen et al. , "Chronic Dermal Toxicity of Epoxy Resins I, Skin Cocinogenic Potency and General Toxicity",report ORNL-5762 Prepared for the U. S DOE by Oak Ridge National Laboratory Oak Ridge,Tenn,1981.

[108] 王侠生、魏楠,"环氧活性稀释剂对皮肤刺激性动物实验报告",上海华山医院皮肤科(1968)。

[109] "6009环氧树脂及固化物涂料毒性试验报告"(内部资料),上海市卫生防疫站毒理室(1989)。

[110] 吴振球等编著,《高分子化合物的毒性和防护》,增订版,337～343页,人民卫生出版社,北京,1986年。

[111] *Modern Plastics International*,**15**(3),76(1985).

[112] *Plastics Age*,**38**(12),135(1992).

[113] 化学经济,**82**(3),(1992).

[114] 全国环氧树脂行业交流报告,1989年(内部资料)。

huanyangyiwan

环氧乙烷　Ethylene Oxide

白庚辛　化学工业部北京化工研究院
朱毅贞　化学工业部北京化工研究院
王玉庆　中国石油化工总公司发展部

1.　概述…… 595
2.　物理性质…… 596
3.　化学性质…… 597
3.1.　分解反应…… 597
3.2.　加成反应…… 597
3.3.　氧化还原反应…… 598
3.4.　异构化反应…… 598
3.5.　与双键进行加成反应…… 598
3.6.　与格利雅试剂反应…… 598
3.7.　齐聚反应…… 598
3.8.　与二甲醚反应…… 598
4.　生产方法…… 599
4.1.　氯醇法…… 599
4.2.　乙烯直接氧化法…… 599
4.2.1.　基本原理…… 599
4.2.2.　催化剂…… 600
4.2.3.　反应机理…… 601
4.2.4.　工艺条件的选择…… 602
4.2.5.　氧气和烃的混合及氧化反应器…… 603
4.2.6.　工艺过程…… 603
4.2.7.　不同生产方法技术经济性能比较…… 607
5.　产品规格和分析方法…… 608
6.　安全、环保、贮存及运输…… 608
7.　用途及衍生物…… 610
参考文献…… 611

1. 概　述

环氧乙烷(oxirane)[75-21-8]又名氧化乙烯(ethylene oxide)，是最简单的环状醚。分子式C_2H_4O，分子量44.05，结构式 $CH_2—CH_2$ 。

O

环氧乙烷是重要的石油化工原料及有机和精细化工产品的中间体，主要用来生产乙二醇，乙二醇是合成聚酯纤维的原料之一。环氧乙烷还用来生产非离子表面活性剂、乙醇胺、聚环氧乙烷……等。目前世界环氧乙烷生产能力约8000kt/a。中国1989年环氧乙烷的生产能力为240kt，后增加至300kt，预计1995年生产能力将达到400kt/a[1,2]。

环氧乙烷是以乙烯为原料的第三大品种，仅次于聚乙烯和苯乙烯，世界乙烯产量约16%用来生产环氧乙烷。由于世界上对聚酯纤维需求量的增长，以环氧乙烷为原料的精细化工产品扩大，环氧乙烷的需要量将进一步增加。据美国化工协会市场预计，1989～1997年间，世界环氧乙烷的需求量将以每年3.5%的速度增长。发达国家主要靠启动和扩建原有环氧乙烷装置，以期增加生产能力，发展中国家则建设新厂，据统计1990～1995年期间世界新建的环氧乙烷生产装置陆续投产，使环氧乙烷总生产能力将增加至1000kt之多。

1859年法国化学家A. Wurtz[3]，氯乙醇用氢氧化钾溶液脱氯化氢第一次得到环氧乙烷。1914年用此法开始工业生产环氧乙烷，1922年美国联合碳化物公司(UCC)建成小型工厂，开始提供商品环氧乙烷[4,5]。1931年法国催化剂公司的Lefort发现乙烯在银催化剂作用下可以直接氧化成环氧乙烷，经过进一步的研究与开发形成乙烯空气直接氧化制取环氧乙烷的技术，并取得了专利[6]。这一发现引起世界工业界广泛的重视，进行了更为广泛深入地研究，其中美国联合碳化物公司也积极从事这一领域的研究与开发，取得了很多专利，开发成功一种能用于工业生产的方法，1938年首次建厂投产。1953

年法国石脑油化学公司(Naphtachimie)第二套装置投产，美国科学设计公司也建设了27kt/a空气直接氧化法环氧乙烷装置。1958年美国壳牌化学公司首先建成了20kt/a氧气法乙烯直接氧化法生产环氧乙烷的工业装置。自此环氧乙烷生产技术日趋完善，规模更加扩大。目前世界上有60多家公司生产环氧乙烷，遍及世界30多个国家。其中主要生产国家有美国、日本、西欧各国，其生产能力占世界总生产能力的70%以上。

就技术发展来看，乙烯直接氧化法70年代后已全部取代了氯醇法，其中氧气直接氧化法占绝对优势。在生产方法中目前Shell、SD、UCC 3家公司的技术被世界各国广泛采用，主导世界环氧乙烷的生产。其次还有日本触媒化学公司、美国Dow化学公司、意大利SNAM、Montedison和联邦德国Hüls等公司也拥有环氧乙烷生产技术的专利。

由于环氧乙烷生产的产品与人们的生活紧密相关，因此其需要量会继续增长，尤其在发展中国家。就其生产技术来说，氧气法环氧乙烷生产技术是主导的技术，乙烯氧化催化剂的选择性目前为82%，今后还会进一步提高，生产装置规模的扩大安全性会更有保证，过程能耗、原材料消耗会进一步降低。环氧乙烷在精细化工产品方面的应用会有较大的增加。

2. 物理性质

常温下环氧乙烷为无色、具有甜醚味的气体。在较低的温度下环氧乙烷成为无色、透明、易流动的液体。易溶于水、醇和醚等有机溶剂。表1列出环氧乙烷的主要物理性质[7,8]。

表1 环氧乙烷的物理性质

物理性质	数据
沸点(101.3kPa),℃	10.8
熔点(101.3kPa),℃	−112.5
临界温度,℃	195.8
临界压力,MPa	7.8
临界密度,kg/m³	314
折射率 n_D^7	1.3597
空气中爆炸限(101.3kPa),%(体积)	
下限	2.6
上限	100
燃烧热(25℃,101.3kPa),kJ/kg	29.648
生成热,kJ/mol	
蒸气	71.13
液体	97.49
熔解热,kJ/kg	117.86
聚合热,kJ/kg	2091
水中溶解热(衡压,25℃),kJ/kg	142.57

续表

物理性质	数据
汽化热(10.5℃),kJ/kg	580.58
比热容(25℃),kJ/(kg·K)	1.96
气相分解热,kJ/kg	1901
着火点,K	702
自燃点,K	644
表面张力(20℃),mN/m(dyn/cm)	24.3
热导率(蒸气,25℃),J/(cm·s·K)	0.0001239
粘度,mPa·s	
0℃	0.31
10℃	0.28

一些气体在环氧乙烷中的溶解性依氮、氩、甲烷和乙烷顺序递增，表2给出了这些气体在不同温度下的亨利常数。环氧乙烷水溶液的物理性质见表3；在水中溶解度见表4。

表2 不同温度下气体在环氧乙烷中溶解性

(以亨利常数表示MPa)[9]

温度 ℃	在环氧乙烷中的溶解性			
	N_2	Ar	CH_4	C_2H_6
0	284	169	62.1	8.5
25	221	144	62.2	11.0
50	184	129	62.3	13.0

表3 环氧乙烷水溶液的物理性质[10]

环氧乙烷的含量,%(重量)	沸点 ℃	熔点 ℃	密度(10℃) g/L	闪点 ℃
0	100	0	0.9991	
0.5				41.5
1		−0.1		31
2				3
3		−1.3		
5	58	−1.6	0.9988	−2
10	42.5	5.6	0.9980	
20	32	10.4	0.9945	−21
30	27	11.1 (最大)	0.9882	−28
40	21	10.4	0.9792	−35
60	16	7.8	0.9534	−45
80	13	3.7	0.9194	−53
100	10.4	−112.5	0.8826	−57

表 4　环氧乙烷在水中的溶解度

ml 蒸气/mol 水

压　力	溶解度			压　力	溶解度		
kPa	5℃	10℃	20℃	kPa	5℃	10℃	20℃
20	45	33	20	66.7	240	178	101
26.7	60	46	29	80		294	134
40	105	76	49	93.3			170
53.3	162	120	74	101.3			195

3.　化学性质

环氧乙烷的化学性质非常活泼，能与很多化合物进行反应，其反应主要是环氧乙烷开环与其它化合物进行加成反应，放出大量反应热，有的反应进行得非常剧烈，甚至产生爆炸。许多反应产物是重要的有机化工及精细化工产品。

3.1.　分解反应

气体环氧乙烷在约 400℃时开始分解，主要生成 CO、CH_4 以及 C_2H_6、C_2H_4、H_2、C、CH_3CHO 等。推测分解反应的第一步是环氧乙烷首先异构成乙醛[11,12]。环氧乙烷的分解反应还可以被引发，且在一定条件下会在气相传播，直到瞬时产生爆炸。

3.2.　加成反应

环氧乙烷与含有活泼氢原子的化合物，如 H_2O、HX、NH_3、RNH_2、R_2NH、RCOOH、ROH、RSH、HCN 等进行加成反应，生成含—OH 的化合物（其中 X 为卤素，R 代表烷基或芳基）。

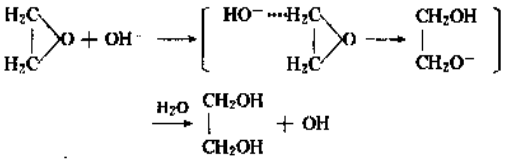
（1）与水反应　环氧乙烷与水反应生成乙二醇，这是工业上生产乙二醇的方法。

$$CH_2—CH_2 + H_2O \longrightarrow CH_2OH—CH_2OH$$

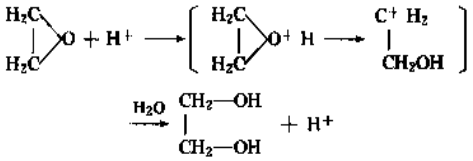
该反应为放热反应，热效应为 96.3kJ/mol。工业上首先将环氧乙烷与 10 倍摩尔的水混合，预热到 120～160℃，进入塔式水解反应器，在 2.23MPa 压力及 190～200℃的反应条件下停留 30min，水解完全，再经多效蒸发提浓得到乙二醇纯品。反应过程不采用催化剂。

以前曾用硫酸作为催化剂，由于会影响产品纯度而停用。环氧乙烷与水反应在酸性、碱性及中性条件下均可以得到乙二醇。但采用碱作催化剂时，由于反应速度大大加快，使乙二醇的醇解速度也同时加快，甚至超过环氧乙烷的水解速度，从而使得到乙二醇产品较少，分子量较高的聚乙二醇量增多[13～15]。

在碱性或中性条件下反应机理为[16]：



在酸性条件下的反应机理为：



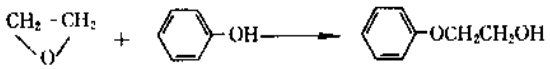
（2）与醇类反应　环氧乙烷与醇反应生产醚，其反应的最终产品是至少含一个羟基的醚。

$$XCH_2CH_2OH + n\ CH_2—CH_2 \longrightarrow X(CH_2CH_2O)_{n+1}H$$

（X 可为卤素、氢、羟基等）

在乙二醇生产中生成部分二甘醇，三甘醇就是环氧乙烷进一步与乙二醇反应的产物。如果进一步反应可以生成分子量更大的化合物。

（3）与苯酚反应　环氧乙烷与苯酚反应生成苯氧基乙醇。



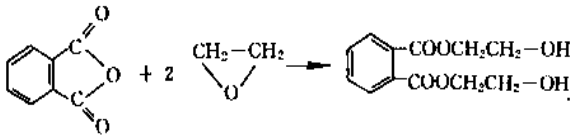
其酯类是香料的定香剂、杀菌剂和驱虫剂。

（4）与氨反应　环氧乙烷可与氨反应生成一乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺，这是工业上制造乙醇胺的方法。该反应一般是在高压、较低温度和液相下进行，三种产品的比例可通过氨与环氧乙烷的摩尔比例来调节，氨过量有利于一乙醇胺的生成。

（5）与酸反应　环氧乙烷可与有机酸、无机酸反应生成相应的酯。环氧乙烷与硝酸反应最为重要，生成的乙二醇二硝酸酯是一种能在低温下引爆的炸药。

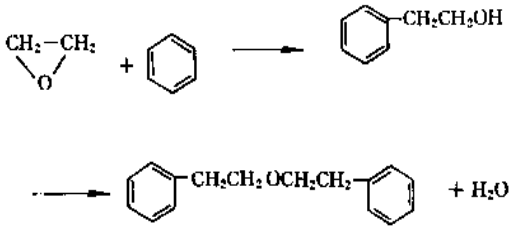
$$CH_2—CH_2 + 2HNO_3 \longrightarrow NO_2 \cdot O \cdot CH_2CH_2 \cdot O \cdot NO_2$$

与对苯二甲酸酐反应生成对苯二甲酸二乙二醇酯，这是聚酯纤维的原料。与邻苯二甲酸酐反应生成邻苯二甲酸二乙二醇酯（或叫邻苯二甲酸二羟乙酯是特殊用途的增塑剂）。

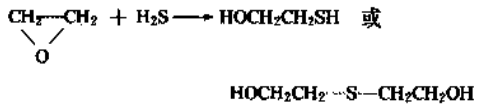


环氧乙烷与醋酸反应可生成单醋酸酯及二醋酸酯，可作为溶剂。

(6) 与烃反应 在Friedel-Crafts型催化剂存在下环氧乙烷与RH型烃反应生成各种羟乙基化合物，例如环氧乙烷与苯反应，可生成β-苯基乙醇，这是一种玫瑰型香料，其副产物是二苯乙基醚，可用作聚偏氯乙烯的增塑剂。

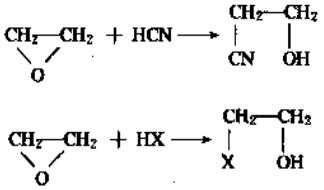


(7) 与硫化氢及硫酸反应 环氧乙烷与硫化氢反应生成巯基乙醇和硫二甘醇，反应条件与物料比例不同，反应产物的比例也不相同。



环氧乙烷与硫化氢以3∶1(摩尔)在水溶液中反应生成氢氧化三羟乙基锍，这是一种强碱。环氧乙烷与长链烷基硫醇反应生成聚乙氧基硫醇，这是一类非离子型洗涤剂[17]。

(8) 与氢氰酸及卤化氢反应 环氧乙烷与氢氰酸及卤化氢反应分别生成氰乙醇及卤代乙醇。

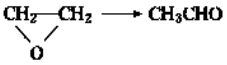


3.3. 氧化还原反应

在钠汞齐及镍催化剂存在下环氧乙烷加氢还原生成乙醇，此反应没有工业意义。环氧乙烷在铂黑等催化剂存在下可以有控制地氧化成羟基乙酸，最终则被氧化成二氧化碳及水[7]。

3.4. 异构化反应

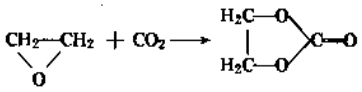
环氧乙烷在Al_2O_3、磷酸、磷酸盐[18~20]等催化剂存在下可异构化为乙醛。



在一定条件下银催化剂也有此功能，这是乙烯氧化制环氧乙烷过程的副反应之一，是极力要避免的，因为醛的存在增加了环氧乙烷提纯净化的难度。

3.5. 与双键进行加成反应

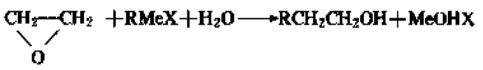
环氧乙烷和以下一些含双键化合物可进行加成反应生成环状化物，例如$R_2C=O$、$SC=S$、$O_2S=O$、$RN=CO$、$OS=O$等。在200℃、8MPa，以季铵化合物为催化剂，环氧乙烷进行下列反应生成碳酸乙二醇酯。



反应以氯仿为溶剂，可在常压及室温下进行[21]。

3.6. 与格利雅试剂反应

环氧乙烷与格利雅试剂反应可生成比原来烷基多两个碳原子的醇，这是实验室制备增长碳链醇的一种办法，羟基在链的端部。



3.7. 齐聚反应

环氧乙烷进行齐聚反应生成冠醚，催化剂为含氟的路易斯酸。



反应在室温、常压下进行。例如采用$CsBF_4$为催化剂时，仅生成环状六聚体(n=3)，即1，4，7，10，13，16-六氧杂环十八烷(18-冠-6)[17455-13-9]。以$Cu(BF_4)_2$为催化剂，90%的产物是1,4,7,10,13-五氧杂环十五烷(n=2)(15-冠-6)[33100-27-5][22]。

3.8. 与二甲醚反应

在BF_3作用下环氧乙烷与二甲醚反应生成聚乙二醇

二甲醚。

$$n\ \ CH_2\text{—}CH_2 + CH_3OCH_3 \longrightarrow CH_3O(CH_2CH_2O)_nCH_3$$
$$\diagdown\ O\ \diagup$$

$$n=1\sim4$$

该反应在工业上用来生产低分子量的均聚物，其产品广泛用作溶剂[28]。

4. 生产方法

工业上生产环氧乙烷有两种方法，其一是氯醇法，其二是乙烯直接氧化法。氯醇法于70年代在世界范围内已被淘汰，目前只有少数发展中国家有少量生产。乙烯直接氧化法又分为空气氧化法及氧气氧化法，由于氧气氧化法具有环氧乙烷收率高，成本低，装置投资少等优点，逐渐取代了空气法而成为占绝对优势的工业生产环氧乙烷方法。氧化法因催化剂及工艺不同而有不同技术路线，但采用Shell、Halcon-SD及UCC 3种技术的装置要占世界环氧乙烷产量的85%以上。

4.1. 氯醇法[7]

在第一次世界大战期间德国BASF公司建立了以氯乙醇法生产环氧乙烷的工厂，在50年代以前得到较大发展，成为工业上生产环氧乙烷的主要方法。其主要原理分为两步，其一是氯气与水反应生成次氯酸，次氯酸与乙烯反应生成氯乙醇。第二步氯乙醇经皂化生成环氧乙烷。主要化学反应式如下：

$$Cl_2 + H_2O \longrightarrow HClO + HCl$$
$$HClO + C_2H_4 \longrightarrow CH_2ClCH_2OH$$
$$2CH_2ClCH_2OH + Ca(OH)_2 \longrightarrow CH_2\text{—}CH_2 + CaCl_2 + H_2O$$
$$\diagdown\ O\ \diagup$$

副反应有氯与乙烯加成反应生成二氯乙烷，以及氯乙醇与过量的乙烯和氯反应而生成二氯二乙醚等。因此在生成次氯酸时，游离氯的存在增加了副反应的几率。

氯醇法反应器有多种形式，最常用的为塔式，水和氯气在塔的底部通入，生成次氯酸，乙烯则在较高处通入，与次氯酸反应生成氯乙醇，由塔顶溢出氯乙醇的水溶液。反应温度10～50℃，常压。反应器为了加强循环，可增加外侧支管。为了减少副反应，得到的氯乙醇溶液浓度仅有4～6%，可直接进行皂化（或环化）反应。皂化过程可在釜式或塔式反应器中进行。采用石灰乳作皂化剂，反应温度为100～102℃，停留时间约30min，可皂化完全。采用塔式反应器，兼作蒸馏塔用，氯乙醇溶液与石灰乳同时加入塔内，由塔顶蒸出轻组分环氧乙烷，塔釜排放含有有机物的氯化钙水溶液。氯醇法生产环氧乙烷的工艺流程见图1。

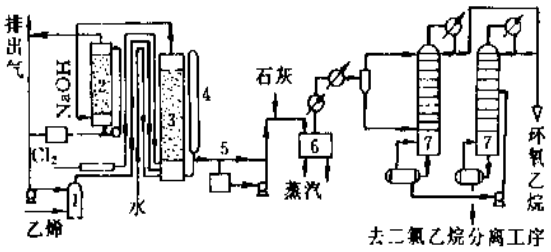


图1　氯醇法生产环氧乙烷工艺流程

1—混合器；2—洗涤塔；3—反应器；4—长型分离器；5—氯乙醇贮槽；6—水解槽；7—精馏塔

氯醇法的优点是工艺流程简单，投资省，但致命缺点是消耗氯气，产生大量含有机物的废水排放，造成污染。一般每生产1t环氧乙烷要排放约45t含氯化钙约5%和各种有机物的废水，严重影响环境。由于副产物较多，且经过氯乙醇一步，因此乙烯消耗定额高。还有反应产物环氧乙烷中含醛量较高，给分离带来困难，影响产品环氧乙烷的质量，从而限制了其应用范围。为此，该法在世界范围内已趋于淘汰。

4.2. 乙烯直接氧化法

4.2.1. 基本原理[7,24,25]

乙烯氧化过程可分为深度氧化及有选择性的氧化两种反应，前者直接生成二氧化碳和水，后者可有选择地氧化成环氧乙烷，所适用的催化剂为银。在银催化剂作用下乙烯有选择性地发生氧化反应，其主副反应如下。

主反应：

$$C_2H_4 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{250℃} CH_2\text{—}CH_2$$
$$\diagdown\ O\ \diagup$$
$$+105.39kJ/mol\ (25.19kcal/mol)$$

副反应：

$$C_2H_4 + 3O_2 \xrightarrow{250℃} 2CO_2 + 2H_2O$$
$$+1321.7kJ/mol\ (315.9kcal/mol)$$
$$CH_2\text{—}CH_2 + \frac{5}{2}O_2 \xrightarrow{250℃} 2CO_2 + 2H_2O$$
$$\diagdown\ O\ \diagup$$
$$+1315.45kJ/mol\ (314.4kcal/mol)$$
$$C_2H_4 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_3CHO$$
$$C_2H_4 + O_2 \longrightarrow 2CH_2O$$
$$CH_2\text{—}CH_2 \longrightarrow CH_3CHO$$
$$\diagdown\ O\ \diagup$$

乙烯氧化是强放热反应，尤其深度氧化反应，为选择性氧化反应放热的十多倍。因此催化剂的选择性非常重要，否则会因副反应进行而引起操作条件的恶化，甚至变得无法控制，造成反应器“飞温”事故。

4.2.2. 催化剂[7,24~46]

乙烯直接氧化法生产环氧乙烷，虽因用空气或氧气而有不同的工艺，但就催化剂来说，其主要活性组分均为银。实践证明无载体的银催化剂，不易实现工业生产。因此工业上采用的银催化剂都是活性组分银载于多孔载体上。80年代以来世界三大环氧乙烷生产公司为Shell、UCC和Halcon-SD，其次有日本触媒化学公司、美国Dow化学公司、日本三井东压公司、英国ICI、意大利SNAM公司、德国Hüls公司等均有自己的专利。中国的燕山石油化工公司研究院，上海石油化学研究所研制的银催化剂也赶上世界先进水平，并逐步形成自己的专利。

在乙烯直接氧化制环氧乙烷的生产工艺中原料乙烯消耗占环氧乙烷生产成本的2/3，因此，降低乙烯消耗，或者说提高催化剂的活性和选择性是提高过程经济效益的最有效手段。因此致力于银催化剂的研究，包括活性组分、制造方法、载体、测试评价方法等一直是非常活跃的领域。

虽然也对其它金属作为活性组分进行了研究，但均与银无法相比。通常银催化剂中的银含量10～20%。一个好的工业用催化剂要求活性组分银与载体要结合牢固，不会在高温及高空速下脱落。银在载体表面的粒度大小适宜，分布均匀，不烧结，才具有较高的活性和选择性。以前银催化剂采用涂覆法制得，银的分布不均匀，粘结强度较差，因此催化剂的性能较差，后用浸渍法代替，并从银盐的选择，活性组分与助催化剂浸渍次序和方法，还原剂的选择和制备催化剂工艺条件等进行了多方研究和改进，从而使催化剂的性能有了较大的改善。

大量的研究工作表明，当活性组分银晶粒大小为2nm（20Å）时，环氧乙烷的选择性为零。银的晶粒增大到50nm（500Å）时，环氧乙烷的选择性增大到60%。如果银的晶粒呈球型，其催化活性随晶粒尺寸的增大而降低。如果银的晶粒由球型转变为枝状时，其催化活性则随银晶粒的增大而增大。许多专利报道载体上银晶粒大小为0.1μm时，催化剂的稳定性和选择性最好。为此，银催化剂的制备要研制各种方法使载体上银晶粒的大小要尽可能接近这一大小。

UCC公司借助溶剂正丙醇或异丙醇制成的银盐溶液浸渍载体，而后浸渍助催化剂活性组分，所制得的银催化剂与相同条件下用水作溶剂制得的银催化剂进行比较，环氧乙烷的选择性要高7%。Shell公司把银盐和聚丙烯腈组成的络合物浸渍载体，然后在高达600℃温度下处理，聚丙烯腈受热分解，络合物中银盐转化为均匀的银晶粒而分散在载体上，银粒直径小于0.15μm。

Halcon-SD公司使用新癸酸银盐的烃类溶液浸渍载体，即用乙醇、新癸酸、氧化银配制成新癸酸银盐溶液，经过滤、干燥后再溶于甲苯，二甲苯、异丙苯烃类溶液配制成浸渍溶液，制造乙烯直接氧化制环氧乙烷催化剂。其选择性在82～83%。

单含银一种活性组分的催化剂并不是最好的，必须添加各种助催化剂。经研究表明具有助催化剂作用的有碱金属和碱土金属，主要是作为浸渍液的一种组分或用其它方法载在载体表面上。一般认为添加碱金属助催化剂其主要作用是使载体表面酸性中心中毒，以减少副反应的进行。碱金属的添加量约在50～750ppm为宜。此外可用活性抑制剂来提高选择性，作为活性抑制剂的主要是氯化物，可以作为反应气体的添加剂。随着研究的深入发展，活性抑制剂有向载体中添加的趋势。例如有的专利表明，除向催化剂的表面添加铯、铷、钾、钠、铊等金属外，为了提高催化剂的活性和稳定性，正在研究向载体添加金属离子和卤素负离子。向反应气体中加二氯乙烷用作活性抑制剂，也有专利报道加氯乙烯更好。但工业装置均以二氯乙烷为活性抑制剂。

载体的结构和物性对催化剂活性、选择性无疑影响是非常大的。一般采用α-氧化铝、碳化硅、α-氧化铝-二氧化硅、刚玉等，最为常用的是α-氧化铝。载体的表面积、孔隙率、孔径等性能会影响催化剂上银晶粒的大小及分布，同时影响反应原料气体及生成气体的扩散速度。载体的表面积大，催化剂的初始活性高。但比表面积大势必会使催化剂的孔径小，从而使生成气体不易扩散出来，导致生成的环氧乙烷进行深度氧化反应而降低其选择性。同时由于乙烯氧化反应是强放热反应，因此要求载体要有好的导热性能，尽量把载体制成导热性能好的形状，例如环形、马鞍型等。

一些专利发表的载体性能见表5。三大环氧乙烷厂商工业催化剂的性能见表6。

表5 国外专利中环氧乙烷催化剂载体的性能[25]

公司	催化剂的选择性，%	载体			
		比表面积 m^2/g	孔容 ml/g	表观孔隙率，%	孔径 μm
ICI	87	0.5			
Shell	82.5	0.2～2	0.58		1.1
三井东压	89.4	0.3		56	1～3
日本触媒化学	83.4	0.78			
日本触媒化学		0.7		55	
三井油化		0.5	0.32～0.4		
Dow		0.8			

表 6　世界三大环氧乙烷生产公司新催化剂性能[25]

公　　司	Shell	UCC	SD
催化剂牌号	S859	1285	SYNDOX904
初选择性,%	81.1	82	82.5
形状	ϕ8×8mm	环形	
堆密度,kg/m³	>90		
银含量,%	14.5±0.4	13±0.75	
生产中失银量,%	1.5	1	
操作条件			
压力,MPa	1.5	2.1	
空速,h^{-1}	3600	2000	
温度,℃	219	230～270	
原料气组成,%			
乙烯	30	20	
氧	8.5	7.0	
CO_2	6.0	6.0	
氩	5.5	<10.0	
乙烷	0.2	0.3	
致稳气	甲烷	甲烷	
产率,kgEO/(h·Leat)		0.185	
寿命,a	2～4	5	
选择性变化,%			
1年后	79.6	79.9	
2年后	78.2	78.8	
3年后	76.8	78.1	
4年后	75.4	77.4	
5年后	74.0	76.7	
载体			
比表面积,m^2/g	0.24	0.3	0.3～0.37
孔容,ml/g	0.24	0.5	0.31
表观孔隙率,%	48～49		51～57
堆密度,g/ml		0.7	0.7
孔径分布,%			
<1μm	平均孔径 4.4μm	1.5	5
1～10μm	1.5～15 μm	38.5	87
10～100μm	占81%	52	8
>100μm		8.0	

4.2.3.　反应机理[47～64]

在银催化剂作用下乙烯直接氧化生成环氧乙烷的反应机理研究时间长而广泛，但是至目前，包括直接氧化生成二氧化碳的机理均没有定论。P. A. Kilty 等[65]提出的银表面上氧存在两种吸附态的机理，并由此而导出反应的极限选择性，其实质是早期氧吸附理论的引伸和发展[66～68]。从目前的试验结果来看，实验室银催化剂的选择性已超过极限选择性，达到81%以上。因此，该机理的论述受到挑战。

按 Kilty 提出的机理氧在银催化剂表面上存在两种吸附状态，即原子吸附态和分子吸附态。当有四个相邻的银原子的吸附位时，氧便形成原子态吸附，原子态吸附氧与乙烯发生深度氧化反应生成二氧化碳和水。

$$O_2 + 4Ag(\text{相邻}) \longrightarrow 2O^-(\text{吸附态}) + 4Ag^+$$

$$6Ag^+ + 6O^-(\text{吸附态}) + C_2H_4 \longrightarrow 2CO_2 + 6Ag + 2H_2O$$

如果没有四个相邻的银原子吸附位时，氧便形成分子态吸附，分子态吸附的氧和乙烯发生反应生成环氧乙烷。

$$O_2 + Ag \longrightarrow O_2\ (\text{吸附态}) + Ag$$

$$O_2^-(\text{吸附态}) + Ag^- + C_2H_4 \longrightarrow$$

$$CH_2{-}CH_2 + Ag + O\ (\text{吸附态})$$
$$\quad\ \backslash\ /$$
$$\quad\ \ O$$

按照此理论，如果在反应气体混合物中引入抑制剂完全阻止氧原子态吸附过程的进行。只进行氧分子态吸附，因此每生成6分子环氧乙烷，消耗6分子乙烯，需要6分子氧吸附态，生成6原子氧，与乙烯进行深度氧化反应，消耗1分子乙烯，生成2分子二氧化碳。因此，假设在不考虑任何其它副反应发生的情况下，则乙烯氧化生成环氧乙烷的选择性最高应为6/7，即85.7%。事实上从目前的研究结果看，乙烯氧化生成环氧乙烷的选择性突破了6/7的界限，因此对上述机理许多学者提出了不同的说法。一种说法认为原子氧也可以生成环氧乙烷。还有的认为在银催化剂表面上氧原子可以结合成氧分子，而且此结合过程很快，从而原子氧结对成分子态氧后再和乙烯反应生成环氧乙烷。也有认为氧分子态吸附除与乙烯反应生成环氧乙烷外，也可以进行完全氧化生成二氧化碳和水[49～51]，两者都经过一个共有的中间态。对于生成二氧化碳的反应来说要比生成环氧乙烷反应需要较大的空间，加入抑制剂减少了银催化剂表面上可利用的空间，从而有利于需要空间少而生成环氧乙烷反应的进行。总之在原有 Kilty 吸附理论基础上的修正，可以解释选择性大于6/7的试验结果。

另一种机理认为，吸附态的原子氧与底层氧一起进行生成环氧乙烷及二氧化碳反应。分子氧的作用是间接的。吸附氧原子的周围决定与乙烯反应导致生成环氧乙烷和二氧化碳。氧（抑制剂）、助催化剂及在吸附态反应氧原子附近的底层氧影响原子氧有利于生成环氧乙烷，即减少了吸附氧的负电荷，该机理不存在生成环氧乙烷

选择性的极限[58~60]。

4.2.4. 工艺条件的选择

原料中乙烯与氧的配比对反应过程影响很大，但是一定要在爆炸限度以外。乙烯本身可燃，与空气混合物的爆炸限度为2.75～28.6%（体积）。在实际操作中采用原料气循环的方式，因此原料混合气中引入了因副反应而生成的二氧化碳。在循环氧化的情况下，于250℃、1.2MPa压力下乙烯部分爆炸曲线图见图2。

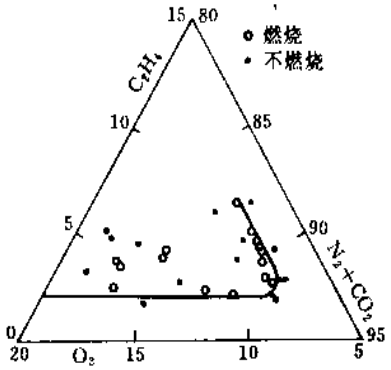


图2 乙烯爆炸极限图
（250℃，1.2MPa，采用 ϕ110×350mm 不锈钢管，ϕ0.5×20mm 镍铬丝熔断引燃）

由图2可知在此混合气体中乙烯的爆炸下限为2.05%，在2.05～6.5%的乙烯浓度范围内氧含量不得大于7.1%。在选取适宜的原料配比时要综合考虑诸多因素；为了提高选择性，要不惜降低乙烯的转化率，这样必然造成大量乙烯循环。实际生产中一种是选取低氧高乙烯配比，在操作条件定为反应温度250～280℃、反应压力1～2MPa时，通常把氧在反应气中浓度定为5.8～7.2%，相应的乙烯浓度为3.5～5.0%。另一种配比是高氧低乙烯配比，其氧含量一般控制在12～16%，而乙烯则控制在爆炸下限，通常为1.8%左右。原料配比的确定当然要与操作条件、催化剂活性和选择性以及诸如装置投资、能耗等综合因素有关。提高原料气中乙烯含量可使生产强化，但也将因尾气中乙烯损失增多而影响经济性。但设备生产能力提高，环氧乙烷分离费用减少又改善了经济性。而高氧低乙烯配比终因设备负荷小，循环量大而不如低氧高乙烯的配比，因此正常情况下尽量选取高乙烯低氧的原料配比。

在乙烯直接氧化过程中许多杂质对催化剂的性能均会构成不良影响，因此对原料纯度有严格的要求。要求原料乙烯、氧或空气中不含有硫化物、氯化物及砷化物。在反应过程中乙炔会因燃烧放出大量热，使反应失控，此外乙炔还可能发生聚合而粘附在催化剂表面，产生积炭而导致催化剂失活。乙炔还会和银反应生成有爆炸危险的乙炔银，因此乙炔是有害杂质，必须限制乙烯原料中乙炔浓度小于10ppm。一氧化碳和氢也是有害杂质，影响反应的热效应及催化剂活性。丙烯及高碳烯烃的存在均发生燃烧反应而放出大量热，使过程难以控制，而且这些高碳烯烃的存在加快催化剂表面积炭失活。甲烷在反应条件下是惰性的，且有较大的热容，和氮气一样可以作为原料混合气体的稀释剂，有利于反应热的导出。工业生产中要求乙烯原料含丙烯以上高碳烯烃的量＜0.1%，硫化物含量＜1ppm。

氩是空气与氧气中的主要杂质，在循环气中也不能累积过多，当累积达到30～40%（摩尔）时，催化剂的选择性要明显下降，此外由于氩的热容量小，不利于反应热的导出[69]。二氧化碳是因乙烯深度氧化副反应产生，循环气中其浓度超过15%（摩尔）时将严重影响催化剂的活性[26,70]。因此要从循环气中排除这些有害气体，使循环气的组成稳定，不会影响催化剂的活性及选择性。工业生产中一般要引出10～15%的循环气去除去这些有害气体，并补充新鲜原料以保持原料气的组成稳定。

在乙烯直接氧化过程中为了抑制深度氧化副反应的发生，除提高催化剂选择性和选取适宜的反应条件外，还需向原料气体中加入抑制剂。一些比银电负性更强的元素，如氯、溴、硫、硒和磷等的化合物，对深度氧化过程有强烈的抑制作用。加入适当的量可以改善选择性。工业上常用的抑制剂为1,2-二氯乙烷，其在原料气中的浓度通常为0.001～1ppm（体积）。关于1,2-二氯乙烷的抑制机理已作了多种研究，现在还不完全清楚，一般认为抑制剂是以负离子状态吸附于银催化剂表面上，污染银表面，阻止氧的吸附，导致氧浓度降低，从而抑制了对氧浓度变化敏感的乙烯深度氧化反应，使生成环氧乙烷的选择性提高[71~73]。试验表明，原料气中1,2-二氯乙烷的浓度过高会导致催化剂完全中毒，但这种中毒基本上是可逆的，在比正常温度稍高的条件下催化剂又能获得再生。

乙烯直接氧化反应随反应温度的升高而加快，但由于主反应要比副反应的活化能低，因此在温度较低时，主反应先活化，随着反应温度升高，不仅乙烯的转化率升高，而且生成环氧乙烷的选择性也上升。但当温度升高到一定程度时，副反应也开始活化，此时再升高反应温度，虽然乙烯转化率增加，但由于生成二氧化碳副反应的加快，生成环氧乙烷的选择性反而下降。当温度超过300℃时，几乎全部生成二氧化碳和水，权衡转化率及选择性两者以达到环氧乙烷的收率最高，工业上选择反应温度在230～290℃范围。氧化反应是强放热反应，因此要及时由反应器引出反应热，以维持催化剂床层温度稳定。

乙烯直接氧化生成环氧乙烷的反应是体积减少反应，因此加压有利于反应的进行。工业上采用1.0～3.0MPa操作压力，其主要作用是提高反应气体中乙烯和氧的分压，从而加快反应速度，提高反应器单位容积的产率，以强化生产。另外增加反应压力后增加了环氧乙烷吸收分离的效率，但反应压力不宜太高，因为过高的反应压力对压缩机、反应器材质、结构、反应热的导出等都提出了较高的要求。与此同时反应压力高要求催化剂强度高，也会产生环氧乙烷聚合、结炭等副反应而降低催化剂的活性与寿命。工业上要权衡这些利害选取。

乙烯直接氧化制环氧乙烷过程是气-固相反应。空间速度与催化剂活性及反应器结构等很多因素有关。提高空速乙烯转化率会略有下降，而选择性则有所增加。在一定的范围内提高空速可提高设备生产能力，但空速不宜提的过高，因为一方面因循环气体量增加使动力消耗上升，另外也因乙烯转化率下降，反应气体中环氧乙烷含量降低，造成分离困难。随着新催化剂的开发成功，其活性超过旧催化剂，因此空速也相应地增大了。通常为5000～8000h^{-1}。

4.2.5. 氧气和烃的混合及氧化反应器

在乙烯直接氧化生产环氧乙烷的过程中，分离出环氧乙烷的循环气体中含有未反应的乙烯、氮、二氧化碳、氩、甲烷及少量的环氧乙烷等，需要补充空气或纯氧至所需的含量，由于混合不充分，局部浓度达到爆炸极限，或者返流等原因往往会带来危险的事故。一般采用指管或环孔的圆环混合装置，要求把100%的补充氧气快速而均匀地与循环气混合，迅速被稀释到所要求的安全组成。即在一圆管中设置环形或指状管，上面均匀设置许多小孔，圆管中走循环气体，要求氧气由圆形或指状管的小孔中高速平行喷出，方向与循环气流动方向相同，然后达到均匀而快速混合，以避免局部浓度在爆炸限内。即便是如此，也存在因意外事故而带来不安全的因素，为此增设了氧浓度自动分析、报警、快速切断氧气，紧急通入大量氮气等自控措施，以消除不安全因素。

乙烯直接氧化法生产环氧乙烷过程的关键设备是氧化反应器。乙烯直接氧化是强放热反应，如果采用传热性能好，温度均匀的流化床反应器最为有利。但是由于流化床对银催化剂磨损以及催化剂本身烧结，床内形成大气泡等问题存在，至今虽然进行了大量的试验研究，甚至现在仍在进行研究[74～76]，但是未被工业生产采用，工业装置仍采用固定床列管式反应器。列管的尺寸不但要满足催化剂的要求，由于乙烯氧化反应是强放热反应，因此列管要确保将反应热传递到管间冷却介质。一般选取管径在20～40mm，管长6～12m。所用催化剂颗粒的直径在3～8mm，其最大直径应满足反应气体混合的需要，最小直径要确保压降最低。乙烯氧化反应对温度是敏感的，因而在保持反应温度最佳的条件下，借列管间的传热介质将反应热移出。因此就存在两种可能的热交换方式，其一是借传热介质的循环，其二是借传热介质的蒸发。传热介质也可称为冷却介质，以循环的方式移出反应热，由于仅是介质显热，且由于温差的限制，必然有大量的冷却介质循环而消耗较多的能量。但是乙烯与氧的反应由于在反应器入口处二者浓度高反应速度要比出口处快，即沿反应气体流向反应速度递减，放出的热量也因此而递减，冷却介质循环的方式换热可借改变其流向的方式以改变反应器列管轴向反应物料与冷却介质的温度差分布，调整反应管的热传导强度，以适应乙烯氧化反应的变化规律，使催化剂床层热点温度与适宜操作温度的偏差保持较小，使氧化操作稳定，有利于得到较高的环氧乙烯收率，有利于催化剂寿命的延长。这种换热方式一般采用导热油作冷却介质，移出反应热，导热油再作为蒸汽发生器的加热介质，产生2.2MPa蒸汽供系统用作加热介质。显然这种换热系统因为有两个系统存在使装置投资费用增加而效率差。

另一种方式是借传热介质的蒸发，由于蒸发潜热量大大高于显热，因此传出相同的反应热，冷却介质用量会大大减少，其传热效率高。反应器轴向温差更易控制到最小。高压沸腾水常被用作蒸发传热的介质。一方面由于水的传热系数较大有较高的传热效率，但水的气压较高，在反应温度下其饱和蒸汽压近4.0MPa，增加了反应器的费用。现在三家拥有环氧乙烷生产技术的公司均采用沸腾水冷却的反应器结构，单台反应器的能力均达到100kt/a环氧乙烷的能力，仅是在反应管管径上有些差异。Shell公司根据其催化剂的特性采用ϕ44.9×3mm的管。UCC公司采用ϕ34.9×2.75mm管，Halcoh-SD公司采用ϕ38.1×3.4mm管。与以往采用导热油循环传热的反应器相比，管径增大，空速降低，乙烯浓度提高，显然这是由于催化剂活性的提高及沸腾水传热效果改善而导致的结果。然而，即使采用水冷反应器，反应器出口气体的温度仍较高，存在着因出口气体中含烃及夹带的银催化剂粉末燃烧（俗称尾烧）的危险。因此现在工业上采用出反应器气体进行水急冷以降温减少危险[77～81]。

4.2.6. 工艺过程

乙烯直接氧化法生产环氧乙烷，无论以空气作为氧化剂或纯氧气作为氧化剂，Shell、SD及UCC等不同公司的技术均大同小异，主要由以下几部分构成。即补充的新鲜氧化剂及乙烯与循环气的混合，乙烯在催化剂存在下进行氧化反应生成环氧乙烷，环氧乙烷的吸收与解吸，环氧乙烷的提浓与精馏，循环气中二氧化碳的吸收与分离等。不同的工艺流程见图3～图6。

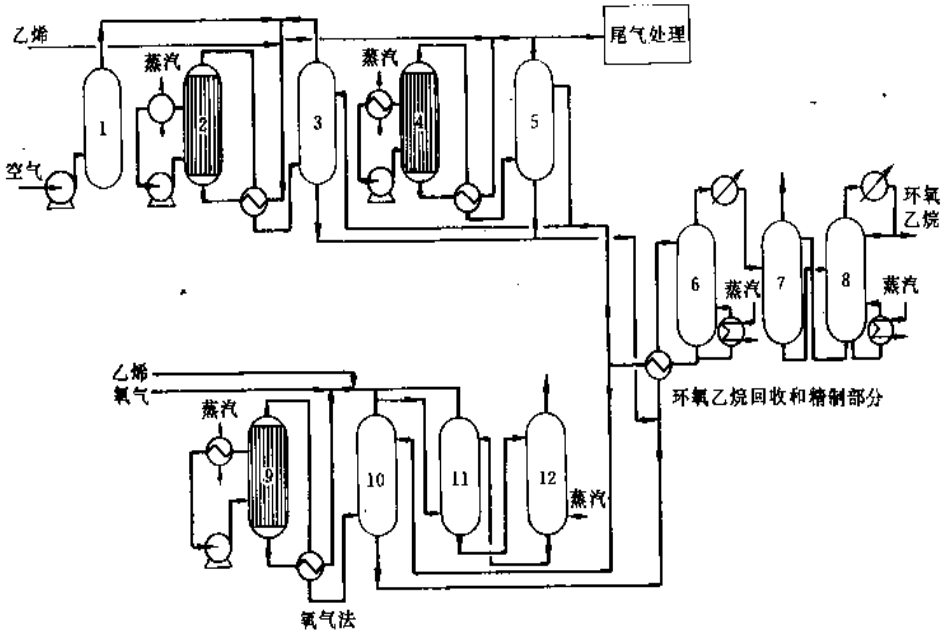


图3 Halcon 氧气法与空气法生产环氧乙烷工艺流程

1—空气净化器；2—主反应器；3—主吸收塔；4—副反应器；5—副吸收塔；6—环氧乙烷蒸出塔；7—脱轻组分塔；8—环氧乙烷精制塔；9—反应器；10—环氧乙烷吸收塔；11—二氧化碳吸收塔；12—二氧化碳解吸塔

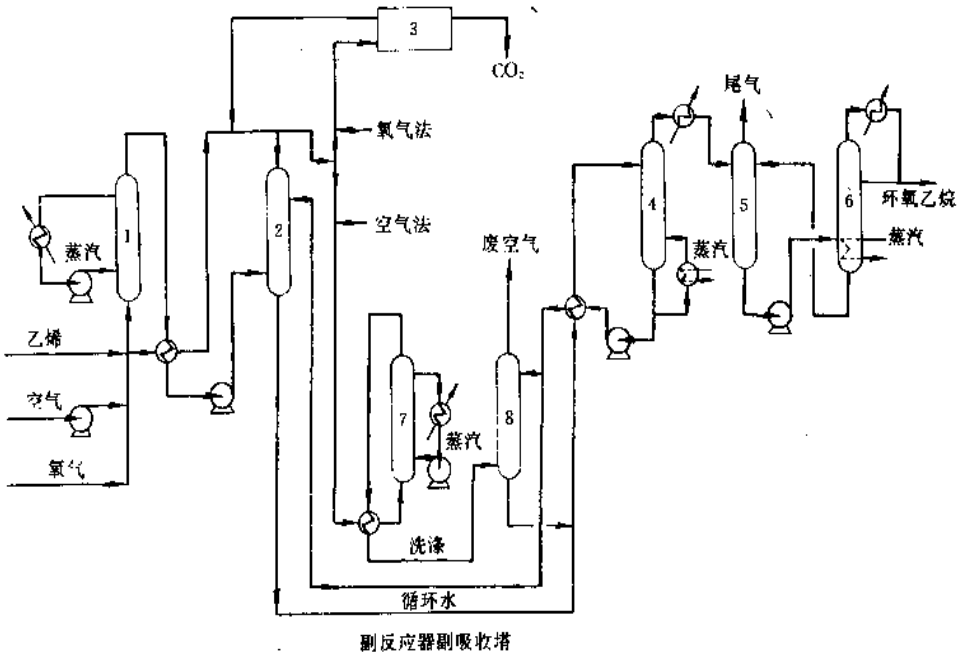


图4 SD 法生产环氧乙烷工艺流程（空气法和氧气法）

1—主反应器；2—主吸收塔；3—去除 CO_2 系统；4—解吸塔；5—蒸出塔；6—环氧乙烷精制塔；7—副反应器；8—副吸收塔

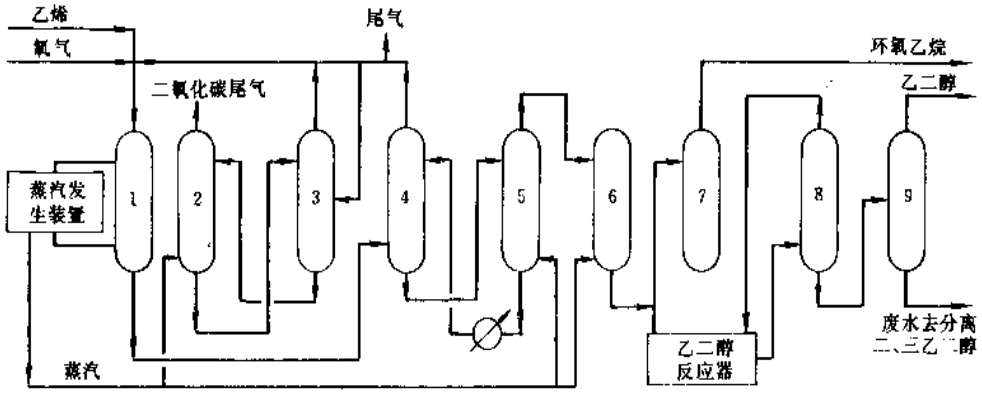


图 5　Shell 公司氧气法生产环氧乙烷工艺流程

1—反应器；2—二氧化碳分离器；3—二氧化碳吸收器；4—环氧乙烷吸收塔；5—环氧乙烷解吸塔；6—脱轻组分塔；7—环氧乙烷脱水塔；8—脱水塔；9—乙二醇塔

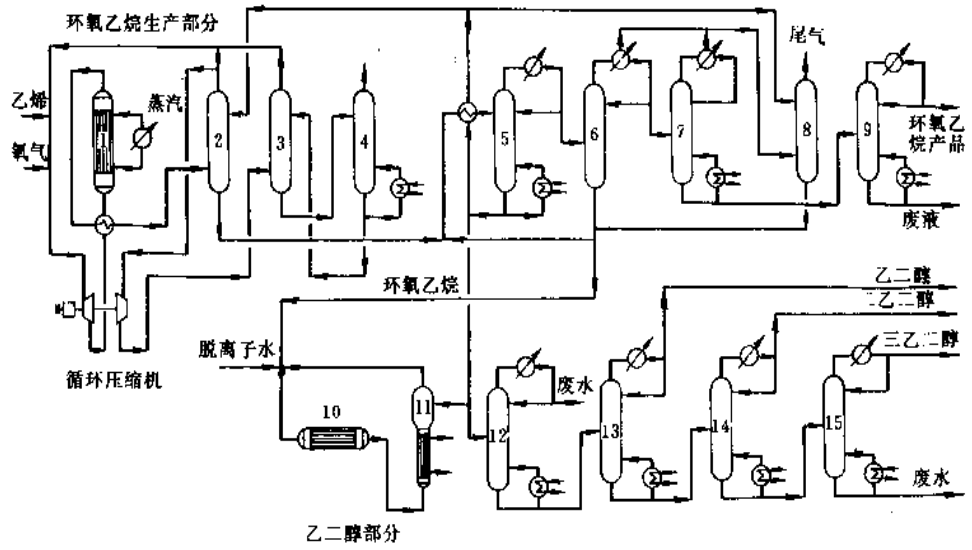


图 6　日本触媒化学公司生产环氧乙烷和乙二醇工艺流程

1—反应器；2—吸收塔；3—CO_2 吸收塔；4—CO_2 解吸塔；5—环氧乙烷解吸塔；6—脱水塔；7—脱轻组分塔；8—尾气洗涤塔；9—环氧乙烷精制塔；10—乙二醇反应器；11—蒸发器；12—脱水塔；13—乙二醇塔；14—二乙二醇塔；15—三乙二醇塔

空气法乙烯直接氧化生产环氧乙烷工业装置早在1937年由美国联合碳化物公司建立，1938年投产，但生产不正常，反应温度难以控制，技术指标也不及氯醇法。后经不断研究和改进，SD 公司 1953 年建成 27kt 空气法环氧乙烷装置，投入正常运转，并被广泛采用，随后其它一些国家也相继开发成功自己的技术，并建立生产装置，如日本触媒化学工业公司、德国的 Hüls 公司、意大利的 Montecatini 公司等。由于氧气法经济上的明显优势，空气法除小型装置仍在采用外，氧气法已成为环氧乙烯生产的主要方法。

空气法环氧乙烷的工艺流程为原料乙烯和空气首先经压缩增压，脱灰尘及酸性气体等净化过程后分别通过混合器与循环气体混合，循环气体为吸收脱除环氧乙烯后的反应气体，并经循环压缩机增压。一般混合器设三台，第一台是净化后的空气与 85～90% 的循环气充分混合，然后进入第二混合器与补加的原料乙烯混合，会合被抑制剂二氯乙烷饱和的一部分净化空气，去主反应系统。另外 10～15% 的循环气体在第三混合器中按比例混

合净化空气后去副反应系统。

空气法环氧乙烷大多采用两段氧化反应，少数装置采用三段氧化，因此有主、副反应系统之分。由第二混合器出来的混合气体与由主反应器出来的高温反应气体进行气-气热交换而被预热到210℃进入主反应器，在银催化剂的作用下乙烯直接氧化为环氧乙烷，反应气体离开反应器后立即进入气-气换热器，通过与原料混合气热交换，温度降至130℃左右，再经冷却后去主吸收塔。同样由第三混合器出来的混合气体与由副反应器出来的高温反应气体进行热交换，被加热到210℃进入副反应器，在银催化剂作用下乙烯氧化成环氧乙烷。反应气体出副反应器后与原料混合气进行气-气热交换被冷却至130℃，再经冷却后去副吸收塔。设立副反应系统的目的是为了降低排空气体中乙烯的浓度，降低乙烯单耗，为此副反应器的操作条件可选择具有较高的乙烯转化率而稍低的环氧乙烷选择性。在图7给出了Halcon公司三段氧化器的混合、反应、吸收过程的示意图。该流程的特点是可以提高乙烯的进料浓度，从而增加乙烯氧化催化剂的负荷。例如乙烯可达12%、氧6%、乙烷0.1%，二氧化碳7%，其余为氮等惰性气体的混合原料气，由于采用三段反应器的循环操作系统，减少乙烯放空损失而大大提高环氧乙烷的总收率[24,82,83]。在保持每段出口环氧乙烷浓度相近，各段乙烯转化率和选择性的分配如下：第一段反应器乙烯转化率为10～13%，选择性为65～70%，一段反应器出口环氧乙烷浓度为1.3%；二段反应器乙烯转化率为25～30%，选择性为60～70%，反应器出口环氧乙烷浓度为1.0%；三段反应器乙烯转化率为50～90%，选择性为60～65%，反应器出口环氧乙烷浓度为0.9%。按此计算环氧乙烷总收率可从两段法的66%，提高到68%。其效益是可观的，除Halcon外，日本触媒化学工业公司、意大利Montecatini等均也采用了三段反应器的空气氧化法工艺。

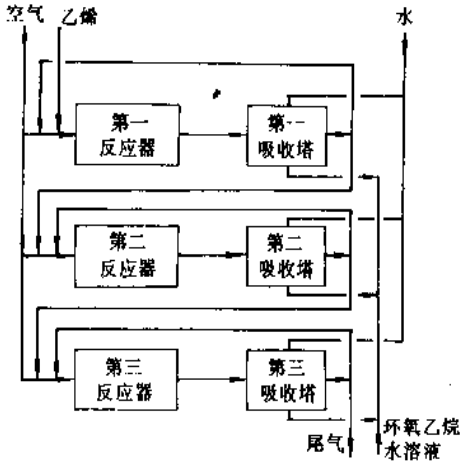


图7 Halcon公司三段氧化法工艺流程示意图

氧气氧化法以99.5%以上纯度的氧为氧化剂，因此循环气无需大量排放，也无需设二段反应系统。一台反应器在最佳条件下操作，使乙烯单耗保持在最低。

无论空气法或氧气法反应器列管外均安有导热油或加压沸腾水作为冷却介质将反应热移出，以维持反应器温度等条件稳定。无论导热油或加压沸腾水都可产生蒸汽，供系统加热使用。

由反应器出来的乙烯氧化反应气体中含有未反应的乙烯、氧、产品环氧乙烷、二氧化碳、氮、水蒸气以及微量的甲醛、乙醛、氢等组分。为了将其中环氧乙烷分离出来，采用水吸收方法。环氧乙烷易溶于水，二氧化碳微溶于水（前者溶解度约为后者的200倍），氧、氮、乙烯等几乎不溶于水。利用其溶解度的差异，一般在1.0～2.0MPa、10～35℃的条件下经两次吸收，再两次解吸过程来回收和提纯氧化反应气体中的环氧乙烷，使循环气体中环氧乙烷的含量低于100ppm。吸收的环氧乙烷再脱醛、精制达到高纯度。

为了节约吸收用水量采用循环水，由于在吸收和解吸操作条件下不可避免有一部分环氧乙烷要水解成乙二醇，乙二醇的存在可抑制环氧乙烷水解反应的进行，但乙二醇有起泡的性能，容易加大塔的压降，甚至引起液泛，因此在循环吸收液中要加入硅油等消泡剂。一般循环水中乙二醇含量保持在5～7%。此外氧化过程中还生成少量酸，为此需根据需要加入一定量的氢氧化钠溶液进行中和，将其pH值调至7～7.5，以防止设备腐蚀，定量排出循环吸收水以保持其组成稳定。排出的循环水去分离回收其中乙二醇。

吸收环氧乙烷后的循环气体经循环压缩机增压后在混合器与新鲜的乙烯和氧混合后进入氧化反应器。为了维持循环气中二氧化碳的含量稳定，需引出一部分循环气去脱除二氧化碳。采用饱和碳酸钾溶液化学吸收的方法由循环气中吸收二氧化碳，碳酸钾生成碳酸氢钾，高温解吸，碳酸氢钾又转变成碳酸钾而循环使用。

环氧乙烷的生产技术现在已成熟，工艺过程已基本定型。从近几年的研究来看，除大力研究催化剂，开发新型高活性及高选择性的催化剂外，主要的开发工作是研制采用高度自动化系统使过程操作安全、稳定、优化，节省能量，降低消耗。其中值得注意的是Shell等公司在氧化反应器的列管下端增设冷却段，充填表面积小于0.01m²/g的惰性耐高温颗粒等填料，以减少反应物的停留时间，抑制环氧乙烷异构化反应[84,85]。日本触媒化学公司提出补充氧在吸收塔气-液接触塔盘上与反应生成物混合，经水吸收环氧乙烷后再经补加新鲜乙烯作为反应原料进入反应器，因此无需设置专用的氧气混合器，吸收塔即作为氧-烃的混合装置，由于吸收塔盘上有吸收水存在，减少了着火燃烧及扩散传播的可能，增加了装置的安全性[86]。

关于环氧乙烷回收，美国 Halcon 公司提出采用超临界萃取技术的方法。反应气体经水吸收后所得到的环氧乙烷水溶液，在近临界或超临界的条件下，采用二氧化碳为萃取剂由水中选择萃取出环氧乙烷，然后在亚临界条件下使二氧化碳与环氧乙烷分离，与常用的环氧乙烷水溶液解吸方法比较可节省大量能量[87]。

SNAM 公司开发成功等温膜式吸收器吸收反应气体中的环氧乙烷。即采用带有冷冻水冷却夹套的膜式吸收塔在 50～60℃、0.1～3.0MPa 下吸收环氧乙烷，在膜式吸收塔底部形成高浓度环氧乙烷水溶液，送到闪蒸器闪蒸，由闪蒸器底部得到不含惰性气体的环氧乙烷溶液，再将其中残留的乙烯回收后，可直接作为乙二醇装置的进料。该法与传统方法比较蒸汽耗量可降至其 43.4%，电耗量仅为常用工艺的 33.6%[88]。

日本触媒化学公司开发利用环氧乙烷精制过程中的低位能量以降低能耗取得成功。将解吸塔釜液进行闪蒸，闪蒸出的蒸汽加压，在稍高于解吸塔釜压力的条件下直接通入解吸塔釜，从而节省解吸塔釜加热蒸汽约 26%。也可将解吸塔釜液与其进料进行热交换，温度降至 56.5℃，再与氟里昂进行热交换，使氟里昂气化，经泵压缩增温，用以发生 0.06MPa、75℃蒸汽，其回收热量相当于原解吸塔釜加热蒸汽量的 25%左右。解吸塔顶蒸汽（99.6℃）作为环氧乙烷精馏塔的再沸器（62℃）的热源，从而省却了精馏塔的加热蒸汽消耗。这些新技术的采用使环氧乙烷装置的经济效益进一步提高。

4.2.7. 不同生产方法技术经济性能比较

空气法和氧气法生产环氧乙烷的操作参数比较见表 7，综合性能比较见表 8。

表 7　空气法和氧气法的操作参数比较

操作参数	空气法	氧气法
原料气中乙烯浓度，%(体积)	2～10	15～40
原料气中氧浓度，%(体积)	4～8	5～9
原料气中二氧化碳浓度，%(体积)	5～10	5～15
原料气中乙烷浓度，%(体积)	0～1	0～2
原料气中氩浓度，%(体积)		5～15
原料气中甲烷浓度，%(体积)		1～60
反应温度，℃	220～277	220～275
反应压力，MPa	1～3.0	1～2.2
空速，h^{-1}	2000～4500	2000～4000
压降，kPa	40～200	
乙烯单程转化率，%	2～65	7～15
选择性，%	75	80

就空气法和氧气法来说，显然氧气法的优势高于空气法，尤其装置大型化以后，其优势更为突出。同样规模的环氧乙烷装置，投资和车间成本氧气法均优于空气法。一般建同样规模的环氧乙烷装置，氧气法的投资费用要比空气法低约 30%左右，环氧乙烷车间成本仅为空气法的 95%左右，而且规模越大其差距越大。但规模低于 20kt/a 时两种方法无论投资及成本均相差不大。

表 8　空气法与氧气法综合性能比较

项　目	空气法	氧气法
对原料乙烯要求		
乙烷含量，%(体积) ≤	0.4	0.05
硫含量，ppm ≤	1	1
公用工程要求(以生产 1t 环氧乙烷计)	(比氧气法高出)	
电，kW·h	650	
燃料，kJ(kcal)	39188(9360)	
蒸汽，t	4	
冷却水，t	65	
反应器	两段或三段系统较复杂	一段反应器，有较高的选择性及乙烯利用率，反应系统简单
CO_2 系统和空气分离装置		需 CO_2 吸收系统及空气分离装置
传热系统	需两套或三套卡热量移除系统	采用沸腾水系统
操作	控制两套或三套不同条件下的氧化系统	仅控制一套氧化系统
开车	需开工加热器	不需开工加热器，但用空气分离装置开车，开工周期需一天

目前世界上有 60 多家公司生产环氧乙烷，其中 Shell 的技术占 40.0%，Halcon-SD 技术占 34.0%，UCC 技术占 18.0%。其次日本触媒、美国 Dow 化学公司，意大利 SNAM，联邦德国 Hüls 等家的技术仅占 8%。Shell、SD 和 UCC 3 家公司环氧乙烷的主要生产技术，除拥有催化剂和部分工艺技术专利外，3 家公司采用的技术路线大体相同，仅在部分工艺上有所差别。Shell 公司采用部分冷凝法回收来自解吸塔的环氧乙烷蒸气，尾气再用水吸收，凝液经脱轻组分塔脱除轻组分后与部分水混合，直接进行水合制乙二醇；循环水中所累积的杂质是通过抽出部分循环水，经蒸发回收部分乙二醇后作为废液排出；催化剂对原料乙烯中乙烷含量要求较严格；循环压缩机电驱动，可避免因蒸汽压力波动而产生的压缩机操作不稳。SD 公司用水吸收来自解吸塔的环氧乙烷蒸气，配制成 10%的水溶液，经脱 CO_2 后直接进行水合，与 UCC、Shell 两家公司把提浓的环氧乙烷再稀释进行水合制乙

二醇，无疑节省了公用工程费用和投资，也利于安全生产。此外SD公司工艺水在循环过程中所积累的杂质采用离子交换法除去，处理后的工艺水可循环使用。UCC公司采用环氧乙烷压缩机将来自解吸塔的蒸汽加压、冷凝，提浓至粗环氧乙烷，再加水稀释后进行水合制乙二醇。Shell技术的氧气混合器为7根列管式结构，可以提高混合器内物料流速，有利于纯氧、乙烯和甲烷或氮致稳剂等循环气体的充分、均匀混合。比另外两公司的环状结构的氧气混合器为好。3家公司氧气法生产环氧乙烷技术经济比较见表9。

表9 Shell、SD和UCC 3家公司氧气法生产环氧乙烷技术经济比较(以1t乙二醇计)

项目	SD法	UCC法		Shell法	
		初期	后期	初期	后期
原料消耗					
乙烯(100%),kg	660	626.7	658.4	650	700
氧气(100%),kg	800 (99.5%)	696.1	803.6	730	890
甲烷(100%),kg	7.8	5.6	6.4	10	10
碳酸钾,kg	0.212				0.4
二氯乙烷,kg	0.08	0.04		0.01	0.01
公用工程					
冷却水,m³	3.51 (Δt=10℃)	381		485 (Δt=10℃)	
电力,kWh	110	134		186	
蒸汽					
(3.5MPa),t	0.85	1.226 (3.1MPa)		1～1.05	
(1.1MPa),t	0.34				
脱盐水,m³	0.29	2.84		3.1	
冷凝液,t	-0.54	-3.11			
燃料,kcal	0.08 (低位)	-0.144 -0.166			
仪表用空气,m³	14.8			25	25
氮,m³	5.9			25	15
压缩空气,m³				15	15

注：1. 初期、后期均指催化剂使用的期限。

2. 1kcal=4.1868kJ。

综上所述，环氧乙烷生产技术以氧气法为主导，Shell、SD、UCC 3家技术垄断的局面已成定局，并以Shell公司的催化剂占优势，SD公司的工艺流程简单而有独到之处，两家占有明显优势。其它公司技术虽各有特点，但赶上并超过以上3家并非易事。今后主要的研究开发工作仍然集中在研制性能更为优越的催化剂，优化操作工艺及节能等方面。

5. 产品规格和分析方法

由环氧乙烷生产其它化工产品时，一般对环氧乙烷的纯度要求较高。典型的环氧乙烷规格见表10。

表10 典型环氧乙烷产品规格

项目	规格
外观	无色透明
沸点(101.3kPa),℃	10.8
水含量,mg/kg	50
CO_2含量,mg/kg	10
醛含量,mg/kg	50
环氧乙烷含量,% ≥	99.5

环氧乙烷产品及生产过程的控制分析一般采用气液色谱方法。文献[89]介绍了通过测定环氧乙烷中杂质含量的方法，确定环氧乙烷的纯度。空气中微量环氧乙烷可采用吸附-气液色谱法来测定[90,91]，分析的环氧乙烷下限浓度可在0.15ppm，工作环境0.04～1.7ppm的可采用以活性炭吸附，再与HBr反应生成2-溴乙醇，再用气相色谱分析。空气中其它环氧乙烷的测定方法有连续红外监察测定[92]，浸渍试剂的试纸法，滴定法和比色法[93～95]。

6. 安全、环保、贮存及运输

氯醇法环氧乙烷生产过程排出大量含有机氯的废水以及其它有害杂质，因此已趋被淘汰，乙烯直接氧化法环境污染要小得多，文献[96]中已详细论述。无论空气法或氧气法生产环氧乙烷过程中均有气体排放，即循环气体或CO_2气排空。在氧气法中循环气放空气中含有约70%的烃（如果以氮气为致稳气则含烃量只有20～30%），主要为乙烯和甲烷，去火炬或作为燃料烧掉。空气法放空循环气量大而烃含量只有2～5%，可用催化氧化的方法使其中烃转化为二氧化碳排放。富含二氧化碳的排空气量比较大。氧气法含0.2%的烃，可通过两段吸附，第一段主要富含烃，解吸后可返回循环气。废气中的环氧乙烷可以通过燃烧[97]或酸洗的方法去除[98,99]。环氧乙烷精制过程排放的含乙二醇循环水，可回收乙二醇后排放。

环氧乙烷对微生物和鱼是有毒的[100]。对鱼的LC_{50}值为84mg/L(曝露时间为96h)。自由流动水中环氧乙烷的浓度会连续下降，这是由于蒸发、水解及生物降解的作用。环氧乙烷的水解产物乙二醇对水生物的毒性要小得多，(其LC_{50}>10000mg/L)，可以直接生物降解。因此含环氧乙烷的废水处理应首先将其水解为乙二醇再进行生物降解。因此根据TA Luft[101]，尾气放空中环氧乙烷的

含量不能高于 5mg/m³。

环氧乙烷是有毒、极易燃、易爆的危险化学品，由于其反应性能极活泼，环氧乙烷参与的反应均是强放热反应，因此增加了其危险性，甚至含环氧乙烷>4%的水溶液都是极易燃的物质。环氧乙烷的沸点较低，一旦曝露就容易弥漫在空气中形成爆炸混合物。由环氧乙烷引发的事故较多，因此生产、贮存、运输、使用环氧乙烷的有关人员必须熟悉环氧乙烷的有关性质，制定和遵守有关安全、防火、消防等规章制度。把事故发生的可能及灾害减至最少。文献 [102, 103] 介绍了环氧乙烷引起的爆炸、着火事故。

纯的环氧乙烷蒸气或环氧乙烷与空气或惰性气体的混合物都会产生分解爆炸。其爆炸性与环氧乙烷浓度、杂质、压力、温度，引发源的类型和能量，容器的类型等均有关。高压可引发环氧乙烷爆炸，因此必须知道确切的安全处理爆炸极限。文献 [104] 研究了纯环氧乙烷及环氧乙烷和氮的混合物热分解的温度。101.3kPa 下把环氧乙烷通入一预热的容器，在约 500℃时环氧乙烷发生分解。分解温度随压力的增加而下降，例如在 1MPa 时即降为 450℃。

对纯环氧乙烷蒸气与空气或惰性气体混合物引发性质的研究表明，对纯环氧乙烷蒸气甚至在压力低至 48kPa（电火花）或 20.2kPa（雷酸汞），混合物的理论爆炸压力 10 倍于纯环氧乙烷的起始压力，但如果有液体环氧乙烷存在则要增至 20 倍，这是由于分解反应是发生于气相[105,106]。环氧乙烷与 N_2、CO_2、甲烷及空气的混合物超越一定浓度范围就不会引发，爆炸上限为 100%的纯环氧乙烷，因为如果引发纯环氧乙烷同样会分解。在氧和空气存在下则燃烧和分解同时进行，引发温度（或能量）则下降。环氧乙烷和空气混合物在 101.3kPa 条件下引发的温度为 429℃[107]。环氧乙烷与氧和空气混合物的低爆炸极限为 2.6%[108]，由于测定方法不同，有时所得爆炸限的结果会有区别，但常引用的环氧乙烷与氧或空气的爆炸限范围为 2.6～100%。

在密闭容器内贮存环氧乙烷，为了防止爆炸分解要在气相充入惰性气体直到达到非爆炸范围。环氧乙烷安全压力范围见图 8 和图 9。

液体环氧乙烷一旦在气相引发也参与分解反应而引发爆炸。有报道液体环氧乙烷内部的引发源而引起的爆炸[109,110]。图 9 给出了液体环氧乙烷引发着火的温度与压力的关系。在压力为 10～15MPa 的范围内引发的温度急剧下降，这是由于已达到临界状态所致。如果温度和压力超过临界值，在有引发源存在下，纯的环氧乙烷液体就会爆燃[111]，其危害程度要比气相更大。环氧乙烷参与的反应均为放热反应，因此也会带来进一步的危险，例如痕量的聚合反应引发剂（例如有机胺）进入大量环氧乙烷液体中（例如贮罐），聚合反应开始慢慢地进行，聚

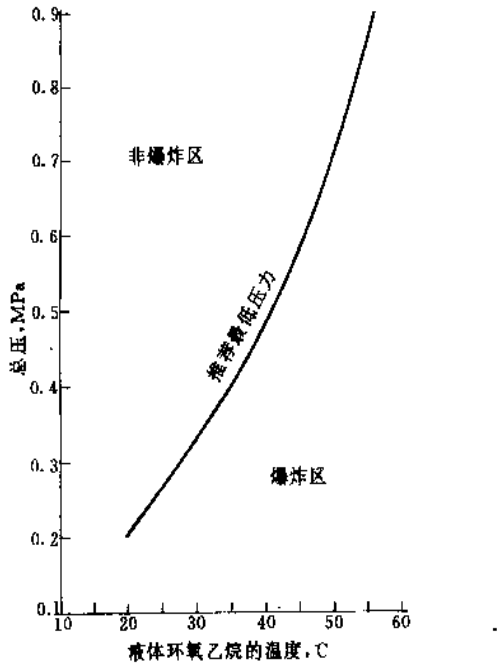


图 8　安全贮存环氧乙烷液体氮气充装的推荐总压

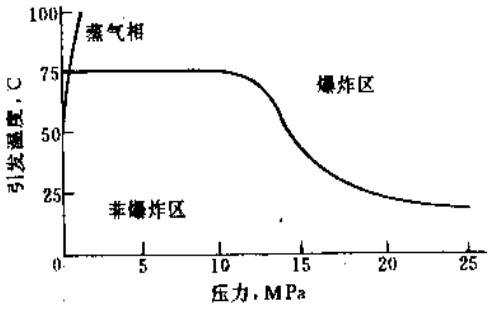


图 9　纯液体环氧乙烷爆炸极限与温度和压力的关系

合反应放热引起液体环氧乙烷本身温度升高，从而加快了聚合反应，反过来又放出大量热促使自身温度的升高，压力的升高，最终将导致环氧乙烷气相的爆炸分解而造成事故[112,113]。此外温度过高、或者与水、酸、碱、金属氧化物、铁盐或铝盐、橡胶制品等接触会加速聚合。为了防止事故发生要防止液体或气体的环氧乙烷泄漏。严防氧、空气或其它杂质进入环氧乙烷容器。严禁将引发源带入有环氧乙烷存在的危险区域。处理有环氧乙烷的物料时严禁超温或过热。

一旦有环氧乙烷泄漏要用大量的水冲稀、冲洗，要立即将其浓度稀释至 4%以下，因为超过 4%的环氧乙烷水溶液也容易着火。一旦环氧乙烷着火要用大量水来熄灭，二氧化碳只能用来熄灭小型火焰。

气体环氧乙烷对眼睛、鼻子和咽喉等粘膜有强烈的

刺激作用，液体环氧乙烷对眼睛和皮肤等能引起严重伤害。吸入大量环氧乙烷会在数分钟之内会出现头痛、恶心、甚至呕吐[114,115]。如果轻度可以通过吸入10～15min氧气即可解除，吸入高浓度的环氧乙烷蒸气会使人感到头晕目眩、虚脱、胸部疼痛，并可引起肺水肿。环氧乙烷的蒸气压较高，对于长期曝露于低浓度环氧乙烷蒸气中的人员会使嗅觉麻痹，即使浓度增高也不会察觉，从而会引起急性或慢性中毒。规定8h工作环境的环氧乙烷浓度不得超过0.5ppm。一旦皮肤、眼睛等接触环氧乙烷要用大量水冲洗，用过的工作服、帽、鞋、手套等要立即用水冲洗后方可再用[7,8]。

文献[89]报道了环氧乙烷能引起白血病，应引起注意。

贮存或运输环氧乙烷的设备，包括贮罐、管道等可用碳钢或不锈钢制造，贮罐的设计要能承受1.5MPa压力。但是采用碳钢材质必须经特殊的处理和鉴定，确保不存在铁锈并能防止铁锈生成。因为铁锈是环氧乙烷聚合反应的催化剂。聚合物在器壁开始生成，分散于环氧乙烷中，使其粘度上升，颜色变黄，甚至堵塞过滤器、管道、阀门等。贮罐内应有冷却蛇管，外设冷却水喷淋，并充以氮气或甲烷，根据不同温度充压至安全压力范围。

少量环氧乙烷可用钢瓶，耐压罐装运，大量环氧乙烷则用槽车、罐车来装运，但是必须在其外面涂有标记，符合运输的一系列安全规定[111,116,117]。

7. 用途及衍生物

环氧乙烷是重要的有机化工原料，由环氧乙烷可以生产出一系列重要的化工产品，美、日、西欧等工业发达国家环氧乙烷用于精细化工产品的比例较大，通常要占其产量的40～50%。随着世界市场乙二醇需要量增加，用于精细化工产品的环氧乙烷量有所下降，约30～40%。但是发展中国家85～90%的环氧乙烷主要用于制造乙二醇。在美国乙二醇主要用作抗冻剂，而发展中国家则主要用来生产聚酯纤维。

以环氧乙烷为原料合成的产品包括溶剂、纺织助剂、表面活性剂、药物、酸性气体脱除剂、增韧剂和增塑剂等。此外，环氧乙烷有杀菌作用，还有如下直接用途。

消毒剂：通常是用二氧化碳和环氧乙烷的混合物（二者比例为9∶1），或者环氧乙烷与氮或二氟二氯甲烷的混合物，主要用于医院、港口、仓库以及精密仪器的消毒。

熏蒸剂：环氧乙烷常用于食品保藏，例如干蛋粉在贮藏中因受细菌作用而变质，可用环氧乙烷熏蒸，以防变质。

抗酸剂：利用环氧乙烷易于与酸作用的性能，可用于降低某些物质的酸度或长期不产生酸性物质，一些情况下可避免因碱洗引起的水解。例如生产氯化丁基橡胶时，异丁烯与异戊二烯共聚物溶液在氯化后加入环氧乙烷，其橡胶成品可不用碱洗或水洗。

火箭和喷气燃料：环氧乙烷自动分解时产生巨大能量，可以作为火箭推进剂的动力。一般是采用硝基甲烷与环氧乙烷的混合物，其燃烧性能好，凝固点低，性能稳定，不易引爆。

美国1989年环氧乙烷用途分配见表11[118]。日本1989年及1990年环氧乙烷用途分配见表12[119]。中国1989年环氧乙烷用途分配见表13[120]。

表11 美国1989年环氧乙烷用途分配

用途	%
乙二醇	59
非离子表面活性剂	13
乙醇胺	8
乙二醇醚	6
二乙二醇	6
三乙二醇	2
其它（多乙二醇、聚醚、出口等）	6

表12 1989～1990年日本环氧乙烷用途分配

用途	%
乙二醇	58.9
表面活性剂	20.4
乙二醇醚	5.4
聚乙二醇	2.57
乙醇胺	5.3
其它	7.3

表13 中国1989年环氧乙烷用途分配

用途	%
乙二醇	84.4
表面活性剂	12.6
氨基醇	2.0
其它（聚乙二醇、乙二醇醚、羟乙基纤维素等）	1.0

由环氧乙烷衍生的重要产品如下。

乙二醇 [107-21-1]：环氧乙烷的主要衍生物，主要用来生产聚酯及热传递液体。

二乙二醇 [111-46-6]：主要用作生产聚氨酯、聚酯、柔软剂、增塑剂，还用作气体干燥剂，溶剂及飞机和跑道的防冻剂等。

三乙二醇 [112-27-6]：主要用途有溶剂、涂料、气体干燥剂、湿润剂等。

多乙二醇：可用作生产高分子量聚乙二醇和环氧树

脂，用作制药、涂料、溶剂及增塑剂等。

乙二醇醚：其中以甲醚、乙醚和丁醚最为重要，工业上统称为"溶纤剂"，是很重要的溶剂，用于涂料工业，作为稀释剂。同品名分别称为甲基溶纤剂，乙基溶纤剂和丁基溶纤剂。还可用作清洗剂，SO_2、H_2S、CO_2的萃取剂，天然气及炼厂气中硫醇的萃取剂。

乙醇胺：分一乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺。一乙醇胺是重要化工原料，由其可以合成哌嗪等一系列杂环化物，用于农药和制药工业。二乙醇胺也是合成一系列杂环化物中间体，还可生产纺织助剂、清洗剂、气体净化剂（用以脱H_2S、SO_2、CO_2）。

表面活性剂：环氧乙烷和含活泼氢原子的化合物缩合生成表面活性剂，可以和脂肪醇、脂肪胺、烷基酚、硫醇等合成各种牌号、不同用途的非离子型表面活性剂。

其它：环氧乙烷还可用来生产乙二醇的单乙酸及二乙酸酯、亚乙基二胺类，二氧六环、硫代二甘醇，1-乙酰基-3-丁内酯，三氯代磷酸酯、环硫乙烷、氯乙醇、羟乙基纤维素等多种化工及精细化工产品。

参考文献

[1] *Chemical Marketing Reporter*, **237**(7), 54(1990).

[2] "PERP 88-7-3", pp. 62～65, Informations Chimie, 1986.

[3] Wurtz, A., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **110**, 125～128 (1859).

[4] Dennis, N., "Final Report 776 and 1059 · Manufacture of Ethylene Oxide, Glycol and Ethaolamine in Germany", BIOS.

[5] Curme, G. O., "Glycols", Rebnhold Publishing Book p. 24, Corp., New York, 1952.

[6] FR 729952(1931), 739562(1931), 794751(1936).

[7] 魏文德主编，《有机化工原料大全》，第2卷，201页，化学工业出版社，北京，1989年。

[8] Miller, S. A., "Ethylene and Its Industrial Derivatives", Ernest Benn Limited, London, 1969.

[9] Olson, J. D., *J. Chem. Eng. Data*, **22**, 326(1977).

[10] Glew, D. N., Rath, N. S., *J. Chem. Phys.*, **44**, 1710～1711 (1965).

[11] Baldwin, R. R., Keen, A., Walker, R. W., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **180** (2), 435 (1984).

[12] Lifshnitz, A., Ben, H., *J. Chem. Phys.*, **87**, 1782(1983).

[13] Davis, P. C. et al., *Chem. Eng. Progress*, **48** (4), 91 (1952).

[14] Lichtenstein, Twigg, *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 905(1946).

[15] Bronsteel, Kilpatrik, *J. Am. Chem. Soc.*, **15**, 428(1947).

[16] Miller, S. A., "Ethylene and Its Industrial Derivatives", pp. 567～577, Ernest Benn Limited, London, 1969.

[17] Lemaire, H., in Schik, M. J. (ed.), "Nonionic Surfactants", pp. 177～179, Marcer Dekker, Inc., New York, 1966.

[18] DE 1035635(1958).

[19] Goldstein, R. F., "The Petroleum Chemicals Ind.", 2nd ed., p. 352, Wiley Interscience, New York, 1958.

[20] Prauser, G. et al., *Angew Chem.*, **92** (5), 389～390 (1980).

[21] Aida, T. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (5), 1304 (1983).

[22] Dale, J., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 295～296(1976).

[23] DE 2640505(1976).

[24] 周敬思等编，《环氧乙烷与乙二醇生产》，化学工业出版社，北京，1979年。

[25] 《全国环氧乙烷、乙二醇第二届行业会议文集》，江苏，南京，1989年。

[26] Miller, S. A., "Ethylene and Its Industrial Derivatives", Ernest Benn Limited, London, 1969.

[27] Kiguchi, I. et al., *Hydrocarbon Process.*, **55**(3), 69(1976).

[28] US 4012425(1977).

[29] DeMaglie, B., *Hydrocarbon Process.*, **55**(3), 73(1976); Gans, M. et al., *Hydrocarbon Process.*, **55**(3), 78(1976).

[30] Harriott, P., *J. Catalysis*, **21**, 56(1971).

[31] US 3962136(1976).

[32] DE 2159346(1971); EP 75938(1982).

[33] Ayyob, M. et al., *J. Catalysis*, **97**, 516(1986).

[34] Berty, J. M., *Appl. Ind. Catal.*, **1**, 223(1983).

[35] Montrasi, G. L., Battiston, G. C., *Oxid. Commun.*, **3** (B-4), 239 (1983).

[36] Leofontani, G. et al., *J. Therm. Anal.*, **30** (6), 1267 (1985).

[37] Montrasi, G. L. et al., *Appl. Catal.*, **5**, 359(1983).

[38] Mrob, W. D., *Ber. Busenges. Phys. Chem.*, **88**, 1042 (1984).

[39] Rebsdat, S. et al., *Chem. Ing. Tech.*, **53** (11), 850 (1981).

[40] EP 315911(1987).

[41] James, K., Lee et al., *Appl. Catal.*, **50**(2), 71(1989).

[42] Зеньлик, А. С., Махтин, В. А., Хим. Пром., (3), 1358 (1988).

[43] Seyedmonir, S. R. et al., *J. Catal.*, **123**(2), 534(1990); JP 62114654(1987).

[44] 任益锴，石油化工，**20**(2), 118(1991)。

[45] EP 357292(1990).

[46] 潘履让等，石油化工，**16**(11), 764(1987)。

[47] Wachs, J. E., *J. Catal.*, **72**(1), 160(1981).

[48] Sachtler, W. M. H. et al., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **23**, 27 (1981).

[49] Voge, H. H. et al., *Adv. Catal.*, **17**, 151(1967).

[50] Akimoto, M. et al., *J. Catal.*, **76**, 333(1982).

[51] Cant, N. W. et al., *J. Catal.*, **52**, 81(1981).

[52] Kripylo, P. et al., *Chem. Tech.*, **39**(8), 347(1987).

[53] Tomaszek, B. et al., *Przem. Chem.*, **69**(4), 159(1990).
[54] Eliyas, A., Petrov, L., *Appl. Catal.*, **81** (2), 265 (1990).
[55] Nieber, B., *Surf. Sci.*, (251～252), 1123(1991).
[56] Asterios, G. et al., *AIChE.*, **38**(2), 291(1992).
[57] Campbell, C. T. et al., *J. Catal.*, **92**(2), 272(1984).
[58] Force, E. L., *J. Catal.*, **38**, 440(1975).
[59] Backx, C. et al., *J. Catal.*, **72**, 364(1981).
[60] Grant, R. F. et al., *J. Catal.*, **92**, 364 (1985); **93**, 92 (1985).
[61] Van Santen, R. A. et al., *J. Catal.*, **98**(2), 530(1986).
[62] Grant, R. B. et al., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **19**, 251(1984).
[63] Kobayachi, M. et al., *Actas Simp. Iberoam Catal.*, **9** (2), 878 (1984).
[64] Kanno, T. et al., *Proc. Int. Congr. Catal.*, **8**(3), Ⅱ 277～Ⅱ 288(1985).
[65] Kilty, P. A. et al., "Catalysis Review", vol. 10, pp. 1～16, Marcel Dekker, Inc., New York, 1974.
[66] Twigg, G. H., *Proc. Roy. Soc.* (*London*), *Ser. A*, **188**, 92 (1946).
[67] Twigg, G. H., *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 284(1946).
[68] 岩倉具敦, 触媒, **31**, 315(1989).
[69] US 3878126(1975).
[70] Kiguchi, I. et al., *Hydrocarbon Process.*, **55** (3), 69 (1976).
[71] Oravcova, E., Gubova, J., *Petrochemia*, **30** (3), 81 (1990).
[72] Jozsef, M. B., *Chem. Eng. Commun.*, **82**, 229(1989).
[73] YOU-SING YONG, Noel, W. Cant, *Appl. Catal.*, **62**(2), 189 (1990).
[74] Corrigan, T. E., *Petro. Refiner*, **32**(2), 87(1953).
[75] Dialer, K., *Chem. Ing. Tech.*, **54**(1), 18(1982).
[76] Weslerink, E. J. et al., *Chem. Eng. Sci.*, **45** (1), 333 (1990).
[77] Zomerdijk, J. C. et al., *Catal. Rev., Sci. Eng.*, **23**(2), 163 (1981).
[78] Piccinini, N., Levy, G., *Can. J. Chem. Eng.*, **62**(4), 541 (1984).
[79] US 4921681.
[80] DE 3935031.
[81] EP 339748.
[82] BP 1075474(1976).
[83] *Hydrocarbon Process.*, **50**(11), 156(1971).
[84] US 4061659(1978).
[85] 昭 57－67573(1982).
[86] 昭 55－67579(1980).
[87] US 4437938(1984).
[88] US 4469492(1984).
[89] Anderson, R. L., in Snell, F. D. et al., "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", vol. 12, pp. 317～340, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1971.
[90] Oazi, A. H., Ketcham, N. H., *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **38**, 635(1977).
[91] "NIOSH Manual of Analytical Methods", 2nd ed., vol. 3, US of Health, Education and Welface, Washington, D. C., Apr, Method No. 5286, 1977.
[92] "Gas Sterilants, Brochure F-2085E", p. 16, Linde Division, Union Carbide Corp., 1978.
[93] Bolton, N. E., Ketchem, N. H., *Arch. Environ. Health*, **8**(71), 711(1964).
[94] Gage, J. C., *Analyst.*, **82**, 587(1957).
[95] Gritchfield, F. E., Johnson, J. B., *Anal. Chem.*, **29**, 797 (1957).
[96] Field, D. E., "Engineering and Cost Study of Air Pollution Control for the Petrochemical Industry", vol. 6. EPA-450/3-73-006-f, EPA 450/4-84-007L, US Environmental Protection Agency Off. Air Qual. Plann. Stand. (Tech. Rep.), Research Triangle Park, N. C. 27711, 1986.
[97] GroB, G., Kittner, H., *Gas Aktuell*, **30**, 7(1985).
[98] Oberle, P., *Chem. Anlagen+Verfahren*, **1**, 12(1983).
[99] WO 8400748(1984); OS－A 409830(1982), (A. J. Buonicore).
[100] Conway, R. A. et al. *Environ. Sci., Technol.*, **17**, 107～112 (1983).
[101] "Evste allgemeine Verwaltungsvorschrift Zum Bundesimmissionsschutzgesetz (Technische Anleitung Zur Reinhaltung der Luft－TA－Luft)", vom 27. 02, 1986; "Gemeinsames Ministerialblatt", 37. Jahrg., Nr. 7 vom 28. 02, 1986.
[102] "A Review of Violent Monomer Polymerisation, Operations Research, Inc., Prepared for the Coasiguard", 1974.
[103] Davies, R., "AIChE Loss Prevention Symposium", Allanta, Georgia, 1978.
[104] Osugi, J. et al., *Hanmmaw, Koatsu Gasu*, **8** (4), 201 (1971).
[105] Pesetsky, B., *Chem. Eng. Prog. Loss. Prev.*, **13**, 132 (1980).
[106] Bajpai, S. N., *Chem. Eng. Prog. Loss. Prev. Technical Manual.*, **13**, 119(1980).
[107] Perkin, W. H., *J. Chem. Soc.*, **63**, 488(1983).
[108] Conrad, D., *Bundesgesundheitsblatt*, **9**, 139(1963).
[109] Cawse, J. N. et al., "AIChE Loss Prevention Symposium", Houston, 1979.
[110] Chen, L. D., Faeth, G. M., *Combustn. Flame*, **40**, 13 (1981).
[111] "Guide to Ethylene Oxide Tank Car Unloading", Brochure F-47004, Union Carbide Corp., New York, 1978.
[112] Gupta, A. K., *J. Soc. Chem. Ind.*, **68**, 179(1949).
[113] Grosse-Wortman, H., *Chem. Ing. Tech.*, **40** (14), 689 (1968).
[114] Thiess, A. M., *Arch. Toxikol.*, **20**, 127(1963).

[115] Titling, W., *Arztl. Wochenschr.*, **9**, 282(1954).
[116] "Ethylene Oxide Brochure", F-7816E, Union Carbide Corp..
[117] "US Code Federation Regulation", Title 49, Paragragh 173, 124, US Printing Government Office, Washington, D. C., 1977.
[118] *Chemical Marketing Reporter*, **237**(7), 54(1990).
[119] 石油化学新报, 12, (1986. 5. 23).
[120] 《全国环氧乙烷、乙二醇行业会资料》, 1990年。

huanshi yaowu

缓释药物 Pharmaceuticals, Controlled Release

见控释给药系统。

huanshi ji

缓蚀剂 Corrosion Inhibitors

魏 刚 北京化工大学

1. **概述** …… 615
1.1. 定义 …… 615
1.2. 发展概况 …… 616
1.3. 分类 …… 616
1.3.1. 按组成分类 …… 616
1.3.2. 按电化学机理分类 …… 616
1.3.3. 按物理化学机理分类 …… 616
1.3.4. 其它 …… 616
1.4. 缓蚀性能的测试 …… 617
1.4.1. 失重法 …… 617
1.4.2. 极化曲线法 …… 617
1.4.3. 线性极化法 …… 617
1.4.4. 其它 …… 618
2. **缓蚀原理** …… 618
2.1. 电化学机理 …… 618
2.2. 物理化学机理 …… 619
2.2.1. 氧化膜型缓蚀剂 …… 619
2.2.2. 沉淀膜型缓蚀剂 …… 620
2.2.3. 吸附膜型缓蚀剂 …… 620
3. **品种** …… 621
3.1. 无机缓蚀剂 …… 621
3.1.1. 铬酸盐和重铬酸盐 …… 621
3.1.2. 亚硝酸盐 …… 622
3.1.3. 硅酸盐 …… 622
3.1.4. 磷酸盐 …… 622
3.1.5. 其它 …… 622
3.2. 有机缓蚀剂 …… 622
3.2.1. 醇和酚 …… 622
3.2.2. 胺 …… 623
3.2.3. 羧酸及其盐 …… 626
3.2.4. 磺酸及其盐 …… 627
3.2.5. 脂类 …… 628
4. **应用** …… 629
4.1. 防锈材料 …… 629
4.1.1. 气相缓蚀剂 …… 629
4.1.2. 气相防锈纸 …… 630
4.1.3. 防锈油 …… 630
4.1.4. 气相防锈油 …… 630
4.1.5. 防锈漆 …… 630
4.2. 化学清洗 …… 630
4.3. 锅炉水处理 …… 631
4.4. 冷却水处理 …… 632
4.5. 金属加工 …… 632
4.6. 石油工业 …… 633
4.6.1. 原油钻采 …… 633
4.6.2. 油井酸化 …… 633
4.6.3. 石油炼制 …… 633
4.6.4. 燃料油 …… 633
4.6.5. 润滑油 …… 634
4.6.6. 其它 …… 634
4.7. 化学工业 …… 634
4.7.1. 尿素生产 …… 634
4.7.2. 液氨 …… 634
4.7.3. 脱碳系统 …… 634
4.7.4. 烧碱生产 …… 634
参考文献 …… 634

1. 概 述

1.1. 定 义

目前，缓蚀剂尚无统一的定义。按照美国材料与试验协会《关于腐蚀和腐蚀试验术语的标准定义》："缓蚀剂是一种以适当的浓度和形式存在于环境（介质）中时，可以防止或减缓腐蚀的化学物质或几种化学物质的混合物[1]。"在一定条件下，中和剂、除氧剂、杀菌剂等介质处理剂也能起到防止金属腐蚀的作用，可看作广义的缓

蚀剂。通常，缓蚀剂仅指那些在金属表面直接起防护作用的物质。

1.2. 发展概况[2]

缓蚀剂是高度专科化的商品。早在1860年，英国就公布了以糖蜜和植物油混合物作为钢板酸洗用的缓蚀剂专利。到本世纪初，又出现了以麸、淀粉为酸雾抑制剂和以煤焦油作为酸洗缓蚀剂的专利。后者开创了煤焦油类缓蚀剂的先例，后来发现的许多缓蚀剂都与煤焦油有关。在20年代人们已经知道砷、锑等的无机化合物和含有氮、磷、硫的有机化合物可作为酸性介质缓蚀剂。硅酸盐、亚硝酸盐和铬酸盐等无机物是钢在水中的缓蚀剂。油溶性石油磺酸盐可作为防锈剂。Friend指出苯甲酸盐是水中铁的缓蚀剂。经过许多人的研究，这些无机物和苯甲酸盐目前仍是最重要的钝化膜型缓蚀剂[3~4]。French于1923年发表了用纸浆废液防止锅炉腐蚀的文章，指出其有效成分主要是木质素磺酸盐。Fager于1929年指出了丹宁酸对运行锅炉的防腐作用。在30年代，出现了酸性磷酸酯、烯基丁二酸、亚油酸二聚物等防锈剂，酸性介质缓蚀剂开始用于工业设备的化学清洗。最早的气相缓蚀剂专利是1933年公布的乙二胺和吗啉。Dreyfus于1942年指出，在锅炉系统中使用环己胺和吗啉，不仅可以中和酸性物质，而且具有缓蚀作用。第二次世界大战之后，气相缓蚀剂和防锈油发展很快。亚硝酸二甲基硫是最早的军用气相缓蚀剂专利。美国壳牌公司于1943年开发的亚硝酸二环己胺是最重要的铁基合金气相缓蚀剂。欧美各国于50年代开始使用的苯并三唑是最重要的有色金属气相缓蚀剂。Baker对有机酸、有机胺和无机盐的缓蚀性进行了大量研究，得出了很有价值的结果。至1948年，在Uhlig主编的《腐蚀手册》中已收集了一百多种缓蚀剂。50年代以后，缓蚀剂品种和应用技术发展很快，每年都有大量缓蚀剂专利公布。到目前为止，已发现具有缓蚀作用的物质达千种以上，已在工业上获得应用的缓蚀剂约200多种。

中国缓蚀剂研究始于50年代。目前已获得工业应用的缓蚀剂有近百种。硝酸酸洗缓蚀剂和适用于盐酸、硝酸、柠檬酸等多种酸的缓蚀剂[5]是中国的独有品种。

1.3. 分 类

缓蚀剂种类繁多，应用广泛，作用机理复杂。迄今为止尚没有一种既能把众多缓蚀剂分门别类，又能反映出缓蚀剂内在结构特征和作用机理的完善分类方法。为了研究和应用方便，通常从不同角度进行分类。

1.3.1. 按组成分类

图1列出可作为缓蚀剂的物质种类。实际上具有缓蚀作用的物质远不止这些。例如，许多最常见的物质都可作为缓蚀剂：食盐是稀硫酸中碳钢的缓蚀剂，水是许多有机溶剂中铝的缓蚀剂，空气中的氧是尿素溶液中不锈钢的缓蚀剂等等。工业上使用的缓蚀剂大都是混合物。在用量相同的情况下，配合适当的缓蚀剂混合物的缓蚀效果明显超过各个组分单独使用的缓蚀效果，这就是缓蚀剂的"协同效应"。许多缓蚀剂都属于专利或专有技术，其成分不公开发表。但是，这种分类法对我们阐明缓蚀剂的组成、结构和化学性质是有用的。

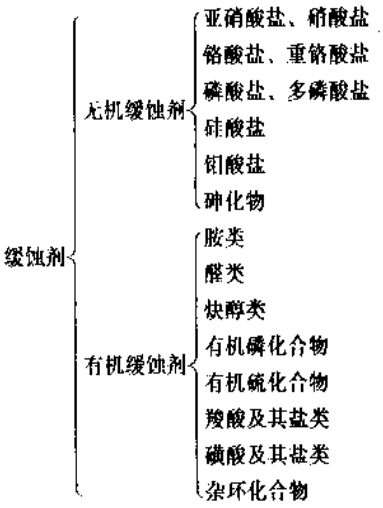


图1 缓蚀剂的种类

1.3.2. 按电化学机理分类

按照缓蚀剂对电极过程产生的影响，Evans把缓蚀剂分为阳极性缓蚀剂、阴极性缓蚀剂和混合性缓蚀剂。这种分类方法对研究和理解缓蚀剂的作用机理虽非常有利，但不能反映缓蚀剂影响电极过程的原因，尚未找到这种分类和缓蚀剂结构之间的对应关系。

1.3.3. 按物理化学机理分类

按缓蚀剂对金属表面的物理化学作用，可以把缓蚀剂分为钝化膜型缓蚀剂，沉淀膜型缓蚀剂和吸附膜型缓蚀剂。这种分类法和缓蚀剂结构之间有一定的联系，并能较好地解释缓蚀剂对电极过程的影响。由于目前还未查明缓蚀剂的作用机理，这种分类法正在发展之中。

1.3.4. 其 它

按照缓蚀剂适用的环境，可以把缓蚀剂分为水溶性缓蚀剂、油溶性缓蚀剂和挥发性缓蚀剂3类；按照缓蚀剂适用的金属，可以分为铁缓蚀剂、铜缓蚀剂、铝缓蚀剂等等；按照缓蚀剂的适用范围，可分为酸洗用缓蚀剂、石油炼制用缓蚀剂、冷却水用缓蚀剂等等。

总之，目前尚没有统一的缓蚀剂分类方法。现有分类方法较多，各有所长和不足。在研究和应用缓蚀剂时，

可结合实际，灵活采用。

1.4. 缓蚀性能的测试

缓蚀剂的缓蚀性能可用缓蚀率表征。缓蚀率越大，缓蚀性能越好。缓蚀率的测试方法很多，可根据测试目的和实际情况选用。测试的场所可以在实验室，也可以在现场。当在实验室检测时，测试试件和腐蚀环境必须尽量接近现场条件。因此，实验室测试往往是模拟测试。

1.4.1. 失重法[6~7]

失重法是测定金属腐蚀速度的最基本方法[8]。该法是将试件暴露在加与不加缓蚀剂的腐蚀环境中，经过一定时间后取出，除去表面腐蚀产物，然后称重，根据试件在腐蚀前后的重量变化来计算腐蚀速度和缓蚀率。假设局部腐蚀或内部腐蚀不存在或者另行考虑，则平均腐蚀速度可按下式计算：

$$R=\frac{w_0-w_1}{S\cdot t}$$

式中　R——平均腐蚀速度，g/(m²·h)；

w_0——腐蚀前试片重，g；

w_1——腐蚀后试片重，g；

S——试片表面积，m²；

t——试片暴露时间，h。

由此即可计算出缓蚀率：

$$I=\frac{R_0-R_1}{R_0}\cdot 100$$

式中　I——缓蚀率，%；

R_0——未加缓蚀剂时的平均腐蚀速度，g/(m²·h)；

R_1——添加缓蚀剂后的平均腐蚀速度，g/(m²·h)。

失重法简易直观、灵敏可靠、用途广泛，是各种现代腐蚀测试方法鉴定比较的基础。

1.4.2. 极化曲线法

极化曲线法是利用极化曲线的 Tafel 区直线段外推求得金属腐蚀速度的方法。施加电流于试件，将其极化到 Tafel 区（一般大于 50mV），然后用极化电位对电流密度的对数值作图，即得出极化曲线[9]。若不考虑浓度极化和溶液电阻的影响，则在曲线的电流较大部分有一直线段即 Tafel 直线段。将 Tafel 直线外延与自腐蚀电位的水平线相交，或者将阳极极化曲线和阴极极化曲线的直线段外延相交，则交点所对应的电流即为金属的腐蚀电流。通过法拉弟定律，可将腐蚀电流换算为重量指标。由加和不加缓蚀剂时的极化曲线测得相应的腐蚀电流，见图2，然后按下式计算缓蚀率：

$$I=\frac{i_0-i_1}{i_0}\cdot 100$$

式中　I——缓蚀率，%；

i_0——未加缓蚀剂时的腐蚀电流，mA/cm²；

i_1——添加缓蚀剂后的腐蚀电流，mA/cm²。

从极化曲线不但可测定缓蚀率，而且可研究缓蚀剂对电极过程的影响[10]。

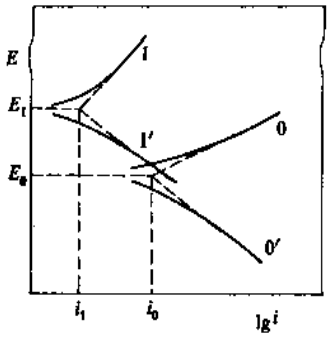


图2　加和不加缓蚀剂时的极化曲线

极化曲线可以采用恒电位法、恒电流法或动电位扫描法测定，但测定较麻烦，且对浓度极化较大的体系难以确定极化曲线的线性段，对溶液电阻较大的体系和在强极化时金属表面发生较大变化的体系均难以采用。因此，该法目前主要用于在实验室研究缓蚀剂的电化学作用机理。

1.4.3. 线性极化法

线性极化法最早由 Stern 等于 1957 年提出[11]，Mansfeld作了较全面的评述[12]。它的基本原理是根据在腐蚀电位附近（约±10mV 以内），极化电位与外加电流之间存在着线性关系：

$$R_p=\frac{\Delta E}{\Delta i}=\frac{b_a\times b_c}{2.3\ (b_a+b_c)}\times\frac{1}{i_c}$$

式中　R_p——极化电阻，Ω·cm²；

ΔE——极化电位，V；

Δi——极化电流密度，A/cm²；

i_c——金属面腐蚀电流密度，A/cm²；

b_a，b_c——阴、阳极 Tafel 常数，V。

当局部阳极反应受活化控制，局部阴极反应受氧化剂的扩散控制时，$b_c\to\infty$，则

$$R_p=\frac{b_a}{2.3i_c}$$

当局部阴极反应受活化控制，局部阳极反应受钝化控制时，$b_a\to\infty$，则

$$R_p=\frac{b_c}{2.3i_c}$$

对于一定的腐蚀体系，b_a、b_c 为常数，令 $B=\frac{b_a\times b_c}{2.3\ (b_a+b_c)}$，$B$ 也为常数，则

$$R_p=\frac{B}{i_c}$$

对于同一体系，可认为 B 值不随缓蚀剂的加入而改变，则

$$I=\frac{i_c-i_c'}{i_c}\cdot 100=\frac{R_p'-R_p}{R_p'}\cdot 100$$

式中 I——缓蚀率，%；

i_c——未加缓蚀剂时的腐蚀电流密度，A/cm²；

i_c'——加入缓蚀剂后的腐蚀电流密度，A/cm²；

R_p——未加缓蚀剂时的极化电阻，Ω·cm²；

R_p'——加入缓蚀剂后的极化电阻，Ω·cm²。

采用线性极化法测定瞬时腐蚀速度的程序可参照有关标准[13]。该法灵敏快速，适用于任何电解质溶液所构成的腐蚀体系，在评价缓蚀剂方面非常有用[14]。由于极化电流很小，不致于破坏试件的表面状态，因而用一个试件可以作多次连续测定，这对实验室测试和现场监测都很方便。

1.4.4. 其 它

除了前述基本测试方法外，还有适用于实验室测试和现场监测的化学分析法和电阻测定法[15]；适用于实验室研究测试的交流阻抗法[16]、核磁共振法[17~18]、电子衍射法[19]等等。对于不同用途的缓蚀剂，已制订了一些专用的标准测试方法，例如油溶性缓蚀剂的测试方法、水溶性缓蚀剂的测试方法、挥发性缓蚀剂的测试方法等[20]。

2. 缓蚀原理

缓蚀剂的作用机理可概括为两种，一种为电化学机理，一种为物理化学机理。前者以金属表面发生的电化学过程为基础，后者则以金属表面发生的物理化学变化为依据。虽然处理缓蚀机理的方式不同，但两种机理并不矛盾，且存在着某种因果关系。缓蚀作用表现在缓蚀剂对电化学过程的抑制，而抑制的原因是由于金属表面发生了某种物理化学变化。每种缓蚀剂的作用机理取决于缓蚀剂的种类、化学结构、金属种类和环境条件等因素。直到现在，缓蚀剂的作用机理尚未完全搞清，甚至对一些使用已相当普遍的缓蚀剂的作用机理仍存在着争论。

2.1. 电化学机理

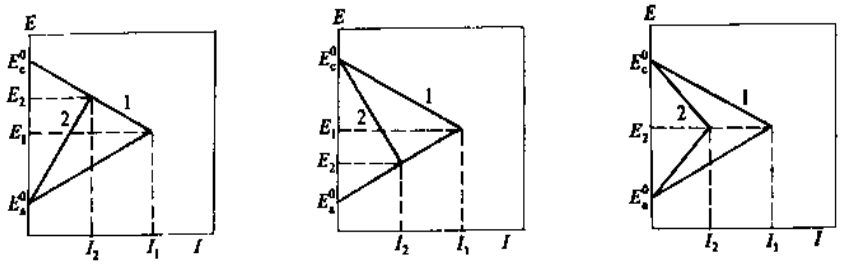
金属在电解液中的腐蚀是由两个共轭的电化学过程即阳极过程和阴极过程组成的。如果缓蚀剂能抑制阳、阴极过程中的一个或两个，就能使腐蚀速度减小[21]。明确缓蚀剂抑制哪一个电极过程，是查明缓蚀剂作用机理的有效手段。

图3是金属在活化区的极化图。所谓极化图是将阴极过程和阳极过程的理论极化曲线划在同一个图内，而且用电流强度代替电流密度，这种表示方法叫做极化图。

图3中曲线1表示没有缓蚀剂存在时的极化曲线，曲线2表示加入缓蚀剂后的极化曲线。在图3a中，缓蚀剂主要抑制了腐蚀的阳极过程，缓蚀剂的加入使阳极极化曲线向低电流方向移动而阴极极化曲线几乎没有改变。此时，腐蚀电位向正方向移动，腐蚀电流减小。在图3b中，缓蚀剂主要抑制了腐蚀的阴极过程，缓蚀剂的加入使阴极极化增大而阳极极化几乎不受影响。结果，腐蚀电位向负方向移动，腐蚀电流减小。在图3c中，缓蚀剂既抑制了腐蚀的阳极过程，又抑制了阴极过程，缓蚀剂的加入使阳极极化曲线和阴极极化曲线都向低电流方向移动。结果，腐蚀电流减小而腐蚀电位几乎保持不变或者变化不大。

在这3种情况下，缓蚀剂都使金属腐蚀速度减小。由于抑制了阳极过程而使腐蚀速度减小的缓蚀剂称为阳极性缓蚀剂。抑制阴极过程而使腐蚀速度减小的缓蚀剂称为阴极性缓蚀剂。同时抑制阳极过程和阴极过程从而减小腐蚀速度的缓蚀剂称为混合性缓蚀剂。

对于活化-钝化性金属，当其在电解液中腐蚀时，某些缓蚀剂具有使金属从活化状态转变为钝化状态，从而使腐蚀速度大大减小的功能。此类缓蚀剂又叫钝化剂。



a.阳极性缓蚀剂　　b.阴极性缓蚀剂　　c.混合性缓蚀剂

图3 金属在活化区的极化图

图 4 是活化-钝化性金属的极化图。未加入缓蚀剂时，金属在电解液中处于活化状态，其阳极极化曲线（曲线 1）和阴极极化曲线的交点 P 处于活化区，所对应的腐蚀电流 I_1 很大，腐蚀电位 E_1 较负。加入某种缓蚀剂之后，金属的阳极极化曲线向低电流方向移动如曲线 2 所示，而阴极极化曲线没有变化，两曲线的交点移至 P′，处于钝化区，金属转变为钝化状态，腐蚀电位向正方向移动，腐蚀电流则大大减小。由于缓蚀剂是通过抑制腐蚀的阳极过程而使金属发生钝化的，因而把这种缓蚀剂称为阳极抑制型钝化剂。

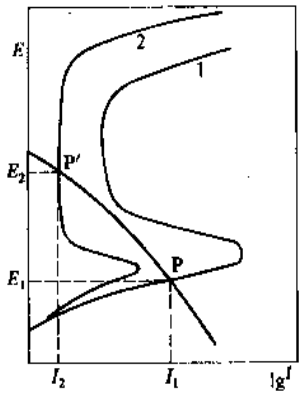


图 4　阳极抑制型钝化剂极化图

图 5 表示另一类钝化剂的作用机理。缓蚀剂加入前的阴极极化曲线如曲线 1 所示，金属处于活化状态，腐蚀速度很大。加入某种缓蚀剂后，缓蚀剂对阳极极化曲线没有影响，但却使阴极极化曲线向高电流方向移动，促进阴极去极化。当缓蚀剂加量足够时，阴极去极化充分进行，阳极极化曲线和阴极极化曲线的交点 P′处于钝化区，金属变为钝化状态，腐蚀电位正移，腐蚀电流大大减小。这种缓蚀剂是通过阴极去极化而使金属发生钝化的，因而称为阴极去极型钝化剂。

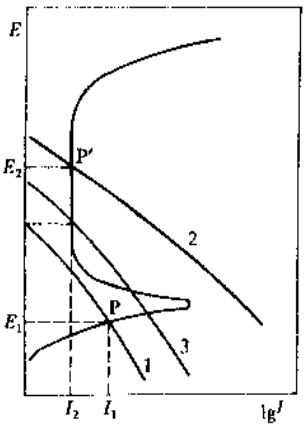


图 5　阴极去极型钝化剂极化图

这种缓蚀剂的加量不足时，阴极去极化不充分，有可能使阳极极化曲线和阴极极化曲线的交点不能处于钝化区（如图 5 中曲线 3），反而使腐蚀电流变大，促进了金属的腐蚀。因此，在使用这种缓蚀剂时，加量必须充足。

2.2.　物理化学机理

一种缓蚀剂的缓蚀作用可以按照一种机理解释，也可以按照另一种机理解释。

缓蚀剂在电解液中对电极过程的抑制是由于缓蚀剂或者缓蚀剂与电解质作用于金属表面，引起表面发生某种变化的结果。这种变化可以表现为离子或分子的吸附，氧化膜的生成以及沉淀膜的生成。据此，缓蚀剂又可以分为吸附膜型，氧化膜型和沉淀膜型 3 种。

2.2.1.　氧化膜型缓蚀剂

Evans 于 1927 年首先提出的氧化膜学说和 Uhlig 于 1944 年提出的吸附膜学说是氧化膜型缓蚀剂的理论基础。

这类缓蚀剂多具有氧化性。有些缓蚀剂本身不具有氧化性，需要和氧共存。缓蚀剂的作用机理可能是使金属表面发生某种特性吸附而阻滞了金属的离子化过程，或者使金属表面氧化，生成薄而致密的保护性氧化膜，例如使铁表面生成 γ-Fe_2O_3 膜。也可能最初只发生特性吸附，在经过了一段时间之后才生成氧化膜[22]。

虽然金属表面生成的保护膜的主要成分是金属氧化物，但不能排除缓蚀剂本身参与吸附过程的可能，因为在保护膜中往往能发现缓蚀剂阴离子。在使用磷酸盐和苯甲酸盐缓蚀剂时，铁的氧化膜中除了 γ-Fe_2O_3 外还有少量的磷酸根离子和苯甲酸根离子。使用铬酸盐缓蚀剂时，铁的氧化膜 γ-Fe_2O_3 中含有不到 10%的缓蚀剂还原产物 Cr_2O_3[23]。

这类缓蚀剂主要影响腐蚀的阳极过程，使活化-钝化性金属的腐蚀电位落入钝化区，从而使金属处于钝化状态。这类缓蚀剂的实例很多，如：铝在含氧水溶液中的缓蚀剂有重铬酸盐、铬酸盐、高锰酸钾、硝酸钠等；镁在含氧水溶液中的缓蚀剂有重铬酸盐、铬酸盐、高锰酸盐、亚硝酸盐、硝酸盐等；铁在含氧的中性水溶液中的缓蚀剂有重铬酸盐、铬酸盐、亚硝酸盐、硝酸盐、磷酸盐、硼酸盐、硅酸盐、钼酸盐、钨酸盐、苯甲酸盐等。

氧化膜型缓蚀剂缓蚀效率很高，已得到普遍使用。但是，如果用量不足，阳极吸附不完全或者氧化膜不能完全覆盖阳极表面时，有可能使金属表面形成小阳极大阴极而发生孔蚀。Evans 于 1946 年提出的“危险性缓蚀剂”一词形象地概括了氧化膜型缓蚀剂的特点。因此，当

使用这类缓蚀剂时，加量必须充足。

2.2.2. 沉淀膜型缓蚀剂

这是一类能通过化学反应在金属表面生成沉淀膜的缓蚀剂。沉淀膜厚度在几纳米，有时甚至达到几十至一百纳米。在大多数情况下，沉淀膜生成并覆盖于局部阴极表面，抑制金属腐蚀的阴极过程。在某些情况下，沉淀膜可能覆盖全部金属表面，抑制腐蚀的阳极过程和阴极过程。

如钢在含有氧的中性水溶液中腐蚀时，加入硫酸锌，硫酸锌电离出锌离子，锌离子和钢腐蚀时阴极反应生成的氢氧根离子反应，生成难溶性的氢氧化锌。

$$Zn^{2+}+2OH^- \longrightarrow Zn(OH)_2\downarrow$$

氢氧化锌形成沉淀膜覆盖于局部阴极表面，抑制了阴极过程。钙盐、镁盐也有同样的缓蚀作用。

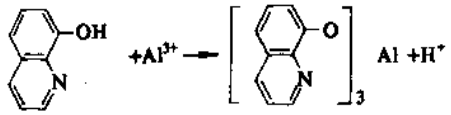
天然水中含有碳酸氢钙，碳酸氢钙是水溶性的，当在钢表面同阴极反应产物氢氧根离子相遇，生成碳酸钙沉淀而覆盖于局部阴极表面。

$$Ca(HCO_3)_2+OH^- \longrightarrow CaCO_3\downarrow+HCO_3^-+H_2O$$

由于阴极过程的抑制，钢的腐蚀速度减小。天然水往往比软化水对钢的腐蚀性小，其原因就在于天然水中含有钢的阴极性缓蚀剂碳酸氢钙。另外，在含氧硬水中对钢有缓蚀作用的还有聚磷酸盐、磷酸盐、硅酸盐等。

阴极性缓蚀剂的缓蚀效率不太高，实践中往往需要和其它缓蚀剂配合使用以增大效果，但用量不足时不会促进腐蚀。

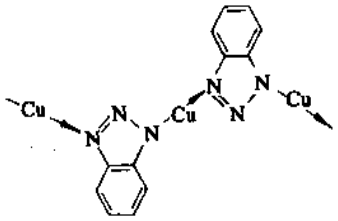
有些含有氧、硫、氮等基团的络合剂能同金属离子反应，在金属表面生成不溶性络合物沉淀膜。例如，8-羟基喹啉是铝在碱性水溶液中的缓蚀剂。当加入8-羟基喹啉时，缓蚀剂与铝离子反应：



生成的不溶性络合物沉淀膜覆盖于金属铝表面，抑制了铝在碱性水溶液中的腐蚀。

能在金属表面生成聚合物沉淀膜的缓蚀剂，缓蚀效率往往很高。例如，丙炔醇是铁在酸性水溶液中的有效缓蚀剂[24]。其作用机理是丙炔醇吸附于金属表面，经过反应生成聚合物沉淀膜覆盖在整个金属表面，同时抑制了腐蚀的阳极过程和阴极过程[25]。

苯并三唑是铜的高效缓蚀剂，其作用机理是与铜反应生成不溶性聚合物沉淀膜[26~28]，其结构可能是链状聚合物：



这种聚合物取向与铜表面平行，并且非常稳定，甚至在200℃高温下对铜的氧化也有一定程度的抑制作用。

2.2.3. 吸附膜型缓蚀剂

这类缓蚀剂在电解液中对金属表面有良好的吸附性，其吸附改变了金属的表面性质，从而抑制了金属的腐蚀。

这种缓蚀剂的分子由极性基和非极性基组成。极性基中含有电负性高的氧、氮、磷、硫等元素，非极性基的主要成分是碳、氢元素。极性基是亲水的，具有吸附于金属表面的能力。非极性基是亲油或疏水的，具有把金属表面与水溶液隔开的能力。

向电解液中加入吸附膜型缓蚀剂后，其中的极性基吸附于金属表面，非极性基则向溶液排列，使得溶液中的腐蚀性粒子难以靠近金属表面。缓蚀剂分子的吸附改变了金属表面的电荷状态，增大了腐蚀反应的活化能，使反应难以进行。

关于缓蚀剂的吸附方式，有以 Mann 为代表的物理吸附说[29]和以 Hackerman 为代表的化学吸附说[30,31]。

根据物理吸附说，缓蚀剂的吸附常静电引力和范德华力，具有吸附迅速、可逆、缓蚀剂与金属间没有特定组合、金属表面电荷影响大等特点。

金属表面没有电荷时的电位称零电荷电位 E_q^0。一些金属的零电荷电位如表1。金属电位比 E_q^0 高时，表面带正电荷；比 E_q^0 低时，表面带负电荷。金属在电解液中的腐蚀电位 E_{corr} 通常与 E_q^0 并不相等。令

$$\varphi_{corr}=E_{corr}-E_q^0$$

则当 $\varphi_{corr}>0$ 时，金属表面带正电荷，容易吸附阴离子缓

表1 零电荷电位 E_q^0（对标准氢电极），V

金属	E_q^0	金属	E_q^0
Cd	−0.90	*Hg*	−0.19
Pb	−0.69	*Ni*	−0.06
Zn	−0.63	*Ag*	+0.05
Fe	−0.37	*Pt*	+0.27

蚀剂；当 $\varphi_{corr}<0$ 时，金属表面带负电荷，容易吸附阳离子缓蚀剂；当 $\varphi_{corr}\approx0$ 时，金属表面几乎没有电荷，容易吸附中性分子缓蚀剂。

以四丁基氯化铵为例，当金属 M 在酸性水溶液中腐蚀时，若 $\varphi_{corr}<0$，则金属 M 表面带负电 M^-。加入缓蚀剂后，四丁基氯化铵在水中电离，其中阳离子迅速吸附于金属表面：

$$(C_4H_9)_4NCl \rightleftharpoons (C_4H_9)_4N^+ + Cl^-$$

$$(C_4H_9)_4N^+ + M^- \longrightarrow (C_4H_9)_4N^+M$$

阳离子吸附在局部阴极后，金属表面的负电荷被中和，使 H^+ 难以靠近，抑制了 H^+ 的放电过程，成为阴极性缓蚀剂。此时，如果非极性基 C_4H_9 能够充分覆盖金属表面，则与腐蚀有关的物质和电荷的迁移受到阻滞，阳极过程和阴极过程同时被抑制，四丁基氯化铵就变成混和性缓蚀剂。

有些缓蚀剂在水中不能电离，但在酸性水溶液中可以同 H^+ 结合成阳离子，例如胺、苯胺、硫醇、硫脲等。

$$RNH_2 + H^+ \rightleftharpoons RNH_3^+$$

$$RSH + H^+ \rightleftharpoons RSH_2^+$$

然后，阳离子同金属表面发生物理吸附。

当金属表面带正电荷，不容易吸附阳离子缓蚀剂时，可在加入阳离子缓蚀剂的同时加入某些吸附性强的阴离子，也能使阳离子良好吸附。例如，铁在 0.5M H_2SO_4 溶液中腐蚀时，季铵盐缓蚀效果很差，因为此时铁的腐蚀电位为 $-0.28V$，则

$$\varphi_{corr} = -0.28-(-0.37)=0.09V>0$$

阳离子缓蚀剂难以吸附。如果向溶液中加入少量碘化钾，它电离生成的 I^- 吸附在带正电荷的铁表面，使铁表面带上负电荷。于是阳离子缓蚀剂就能吸附在铁表面而起到缓蚀作用。吸附性强的 Br^-、Cl^-、SH^-、SCN^- 等也具有同样效果。

与物理吸附说不同，化学吸附说认为，缓蚀剂在金属表面的吸附基于配价键、配位键。这种吸附的特征是吸附缓慢、不可逆、缓蚀剂极性基元素与金属间存在组合关系、金属表面电荷影响较小[23]。

仍以前述胺和硫醇为例，在酸性水溶液中，胺或硫醇和氢离子反应生成阳离子，阳离子物理吸附在铁表面而抑制腐蚀的阴极过程。同时，胺和硫醇中性分子也能吸附在铁表面而抑制腐蚀的阳极过程。其原因在于胺和硫醇的极性基中的孤对电子，与铁中空的 d 轨道形成配价键，缓蚀剂牢固地吸附于金属表面：

$$RN(H)H + M \longrightarrow RN(H)H:M$$

$$RS(H) + M \longrightarrow RS(H):M$$

显然，这种吸附方式属于化学吸附。这就是说，胺和硫醇在酸性水溶液中对钢的缓蚀作用是由于物理吸附和化学吸附而抑制了腐蚀的阴极过程和阳极过程，是混合性缓蚀剂。

双键、三键、苯基等基团中的 π 电子也具有同样作用。

物理吸附说和化学吸附说并不矛盾。对于特定的缓蚀剂，物理吸附和化学吸附往往都起作用。

3. 品　种

3.1. 无机缓蚀剂

3.1.1. 铬酸盐和重铬酸盐

各种铬酸盐和重铬酸盐都可用作缓蚀剂。从经济上考虑，以钠盐为好。从缓蚀性能考虑，铬酸盐比重铬酸盐好。为此可将工业重铬酸盐转化成铬酸盐使用。

$$Cr_2O_7^{2-} + 2OH^- \longrightarrow 2CrO_4^{2-} + H_2O$$

铬酸盐是最早应用的一种无机缓蚀剂[32]。它可以有效地抑制多种常见金属如钢铁、铜及其合金、铝及其合金、镁、锌等在中性水溶液中的腐蚀。为防止室温下钢在普通自来水中的腐蚀，加入 0.2～0.5%的铬酸盐即可；当水中氯化物含量高达 100～1000mg/L 时，铬酸盐的浓度应提高到 2～5%；当温度为 80～90℃时，铬酸盐的浓度应达到 1～2%。普通自来水含有 0.3%重铬酸钾，可同时防止铁、黄铜和铝合金的腐蚀。1～5%的铬酸钠可以完全防止铝在 0.1～1%氢氧化钠溶液中的腐蚀。为防止冷冻机中所用的氯化钙溶液对钢的腐蚀，宜在盐水中加入 1.5～2.0g/L 铬酸钠。在汽油中加入约 1mg/L 铬酸钠，可防止汽油中水分对汽油管道的腐蚀。

铬酸盐是典型的阳极性缓蚀剂。使用时加量必须控制在临界浓度以上，否则就会发生严重的孔蚀[33]。铬酸盐不能有效防止水线腐蚀，使用时应使全系统充满溶液。当系统中存在有机物时，具有强氧化性的铬酸盐应慎重使用。例如在乙二醇类防冻液中一般不使用铬酸盐缓蚀剂。

铬酸盐毒性很强。铬酸根浓度高于 125mg/L 时会使鱼类中毒；0.14mg/L 时就会抑制淡水中藻类生长。因此，含铬污水排放受到严格限制。目前，铬酸盐多用于密闭式冷却水系统。对于敞开式冷却水系统，可采用超低铬

方案、非铬方案或污水除铬技术[34]。

3.1.2. 亚硝酸盐

作为缓蚀剂常用亚硝酸钠。亚硝酸钠价廉，对钢铁的缓蚀效率高，是目前使用最多的中性介质缓蚀剂。把钢制零件或半成品浸于5～10%亚硝酸钠溶液中，可保持长期不锈，或在该溶液中处理20s到5min，可保持5～7d不锈；若处理后再用10～15%亚硝酸钠溶液浸透的纸包装，亦可保持长期不锈。在切削液中加入0.1～0.2%亚硝酸盐可以保证被加工的零件、工具和机床不发生腐蚀。向汽油中加入亚硝酸钠水溶液可防止管道的腐蚀[45]。亚硝酸钠和硼酸钠的混合物可保护多种金属组成的冷却系统[35]。虽然亚硝酸钠的氧化性很强，但在醇类水溶液中可作为缓蚀剂使用。

亚硝酸钠是钢的钝化剂。当用量低于临界使用浓度时，钢表面的吸附或生成氧化膜不完全，使局部腐蚀电流密度增大，可能发生孔蚀。当系统中有硫酸盐和氯化物存在时，钢钝化的临界电位提高，亚硝酸钠的临界浓度随之提高，需要加入更多的亚硝酸钠才能使钢钝化。

水溶液的pH值对亚硝酸盐的缓蚀效果影响很大。在酸性水溶液中，亚硝酸钠极易生成腐蚀性很强的亚硝酸，不仅不能缓蚀，反而会促进腐蚀。因此，使用亚硝酸钠缓蚀剂时，水溶液的pH值不应低于6。对钢铁来说，只有当溶液pH值超过9.5时加入足量亚硝酸钠，才能使表面钝化良好。

亚硝酸钠曾用于医药，在食品中用作防腐保鲜剂，被认为是低毒物质。后来发现亚硝酸钠容易促进亚硝胺的形成，而亚硝胺是公认的致癌物。因此，使用亚硝酸钠时应充分注意安全。

3.1.3. 硅酸盐

硅酸盐是一种组成可变的化合物，常用者是硅酸钠 $Na_2O \cdot nSiO_2$，n 是二氧化硅与氧化钠的分子数比，称为模数。模数愈小，碱性愈大。用作缓蚀剂的硅酸钠的模数通常在2以上。

硅酸钠在水中形成非常复杂的胶体，一般认为带负电荷的胶体粒子主要吸附于局部阳极，并与带正电的铁离子生成硅酸铁而抑制腐蚀的阳极过程。同时，在金属表面生成的无定形凝胶膜能够阻碍氧的扩散和还原而抑制阴极过程。因此，硅酸钠是钢铁在水中的混合性缓蚀剂。

由于硅酸盐胶体系统不稳定，其缓蚀性能强烈依赖于水溶液的pH值、温度和含盐量。最适宜的pH值为6.5～7.5。不合适的pH值、过高的含盐量都可能使胶体粒子发生突然聚沉，从而导致缓蚀剂不能均匀覆盖金属表面而发生局部腐蚀。当水的硬度过高时，容易生成难以除去的硅酸盐垢，因而不提倡使用。

硅酸盐用量不足时会使金属腐蚀速度增加，但不形成孔蚀，而是形成占有较大面积局部区域的腐蚀，因而危险性较小。

3.1.4. 磷酸盐

磷酸盐是可用 $xM_2O \cdot yP_2O_5$ 表示的一系列玻璃状化合物。M是一价阳离子，通常是钠。其结构和性质取决于 x/y 值[36]。x/y 值越小，化合物的分子量越大，水溶性越小。用作缓蚀剂的磷酸盐，其 x/y 值一般是1～3，且值小者更好。

x/y 值为3的化合物是正磷酸盐。正磷酸盐是钢在含氧中性水溶液中的阳极性缓蚀剂，使钢表面生成保护性好的 γ-Fe_2O_3 及微量 $FePO_4 \cdot 2H_2O$ 而钝化。正磷酸盐本身没有氧化性，因而必须与氧共存。

x/y 值为1～2的化合物称为聚磷酸盐。最常用的聚磷酸盐是 x/y 值等于1的六偏磷酸钠 $(NaPO_3)_6$。聚磷酸盐在含氧的中性水溶液中对钢的缓蚀作用以阴极抑制为主，Zn^{2+} 的存在可增强效果。其作用机理可能是聚磷酸盐在水中部分生成正磷酸盐。它与 Zn^{2+} 反应，生成 $Zn_3(PO_4)_2$ 或 $Zn_2(OH)PO_4$ 沉淀。磷酸锌粒子是非极性的，一有沉淀出现就紧紧粘附于金属表面[37]。X射线分析和电子衍射检查表明，缓蚀作用是由结晶状 $(Zn,Fe)_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 膜外加 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 层产生的。磷酸铁锌晶体是一种组成一定的化合物，而不是一种固溶体[38]。

聚磷酸盐虽是中性介质的高效缓蚀剂[39]，但其缓蚀作用仅限于具有一定流速的水中，而在静止和封闭的水中作用不大。对此现象还没有合理的理论解释。因此聚磷酸盐缓蚀剂目前主要用于敞开式循环冷却水处理中。此外，聚磷酸盐是微生物的营养物，易与微生物作用而失去缓蚀作用。因此，采用它作缓蚀剂时必须采用有效的杀菌灭藻措施。

3.1.5. 其 它

较重要的无机缓蚀剂还有硼酸盐、钒酸盐、钼酸盐、钨酸盐、高锡酸盐、碘化物、砷化物、锌盐、铝盐等。钼酸盐、钨酸盐和高锡酸盐等无机氧化剂在中性溶液中可使铁的电位向贵金属方向移动数百毫伏，从而使铁钝化[40]。硼酸盐有助于氧向金属表面吸附，可促进钝化作用。钒酸盐对中性溶液中铁的阳极过程动力学没有明显影响，但可通过提高阴极过程效率而使铁进入稳定钝态[41]。

3.2. 有机缓蚀剂

3.2.1. 醇和酚

醇是羟基与烃基连接的化合物，通式是ROH。作为

缓蚀剂，此类化合物中最重要的是炔醇。炔醇是烃基中含有叁键的醇，通式为 $C_nH_{2n-3}OH$。丙炔醇、丁炔醇、己炔醇、甲基丁炔醇、甲基戊炔醇、乙炔基环己醇等都可用作缓蚀剂[44]。最常用的是较易得到的丙炔醇。

Poling 向 65℃、10% HCl 中加入 0.087mol/L 丙炔醇，发现铁表面上的丙炔醇膜的厚度随试验时间的延长而增加，见图6，据此提出了炔系缓蚀剂的聚合膜说[25]。即具有三键的炔醇在酸性水溶液中吸附于钢等金属表面，最初是吸附性缓蚀剂[45]，然后经过复杂的反应，在金属表面生成聚合物膜。这种膜能同时抑制腐蚀的阴极和阳极过程，因而缓蚀效率很高。对于酸性介质中的钢和铝[46]、硫酸溶液中的镍，炔醇都是高效缓蚀剂。它们不仅能降低在酸中的腐蚀速度，而且能阻止氢向铁中渗透[47]。若同烷基吡啶氯化物等配合，缓蚀效率则更高。

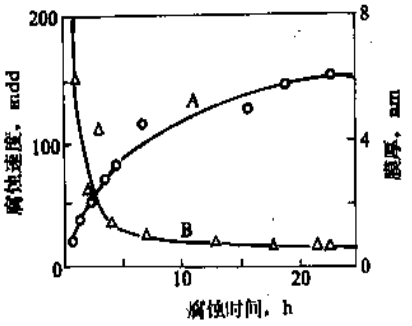


图6　丙炔醇膜的缓蚀情况
A—膜厚；B—腐蚀速度

某些水溶性酚和硝基酚[42]是碳钢的缓蚀剂，氨基酚是碱性介质中铝的缓蚀剂，氨基酚[43]和对位取代酚是碱性介质中铜铝合金的缓蚀剂。缓蚀作用可能与在金属表面形成络合物膜有关。

3.2.2.　胺

胺可以看成是氨的烃基取代物。胺中的氮原子有一对非共用电子对，容易和质子结合，因而大都具有碱性，能与酸结合而成盐，能与带负电的金属表面发生物理吸附而成为物理吸附型缓蚀剂。非共轭电子对又能与原子中有空轨道的金属以共价键、配位键结合而成为化学吸附型缓蚀剂。烃基的诱导效应越强，氮的负电性越强，因而吸附能力也越强[48]。胺的这种特性使它成为最重要的缓蚀剂品种。

3.2.2.1.　脂肪胺　脂肪胺是氨的脂肪烃基取代物。氨分子中三个氢可逐步地被脂肪烃基取代，生成伯胺 RNH_2，仲胺 R_2NH，叔胺 R_3N 及季铵盐 $R_4N^+X^-$。根据胺分子中所含氨基的数目，又有一元胺、二元胺和多元胺之分。胺的缓蚀能力与其分子量和分子结构有关[23]。一般高级胺的缓蚀效果比低级胺好，按下式顺序递增：

$$CH_3NH_2<C_2H_5NH_2<C_3H_7NH_2<C_4H_9NH_2<C_5H_{11}NH_2$$

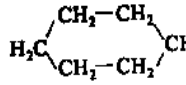
用作防锈剂时，伯胺效果最佳，叔胺最差：

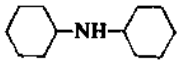
$$RNH_2>R_2NH>R_3N$$

但也有例外，如环状亚胺对低碳钢的防锈作用比同分子量的链状胺强[19]。

十八胺是较常用的胺。它和十六胺能有效防止钢、铜等金属在凝结水中的腐蚀。它们吸附在金属表面并形成疏水性膜，从而将金属同含有氧和二氧化碳的腐蚀性水隔开，其缓蚀效果比吗啉、环己胺等中和胺好[49]。十八胺等高分子胺还能防止氯化钙冷冻盐水、含有硫化氢和二氧化碳的酸性水对金属的腐蚀[50]。为了增加长链胺的水溶性和分散性，可用酸使之成盐，用非离子表面活性剂使之乳化或者制成环氧乙烷缩合物。脂肪胺是盐酸、硫酸、磷酸、柠檬酸等溶液中碳钢的缓蚀剂[51]。为了增强缓蚀效果，可利用协同效应，和硫脲、卤素离子等复合[52]。

3.2.2.2.　脂环胺[53]　脂环胺是氨的脂环烃基取代物。最重要的脂环胺是环己胺、二环己胺及其盐——亚硝酸二环己胺和碳酸环己胺。

环己胺的分子式是 ，纯品为无色液体，有鱼腥味，密度 0.8647g/cm³（25℃），沸点 135.4℃，凝固点 −17.7℃，能与水和一般有机溶剂相混。

二环己胺  是环己胺的缩合物。它是无色液体，密度 0.9104g/cm³（25℃），沸点 255.8℃，凝固点 −0.1℃，能与大多数有机溶剂混合，微溶于水。

环己胺和二环己胺能有效地防止凝结水系统由二氧化碳引起的金属腐蚀。其防腐蚀作用主要是中和二氧化碳而使水的 pH 值提高，因而又称为中和胺。

亚硝酸二环己胺的化学式为 $(C_6H_{11})_2NH\cdot HNO_2$，是白色结晶状物，熔点 178～180℃，溶于水，水溶液接近中性，在醇类溶剂中溶解度较大。它的制法是将二环己胺加入磷酸溶液中，制成二环己胺磷酸盐溶液，然后将此溶液注入亚硝酸盐溶液中，反应后析出亚硝酸二环己胺晶体，过滤、洗涤、干燥即可。反应式如下：

$$(C_6H_{11})_2NH + H_3PO_4 \longrightarrow (C_6H_{11})_2\cdot NH\cdot H_3PO_4$$

$$(C_6H_{11})_2NH\cdot H_3PO_4 + NaNO_2 \longrightarrow (C_6H_{11})_2NH\cdot HNO_2 + NaH_2PO_4$$

亚硝酸二环己胺是钢铁的气相缓蚀剂。其蒸气压较

小，防锈期长。但它对铜、镁、锌、镉等金属侵蚀性较大[54]。

碳酸环己胺的化学式为 $(C_6H_{11}NH_2)_2 \cdot H_2CO_3$，是白色粉末，有氨气味，熔点 110.5～111.5℃，易溶于水及乙醇，水溶液呈强碱性。它的制法是将环己胺溶入汽油中，在冷却下缓慢通入干燥的二氧化碳，直至析出的白色沉淀不再增加，抽滤、洗涤、晾干。

碳酸环己胺的蒸汽压比同温度的亚硝酸二环己胺高约 1000 倍，可用作气相缓蚀剂，对钢铁有优良的缓蚀效果，对铝、铬、锡、锌等有一定的保护作用，但对铜、黄铜和镁有侵蚀作用。

3.2.2.3. 芳香胺 芳香胺是氨的芳香烃基取代物。用作缓蚀剂的主要是苯胺 $C_6H_5NH_2$。它是无色油状易燃液体。有强烈气味，密度 1.0235g/cm³，熔点－6.2℃，溶于水和乙醇，有毒，暴露于空气或日光中易氧化。

苯胺及其衍生物是钢在盐酸和硫酸溶液中的缓蚀剂，是磷酸溶液中铝铜合金的缓蚀剂[55]。为降低毒性和提高缓蚀效率，可使苯胺与乌洛托品或醛类缩合，生成缓蚀性能更好的线性醛胺缩合物。当与乌洛托品缩合时，乌洛托品首先水解生成甲醛，然后再与苯胺反应。但苯胺与乌洛托品的缩合物何以比与甲醛的缩合物缓蚀性能更好，其原因尚不清楚。缩合反应可用下式表示：

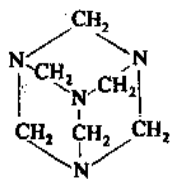
$$2nC_6H_5\text{—}NH_2 + 2nHCHO \longrightarrow$$

$$\left[\begin{array}{cc} C_6H_5 & C_6H_5 \\ | & | \\ \text{—N—} & \text{—N—} \end{array}\right]_n + 2nH_2O$$

缩合物是钢、铝在盐酸中的缓蚀剂，缓蚀效率随温度和盐酸浓度的升高而降低。有铁离子存在时，缓蚀剂会和铁盐反应，生成络合物而逐渐凝聚。酸中游离氧含量大时也会破坏缓蚀剂，缩合物可用于设备化学清洗、油井酸化和石油加工过程中。

3.2.2.4. 杂环胺 杂环胺是指具有杂环结构的胺，种类很多，用作缓蚀剂的主要是乌洛托品及其衍生物、吡啶衍生物和咪唑啉衍生物等[56]。

(1) 乌洛托品 乌洛托品的化学名称是六次甲基四胺，结构是：



它是白色斜晶系晶体，微甜，无臭，密度 1.27g/cm³，230℃开始升华，无明确熔点，易溶于水、氯仿、甲醇。难溶于四氯化碳、丙酮、苯、乙醚。不溶于石油醚和汽油，水溶液的 pH 值为 8～9。

乌洛托品是盐酸、稀硫酸、磷酸和乙酸等酸溶液中钢的有效缓蚀剂[57]，是盐酸、稀硫酸溶液中铝及锌的缓蚀剂[58]。它可用于纸厂蒸煮锅防止木材纤维水解析出的有机酸的腐蚀，加入石油和石油产品中防止设备腐蚀以及用作酸洗缓蚀剂等。乌洛托品是表面活性物质，能在一定电流密度下还原。目前还不清楚乌洛托品或它的酸分解及电还原产物何以是酸性介质缓蚀剂。

在酸性介质中，乌洛托品能和许多缓蚀剂复合而产生协同效应。例如，由乌洛托品、硫脲或硫脲衍生物以及铜离子组成的三元混合物是钢在盐酸、硫酸、磷酸和氨基磺酸溶液中的高效缓蚀剂。其作用和机理可能是硫脲和铜离子形成的络合物改善了混合物的缓蚀作用，络合物阻滞了腐蚀的阴极过程，乌洛托品则阻滞了阳极过程。

乌洛托品同胺类反应生成的缩合物具有很高的缓蚀效率[59]。它和苄胺反应生成的缩合物是钢在盐酸和硫酸溶液中的高效缓蚀剂，几乎可完全防止钢在氢氟酸和磷酸中的腐蚀。该缩合物遇铁盐时不凝聚，比乌洛托品-苯胺缩合物好。乌洛托品和单乙醇胺的缩合物是钢、铝在盐酸溶液中的缓蚀剂以及钢在中性溶液中的缓蚀剂。

(2) 吡啶衍生物 苯环的一个 CH 换成 N 就是吡啶：



用作缓蚀剂的往往是多种吡啶衍生物的混合物。它们是具有特殊臭味的油状液体，易溶于水，并呈碱性，可从煤焦油馏分、页岩油柴油馏分及某些工业下脚料例如合成异烟肼的蒸馏残渣中提取[60～61]。

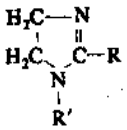
向含有吡啶衍生物的馏分或残渣中加入硫酸或盐酸，由于吡啶类具有碱性而被抽提出来，分去中性油和杂质之后，再用氨或碱中和吡啶盐溶液，即可分出吡啶。

$$RC_5H_5N + H_2SO_4 \longrightarrow RC_5H_5NH \cdot HSO_4$$

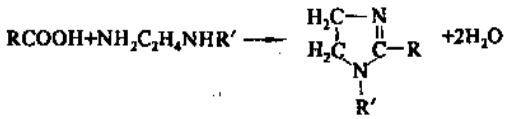
$$RC_5H_6NH \cdot HSO_4 + 2NH_3 \longrightarrow RC_5H_5N + (NH_4)_2SO_4$$

吡啶衍生物是钢在盐酸和硫酸中的缓蚀剂。目前，影响其工业应用的主要问题是臭味，虽然已进行了许多消除臭味的研究，但未取得显著进展。尽管如此，市场上仍然有含吡啶衍生物的缓蚀剂出售。

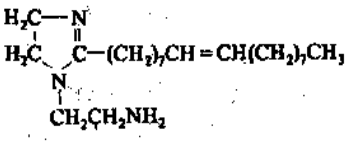
(3) 咪唑啉衍生物[62] 咪唑啉又称间二氮杂环戊烯，它的五元杂环中含有两个互为间位的氮原子及一个双键。用作缓蚀剂的是下列结构的化合物：



它的制法一般是以有机酸和多乙烯多胺为原料，以二甲苯为溶剂，在150～200℃下回流脱水而得：



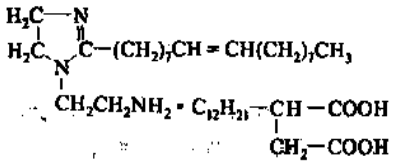
若以油酸和二乙烯三胺为原料，以二甲苯为溶剂，在190～200℃下回流反应3h，脱去水分和溶剂，则可制得2-氨乙基十七烯基咪唑啉：



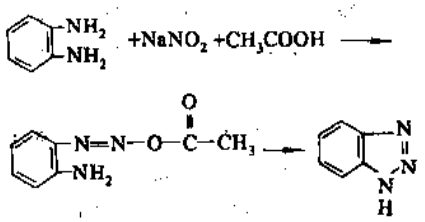
也可以将油酸和二乙烯三胺直接混合，加热至270℃，搅拌反应6h制得。

所制得的成品是棕红色粘稠液体，因有胺基而呈碱性。

各种咪唑啉衍生物是钢在酸性水溶液中的缓蚀剂，可用作酸洗缓蚀剂、炼油装置用缓蚀剂和油井缓蚀剂。当用作油溶性缓蚀剂时，为了增大咪唑啉的油溶性和防锈性，可使之同有机酸反应成盐。常用的有机酸有十二烯基丁二酸、油酸、蓖麻酸、烷基酸性磷酸酯等。例如，2-氨乙基十七烯基咪唑啉与十二烯基丁二酸在140℃下反应，即可制得油溶性和防锈性良好的咪唑啉盐：



(4) 苯并三唑　苯并三唑（benzotriazole，缩写BTA）的化学式是$C_6H_5N_3$，为白色或淡黄色针状结晶，熔点95～98℃，微溶于冷水、醇及醚，在空气中逐渐氧化成红色，有挥发性。它的制法是将邻苯二胺、冰醋酸水溶液冷却至5℃，在搅拌下加入亚硝酸钠冷水溶液，使之发生重氮化反应，然后升温脱水闭环，冷却结晶、过滤、干燥即得成品。



苯并三唑及其衍生物是铜及铜合金的特效缓蚀剂。它们能使铜表面形成致密的不溶性络合物保护膜[23]。苯并三唑和铜以共价键和配位键相互交错结合，形成与铜表面平行的链状络合物。这种保护膜非常稳定，甚至在200℃以上高温下对铜仍有保护作用。因此，苯并三唑及其衍生物可作为铜的水溶性缓蚀剂，油溶性缓蚀剂和气相缓蚀剂[63～64]。

苯并三唑可与多种缓蚀剂、阻垢剂和杀菌灭藻剂配合，有效防止冷却水系统中铜、铝、铁、镍等金属的腐蚀[65]；与硼砂等配合，有效防止乙二醇防冻液对引擎和散热器的腐蚀。苯并三唑是各种酸清洗剂中钢及其合金的缓蚀剂[66]，是硫酸溶液中铁[67]、镍及铁镍合金的缓蚀剂，是氢氟酸中铁、镍、铜等金属的缓蚀剂[68]。苯并三唑和铝酸钠混合物是高温浓溴化钾溶液中钢的缓蚀剂[69]。

在研磨油、切削油中加入苯并三唑，可防止铜及铜合金材料在机械加工过程中变色。在润滑油、刹车油、传动油中加入苯并三唑，可使机械设备的铜质部件避免腐蚀。以苯并三唑的醇、水溶液，或者以含有苯并三唑的油、蜡片等处理建筑物或工艺美术品的铜、铜合金、镀铬层表面，可防止制品表面变色和劣化[70]。以含有苯并三唑的包装材料包装铜质制品，可保证长期不被腐蚀。

3.2.2.5.　季铵盐[71]　季铵盐的通式$(R_4N)^+X^-$，R是4个相同的或不同的烃基，X是卤素原子或酸根。它可看作铵离子NH_4^+中的氢被烃基取代的衍生物。季铵盐具有无机盐的性质，易溶于水，水溶液显碱性并能导电。

季铵盐可从叔胺与卤代烃作用而制得。例如，十二烷基二甲胺与氯化苄在100～110℃下混合，然后在120℃加热2h即可制得淡黄色粘稠状的十二烷基二甲基苄基氯化铵：



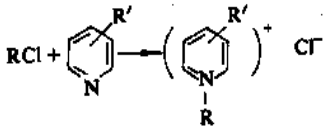
该产品是钢在酸性和中性水溶液中的缓蚀剂，可用于化学清洗和循环冷却水处理中。在后一种情况下，它的主要作用是杀灭能引起循环水系统结垢和腐蚀的菌藻。

季铵盐亦可从吡啶及其衍生物制得。棕榈酸在催化剂赤磷存在下与溴反应，生成溴代棕榈酸，然后与吡啶在醋酸丁酯存在下反应，生成十五烷基吡啶溴化物：

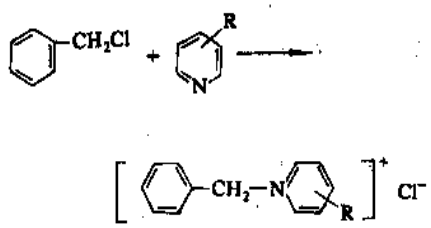
$$CH_3(CH_2)_{13}CH_2COOH + Br_2 \longrightarrow CH_3(CH_2)_{13}CHBrCOOH + HBr$$

$$CH_3(CH_2)_{13}CHBrCOOH + C_5H_5N \longrightarrow [C_5H_5N{-}(CH_2)_{14}CH_3]^+Br^- + CO_2$$

制取季铵盐的吡啶衍生物也可用制药下脚料、焦化副产物或页岩油油品副产物，卤代烃以卤化苄为好[60]。炼油厂设备防腐用的季铵盐缓蚀剂是由石蜡氯化制得氯代烃，再与副产物吡啶在145～150℃和1.0MPa压力下反应，然后用汽油洗去未反应物和杂质，即得到烷基吡啶氯化物：



当以制药下脚料4-甲基吡啶蒸馏残渣和氯化苄为原料时，所得产品为苄基烷基吡啶氯化物[61]：



吡啶系季铵盐可作为黑色金属在酸性介质中的缓蚀剂[72]，其作用机理是在钢表面发生物理和化学吸附，抑制腐蚀的阳极和阴极过程。季铵盐的结构和种类不同，缓蚀性能有较大差别。它们可用于化学清洗、采油和炼油设备的防腐。

3.2.3. 羧酸及其盐

作为缓蚀剂的羧酸包括来自动植物油脂的硬脂酸、油酸、棕榈酸、蓖麻酸，来自石油的环烷酸，氧化石油脂以及一些合成产品。其中，较为重要者为硬脂酸及其盐、环烷酸及其盐、氧化石油脂、十二烯基丁二酸和油酰肌氨酸等。

3.2.3.1. 硬脂酸及其盐 硬脂酸的化学式为$CH_3(CH_2)_{16}COOH$，又称十八酸，用作缓蚀剂的是其钠盐、钙盐及铝盐。以硬脂酸铝为例，其纯品为白色粉末，密度1.070g/cm³，熔点115℃。工业品为黄白色粉末，不溶于水、乙醇、乙醚，溶于碱溶液、煤油、松节油等。其制法是将熔融的硬脂酸与氢氧化钠溶液反应，然后加入稀的硫酸铝溶液，反应如下：

$$C_{17}H_{35}COOH + NaOH \longrightarrow C_{17}H_{35}COONa + H_2O$$

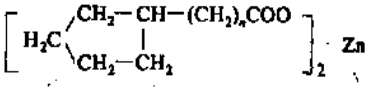
$$4C_{17}H_{35}COONa + Al_2(SO_4)_3 + 2NaOH \longrightarrow 2(C_{17}H_{35}COO)_2(OH)Al + 3Na_2SO_4$$

根据氢氧化钠用量的不同，可生成单硬脂酸铝$RCOOAl(OH)_2$、双硬脂酸铝$(RCOO)_2Al(OH)$或三硬脂酸铝$(RCOO)_3Al$。工业硬脂酸铝实际上是三种产品的混合物并含有油酸铝。三种铝皂中以双硬脂酸铝的缓蚀性能最好。

作为缓蚀剂，硬脂酸铝主要用于配制防锈油脂，适用于钢铁、铸铁、铜、黄铜及铝等多种金属。硬脂酸铝的耐湿热性和对大气腐蚀的缓蚀性较佳，抗盐水性和中和置换性较差，因此它适于金属制品的长期封存防锈，不宜用于海洋气候下的防锈和工序间防锈。

硬脂酸铝在矿油中的溶解度较小，配制防锈油脂时的添加量以2～5%为宜。

3.2.3.2. 环烷酸盐[73～74] 环烷酸存在于石油原油中，是石油产品精制时分离出的酸。具有代表性的环烷酸通式是$C_nH_{2n-1}COOH$，n等于7～22。普通工业品是深色油状混合物，分子量范围180～350，几乎不溶于水，溶于烃类。供制缓蚀剂的环烷酸通常由碱洗锭子油馏分而得，酸值约200mg KOH/g，分子量400～600。环烷酸盐可从环烷酸与金属氧化物或氢氧化物制得。例如，将氧化锌或氢氧化锌与环烷酸共熔，或者使锌盐溶液与环烷酸钠溶液作用，即可制得环烷酸锌。环烷酸锌的通式是：



它是琥珀色粘稠状液体或固体，不溶于水，微溶于乙醇，溶于苯、甲苯、丙酮、松节油、矿物油等。

环烷酸锌对黑色金属的抗潮湿性能较好，对汗液有一定的中和置换性。而对有色金属，如紫铜、黄铜、青铜的防锈效果并不显著。环烷酸锌的抗盐水能力差，常与石油磺酸盐复配，应用于钢、铜、铝、铸铁的长期封存，也可稀释后作工序间防锈油。

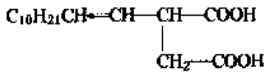
3.2.3.3. 氧化石油脂及其金属皂 石油脂是生产润滑油的残渣。其中含有20～30%的油及少量石蜡，其余主要是地蜡。在高温（140～160℃）和高锰酸钾等催化剂的作用下，石油脂被空气氧化成各种氧化物，包括醇、酮、酸、酯等氧化深度不同的产物。可皂化部分主要是各种脂肪酸，少量的羟基酸，酮酸等。不皂化部分有醇、酮等。

氧化石油脂中含有羧基、羟基等对金属表面有很强吸附力的多种极性基团，其羟基部分的结构和基础油相似，所以也有一定的油溶性，少量羟基的存在又能乳化

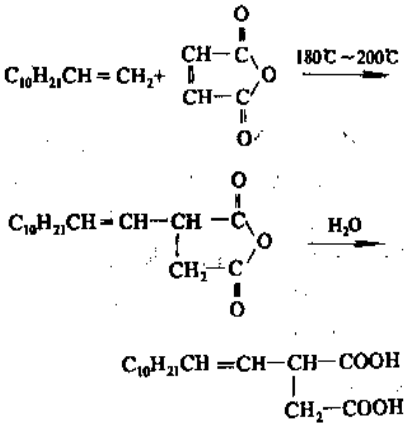
掉金属表面的水迹。所以，它们的防锈性能比一般脂肪酸好，甚至比硬脂酸铝、环烷酸锌、磺化羊毛脂等缓蚀性强。这类缓蚀剂适用于钢铁、铜、铝及各种镀层等多种金属的防腐。其缺点是随着石油脂氧化深度的增加，其中—OH，—COOH 等极性基团增多，使之油溶性下降，贮存稳定性降低，颜色变深。为了兼顾防锈油和油溶性，一般控制其皂化值在 90～120mg KOH/g 左右，或加入适量的助溶剂。还可用氢氧化钡中和，制得钡含量在 1.8% 左右的氧化石油脂钡皂，其防锈性、油溶性均比氧化石油脂好。

氧化石油脂的其它衍生物有氧化石油脂锌皂、磺化氧化石油脂锌皂、氧化石油脂钠皂等，均有良好的防锈性。氧化石油产物还可用来防止油井中设备的腐蚀。

3.2.3.4.　十二烯基丁二酸[75]　十二烯基丁二酸是棕黄色透明液体，酸值 235mg KOH/g，不溶于水，溶于有机溶剂和矿物油。其结构式为：

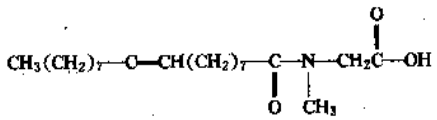


十二烯基丁二酸可用丙烯四聚体与顺丁烯二酸酐加热反应，再将反应生成的酸酐水解精制而得。



除用丙烯四聚体作为原料外，也可用迭合汽油、蜡裂化产物、高级醇脱水化合物等。产品结构中含有憎水的长链烃基和对金属吸附能力很强的极性基的油溶性和防锈性均佳，可加入透平油、导轨油、主轴油、液压油和工业润滑油中作为防锈添加剂。与石油磺酸钡复合使用，对钢、铸铁及钢合金的防锈效果则更好。在 260℃以上高温下易失去羧基而影响防锈效果。

3.2.3.5.　*N*-油酰肌氨酸[76～77]　*N*-油酰肌氨酸是肌氨酸的酰基脂衍生物，结构式为：



精制品为棕红色透明粘稠液体，凝固点 0℃，分子量 340～350，含氮量>3.6%，酸值 155～165mg KOH/g。在油中可无限溶解。可从油酰氯和肌氨酸制得[29]，具体反应是：

① 油酸与三氯化磷反应，生成油酰氯：

$$C_{17}H_{33}COOH + PCl_3 \longrightarrow C_{17}H_{33}COCl + H_3PO_4$$

② 氯乙酸钠在加压和过量碱存在下，与甲胺缩合生成肌氨酸钠：

$$CH_3NH_2 + ClCH_2COONa + NaOH \longrightarrow$$

$$CH_3NHCH_2COONa + NaCl + H_2O$$

③ 肌氨酸钠与油酰氯在碱存在下缩合生成 *N*-油酰肌氨酸钠：

$$C_{17}H_{33}COCl + CH_3NHCH_2COONa + NaOH \longrightarrow$$

$$C_{17}H_{33}C(=O)-N(CH_3)-CH_2COONa + NaCl + H_2O$$

④ *N*-油酰肌氨酸钠与硫酸反应，生成 *N*-油酰肌氨酸：

$$C_{17}H_{33}C(=O)-N(CH_3)-CH_2COONa + H_2SO_4 \longrightarrow$$

$$C_{17}H_{33}C(=O)-N(CH_3)-CH_2COOH + Na_2SO_4$$

N-油酰肌氨酸可加入汽油、煤油、润滑油、液压油、循环油、仪表油、透平油、切削油、膨润土润滑脂中作为防锈添加剂，亦可制成防锈油。它的防锈性能一般比石油磺酸钠好。若与咪唑啉反应制成 *N*-油酰肌氨酸的咪唑啉盐，防锈性能更好。

3.2.3.6.　苯甲酸及其盐[3,4,78,79]　苯甲酸俗称安息香酸，化学式 C_6H_5COOH，白色晶体，密度 1.2659g/cm³（15℃），熔点 122℃，微溶于水，溶于乙醇、乙醚、氯仿、苯、二硫化碳和松节油。

苯甲酸及其盐是钢铁在中性含氧水中的缓蚀剂，是酚中铜及黄铜的缓蚀剂，是为数很少的有机钝化剂。作钢铁钝化剂时，水溶液中必须有氧存在。它们的优点是无毒，且当用量不足时，不会象重铬酸盐和亚硝酸盐那样促进局部腐蚀。可用作钢铁钝化剂的有机化合物还有肉桂酸和肉桂酸盐。

3.2.4.　磺酸及其盐

3.2.4.1.　石油磺酸盐[77,80～83]　石油磺酸盐又称石油皂，可用作缓蚀剂的是石油磺酸钡 $(RSO_3)_2Ba$，石油

磺酸钠 RSO_3Na 和石油磺酸钙 $(RSO_3)_2Ca$ 等。R 为 C_{17}～C_{34}的馏分油。

石油磺酸盐多为油品精制过程中的副产。将 320～450℃石油馏分在 60℃下用发烟硫酸或 SO_3 磺化精制，产物经沉降分为两层，下层为酸渣，上层为油和石油磺酸组成的酸性油层。用乙醇、异丙醇等溶剂将石油磺酸抽提出来，再经分离和精制，即制得较纯的石油磺酸。用氢氧化钡、氢氧化钠等中和石油磺酸，即制得相应的石油磺酸盐。

$$RH+H_2SO_4\cdot SO_3\longrightarrow RSO_3H+H_2SO_4$$
$$RSO_3H+Ba(OH)_2\longrightarrow (RSO_3)_2Ba+H_2O$$
$$RSO_3H+NaOH\longrightarrow RSO_3Na+H_2O$$

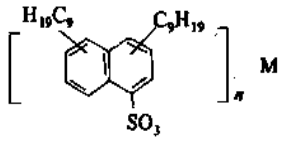
石油磺酸盐能溶解于水和矿物油，分散性也很好，因而被广泛用作防锈油，其防锈效果与分子量、纯度及盐的种类有关。分子量为 600～700 的石油磺酸盐的防锈性能比分子量为 400～500 的好。

石油磺酸钡是棕褐色粘稠液体或固体，可溶于有机溶剂和矿物油中。它具有良好的防锈性和抗盐雾性，对手汗和水膜有中和置换作用，适于配制耐盐雾性防锈油和中和置换性防锈油。广泛用于机械产品加工时的工序间防锈和长期封存防锈，也可作为润滑油的防锈添加剂。

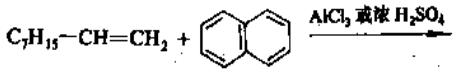
石油磺酸钠为棕色粘稠液体。易溶于油，水溶性随其平均分子量及水含盐量增加而减小。它对黑色金属缓蚀性好，常用于乳化油中作为防锈添加剂。

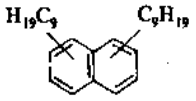
石油磺酸钙无毒，主要用于食品机械及医疗器械防锈，也可用作润滑油的清洁分散剂。

3.2.4.2. 二壬基萘磺酸盐[77,80,84] 二壬基萘磺酸盐的结构式是：

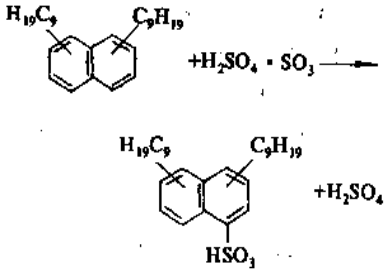


M 为钡、钙、锌、铵、钠、铅、锂等。这些盐均易溶于矿物油中。它们的工业制法是以浓硫酸为催化剂，使壬烯（叠合汽油的 125～175℃馏分）和萘反应，生成二壬基萘：

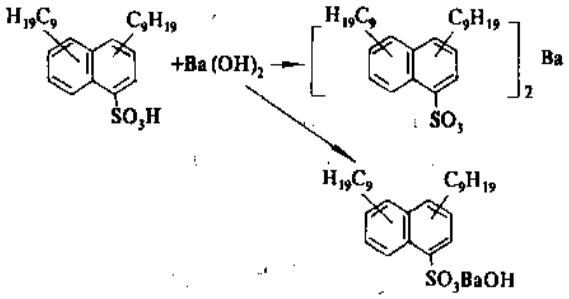




为制得较纯的二壬基萘，可将生成物用苯稀释，沉降并除去酸渣，再经稀碱液洗涤后减压蒸馏，除去未反应物。将精制好的二壬基萘用已烷稀释后再用发烟硫酸磺化：



磺化产物经静置沉降，分离除去酸渣，再用乙醇水溶液洗涤，即得二壬基萘磺酸。用中和法可进一步制得相应的二壬基萘磺酸盐：

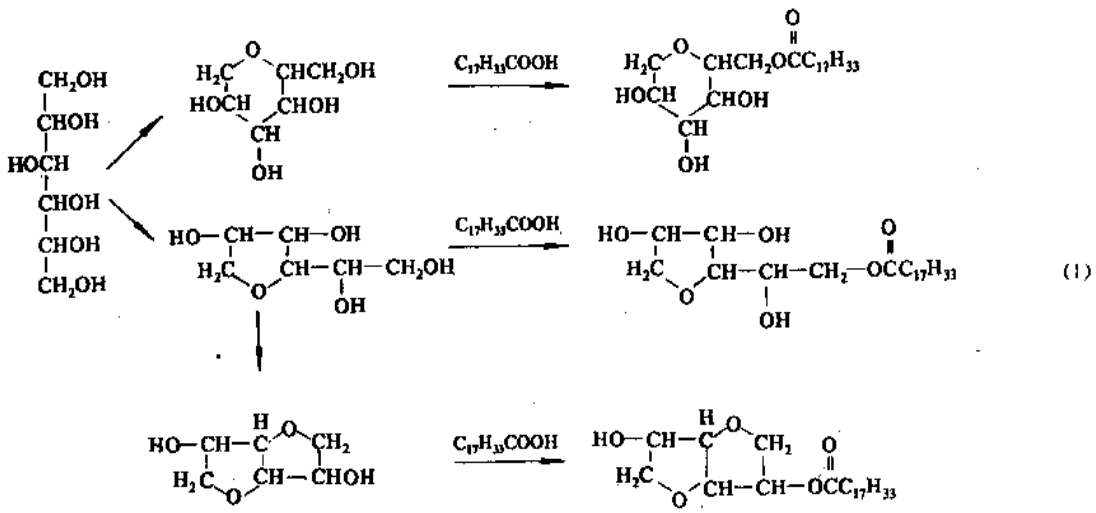


二壬基萘磺酸盐对黑色金属缓蚀率高，对黄铜亦有缓蚀效果，广泛用作防锈剂、燃料油和润滑油的防锈添加剂。二壬基萘磺酸的中性钡盐抗水性比钠盐好，不易起泡，用于冷轧钢板防护油；碱性钡盐的酸中和能力强，用于液压油；锌盐的破乳性强，用于抗磨液压油；胺盐防腐作用突出，用于燃料油。

3.2.5. 脂 类

3.2.5.1 羊毛脂[77,80] 羊毛脂是附着于羊毛上的油状分泌物，由洗涤羊毛时的洗毛液中回收而得。精制品为淡黄色膏状半透明体，熔点 38～42℃，不溶于水和醇，可溶于汽油中。羊毛脂的化学成分极为复杂，主要是胆甾醇等高级醇和它们的酯类。这些化学物质中含有强极性基团，对金属表面吸附力强，因而羊毛脂对钢铁、黄铜、镍、银等金属缓蚀效果均好，广泛用作各种防锈油。

羊毛脂在矿物油中溶解度很大，需要添加较大量才能获得较好的防锈效果。为降低羊毛脂在矿物油中的溶解度，可将它制成皂类使用。首先用氢氧化钠将羊毛脂皂化，然后用相应的盐类同钠皂反应。由此可制得羊毛脂镁皂、铝皂等。羊毛脂皂比羊毛脂用量小，缓蚀性能更好，但由于和金属表面粘附太强，易造成启封困难。



(1)

般认为，羊毛脂镁皂防大气腐蚀性好，适于制防锈脂，铝皂抗盐水性较好，适于配制防锈油。

3.2.5.2. 山梨糖醇单油酸脂[77,80]　山梨糖醇单油酸脂是琥珀色油状液体，为非离子表面活性剂，易溶于矿物油，可在水中分散。它的制法是在真空和加热条件下酸和梨糖醇分子内脱水，发生环化，生成五元环和六元环结构的失水山梨糖醇，再与油酸发生酯化反应，见式（1）。因此，生成物实际上是各种失水山梨醇单油酸酯的混合物。其中防锈效果比较好的可能是二失水山梨醇单油酸酯。

失水山梨醇单油酸酯有一定抗水性，对黑色金属有一定防锈能力，且添加到油中对油性能无明显影响，但有一定降凝作用。其缺点是热稳定性较差，高温下易氧化成对金属有腐蚀性的酸。失水山梨醇常用作苯并三唑、氧化石油脂、石油磺酸钡等缓蚀剂的助溶剂和分散剂，具有强化防锈效果的作用。

4. 应　用

缓蚀剂保护不会破坏原有的生产工艺流程，几乎不需要附加设备，具有经济、有效和适用性强等特点，可广泛用于国民经济的各个部门。首先，缓蚀剂用来解决各个工业部门的共同性腐蚀问题，例如大气腐蚀、水腐蚀、化学清洗液腐蚀等。其次，缓蚀剂也用于解决特殊腐蚀问题。在这些应用中，缓蚀剂可以作为一种化学品单独使用，也可以作为添加剂使用。

1980年，美国工业用防锈剂的销售量为1.27Mt，销售额为5.32亿美元，汽车用防锈剂和抛光处理剂的销售额约10亿美元。日本化学成膜处理剂的产量为63kt，防锈剂的消费量为4.2～4.8kt，防锈油消费量9.12kt，水处理用缓蚀剂消费量1.68～1.8kt，防腐阻垢剂销售量13.5kt[85]。

4.1. 防锈材料

金属在大气中水分、氧气和腐蚀性气体的作用下发生的腐蚀称大气腐蚀。金属结构、机械、工具、仪器等都会遭受大气腐蚀。最重要的防止金属大气腐蚀的方法是缓蚀剂法。防止铁基合金的腐蚀又称防锈，铁基合金的缓蚀剂又称防锈剂。根据保护对象的不同，缓蚀剂既可直接使用，又可以其它材料为载体，制成防锈纸、防锈油、防锈脂、防锈漆等使用。

4.1.1. 气相缓蚀剂[53,54]

对于体积小而数量多的金属件，例如螺丝钉、机械零件和工具等，宜用气相缓蚀剂粉末、晶体或片直接保护。其典型作法是把气相缓蚀剂（例如亚硝酸二环己胺、碳酸环己胺、苯并三唑等）和清洗、干燥好的金属件放入包装内，然后密封。这样，缓蚀剂就会挥发，到达金属表面并按一定机理把金属保护起来。

缓蚀剂的用量取决于其本身特性以及包装的严密程度和保护期。防锈期越长，缓蚀剂用量越大。包装越严密，缓蚀剂用量越小。在一般条件下，亚硝酸二环己胺的用量为35～525g/m³，碳酸环己胺的用量约100g/m³。

对于足够用量的特定缓蚀剂，保护效果取决于缓蚀剂的诱导期和保护半径。诱导期过长，金属有可能在缓蚀剂达到保护浓度以前就生锈了；诱导期过短，保护持久性则不好。保护半径过小，保护半径以外的金属表面将因缓蚀剂浓度过低而锈蚀。根据经验数据，气相缓蚀剂的保护半径通常不超过30cm。因此，被保护金属表面与缓蚀剂放置点的距离亦不宜超过30cm。

对不同的金属材料的保护，应选用不同的缓蚀剂。例如，保护钢铁用亚硝酸二环己胺或碳酸环己胺，保护铜及其合金用苯并三唑。同时保护多种金属材料，则可将相应的缓蚀剂组合使用。

4.1.2. 气相防锈纸[53,54]

气相防锈纸是以气相缓蚀剂为主剂，以纸为载体的防锈材料。它不仅适于小型金属零件防锈，而且适于较大机械零件的包装防锈，是使用最广泛的气相防锈产品。

将气相缓蚀剂制成溶液，涂复或浸渍纸类载体，然后干燥，即可制得气相防锈纸。适用的气相缓蚀剂有亚硝酸二环己烷、苯甲酸单乙醇胺，苯并三唑以及由亚硝酸钠、尿素、苯甲酸铵、乌洛托品等组成的复合品种。所用的溶剂为蒸馏水或乙醇。作为载体的纸为中性原纸，不含游离酸、碱和硫化物，氯离子含量<0.1%，硫酸根含量<0.25%。也可用塑料纸，羊皮纸，增强纸等作为载体。气相防锈纸上的气相缓蚀剂含量一般为10～20g/m^2。

气相防锈纸可用来直接包装金属制件，也可用作衬垫、填充料等。使用时必须让涂覆缓蚀剂的纸面朝向被保护对象。

4.1.3. 防锈油[86]

防锈油是以缓蚀剂为主剂，油脂为载体制成的防腐蚀产品。将它涂于金属器件表面，防止金属受大气腐蚀而生锈。采用不同的缓蚀剂和适当的油脂可制得具有各种特殊性能的防锈油。

以沥青、石油树脂、叔丁基酚醛树脂等为载体，磺酸钡、磺酸钙、氧化石油脂钡皂、羊毛脂等为缓蚀剂，溶剂汽油为稀料，可制成溶剂稀释型硬膜防锈油。这种防锈油所生成的膜状如油漆，主要用于大型钢铁器件的室外长期防锈。

以羊毛脂、石蜡、凡士林等为载体，磺酸钡、磺酸钙等为缓蚀剂，溶剂汽油为稀料，可制成溶剂稀释型软膜防锈油。它所形成的膜质软而不流动，易用石油溶剂洗去，适于金属制件的室内长期防锈。

品种最多、应用范围最广的防锈油是由多种缓蚀剂和润滑油载体制成的封存防锈油和防锈润滑油。石油磺酸钡、石油磺酸钠、二壬基萘磺酸钡、环烷酸锌、羊毛脂、苯并三唑、烷基丁二酸、咪唑啉等均可用作缓蚀剂。各种润滑油均可用作载体。把这种防锈油涂于金属表面，可用于金属半成品的工序间防锈、成品整体封存防锈和运输过程中防锈。

比防锈油所形成的膜更厚和防锈期更长的同类产品是防锈脂。它们是以石蜡、地蜡、蜡膏、皂基润滑脂等为载体，以羊毛脂、氧化石油脂、二壬基萘磺酸钡、亚硝酸钠、苯并三唑、咪唑啉等为缓蚀剂制成的。根据软化点、溶点的不同，它们的使用方法采用热涂和冷涂。防锈脂涂覆较麻烦，涂膜外观差，启封不方便，使之应用受到限制。

4.1.4. 气相防锈油[86]

气相防锈油是一种特种防锈油，主要用于内燃机、齿轮箱、滚筒、传动设备、油压系统等内部金属的防锈。它与普通防锈油的区别在于注入系统之后不仅能保护与之接触的油相中的金属，而且能保护未充满的气相空间中的金属。

将油溶性气相缓蚀剂溶解于润滑油中，即可制得气相防锈油。例如，一种气相防锈油的典型组成（重量%）是：

石油磺酸钠	0.1～10.0
辛酸二环己胺	0.1～15.0
低粘度润滑油	75.0～99.8

4.1.5. 防锈漆

以防锈为目的的涂料，往往都配入防锈颜料。特别是广泛使用的油性防锈漆，单独使用成膜时屏蔽作用并不很好，若配入防锈颜料，便能制成良好的防锈漆。此类防锈漆实际上是以防锈颜料为缓蚀剂，成膜物质为载体的防锈剂。

Pryor研究了防锈颜料的水萃取液对软钢片的缓蚀效果，证实氧化铅萃取液能使钢表面生成γ-Fe_2O_3钝化膜[87]。Mayne把铅、锌、钙、钡、锶的氧化物同亚麻仁油反应制成金属皂，发现其水萃取液对铁有显著的缓蚀作用，由此提出了颜料与成膜物反应生成的金属皂具有缓蚀作用的见解。此后的许多工作指出，长链脂肪酸或二元酸的金属皂具有缓蚀作用[88,89]。铬酸盐类颜料对软钢亦有明显缓蚀作用[90,91]。其缓蚀作用的本质是铬酸根离子的钝化作用，而与阳离子种类无关[92]。

铅化物类颜料和铬酸盐类颜料都是非常有效的缓蚀剂，但从环境保护的观点看，有些场合是不便使用的。为此，已进行了一些新型防锈颜料的研究，表明缓蚀效果较好的碱性颜料是磷硅酸钙、硼硅酸钙、钼酸锌、偏硼酸钡，缓蚀效果较好的可溶性颜料是壬二酸镁、壬二酸钙、壬二酸锌。磷酸锌也有较好效果[93]。

4.2. 化学清洗

中性清洗剂由具有湿润、分散、乳化和增溶作用的表面活性剂、缓蚀剂及水等组成。碱性清洗剂由氢氧化钠、碳酸钠、硅酸钠、磷酸三钠等碱性化合物及表面活性剂、缓蚀剂和水等组成。酸性清洗剂由盐酸、硫酸、磷酸、硝酸、氢氟酸、氨基磺酸、草酸、柠檬酸、羟基乙酸等无机酸或有机酸及缓蚀剂和水等组成。螯合清洗剂由EDTA等螯合剂、缓蚀剂和水组成，溶液多为中性或碱性。有机溶剂包括全氯乙烯、三氯乙烯、二甲苯、汽油、煤油、柴油、松节油、丙酮、二氯甲烷、二氯乙烷等等，向其中加入缓蚀剂，即可制成清洗剂[94～96]。针对具体情

况，清洗剂中还可以含有其它助剂。

化学清洗用的缓蚀剂应当具备下述性能[97,98]：

① 不能降低清洗速度和清洗质量；

② 添加少量就能把金属的腐蚀速度减至很小或完全阻止腐蚀；

③ 加入缓蚀剂后，金属不产生孔蚀等局部腐蚀现象；

④ 加入缓蚀剂后不影响金属的机械性能或者能够减小清洗剂对金属机械性能的不良影响；

⑤ 缓蚀剂应能保护所清洗的所有材料，包括焊缝材料和异种金属的接触部位；

⑥ 缓蚀剂应能经受清洗剂方面的多种条件的变化，例如，清洗剂浓度、温度的变化，清洗过程中介质的变化以及添加各种助剂不应显著影响缓蚀性能；

⑦ 缓蚀剂的性能不应随清洗时间的延长而降低；

⑧ 缓蚀剂应低毒、无恶臭、以保障操作人员的健康和利于废液排放。

在中性和碱性清洗剂中，应用最广的缓蚀剂是磷酸盐、聚合磷酸盐、硅酸盐、亚硝酸盐、铬酸盐和重铬酸盐、苯甲酸盐、单乙醇胺、三乙醇胺以及由它们组成的混合物。当采用有机溶剂时，可加入硬脂酸盐、石油磺酸盐等油溶性缓蚀剂。上述缓蚀剂对钢铁等金属具有优良的缓蚀作用，当欲清洗金属中有铜及其合金时，可以苯并三唑为缓蚀剂。当采用三氯乙烯等有机溶剂时，还应另外加入有机胺例如三乙胺作为稳定剂，以防止溶剂析出盐酸而腐蚀金属。

清洗用酸的种类不同，所用的缓蚀剂也不同。一般来说，硫酸酸洗缓蚀剂可采用有机胺和卤离子复合物、炔醇、硫脲衍生物、杂环化合物、乌洛托品衍生物、二硫代氨基甲酸酯等。盐酸酸洗缓蚀剂可采用有机胺、乌洛托品及其与苯胺等的缩合物、吡啶衍生物、聚酰胺等。磷酸、氨基磺酸、柠檬酸等的酸洗缓蚀剂通常与硫酸缓蚀剂组成接近。硝酸酸洗缓蚀剂已获工业应用的只有 Lan-5 和 Lan-826[6]两种。Lan-826 缓蚀剂几乎在各种清洗用酸中都适用[5]。对各种酸洗液中铜及其合金的缓蚀，多采用苯并三唑。为了防止清洗过程中 Fe^{3+} 离子的腐蚀[99,100]，可采用还原剂例如氯化亚锡、葡糖酸钠等。氟化氢铵也有一定效果[101]。

普通清洗剂不能溶解尿素生产设备和核电设备内的难溶污垢。目前已获得工业应用的只有 EDTA 法[102]和 Lan 257C 法[103]。它们的缓蚀剂也是专用的。

4.3. 锅炉水处理

从腐蚀的观点来看，锅炉仅仅是一层钢支承着的磁性氧化铁薄膜。锅炉腐蚀控制主要取决于这层薄的、均匀的、附着牢固的保护膜的生成和维持。水中溶解的氧、过多的氢离子和氢氧根离子等能部分或全部破坏已生成的保护膜，使金属发生严重腐蚀。

普通使用亚硫酸钠来防止锅炉运行时的氧腐蚀。亚硫酸钠的作用是同氧反应生成对锅炉不太有害的硫酸钠，使水中含氧量进一步降低。对中低压锅炉来说，经济而有效的用量是使锅水保持亚硫酸根 30～50mg/L。在某些水中含有妨碍亚硫酸钠和氧反应的物质，但是，只要加入 0.005mg/L 硫酸钴，一点过剩的二氧化硫或亚硫酸钠就能更快地除去溶解氧[104]。此外，镍离子、铜离子等也可以作为反应的催化剂。

亚硫酸钠的缺点是在高压锅炉中有可能分解，生成硫化物或二氧化硫，这些气体在蒸汽冷凝时会造成金属的严重腐蚀。因此，高压锅炉一般使用联氨类物质。联氨的优点在于热分解产物和同氧的反应产物都是挥发性的，既不会增加水中固态物含量，也不会在蒸汽冷凝时造成腐蚀。联氨在水中和氧的反应非常缓慢，一部分联氨和氧共存。按照 Evans 的观点[105]，其防腐蚀的原因可能是联氨起着吸附性缓蚀剂或类似牺牲阳极的作用。联氨的用量通常为水中溶解氧含量的 1.5～2 倍，锅水中联氨的余含量可控制在 0.05～0.1mg/L。同样，也可以采用加入催化剂的方法加速联氨和氧的反应[106]。

曾经采用重铬酸盐和亚硝酸钠来防止运行锅炉的氧腐蚀。它们的作用是使金属表面钝化，能在不除氧的情况下防止锅炉的腐蚀。但是，由于它们在高温下能引起金属严重局部腐蚀以及加量不足时可能引起孔蚀而没有继续采用。

碱腐蚀曾是锅炉的一大危害，特别是胀接和铆接锅炉，破坏事例很多。随着水处理方法和锅炉设计的改进，由碱引起的应力腐蚀破裂事故已大大减少。但由于碱在垢下、水线等处浓缩所引起的腐蚀仍然存在[107]。

一种获得广泛应用的防止碱腐蚀的方法是调整磷酸盐法[108]。该法是根据磷酸三钠的水解反应：

$$Na_3PO_4+H_2O \rightleftharpoons Na_2HPO_4+NaOH$$

调整锅水的化学成分，消除游离氢氧化钠而防止碱腐蚀。钠和磷酸根的离子比≤3.0 时，在锅水蒸发过程中，不仅会析出磷酸三钠，而且会析出磷酸氢二钠，从而残留下氢氧化钠浓水溶液。这种现象称为“碱隐藏”。因此，钠和磷酸根离子比值的实际控制值不是取 3.0 而是取 2.6～2.8，以消除碱隐藏。

已经证实，硝酸盐是锅炉碱裂的有效缓蚀剂[109]。最常用的是硝酸钠。硝酸钠在锅水中的浓度最好等于锅水总碱度（以 mg NaOH/L 计）的 35～40%。曾经有过硫酸钠和氯化物能防止碱裂的报道。当锅水中硫酸钠和氯化物含量超过氢氧化钠含量的 5 倍时，就不会发生碱裂。但实验证实，这两种物质对碱裂并没有缓蚀作用，而是在锅水中氢氧化钠浓缩到有害浓度之前，硫酸钠和氯化物就已经沉积出来堵住了浓缩场所。

常见的蒸汽凝结水系统中钢和铜的腐蚀是由二氧化碳和氧引起的，可用环己胺（$C_6H_{11}NH_2$）、吗啉（C_4H_9ONH）等挥发性胺控制[110]。将环己胺或吗啉投入锅炉，它们就会和蒸汽一道挥发，溶解于凝结水中。当凝结水中含有缓蚀剂1～2mg/L时，钢和铜的腐蚀即会大大减轻。在大多数情况下，两种缓蚀剂的浓度保持较低，不会加速铜的腐蚀，其中尤以吗啉为好，两种胺都是钢的阳极性缓蚀剂，能够中和二氧化碳、提高凝结水的pH值，因而习惯上称它们为“中和胺”。

更有效的凝结水系统缓蚀剂是一些分子量大的直链烷基胺，常用者是十八烷胺（$C_{18}H_{37}NH_2$）。将十八烷胺加入蒸汽管线中，使之在凝结水中的含量为1mg/L，即可有效地保护钢和铜免遭腐蚀。这类胺是吸附型缓蚀剂，能够在金属表面形成疏水性的吸附膜，将腐蚀介质隔开。因此，这类胺习惯上称为“膜胺”。

普遍认为，锅炉停用期间的腐蚀甚至比运行时的腐蚀更严重。传统的锅炉停用保护方法是干法和湿法。前者是从系统中除去水，后者是从系统中除去氧，但是由于实施过程比较复杂，难以达到技术条件，因而实行了保护而仍然发生腐蚀的事例很多。中国近年来采用TH-901法[111]。TH-901是一种专用缓蚀剂，只要按一定工艺将其放入锅炉，它就能挥发到整个金属表面，使干净金属和垢下金属都得到有效保护。

4.4. 冷却水处理

冷却水系统的腐蚀是由溶解氧引起的。当金属表面附有腐蚀产物和生物粘泥时，容易发生垢下腐蚀。氯离子在垢下的浓缩将加速腐蚀穿孔。在隔绝空气的垢下，往往发生厌氧性细菌的加速腐蚀，主要指硫酸盐还原菌，在其作用下，硫酸根按下式被还原，从而促进阳极溶解。

$$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e \longrightarrow H_2S + 4H_2O$$

碳钢在中性水中的全面腐蚀速度通常达0.24～0.72mm/a，局部腐蚀速度为1～2mm/a，焊缝腐蚀速度甚至可达8.4mm/a[112]。全面腐蚀和局部腐蚀均易发生。铜、钢合金及不锈钢以局部腐蚀为主。腐蚀使换热设备效率降低，甚至使设备提前报废。高温、高压工艺过程冷却水系统的腐蚀可能导致人身事故。因此，腐蚀是冷却水系统的一大危害。

目前，冷却水系统通用而有效的防腐方法是采用缓蚀剂。使用缓蚀剂后，金属的平均腐蚀速度，碳钢应降至0.048mm/a以下，铜应在0.0096～0.014mm/a。由于使用缓蚀剂的同时加入了阻垢剂和分散剂，钢、铜和不锈钢的局部腐蚀将得到控制。

一个完善的冷却水处理方案的组成应包括防止钢材腐蚀的缓蚀剂、防止铜及其合金腐蚀的专用缓蚀剂、防止碱土金属盐沉积的阻垢剂、防止腐蚀产物沉积的阻垢剂、防止泥沙和其它悬浮物积累的分散剂、控制微生物粘泥的杀生物剂、改善杀生物剂性能的表面活性剂、用于最大限度减轻外来污染物有害影响的特殊药剂。

早期冷却水处理采用铬酸盐方案[113]，即以铬酸盐缓蚀和防止菌藻的发生，调节pH值控制结垢。在pH值为6～9时，铬酸盐对碳钢显示出极好的缓蚀效果。它的用量依水温、盐类等环境条件而变化。在中性水中，一般保持铬酸根（CrO_4^{2-}）30～500mg/L，即可防止碳钢腐蚀。但是，当用量不足时，铬酸盐可能加剧孔蚀。此外，铬酸盐毒性大，排放受到严格限制，因而又出现了低铬方案、污水除铬技术和非铬方案。

典型低铬方案有铬酸盐-锌、铬酸盐-锌-聚磷酸盐、铬酸盐-锌-磷酸盐、铬酸盐-锌-聚丙烯酸盐等复合配方[114]。在这些配方中，铬酸盐的用量通常为15～20mg/L，甚至可低至2～3mg/L，而缓蚀效率仍然很高。

非铬方案的代表[114]是唑类-锌-聚磷酸盐、唑类-锌-膦酸盐-聚丙烯酸盐、唑类-锌-二膦酸盐、聚磷酸盐-锌-磷酸盐、聚磷酸盐-磷酸盐-聚丙烯酸盐等复合配方。这是一类沉淀膜型缓蚀剂，在配合适当的条件下可以得到较高的缓蚀效率[115]，但不如铬系配方有效和经济。

在通过废水处理不能将铬酸盐浓度降低到排放标准以下或非铬酸盐处理费用高于铬酸盐费用时，可考虑采用软化法、离子交换法、沉淀法或电解法去除或回收铬酸盐方案。软化法是利用冷石灰-苏打软化处理冷却水，使水中大部分磷酸盐、硅酸盐和锌沉淀除去，铬酸盐进入软化水中并返回冷却水系统[116]。离子交换法是利用一种氯型强碱阴离子交换树脂将铬酸盐回收，水则重复使用。沉淀法是利用亚硫酸盐等使六价铬还原为三价铬，然后提高pH值使三价铬成为$Cr(OH)_3$沉淀而去除。电解法是向浸入排污水中的碳钢电极上通以直流电，阳极产生能还原铬酸根的亚铁离子，阴极产生氢气和能使三价铬沉淀去除的氢氧根离子[117]。上述各种方法中以电解法最有发展前景。

为了防止铜及其合金的腐蚀，可向冷却水中加入苯并三唑数mg/L。

亚硝酸盐对碳钢缓蚀效果好，毒性比铬酸盐低，但易被微生物分解，因而不宜在敞开式循环冷却水系统使用。在密闭式循环冷却水系统中，它的有效浓度为100mg/L，硼酸盐有增效作用。当盐类特别是硫酸盐浓度增加时，需要大幅度提高缓蚀剂浓度。

硅酸盐也是金属在冷却水中的缓蚀剂，但由于一旦结垢就难以除去，所以目前使用不多。

4.5. 金属加工[86]

在金属切削过程中用来润滑并冷却刀具和工件的液体称为金属切削液，简称切削液。它的主要作用是，使刀具和工件间形成润滑薄膜以减少刀具磨损和提高工件

质量，移去切削所产生的热量以增强切削速度和延长刀具使用寿命，清除切削所产生的碎屑以利于金工操作，使金属表面生成某种膜以防刀具和工件锈蚀。常用者有水基切削液、油基切削液和乳化切削液3种。为使切削液具备防锈作用，缓蚀剂是必不可少的。

外观透明的水基切削液由水溶性缓蚀剂和水溶性润滑剂制得。例如，由0.5份亚硝酸钠、3.0份油酸、96.5份水配成的切削液可用于钢铁加工。由17.5份三乙醇胺、10份癸二酸、10份聚乙二醇、2份苯并三唑、60.5份水配成的切削液适合于铜及其合金加工用。

对于精密度、光洁度要求严格的加工，可用油溶性缓蚀剂和油类制成油基切削液。为了提高切削性能，常将各种油料硫化，称硫化油。若切削液内加入极压添加剂，则可制成极压切削油。例如，由2～5份石油磺酸钡、98～95份机油组成的切削液就是一种具有防锈能力的车、钻加工用切削液。

乳化切削液由润滑油、缓蚀剂和乳化剂制得。根据需要亦可加入极压添加剂等。产品为透明油状物，使用时以水稀释，即成为不透明的乳状液。由12份石油磺酸钡、2份十二烯基丁二酸、11.5份油酸、0.5份三乙醇胺、68份机油制成的切削液适用于磨、车、钻等加工工艺。

4.6. 石油工业

在石油工业中，缓蚀剂广泛用于石油钻采、贮存、输送、炼制及产品等方面，以控制原油腐蚀、酸化压裂腐蚀、炼制过程腐蚀和成品油腐蚀。

4.6.1. 原油钻采[118～120]

原油、天然气中含有大量H_2S、CO_2和浓盐水，常引起钻采设备的腐蚀，井下高压、高温则使腐蚀加重。定期向油气井投加缓蚀剂，可使腐蚀大大减轻。曾经使用过的缓蚀剂是铬酸盐和砷化物，但铬的氧化物易造成堵塞，砷化物毒性强，并有引起氢脆的危险。目前多采用有机缓蚀剂，主要品种有粗吡啶、吡啶衍生物、咪唑啉，氢化松香胺、十六胺的亚油酸复合物、聚环氧乙烷烷基胺以及氧化石油产物等。

4.6.2. 油井酸化

酸化是提高油气井产量的一项有效措施。它的工艺可分为酸洗、基质酸化及压裂酸化3类。酸洗是一种清除井筒中的酸溶性结垢或疏通射孔孔眼的工艺。将少量酸定点注入预定井段，在无外力搅拌的情况下使酸与垢或地层作用。也可通过正反循环使酸不断沿孔眼或地层壁面流动，以加速溶解过程。基质酸化是在低于岩石破裂压力下将酸注入地层孔隙，通过扩大孔隙空间，消除井筒附近地层渗透率降低的不良影响而获得增产效果。它一般是最有效的增产措施。压裂酸化是在足以压裂地层的压力下对地层挤酸，若处理后高导流的通道仍旧张开，则可达增产目的[121]。

一般用盐酸处理碳酸盐岩油气层，用土酸处理砂岩油、气层。盐酸浓度通常为15%，最高可达28%。土酸是盐酸和氢氟酸的混合物，通常是12%盐酸和3%氢氟酸而不用盐酸和氟化钠[122]。酸中必须加入在高温下对井筒管材有优良缓蚀效果的缓蚀剂。有时还需加入表面活性剂、互溶剂、减磨剂、降滤剂、暂堵剂、螯合剂、助排剂等[123,124]。酸化药剂中最重要的是缓蚀剂。要求加入缓蚀剂后金属表面不发生孔蚀。在实际应用时还应考虑硫化物的影响。

早期使用的缓蚀剂是砷化物。它效果好、费用低，但有硫化氢存在时无效、盐酸浓度超过17%时效果差、有可能毒化炼油催化剂以及本身有毒等。因此，目前使用的缓蚀剂以有机化合物的复杂混合物为主，主要有乌洛托品、含氮杂环化合物、取代硫脲、松香胺衍生物、烷基吡啶、烷基吡啶氯化物、炔醇等[60,125]。为了增加缓蚀效果，有时还加入碘化钾等无机盐。

4.6.3. 石油炼制[118,126]

原油中都含有一定量的硫化物、氧化物、氮化物、氯化物、环烷基酸等，它们常引起石油炼制设备的严重腐蚀。对于减压蒸馏装置，目前最好的防腐方法是“一脱四注”。一脱是指原油脱盐，四注是指注碱、注氨、注水和注缓蚀剂。经过脱盐，原油中盐含量可降至3～5mg/L。进入蒸馏塔后，这些盐类大多水解显酸性，通过注入NH_3、NaOH、Na_2CO_3等碱中和即可防腐。对于硫化物腐蚀，碱中和不能完全防腐，还必须使用胺类缓蚀剂。可用的缓蚀剂有咪唑啉化合物、松香胺衍生物、长链胺和脂肪酸反应产物、酰胺和季铵盐等。

中国的炼油厂采用的缓蚀剂是烷基吡啶氯化物、十八烷胺聚氧乙烯醚、多氧烷基咪唑啉油酸盐、脂肪酰胺化合物等。缓蚀剂从塔顶馏出线注入，它们的用量与缓蚀剂种类和原油类型有关，往往根据试验结果确定。按塔顶总馏出量计算，一般用量为5～20mg/L，用量过低影响缓蚀效果，过高则有可能使油品乳化或产生泡沫。缓蚀剂对常、减压蒸馏装置的塔顶金属的缓蚀率通常达95%以上。

4.6.4. 燃料油[127,128]

燃料油包括汽油、喷气燃料、煤油、轻油和重油等，通常含有微量水分、空气和酸性物质。这些物质可引起燃料贮存、运输和使用系统金属的腐蚀而降低使用寿命。腐蚀产物还可能阻塞燃料滤网、汽化器、喷嘴以及沉积于机件上影响发动机正常运转。因此，燃料油中往往需要加入缓蚀剂。缓蚀剂的极性基吸附于金属表面、非极性基形成疏水性保护膜而达到防止金属腐蚀的目的。常

用的燃料油缓蚀剂是有机磷化合物、胺类、环烷酸酯及石油磺酸盐等。较好的品种是二（十八烷基）磷酸、十二烯基丁二酸，一般用量不大于 28.5mg/L。

为了防止重油燃烧生成的三氧化硫腐蚀，可用甲基环戊二烯三羰基锰。防止钒腐蚀，可用镁和铝的化合物如氢氧化镁和氢氧化铝；用锌化合物也有效。

4.6.5. 润滑油[127,128]

接触水的机械和在潮湿大气中运转的机械如蒸汽透平、造纸机械、纺织机械等，润滑处常易混入水分，因而所用润滑油中需加有缓蚀剂以防止金属腐蚀。常用的缓蚀剂是脂肪酸衍生物、磷酸酯、壬基萘磺酸钡等，添加微量即可。石油磺酸的钠、铵、钙、钡盐溶于润滑油后亦有优良缓蚀效果，但有时能促进乳化。当缓蚀剂与极压添加剂一起使用时，需特别注意有时缓蚀剂对极压剂有显著妨害作用。应视具体情况选择合适的缓蚀剂。

4.6.6. 其 它

为了防止贮油罐的腐蚀，常用亚硝酸盐、硼砂、苯甲酸铵等水溶性缓蚀剂防止罐底积水部分金属的腐蚀，常用戊基肌氨酸及其衍生物等油溶性缓蚀剂防止油相中金属的腐蚀[4]，常用亚硝酸二环已胺等气相缓蚀剂防止气相中金属的腐蚀。

咪唑啉衍生物、磺酸盐、不饱和脂肪酸的混合物等常用来防止油轮金属的腐蚀。若使缓蚀剂和电化学保护联合使用，防腐效果则更好。

4.7. 化学工业

4.7.1. 尿素生产[129]

氨基甲酸铵脱水是现代尿素工业生产工艺的基础。尽管该法早在1870年就已提出，但由于不能妥善解决高温高压下氨基甲酸铵溶液对设备材料的腐蚀问题，而不能实现尿素的大规模工业化生产。1953年，荷兰斯塔米卡邦公司提出了在原料 CO_2 气中加入 O_2 来防腐的专利，使不锈钢在氨基甲酸铵溶液中的腐蚀速度降到较低程度，才基本上解决了尿素生产设备的腐蚀问题，使尿素生产得以工业化。通 O_2 防腐的机理是氨基甲酸铵在水中离解出的氨基甲酸根具有强还原性，能破坏钝化型金属表面的氧化膜，使金属活化而发生腐蚀，足量的氧则能使介质呈氧化性，从而使金属维持钝化状态而大大减小腐蚀速度。材料不同，发生钝化所要求的介质最低氧含量也不同：00Cr17Ni14Mo2 要求 10mg/kg 以上；00Cr25Ni22Mo2N要求 10mg/kg 以下；钛为 3mg/kg；0Cr17Mn13Mo2N 为 2mg/kg。在正常加氧生产条件下，溶液全循环流程合成塔液相中的氧含量约 100～200mg/kg，二氧化碳汽提流程合成塔液相中的氧含量约 80mg/kg，均超过常用不锈钢和钛所要求的临界氧含量，可以稳定钝化。

4.7.2. 液 氨[130]

液氨对普通碳素钢或低合金钢的腐蚀性很弱，但当含水量低于 0.05%（重量）时，易使钢制设备发生应力腐蚀破裂。若向液氨中加入水，保持液氨中含水量超过 0.2%，则可防止腐蚀破裂发生。加水的作用主要是使碳钢表面钝化，因为钝化膜的生成需要一定量的水分。此外也可以加入 0.01%冷冻机油作缓蚀剂。

4.7.3. 脱碳系统

炼油厂及合成氨厂常用热的碳酸钾溶液脱除合成气中的 CO_2，工业生产上称脱碳系统。碳钢在热的 K_2CO_3/$KHCO_3$ 溶液中会发生严重腐蚀，甚至应力腐蚀破裂。为了防止系统中碳钢的腐蚀，需要加入缓蚀剂。已成功使用的缓蚀剂是偏钒酸钾或五氧化二钒。首先，用含 1%五价钒的碳酸钾溶液在系统中运行约一星期，直至钢表面生成一层均匀的保护膜。此过程称为予膜。然后，保持溶液中五价钒含量在 0.6%左右，最少不能低于 0.3%。偏钒酸盐是碳钢的阳极性缓蚀剂，其作用是使碳钢的电位变正，进入钝化电位区，钢表面上生成的钝化膜使其腐蚀速度大大减小并抑制了应力腐蚀破裂。

4.7.4. 烧碱生产[131]

在烧碱生产中，常用铸铁锅把烧碱溶液熬制成固碱。烧碱溶液对铸铁有强烈腐蚀作用，若向烧碱溶液中加入 0.03%左右的硝酸钠作为缓蚀剂，即可显著降低铸铁的腐蚀速度和减少碱脆的发生。

参考文献

[1] ASTM G15-76,1976.

[2] 藤井晴一，金属表面技术，35,222(1984).

[3] Brasher,D. ,*Brit. Corr. J.*,3,120(1968).

[4] Vernon,W. H. J. ,*Corrosion*,4,411(1948).

[5] 魏刚，化工腐蚀与防护，(4),4(1985)。

[6] NACE TM-01-69,1969.

[7] ASTM G31-72,1979.

[8] ASTM G1-81,1981.

[9] 刘永辉编著，《电化学测试技术》，361 页，北京航空学院出版社，北京，1987 年。

[10] 同[9]，423 页。

[11] Stern,M. et al. ,*J. Electrochem. Soc.*,104,56(1957).

[12] Mansfeld, F. , in Fontana, M. G. , Staehle, R. W. (eds), "Advances in Corrosion Science and Technolegy". vol. 6, pp. 163～262,Plenum Press,New York,1976.

[13] ASTM D2776-72,1977.

[14] Marsh,G. A. ,Schaschl,E. ,*Proc. Am. Petrol. Inst.*,Sect. III,

44,166(1964).
[15] Freedman,A. J. et al. ,*Corrosion*,14,175(1958).
[16] 同[9],164页。
[17] Hackerman,N. ,*J. Chem. Phys.* ,22,1800(1954).
[18] Cox,P. F. et al. ,*Corrosion*,20,299(1964).
[19] Hackerman,N. ,*Corrosion*,18,40(1962).
[20] 間宮富士雄,"腐食抑制剤と応用技術",pp. 190～219,槙書店,東京,1977.
[21] Makrides,A. C. ,*Corrosion*,18,338(1962).
[22] 荒牧國次,防食技术,25,693(1976).
[23] Cartledge,G. H. ,Sympson,R. F. ,*J. Phys. Chem.* ,61,973(1957).
[24] Edwards,K. N. ,*Corrosion*,15,275(1959).
[25] Poling,G. W. ,*J. Electrochem. Soc.* ,114,1209(1967).
[26] Cotton,J. B. ,Scholes,L. R. ,*Brit. Corr. J.* ,2,1(1967).
[27] Poling,G. W. ,*Corr. Sci.* ,10,359(1970).
[28] Mansfeld,F. ,*Corrosion*,29,105(1973).
[29] Mann,C. A. ,*Ind. Eng. Chem.* ,39,910(1947).
[30] Hackerman,N. ,*Ind. Eng. Chem.* ,46,523(1954).
[31] Hackerman,N. ,*J. Electrochem. Soc.* ,113,677(1966).
[32] И. Л. 罗申费尔德著,华保定、沈行素译,《中性介质中的缓蚀剂》,47～106页,科学出版社,北京,1957年。
[33] Streatfield,E. L. ,*Corr. Tech.* ,4,241(1957).
[34] Fowlles,C. C. ,*Mat. Perf.* ,13(10),26(1974).
[35] Hurst,E. H. ,*Proc. Ann. Water Conf. Engrs. Soc. West. Pa*, 10, 17(1958).
[36] Van Wazer,J. R. ,Holst,K. A. ,*J. Am. Chem. Soc.* , 72, 639 (1950).
[37] Murray,W. B. ,*J. Am. Water Works Assoc.* ,62,659(1970).
[38] Trillat, J. J. , Saison, J. , *Mem. Sci. Rev. Met.* , 58, 496 (1961).
[39] Uhlig,H. ,*J. Electrochem. Soc.* ,102,59(1955).
[40] Cartledge,G. K. ,*J. Am. Chem. Soc.* ,77,2658(1955).
[41] Williams,E. ,*Mater. Prot.* ,7(7),21(1968).
[42] Беренцева,Р. В. ,Защ. Мем. 7,126(1971).
[43] Ganer,A. ,Corrosion,35,55(1979).
[44] Аллаберенов,К. Д. ,Защ. И. ,15,472(1979).
[45] Foster,G. L. ,*Ind. Eng. Chem.* ,51,829(1959).
[46] Cook,D. ,*J. Chem.* ,34,957(1957).
[47] 小林賢三,防食技术,35,327(1986).
[48] Розенорелод,И. Л. Защ. Мем. 17,699(1981).
[49] Berret,H. H. ,*Corrosion*,11,62(1955).
[50] 小林秀生,防食技術,6,35(1957).
[51] 张九渊,化工腐蚀与防护,(2),21(1986)。
[52] 阎盛奇,中国腐蚀与防护学报,6,283(1986)。
[53] 高桥教司,防锈管理,20(8),15(1976).
[54] 高清华,化学世界,13(5),219(1958)。
[55] Talati,J. D. ,*Corrosion Science*,16,603(1976).
[56] 曾兆民,防腐包装,(3),45(1984)。
[57] Кирилюк,С. С. Защ. Мем. ,16,180(1980).
[58] 李範性,防食技術,24,587(1975).
[59] Иванов,Е. С. ,Защ. Мем. ,16,80(1980).
[60] 孙克忠,陕西化工,(1),1(1981)。
[61] 华中工学院,材料保护,(6),9(1976)。
[62] 周友勤,腐蚀与防护,(6),23(1983)。
[63] Валошин,В. Ф. ,Защ. Мем. ,22,472(1986).
[64] Mattson,E. ,*Mater. Perfor.* ,26(4),9(1987).
[65] Минкин,В. В. ,Защ. Мем. ,15,100(1979).
[66] Fox,P. G. ,*Corr. Sci.* ,19,457(1979).
[67] Eldakar,N. ,*Corrosion*,32,238(1976).
[68] Алиев,Д. Р. ,Защ. Мем. ,24,154(1988).
[69] 伊藤雅彦,防食技術,36,142(1987).
[70] Notoya,T. ,*Corrosion*,35,193(1979).
[71] 陈家坚,腐蚀与防护,(1),29(1985)。
[72] Gawish,S. M. ,*Corr. Sic.* ,19,983(1979).
[73] Cochte,H. L. ,*Ind. Eng. Chem.* ,44,2597(1952).
[74] 杨家留等,石油炼制,(9),31(1985)。
[75] 潘兆河等,石油炼制,(11),73(1983)。
[76] 藤井晴一,防锈管理,23(7),40(1979).
[77] 张伟明,材料保护,(1),32(1982)。
[78] Wormwell,F. ,*J. Appl. Chem.* ,1,2(1958).
[79] Кузнецов,Ю. И. ,Защ. Мем. ,19,92(1983).
[80] 龚长山,石油学报,5(4),107(1984)。
[81] Roebuck,A. K. ,*Corrosion*,13,733t(1957).
[82] 崔敬传,石油炼制,(7),32(1981)。
[83] 杨承志,精细石油化工,(1),6(1984)。
[84] Baker,H. R. ,*Ind. Eng. Chem.* ,46,1035(1954).
[85] 禹茂章等,《世界精细化工手册(续篇)》,336页,化工部科技情报研究所,北京,1986年。
[86] 周静妤编著,《防锈技术》,91～154页,化学工业出版社,北京,1988年。
[87] Pryor,M. J. ,*J. Electrochem. Soc.* ,101,141(1954).
[88] Mayne,J. E. O. et al. ,*J. Appl. Chem.* ,4,384(1954).
[89] 同[88],10,419(1960).
[90] Sherman,L. R. ,*Official Digest*,28,645(1956).
[91] Mayne,J. E. O. et al. ,*Brit. Corr. J.* ,13,45(1978).
[92] Савинская. Н. И. , Лакокрасочные Материалы и их применение,(1),1(1971).
[93] Lapasin,R. ,*Brit. Corr. J.* ,12,92(1977).
[94] 魏刚,化工腐蚀与防护,16(1),38(1988)。
[95] Repert of NACE Technical Committee T-8,*Mater. Prot.* ,1, 107(1962).
[96] 中山晴雄,防锈管理,9(3),1(1965).
[97] 吉野努,防食技術,15,2(1966).
[98] Riggs,O. L. J. ,*Mater. Prot.* ,5(11),27(1966).
[99] 魏刚,化工腐蚀与防护,13(3),12(1985)。
[100] Engle,J. P. ,*Corrosion*,34,301(1978).
[101] Poff,G. ,*Mater. Perform.* ,17,3(1978).
[102] Dearman,L. ,大氮肥,增刊,(1),57(1983)。
[103] 潘小洁,中国化工防腐信息,65(12),2(1991)。

[104] Snavely, E. S. J., *J. Petrol. Technol.*, **23**, 443(1971).
[105] U. R. 艾万思著,华保定译,《金属的腐蚀与氧化》,371页,机械工业出版社,北京,1976年。
[106] Gaunt, H. et al., *J. Appl. Chem.*, **16**, 171(1966).
[107] Mann, G. M. W., *Combustion*, **50**(2), 31(1978).
[108] Klein, H. A., *Combustion*, **33**(4), 45(1962).
[109] Berk, A. A., *Tr. ASME*, **73**, 859(1951).
[110] Pandya, V. H., *Chem. Age India*, **30**, 589(1979).
[111] 魏刚,锅炉水处理简讯,(6),1(1989)。
[112] 正村光身,松岛厳,防食技術,**28**,348(1979)。
[113] 鈴木隆,表面,**11**(2),85(1973).
[114] Varsanik, R. G., *Mater. Perform.*, **14**(12), 16(1975).
[115] 山本大輔,防食技術,**26**,199(1977).
[116] Foulkes, C. C., *Mater. Perform.*, **13**(10), 26(1974).
[117] Haggenmacker, J. H., Gale, S. B., *Proc. Int. Water Conf., Eng. Soc. of W. Pa*, **38**, 195(1977).
[118] Bregman, J. I., "Proc. 3th Eur. Symp. Corr. Inhib. Ann. Univ. Ferrara", pp. 339～382, 1973.
[119] 于万祥,化工进展,(1),5(1988)。
[120] Розенфельд, И. Л. и Др., Защ. Мет., **17**, 43(1981).
[121] McGuire, W. J., Sikora, V. J., *Trans. AIME*, **219**, 401 (1960).
[122] Smith, C. F., Hendrickson, A. R., *J. Pet. Tech.*, 215(Feb. 1965).
[123] Grubb, W. E., Martin, F. G., *Pet. Eng.*, 82(July 1963).
[124] Tannich, J. D., *J. Pet. Tech.*, 1390(Nov. 1975).
[125] 杨文治,陕西化工,(1),1(1982)。
[126] Claude, C. et al., *Mater. Perform.*, **18**(11), 51(1979).
[127] 井上清,油化学,**28**,8(1977).
[128] Broun, C. et al., *Turb. Eng.*, **37**(3), 138(1981).
[129] Jonge, R. D. et al., *Chem. Age India*, **26**(4), 249(1975).
[130] Deegan, D. C., *Corrosion*, **32**, 139(1976).
[131] 兰州化学工业公司化工机械研究所组织编写,《电化学保护及缓蚀剂》,2～84页,燃料化学工业出版社,北京,1973年。

huanxiao feiliao
缓效肥料 Controlled Release Fertilizers; Slow Release Fertilizers
见肥料。

huanre qi
换热器 Heat Exchanger 见热交换技术。

huangma
黄 麻 Jute 见麻。

huangnaisuan
黄萘酸 Flavianic Acid 见萘衍生物。

huangtong
黄 铜 Brass 见铜合金。

huangyuanjiao
黄原胶 Xanthan Gum 见树胶;微生物多糖。

huangyuansuanyan

黄原酸盐　Xanthates

林兆安　山西省化工研究所
石憔婕　山西省化工研究所

1.　概述……637
2.　命名……637
3.　性质……637
3.1.　物理性质……637
3.2.　化学反应和主要衍生物……639
3.2.1.　分解和水解……639
3.2.2.　*S*-酯的生成及其反应……639
3.2.3.　与光气的反应……639
3.2.4.　氧化反应……639
3.2.5.　与酰氯的反应……640
3.2.6.　其它反应……640
4.　制备和生产方法……640
4.1.　一般制备方法……640
4.2.　黄原酸碱金属盐的生产……640
5.　规格和分析方法……641
6.　毒性、安全和环保……641
7.　应用……642
7.1.　作为矿石浮选的收集剂……642
7.2.　作为橡胶硫化促进剂……642
7.3.　其它方面的应用……642
7.3.1.　作为分子量调节剂……642
7.3.2.　作为润滑油添加剂……642
参考文献……643

1.　概　述

在碱的存在下，二硫化碳和醇反应所生成的有机盐，总称为黄原酸盐。W. C. Zeise 于 1822 年首先用氢氧化钾、二硫化碳和乙醇制得了乙基黄原酸钾 $C_2H_5OCS_2K$。因它与硫酸铜作用生成黄色沉淀物，故引用希腊文 xanthos "黄色的" 而定名。

大多数醇类，色括纤维素，都可以通过上述反应制得黄原酸盐。但是酚类一般没有此反应特性。直到 1960 年才有人在二甲基甲酰胺溶液中，由酚钾和二硫化碳制得了苯基黄原酸钾。

最有实用价值的黄原酸盐当推纤维素黄原酸钠，由它的粘稠溶液纺成的丝叫做粘胶丝，发明于 1892 年。粘胶丝是人造丝（rayon，有译成 "螺萦"）的一种，至今仍广泛用作纺织原料。

本条目不讨论纤维素黄原酸盐，而只涉及较简单的醇类所衍生的黄原酸盐，即二硫代碳酸 $HOCS_2H$ 的 *O*-酯和 *O*,*S*-二酯的盐类。与纤维素黄原酸盐比较，这些黄原酸盐的工业重要性小得多。在 19 世纪末、20 世纪初，发现橡胶的硫化反应时，一些黄原酸盐被发现具有硫化促进作用，因此成为硫化促进剂的一员，但如今已极少使用。1925 年发现黄原酸盐是重金属硫化物矿的优良浮选剂，这是目前非纤维素黄原酸盐的主要用途。

2.　命　名

黄原酸盐及其相关化合物的命名是比较混乱的。由于乙基黄原酸化合物出现最早，所以分别代表乙基黄原酸（C_2H_5OCSSH）及其基（$C_2H_5OCSS—$）的 "xanthogenic acid" 和 "xanthogen" 仍被用于代替黄原酸（xanthic acid）及其基（HOCSS—）。相应地，"xanthogenate" 也常被用于代替 "xanthate"。不过，各种化合物的通用名因系约定俗成，一直被普遍采用。表 1 列出若干典型化合物的命名，其中 CAS 和 IUPAC 命名只作参照，没有译成中文。

3.　性　质

3.1.　物理性质

游离的黄原酸是不稳定的无色或黄色油状物，可剧

表1 若干黄原酸及其相关化合物的命名

分子式	CAS登录号	CAS和IUPAC命名	通用名
CH_3OCSH	[2042-42-4]	*O*-methyl carbonodithioic acid	甲基黄原酸 methyl xanthic acid
C_2H_5OCSNa	[140-90-9]	sodium *O*-ethyl carbonodithioate, sodium *O*-ethyl dithiocarbonate	乙基黄原酸钠 sodium ethyl xanthate
$C_2H_5OCSCH_3$	[623-54-1]	*O*-ethyl *S*-methyl carbonodithioate	乙基黄原酸甲酯 methyl ethyl xanthate
$(C_2H_5OC)_2S$	[2905-52-4]	diethyl thiodicarbonate	双(乙基黄原酸酯)一硫化物 diethyl xanthogen monosulfide
$(C_2H_5OC)_2S_2$	[502-55-6]	diethyl thioperoxydicarbonate	双(乙基黄原酸酯)二硫化物 diethyl dixanthogen

烈地分解。它们溶于普通的有机溶剂而微溶于水，其水中溶解度随有机基团的增大而减小：在0℃水中的溶解度（mol/L），甲基黄原酸0.05，乙基黄原酸0.02，正丁基黄原酸0.0008。乙基黄原酸的离解常数为$(2.0\sim3.0)\times10^{-2}$[1]。黄原酸的酸性随烷基的增大而减弱。

黄原酸碱金属盐是比较稳定的固体，纯品为浅黄色，气味难闻。几种黄原酸钾盐的熔点和差热分析所测得的分解温度列于表2[2,3]。伯烷基和仲烷基黄原酸钾盐的分解产物是碳酰硫、二硫化碳、硫醇、醇、硫化物、二硫化物和某些醛类。而从叔醇衍生的黄原酸钾热分解时生成烯烃。

表2 某些黄原酸钾的热分解温度和熔点

化合物	差热分析法测定的热分解温度 T_{dn}，℃	熔点 ℃
甲基黄原酸钾	165～185	182～186
乙基黄原酸钾	210～225	225～226
正丙基黄原酸钾	220～240	233～239
异丙基黄原酸钾	230～275	278～282
正丁基黄原酸钾	235～255	255～256
异丁基黄原酸钾	250～265	260～270
仲丁基黄原酸钾	220～260	

黄原酸钠在空气中易吸潮形成二水合物。碱金属黄原酸盐溶于水、醇、低碳酮、吡啶和乙腈。它们不溶于非极性溶剂。一些碱金属盐的溶解度列于表3[4]。

表3 某些黄原酸碱金属盐的溶解度

化合物	溶剂	溶解度，g/100g溶剂	
		0℃	35℃
正丙基黄原酸钾	水	43.0	58.0
	正丙醇	1.9	8.9
正丙基黄原酸钠	水	17.6	43.3
	正丙醇	10.2	22.5
异丙基黄原酸钾	水	16.6	37.2
	异丙醇		2.0
异丙基黄原酸钠	水	12.1	37.9
	异丙醇		19.0
正丁基黄原酸钾	水	32.4	47.9
	正丁醇		36.5
正丁基黄原酸钠	水	20.0	76.2
	正丁醇		39.2
异丁基黄原酸钾	水	10.7	47.7
	异丁醇	1.6	6.2
异丁基黄原酸钠	水	11.2	33.4
	异丁醇	1.2	20.5
异戊基黄原酸钾	水	28.4	53.3
	异戊醇	2.0	6.5
异戊基黄原酸钠	水	24.7	43.5
	异戊醇	10.9	15.5

与碱金属黄原酸盐不同，重金属黄原酸盐的熔点较低，在某些有机溶剂（二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃等）中的溶解度较大，而微溶于水、醇、脂肪烃和乙醚。根据文献[5, 6]，重金属黄原酸盐在水中的溶解度按增大的顺序分别排列为：Hg^{2+}，Ag^{+}，Cu^{+}，Co^{3+}，As^{3+}，Pb^{2+}，Tl^{2+}，Cd^{2+}，Ni^{2+}，Zn^{2+}和Hg^{2+}，Hg^{+}，Au^{3+}，Bi^{3+}，Pb^{2+}，Cd^{2+}；Ni^{2+}，Fe^{2+}，Zn^{2+}。

酸碱介质对黄原酸盐稳定性的影响是很复杂的。一般而言，碱可以稳定黄原酸盐水溶液，而酸性介质则令其迅速分解。有研究报道[7]，在pH值高于10或低于9时，分解加速，而在pH值为9和10之间，24h内没有明显的分解发生，这个结果与其它一些研究相吻合。图1给出时间、温度和浓度对异丙基黄原酸钠水溶液的稳定性的影响[8]。

烷基的结构对黄原酸盐的稳定性有所影响。支化的烷基和较大的烷基可提高稳定性，例如仲醇所衍生的黄原酸盐比伯醇所衍生者稳定。苄基黄原酸盐之类的芳烷

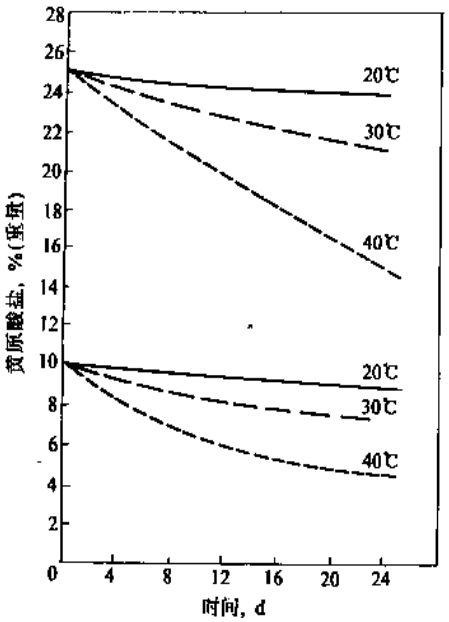


图1　工业异丙基黄原酸钠溶液的分解

基黄原酸盐无论是固态或是溶液均是较不稳定的。

3.2.　化学反应和主要衍生物

黄原酸盐化学的特征反映了二硫代酸的本质。

3.2.1.　分解和水解

黄原酸在室温下的酸性分解生成二硫化碳和相应的醇，而生成的醇自动催化这一分解反应：

$$ROCSS^- + H^+ \rightleftharpoons ROCSH \longrightarrow ROH + CS_2$$

以乙基黄原酸钾为例，黄原酸盐在室温下的水解反应可表达为：

$$6C_2H_5OCSK + 3H_2O \longrightarrow 6C_2H_5OH + 2KSCSK + K_2CO_3 + 3CS_2$$

3.2.2.　*S*-酯的生成及其反应

黄原酸碱金属盐很容易与各种烷基化剂反应，生成*S*-酯。例如：

与卤代烷的反应

$$C_2H_5OCSNa + CH_3I \xrightarrow{醇} C_2H_5OCSCH_3 + NaI$$

与卤代羧酸盐的反应

$$C_2H_5OCSNa + ClCH_2CONa \xrightarrow{水} C_2H_5OCSCH_2CONa + NaCl$$

上述反应都是放热反应，必须冷却。

反应所生成的*O*,*S*-二烷基酯很容易与氨或烷基胺作用，生成相应的硫代氨基甲酸酯和硫醇。例如：

$$C_2H_5OCSCH_2CONa + C_2H_5NH_2 \longrightarrow C_2H_5OCNHC_2H_5 + HSCH_2CONa$$

黄原酸*O*,*S*-二酯热分解（丘加耶夫反应）生成烯烃而不发生重排。例如：

$$CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2OCSCH_3 \longrightarrow CH_3CH(CH_3)CH{=}CH_2 + COS + CH_3SH$$

3.2.3.　与光气的反应

黄原酸水溶液与光气在室温下反应得到高收率的双黄原酸酯一硫化物：

$$2ROCSNa + COCl_2 \longrightarrow (ROC)_2S + COS + 2NaCl$$

双黄原酸酯一硫化物与芳胺的醇溶液反应生成芳基异硫氰酸酯：

$$(C_2H_5OC)_2S + C_6H_5NH_2 \longrightarrow C_2H_5OCNHC_6H_5 + C_2H_5OH + CS_2$$

3.2.4.　氧化反应

许多氧化剂可将黄原酸碱金属盐转化为相应的双黄原酸酯二硫化物：

$$2ROCSK + K_2S_2O_8 \longrightarrow (ROC)_2S_2 + 2K_2SO_4$$

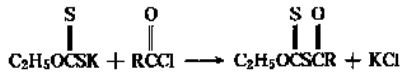
反应通常在水中进行，所生成的双黄原酸酯二硫化物是固体或油状物，很容易被分离出。

在黄原酸碱金属盐中常含有少量的黄原酸酯二硫化物，也归因于下列的氧化反应：

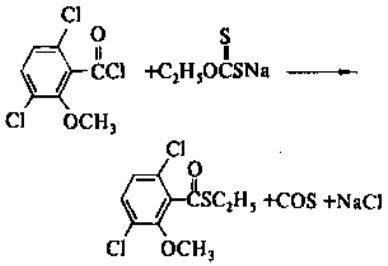
$$2C_2H_5OCSK + \frac{1}{2}O_2 + CO_2 \longrightarrow (C_2H_5OC)_2S_2 + K_2CO_3$$

3.2.5. 与酰氯的反应

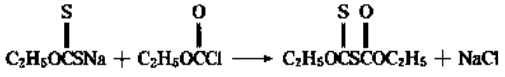
黄原酸盐的丙酮溶液与酰氯的丙酮溶液在－35℃下反应，迅速生成一种不稳定的酰基硫化物：



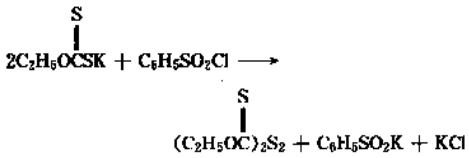
芳酰氯与碱性黄原酸盐反应得到高收率的硫醇酯：



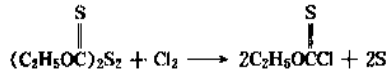
氯代甲酸烷基酯（也是一种酰氯）与黄原酸盐反应生成比较稳定的黄原酸基甲酸酯：



磺酰氯与黄原酸盐的反应导致双(黄原酸酯)二硫化物的生成：

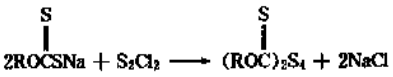


在这里附带说明一下，黄原酸酰氯可通过氯与双(黄原酸酯）二硫化物的反应制备：

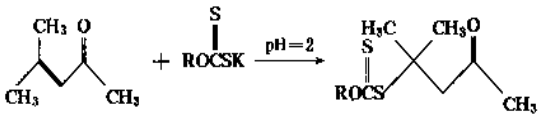


3.2.6. 其它反应

黄原酸盐的化学性质比较活泼。除上述较重要者外，还应提到它与一氯化硫生成多硫化物：



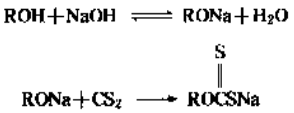
以及与活性双键的加成反应：



4. 制备和生产方法

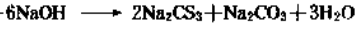
4.1. 一般制备方法

碱金属黄原酸盐一般通过氢氧化钾或氢氧化钠与醇和二硫化碳的反应制备。最初的反应是生成醇钠（或钾），后者与二硫化碳反应生成黄原酸盐：

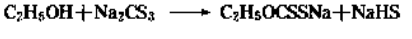


反应是放热的，对异丙基黄原酸钾而言，总反应热是 48.5kJ/mol（11.6kcal/mol）。

水的存在有利于下列主要副反应：



但醇可以与二硫代碳酸盐缓慢地反应，生成黄原酸盐：

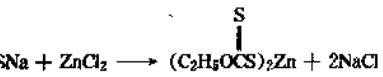


工业黄原酸盐中无机杂质的存在与它们在空气中的曝露程度有关，在空气中放置较久的产品中可能存在有 Na_2S、Na_2SO_4 和 $Na_2S_2O_3$。

当醇是叔醇或其它较复杂的醇时，用碱金属氢氧化物制备黄原酸盐是不可能的。这时必须采用氢化钠(NaH)、酰胺钠（）或碱金属所制备的醇钾(或钠)。也可以将粉状 KOH 溶于二甲基甲酰胺(DMF)或二甲基亚砜（DMSO）用于制备这类黄原酸盐。

关于反应条件对异丙基黄原酸盐合成的影响，文献[9]报道在30～40℃范围内温度的提高导致黄原酸盐收率的降低和副产物的增加。同时，醇中含水量的降低有利于黄原酸盐收率的提高。

多数重金属黄原酸盐系通过碱金属黄原酸盐水溶液和水溶性重金属盐的复分解制备的。例如：



4.2. 黄原酸碱金属盐的生产

工业黄原酸碱金属盐是由各种伯醇或仲醇制备的。醇的碳数一般为2～5，而碱金属不是钠便是钾。本节以示例方式简述黄原酸碱金属盐的生产原理。

如前所述，为保证高的收率和产品的纯度，反应温度必须维持在40℃以下。为此，实际生产中采用了低沸点的惰性介质，如石油醚或单一的烷烃[10~14]，以保持这一条件。德国的一家工厂采用此种工艺生产戊基和己基

黄原酸钠。首先以等摩尔比的氢氧化钠和醇与石油醚制成浆料，然后加入二硫化碳，并维持反应温度35～40℃。反应3h后，将产物过滤出，再以石油醚洗涤，最后干燥之。早已停产的道化学公司的黄原酸盐工厂也使用类似的方法，但以戊烷（沸点36℃）代替石油醚，反应在戊烷的回流下进行，因而避免了反应物的过热。反应物和戊烷通过四台串联的反应器，每台反应器均装备了搅拌器和冷凝器。反应物从最后的反应器进入喷雾干燥器，然后送去造粒。喷雾干燥器可将干燥阶段的产品的热分解减小到最低程度。该座工厂的生产能力曾为13.6kt/a。

文献[15]报道，用400%（摩尔）过量的醇和50%（摩尔）以上的氢氧化钾水溶液作为反应物，40℃下反应30min即送去真空转鼓干燥，收率几乎是定量的，产品纯度达95%以上。

过量C_6～C_8羰基合成醇于25℃在强烈搅拌下亦可顺利制得黄原酸盐。水和未反应的醇于40～50℃真空下从产物中移出，得到收率为77%，纯度为80%的易粉碎固体产物[16]。

也有采用过量50～150%的二硫化碳和略微过量的粉状碱金属氢氧化物与低级烷醇反应制备黄原酸盐的[17]。反应毕，用真空将过量的二硫化碳和所生成的水抽出反应器。国内也采用此法生产异丙基黄原酸钠和异丙基黄原酸锌[18]。其工艺流程示意见图2。

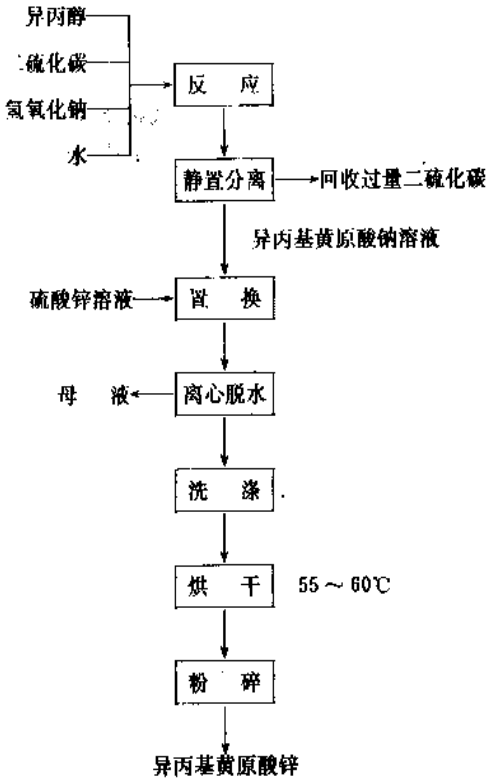


图2　异丙基黄原酸钠/锌的一种生产工艺示意图

黄原酸盐生产设备一般为钢质，并无特殊要求。

据报道[19]，除前苏联、中国和东欧国家外，1974年的世界黄原酸盐消费量为41730t，1980年为47180t。其中美国分别为4900t和5900t。在美国，80%左右的黄原酸盐消费于铜的采选。

在美国，除一些矿山自己生产黄原酸盐溶液外，美国氰胺公司和道化学公司曾是最大的黄原酸盐生产者，但它们均于70年代停止生产。美国氰胺公司将生产转移到了加拿大。近年加拿大还有增产黄原酸盐的计划。Charles Tennant公司计划在蒙特利尔建设12～14kt/a规模的黄原酸盐装置，预期在1994年二季度投产[20]。产品包括异丙基黄原酸钠、戊基黄原酸钾和异丁基黄原酸钠，主要用于出口。

中国生产黄原酸盐的厂家有沈阳选矿药剂厂等。

5. 规格和分析方法

黄原酸盐没有广泛采用的统一规格，每个生产厂都有自己的标准。工业产品通常为色泽深浅不一的黄色、有不愉快气味的粉末或颗粒。也有以溶液形式应市的产品。固体产品的纯度通常为90～95%，但钠盐因倾向于生成水合物，很难干燥，因此含量较低。以沈阳选矿药剂厂的异丙基黄原酸钠为例，其企业标准为：纯度≥83%，游离碱（以NaOH计）≤0.5%。

黄原酸盐的分析方法虽然很多，但多数操作冗长且不准确。道化学公司开发的一种方法比较令人满意。该法系将试样溶于丙酮，过滤除去无机固体物，用过量的标准酸溶液分解黄原酸盐，然后用标准碱溶液反滴定。

水含量的分析可采用卡尔-费休法。

多种仪器分析方法也被采用。例如用紫外光谱法测定样品乙醚抽提物中的非黄原酸盐有机物[21,22]；在氢氧化铵存在下用Ag^+电位滴定法测定溶液中黄原酸盐的含量[23]；用薄层色谱法鉴定黄原酸盐中的烷基成分等[24]。

6. 毒性、安全和环保

黄原酸盐急性毒性比较低，如表4所示。在一项关于戊基黄原酸钾的慢性毒性试验中，以浓度为23mg/m³的水基气雾的形式给药，兔、家鼠和小白鼠均未显示有害反应，但狗显示肝脏损害。该品在空气中的工业卫生标准，在美国定为1mg/m³[25]。

从毒性角度讲，处置碱金属黄原酸盐是比较安全的。使用橡皮手套、防尘口罩和护目镜对操作者的个人防护是足够的。

在黄原酸盐生产和处置过程中，二硫化碳的危险性随时存在，因为它的闪点和着火点低，有毒。Kennecott Nevada Mines Division在一份关于乙基黄原酸钠的生产报告[31]中详尽地讨论了各种安全问题，同时介绍了工厂的设计。因可能产生二硫化碳，所以在处理黄原酸盐粉尘、烟雾，乃至溶液时，都必须十分小心地防止着火和

表4 黄原酸盐的经口毒性

黄原酸盐	动物种类	LD_0 mg/kg	LD_{50}, mg/kg	文献
乙基黄原酸钠	家鼠	500		[26]
乙基黄原酸钾	家鼠	500	1700	[26~27]
	小白鼠		583	[27]
异丙基黄原酸钠	家鼠	250		[26]
异丙基黄原酸钾	家鼠		1700	[27]
	小白鼠		583	[27]
正丁基黄原酸钾	小白鼠		411,465	[28~29]
异丁基黄原酸钠	家鼠	500		[26]
异丁基黄原酸钾	家鼠		1290	[27]
	小白鼠		480	[27]
仲丁基黄原酸钠	家鼠		>2000	[26]
混合戊基黄原酸钾	家鼠	1000	1000~2000	[25,26]
异戊基黄原酸钾	家鼠		765	[27]
	小白鼠		470	[27]
C_5~C_6 黄原酸盐混合物	家鼠		1500	[30]

爆炸。黄原酸盐需用铁桶包装，并尽可能贮放于干燥和阴凉处，尤其要注意防潮。曾报道说[8]，在潮气和热的天气共同影响下，乙基黄原酸钠会自动着火。

生物降解法是处理黄原酸盐废液的最有效方法，浓度小于 20~25mg/L，黄原酸盐是生物可降解的。

7. 应 用

7.1. 作为矿石浮选的收集剂

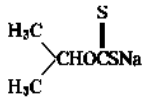
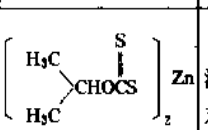
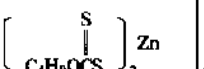
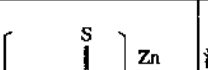
碱金属黄原酸盐是金属硫化物矿石浮选的重要收集剂。金属硫化物矿主要有铜、铅-锌和钴矿等，碱金属黄原酸盐在这些矿物浮选中的应用涉及的问题很复杂，难以简单概括，请参见文献 [32]。

7.2. 作为橡胶硫化促进剂[18,33]

黄原酸盐是一种酸性的超速硫化促进剂，其促进作用比二硫代氨基甲酸的铵盐还要强烈，但硫化平坦性差，且本身贮存稳定性不佳，现在除了特殊情况外，一般不用于干胶配方，而仅用于天然、丁苯、丁腈、氯丁等胶乳和低温硫化胶浆配方中。在乳胶中应用，其特点是当胶乳含有氨时不发生早期硫化。

黄原酸盐促进剂有特殊的臭味，但对制品无污染性，硫化温度一般为 80~110℃，硫化中需氧化锌作为活性剂。该类促进剂很少单独使用，而常与二硫代氨基甲酸的铵盐或锌盐、秋兰姆类或噻唑类促进剂并用。在黄原酸盐中，钠盐的硫化速度较锌盐快一些，常用的品种有异丙基黄原酸钠、异丙基黄原酸锌和正丁基黄原酸锌，见表 5。

表5 黄原酸盐促进剂的主要品种

化学名称	结构式	外观	功用
异丙基黄原酸钠 (SIP)		白色或淡黄色结晶	天然胶、丁苯胶及胶乳常温硫化用超速促进剂
异丙基黄原酸锌 (ZIP)		乳白或淡黄色粉末	胶乳及胶浆用超速促进剂
正丁基黄原酸锌 (ZBX)		白色粉末	天然胶、合成胶、再生胶及胶乳用超速促进剂
乙基黄原酸锌 (ZEX)		白色或淡黄色粉末	与 ZIP 相似
正丁基黄原酸钾 (KBX)		淡黄色结晶	与 SIP 相似

7.3. 其它方面的应用

7.3.1. 作为分子量调节剂

黄原酸盐的重要衍生物双（异丙基黄原酸酯）二硫化物，又称“调节剂丁”，是合成橡胶聚合时常用的一种分子量调节剂，广泛用于丁苯、氯丁等合成橡胶的生产。

调节剂丁为淡黄色至黄绿色粒状结晶，相对密度 d_4^{20} 1.28，熔点不小于 52℃，不溶于水，溶于乙醇、丙酮、苯、汽油等有机溶剂。本品有毒，可引起皮肤过敏性肿胀。运输贮存时，严禁与过氧化物接触共存，以免产生窒息性气体二硫化碳。

调节剂丁系以异丙基黄原酸钠为原料，与过硫酸钾或过氧化氢反应，经脱水干燥而成。

7.3.2. 作为润滑油添加剂[34,35]

黄原酸酯类作为润滑油添加剂在国际上近年受到重视。它在高温高压的润滑过程中会分解产生少量的硫化氢和其它硫化物。硫化氢与金属反应生成各种类型的金属硫化物，它们在机械摩擦边界上形成薄膜，起着良好的润滑作用，因此，黄原酸酯是一种优良的润滑油极压抗磨剂。

黄原酸酯有单酯、双酯和三酯等类，分别由黄原酸

钾（钠）盐与不同的有机卤化物缩合而成：

$$ROCS_2M+\begin{cases}R'X\longrightarrow ROCS_2R' & \text{单黄原酸酯}\\ R'X_2\longrightarrow (ROCS_2)_2R' & \text{双黄原酸酯}\\ R'X_3\longrightarrow (ROCS_2)_3R' & \text{三黄原酸酯}\end{cases}$$

例如，等摩尔的异丙基（或正丁基）黄原酸钾（或钠）与二氯乙烷在适当的溶剂（水、醇或酮）中搅拌，于70～80℃回流反应7h，蒸馏回收溶剂，洗掉生成的氯化钾（或钠）后脱水得到亚乙基双（异丙基黄原酸酯）（固体）或亚乙基双（正丁基黄原酸酯）（液体）。

参考文献

[1] Iwasaki, I., Cooke, S. R. B., *J. Phys. Chem.*, **63**, 1321 (1959).

[2] Tyden, I., *Talanta*, **13**, 1353(1966).

[3] Shupe, I. S., *J. Assoc. Offic. Agric. Chem.*, **25**, 495(1942).

[4] Keskyula, I. Yu. et al., *Trans. State Inst. Appl. Chem.* (USSR), **30**, 68(1936).

[5] Malatesta, L., *Chim. Ind.* (Milan), **23**, 411, 417(1976).

[6] Pilipenko, A. T., *Zh. Anal. Khim* (USSR), **4**, 227(1949).

[7] Fierens, P. J. C. et al., *Ind. Chim. Belge* Suppl. 1959, **2**, 777 (1959).

[8] "Xanthate Handbook", American Cyanamid Co., Mining Chemicals Dept., 1972.

[9] Savel'yanova, T. T. et al., *J. Appl. Chem.* USSR, **53**, 1855 (1980).

[10] Hensinger, W., "PB 74736", US Dept. of Commerce, 1934～1936.

[11] US 1559504(1925), Crowell, R. B., Breckenridge, G. F. (Western Industries Co.).

[12] US 1934175(1938), Van Peski, A. J. (Western Industries Co.).

[13] DE 1934175(1971), Baessler, K., Folz, G. (Hoechst AG).

[14] SU 727641(1980), Savel'yanova, V. P. et al..

[15] Edwards, W. A. M., Clayton, J. H., "PB 34028", p. 28, 1945.

[16] Yefimova, G. A. et al., *Sov. Chem. Ind.*, **47**, 550(1971).

[17] DE－OS 2149726(1972), Novak, G. J., Robertson, A. J. (American Cyanamid Co.).

[18] 《合成材料助剂手册》，第二版，687～693页，化学工业出版社，北京，1985年。

[19] "Report on Ore Treatment and Extraction Matallurgy", Roger Williams Technical and Economic Services (UK) Inc., London, 1974.

[20] *European Chemical News*, **59**(1571), 25(1993).

[21] Dyer, J., Phifer, L. H., *Macromolecules*, 111(1969).

[22] Joedodibroto, R., Ph. D. thesis, Syracuse University, Syracuse, N. Y., 1963.

[23] Kyriacou, D., "Technical Report", The Dow Chemical Co., 1969.

[24] Messina, A., Corradini, D., *J. Chromatogr.*, **207**, 152(1981).

[25] Fronk, N. G., "Technical Report", The Dow Chemical Co., 1982.

[26] Data from The Dow Chemicals Co., 1964; and from American Cyanamid, 1982.

[27] Trofinovich, E. M. et al., *Gig. Sanit.*, (6), 95(1976).

[28] Babayan, E. A., *Chem. Abstr.*, **64**, 8836c(1966).

[29] Babayan, E. A., *Chem. Abstr.*, **73**, 129111y(1970).

[30] Buzina, A. Z. et al., *Zdravookhr. Kaz.*, 88(1977).

[31] Harrington, J. J., Valenti, P. B., "1976 Fall Meeting, American Institute of Mining Engineers Paper No. 76B358", Engineering Societies Library, New York.

[32] 《选矿手册》，第三卷，第二分册，冶金工业出版社，北京。

[33] 《塑料橡胶加工助剂》，382～383页，化学工业出版社，北京，1983年。

[34] 《黄原酸酯工业生产试验总结》，沈阳维华化工油品有限公司，1991年。

[35] 《黄原酸酯极压抗磨剂合成与应用的研究》，沈阳维华化工油品有限公司通达化工油品研究所、抚顺石油一厂研究所，1991年。

huang'anleiyao

磺胺类药　Sulfonamides

见合成抗菌药物。

huanghua

磺　化　Sulfonation

见磺化与硫酸盐化。

huanghua yu liusuanyanhua

磺化与硫酸盐化　Sulfonation and Sulfation

姚蒙正　大连理工大学化工学院

1. **概述**…… 645
2. **磺化与硫酸盐化试剂**…… 646
2.1. 硫酸与发烟硫酸…… 646
2.2. 三氧化硫…… 646
2.3. 氯磺酸…… 647
2.4. 亚硫酸盐…… 647
2.5. 二氧化硫与氧或氯…… 647
3. **磺化与硫酸盐化的化学**…… 648
3.1. 芳烃的磺化…… 648
3.2. 烯烃及其它不饱和化合物的磺化…… 648
3.2.1. α-烯烃与三氧化硫反应…… 648
3.2.2. 烯烃与亚硫酸盐反应…… 648
3.2.3. 醛、酮和其它不饱和化合物与亚硫酸盐反应…… 649
3.3. 脂肪酸甲酯的磺化…… 649
3.4. 磺氧化与磺氯化…… 650
3.5. 磺胺化…… 650
3.6. 醇类的硫酸盐化…… 651
3.7. 烯烃的硫酸盐化…… 651
4. **重要产品的磺化工艺**…… 652
4.1. 芳香族磺酸衍生物…… 652
4.1.1. 苯系磺酸衍生物…… 652
4.1.2. 萘系与蒽醌系磺酸衍生物…… 652
4.2. 直链烷基苯磺酸钠…… 655
4.3. 脂肪醇硫酸盐…… 656
4.4. 脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐…… 657
4.5. 链烷磺酸盐…… 657
4.6. 烯基磺酸盐…… 658
4.7. 脂肪酸甲酯磺酸盐（MES，α-SFMe）…… 658
4.8. 石油磺酸盐…… 659
4.8.1. 发烟硫酸磺化…… 660
4.8.2. 三氧化硫磺化…… 660
4.8.3. 高碱性石油磺酸碱土盐…… 660
4.9. 磺基琥珀酸酯…… 660
4.10. 木质素磺酸盐…… 661
5. **磺化与硫酸盐化设备**…… 662
5.1. 用液体三氧化硫间歇磺化设备…… 662
5.2. 用气体三氧化硫间歇磺化设备…… 662
5.3. 用气体三氧化硫连续磺化设备…… 662
5.3.1. Allied 双膜磺化器…… 662
5.3.2. Chemithon 双膜磺化器…… 663
5.3.3. T.O. 型双膜磺化器…… 663
5.3.4. Ballestra 多管膜式磺化器…… 664
5.3.5. Mazzoni 多管膜式磺化器…… 665
5.3.6. 其它类型 SO_3 连续磺化器…… 665
5.3.7. 硫黄燃烧-转化 SO_3 发生器…… 666
6. **生产控制与分析鉴定**…… 666
6.1. 生产控制…… 666
6.2. 分析鉴定…… 666
参考文献…… 667

1. 概　述[1~6]

向有机分子中引入 SO_3 基团的反应称为磺化或硫酸盐化反应。磺化是指硫原子与碳原子相连的反应，得到的产物是磺酸化合物（RSO_2OH 或 $ArSO_2OH$）；硫酸盐化是指硫原子与氧原子相连的反应，得到的产物是硫酸烷基酯（$ROSO_2OH$）。

引入 SO_3 基团的方法有以下4种：(1) 有机分子与 SO_3 或含 SO_3 的化合物作用；(2) 有机分子与含 SO_2 的化合物作用；(3) 通过缩合与聚合的方法；(4) 含硫有机化合物的氧化。其中最重要的是第1种方法。

芳烃与硫酸、发烟硫酸、三氧化硫或氯磺酸作用，得到芳香族磺酸化合物；不饱和烃与三氧化硫、发烟硫酸或亚硫酸盐作用，得到脂肪族磺酸化合物；醇类或烯烃

与硫酸、发烟硫酸、三氧化硫或氯磺酸作用，得到硫酸烷基酯。O—S键的稳定性不如C—S键，遇酸易产生水解，因而可以利用这一性质对二者进行鉴别。

向有机分子中引入磺基，可以赋予有机化合物水溶性、酸性、乳化、湿润和发泡等功能，这些特性被广泛用来合成表面活性剂、水溶性染料、食用香料和某些药物。

引入磺基的另一目的是为了将其置换成羟基、氨基或氰基，或是将磺基转化为磺酸衍生物，如磺酰氯、磺酰胺等。此外，也有时是为了满足合成上的需要而暂时引入磺基，在完成特定的反应以后，再将磺基脱去。

1862年人们首先向染料分子中引入磺基，1866年开始木质素的亚硫酸氢化反应研究，而石油与天然油脂用发烟硫酸磺化，则始于1875年。在此以后，许多新的磺化和硫酸盐化工艺相继问世。

迄今为止，以硫酸和发烟硫酸为磺化剂仍占有重要位置，不过改用三氧化硫进行磺化或硫酸盐化的工艺已日益增多，尤其是在阴离子表面活性剂的生产中，国内外均已广泛采用连续法SO_3薄膜磺化工艺。

磺化与硫酸盐化的最大用途是生产表面活性剂。含SO_3基团的表面活性剂属阴离子表面活性剂，它在整个表面活性剂产品中占有极大比重。例如，据80年代初统计，阴离子表面活性剂的产量约占表面活性剂总产量的40%，在欧洲甚至占80%以上。中国于80年代初引进国外先进磺化工艺和设备，迄今已先后引进24套SO_3磺化设备，从而改变了原来多数采用发烟硫酸法生产阴离子表面活性剂的落后工艺。

磺化工艺在染料工业中也有十分广泛的应用，其重要性仅次于表面活性剂工业。近年来磺化反应在萘系中间体的合成中取得许多新进展，如采用三氧化硫和有机溶剂及氯磺酸磺化新工艺，可使工序缩短，能耗降低和三废减少。

2. 磺化与硫酸盐化试剂

2.1. 硫酸与发烟硫酸

在1860年时硫酸是唯一的磺化剂。后来又增加了以发烟硫酸作磺化剂，时至今日，由于它价廉易得，仍是应用面最广的反应剂。工业硫酸通常有两种规格，即浓度为92～93%的绿矾油和98～100%的一水合物。工业发烟硫酸通常也有两种规格，即含游离SO_3 20～25%和含游离SO_3 60～65%的发烟硫酸，理由是制成这两种浓度的酸具有最低凝固点，便于使用和运输。图1是不同浓度发烟硫酸的凝固点曲线。

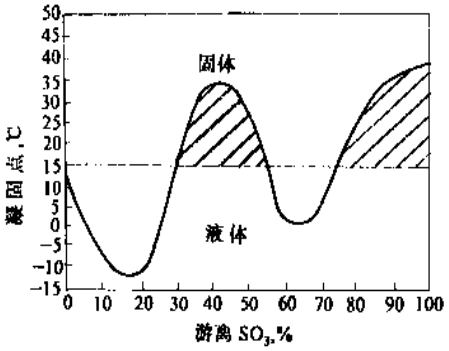


图1 发烟硫酸的凝固点曲线

也有时将发烟硫酸浓度换算成硫酸浓度来表示，以20%发烟硫酸为例，其换算方法如下：

$$C_{H_2SO_4}=100+\frac{18}{80}\times 20=100+0.225\times 20$$
$$=104.5$$

式中的18和80分别是H_2O和SO_3的分子量。

采用硫酸作磺化剂时，1mol磺化产品将同时生成1mol水，要想保持高转化率，往往需要使用3～4mol硫酸。加入过量硫酸还可作为反应介质降低物料的粘度，以及作为载热体。在反应完成后，常常要用碱去中和废酸，使产物中含较多硫酸钠杂质。

2.2. 三氧化硫

三氧化硫的性质十分活泼，在室温即易发生聚合，它存在三种聚合形式，即α型、β型和γ型，其中只有γ型在室温下是液体（见表1[1]）。

只要有少量水分存在，γ型便转化为β型，即由环状聚合体转变为链式聚合体，由液态变成固态，从而给生产造成严重困难。已知向三氧化硫中加入少量（0.1%）B、P或S的化合物（如硼酐、二苯砜、硫酸二甲酯）可增加其稳定性。例如，令气体SO_3先通过一个填充粒状硼酐的固定床装置再冷凝下来，便得到稳定化的液体SO_3。最近几年中国有的工厂提出不加稳定剂，在压力下保存液体SO_3的新方法。

用SO_3进行磺化，要注意防止产生多磺化、氧化和焦化等副反应。由于液体SO_3很活泼，往往需加入惰性溶剂稀释。常用的溶剂有液体二氧化硫、低沸点卤烷和石蜡等。当以气态SO_3作磺化剂时，常常采用干燥空气、氮气或气体二氧化硫作稀释剂。许多磺化及硫酸盐化过程，常常选用浓度为2～8%SO_3与干燥空气的混合物，方法是让液体SO_3连续气化到干燥的空气气流中，以获得所需浓度。如果就近没有SO_3来源，也可以将20～25%发烟硫酸加热到250℃以蒸出所需SO_3，或是燃烧元素硫，令生成的SO_2通过V_2O_5催化剂催化氧化成SO_3。表2是用硫酸和用三氧化硫作磺化剂的比较，发烟硫酸介于二者之间。

表 1　三氧化硫的性质

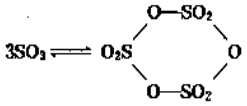
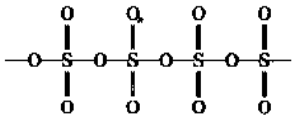
聚合形式	结　构	形　态	熔　点 ℃	蒸气压，kPa			
				−3.9℃	23.9℃	51.7℃	79.4℃
γ型		液态	16.8	28.3	1903	908.0	3280.6
β型		丝状纤维	32.5	24.1	166.2	908.0	3280.6
α型	与β型相似，但包含连接层与层的键	针状纤维	62.3	34	62.0	699.1	3280.6

表 2　硫酸与三氧化硫作为磺化剂的比较

项　目	H_2SO_4	SO_3
沸点，℃	330（分解）	44.8
在有机卤化物中溶解度	很　低	互　溶
反应速度	慢	瞬　间
反应热	放热量较小，需补充热量	强烈放热，需冷却
废　酸	有	无
副反应	微　量	有时较多
设　备	较　大	小
反应物粘度	低	有时高
适用性	普　遍	日益扩大

由表 2 的比较可以看出，使用 SO_3 的特点是反应速度快而完全、设备容积小和不需外加热量，它意味着劳动生产率高、设备费用低、可省去废酸浓缩过程。不足之处是反应热很大、易导致物料分解等各种副反应；反应物料粘度高给传质带来困难。不过以上缺点已通过改进设备设计、优化反应条件和选择适当溶剂等办法得到克服。

也有时使用 SO_3 与有机碱构成的络合物作磺化剂，其活性顺序如下[7]：

SO_3·二噁烷>SO_3·二甲基甲酰胺>SO_3·吡啶>SO_3·三乙胺

2.3.　氯磺酸

氯磺酸也是较常用的试剂，其优点是反应能力强，生成的氯化氢可以排出，有利于反应进行完全；缺点是价格相对较高，反应中产生的氯化氢具有强腐蚀性。工业上除了少数由于定位需要用氯磺酸来引入磺基以外（例如，由 2-萘酚磺化制 2-萘酚-1-磺酸），氯磺酸的主要用途是制取芳磺酰氯、醇的硫酸盐以及进行 *N*-磺化反应（另见氯磺酸）。

2.4.　亚硫酸盐

亚硫酸盐也是较常用的磺化剂，不过其反应机理与上述几种试剂不同，属于亲核取代反应。它的优点是价格低廉，应用面比较广，既可取代已有取代基（—Cl、—NO_2），亦可进行双键加成。

2.5.　二氧化硫与氧或氯

二氧化硫和氧气在紫外光照射下，可将石蜡转化成磺酸衍生物，称作磺氧化反应；二氧化硫与氯气的混合物在催化剂存在下，可向脂肪烃分子中引入磺酰氯基，称作磺氯化反应。磺氧化反应和磺氯化反应都属自由基反应机理，它们被用于合成烷基磺酸盐类型表面活性剂。

经济因素直接关系到对试剂的选择。硫酸与发烟硫酸虽然都比三氧化硫价廉，然而用量大和产生大量废酸，必将使成本升高；SO_3 和氯磺酸虽然相对贵些，然而通常按化学计算量投料，产物中仅含少量硫酸，因而中和用碱量少，产品中的硫酸钠含量也明显减少。表 3 是对各种常用磺化和硫酸盐化试剂的综合评价[1]。

据估测，采用 SO_3 为磺化剂其成本比采用 H_2SO_4 节省 65%，比采用发烟硫酸节省 39%。与此相似，在以液体 SO_3 取代氯磺酸进行月桂醇的硫酸盐化，成本可降低 56.3%，其中还不包括当采用氯磺酸时的后处理费用。因此，逐步以 SO_3 取代硫酸、发烟硫酸和氯磺酸为反应试剂，是今后改进磺化与硫酸盐化工艺的发展方向。

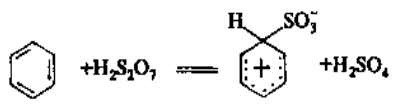
表 3 各种常用的磺化与硫酸盐化试剂评价

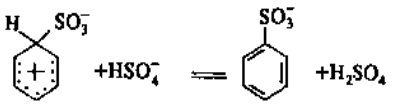
试 剂	分子式	物理状态	主要用途	应用范围	活泼性	备 注
三氧化硫	SO_3	液 态	芳香化合物的磺化	很 窄	非常活泼	容易发生氧化、焦化、需加入溶剂调节活泼性
		气 态	广泛用于有机产品	日益增多	高度活泼，等摩尔，瞬间反应	干空气稀释成 2～8%SO_3
20%，30%，65%发烟硫酸	$H_2SO_4.SO_3$	液 态	烷基芳烃磺化，用于洗涤剂和染料	很 广	高度活泼	
氯磺酸	$ClSO_3H$	液 态	醇类、染料与医药	中 等	高度活泼	放出 HCl，必须设法回收
硫酰氯	SO_2Cl_2	液 态	烷烃磺化，实验室方法	主要是研究用	中 等	生成 $SOCl_2$
96～100%H_2SO_4	H_2SO_4	液 态	芳香化合物的磺化	广 泛	低	
二氧化硫与氯气	SO_2+Cl_2	气体混合物	饱和烃的氯磺化	很 窄	低	移除水，需催化剂，生成 $SOCl_2$ 和 HCl
二氧化硫与氧气	SO_2+O_2	气体混合物	饱和烃的磺化氧化	很 窄	低	需要催化剂，生成磺酸
亚硫酸钠	Na_2SO_3	固 态	卤烷的磺化	较 多	低	需在水介质中加热
亚硫酸氢钠	$NaHSO_3$	固 态	共轭烯烃的硫酸盐化，木质素的磺化	较 多	低	需在水介质中加热

3. 磺化与硫酸盐化的化学

3.1. 芳烃的磺化

芳烃的磺化在阴离子表面活性剂、染料及染料中间体的合成中，应用十分普遍。长期以来，人们认为 SO_3 是主要的磺化活泼质点[1]，根据近年来对磺化动力学的进一步研究，提出磺化的活泼质点主要不是 SO_3，而是体积比它大得多的 $H_2S_2O_7$ 和 $H_3SO_4^+$ 的新论点[9]。当芳烃用硫酸或发烟硫酸磺化时，反应分成两步进行，首先是亲电质点向苯环发生亲电攻击生成 σ 络合物，然后在碱(HSO_4^-)的存在下脱去质子得到苯磺酸。芳磺酸在含水的酸性介质中在一定温度条件下，会发生水解反应使磺基脱落，它可看作是磺化的逆反应，这时的亲电质点是 H_3O^+。





带有吸电子基团的芳磺酸，其磺基不易水解；带有供电子基团的芳磺酸，其磺基容易水解。

$$Ar-SO_3H+H_2O \xrightleftharpoons{H^+} Ar-H+H_2SO_4$$

3.2. 烯烃及其它不饱和化合物的磺化

3.2.1. α-烯烃与三氧化硫反应

α-烯烃磺酸盐(AOS)是一类重要的阴离子表面活性剂。α-烯烃与 SO_3 的磺化属亲电加成反应，得到的碳正离子中间产物，既可环构生成 1，2-磺酸内酯，也可发生氢质子位移，分别得到 1，3-磺酸内酯和烯烃磺酸，后者又继续与 SO_3 反应或产生二聚，因而得到的产物是多组分混合物。图 2 是 α-烯烃的磺化过程[1]。其具体生产工艺过程见 4.6.。

3.2.2. 烯烃与亚硫酸盐反应

烯烃和炔烃的亚硫酸化反应一般通过自由基链过程完成，其反应机理可表示如下：

$$SO_3^- \cdot + CH_2=CH-R \longrightarrow {}^-O_3SCH_2\dot{C}HR$$

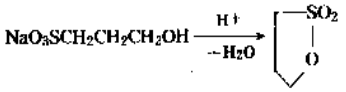
$${}^-O_3SCH_2\dot{C}HR+HSO_3^- \longrightarrow {}^-O_3SCH_2CH_2R+SO_3^-$$

最常用的原料是 α-烯烃。乙烯在常压下反应，得到的是乙基磺酸；乙烯与丙烯在高压下反应，则得到调聚磺酸盐。由全氟 α-烯烃出发，则生成全氟链烷磺酸。

长碳链(C_{10}～C_{20}) α-烯烃与亚硫酸氢钠的自由基加成产物是一种洗涤剂；烯丙醇的磺化产物，则失水生成磺酸内酯，它是一种强磺烷基化试剂。

$$CH_2=CHCH_2OH \xrightarrow{NaHSO_3}$$

$$NaO_3SCH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{H^+}$$



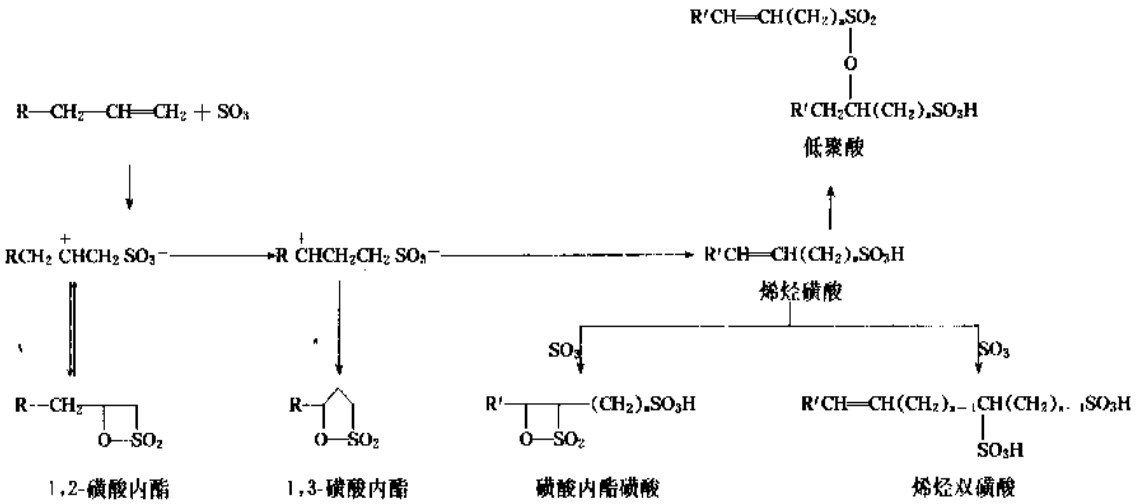


图2　α-烯烃的磺化过程

苯乙烯与亚硫酸氢盐反应可生成3种产物：

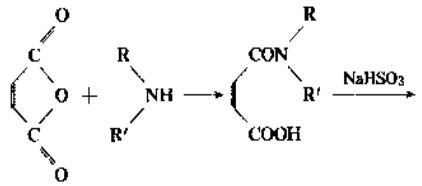
$$C_6H_5CH—CH_2 \xrightarrow{NaHSO_3} C_6H_5CH_2CH_2SO_3Na +$$

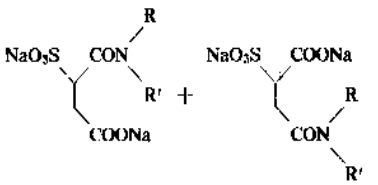
$$C_6H_5\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HCH_2SO_3Na + C_6H_5CH═CHSO_3Na$$

当烯烃的共轭位置上存在羰基、氰基、硝基或其它相似基团时，它与亚硫酸氢盐的加成反应，不再是自由基加成机理，而是离子加成机理。例如，由丙烯三甲酸、甲基顺丁烯二酸以及马来酸的酰胺和酯与亚硫酸氢盐的反应，即为离子加成机理（见4.9.）。通过这一反应可制得具有商业价值的长碳链表面活性磺酸盐。

马来酸酐与羟基化合物反应得到单酯或双酯，后者在碱性介质中与亚硫酸氢盐发生亲核加成反应，即得到相应的磺基琥珀酸酯，它们是一类性能优良的阴离子表面活性剂。

马来酸酐与胺反应生成马来酸酰胺，后者与亚硫酸氢盐发生亲核加成反应，得到磺基琥珀酰胺酸盐。



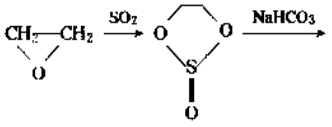


3.2.3.　醛、酮和其它不饱和化合物与亚硫酸盐反应

亚硫酸氢盐与醛或酮加成得到羟基磺酸盐。

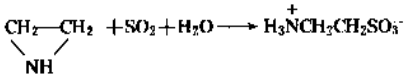
$$HCHO + NaHSO_3 \longrightarrow HOCH_2SO_3Na$$

亚硫酸氢钠与环氧化物、环亚胺或环硫化物反应，则发生环破裂生成相应的磺酸盐。例如，环氧乙烷快速与二氧化硫反应生成亚乙基亚硫酸，后者再与碳酸氢钠反应得到2-羟基乙基磺酸钠，它是一种商用磺乙基化试剂。



$$HOCH_2CH_2SO_3Na + CO_2$$

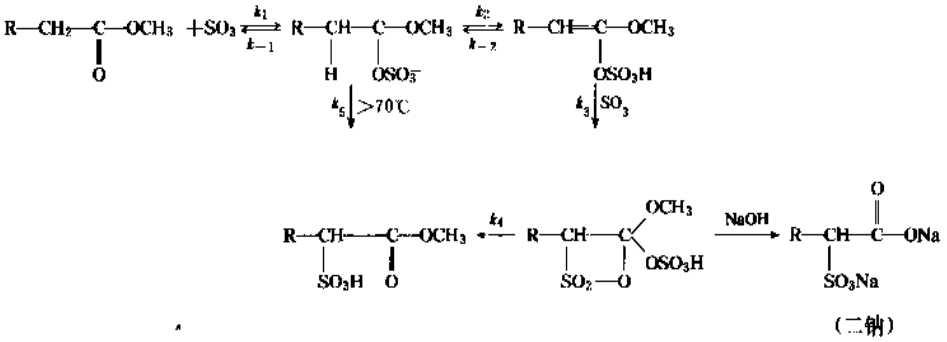
氮丙环与二氧化硫反应得到氨基乙磺酸，又名牛磺酸，它是合成表面活性剂的重要中间体。



3.3.　脂肪酸甲酯的磺化

脂肪酸甲酯磺酸盐（MES）是以天然脂肪酸或合成脂肪酸或其酯类为原料，用SO_3直接磺化制得，是一类性能较好的阴离子表面活性剂。工业生产时必须选择能抑制副产物α-磺酸脂肪酸二钠盐生成的工艺条件。

李天栋等研究了脂肪酸甲酯用SO_3在<70℃时磺化的反应动力学和反应机理，其结论如下式所示[10]：



根据动力学研究，k_4 是反应速度的控制阶段，二钠的含量随 SO_3/甲酯比例的增加而增加，随反应温度升高而降低（见 4.7.）。

3.4. 磺氧化与磺氯化

链烷磺酸盐（SAS 或 PS）是由 C_{14}～C_{18} 正构烷烃在紫外光照射下，通过磺氧化或磺氯化反应而制得的一类阴离子表面活性剂。

1940 年德国专利最先公布了石蜡在紫外光照射下发生的磺氧化反应[11]。在此以后，又陆续发表了一系列研究报道和专利[1]。磺氧化试剂是二氧化硫和氧，它的反应机理如下：

$$RH \xrightarrow[\text{或引发剂}]{\text{光照}} R\cdot + H\cdot$$

$$R\cdot + SO_2 \longrightarrow RSO_2\cdot$$

$$RSO_2\cdot + O_2 \longrightarrow RSO_2O_2\cdot$$

$$RSO_2O_2\cdot + RH \longrightarrow RSO_2O_2H + R\cdot$$

$$RSO_2O_2H + H_2O + SO_2 \longrightarrow RSO_3H + H_2SO_4$$

$$RSO_2O_2H \longrightarrow RSO_2O\cdot + \cdot OH$$

$$RH + \cdot OH \longrightarrow H_2O + R\cdot$$

$$RSO_2O\cdot + RH \longrightarrow RSO_3H + R\cdot$$

其中形成过磺酸（RSO_2O_2H）是反应速度的控制阶段。

二氧化硫与氯的混合物在光照下进行烷烃的磺氯化反应的专利最初发表于 1936 年[12]，此反应也属自由基反应机理，先向烷烃分子中引入磺酰氯基，再经水解制成磺酸化合物。其反应机理如下式所示：

$$Cl_2 \xrightarrow[\text{或引发剂}]{\text{光照}} 2Cl\cdot$$

$$RH + Cl\cdot \longrightarrow R\cdot + HCl$$

$$R\cdot + SO_2 \longrightarrow RSO_2\cdot$$

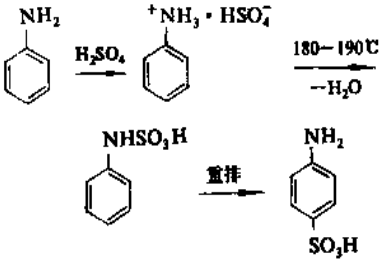
$$RSO_2\cdot + Cl_2 \longrightarrow RSO_2Cl + Cl\cdot$$

3.5. 磺胺化

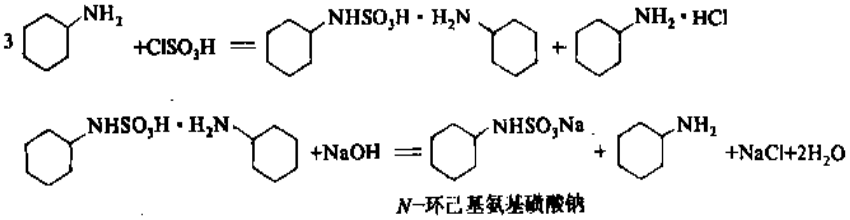
磺胺化即 *N*-磺化反应，它的实际应用不多，因而这方面的研究工作很少。

环己胺在氯仿中与三氧化硫和氯磺酸作用，先得到加合物，而后在碱的作用下生成 *N*-环已基氨基磺酸钠[13]［见反应式（1）］。

将芳伯胺与等摩尔硫酸混合制成芳胺硫酸盐，在高温下烘焙脱水得到 *N*-芳基氨基磺酸，随即发生内分子重排得到芳胺磺酸。例如，由苯胺出发制得的对氨基苯磺酸，它既是染料中间体，也可用于制备香料、农药[14]。

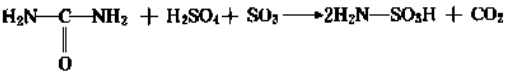


由尿素与发烟硫酸在 40～70℃ 磺化生成氨基磺酸[15]。



N-环已基氨基磺酸钠

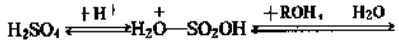
(1)

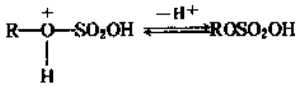


氨基磺酸在分析化学中可作为酸碱滴定的基准试剂，也用作除草剂、防火剂、纸张和纺织品的软化剂，金属和陶瓷的清洁剂等。

3.6. 醇类的硫酸盐化

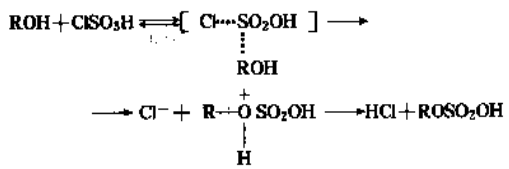
醇类用硫酸进行硫酸盐化，酸既作为溶剂，又是催化剂，反应机理中包括 S　O 键断键[16]。



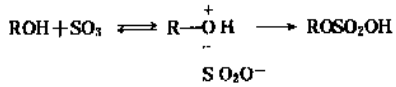


高碳醇难溶于硫酸，在进行硫酸盐化时，反应受扩散控制，要求有强烈的搅拌，如条件选择不当，会产生一系列副反应，如脱水得到烯烃，对于仲醇，尤其是叔醇，生成烯烃的量更多。硫酸还会将醇氧化成醛、酮，并进一步产生树脂化和缩合。抑制副反应的一个重要措施，是保持温度在 20～40℃。

氯磺酸广泛用于醇类的硫酸盐化，它十分活泼，可在室温下反应。其机理如下：



将 SO_3 用于醇的硫酸盐化是近年的工作，由于硫原子存在空轨道，它能与醇的氧原子结合形成络合物，而后转化为硫酸烷酯。

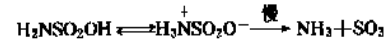


化学反应几乎立刻发生，当使用气体 SO_3 为反应剂时，反应速度受扩散控制。由于反应强烈放热，要求采用惰性气体稀释 SO_3、强烈搅拌以及选用薄膜反应器。

采用氨基磺酸作硫酸盐化试剂，反应较为缓和，不过试剂的价格相对较高，仅适用于特殊需要的反应中，如羟乙基化酚类和不饱和醇类的硫酸盐化。反应式如下：

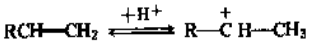


反应的控制阶段是酸分子的某种转化，有可能是由它分解释放出 NH_3 和 SO_3。



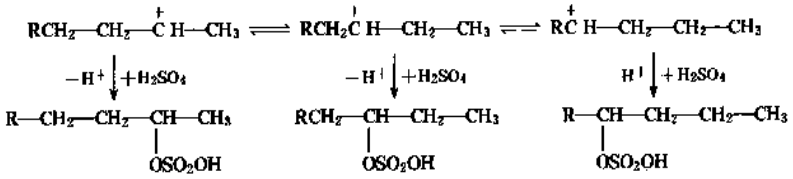
3.7. 烯烃的硫酸盐化

烯烃的硫酸盐化反应是通过生成碳正离子中间阶段进行的，它是反应速度的控制阶段。

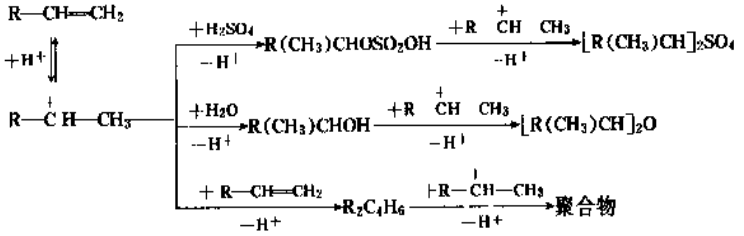


硫酸对烯烃分子的加成服从马尔科尼科夫规则，即由正构烯烃出发，得到的是仲烷基硫酸盐。所生成的碳正离子在保持碳架不变的情况下，通过氢离子转移可快速产生异构化现象，因而得到的产物是磺酸酯基处在不同位置上的仲烷基硫酸盐混合物[16]。如式（2）所示：

此外，烯烃与硫酸的反应还可连串进行下去，得到一烷基与二烷基硫酸盐、醇和醚、以及聚合物［见式（3）］。



(2)



(3)

4. 重要产品的磺化工艺

4.1. 芳香族磺酸衍生物

苯系、萘系及蒽醌系磺酸衍生物广泛用于染料及染料中间体合成中，在工业表面活性剂领域亦有重要应用。目前绝大多数磺化反应采用硫酸或发烟硫酸作磺化剂，少数则采用三氧化硫或氯磺酸磺化，也有时应用亚硫酸盐为磺化剂。

4.1.1. 苯系磺酸衍生物

苯磺酸钠是按磺化-碱熔路线制苯酚的重要中间体，以浓硫酸为磺化剂，采用气相磺化法生产（另见苯酚）[2,17]。也有以气体 SO_3 为磺化剂制优质苯磺酸的报道[18]，方法的要点是苯与 SO_3 的摩尔比为 2.025∶1，苯磺酸钠与苯的重量比是 1.102∶1，磺化温度 50℃，收率 90.79%。预先加入大量苯磺酸钠可抑制副产物砜的生成。

由磺化-碱熔路线生产苯酚的缺点是步骤多、三废量大，随着异丙苯法制苯酚路线的兴起，其重要性已明显下降。

磺化过程中，在一定条件下磺基会从一个位置转移到另一位置，这种现象称作“磺酸的异构化”。例如，甲苯用 98%H_2SO_4 在 0℃时磺化，得到 42.7%邻甲苯磺酸和 53.5%对甲苯磺酸，其余是间位；在 150℃磺化，得到 7.8%邻位体和 83.2%对位体；在 200℃磺化，则间位体成为主产品，达到 54.3%[19]。一般认为，在含水硫酸中磺酸的异构化是一个水解-再磺化过程，而在无水硫酸中则是内分子重排反应。磺酸化合物的这一性质对于选择适宜的磺化工艺路线，具有重要意义，在萘系磺酸衍生物的合成中尤为突出。

当二甲苯磺化时常常是加入大过量的有机原料，在回流温度下反应，利用共沸原理除去反应生成水，直到硫酸全部参加反应为止，然后加苛性钠中和，分出剩余二甲苯循环再用。

甲苯、二甲苯和异丙苯的磺酸铵盐和磺酸钠盐，是重要的助溶剂和偶合剂，被用作液体清洗剂和表面活性剂的成分；亦可在转鼓干燥和喷雾干燥操作中作为松脆剂[1]。

间苯二酚可以由间苯二磺酸碱熔得到。一般是用二段磺化法制取间苯二磺酸，即先用 100%H_2SO_4 一段磺化制成苯磺酸，再用 65%发烟硫酸二段磺化，并加入硫酸钠以阻止砜的生成。近年来前苏联学者提出用 65%发烟硫酸在硫酸钠存在下的一段磺化法，优点是可以大大减少酸的用量[20]。

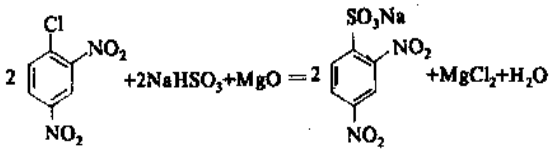
由于硝基的强吸电子效应，硝基苯的磺化要求用发烟硫酸或 SO_3 作磺化剂在激烈条件下反应，得到的产物几乎都是间硝基苯磺酸，其还原产物间氨基苯磺酸是重要的染料中间体。向发烟硫酸中加入一定量无水硫酸钠，可明显减少副产物砜的生成[21~24]。

将气体 SO_3 由液面下通入由 96%H_2SO_4 与对硝基甲苯配成的混合物中，在 100～105℃反应 1h，得到对硝基甲苯邻磺酸[25,26]。此方法在日本已实现工业化，中国也在开发研究中。对硝基甲苯邻磺酸是合成二苯乙烯系荧光增白剂的重要中间体。

对硝基氯苯用发烟硫酸在 80～110℃磺化，得到 5-硝基-2-氯-苯磺酸。

硝基苯、对硝基甲苯、对硝基氯苯以及其它含有硝基的芳香化合物，在采用发烟硫酸作磺化剂时，必须严格遵守操作规程，否则会导致爆炸事故。有的文献中提到必须将硝基化合物加到发烟硫酸中，反应温度不得超过 100～110℃[20]。中国的一些生产间硝基苯磺酸的工厂，则采取往硝基苯中滴加液体三氧化硫，由于严格控制滴加速度和反应温度，未曾发生事故。

利用亲核取代引入磺基，可以制得某些不易由亲电取代得到的磺酸化合物。例如，2,4-二硝基氯苯与亚硫酸氢钠反应，可制得 2,4-二硝基苯磺酸钠，经还原便得到间苯二胺磺酸，它是一种重要的染料中间体。

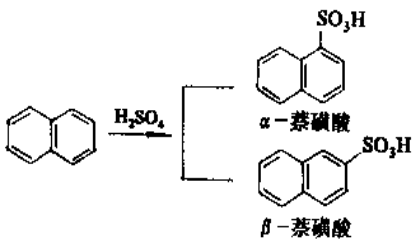


4.1.2. 萘系与蒽醌系磺酸衍生物

萘系磺酸化合物在染料合成中占有十分重要的位置，在其它化工领域亦有广泛的应用。

萘的磺化比苯容易得多，已知在 79%H_2SO_4 及 25℃的反应条件下，萘的磺化速度要比苯的磺化速度快 80 倍[20]。

当以浓硫酸为磺化剂进行萘的一磺化时，可得到两种磺化产物。



α-衍生物的生成速度较快，但其热力学稳定性则不如β-衍生物。在低温时磺化（约80℃），α-位的磺化速度比β-位快得多，反应受动力学控制。在高温时磺化（约160℃），α-萘磺酸的脱磺化速度加快，这时将主要得到热力学稳定的β-萘磺酸，即反应受热力学控制。

采用不同条件磺化，可得到一系列萘系磺酸衍生物，图3是萘在不同条件下磺化的主要产物（见萘衍生物）。

β-萘磺酸的主要用途之一是制取2-萘酚。70年代以来，其生产工艺取得许多新进展。例如，前苏联学者发现：采取分批加入硫酸，可提高β-萘磺酸的收率[27]；前德意志民主共和国专利和前捷克斯拉伐克专利给出连续磺化条件[28,29]；日本专利采取在惰性有机溶剂中磺化[30,31]；或在磺化后期向磺化物中吹入干燥空气，使α-位磺基脱落及回收大部分萘[32]；新的日本专利提到制取低水含量的产品[33,34]；联邦德国专利主张用惰性气体稀释的SO_3为磺化剂，先制成α-萘磺酸，然后异构化成β-萘磺酸[35]；也有文献介绍，增强搅拌可提高β-异构体的含量[36]等。

根据预测中国到1995年时，仅是工业表面活性剂对苯磺酸盐的需求量约为10kt，对萘磺酸盐的需求量为30～35kt[37]。

在0～30℃向萘的四氯乙烯溶液中通入气态SO_3，或在－35℃用氯磺酸的二氯乙烷溶液进行萘的磺化，得到α-萘磺酸[38]。

萘-1,3,6-三磺酸是制备H酸的中间产物，对其生产工艺改进的报道很多[39～49]。可以采用纸上层析及高效液相色谱技术跟踪磺化过程和控制反应终点[49]。

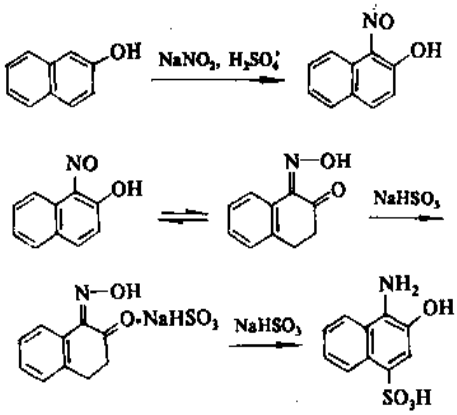
2-萘酚分子中最活泼的是1-位，其次是8-位和6-位，也容易发生二磺化，其一般合成条件见图4。

要想制得高纯度2-萘酚-1-磺酸，必须选择适当的磺化剂和严格控制反应条件。硫酸虽然价廉，但在本反应中其定位能力不如氯磺酸[20,50,51]。

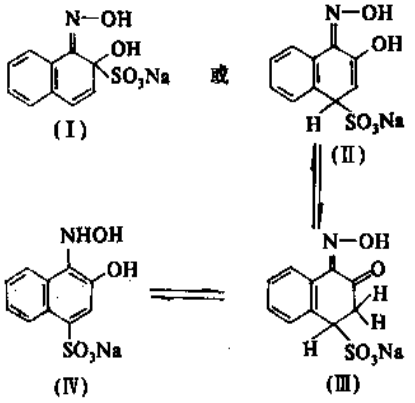
必须指出，由于2-萘酚的1-位十分活泼，在引入磺基以后，仍易发生脱磺化反应而得到原料2-萘酚。如果在磺化物料中包含少量2-萘酚，则在进行胺化制吐氏酸时，将伴随生成具致癌毒性的2-萘胺。鉴于此，近年来各国在降低2-萘胺含量方面提出了许多有效方法。方法之一是向磺化物中加入硼酸，它能与2-萘酚-1-磺酸形成环状酯，可起防止磺基脱落的作用[52,53]。

烷基萘磺酸盐、聚烷基萘磺酸盐，以及高分子量聚烷基萘磺酸盐，均具有较广泛的工业用途[1]，如可作为匀染剂、橡胶稳定剂与抗氧剂等。

1-氨基-2-萘酚-4-磺酸（简称1,2,4-酸）是合成含金属偶氮染料的重要中间体，它是由2-萘酚亚硝化先制得1-亚硝基-2-萘酚，而后再与亚硫酸氢钠反应得到的。在此反应中亚硫酸氢钠既是磺化剂，又是还原剂。其反应机理如下：

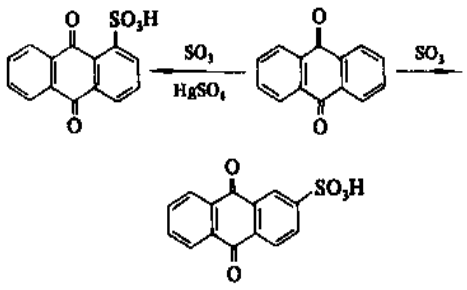


1-亚硝基-2-萘酚存在醌肟互变异构体，当与亚硫酸氢钠作用时生成加成物（Ⅰ）或（Ⅱ）。由（Ⅱ）转化为（Ⅲ）、（Ⅳ），再进一步还原即得到最终产物1,2,4-酸。



蒽醌磺酸在染料工业中占有重要地位，有关其性质与制法另见蒽醌及其衍生物。

人们早已发现，蒽醌在用发烟硫酸磺化时，加入汞盐，磺基进入α-位；不加汞盐，磺基进入β-位。



近年来发表了不少采用非汞催化剂制α-蒽醌磺酸的专利[54～56]。

1-氨基-4-溴蒽醌-2-磺酸（又名溴氨酸）是合成蒽醌系蓝色染料的重要中间体。以1-氨基蒽醌为原料，经磺

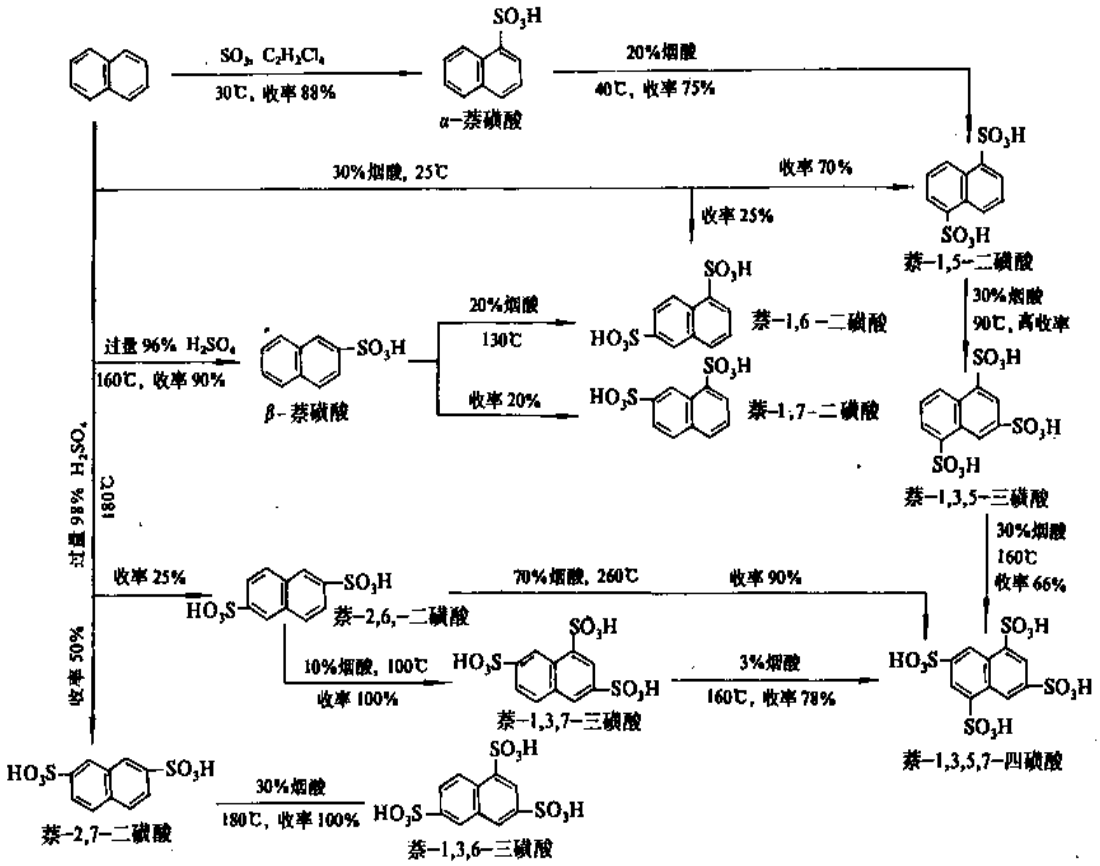


图 3 萘在不同条件下磺化时的主要产物

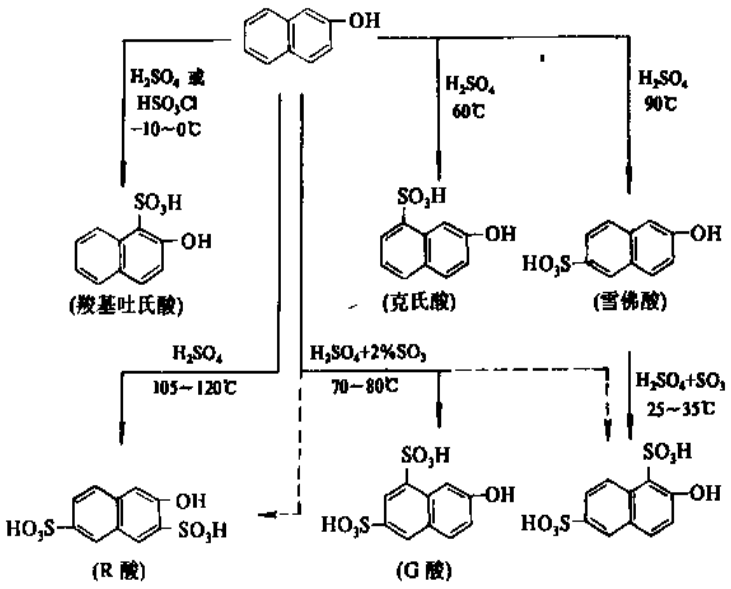
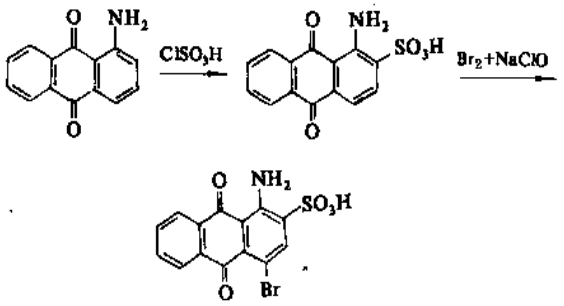


图 4 2-萘酚磺化时的主要产物
虚线表示副反应

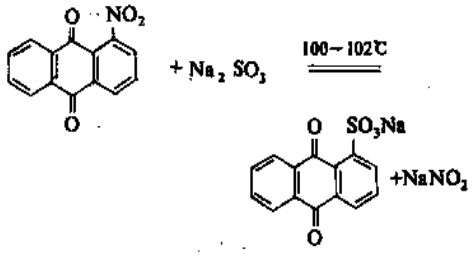
化、溴化两步反应制成。



将1-氨基蒽醌与氯磺酸在邻二氯苯中在硫酸钠存在下于110～115℃反应，可得到98.0%的1-氨基蒽醌-2-磺酸[57]。也有专利提出在硼化物存在下用发烟硫酸磺化[58]和在含水吡啶或二甲基甲酰胺中用亚硫酸钠与二氧化锰为磺化剂磺化[59]。

在1-氨基蒽醌-2-磺酸中常含有少量4-位异构体，可采取加水稀释磺化物，升温至95～100℃使4-位磺基水解脱落，而后用氯苯萃取除去1-氨基蒽醌[60]。

采用亚硫酸盐为磺化剂，可以置换芳环上的硝基得到相应的芳磺酸化合物，方法是将硝基化合物与亚硫酸钠水溶液或醇溶液共热或回流。例如，1-硝基蒽醌与亚硫酸钠水溶液在100～102℃共热，即可得α-蒽醌磺酸钠。



利用此反应可以方便地从间二硝基苯粗品中除去邻位和对位二硝基苯异构体。

这一反应也被用来精制三硝基甲苯（TNT）。在甲苯三硝化产物中所含的2,3,4-和2,4,5-三硝基甲苯，其3-位硝基将快速被磺基取代，而主产品2,4,6-三硝基甲苯则保持不变。

4.2. 直链烷基苯磺酸钠

直链烷基苯磺酸钠（LAS）是60年代初英、美、联邦德国等，由于河流中因洗涤剂引起泡沫禁用四聚丙烯硬性烷基苯磺酸钠而发展起来的生物降解型洗涤剂。

以100%H_2SO_4为磺化剂进行烷基苯磺化，是最简易可行的方法，然而由于反应生成水使硫酸浓度逐步稀释，要想获得高转化率，必须加入大过量硫酸。因而很快便改为以发烟硫酸作磺化剂，并由间歇法改成连续法生产[61]。采用发烟硫酸磺化生产LAS的工艺流程及操作要点可参阅文献［62］。

美国的Chemithon公司和意大利的Ballestra公司都将其发烟硫酸连续磺化装置成功地应用于甲苯或二甲苯与烷基苯的共磺化[63,64]。据60年代初的美国专利资料，烷基苯也可以与脂肪醇或脂肪醇醚共同磺化/硫酸盐化[63]。美国Chemithon公司的连续生产工艺分成两段进行，一段是烷基苯与发烟硫酸反应生成烷基苯磺酸，二段是生成的磺酸化合物与脂肪醇混合，再加入发烟硫酸以进行硫酸盐化。得到的产物通过热交换器后即进行中和以防止酸性水解。Chemithon公司的另一种膜式生产过程则是采用两个平行的膜式反应器，一个用来进行烷基苯的磺化，另一个用来进行脂肪醇的硫酸盐化，然后一同流入老化罐中以使反应进行完全，再由此送往中和装置。

以气体三氧化硫为磺化剂，最初采用的是间歇法，由于存在局部过热、产品质量不稳定、生产能力低、能耗高和分布器发臭等缺点，从60年代起，即逐步为连续法所代替。采用气体三氧化硫薄膜磺化工艺连续生产十二烷基苯磺酸的优点是：停留时间短（一般<0.2s）、原料配比精确、热量移除迅速、能耗低、产品色浅、纯度高（97～99%）、游离油及游离硫酸的含量低[1]。

为了防止反应过于激烈，必须用干燥空气将SO_3气体的浓度稀释到<10%。稀释后的气体的露点应是−28.9℃，最好是达到−40℃，以防止SO_3转化成H_2SO_4而损失。鉴于SO_3的反应能力很强，十二烷基苯与SO_3的摩尔配比仅为1∶1.03。当所用SO_3浓度为10%时，每单位体积有机原料需通入约800体积含SO_3反应气。采用不同浓度的SO_3反应气时，它与液体十二烷基苯的体积比数据如下：

在稀释气体中的SO_3浓度，%	反应气体与液体十二烷基苯的体积比
10	790
8	985
5	1576
2	3939

显然，随着SO_3在空气中的浓度降低，其体积用量将相应增大。磺化反应可在瞬间完成，反应速度受气体扩散速度控制。进入连续薄膜反应器的气体应保持高流速，以保证气-液接触呈湍流状态。

用气体三氧化硫薄膜磺化器连续生产LAS的工艺流程及操作要点可参见表面活性剂和洗涤剂。

中国的工厂原来多数用发烟硫酸为磺化剂生产LAS，自80年代起先后由工业发达国家引进先进磺化设备，改为用SO_3膜式连续磺化[4]，使硫黄利用率由原来的32%提高到98%，使生产成本大幅度降低。有关膜式磺

化反应设备的结构见5.3.。

含相当大量二烷基苯的精制线性烷基苯蒸馏底物的磺化产物，可作为润滑油添加剂[65]。由苯乙烯齐聚体（苯乙烯蒸馏底物）磺化物制得的钠盐、钾盐与铵盐是有效的分散剂[66]、降粘剂和润湿剂。壬基邻二甲苯磺酸的乙醇胺盐与十八烷基邻二甲苯磺酸的乙醇胺盐的1∶1混合物被用在原油的回收过程中[67]。

4.3. 脂肪醇硫酸盐

脂肪醇硫酸盐（AS）是重垢型洗涤剂的主活性物之一，它具有优良的洗涤性能，泡沫丰富，手感柔和，在硬水中稳定。$C_{12\sim14}$醇硫酸盐比$C_{16\sim18}$醇硫酸盐易溶于水，其铵盐比钠盐更易溶解。AS的生物降解性优于LAS。AS还可用作纺织助剂，也可用来发泡，灭火和制造高级牙膏。近年来美国、西欧、日本3地区的AS年耗量250kt，日本1990年AS产量85.5kt，中国1990年AS产量仅4.3kt，它是中国“八五”规划重点发展的品种之一[5,37]。

高碳脂肪醇是生产AS的主要原料，所用的硫酸盐化试剂有氯磺酸、三氧化硫、硫酸和氨基磺酸。

采用氯磺酸为试剂时的反应式如下：

$$ROH+ClSO_3H \longrightarrow ROSO_3H+HCl\uparrow$$
$$ROSO_3H+NaOH \longrightarrow ROSO_3Na+H_2O$$

月桂醇（十二醇）与氯磺酸按摩尔比1∶1.03进行酯化，而后加碱中和成月桂醇硫酸钠，调整pH值，加入絮凝剂絮凝除去杂质，用双氧水漂白，最后喷雾干燥得到成品[68]。

在用氯磺酸进行醇类硫酸盐化时，由于物料逐渐变稠，生成的氯化氢难以除去。曾提出加添加剂或减压下操作等解决措施，而最佳方案则是设计具有大的比表面的反应设备，图5是这类设备的示意图[16]。设备中装有带侧冷却管的浅盘、夹套及搅拌器，氯磺酸与醇加到浅盘的中部，已部分参加反应的物料穿过侧冷却管沿被夹套冷却的反应器壁向下流动，处于薄膜状态的物料在流动过程中完成反应，并释放出氯化氢气体，得到的反应物送往中和装置。

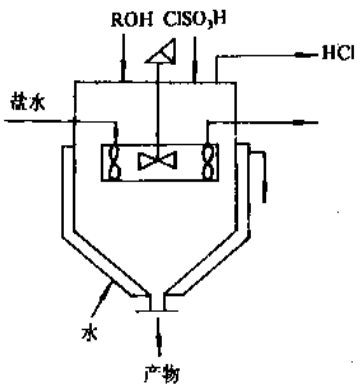


图5 醇用氯磺酸硫酸盐化反应器

三氧化硫的价格低于氯磺酸，并且不放出氯化氢气体，因此近年来改用三氧化硫进行硫酸盐化的工厂逐渐增多，遇到的主要困难是反应速度过快和强烈放热，解决的办法是用干空气将SO_3稀释到4～7%（体积比）。图6是脂肪醇硫酸盐洗涤剂的生产流程。

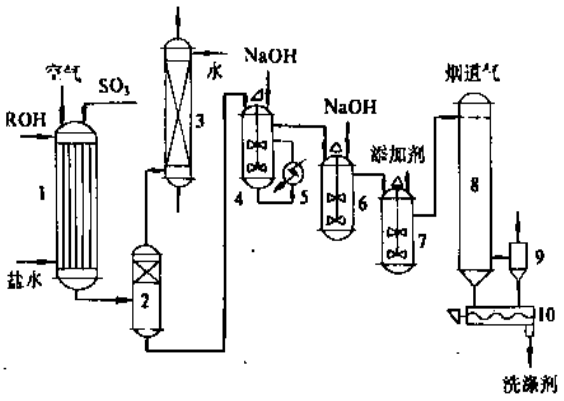


图6 脂肪醇硫酸盐洗涤剂的生产流程

1—反应器；2—分离器；3—吸收塔；4，6—中和设备；5—冷却器；7—混合器；8—喷雾干燥器；9—旋风分离器；10—螺旋输送机

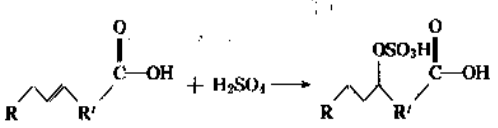
向薄膜反应器中连续通入醇、空气及由空气稀释的SO_3气体，再进入分离器，由液体中分出的废气通过吸收塔除去残留的SO_3后放空。得到的脂肪醇硫酸在中和设备用浓苛性钠中和，采取外循环冷却法使中和温度不超过60℃，再在另一中和设备中和到pH=7，送往混合器，在此加入添加剂（磷酸盐或焦磷酸盐、纯碱、漂白剂、羧甲基纤维素），然后用泵打到喷雾干燥塔。干燥后的粉状物料经旋风分离器后通过螺旋输送机送往成品包装。

用氨基磺酸与醇反应可以方便地制得其硫酸铵盐，而不需再进行中和操作。

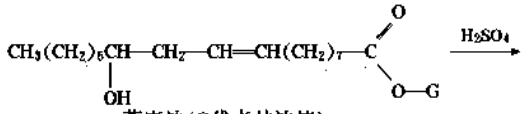
作为硫酸盐化试剂，氨基磺酸的活泼性相对较低，与醇的反应在100～125℃进行。硫酸虽然价格低廉，但一般不用，原因是反应中会产生一系列副产物：如脱水得到烯烃，对于仲醇尤其是叔醇，生成烯烃的量更多；由于硫酸的氧化作用产生醛、酮，还会进一步发生树脂化和缩合。这些副产物的存在，会使所制得表面活性剂的色泽变暗，质量下降。抑制副反应的一个重要手段是保持温度在20～40℃。同一原因，也不宜采用发烟硫酸作硫酸盐化试剂。

除了脂肪醇以外，有时也采用其它原料合成脂肪醇硫酸盐，它们分别是脂肪与油脂、碳水化合物和烯烃。

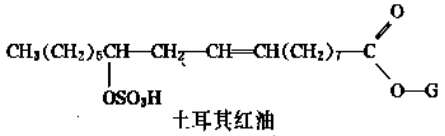
（1）脂肪与油脂　传统的方法是将脂肪与油脂用98%H_2SO_4硫酸盐化。例如，由不饱和脂肪酸与硫酸反应得到饱和脂肪酸硫酸盐，反应可在瞬间完成[69]。不过这



类产品已逐步被其它类型洗涤剂所取代，如美国1980年的销售量仅为其1965年销量的1/4。将蓖麻油进行硫酸盐化得到的产品其商品名叫土耳其红油，它是纤维染色用匀染剂，也可作为一种多元醇应用在聚氨酯生产中[70]。改用气体SO_3取代H_2SO_4为反应试剂，不仅可大大缩短反应时间，而且产品中的无机盐及游离脂肪酸含量较少[71]。不饱和醇与气体SO_3在降膜反应器中硫酸盐化的收率为92%，其双键保留率达95%[72]。



蓖麻油(G代表甘油核)

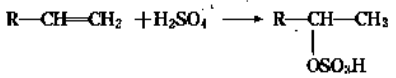


土耳其红油

硫酸盐化的油脂可作为乳化剂用于水和不互溶液体（如矿物油或松油）的乳化，这些产品也可被用作金属加工的切削油、杀虫剂的油喷淋剂、润湿剂以及灭菌剂[1]。

（2）碳水化合物　硫酸盐化纤维素被认为有可能替代天然树胶，以及在生化研究中作为离子交换媒质。纤维素与SO_3-吡啶的反应产物具有良好的透明度，可用作增稠剂。羟烷基化纤维素与SO_3-吡啶作用所制得的硫酸盐化产物，可作为脂蛋白吸收的阳离子交换剂。淀粉采用SO_3-三乙胺硫酸盐化的反应在0℃进行；而在水介质中采用SO_3-三甲胺硫酸盐化，则反应在室温条件下进行[1]。

（3）烯烃　以烯烃作原料，可制得仲烷基硫酸盐，反应中还会生成二烷基硫酸盐、醇、醚以及聚合烯烃等



副产物。要想抑制副反应，反应温度不能太高，反应时间也不宜过长。

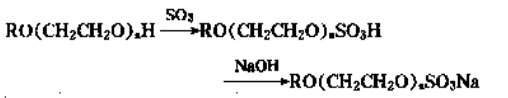
仲烷基硫酸盐的生产包括硫酸盐化、中和、水解、破乳、脱油、浓缩等工序。硫酸盐化可在一个具有搅拌和冷却功能的装置中连续进行，反应温度保持在10～20℃[62]。

仲烷基硫酸盐也可由仲醇制得，采用干空气稀释的三氧化硫为反应试剂。

4.4.　脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐

酯肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐（AFS）与AS相比，由于向分子中引入了一定数量的环氧乙烷基团（一般EO=2～4），使其水溶性增大，对皮肤的刺激性降低，起泡力更强，能耐硬水，而且润湿力高，是一类性能优良的表面活性剂。1990年世界AES产量380kt[5]。中国在这一领域起步较晚，作为工业用表面活性剂1990年产量仅1kt，所以列为“八五”计划期间的重点发展品种[37]。

醇醚的硫酸盐化工艺与脂肪醇的硫酸盐化工艺基本相似，所用的反应设备亦相同，最重要的反应试剂是以干空气稀释的三氧化硫。其反应式如下：

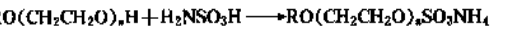


R代表高碳烷基或烷芳基；n一般等于2～4。

当采用意大利Ballestra多管膜式反应器进行硫酸盐化时，使用的SO_3气体浓度为3～4%，SO_3与醇醚的摩尔比为1.04∶1，温度是35～50℃，转化率可达97%[62]。由于所得硫酸酯在酸性介质中不稳定，因此应立即进行中和，且中和过程必须防止缺碱或局部缺碱，反应温度不宜高于50℃。中和设备主要由泵和热交换器组成，产品的pH值控制在7.0～8.5。

乙氧基化烷基酚的硫酸盐化，除了可用SO_3为反应剂外，也可采用氨基磺酸。当以SO_3为反应剂时，会有较多的（约12%）环上磺化物生成，如以氨基磺酸为反应剂，则没有环上磺化物。采用尿素-SO_3-H_2SO_4进行乙氧基化烷基酚的硫酸盐化反应，其优点是就地产生氨基磺酸，不仅可消除发生泡沫，并使环上磺化物<1%[73]。

醇醚与氨基磺酸反应可方便地制得相应的硫酸铵盐，而省去中和工序，所用的摩尔比为1.5∶1，反应温度120～125℃。



本法十分适合烷基酚聚氧乙烯醚硫酸盐的合成。

采用薄膜反应器进行硫酸盐化的优点是反应时间短（一般在0.1～0.5s），热量移除迅速，因此在美国主要采用薄膜反应设备生产壬基酚聚氧乙烯醚硫酸盐，产物中环上磺化物约占6%。

4.5.　链烷磺酸盐

链烷磺酸盐（SAS，又名PS）是由C_{14}～C_{18}正构烷烃在紫外线引发下，与二氧化硫和氧进行磺氧化反应，或与二氧化硫和氯进行磺氯化反应所制得的产物。也可以

由烯烃与亚硫酸氢盐加成得到。这类产品的去污性能和泡沫性能接近烷基苯磺酸盐和烯基磺酸盐，并具有优良的生物降解性能，对皮肤温和，水溶性好，故适于配制液体洗涤剂。同时亦可用喷雾造粒制成固体产品，作为合成洗涤剂配方中的主要活性物。有必要指出，制成的产品主要是仲烷基磺酸盐，由于具有强烈的吸潮性，其性能并不理想。因此，研究磺酸基团的末端取代，即提高伯烷基磺酸盐含量，是改进这类产品的方向[3]。目前世界SAS产量约为80kt/a。

在磺氧化产物中主要是仲烷基磺酸，伯烷基磺酸仅占2%，其反应式如下：

$$RCH_2CH_3+SO_2+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow$$

$$R-\underset{\underset{SO_3H}{|}}{CH}-CH_3 \xrightarrow{NaOH} R-\underset{\underset{SO_3Na}{|}}{CH}-CH_3$$

该反应可用紫外线、γ射线、臭氧或过氧化物等自由基引发剂引发，控制该过程的关键中间体是过磺酸(RSO_2O_2H)，反应的控制可通过添加醋酐和水来实现。向反应器中加水的方法称作水-光磺氧化法，较为成熟，其工艺过程可参见文献[62]。

磺氯化法得到的产物中伯烷基磺酸的含量较高，但二磺酸的含量也较高。直链烷烃的磺氯化反应式如下：

$$RH+SO_2+Cl_2\longrightarrow RSO_2Cl+HCl$$
$$RSO_2Cl+2NaOH\longrightarrow RSO_3Na+H_2O+NaCl$$

磺氯化所用的原料需先经发烟硫酸预处理，以除去其中所含芳烃、烯烃、异构烷烃和环烷烃。经处理后的正构烷烃送入反应器中，在紫外线照射下与氯气和二氧化硫反应，使反应温度保持在30℃，详细工艺过程可参阅文献[62]。

利用磺氧化或磺氯化方法生产烷基磺酸的主要缺点是消耗定额高、三废难处理以及产品的洗涤性能不理想，因而其工业实用价值相对较小，在阴离子表面活性剂的总产量中，采用此路线生产的量仅占3～5%。

在引发剂的作用下，α-烯烃与亚硫酸氢钠反应，也可以得到烷基磺酸钠。

4.6. 烯基磺酸盐

烯基磺酸盐（AOS）即α-烯烃磺酸盐，是C_8～C_{30}烯烃磺酸钠和C_3～C_{24}烷基磺酸钠的混合物，它具有优良的洗净、起泡和乳化能力，其生物降解能力好，在主要的阴离子表面活性剂品种当中，是毒性最小，对皮肤刺激性也小的品种，因而被作为家用洗涤剂、化妆品、香妆品的基料。80年代初世界AOS总产量约50kt/a。

α-烯烃磺酸采用SO_3连续薄膜磺化工艺生产，其工艺过程是将α-烯烃和SO_3-空气的混合物一起送入立式水冷管式反应器的顶端，在物料向下流动的过程中进行磺化反应，反应完成后使产物与尾气分离，然后中和，送去作进一步加工。为了保证高转化率，要求SO_3微过量。磺化产物中包括单磺酸、双磺酸、磺酸内酯和未反应的烯烃，其中某些中间产物需要在老化过程中完成异构化，以保证产品的质量[1,2]。

在磺化产物中含有一定量的1,2-磺酸内酯，由它所产生的2-羟基磺酸的溶解度不大，因而需要将其转化。如果在中和以前保持老化2～15min，1,2-内酯便异构化为1,3-内酯。由1,3-内酯生成的3-羟基磺酸的溶解度要大得多，但老化时间过长，则得到较难水解的1,4-磺酸内酯。此外，在新鲜制备的α-烯烃磺酸中还可能含有低聚物。

用苛性钠中和老化后的磺化产物，加碱量应同时满足中和与皂化的需要，不过在进行皂化以前，要先让中和后产物老化数日，这样做可明显改善产品的性能。皂化速度按以下顺序递减：

1,2-内酯>1,3-内酯>1,4-内酯

已知1,3-内酯在稀的苛性钠溶液中回流1h，即可全部发生水解。1,4-内酯的水解则要困难得多，常压条件下水解99%需要34h，如要缩短反应时间，就必须在高压釜中反应。水解条件的选择，将会影响产物组成的分配，缓和的水解条件有利于生成羟基烷烃磺酸盐，升高温度则有利于生成烯烃磺酸盐。当采取在90～100℃条件下水解，得到的产物组成大致是含有53%烯烃磺酸盐和47%羟基烷烃磺酸盐。

由连续薄膜反应器制得的AOS产品一般颜色较深，产品的色泽与原料质量、反应设备以及操作条件有关。当产品的色泽偏深时，可以采用0.5～3%NaClO在50℃漂白。

1976年日本将α-烯基磺酸盐和直链烷基苯磺酸盐、醇醚硫酸盐与焦磷酸盐复配，生产出低磷粒状洗涤剂。1979年又利用烯基磺酸盐和碱性蛋白酶的协同作用，试制成功一种名为“桃浦”的新商品。它是一种新型高效加酶洗涤剂。日本狮子油脂公司开发了适合烯烃磺化的新的T.O.型降膜式磺化器，使反应转化率提高30%，所得产品的色泽和二磺酸盐的含量分别降低为原来的1/4和1/2，不需要漂白便可得到色浅、质优的烯基磺酸盐。这些新技术的开发对进一步发展AOS提供了有利条件[3]。

4.7. 脂肪酸甲酯磺酸盐(MES，α-SFMe)

α-磺化脂肪酸甲酯具有优良的溶解度、水解稳定性和对硬水不敏感性，它的生物降解性好、刺激性小，而且毒性低，故广泛用于制造无磷或低磷洗涤剂、块状合成洗涤剂、复合肥皂、液体洗涤剂和多种化妆品中。在

工业上可用作乳化剂、钙皂分散剂、矿石浮选剂，还可用作纤维、染料、涂料、橡胶、润滑油、皮革的助剂。1990年世界脂肪酸甲酯产量达450kt，预计至1995年将增为544kt。目前世界用脂肪酸甲酯磺化制得的MES产量约20kt[5]。

前面提到的线性烷基苯磺酸（LAS）、脂肪醇硫酸盐（AS）、醇醚硫酸盐（AES）和烯基磺酸盐（AOS），都是重要的洗涤剂用阴离子表面活性剂，合成这些表面活性剂的初始原料都主要来自石油。由于在1973年时发生的石油能源危机，促进了人们对MES类表面活性剂的重视，因为合成此类产品的主要原料来自可以再生的动、植物油脂。长期以来在MES合成过程中遇到的主要难题是产品的颜色深和性能低劣的二钠副产物生成量多（见3.3.），阻碍了这一品种的发展速度和生产规模。

T. Ogoshi与Y. Miyawaki研究成功合成MES的新方法[74]。该法以棕榈油或牛油为原料，通过酯交换得到脂肪酸甲酯。如图7所示，以硫黄燃烧法得到的SO_2，再经催化氧化产生的气体SO_3为磺化剂。向磺化器中加入脂肪酸甲酯，所用的薄膜型磺化反应器是由日本狮子公司首先开发的T. O. 型反应器[75~77]。用干空气稀释的SO_3与脂肪酸甲酯相遇，通过对反应温度控制使磺化反应缓和进行。在气-液分离器中使磺化产物与废气分离，然后流入混合器，使之与甲醇和少量双氧水混合，实现产品的脱色。漂白后的物料进入中和器，在强烈搅拌下加入NaOH溶液中和。在甲醇回收塔中回收甲醇，得到高浓度α-SFMe（α-磺化脂肪酸甲酯，即MES）浆料（其中活性物含量50～60%），产物中不含二钠。

表4是新旧方法产品质量的比较。从比较中可以看出，新法具有以下优点：

（1）新法所得到α-SFMe中基本不含二钠，而旧法则认为这是不可能实现的。

表4　新、旧方法制得的α-SFMe质量对比

指　　标	新法	旧法
活性物质，%	55	35
α-SFMe，%	55	26
α-SFNa$_2$①，%	痕量	9
$\frac{\alpha\text{-SFMe}}{\alpha\text{-SFMe}+\alpha\text{-SFNa}_2}\times 100$，%	100	74
颜色（5%Klett）②	50	200
未反应油，%③	1.6	3.0

注：以棕榈油为原料得到的精制十六和十八烷基酸甲酯。

① α-SFNa$_2$为二钠。

② 5%活性物质溶液，40mm测定池，No. 42蓝色滤光片。

③ 按活性物质计算。

（2）新法所得到α-SFMe色浅，可以与由石油原料得到的表面活性剂如LAS相媲美。

（3）新法所得到浆料中含55%活性物质，而旧法仅含35%。

（4）用于制造LAS、AES等表面活性剂的连续磺化装置，只需添加少量设备即可用来生产α-SFMe。

德国原来仅有年产2kt MES的装置，近年来已将磺化装置的能力扩建至50kt/a。美国Stepan公司、日本花王石碱公司和狮子油脂公司都在兴建或扩建MES装置[5]。中国成都合成洗涤剂厂、无锡大众化工厂和长春助剂厂已从国外引进生产能力分别为10kt、5kt和7kt的MES生产装置[4]。

4.8. 石油磺酸盐

石油磺酸盐是一种重要的阴离子表面活性剂，主要用于提高原油回收率，也可用作润滑油添加剂、钻孔油、

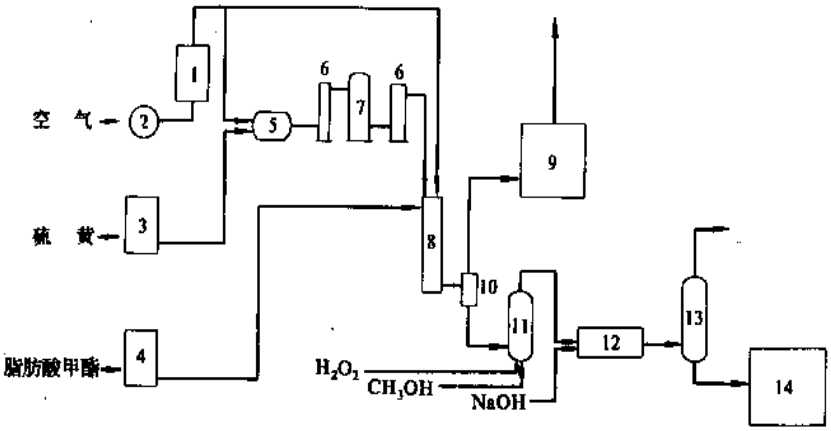


图7　制备α-磺化脂肪酸甲酯的新工艺流程

1—空气干燥器；2—鼓风机；3，4—贮槽；5—燃烧器；6—热交换器；7—转化器；8—磺化器；9—废气净化器；10—分离器；11—混合器；12—中和器；13—甲醇回收塔；14—贮槽

金属切削油和矿石浮选剂。它是用硫酸或发烟硫酸精制各种石油馏分时的副产品，其组成极为复杂，主要成分是聚烷基化的芳基磺酸盐。由于石油磺酸盐在提高原油回收率及在其它一些方面的重要性不断增长，目前它已是一种重要联产品，有时甚至被作为主产品。1990年中国的石油磺酸盐产量为8kt，预计在1995年将达到10kt[37]。

天然石油磺酸盐是在生产各种精炼油，特别是白油和润滑油时的副产物[1]。

4.8.1. 发烟硫酸磺化

石油磺酸盐的传统生产方法是以20%发烟硫酸与石油馏分在60～65℃反应，产物分为两层，利用密度差分离，经中和及白土处理后，分别得到主产物白油和副产物石油磺酸盐。淤渣酸通常为粘稠状半固体，很难处理，造成明显的经济和环境负担。随着对石油磺酸盐的需求量增多，从设备到工艺提出了许多改进方案。采用发烟硫酸磺化可获得浅色的产品，因而这一磺化方法目前仍占优势[1]。

4.8.2. 三氧化硫磺化

早在30年代初，前苏联即采用气体SO_3为磺化剂生产白油。此后，专利中陆续报道了许多新的磺化设备，其基本原理都是利用机械手段将油分散成雾状或胶态微粒状，然后与用干空气稀释的气体SO_3在传热表面接触，从而完成磺化反应并及时移除反应热。通过对用发烟硫酸与用气体SO_3为磺化剂进行间歇磺化的两种方法比较表明：当采用SO_3为磺化剂时，石油馏分中所含芳烃的转化率较高，产生的淤渣量较少。1970年前苏联文献中报道了采用薄膜磺化反应器进行各种石油馏分的连续气相磺化工艺，磺化温度控制在35～50℃[1]。

近期专利发表了适用于各种石油馏分的多种SO_3磺化方法，所得到的石油磺酸盐主要适用于三次油(tertiary oil)生产[78～86]。例如，其中的一种方法是将SO_3-二氯乙烯的混合物喷射到循环的油气流中[78～81]。在磺化以前向石油原料中加入少量添加剂，再进行SO_3连续磺化，可明显提高磺酸盐的收率和减少多磺酸盐生成[84,85]。

4.8.3. 高碱性石油磺酸碱土盐

高碱性的石油磺酸碱土盐作为一种润滑流体被广泛用作马达油添加剂、润滑脂及其它工业用途。它的优点是具有优异的分散性和可以中和机器中的酸。但必须采取有效方法除去产品中所含水溶性淤渣成分；如采取在溶剂存在下磺化；或是在磺化后加入溶剂，所用的溶剂可以是二甲苯、己烷、庚烷、溶剂油或煤油；也可以用大量水洗涤或萃取磺酸以除去淤渣。

有多种生产石油磺酸碱土盐的方法，例如：由磺酸钠盐与碱土卤化物作用；用碱土氧化物、氢氧化物或烷氧化物中和磺酸。中和过程通常是在水、含水醇或无水有机溶剂中进行[1]。

高碱度石油磺酸盐的碱度测定一般采用滴定法，用碱滴定值（简称TBN）来表示，相当于每克样品所消耗的KOH毫克数。碱度范围为0～400TBN，意味着有0～50%（重量）CaO、$Ca(OH)_2$或碳酸钙，与10～40%石油磺酸盐构成悬浮体或络合物。要求小心过滤所得到的高碱性石油磺酸盐，以除去溶液中的微粒。用途最广的高碱性石油磺酸盐是钙盐，占70%，其次是镁盐和钡盐，各占20%和10%[1]。

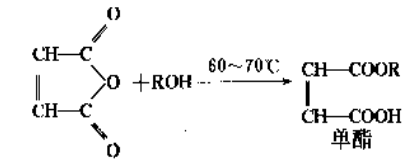
4.9. 磺基琥珀酸酯

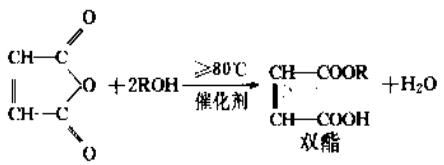
磺基琥珀酸酯系列表面活性剂的研制始于本世纪40年代。最早的工业产品是二辛基琥珀酸酯磺酸钠，它是一种性能优良的工业用渗透剂和分散剂，至今仍被广泛使用。这类物质具有三个显著特点：一是可变性大，可以根据应用的需要改变分子结构；二是表面活性好，对皮肤的刺激性低，渗透力强，并具有良好的乳化、分散、润湿及增溶等性能；三是原料来源广，合成工艺简易，生产成本低，无三废污染。因此近年来这类表面活性剂的发展十分迅速，已经有10个系列数十个品种的工业化产品。美国1989年的产量为13kt，中国则起步较晚，目前的年总产量尚不足千吨，极待大力发展。

这类表面活性剂在日用化工方面有较广泛的应用，如配制香波、化妆用品及净洗剂等。此外，也被用于涂料、印染、医药、农业、矿山、造纸、皮革、感光等多种工业领域[87]。

磺基琥珀酸酯的合成分为两步：第一步是羟基化合物与马来酸酐酯化，得到单酯或双酯；第二步是这些酯与亚硫酸盐或亚硫酸氢盐加成。通过分子结构变化来改变产品的应用性能，主要取决于第一步反应[88]。

合成马来酸酯的反应通式如下：



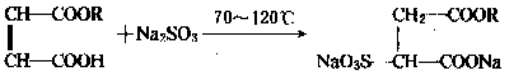


一般来说，合成单酯的条件相对要求较低，不需加入催化剂，通过测定反应体系的酸价变化来控制反应终点，单酯的转化率可达95%以上。

合成双酯时除了需增大醇的配比和适当提高反应温度外，还必须添加催化剂。常用的催化剂是浓硫酸、对甲苯磺酸或乙醇钠。由于酯化是可逆反应，为了提高转化率，常常需要在常压或减压下蒸出反应水，或是加入某种惰性溶剂（如甲苯）共沸除水。

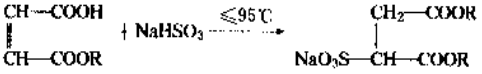
将制得的马来酸单酯或马来酸双酯分别与亚硫酸盐进行加成磺化反应，即可制得相应的磺基琥珀酸酯类产品。

单酯的磺化反应式是：



在进行磺化反应以前，一般需先加入NaOH溶液中和单酯中过量的马来酸酐，使体系pH值控制在6～8。

双酯的磺化反应式是：

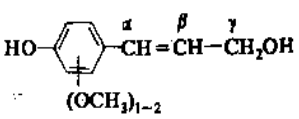


双酯的磺化通常选用$NaHSO_3$为磺化剂，将其配成18～40%水溶液，有时还要加入15～50%乙醇助溶。亚硫酸盐的加料量比理论量过量5～10%。在反应进程中体系的粘度会突然增大，这时可加入少量尿素来降低粘度。为了赋予产品某些物化特性，有时采用其它金属化合物与钠离子发生离子交换反应，以得到相应的金属盐[89]。

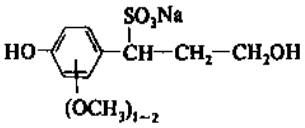
中国对以渗透剂T为代表的琥珀酸酯磺酸盐类表面活性剂的开发，始于60～70年代。近几年来，太原、北京、大连、上海、无锡等地相继进行研究开发工作，工业化产品有月桂基琥珀酸单酯磺酸盐、乙氧基化月桂基琥珀酸单酯磺酸盐及渗透剂T等。

4.10. 木质素磺酸盐

木质素又称木质或木素，是存在于植物纤维中的一种芳香族高分子化合物，它是愈疮木基（4-羟基-3-甲氧基苯基）的多聚物。其基本结构式如下：



苯环中所含甲氧基数目随树种不同而异，如针叶树的木质素分子中含一个甲氧基，而阔叶树则含二个甲氧基。采用酸性亚硫酸盐蒸煮木浆时，可在木质素的芳环侧链发生加成反应，在α-碳原子上引入磺基，得到木质素磺酸盐[52]。

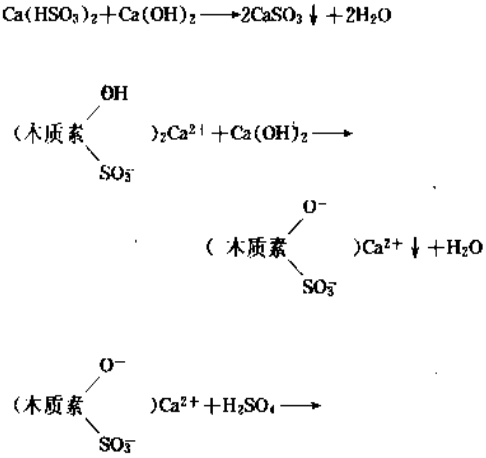


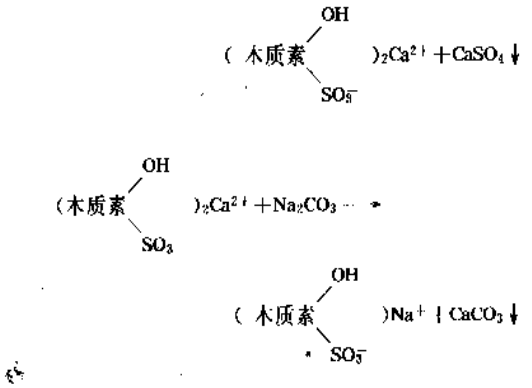
木质素磺酸盐大量用于石油钻井泥浆配方中，用来控制钻井泥浆的流动性；也是水泥的减水剂，可增加水泥的流动性及提高水泥的强度；木质素磺酸钠又是染料工业常用的一种分散剂。它作为分散剂的优点是：与多种染料系统有良好的相容性，无论在室温或高温情况下分散效果优异；应用范围广，成本低廉，以及资源丰富，不受石油或其它不能再生资源的限制[90]。据罗马尼亚专利报道，可由木质素磺酸钠制备酸性偶氮染料，用于锦纶和羊毛纤维的染色，染色后的织物其耐晒、耐湿处理、耐坡烫、耐酸性汗渍和耐洗牢度均较好[91]。此外，木质素磺酸盐还被用在动物饲料中作为粘合剂和糖浆稀释剂；作为化学法回收原油的吸附剂；生产香草醛（3-甲氧基-4-羟基苯甲醛）可用木质素磺酸盐为原料；木质素磺酸盐还可用来制取其它衍生物，如香草酸、香草酸乙酯、及邻甲氧基苯酚等[1]。中国1990年时木质素磺酸盐的产量为14kt，预计1995年将达到20～25kt[37]。

木质素磺酸盐的生产方法有酸性亚硫酸盐法和硫酸盐制浆法（kraft sulfate process）两种。

酸性亚硫酸盐法是将碎木和木屑在压力下与亚硫酸和亚硫酸氢盐（如钙盐、镁盐、钠盐或铵盐）的混合物共热，通过水解和磺化反应使木质素转化成木质素磺酸盐。其分子量在200～100000之间，提高磺化深度将使得分子量降低。商品木质素磺酸盐有的是制成浓度为25～60%液体，也有的经喷雾干燥或转鼓干燥制成固体产品出售。

可以通过钙盐沉淀法得到精制的木质素磺酸盐，其主要反应式如下[92]：





除了钙盐沉淀法以外，尚可以采用离子交换、离子排斥，超离心以及反渗析等方法精制木质素磺酸盐。

硫酸盐制浆法是将木屑与10～20%氢氧化钠和亚硫酸钠的混合物在165～175℃共热4～6h，即得到磺化产物。所加入的亚硫酸钠在磺化过程中被还原成硫化钠，后者可加速去木质素过程，从而改进纸浆的性质。从纸浆废液中回收得到木质素磺酸盐。

不同分子量的木质素磺酸盐，其应用性能各异。在木质素磺酸盐产品说明书中往往给出全硫、磺化硫（有机硫）和非磺化硫（无机硫）3项指标。采用EDTA测定法可求得木质素磺酸盐的全硫含量，从而计算出磺化度[92]。

5. 磺化与硫酸盐化设备

芳烃的磺化，醇类和烯烃的硫酸盐化都是放热反应。例如，芳烃磺化的热效应大致为117.2kJ/mol；1mol醇用1.9mol 100% H_2SO_4 硫酸盐化的热效应大约为146.5kJ/mol。由于用硫酸作反应剂时产生水，在放出热量中的一个重要来源是酸的稀释热。放热量的大小与选用何种磺化剂直接相关。用硫酸磺化的热效应又与酸的浓度有关，浓度愈高，则热效应愈大，通常约为146.5kJ/mol；用20%发烟硫酸磺化的热效应约为180kJ/mol；采用SO_3磺化在有机合成中属最强的放热反应之一，其热效应高达217.7kJ/mol[16]。因此，如何及时移除反应热使反应在规定温度范围内进行，便成为设计磺化及硫酸盐化反应设备的一项重要考虑因素。另外，磺化反应物料的粘度一般较大，而且随反应深度增加而急速增大，因此强化传质过程是必须考虑的另一重要因素。

5.1. 用液体三氧化硫间歇磺化设备

常用的磺化反应器是带有传动装置和夹套或盘管的锅式反应器，既可间歇操作，亦可数锅串联连续操作。它的优点是容量可大可小，适用面广，开、停车比较容易；缺点是生产能力较小、返混现象较为突出。由于工艺比较成熟，上马也较容易，迄今为止，在染料及中间体生产和其它许多精细化工产品的生产中仍然普遍使用，所用的磺化剂常常是硫酸或发烟硫酸。

近年来，由于SO_3作为强磺化剂具有反应速度快，用量接近理论量，磺化时不生成水，不产生废酸等系列优点，在阴离子表面活性剂生产中已经大量应用SO_3作反应剂。

最先采用的是液体三氧化硫间歇磺化法，通常是以－10～－11℃液体二氧化硫为溶剂，优点是既可降低反应物料粘度，又能快速吸收反应热，因而产品的质量高。所用的主设备是玻璃衬里的耐腐蚀钢锅，锅内装有折流板、高速搅拌装置、冷却盘管以及SO_3分布器。锅上则连接冷凝器、SO_2回收及循环系统。采用SO_2为溶剂的缺点是溶剂需回收、起沫和需要净化反应产物。除了SO_2以外，也可选用其它有机溶剂，但同样存在生产能力小和需要回收溶剂的缺点。

5.2. 用气体三氧化硫间歇磺化设备

这种磺化方法采用干空气或其它惰性气体稀释的2～8%SO_3为磺化剂，通过分布器进入间歇操作反应釜中。反应釜带夹套，釜内尚装有折流板，冷却盘管及强机械传动装置。反应釜的传热面积是根据SO_3的通入速度及允许操作温度范围来确定。采用此种间歇磺化工艺的明显缺点是生产周期长、能耗高，因而很快即被淘汰。

5.3. 用气体三氧化硫连续磺化设备[1,4,37,62,93]

气体SO_3磺化技术系由以色列Dalia工厂在50年代首先实现烷基苯的半连续化工业生产，三氧化硫系由硫黄燃烧成二氧化硫，再经催化氧化而产生。气体三氧化硫连续磺化则是在60年代由意大利Ballestra、美国Chemithon和Allied Chemicals等公司开发成功，其核心部分是设计新型的磺化反应器，先后出现罐组式、多管膜式、双膜式和文丘里喷射式反应器。这些新型反应器可适应各种原料（烷基苯、醇、醇醚、酚醚、烯烃、脂肪酸酯等）的磺化和硫酸盐化。在这些新设备中处于领先位置的是Ballestra和Chemithon两家公司的制品，罐组式磺化反应器到70年代末即逐渐淘汰。

气体SO_3与有机化合物的磺化反应乃是气-液相反应，在操作条件下属传质控制过程，因此新的磺化反应器设计，着重考虑的是强化传质和快速移除反应热。

5.3.1. Allied双膜磺化器

Allied双膜磺化器（见图8）主要由两个同心的不锈钢圆筒构成，具有内、外冷却水夹套。反应器上部为分配段，通过泵令有机原料穿过小的圆周窄缝进入分配器，使其呈膜状连续加到反应段的内壁与外壁。空气-SO_3混合物从分配器上方进入，穿过同心圆间的环隙与新生成的有机原料薄膜相遇而发生反应。沿反应器壁向下流动，反应趋于完全，SO_3浓度接近零。由于稳定流动的薄膜紧

靠水夹套的器壁，从而可及时移除反应热达到对温度的控制。这种反应器在美国被广泛用来生产 LAS。它的生产能力可达 1000kg/h，烷基苯进料量为 720kg/h。空气中的 SO_3 浓度是 4%。反应器内部无任何能破坏薄膜及影响传热的可移动部件。

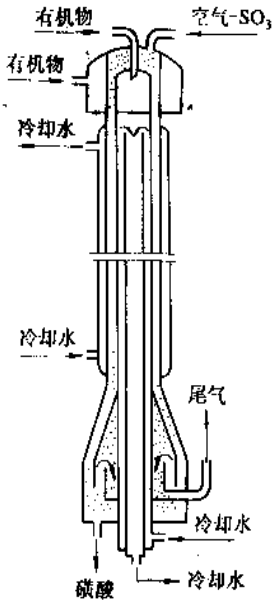


图 8　Allied 双膜磺化器

5.3.2.　Chemithon 双膜磺化器

Chemithon 磺化器(图 9)与 Allied 磺化器的主要区别在于在反应段上部装有能帮助物料分配的高速转子。这个高速转子可使物料均匀分配到内壁上，从而防止局部反应过度。由于转子在窄小的环形反应区高速转动，大大强化了气-液之间的传质过程，使反应段缩短到 1m 左右（Allied 磺化器的反应段高 6.6m），气速加大到 60～90m/s（Allied 磺化器反应段气速 26m/s）。由于反应段的缩短，使冷却面积减少，造成物料离开磺化器时温度高；采取的措施是外加一个由冷却器、循环泵和气液分离器组成的速冷循环装置，效果显著。所用的 SO_3 浓度约 6%。磺化部分的工艺流程如图 10。

5.3.3.　T. O. 型双膜磺化器

由日本狮子油脂公司推出的 T. O. 型双膜磺化器，采用由环状多孔材料构成的多孔板作进料分配器，孔径一般为 10～15μm，同时为了减缓 SO_3 与有机原料反应速度又增设了二次风结构，使反应区温度分布变得平稳(见图 11)。图 12 是采用一般降膜式磺化器与 T. O. 型磺化器反应区内温度分布曲线的比较。从比较中可以清楚看到，采用一般降膜磺化器的温度分布很不均匀，并且出现温度高峰，而 T. O. 型磺化器的温度分布则均匀

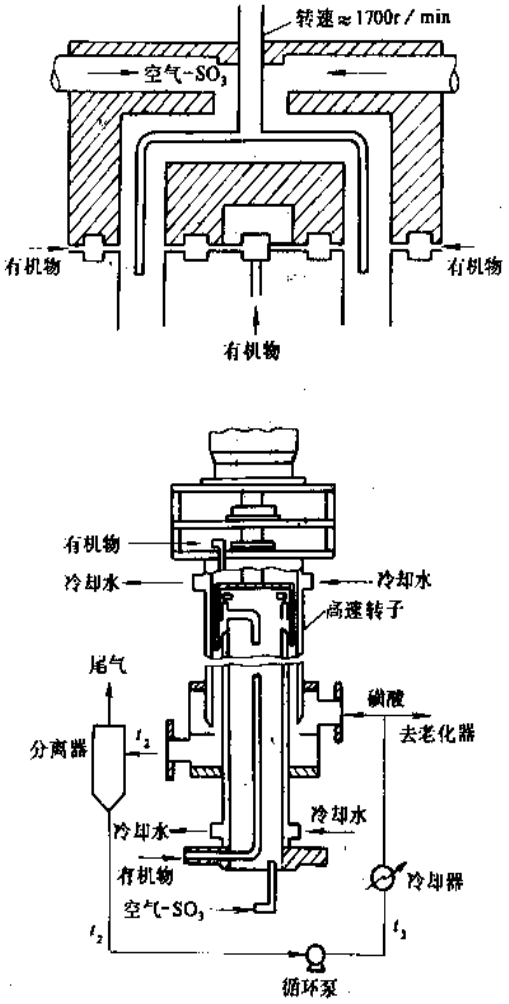


图 9　Chemithon 双膜磺化反应器及其头部的示意图

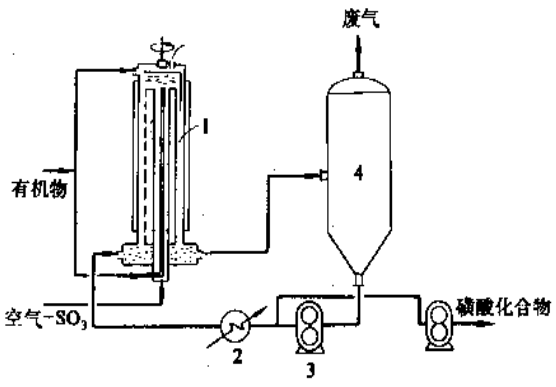


图 10　Chemithon 连续操作 SO_3 膜式磺化工艺流程
1—磺化器；2—冷却器；3—循环泵；4—气液分离器

得多。因此，T. O. 型 SO_3 连续磺化装置尤其适用于生产浅色 AOS，但其缺点是装置费用较同类磺化器贵约 1 倍。

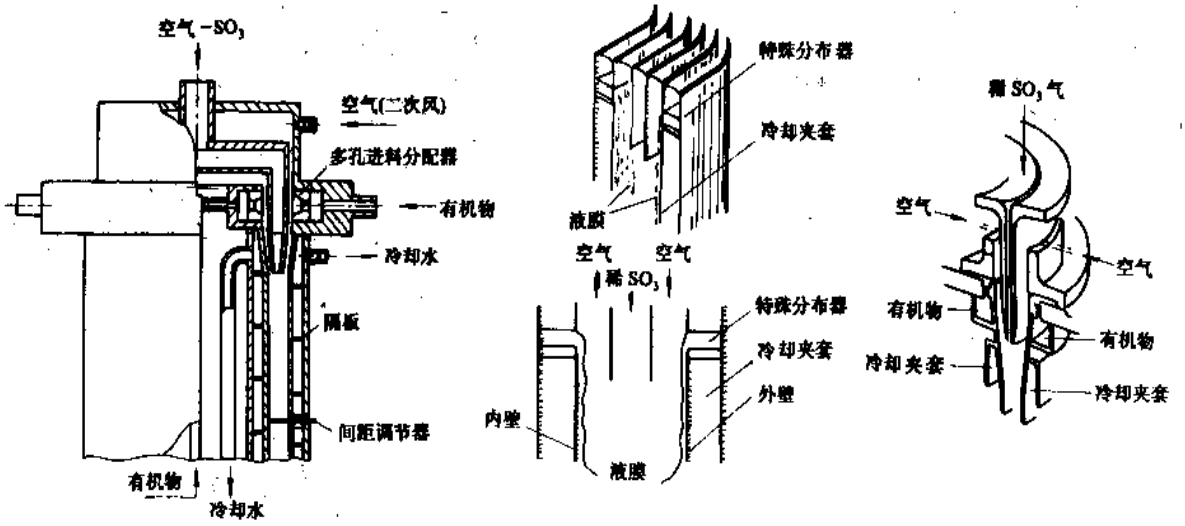


图 11 T.O. 型双膜磺化器示意图

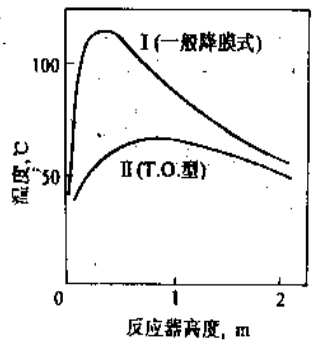


图 12 反应器温度分布曲线

5.3.4. Ballestra 多管膜式磺化器

意大利 Ballestra 公司最先推出的 SO_3 连续磺化工艺，是罐组式连续磺化法，它是世界上第一个工业化的空气-SO_3 连续磺化方法(见图 13)。该方法的特色是采用硫黄燃烧转化系统产生 SO_3 浓度为 7～8%的反应气。

每台反应器内均装有高速涡轮搅拌器，用以分散气体和使反应试剂循环，设备内还装有冷却蛇管和折流板以有效移除热量。有机原料进入第一台反应器，而后借助重力依次溢流入第二、三、四台反应器。SO_3 浓度为 7～8%的反应气平行进入各反应器，并控制进入量，废气从各反应器的上方排出。装有灵敏的反馈系统检测磺酸

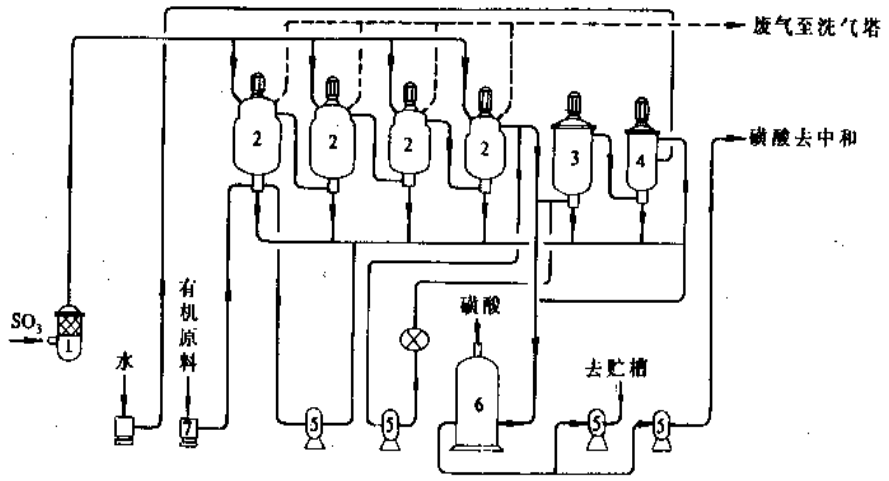


图 13 Ballestra 罐组式 SO_3 连续磺化流程

1—SO_3 过滤器；2—反应器；3—老化罐；4—平衡器；5—泵；6—收集与转移容器；7—比例泵

中的有机原料含量，并发出指令将少量新鲜有机原料加到最后一台反应器中。这种阶梯式排列反应器的优点是有利于传热和对各段反应的温度控制。生产能力大小取决于反应器的个数和容积。

在罐组式SO_3连续磺化基础上，Ballestra公司又推出多管膜式磺化器（见图14），它是由24根$\phi25\times6000mm$不锈钢管组成，顶部装有多孔成膜分布器，共有一个冷却外套，集中仪表操作。它的系统阻力在各种型式的SO_3磺化装置中属最低，其总压差约为0.04MPa。这种设备的特点还具体表现在能够做到在每根管子中都能保持二种反应剂间的精确比例。连接在管子后部的设备是常规的去雾器、旋风分离器、蒸煮器、水解器、标准化槽和磺酸贮槽。磺化时所用SO_3反应气的浓度为5～6%。

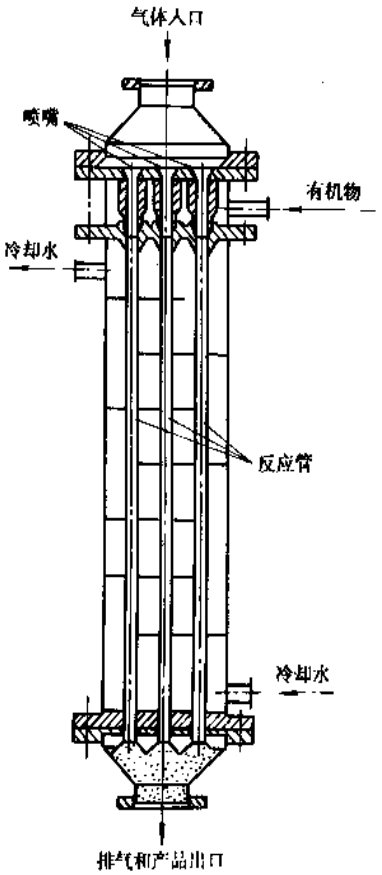


图14　Ballestra多管薄膜反应器

5.3.5.　Mazzoni多管膜式磺化器

Mazzoni公司推出的设备也是多管膜式磺化器（见图15），由小孔和缝隙实现有机原料的分配，管内径一般为8～18mm，管长1～3.5m，管内气速一般为35～65m/s。它与Ballestra磺化器的主要区别是采用了平衡风的结构。利用补充的干空气来平衡反应管中的压力降，并顺流至分配喷嘴，从而达到反应物料在各反应管中的均匀分布。此法的优点是局部过热和焦化最小并可调节反应深度。

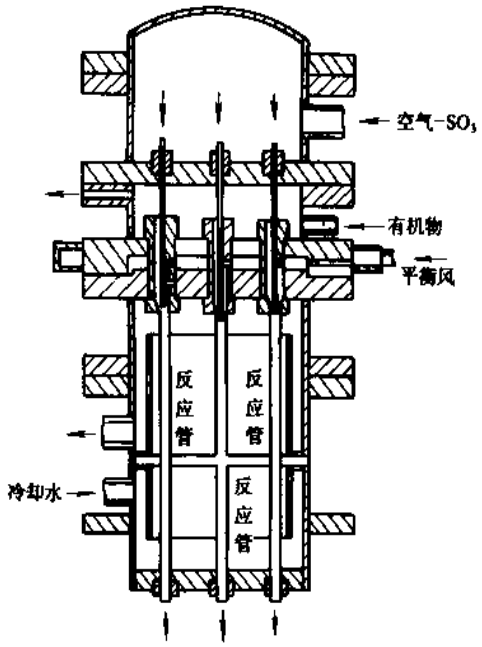


图15　Mazzoni多管式薄膜磺化反应器示意图

多管膜式磺化装置具有结构简单、工艺流程合理等优点，而且适宜多种原料的磺化。

中国多数工厂原来采用发烟硫酸磺化法进行表面活性剂的生产，自80年代起先后从4个公司引进了24套SO_3磺化设备，其中意大利Ballestra公司12套，意大利Mazzoni公司5套、意大利M.M.公司（现代机械公司）2套和美国Chemithon公司5套。目前在中国磺化设备的国产化已取得成功，已有不少工厂采用国内消化吸收国外技术制造的设备进行生产。中国自行研制的双膜磺化器已基本与国外进口设备的水平相似[4]。

5.3.6.　其它类型SO_3连续磺化器

除了上述几种重要的SO_3连续磺化器以外，文献中还报道了其它几种类型磺化器，如Stepan降膜磺化器、Procter和Gamble连续磺化器、Berol连续磺化器、Lever Brothers连续磺化器、Stratford Engineering连续磺化器、脉冲喷嘴连续磺化器和Jergens无溶剂磺化装置等[1]。其中脉冲喷嘴反应器是采用文丘里喷嘴使稀释的SO_3气流与新鲜的有机原料快速混合形成雾状进行反应，已部分反应的混合物与循环的反应产物相接触，使产物骤冷，并使磺化反应基本进行完全。

结合磺化和硫酸盐化的反应特征，可以预计，在未

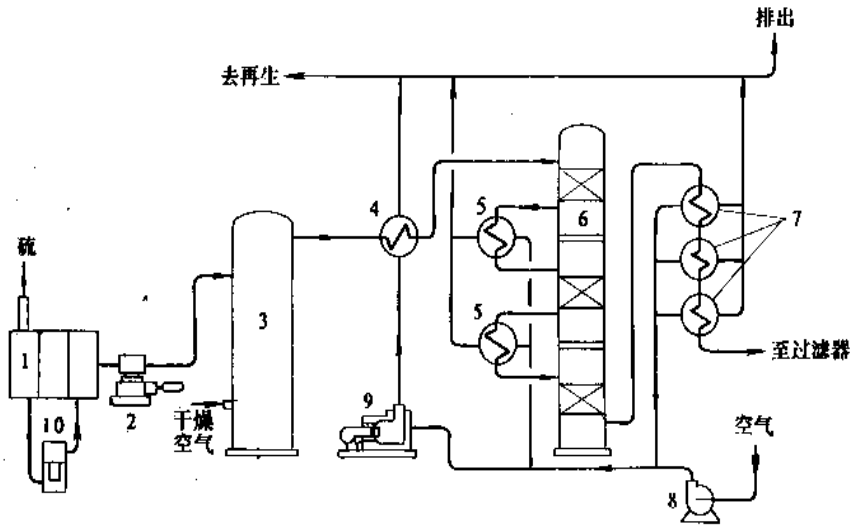


图 16 用硫黄燃烧-转化法发生 SO_3 工艺流程

1—熔化器；2 比例泵；3 燃烧器；4 SO_2 冷却器；5—中间换热器；6—转化器；7—SO_3 冷却器；8—冷风机；9—预热器；10—过滤器

来一段时间内，SO_3 薄膜磺化器还将继续得到发展，必将为新建的工厂所采用。

5.3.7. 硫黄燃烧-转化 SO_3 发生器[1]

图 16 是典型的硫黄燃烧-转化系统连续发生 SO_3 反应气的工艺流程。由 1 台比例泵输送硫黄至燃烧器，在空气流中燃烧生成 SO_2，然后送入装有 V_2O_5 催化剂的转化器中，操作温度约为 650℃，得到含 7～8%SO_3 的气流，冷却及过滤后，即可直接用于各种磺化和硫酸盐化过程。

虽然这一发生空气-SO_3 混合气的方法具有一定的经济上的优越性，但缺点是开车和停车慢，而且可变化性受到限制，必须进行严格控制，以便获得 7～8%SO_3 浓度的反应气。

6. 生产控制与分析鉴定

6.1. 生产控制

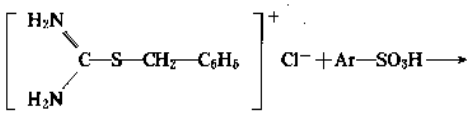
磺化过程的控制常常是通过测定磺化液中的硫酸含量。例如，苯的气相磺化要求控制游离硫酸的含量在 3.0～3.5%，苯磺酸的含量在 88.5～91.5%。方法是先用碱滴定总酸度，然后再用氯化钡沉淀法或容量法测出硫酸根含量，以玫瑰红酸钠为指示剂，由二者之差求出磺酸的含量。

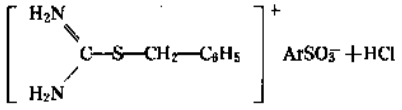
取磺化试样溶在丙酮或乙醇中，可根据荧光强度来判断磺化程度[94]。

采用色谱技术（纸色谱、薄层色谱及高效液相色谱）来跟踪磺化反应进程及确定反应终点的应用日趋普遍，现已成为科研及生产的一项重要监测手段。例如，在用三氧化硫磺化法制备萘-1,3,6-三磺酸时，可采用纸色谱及高效液相色谱来判断磺化进程、产物中的异构体组成以及确定反应终点[49]。崔京玉等利用高效液相色谱测定了工业 H 酸（1-氨基-8-萘酚-3,6-二磺酸）中的杂质[95]。陈骅综述了用高效液相色谱分离萘系磺酸异构体和蒽醌系磺酸异构体的技术[96]。

6.2. 分析鉴定

许多磺酸化合物能够与 *S*-苄基异硫脲反应生成有固定熔点的化合物[2,9]。





例如，当 Ar=$C_6H_5^-$、α-$C_{10}H_7^-$、β-$C_{10}H_7^-$ 时，其熔点分别为 148℃、137℃和 191℃。

采用纸色谱或薄层色谱可以定性鉴别某些异构芳磺酸产物，所用的展开剂有碱性体系（如不同比例或浓度的吡啶-水、氨水、碳酸氢钠水溶液）和酸性体系（如丁

醇-醋酸-水)。展开后的斑点在紫外灯下观察其 R_f 值(萘磺酸及蒽醌磺酸在紫外灯下都有明显的荧光)。也可以将展开后的色层纸在烘箱中加热到200℃，这时会出现暗棕色到黑色的斑点。

采用硅胶G薄板，以正丁醇：氨水：水=2：1：1作展开剂，可分离各种蒽醌磺酸异构体，然后采用紫外分光光度计进行定量测定[98]。薄层色谱已广泛应用于各种表面活性剂的分析鉴定，其中包括单一品种的定性和表面活性剂混合物的分离。例如，采用含硫酸铵的硅胶G薄层，以氯仿：甲醇：0.1N硫酸=70：30：6为展开剂，可使各种烷基磺酸钠的混合物得到较好的分离[99]。薄层色谱也可用于长链 α-烯基磺酸盐的组成分析[100,101]。

红外光谱(IR)对定性分析磺化及硫酸盐化产物极其有用。当红外谱图中在1220～1170cm^{-1}处有宽的强峰，则可推测待测物中可能存在磺酸基或硫酸酯基。磺酸基的最大吸收通常低于1200cm^{-1}，而硫酸酯基的最大吸收则往往在1220cm^{-1}附近。如果与磺酸基相近的碳原子上存在吸电子基，吸收带常常向1200cm^{-1}以上的高波数移动。例如，直链十二烷基硫酸酯的IR谱中在1250～1220cm^{-1}、1075cm^{-1}、1100cm^{-1}和834cm^{-1}处有硫酸酯基特征吸收，长的直链烷基在720cm^{-1}处的吸收是非常特征的。直链十二烷基苯磺酸钠(LAS)的红外光谱中代表磺酸基的吸收有1250～1150cm^{-1}、1136cm^{-1}和1042cm^{-1}三个谱带。并且在690cm^{-1}、673cm^{-1}处有S—O弯曲振动的小峰；直链烷基则以1410cm^{-1}和1380cm^{-1}的末端甲基吸收为特征[102]。

高效液相色谱(HPLC)是目前分离和分析磺酸化合物和硫酸烷酯化合物最有效的分析手段，它不仅适用面广，而且具有高效、快速、高灵敏度等一系列优点。例如，采用离子对色谱法可对直链烷基苯磺酸钠分子中的疏水基进行分离定量，并取得满意的结果[103]。对甲苯胺邻磺酸(4B酸)是重要的有机中间体，采用CLC-ODS(C_{18})作固定相，甲醇水溶液作流动相，以2,4-二硝基-6-溴苯胺为内标物进行定量分析，其精密度和准确度都符合工业生产的需要[104]。

核磁共振谱(NMR)对于确证分子结构常常十分有用，其中尤以氢核磁共振谱较为常用。文献[105]中给出了烷基硫酸酯盐、烷基磺酸盐、烷基苯磺酸盐、α-烯基磺酸盐、烷基萘磺酸盐、α-磺化脂肪酸酯钠盐和磺化琥珀酸酯钠盐的NMR谱。

参考文献

[1] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 22, pp. 1～45, 1983.

[2] 姚蒙正、程侣柏、王家儁，《精细化工产品合成原理》，181～205页，中国石化出版社，北京，1992年。

[3] 化工部科技情报研究所，《世界精细化工手册》，续集，209～215页，煤炭工业出版社，北京，1986年。

[4] 张麟书，精细化工，(2)，1(1993)。

[5] 藕民伟，表面活性剂工业，(2)，1(1992)。

[6] 史英杰，染料工业，(2)，20(1980)。

[7] 志村武彦、万田栄一郎，日本化学会誌，(11)，1532(1978)。

[8] H. H. 伏洛茹卓夫著，熊啓滔、高榕等译，《中间体及染料合成原理》，41～86页，高等教育出版社，北京，1958年。

[9] March, J., "Advanced Organic Chemistry", 2nd ed., pp. 479～481, McGraw-Hill Book Company, New York, 1977.

[10] 李天栋等，油脂原料洗涤用品国际学术讨论会论文集，137页，广州，1987年。

[11] DE-OS 735096(1943), (I. G. Farbenind. A.-G).

[12] US 2046090(1936), Cortes F. Reed (one half to Charles L. Horn).

[13] Andrieth, L. F., Sveda, M., *J. Org. Chem.*, (9), 89(1944).

[14] 化学工业部科学技术情报研究所，《化工产品手册·有机化工原料》，下册，443～445页，化学工业出版社，北京，1985年。

[15] 同[14]，上册，590～592页。

[16] Lebedev, N. N., "Chemistry and Technology of Basic Organic and Petrochemical Synthesis", vol. 2, pp. 343～369, Mirpublishers, Moscow, 1984.

[17] Беркман, Б. Е., "Сульфирование и ледочное плавдение в промышленности органического синтеза", стр. 35～38, Госхимиздат, Москва, 1960.

[18] Sobczak, E. et al., *Pr. Wydz. Nauk Tech. Bydgoskie Tow. Nauk.*, Ser, A, **13**, 109(1979)(Pol.); Chem. Abstr. 91, 211020y (1979).

[19] 公開特許公報　昭43-22861(1968)，竹中二郎等(田岡染料製造株式会社)。

[20] Эфрос, Л. С., Горелик, М. В., "Химия и технология промежуточных продуктов", стр. 102～131, Химия, Москва, 1980.

[21] Джильберт, Э. Е., "Сульфирование органических соединений, пер. с англ. /под ред Гершеновича А. И.", стр. 419, Химия, Москва, 1969.

[22] EP 10443(1980), Aloysius, B. A., Aaron, R. L. (du pont de Nemours, E. I. and Co.).

[23] Тимофеев, А. М., Хим. пром., (3), 141(1984).

[24] SU 1081161(1984), Тимофеев, А. М. и др..

[25] EP 83555(1983), Gorden, L. J., Boardman, L. R. (Ciba-Geigy A.-G.).

[26] 公開特許公報　平4-13656(1992)，小野和仁等(日産化学工業株式会社)；Chem. Abstr., 116, 214142K(1992).

[27] Пасем, Б. В., Жур. прик. хим., **51**(7), 1606(1978).

[28] DD 129324(1978), Hartmann, Klaus, Khartmann, G. P..

[29] CS 208603(1983), Soulek, Miroslav et al..

[30] 公開特許公報　昭57－56450(1982)，住友化学工業株

式会社.
[31] 公開特許公報 昭58—62153(1983), 三洋電気株式会社.
[32] 公開特許公報 昭58—180466(1983),日本曹達株式会社.
[33] 公開特許公報 平3—209358(1991),佐藤利雄等(住金化工株式会社.
[34] 公開特許公報 平3—209359(1991),佐藤利雄等(住金化工株式会社).
[35] DE-OS 4007603(1991), Lauge, Fritz u.a. (Hankel Kommandigesellschaft auf Aktien).
[36] Анощин,С. А. и др. ,Хим. пром. ,7496(1978).
[37] 《全国新领域精细化工"八·五"规划调研报告》,59～85页,化工部科技情报研究所编辑出版,北京,1990年(内部资料)。
[38] Zollinger (ed.), "MTP International Rev. of Science", vol. 3,p. 317, Butterworth University Park Press, London, 1976.
[39] DE-OS 2716029(1978),Behre,Horst u.a. (Bayer AG.).
[40] 公開特許公報 昭58—128364(1983),住友化学工業株式会社.
[41] CS 204080(1983),Roman,J. et al.
[42] DE-OS 2837498 (1980), Kaiser, Reinhard, u.a. (Bayer AG.).
[43] 公開特許公報 昭57—102857(1982),住友化学工業株式会社.
[44] DE-OS 2730157(1978),Korenaga,Hirashi,u.a. (Sumitomo Chemical Co. Ltd.).
[45] 公開特許公報 昭55—40647(1980),志村武彦(工業技術院長).
[46] 公開特許公報 昭55—40648(1980),志村武彦(工業技術院長).
[47] 公開特許公報 昭52—71453(1977),是永洋士等(住友化学工業株式会社).
[48] 李树德,大连理工大学学报,30(3),354(1990)。
[49] 李树德,染料工业,29(2),24(1992)。
[50] "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie",4 Aufl., Bd. 17, S. 83～126, Verlag Chemie GmbH,Weinheim,New York,1979.
[51] CS 187275(1981),Hojer,Jindrich,et al.
[52] US 3840591(1974),Lee,John G. et al(Ciba-Geigy Corp.).
[53] DE-OS 2831956;2831965;2831966; 2831992; 2831993; 2831994; 2831995 Frederick, R. J. u.a. (American Cyanamid Co.).
[54] 公開特許公報 昭51—100063(1976),織方郁映等(工業技術院).
[55] 公開特許公報 昭51—100064(1976),織方郁映等(工業技術院).
[56] DE-OS 2041547(1972),Schmitz, Reinold; Alberti, Klaus (Farbenfabriken Bayer AG.).
[57] 公開特許公報 昭57—72956(1982),住友化学工業株式会社.
[58] FR 2291189(1976),(Imperial Chemical Industries Ltd.).
[59] GB 1449172(1976),Morley,John O. (Imperial Chemical Industries Ltd.).
[60] CS 164613(1976),Hruska,Ladislav.
[61] Fricke,W. ,Tenside,(4),317(1967).
[62a] 李宗石、徐明新,《表面活性剂合成与工艺》,75～131页,轻工业出版社,北京,1990年。
[62b] 梁梦兰,《表面活性剂与洗涤剂——制备、性质、应用》,59～121页;126～144页,科学技术文献出版社,北京,1990年。
[63] Davidson,A., Milwidsky,B. M., "Synthetic Detergents", 5th ed. ,p. 137,Leonard Hill,London,1972.
[64] US 3058920(1962), Brooks, R., Brooks, B. (Chemithon Corp.).
[65] US 3677934(1972), Majima, K., Morita, G. (Kao Soap Co. Ltd.).
[66] US 4096089(1978),Shibe,W. J. ,Jr. ,Wood,W. (Sybron Corp.).
[67] US 3861466 (1975), Gale, W. W. (Exxon Production Research Co.).
[68] 旅大市化学工业局,《旅大化工产品手册》,388～389页,大连,1980年。
[69] Sunderlaid,A. ,*Soap.* ,(2),63(1935).
[70] 程侣柏等,《精细化工产品的合成及应用》,第二版,61～62页,大连理工大学出版社,大连,1992年。
[71] Milwidsky,B. ,Holtzman,S. ,*Soap Cosmet. Chem. Spec.* , **48**, 44(1972).
[72] 公開特許公報 昭51—100029(1976),山本 雄等(ライオン油脂株式会社).
[73] US 3392185(1968),Walts,J. M. ,Schenck,L. M. (General Aniline Film Corp.).
[74] Ogoshi, T, Miyawaki, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **62**(2), 332 (1985).
[75] US 3839391(1974),Susuki,Rinnosuke et al. (Lion Fat and Oil Co. Ltd.).
[76] US 3925441(1975),Toyoda,Sadao et al. (Lion Fat and Oil Co. Ltd.).
[77] US 4036596(1977),Ogoshi,Toshiaki et al. (Lion Fat and Oil Co. Ltd.).
[78] DE-OS 2256758 (1973), Plummer, Mark A. u.a. (Marathon Oil Co.).
[79] FR 2300078(1975), Plummer, Mark A. et al. (Marathon Oil Co.).
[80] CA 1011759(1977),Plummer, Mark A. et al. (Marathon Oil Co.).
[81] US 3956372(1976),Coleman,J. R., Jr. et al. (Marathon Oil Co.).
[82] US 4144266(1979), Plummer, M. A., Schroeder, D. E.

(Marathon Oil Co.).
[83] US 4147638(1979),Plummer,M. A. (Marathoh Oil Co.).
[84] US 4148821 (1979), Nussbaum, M. L., Knaggs, E. A., (Stepan Chemical Co.).
[85] US 4177207 (1979), Nussbaum, M. L., Knaggs, E. A. (Stepan Chemical Co.).
[86] US 4240987(1980),Berg. R. C. (U. O. P. Inc.).
[87] 《世界化学工业年鉴》编辑部,《1989年世界化学工业年鉴》, 537～545页,化学工业部科技情报研究所, 北京, 1989年。
[88] 葛虹,表面活性剂工业,(1),1(1992)。
[89] Nelen,A. A. ,*Bull. Soc. Chim. Belg.* ,**88**(1),31(1979).
[90] Gerald Prazak 著,吕文译,染料工业,(2),13(1985)。
[91] RO 91990(1987),Rozmarin,G. et al; 张溯声译, 染料工业,(3),64(1989)。
[92] 张跃,染料工业,(3),43(1986)。
[93] 李树德,染料工业,**29**(4),40(1992)。
[94] SU 363903(1973),Замушевская,Н. Н. и др.
[95] 崔京玉、洪威,染料工业,(4),44(1987)。
[96] 陈骅,染料工业,(4),27(1988)。
[97] Наметкина, С. С.; Родионова, В. М., Мельникова, Н. Н., 《Реакции и методы исследования органических соединений》, Том. 2, стр. 304～313, Госхимиздат, Москва, 1952.
[98] 王雪梅,染料工业,(5),28(1979)。
[99] Mutter,M. ,*Tenside*,(5),138(1968).
[100] 山根,永山等,"日本化学会第21届年会讲演集",大阪,1968。
[101] Allen,M. C. ,Martin,T. T. ,*J. Am. Oil Chem. Soc.* ,**48**,790 (1971).
[102] 钟甫、丁悠丹,《表面活性剂及其助剂分析》, 262～290页,浙江科学技术出版社,杭州,1986年。
[103] 同[102],431～433页。
[104] 何芳慧,染料工业,**29**(6),33(1992)。
[105] 同[102],465～504页。

huangsuan

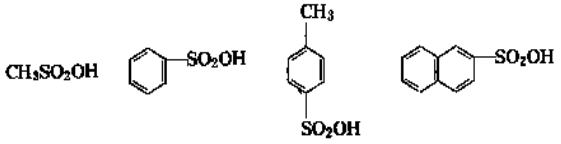
磺　酸　Sulfonic Acids

裘元焘　南京化工学院

1. **概述**…… 671
2. **物理性质**…… 672
3. **化学性质**…… 672
3.1. 生成盐的反应…… 672
3.2. 磺酸基中羟基的反应…… 672
3.2.1. 生成磺酰氯…… 672
3.2.2. 生成磺酸酐…… 673
3.2.3. 生成砜…… 673
3.2.4. 生成硫酚…… 673
3.3. 磺酸基的取代反应…… 673
3.3.1. 水解脱磺酸基…… 673
3.3.2. 碱熔脱磺酸基…… 674
3.3.3. 其它基团取代磺酸基…… 674
3.4. 磺酸中烃基的反应…… 674
4. **生产方法**…… 674
5. **经济概况**…… 675
6. **毒性**…… 676
7. **磺酸及其衍生物的用途**…… 677
7.1. 芳基和烷基芳磺酸…… 677
7.2. 磺酸齐聚物…… 677
7.3. 氟代有机磺酸…… 677
7.4. 丙烯酰胺基烷基磺酸…… 677
7.5. 丙烯酰亚胺氨基乙磺酸…… 678
7.6. 酰胺基烷基磺酸…… 678
7.7. 全氟代异烷氧基烷基磺酸…… 678
7.8. Twitchell's 试剂 …… 678
参考文献…… 678

1. 概　述

磺酸可以看成是硫酸分子（$HOSO_2OH$）中的一个羟基被烃基取代的产物。可用通式 $R—SO_2OH$ 或 $Ar—SO_2OH$ 表示。前者泛指有机磺酸，式中 R 代表烷基、环烷基、不饱和环或芳基、杂环基以及不饱和的支链或直链基等；后者则专指芳香基磺酸，Ar 代表芳基。芳香基磺酸不但在磺酸中占有重要地位，它也是一类很重要的有机化合物。磺酸的命名一般是根据磺酸基所连接的母体化合物称为某基磺酸。例如：



甲磺酸　　苯磺酸　　对甲苯磺酸　　2-萘磺酸

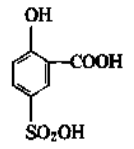


2-羟基乙磺酸　　2-氨基乙磺酸

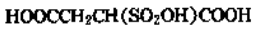


对氨基苯磺酸　　苯酚磺酸

当化合物中同时存在磺酸基和羧酸基时，则称为磺基某羧酸。如：



5-磺基水杨酸



磺基丁二酸

硫酸分子中的一个羟基如被无机阴离子取代，生成的化合物通式可表示为 XSO_2OH，式中 X 可以是 Cl、F 或 NH_2 等，分别称为氯磺酸、氟磺酸和氨基磺酸。其对应的英文名为 chlorosulfonic acid，fluorosulfonic acid 和 amidosulfonic acid。

磺酸产物的形成可上溯至1862年，人们在染料制备中开发了磺酸染料。其后，1866年，在采用亚硫酸化法从木材造纸中同时生成木素磺酸盐。到1875年，石油炼制工业在用发烟硫酸精制石油中的润滑油和白油过程中，也生成相应的石油磺酸。不过除磺酸染料外，大量的磺化木素和石油磺酸当时分别是以黑液和酸渣的形式作为废料摒弃的，其后由于环保等方面的原因，不得不考虑对这些废料的回收利用，但也只是将其燃烧后回收其中的二氧化硫，所利用的并非磺酸本身。直至本世纪20年代，才开始有利用木素磺酸作为水泥助磨剂和水泥缓凝剂等方面的尝试。说明人们对磺酸的表面活性作用开始有所认识。二次世界大战期间，石油工业飞速发展，推动了许多化工新产品和新技术的问世，来源丰富、价格低廉的石油磺酸开始受到人们的注意，它们的应用领域不断扩大。到目前为止，磺酸已成为一类重要的化工产品。它所具有的水溶性和表面活性性质，使磺酸在染料、颜料、医药、农药、饲料、纺织、采煤、采油和化妆品等方面得到广泛的应用。随着精细化学品和专用化学品的蓬勃发展，对磺酸的品种和数量均提出了更大的需求，它们的地位已由废料上升为副产物、联产物甚至在某些场合已上升为主产品。例如从石油出发生产的烷基苯磺酸盐，已成为磺酸类产品中产量最大的一个品种[1~3]。

2. 物理性质[2]

有机磺酸中的R基团的性质对其所成磺酸的物理和化学性质有重要的影响。一般说由于有磺酸基的存在，它能溶解于水和极性的有机溶剂中，但其溶解度随着R基团分子量的增大而降低。例如在室温下，甲磺酸等低分子量磺酸可与水完全混溶，但正十六烷磺酸在室温下仅微溶于水。磺酸的沸点和密度也随R基团分子量大小的变化而变化（见表1）。

表1 烷基磺酸的某些物理性质

名称	CAS登录号	沸点(133Pa)℃	熔点℃	d_4^{25}
甲磺酸	[75-75-2]	122	20	1.4844
乙磺酸	[594-45-6]	123	−17	1.3341
丙磺酸	[28553-80-2]	136	7.5	1.2516
丁磺酸	[30734-86-2]	149	−15.2	1.1906
戊磺酸	[35452-30-3]	163	−15.9	1.1226
己磺酸	[13595-73-8]	174	16.1	1.1047

由表1中可看出烷基磺酸除甲磺酸外，在室温下均为液体。它们的相对密度随烷基分子量的增加而递减。它们的热稳定性差，受热易分解。故表中列出的沸点是在高真空下测定的。

当在烷基中引入氟原子，则可奇迹般地改变烷基磺酸的性质，使磺酸的沸点大幅度下降，稳定性则明显提高。例如三氟甲磺酸（F_3CSO_3H）[1493-13-6]在常压下的沸点仅为162℃，并具有很高的热稳定性，即使加热到350℃也不会分解，这与甲磺酸的性质形成了鲜明的对照。其它的全氟烷基磺酸也类似，例如全氟辛磺酸（n-$C_8F_{17}SO_3H$）[1763-23-1]在常压下的沸点仅为260℃。

芳基磺酸的热稳定性更差，即使在真空下蒸馏也会发生分解。只有苯磺酸和对甲苯磺酸稍为稳定，它们在13.3Pa下的沸点分别为172℃和187℃，但如要在这样高的真空度下进行蒸馏操作，在生产实际中会有很多困难。所以一般均采用萃取法或盐析法进行分离提纯。

3. 化学性质

磺酸和硫酸一样，是一种强酸，它在水和许多极性有机溶剂中能够电离。根据磺酸的分子构成，可分四种反应类型对磺酸的化学性质进行讨论。

3.1. 生成盐的反应

磺酸能与电动序排名次序在氢前面的金属或其氧化物、氢氧化物和碳酸盐等反应而形成磺酸盐。还能与碱金属和碱土金属的盐如氯化钠、氯化钾、氯化钙、硫酸钠、氯化镁和碳酸氢钙等在水溶液中建立离子平衡：

$$R\text{—}SO_2OH+NaCl \rightleftharpoons R\text{—}SO_2ONa+HCl$$

这一方法可用来制备磺酸盐，同时也可利用这一性质使磺酸型强酸性阳离子交换树脂具有净化水的作用。普通水中溶有多种无机盐，地下水的情况就更为严重，使这种水通过磺酸型强酸性阳离子树脂，水中的金属离子就被树脂中的氢离子所交换而留在树脂上，如下式所示：

$$R\text{—}SO_2OH+Na^+(K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}等) \rightleftharpoons R\text{—}SO_2ONa\ (K、Ca、Mg\ 等)+H^+$$

上式的逆过程即离子交换树脂的再生过程，再生通常是用5～10%的盐酸。

磺酸盐是水溶性的，它在水中的溶解度一般均较相应的硫酸盐为大（见表2）。

磺酸盐的熔点较相应的硫酸盐低。例如硫酸钠的熔点为884℃，而甲磺酸钠的熔点为345℃，三氟甲磺酸钠的熔点仅为248℃。磺酸盐比磺酸稳定，即使加热到400℃也不会分解。

3.2. 磺酸基中羟基的反应

3.2.1. 生成磺酰氯

磺酸中的羟基与羧酸中的羟基相似，当磺酸或磺酸

表2　磺酸盐和硫酸盐在水中的溶解度，g/100gH_2O(20℃)

阳离子	甲磺酸盐	乙磺酸盐	硫酸盐
NH_4^+	145	252	75
Ba^{2+}	70	73	2×10^{-5}
Ca^{2+}		87	3×10^{-1}
Co^{2+}	75	83	36
Cu^{2+}	68	90	21
Pb^{2+}	143	175	4×10^{-4}
Li^+	142	210	35
Mg^{2+}		40	34
K^+	106	141	11
Na^+	100	105	19
Ag^+	101		8×10^{-1}
Zn^{2+}	76	76	116

盐与五氯化磷或氯磺酸作用，则羟基可以被氯取代而生成磺酰氯：

$$RSO_2OH+ClSO_3H \rightleftharpoons RSO_2Cl+H_2SO_4$$
$$RSO_2OH+PCl_5 \longrightarrow RSO_2Cl+POCl_3+HCl$$

芳基磺酰氯也可由其母体芳烃或其衍生物与过量的氯磺酸（或三氧化硫与氯）作用而得，此反应称氯磺化反应。

$$RH+ClSO_3H \longrightarrow RSO_2Cl+H_2O$$

由于氯磺化反应的反应温度低，操作方便，故通常采用本方法合成芳基磺酰氯。

磺酰氯通常可作为将各种磺酸转化为相应的磺酰胺、磺酸酯、亚磺酸和硫醇（酚）等的中间体。因为上述化合物除了硫醇（酚）外，都不能从磺酸直接制备。

磺酰溴也可以按类似的方法用三溴化磷和溴处理磺酸或磺酸盐而得。但磺酰溴在工业生产上的地位远不如磺酰氯重要。

磺酰氟可由氟磺酸作用于磺酸或磺酸盐而得。

$$RSO_2OH+FSO_3H \rightleftharpoons RSO_2F+H_2SO_4$$
氟磺酸　　磺酰氟

磺酰氟的特点是其磺酰氟基团异常稳定，不论分子中的烃基起何化学反应，而磺酰氟基团仍保持不变。

3.2.2.　生成磺酸酐

磺酸经亚硫酰氯或五氧化二磷等脱水剂处理，可转变成磺酸酐。

$$2RSO_2OH+SOCl_2 \longrightarrow (RSO_2)_2O+2HCl+SO_2$$
亚硫酰氯　　磺酸酐
$$2RSO_2OH+P_2O_5 \longrightarrow (RSO_2)_2O+2HPO_3$$

芳磺酸酐也可由三氧化硫和硝基甲烷的复合体直接处理芳烃而得。

$$2ArH+3SO_3 \longrightarrow (ArSO_2)_2O+H_2SO_4.$$

酰基氯与磺酸能生成混合酸酐，它是一种强有力的酰化剂[4]。

$$RSO_2OH+R'COCl \longrightarrow RSO_2OCOR'+HCl$$
酰基氯　　混合酸酐

3.2.3.　生成砜

烷基和芳基磺酸与芳香族化合物在各种脱水条件下进行反应，即生成砜：

$$RSO_2OH+R'C_6H_5 \longrightarrow RSO_2C_6H_4R'+H_2O$$
砜

此反应可能是先形成中间物磺酸酐，然后进一步生成砜[5]。

3.2.4.　生成硫酚

芳基磺酸和它们相应的磺酰氯可被磷和碘或无机酸与锌粉所产生的氢还原，得到硫酚。

$$ArSO_2OH+2P \xrightarrow{I_2} ArSH+P_2O_3$$
$$ArSO_2Cl+3H_2 \longrightarrow ArSH+2H_2O+HCl$$

虽然上述反应进行时有一定的难度，但多年来它一直是对氯苯硫酚工业生产的基础[6]。

3.3.　磺酸基的取代反应

磺酸基的取代反应多发生于芳基磺酸。芳基磺酸中的磺酸基，可以被—Cl、—Br、—I、—CN、—COOH、—H、—NH_2、—$NHNH_2$、—OH、—OR、—NO_2、—RS和—SH等基团所取代，分别生成各种相应的化合物。其反应机理包括碳-硫键的断裂，而键断裂的难易程度取决于取代基的几何形状和结构，所以只有那些比较容易进行的反应才具有工业应用价值。

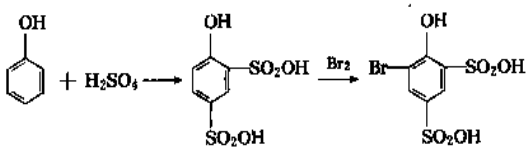
3.3.1.　水解脱磺酸基

水解脱磺酸基的方法工业上已应用了多年，此法可看成是磺化反应的逆过程。它主要用于从芳基磺酸制取芳烃[7]：

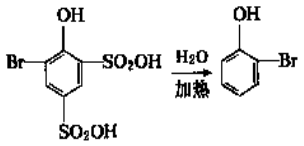
$$ArSO_2OH+H_2O \longrightarrow ArH+H_2SO_4$$

水解脱磺酸基反应所需的温度和压力均较高，且每种磺酸都有它各自的水解脱磺酸基温度。工业上可利用这一点来分离某些物理性质非常接近的同分异构体，例如从C_8异构体中分离出间二甲苯，以及萘和多烷基苯的分离等。在制备2-萘酚过程中，情况也有些类似。当第一步将萘磺化时，所得产物中85%为2-萘磺酸，15%为1-萘磺酸。为了分离出2-萘磺酸，可将混合物加热至165℃，此时1-萘磺酸将全部脱掉磺酸基成为萘，而2-萘磺酸则保持不变。

此外，作为磺酸的这一种性质，在有机合成中很有用。例如，由苯酚直接溴化合成邻溴苯酚是很困难的，因为苯酚极易溴化生成2,4,6-三溴苯酚。如果先将苯酚进行磺化，让苯环上的邻位和对位先接上磺酸基，再进行溴化时，就可避免发生上述情况：



最后再进行水解脱磺酸基，就得邻溴苯酚：



采用以上这样的方法，还可合成许多其它化合物，例如邻氯甲苯，2,3,5,6-四氯甲苯，2，6-二氯苯胺，2，6-二溴苯胺等。

3.3.2. 碱熔脱磺酸基

碱熔脱磺酸基的典型例子是从芳基磺酸钠生产酚类。

$$ArSO_2ONa+2NaOH \xrightarrow{熔融} \underset{酚钠}{ArONa}+Na_2SO_3+H_2O$$

将酚钠用无机酸酸化，即得到酚。此法在工业上可用来生产各种酚类化合物，如苯酚、对甲酚、2-萘酚、间苯二酚、羟基蒽醌、8-羟基喹啉和4-羟基联二苯等。

3.3.3. 其它基团取代磺酸基

采用一些氧化剂如氯酸钠，作用于磺酸盐，可获得烃类氯化物：

$$3ArSO_2ONa+6HCl+NaClO_3 \longrightarrow 3ArCl+4NaCl+3H_2SO_4$$

工业上利用上述反应，可生产氯代蒽醌和氯代萘等。因为芳烃直接氯化，往往会生成多氯代物。

将磺酸盐与氨或胺共热，或用碱金属的氰化物进行碱熔，则可得到腈：

$$ArSO_2ONa+NaCN \longrightarrow ArCN+Na_2SO_3$$

利用上面的反应可制备苯腈和苯二腈，以及萘、联苯和稠环芳烃等的含腈基衍生物。

磺酸基较易被硝基所取代，例如苯酚磺酸经硝化可得到硝基苯酚。用这种方法也可以制得1-萘酚和1-萘酚-7-磺酸等的2，4-二硝基衍生物。它们都是黄色染料。

脂肪烃磺酸中碳-硫键的断裂往往只需加热即可发生，例如将链烷基磺酰氯加热至150℃～250℃，可得到相应的烷烃氯化物[8]：

$$RSO_2Cl \xrightarrow{加热} RCl+SO_2$$

当加热链烷基磺酸钠，则得到的是相应的烯烃[8]：

$$RCH_2CH_2SO_2ONa \xrightarrow{加热} RCH=CH_2+NaHSO_3$$

这一反应在工业上曾被用于从炼油厂的酸渣（主要为石油磺酸）中回收得副产物烯烃[9]。

3.4. 磺酸中烃基的反应

磺酸基的存在往往会对烃基部分的化学性质产生不同程度的影响。例如甲磺酸和乙磺酸就不能被氯化和氯磺化，这是由于磺酸基对其邻近的碳原子产生了阻碍的作用。对长链烃基磺酸而言，氯化和氯磺化反应仍可顺利进行。磺酸或磺酰氯可用电化学的方法使之全氟化：

$$CH_3SO_2Cl+4F_2 \longrightarrow CF_3SO_2F+3HF+ClF$$

其产率随着磺酸中碳原子数的增加而有所下降[10]。C_8磺酸的全氟化物的工业生产就是采用此法。

磺酸中的其它官能团如羟基、氰、氨基、以及烯基等，在有机合成中仍能进行如常的反应，如苯酚磺酸可与甲醛进行树脂化反应，生成不溶于水的离子交换树脂。芳基磺酸可进行卤化、硝化和进一步磺化等反应，只是因为芳环上已有了磺酸基，在进行亲电取代反应时，较芳烃稍难些，而且使新进入的基团进入它的间位。

4. 生产方法

磺酸是由有机化合物经磺化剂磺化使其中的一个或一个以上的氢原子被磺酸基（$-SO_3H$）取代而成的产物。工业上应用的磺化剂有浓硫酸、发烟硫酸、氯磺酸和三氧化硫等。浓硫酸是最早应用的磺化剂，其磺化反应式为：

$$R-H+H_2SO_4 \rightleftharpoons R-SO_3H+H_2O$$

磺化反应为可逆反应，由于磺化时强烈放热，反应过程中有水生成，故及时移除反应热和所生成的水，均将有利于磺化反应的顺利进行。工业生产上采用的是加入过量的浓硫酸，通常要过量3～4倍，这就带来废酸的处理和污染环境的问题，于是就有采用氯磺酸作为磺化剂的工艺：

$$R-H+ClSO_3H \longrightarrow R-SO_3H+HCl$$

这是一个不可逆反应，氯磺酸用量接近理论值而无须过量，但在用氯磺酸磺化时，由于它的磺化能力比硫酸强，反应非常剧烈，工业生产上为使反应平稳而均匀地进行，常用硝基苯、邻硝基乙苯、邻二氯苯或二氯乙烷等作溶剂对反应物进行稀释，这样可使反应温和，操作控制简便，副反应少，所得产品也较纯。但氯磺酸本身腐蚀性很强，反应中又有氯化氢产生，虽然氯化氢可用水吸收后作为副产盐酸出售，但微量的泄漏也会产生对设备和建筑物的腐蚀。故除在医药、农药等对产品质量要求高而产量小的情况下较多应用外，工业上大量应用的磺化剂多为发烟硫酸和三氧化硫。

发烟硫酸除了可克服浓硫酸易被磺化反应所生成的水所稀释的缺点外，因其磺化能力较浓硫酸强，最适于活性较低的芳香族化合物磺化，并按被磺化物的活性及磺化程度采用不同浓度的发烟硫酸和不同的反应温度，由于反应中没有水游离出来，故反应速度快，反应温度也可控制得较低。例如由苯磺化制苯磺酸，采用浓硫酸为磺化剂时，其反应条件为170℃、10h；而当采用发烟硫酸为磺化剂时，则反应条件为45℃、0.5～1h。

三氧化硫的磺化能力最强，磺化反应几乎可在瞬间完成。更由于磺化时的大量放热，容易发生副反应甚至使有机物发生碳化，故工业上除采用空气将三氧化硫稀释外，在反应器的形式结构上也有很多的改进和创新。工业生产中大量应用三氧化硫作为磺化剂是在1947年后，由于合成洗涤剂的迅速发展，烷基苯磺酸的需量激增。1960年，由于高传热效率的薄膜式反应器的问世，成功地解决了磺化反应所生成热量的移除问题，为三氧化硫连续磺化技术的工业化创造了有利的条件。目前国内外大型合成洗涤剂厂均采用硫黄为原料，在燃硫炉中燃烧成二氧化硫，通过五氧化二钒催化氧化成三氧化硫，用空气调整至三氧化硫含量为10%的混合气，与十二烷基苯在降膜式反应器中并流而下进行磺化反应。虽然这样制得的三氧化硫的价格较硫酸和发烟硫酸为贵，但是由于用量省，收率高，最终还是合算的[1]。

在染料、医药等行业中，由于产量小，品种多，生产多为间歇式，为便于操作控制，多数仍采用发烟硫酸、氯磺酸和浓硫酸等为磺化剂，但在总的磺酸产量中所占份额不大。以美国1980年的统计为例，见表3。

表3　美国各种磺化工艺所占比重[1]

（1980年统计数字）

磺化工艺	产品量，kt/a	所占份额，%
SO_3—空气降膜式连续磺化	283.68	82.13
SO_3　溶剂磺化	29.49	8.54
氯磺酸磺化	22.68	6.57
其它①	9.53	2.76

① 包括间歇式 SO_3 磺化，100% H_2SO_4 磺化，20%、30%发烟硫酸磺化和氨基磺酸磺化等。

中国的磺化生产技术在50～70年代以浓硫酸和发烟硫酸釜式磺化为主。80年代起为了迅速发展表面活性剂工业，大量引进了三氧化硫连续磺化装置，到1990年底已达24套，多数为意大利Ballestra公司多管膜式连续磺化技术，也有少数为美国Chemithon公司双膜式连续磺化技术。参见表4及表6。

表4　中国磺化装置情况[3]

（1990年统计数字）

磺化工艺	装置套数	生产能力，kt/a	所占份额，%
SO_3—空气膜式连续磺化	29①	186	70
发烟硫酸磺化	18	80	30

① 其中引进装置24套。

表4中未列出其它的如浓硫酸等磺化工艺，因为它们分散于各染料中间体和制药等行业中，所产磺酸多数在本厂内转化成其它的最终产品，故统计困难，但产量均较小，所占份额不大。

5.　经济概况

磺酸及其盐类除了可作为商品直接销售和应用外，还是用来制造其它产品的重要中间体。所以它们的产量，较难作精确的统计，表5列举的是美国政府公布的数字。

从表5可看出，销售量远低于生产量，这主要是由于磺酸在某些生产厂中，进一步制成了染料、化妆品、洗涤剂和其它各种产品，被生产厂内部消化掉了。

中国在50～70年代开创了表面活性剂工业，陆续建成发烟硫酸磺化装置18套；80年代起又引进了国外技术和设备，发展了三氧化硫连续膜式磺化技术，并又自行建设了5套三氧化硫膜式磺化装置。至1990年，国产装置的生产能力约100kt/a（见表6）；引进装置的总生产

能力约160kt/a（见表7）。

表5 美国磺酸的产量和销售量[1]

（1980年统计数字）

产物名称	生产量,kt	所占份额,%	销售		产值千美元
			数量 kt	价格 美元/t	
十二烷基苯磺酸	102.73	38.58	48.62	992.08	101920
苯-、对甲苯-、二甲苯-、异丙苯-、对羟基苯磺酸等	45.32	17.02	33.98	859.80	38964
烷基苯磺酸	9.68	3.63	7.74	1300.71	12584
萘磺酸	64.55	24.24	12.91	5423.32	350075
联有酰胺键的磺酸	2.64	0.99	1.97	2491.20	6577
联有酯或醚键的磺酸	31.57	11.85	14.46	3068.80	96873
其它磺酸和磺酸盐	9.84	3.69	9.75	1278.67	12581
总计	266.32	100.00	145.86		723024

表6 中国国产磺化装置[5]

（1990年统计数字）

厂名	生产能力 t/h	磺化方式
潍坊合成洗涤剂厂	2.0	发烟硫酸，釜式反应器
黑龙江合成洗涤剂厂	0.8	发烟硫酸，釜式反应器
北京日化二厂	1.2	发烟硫酸，釜式反应器
上海合成洗涤剂厂	1.0	发烟硫酸，釜式反应器
	1.0	SO_3 双膜式
西宁日化厂	0.5	SO_3 双膜式
江西合成洗涤剂厂	0.3	发烟硫酸，釜式反应器
天津合成洗涤剂厂		发烟硫酸，釜式反应器
四平联合化工厂	0.3	发烟硫酸，釜式反应器
洛阳合成洗涤剂厂	1.0	发烟硫酸，釜式反应器
兰州合成洗涤剂厂		发烟硫酸，釜式反应器
徐州合成洗涤剂厂		发烟硫酸，釜式反应器
梧桐化工厂	0.5	发烟硫酸，釜式反应器
太原合成洗涤剂厂		发烟硫酸，釜式反应器
呼和浩特合成洗涤剂厂		发烟硫酸，釜式反应器
合肥日化总厂	0.8	发烟硫酸，釜式反应器
安阳日化厂	1.0	发烟硫酸，釜式反应器
淄博制酸厂	0.3	发烟硫酸，釜式反应器
湖南合成洗涤剂厂	0.5	发烟硫酸，釜式反应器
桂林合成洗涤剂厂	0.4	发烟硫酸，釜式反应器
	0.4	SO_3 双膜式
成都合成洗涤剂厂	0.8	SO_3 双膜式
昆明三聚磷酸钠厂	1.0	SO_3 双膜式

表7 引进三氧化硫连续磺化装置[6]

（1990年统计数字）

引进单位	规模 t/h	国外公司
南京烷基苯厂	1	意大利 M.M. 公司(双膜)
	3	意大利 Ballestra(多管膜式)
沙市日化厂	1	意大利 Ballestra(多管膜式)
济宁合成洗涤剂厂	1	意大利 Ballestra(多管膜式)
运城合成洗涤剂厂	1.6	意大利 Ballestra(多管膜式)
邵阳合成洗涤剂厂	1	意大利 Ballestra(多管膜式)
湖南日化总厂	1	意大利 Ballestra(多管膜式)
天津合成洗涤剂厂	2	意大利 Ballestra(多管膜式)
黑龙江合成洗涤剂厂	1	意大利 Ballestra(多管膜式)
成都肥皂厂	1.5	意大利 Ballestra(多管膜式)
张家口合成洗涤剂厂	1.6	意大利 Ballestra(多管膜式)
太原合成洗涤剂厂	1.6	意大利 Ballestra(多管膜式)
潍坊合成洗涤剂厂	1.6	意大利 Ballestra(多管膜式)
西安日化公司	1	意大利 Ballestra(多管膜式)
北京日化二厂	2	意大利 Ballestra(多管膜式)
合肥日化总厂	1.6	意大利 Ballestra(多管膜式)
韶关日化厂	1.6	意大利 Mazzoni(多管膜式)
本溪市日化厂	1.6	意大利 Mazzoni(多管膜式)
本溪石油化学厂	1	意大利 Mazzoni(多管膜式)
广州油化厂	1.6	意大利 Mazzoni(多管膜式)
徐州合成洗涤剂厂		意大利 Mazzoni(多管膜式)
武汉油化厂	1.6	美国 Chemithon(双膜)
大连油化厂	1	美国 Chemithon(双膜)
无锡合成洗涤剂厂	1	美国 Chemithon(双膜)

由于大量引进了三氧化硫连续膜式磺化技术，所以中国磺酸的产量增长速度较快，在磺化技术上也已接近国际水平。

6. 毒性

一般说，磺酸的毒性较小。即使原来的化合物有较大的毒性，但当引入磺酸基—SO_3H后，其毒性就显著减小。例如苯胺的LD_{50}为440mg/kg；而间氨基苯磺酸的LD_{50}为12000mg/kg。硝基苯的LD_{50}为640mg/kg；而间硝基苯磺酸的LD_{50}为11000mg/kg。究其原因，可能是由于引入磺酸基后，化合物由亲油转变为亲水。亲油性物质容易渗透皮肤进入机体而不能通过人体具有的正常功能所分解，造成累积性的中毒。然而当引入磺酸基使具有亲水性后，则可随尿液排泄出体外，或与甘氨酸和葡萄糖醛酸相结合，降低了毒性。对于苯磺酸而言，虽然从它的LD_{50}值看，毒性较大（LD_{50}=890mg/kg），但因摄入后易排出，故实际上并不那么可怕。主要是当它受热分解后，产生高毒的SO_2气体，则危害性就很大。

对萘环也有类似的情况，例如萘环上引入氨基会使

之成为致癌物，但如再引入磺酸基后，其致癌作用即消失。

用来制备去污剂的磺酸通常对皮肤有强烈的腐蚀性。那些由长链烷烃、C_{14}～C_{16}α-烯烃、1-异丙基萘、十二烷基联苯醚、丁二酸二辛酯、十二烷基醋酸等等所成的磺酸盐广泛地应用于去污剂和润滑剂，经急性和慢性毒性试验，均证实没有毒性[11]。

不过，也不是任何情况下引入磺酸基就能降低毒性，例如在萘环上引入OH基，可使萘的毒性降低，但此时如再引入磺酸基成为2-萘酚-6-磺酸，则毒性反而大为增加。因此，对具体化合物，还得具体分析。表8中归纳了某些磺酸的毒性数据，供参考。

表8　某些磺酸的毒性数据

化合物	CAS登录号	毒　　性
苯磺酸	[98-11-3]	对皮肤、眼睛和粘膜有强烈刺激性；大鼠口服半致死量 LD_{50}=890mg/kg
间硝基苯磺酸	[98-47-5]	其钠盐的 LD_{50}=11000mg/kg
间氨基苯磺酸	[121-47-1]	LD_{50}=12000mg/kg
对甲苯磺酸	[104-15-4]	对皮肤和粘膜有强烈刺激性，LD_{50}=2480mg/kg
十二烷基苯磺酸	[27176-87-0]	LD_{50}=890mg/kg
1-萘磺酸	[85-47-2]	LD_{50}=420mg/kg
2-萘磺酸	[120-18-3]	LD_{50}=400mg/kg
2-萘酚-6-磺酸	[84-87-7]	LD_{50}=250mg/kg
1-萘胺-4-磺酸	[84-86-6]	LD_{50}=300mg/kg
氟代甲磺酸	[421-20-5]	LD_{50}=112mg/kg

7. 磺酸及其衍生物的用途

有关磺酸的用途前面已陆续提到过一些。除大量用作洗涤剂外，它和它的衍生物是重要的精细化学品，可用作催化剂、乳化剂、润滑油添加剂、离子交换树脂，以及其它多种专用化学品。它们也是制备酚类化合物、染料、医药、皮革鞣剂和杀虫剂等的重要中间体。有关这方面新的化合物及其用途正在不断得到开发，并受到广泛的重视。下面列举一些作为精细化学品的应用例子。

7.1. 芳基和烷基芳磺酸

2-萘磺酸[120-18-3]是典型的芳磺酸，它适于作为马来酸酐-烯烃共聚物的稳定剂。经过对众多的稳定剂的研究比较，2-萘磺酸、1，3-苯二磺酸[98-48-6]、2，6-萘二磺酸[581-75-9]和1,3,6,8-萘四磺酸[33192-25-5]等都是非常好的稳定剂[12]。

偶氮磺酸是一种理想的口红染料[13]，它和皮肤的相溶性优于曙红基染料，它能溶于油和普通的口红拼料中，而成盐后又能溶于水，故用偶氮磺酸制的口红能用肥皂洗掉，具有优良的使用性能。此外，偶氮磺酸钠无毒，故可用作食品色素。

烷基芳磺酸的典型代表是对甲苯磺酸。它是甲苯和100%的硫酸磺化反应制得的最简单的产品之一。它能改进分散染料的水溶性[14]。在分散染料，如偶氮苯、对氨基偶氮苯、对羟基偶氮苯、对二甲胺基偶氮苯（甲基黄）和1-偶氮苯基-4-氨基萘等中加入1～2倍（摩尔比）的对甲苯磺酸，它们就能被水所溶解，从而改进了分散染料的印染性能。对甲苯磺酸的水溶液能从石油油品中萃取钒[15]，是一种很有效的萃取剂。在己内酰胺催化聚合中，对甲苯磺酸和2-萘磺酸都是很好的引发剂[16]。在α-甲基苯乙烯二聚中，对甲苯磺酸可被用作催化剂[17]。

烷基芳磺酸可以用来制备农药杀菌剂，它们的含铜衍生物广泛用于杀菌喷洒剂[18]。烷基-2-萘磺酸可有效地控制小牛皮在浸渍液中的溶胀度，使溶胀度不随pH值的变化而改变[19]。这在制革过程中有重要的实用意义。

7.2. 磺酸齐聚物

将烯烃基磺酸、羟基烷磺酸、烷基磺酸内酯等在无水情况下，加热至110℃以上，即得磺酸齐聚物。工业上将1-十六碳烯在降膜式反应器中用SO_3连续磺化所得的1-十六烯磺酸[30644-46-3]在150～153℃下加热2.25h，得到它的齐聚物，再将此齐聚物甲酯化，即得到性能优良的可用于聚氯乙烯等树脂的增塑剂。

C_{14}～C_{20}磺酸内酯齐聚物经皂化后所生成的盐，是很有用的表面活性剂，常用作工业用除垢剂。磺酸的齐聚物二磺酸在石油开采中用作酸性钻井循环泥浆中的发泡剂，以避免泥浆在低温或放置过程中析出固体物。

7.3. 氟代有机磺酸

氟代有机磺酸中以三氟甲磺酸的用途较广。在硫酸中加入少量三氟甲磺酸，即成为一种很有效的液相烷基化催化剂。它可使低级烯烃如丙烯、丁烯等对低分子量的异构烷烃发生液相烷基化反应而得到高度支链化的C_7～C_8烃。因具有很高的辛烷值，可掺合到一般汽油中以提高汽油的使用等级。

三氟甲磺酸与五氟化锑（SbF_5）可以载附在氧化铝、磷酸铝、木炭等表面上，作为C_4～C_{12}石蜡烃的加氢异构化催化剂[20]，所得的异构化产物，是优质的汽油和煤油。

7.4. 丙烯酰胺基烷基磺酸

在丙烯酰胺基烷基磺酸中，以2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸[15214-89-8]（工业上简称为AMPS单体）的用

途为最广[21]。它是白色结晶，能溶于水和二甲基甲酰胺(DMF)中，微溶于甲醇、乙醇和异丙醇。其用途可概括如下：

(1) 表面活性剂 AMPS单体的钠盐与长链的硫醇或伯胺进行共轭加成，所得的产物是可在硬水中使用的表面活性剂。如果采用氟化的硫醇，则所得的共轭加成物可作为消防泡沫的起泡剂。

(2) 铜电镀液添加剂 在铜电镀液中添加了AMPS单体，则可得到很光亮的铜镀件。

(3) 印染助剂 染色中掺加AMPS单体的共聚物，除了有匀染作用外，还可增加织物纤维的染色牢度。

(4) 纺织上浆剂 AMPS单体与醋酸乙烯和丙烯酸的共聚物具有良好的粘合功能，而且形成的浆膜具有弹性和柔软性，经加热处理后，对退浆、精炼均无妨碍。在合成浆料中最为理想，可用于涤/棉混纺和涤纶长丝等纱线的上浆。

(5) 织物的定型免烫剂和抗静电剂 AMPS单体的共聚物对涤/棉混纺纤维有抗皱、不吸灰等作用，对棉纤维有阻燃作用。

(6) 喷墨印刷油墨 用疏水性的染料溶液浸渍含AMPS的疏水性聚合物微粉，则微粉就发生溶胀而生成免涂刷的喷墨印刷油墨。

(7) 玻璃防雾剂 玻璃在潮湿的环境中，当温度达到露点以下时，会在表面凝结成微小水滴，降低了玻璃的透明度，尤其是汽车挡风玻璃在湿度较大天气或使用空调时，常会因玻璃表面结雾而妨碍了视线，容易引起事故。当在玻璃表面涂上一层AMPS的均聚物后，则可使凝结的微小水滴能迅速扩散形成极薄的水膜或结成大的水滴顺玻璃流下，起到防雾的作用。

7.5. 丙烯酰亚胺氨基乙磺酸

丙烯酰亚胺氨基乙磺酸及其衍生物系由丙烯腈依次与SO_3、2，2-二甲基丙烷以及NH_3在−30～−75℃的低温下反应而得[22]。它可用作絮凝剂，以及制备聚合物。

7.6. 酰胺基烷基磺酸

酰胺基烷基磺酸系由腈类与烯烃及浓硫酸或发烟硫酸反应制得[23]，可用作钙皂的分散剂。

7.7. 全氟代异烷氧基烷基磺酸[24,25]

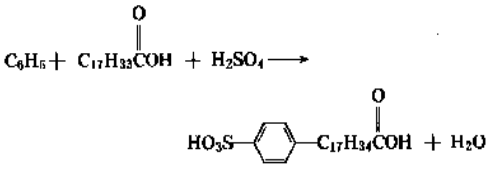
全氟代异烷氧基烷基磺酸可由其对应的磺酰氟或磺酰氟水解制得。将磺酰卤与水在约100℃下加热6～10h，所得反应物用乙醚萃取，分出萃取相，蒸去乙醚，即得磺酸产品。

全氟代异烷氧基烷基磺酸可用作干粉灭火剂的一个主要配料组分。它们的碱金属盐易溶于水，故可用作分散剂、乳化剂和去污剂，也可用于润滑剂和增塑剂中。此类磺酸的多价金属盐，例如钙盐，有很强的疏水性，可用于防水纸张和织物中。

7.8. Twitchell's试剂

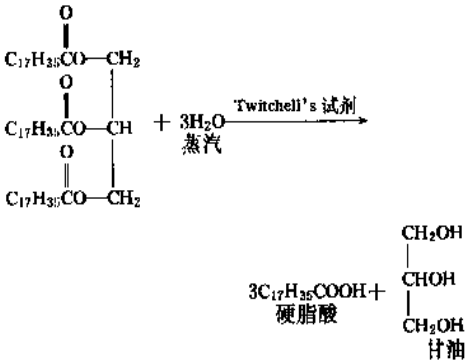
Twitchell's试剂[3055-92-3和82415-39-2]在工业上用于油脂的水解。油脂是不饱和或饱和脂肪酸的甘油酯。在油脂中加入此试剂约1%，然后通入直接蒸汽，即可使油脂发生水解[26]。

Twitchell's试剂可由苯或萘和油酸中加入浓硫酸在30℃下反应制得：



Twitchell's试剂

硬脂酸甘油酯的水解反应如下：



参考文献

[1] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 22, pp. 2～61, 1983.

[2] 张珂、周思毅，《造纸工业蒸煮废液的综合利用与污染防治技术》，第十二章，轻工业出版社，北京，1992年。

[3] 郑薇、李宛等，《表面活性剂发展趋势及其对策》，金陵石化公司情报所(索取号：JLQ005/93)，南京，1993年6月。

[4] Karger, M. H., Mazur, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **90** (14), 3878 (1968).

[5] Proell, W. A., Adams, C. E., *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2217 (1949).

[6] US 2947788 (1960), Pitt, H..

[7] Gilbert, E. E., "Sulfonation and Related Reactions", pp. 425～442, Interscience Publishers, New York, 1965.

[8] Asinger, F., "Chemie und Technologie der Paraffin-Kohlenwasserstoffe", S. 428, Akademie Verlag, Berlin, 1956.

[9] US 3341614 (1967), Wirth, M. M., Habeshaw. J..

[10] Bank, R. E., Hazeldine, R. N., "The Chemistry of Organic

Sulfur Compounds", vol. 2, pp. 165～176, Pergamen Press, Inc., New York, 1966.

[11] Swisher, R. D., "The Soap and Detergent Association Scientific and Technical Report No. 4", Soap and Detergent Association, New York, 1966.

[12] NL-A 6405547(1964).

[13] FR 1404784(1965).

[14] Katayama, A., Takagishi, T., Konishi, K., Kuroki, N., Kolloid, Z. Z., *Polym.*, **208**(12), 162(1965).

[15] Kotova, A. V., Emel' yanora, S. V., Ben' kovskii, V. G., *Khim. Tekhnol. Topl. Masel*, **10**(10), 29(1965).

[16] Reinish, G., Jaeger, W., Schopor, I., *Abh. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin Kl. Chem. Geol. Biol.*, (1), 283 (1963).

[17] JP 66—6335(1966), Suzumura, M., Yasui, H..

[18] US 2897114(1959), Sauls, T. W..

[19] Post, D., *Leather*, **15**, 69(1964).

[20] US 3878261(1975). Gardner, L. E..

[21] "AMPS Monomer, Product Bulletin", Lubrizol Corp., Wickliffe, Ohio, Jan., 1982.

[22] DE—OS 2341627(1974), Steinhardt, C. K..

[23] GB 1090779(1967), Arlt, D..

[24] US 3821290(1974), Anello, L. G., Sweeney, R. F..

[25] Millington, J. E., Brown, G. M., Pattison, F. L. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3846(1956).

[26] Groggins, P. H., "Unit Processes in Organic Syntheses", 3rd ed., pp. 689～691, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York-London, 1947.

huangwanjihua

磺烷基化 Sulfoalkylation

见磺化与硫酸盐化。

hunhe

混　合　Mixing and Blending

施力田　北京化工大学
耿孝正　北京化工大学
王英琛　北京化工大学
林猛流　北京化工大学

1. **过程特征及参数**…… 682
1.1. 流体流型…… 682
1.2. 速度分布和剪切速率分布…… 682
1.3. 混合过程的特征参数…… 683
1.3.1. 叶轮雷诺数…… 683
1.3.2. 搅拌功率，功率准数…… 683
1.3.3. 排出流量，排出流量准数…… 683
1.3.4. 循环流量，循环流量准数…… 684
1.3.5. 循环时间，翻转率…… 684
1.3.6. 混合时间，混合准数…… 685
1.4. 宏观混合与微观混合…… 685
2. **几种混合体系**…… 685
2.1. 低粘度互溶液体混合…… 685
2.1.1. 两液体量相差明显的混合…… 685
2.1.2. 两液体重度差较大时的混合…… 685
2.2. 高粘度流体的混合…… 686
2.2.1. 高粘度牛顿流体的混合…… 686
2.2.2. 非牛顿流体的混合…… 686
2.3. 气-液分散 …… 686
2.4. 液-液分散 …… 687
2.4.1. 分散特性…… 687
2.4.2. 混合指数…… 687
2.5. 固-液悬浮 …… 687
2.5.1. 固-液悬浮的几种形式 …… 688
2.5.2. 影响悬浮性能的因素…… 688
3. **混合搅拌中的传热**…… 688
3.1. 低粘度流体的传热…… 688
3.1.1. 混合搅拌槽内壁的传热…… 689
3.1.2. 盘管传热…… 689
3.1.3. 垂直管束…… 689
3.2. 高粘度流体的传热…… 689
3.3. 传热与搅拌功率…… 689
3.4. 混合槽内其它换热方法…… 690
3.4.1. 外循环换热…… 690
3.4.2. 溶剂汽化撤热…… 690
3.4.3. 表面汽化撤热…… 691
4. **混合搅拌中的传质**…… 691
4.1. 气-液分散中的传质 …… 691
4.2. 固-液传质 …… 691
5. **装置、结构及选型**…… 691
5.1. 槽体…… 691
5.2. 搅拌桨叶…… 691
5.2.1. 轴向流桨叶…… 692
5.2.2. 径向流桨叶…… 692
5.2.3. 高剪切叶轮…… 694
5.2.4. 高粘度液体的搅拌桨叶…… 694
5.3. 构件…… 694
5.3.1. 挡板…… 694
5.3.2. 换热构件…… 694
5.4. 其它混合装置…… 694
5.4.1. 射流混合…… 694
5.4.2. 静态混合器…… 695
5.5. 技术发展趋势…… 696
6. **测定方法及参数关联**…… 696
6.1. 液滴大小及分布…… 696
6.2. 搅拌功率…… 696
6.2.1. 扭力传感器法…… 696
6.2.2. 测量搅拌电机的某些参数推算轴功率…… 696
6.3. 排出流量、循环流量…… 697
6.4. 循环次数…… 697
6.5. 混合时间…… 697
7. **设计计算**…… 697
7.1. 搅拌功率…… 697
7.1.1. 高粘度牛顿流体…… 697

7.1.2. 高粘度非牛顿流体…… 698
7.1.3. 固-液混合搅拌槽的功率 …… 698
7.2. 混合设备的放大…… 698
7.2.1. 低粘度互溶液体…… 698
7.2.2. 液-液分散 …… 698
7.2.3. 气-液分散 …… 698
7.2.4. 固-液悬浮 …… 698
8. 捏合…… 699
8.1. 间歇捏合机…… 699
8.2. 连续混合机…… 701
9. 固体混合…… 701
9.1. 混合度…… 702
9.1.1. 标准方差、混合系数…… 702
9.1.2. 混合曲线…… 702
9.2. 混合机内的离析…… 702
9.3. 固体混合机…… 702
参考文献…… 704

混合是将二种或多种性质相似或不同的物料，在其共同所占有的体积中达到均匀分布的一种过程。尽管从热力学的角度分析，浓度不匀的体系转向浓度均匀可以自发进行，但要在短时间达到均匀状态就必须外加能量。搅拌、掺和、捏和、射流混合等都是外加能量的混合方法。

从广义上看，混合的目的可以说是为了得到一个均匀的场，它可以是温度场，也可以是浓度场，或是一个非均相的分散场。

混合是化学工程中一项基本的单元操作，它不仅在化学工业中普遍采用，而且在轻工、冶金、制药、食品、选矿、污水处理中应用也很广泛。实现混合过程以搅拌操作最为常见，如萃取、传热，反应等过程也常采用搅拌以达到混合的目的。

膏状物料的混合，高粘稠液体中加入少量粉体或液态添加剂，使其能得到均匀的混合物，这些操作称为捏合（blending），应用也很广泛，例如塑料加工、橡胶加工等。捏合与固体混合在物料的物性范围、流动特征及设备使用上与通常的混合有较大的差异，故在安排上予以单独论述。

1. 过程特征及参数

这里所指的过程是搅拌混合过程，它既包含了单从搅拌的角度来研究的流体流动，又包含了从混合角度来研究的均匀化过程。

1.1. 流体流型

影响流体流型的因素有：搅拌方式、搅拌槽的形状，叶轮和槽内构件的几何型式及尺寸、安装位置、操作条件和被处理物料的性质。

搅拌器、槽体及槽内构件（挡板、换热构件等）组成了一套搅拌装置，提供了流体流动的空间。

图1a表示了无挡板条件下的流型，流体在槽内随搅拌桨叶旋转产生强烈的打旋现象。为了消除这种打旋现象可以在槽内设置挡板。图1b为加挡板后的轴向流叶轮的流体流动状态，打旋现象消失，代之以上下循环流动。

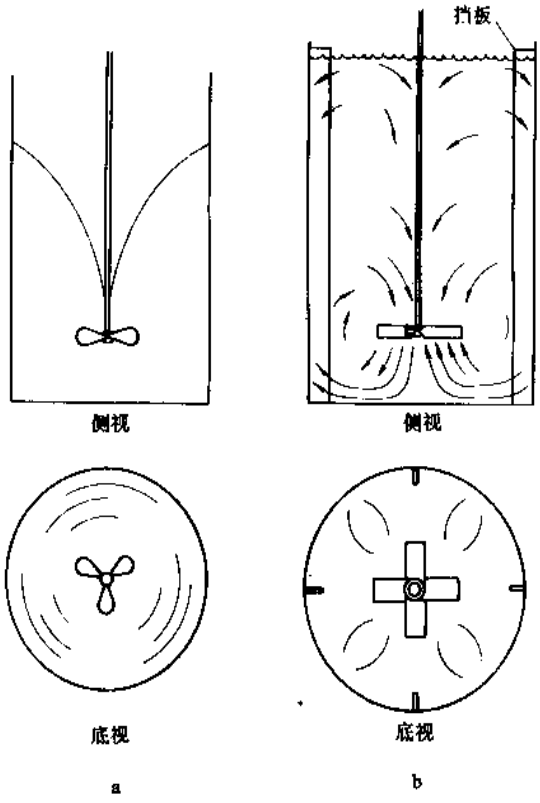


图1 混合槽的流体流型
a. 轴流式螺旋桨的流体流型；
b. 加挡板后轴流式涡轮产生的流型

在无挡板的条件下，方形槽内也不会出现打旋现象。

图2a显示了使用径向流叶轮时槽内流体的流型，由于流体是经叶轮径向流出的，因此存在着上下两个循环区，图2b表示了侧伸式搅拌时的流体流动状态。

1.2. 速度分布和剪切速率分布

搅拌槽内的流体流动是三维的，不同桨型、有无挡板、其它内构件的放置与否，使得这一流动在不同方向

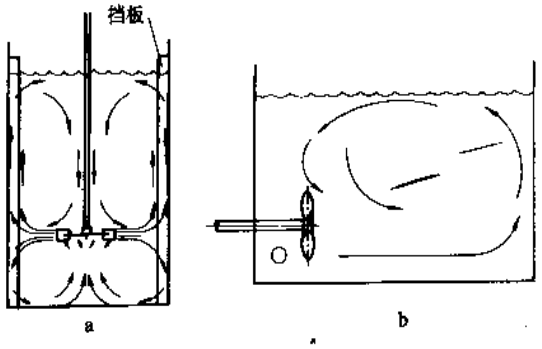


图 2　不同搅拌方式的流体流型

a. 有挡板径向流叶轮的流动状态；b. 侧伸式搅拌的流型

上的分速度差异显著，如在无挡板条件下，切向速度占主要地位；有挡板的轴向流桨叶则以轴向速度占主导地位。此外槽内不同区域其速度的方向和大小都是不同的，径向流叶轮的水平中心线的截面上径向速度达到最大值，如图 3 所示。从图 3 还可看出速度分布的非线性使得各点的速度梯度也不相等，同样存在着分布，也即剪切速率存在着分布，根据牛顿粘性定律，当二层速度不等的流层流动时，层间会产生剪切应力，这一应力的存在使得流体团块被拉伸、破碎。显然在叶轮区这种作用是最强烈的，因此流体通过叶轮区后其混合效果会产生一次飞跃。

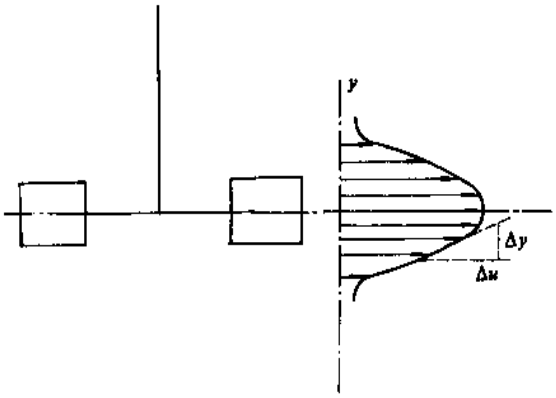


图 3　径向流叶轮典型的速度分布

Δu—相距 Δy 二层流体的速度差；Δy—层间距；

Δu/Δy—剪切速度

1.3.　混合过程的特征参数

1.3.1.　叶轮雷诺数

叶轮雷诺数（Re）用下式表示：

$$Re=\frac{\rho ND^2}{\mu} \tag{1}$$

式中　ρ——料液重度，kgf/m³；

N——搅拌转速，s⁻¹；

D——叶轮直径，m；

μ——料液粘度，kgf/(m·s)。

1.3.2.　搅拌功率，功率准数

搅拌槽内液体运动的能量来自搅拌桨叶，因此搅拌桨所消耗的轴功率的大小是槽内搅拌程度和流体运动状态的度量。搅拌所需的功率取决于人们对槽内流动形态和湍动程度的要求，也取决于搅拌叶轮的大小、形状、转速、搅拌槽内构件的情况及流体的性质等。

搅拌所需的轴功率以 P 表示。可引出功率准数 N_p

$$N_p=\frac{P}{\rho N^3D^5} \tag{2}$$

式中　P——轴功率，W；

ρ——流体密度，kg/m³；

N——搅拌转速，1/s；

D——桨叶直径，m。

通常将 N_p 与 Re 相关联，得

$$N_p=KRe^x \tag{3}$$

式中　K——比例系数。

将 N_p 与 Re 的关系以曲线给出，如图 4 所示，不同桨叶型式，不同槽内构件的配置都会影响曲线的形状。它与搅拌槽的大小无关，只要几何构形一样均可使用。

图 4 示出的曲线是一多种搅拌器的 N_p-Re 曲线，在低 Re 数区（$Re<10$）N_p-Re 成直线关系，而且斜率为−1，称为搅拌层流区，当 Re 增大到一定程度后，曲线呈水平状，此时进入完全湍流区（$Re>10^4$）。介于此二区间的为过渡流区。

在无挡板的搅拌槽内，产生流体打旋，靠壁的液面升高，此时必须考虑重力影响，引入弗鲁特准数（Fr）。即 $N_p=f(Re,Fr)$

$$Fr=\frac{N^2D}{g} \tag{4}$$

式中　N——转速，s⁻¹；

D——桨径，m；

g——重力加速度，m/s²。

不同的桨型有不同的 N_p 曲线或关联式，已知该曲线后就可得到任何操作条件下的 N_p 值，然后通过（2）式求得操作条件下的轴功率 P。

1.3.3.　排出流量，排出流量准数

叶轮直接排出的液体量称为叶轮的排出流量，排出流量准数 N_{q1} 表示为：

$$N_{q1}=\frac{Q_d}{ND^3} \tag{5}$$

式中　Q_d——叶轮排出流量，m³/s；

N——叶轮转速，s⁻¹；

D——桨叶直径，m。

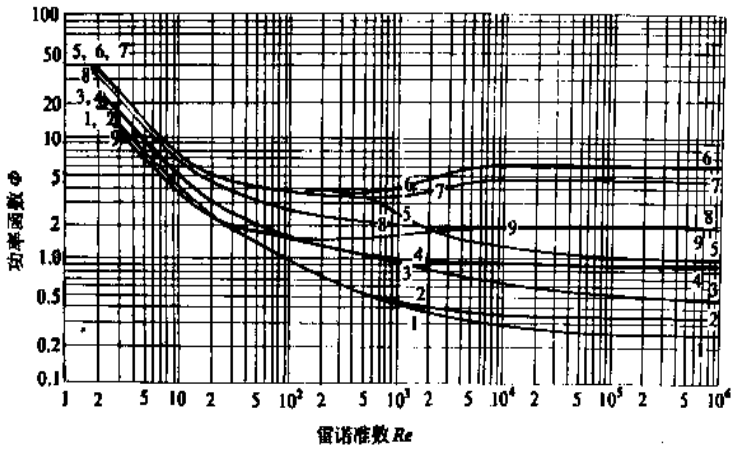


图 4　一些不同型式搅拌器的功率曲线

1—螺旋桨，螺距等于直径，无挡板；2—螺旋桨，螺距等于直径，4 块宽度为 0.1T 的挡板；
3—螺旋桨，螺距等于 2 倍直径，无挡板；4—螺旋桨，螺距等于 2 倍直径，4 块宽度为 0.1T 的挡板；
5—六平叶片涡轮，无挡板；6—六平叶片涡轮，4 块宽度为 0.1T 的挡板；7—六弯叶片涡轮，4 块宽度为 0.1T 的挡板；
8—扁形涡轮，$T/D=3$，8 个叶片，$W/D=0.25$，45°角，4 块宽度为 0.1T 的挡板；
9—平桨，2 个叶片，4 块宽度为 0.1T 的挡板（其中 T 为槽径，D 为桨径，W 为桨叶宽度）
曲线 1，有挡板　曲线 2，无挡板

叶轮的排出流量有时又称为叶轮的泵送流量或泵送能力。直径相同的不同叶轮处于相同转速下，N_{qc}大的叶轮其排液能力也大。

图 5 为排出流量准数与 Re 的关系，从图 5 中可见，当槽内流体完全处于湍流状态时，N_{qd}不再随 Re 的增加而变化，此时即表示排出流量与叶轮转速成正比。

1.3.4.　循环流量，循环流量准数

槽内叶轮的排出流在槽内流动时，由于流体的粘性作用夹带周围其它流体作全槽运动。因此参与全槽循环流动的流体量总是大于叶轮的排出流量，这一流动的总量称循环流量，其大小还与叶轮结构及槽内构件等因素有关。

以循环流量表示的流量准数称为循环流量准数（N_{qc}）

$$N_{qc}=\frac{Q_c}{ND^3} \tag{6}$$

式中　Q_c ——循环流量（m^3/s），N、D 同前。

有人进行了多种型式桨叶的实验，一般情况下得到 $\frac{N_{qc}}{N_{qd}}=1.7\sim1.95$[1]。

1.3.5.　循环时间，翻转率

循环时间是槽内液体在叶轮的作用下全部循环一次（也可理解为全部通过叶轮一次）所需的时间，循环时间

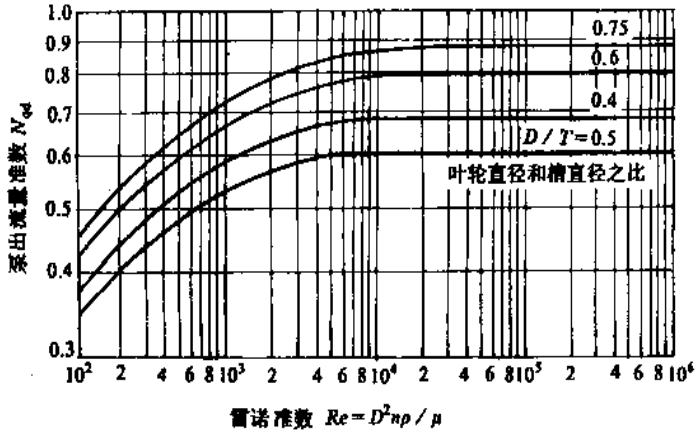


图 5　N_{qc}与 Re 的关系曲线

的长短也标志着槽内循环流量的大小。

循环时间的另一种表示方式是翻转率[2]它被定义为：

$$I=\frac{Q_c}{V}$$

式中　I ——翻转率，s^{-1}；

Q_c ——槽内循环流量，m^3/s；

V ——槽内液体体积，m^3。

翻转率表示着单位时间内全槽液体通过叶轮的次数。

1.3.6. 混合时间，混合准数

混合时间是指在搅拌的正常操作开始，至全槽分布均匀所需的时间。一般在正常操作开始加入示踪剂，以判定最终的均匀状态。测定的混合时间与所采用的测量方法，示踪剂的种类和用量及最终均匀状态的确定方法等有关。

使体系达到混合均匀所需搅拌桨的总转数，称为混合准数（N_n），其表示方法为：

$$N_n=\theta \cdot N \tag{7}$$

式中　θ ——混合时间，s；

N ——叶轮转速，s^{-1}。

1.4. 宏观混合与微观混合

宏观混合和微观混合不是分阶段进行，而是同时存在的。

（1）微观混合　流动场中任何一个局部只要存在浓度差就存在分子扩散，通过分子扩散达到分子尺度上的均匀就是微观混合[3]。分子级的接触是化学反应的必要条件，因此在一有化学反应的搅拌槽内，能达到微观混合的程度是最理想的，但在不少情况下，特别是在高粘度物系中要达到全槽性的微观混合是困难的。

（2）宏观混合　流体的宏观流动造成宏观尺度上的混合，其结果使得槽内的浓度逐渐均匀，这种均匀只是将不同物料的“团块”混合起来，如将取样测试的样品量减小到相当小的程度，又会发现它们的不均匀性，甚至可以得到是完全分隔的结论。

宏观混合的结果会大大增加分子扩散的表面积，减小了扩散距离，提高了微观混合的速度。二者结合的结果才能达到全槽性分子尺度上的均匀。

2. 几种混合体系

根据物料物理性质（如粘度、数量、重度、物态等）的不同，采用不同的混合方法和设备，它们大体有下述5种体系。

2.1. 低粘度互溶液体混合

高低粘度的划分很难有一个确切的定量界限，根据Oldshue[4]提出的概念，认为在一定规模搅拌槽内，低粘度是指＜5000mPa·s（cP），高粘度是指＞50000mPa·s（cP），在此间为中等粘度。

互溶液体混合的特点是：要求混匀的液体间不存在相界面，没有相间扩散。因此，它的混匀时间比较短，最终较易达到分子尺度上的均匀。这一体系的混合是比较容易的操作过程。

对于一个互溶液体在搅拌槽内的混合过程，要求槽内有较强的循环流动，而对液体的剪切作用则要求不高。

体积分别为V_A、V_B的二种液体混合，其最终浓度（对A组分）是：

$$C_A=\frac{V_A}{V_A+V_B} \tag{8}$$

达到此浓度时，表示混合均匀，达到此浓度的混合时间长短，标致着混合效果的好坏。

图6表示了以电介质为示踪剂，用电导仪测量浓度所确定的混合时间（θ的90～95%）。

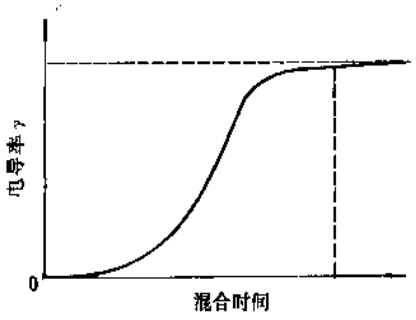


图6　电导率与混和时间的关系

2.1.1. 两液体量相差明显的混合

指要求将少量液体很快分布到已有大量液体的槽内非达到均匀混合。例如反应过程中催化剂的混入，液相产品中混入某种添加剂等，一般要求能在短期内完成，特别是对一些快速反应更是如此。因为这种混合主要发生在叶轮区内，如投入的料液很快能跟随循环物料进入叶轮区，将会得到满意的结果，显然，在挡板的背侧，或在槽内液层表面进料是不合适的。

2.1.2. 两液体重度差较大时的混合

应将重度大的物料投入重度小的物料中，并在开动搅拌的条件下投料，可得较好的效果。

2.2. 高粘度流体的混合

2.2.1. 高粘度牛顿流体的混合

高粘度流体混合过程中，不存在流体的湍动，没有涡流扩散，混合主要是通过层流剪切作用，导致流体变形和伸展，将待混合的物料撕拉成越来越薄的薄层而达到的[5]。

混合时间通过实验测得。文献中报道的许多混合时间数据多是混合相同密度与粘度液体的。当需混合的液体密度、粘度不同时，混合时间还与液体密度差、混合物的粘度差等有关。

混合准数 N_t，在层流区，基本上与雷诺准数无关[5]。

2.2.2. 非牛顿流体的混合

不遵守牛顿粘性定律的流体称非牛顿流体。牛顿粘性定律指出，作用在流体上的剪切应力 τ 与其产生的速度梯度 $\dot{\gamma}$ 成正比，即

$$\tau=\mu\dot{\gamma} \tag{9}$$

因此

$$\frac{\tau}{\dot{\gamma}}=\mu=\text{常数} \tag{10}$$

μ 为牛顿流体的粘度，不随剪切速率 $\dot{\gamma}$ 改变，但对非牛顿流体，$\frac{\tau}{\dot{\gamma}}$ 不是常数，以 μ_a 表示称为表观粘度，μ_a 随 $\dot{\gamma}$ 值而变化，是剪切速率的函数或同时还是剪切时间的函数。许多多相分散物系及高分子溶液或熔融体都是非牛顿流体。

流体在剪切应力作用下产生相应的剪切速率，剪切应力与剪切速率的关系为该流体在给定温度、压力条件下的流变特性，即

$$\tau=f(\dot{\gamma}) \tag{11}$$

式（11）称为流变方程，其图形称流变曲线或流动曲线，非牛顿流体可分为3种不同类型。(1) 假塑性流体——μ_a 随 $\dot{\gamma}$ 值增大而减小的流体，高分子溶液或熔融体多属此类；(2) 胀塑性流体——μ_a 随 $\dot{\gamma}$ 值增大而增大的流体，例如固体颗粒的悬浮液；(3) 塑性流体——当剪切应力达到一定值时才开始流动的流体，又分为宾汉塑性流体、屈服-假塑性流体和屈服-胀塑性流体。其流变曲线见图7。这3类不同的非牛顿流体均为与时间无关的纯粘性流体。

非牛顿流体的流变特性有多种不同形式的经验方程描述，其中最简单的是幂律方程，即：

$$\tau=K\dot{\gamma}^n \tag{12}$$

式中 τ——剪应力，N/m^2；

K——稠度系数，Ns^n/m^2

n——流变特性指数或幂指数。

对于牛顿流体，$n=1$，$K=\mu$。对于非牛顿流体 $0<n<1$。此时 $\frac{\tau}{\dot{\gamma}}=\mu_a=K\dot{\gamma}^{n-1}$ 为表观粘度的表达式。

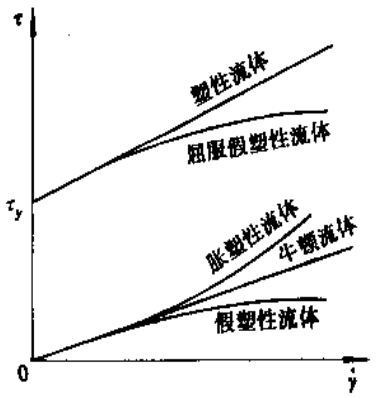


图7 与时间无关的粘性流体流变图

$\dot{\gamma}$—剪切速率；τ—剪切应力

通过对混合过程的测定，揭示了牛顿流体与非牛顿流体两者混合过程的相似处与异同处。相似处指在一定的叶轮及其转速范围内，混合进程主要取决于叶轮的转速；不均匀度方差与叶轮转速间的关系都近似为一次方关系。但是非牛顿流体对混合速率的影响，尚没有充分的数据得到普遍性的结论[7,8]，假塑性和粘弹性程度要求有不同型式的搅拌器与之作最佳匹配。

2.3. 气-液分散

气-液混合广泛存在于许多工业过程，如氧化、加氢、氯化、好氧发酵、污水处理等。根据过程的不同要求，供气与否及是否带搅拌可以把气-液混合设备分为3大类：(1) 没有供气系统的自吸式装置；(2) 有供气系统的搅拌装置；(3) 只有供气系统或供气和泵组合的装置。

图8表示气体在槽内的流动状态。当搅拌转速小于临界分散转速 N_{CD}（对应于图中a→c时的转速，也称液泛点）时，气泡并不进入叶轮下方的区域；当搅拌转速高于再循环转速 N_R（对应于图中d→e时的转速）时，则有大量的气泡再循环回搅拌器。

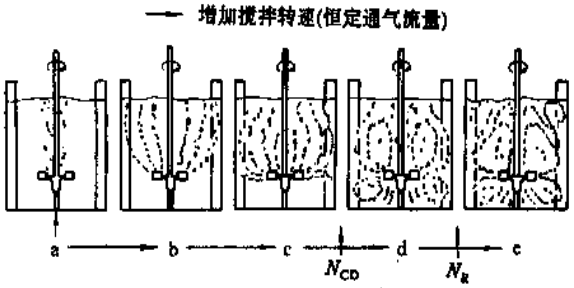


图8 槽内气体的流动状态[9]

气-液传质速率与气体在液体中的分散程度密切相

关。分散程度越高，则传质速率越高。气体在液体中的分散程度可用气含率，气泡尺寸及比表面积来表征，这3个参数之间有一定的相互关系。

(1) 气含率　表示气-液分散体系所含气体的体积分率，它是一无因次参数。可分为总体气含率及局部气含率，分别表示总体和局部的气-液分散状况。总体气含率 ε_G 是表征槽内总的气-液分散状态的一个参数。

$$\varepsilon_G \propto V_s^A P_v^B \tag{13}$$

式中　V——槽内表观气速，m/s；

P——单位液体体积的功率，W/m³；

A——0.2～0.7；

B——0.2～0.7[10]。

叶轮的型式，搅拌槽的大小，叶轮直径与槽径之比以及物系等都会影响到参数 A 和 B 的大小，具体可参阅有关文献 [11～20]。

局部气含率与气体在搅拌槽中的停留时间及传质相界面积密切相关。局部气含率的研究有助于深入了解搅拌槽内气-液分散的状况。

在气-液搅拌槽中，气-液流动状况及相际传质与气泡大小分布密切相关，对气泡大小分布的研究有助于深入理解传质特性和气-液分散机理，为气-液搅拌槽的设计放大提供参考。

由于气-液分散体系中气泡不是球形的，通常采用气泡的当量直径来表征气泡的尺寸。最常用的气泡当量直径是等比表面积当量直径常用 d_{32} 表示，即：

$$d_{32}=\frac{6V}{S} \tag{14}$$

式中　V——表示所有气泡的体积，m³；

S——表示所有气泡的表面积，m²。

当我们将气泡近似看成球形时，则

$$d_{32}=\frac{\sum_{i=1}^{n} n_i d_i^3}{\sum_{i=1}^{n} n_i d_i^2} \tag{15}$$

式中　n——表示总的气泡个数；

d_i——表示球形气泡的直径。

(2) 比表面积 a　表示单位体积分散体系中的相际表面积，它与气含率及气泡尺寸 d_{32} 的关系为：

$$a=\frac{6\varepsilon_G}{d_{32}} \tag{16}$$

2.4. 液-液分散

液-液分散是通过搅拌将一相液体分散至不互溶的另一相液体中的混合手段。它借助于旋转叶轮提供的剪切作用和槽内液体的强烈湍动将分散相破碎成小液滴，因此在这一操作中希望搅拌桨有较强的剪切作用而对其循环流量的大小要求不高。在桨叶的选择中都采用径向流桨型或具有特殊结构的高剪切叶轮，其主要目的是增加不互溶两液相间的界面面积，提高传质速率。

液-液分散广泛用于液-液萃取、悬浮聚合、乳液聚合及许多乳化产品的生产中。

有关分散和分散体系的基本概念和原理可见分散和分散体系。

2.4.1. 分散特性

液-液分散一般都是在湍流条件下进行的。在搅拌状态下，同时存在着液滴的分裂与合并。叶轮区以液滴分裂为主，在远离叶轮的循环区，液滴会发生合并。使液滴分裂的湍流作用力有湍流惯性力和湍流剪切力；使液滴合并的力有界面张力和粘性力[21]及液滴间的凝聚力。稳态搅拌条件下的液滴尺寸，取决于这两类作用力的相对大小及分裂和合并所达到的动平衡。

表示液-液分散特性的主要参数是液滴的直径及其分布，与气-液分散相似，液滴直径也以 d_{32} 表示。

$$d_{32}=\frac{6\phi}{a} \tag{17}$$

式中　ϕ——分散相的体积分数；

a——比表面积，m²/m³。

液滴直径的分布都是用直接测量的办法得到，它可以是正态分布也可是指数曲线的分布。

只有知道液滴的直径及其分布才能求得相界面的大小。

2.4.2. 混合指数

混合指数表征混合的均匀程度，其定义为槽内各点处分散相的局部持液量与分散相的平衡持液量之比的平均值。

Skelland 指出，当混合指数为 0.98 时，混合指数与叶轮转速关系曲线出现明显转折，他采用混合指数为 0.98 时的叶轮转速得到了计算最低搅拌转速的关联式[22]。

在乳液的制备中，当然要考虑所得乳化液的稳定性。但在把乳化作为一个中间过程时，其稳定性也许就不需要了，例如萃取或液膜分离中，虽然相间分散程度高，传质面积大设备效率高，但破乳化分相却比较困难，造成澄清部分的设备体积庞大或造成相的夹带，降低了设备效率。此时必须从破乳的要求来考虑确定乳化的程度。

2.5. 固-液悬浮

固-液悬浮是借助搅拌的作用，将固体颗粒分散并悬浮到液相中，形成固-液相混合物或称悬浮液，这不仅便于输送，而且在有传质和化学反应的过程中，由于搅拌的作用使悬浮液强烈湍动，减少了颗粒周围液膜的传质阻力，从而提高了固-液传质系数和化学反应的速率，增

大了设备的生产能力，如在搅拌槽中进行的固体溶解、结晶、浸取、固-液化学反应等。

固-液悬浮体系的范围，一般为固体颗粒自由沉降速度达0.0025～0.1m/s，固体浓度可高达50%（重量百分浓度）。有些悬浮液，如废物处理中的活性污泥、纸浆、固体微生物和微米级催化剂的自由沉降速度小于0.0025m/s。当这些悬浮液固体浓度足够高时，有可能形成假塑性悬浮液或宾汉塑性悬浮液。

2.5.1. 固-液悬浮的几种形式

(1) 完全离底悬浮　所有颗粒都以某一垂直的速度在槽底上方运动。如果固体颗粒为不同粒径的混合物，其中较细的颗粒，接近于均匀悬浮。

Eneule[23]提出当质量传递为控制条件时，固体粒子的完全离底悬浮已是最有效的操作条件。完全离底悬浮是固-液悬浮中最普遍的操作。

混合槽内悬浮操作达到完全离底悬浮状态时，搅拌所需要的最小转速为完全离底悬浮临界转速，据此确定完全离底悬浮所需的最小功率及槽内循环流量。同一物系选用搅拌桨的型式不同，其离底悬浮临界转速也不同。

Zwietering 等[24]通过大量实验，提出完全离底悬浮临界转速关联式，并得到多方证实[25～27]。

$$N_{JS}=Sd_p^{0.20}X^{0.13}\nu^{0.10}\left(\frac{\Delta\rho}{\rho_L}\right)^{0.45}D^{-0.85} \tag{18}$$

式中　N_{JS}——完全离底悬浮临界转速，1/s；

S——与搅拌槽的结构、叶轮型式、桨叶的几何参数等有关的常数；

d_p——固相颗粒直径，m；

X——平均固相重量百分浓度，%；

ν——液体的运动粘度，m^2/s；

$\Delta\rho$——固液两相密度差 $\Delta\rho=\rho_S-\rho_L$，kg/m^3；

ρ_S——固相密度，kg/m^3；

ρ_L——液相密度，kg/m^3；

D——搅拌器叶轮直径，m。

除最常用的 Zwietering 关联式外，Bohnet 等[28]还列出了各种计算完全离底悬浮临界转速的关联式。

(2) 均匀悬浮　除液面附近外，所有颗粒比较均匀地悬浮在整个槽中，如再增加搅拌转速或功率，对槽内固体浓度分布无明显影响，称为均匀悬浮。

衡量搅拌槽内固体颗粒均一性的判据很多，广泛被采用的是 Bohnet 和 Niesmak 提出的以浓度分布的标准偏差 $\bar{\delta}$ 为判据的方法。

$$\bar{\delta}=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{c_i}{\bar{c}}-1\right)^2 \tag{19}$$

式中　c_i——槽内 i 点的固相浓度，kg/m^3；

$\bar{c}$——测点平均固相浓度，kg/m^3；

$\bar{\delta}$——平均浓度标准偏差；

n——测点数。

$\bar{\delta}$ 越小，说明均匀程度越高。

在混合槽中，固相颗粒的浓度分布与流体流动情况、湍动能量分布情况以及液固相间的相互作用均有关。不同研究者[29,30]研究结果都表明，完全均匀悬浮很难达到，一般只能达到某一恒定的浓度分布。单层搅拌时的情况为：槽底浓度高于槽上部，且在槽中部有一高浓区。当液高 $H>$槽径 T 时，一般要用双层搅拌桨才能达到均匀分布。

2.5.2. 影响悬浮性能的因素

(1) 叶轮型式　研究表明轴向流搅拌桨的悬浮效率比径向流搅拌桨高得多[31～34]。研究还表明，要得到相同的均匀度，径向流叶轮比轴向流叶轮多消耗三倍的功率[36]。

(2) 系统几何参数

(a) D/T　Oldshue 指出[35]，对相同的悬浮状态，搅拌功率随 D/T 的增大而减小；其他研究表明 D/T 有最佳值[32,36]。

(b) 叶轮与槽底间距 C　对完全离底悬浮，叶轮与槽底距离有一最佳值[31]，如对船用螺旋桨最佳 C/T 值为0.166。

(c) 液位 H　使用单层叶轮时，最佳 H/T 值为0.6～0.7，当 H/T 高于此值时，要达到均匀悬浮单层叶轮功率将急剧增加，H/T 接近1.0时要考虑增加第二层叶轮。

(3) 物料性质　固液相相对密度差对固-液悬浮有很大影响，相对密度差越大，达到完全离底悬浮所需要的转速就越高。多数研究表明：

$$N_{JS}\propto\left(\frac{\Delta\rho_s}{\rho_L}\right)^{0.45\sim0.5} \tag{20}$$

式中　$\Delta\rho_s$——固、液二相重度差，kg/m^3；

ρ_L——液相重度，kg/m^3。

此外固相浓度、液相粘度、颗粒直径及其分布均会影响悬浮特性，可参考有关文献[26,34]。

(4) 混合槽的结构　如槽底形状、挡板的安装位置等，均对搅拌功率发生影响。采用导流筒能较易达到均匀悬浮并可节省功耗[33]，但安装维修比较复杂。

3. 混合搅拌中的传热

混和搅拌传热按流动形态和物料性质的差异分为二大类，低粘度流体的传热和高粘度流体的传热。

3.1. 低粘度流体的传热

传热计算的关联式与一般传热关联式相似（见热量传递），它可表示为：

$$N_u=CRe^{2/3}Pr^{1/3}\left(\frac{\mu}{\mu_W}\right)^m \tag{21}$$

$$N_u=\frac{h_0T}{\lambda} \tag{22}$$

式中 N_u——传热努塞尔准数；

Re——搅拌雷诺数；

Pr——物料的普郎特准数；

$\left(\frac{\mu}{\mu_W}\right)^m$——壁温校正项（其中 μ 为槽内平均温度下的粘度，μ_W 为槽壁温度下的粘度，单位均为 cP）；

C——为与桨叶型式和换热面类型有关的常数。

槽内换热面的形状大体可分为3类，见图9。

3.1.1. 混合搅拌槽内壁的传热

对平直叶涡轮桨，可用下式计算[37]：

$$h_0\frac{T}{\lambda}=0.74Re^{0.67}Pr^{0.33}\left(\frac{\mu}{\mu_W}\right)^{0.14} \tag{23}$$

式中各项参见式（21）、（22）。

此式亦可适用于轴流式涡轮和平板式叶轮[38,39]。

3.1.2. 盘管传热

当夹套的换热面不能满足传热要求时，在工艺允许的条件下可以使用盘管换热，以增加总的传热面。

在带挡板的条件下，盘管的传热系数（h_0）可用下式计算[40~42]

$$h_0\frac{D}{\lambda}=0.17Re^{0.67}Pr^{0.37}\left(\frac{D}{T}\right)^{0.1}\left(\frac{d}{T}\right)^{0.5}\left(\frac{\mu}{\mu_W}\right)^m \tag{24}$$

式中 D——桨径，m；

d——盘管管外径，m。

盘管间距在2~4倍管径之间此式均可用，也有人将管间距和挡板尺寸作为参数引入关联式[43]。

3.1.3. 垂直管束

垂直管束可以安装在挡板位置代替挡板，同时起到换热作用，其壁面的传热系数可用下式计算[44,45]：

$$h_0\frac{D}{\lambda}=0.09Re^{0.65}Pr^{0.3}\left(\frac{D}{T}\right)^{0.33}\left(\frac{2}{n_b}\right)^{0.2}\left(\frac{\mu}{\mu_W}\right)^{0.14} \tag{25}$$

式中 n_b——每排管束的管子数。

3.2. 高粘度流体的传热

高粘度流体搅拌中一般都采用螺带桨叶（参见5.2.4.），也有用锚式桨，但其槽壁传热系数较螺带小20~30%[46]。

高粘度流体的搅拌过程通常均处在层流区或过渡流区，其传热关联式的形式与低粘度流体的类似。

表1给出了部分传热关联式，从表中可以看出，对同一桨型，Re 数的操作范围不同时，其指数值也不相同。

3.3. 传热与搅拌功率

一些研究者指出[55~57]，搅拌槽的输入功率与传热膜系数有密切的关系，通过量纲分析提出了如下的关联式：

$$N_u=c\left(\frac{\varepsilon T^4}{\eta^3}\right)^a Pr^{0.33} \tag{26}$$

式中 ε——单位质量功率 $\left(=\frac{\text{轴功率}}{\text{槽内流体总质量}}\right)$，W/kg；

η——运动粘度，m^2/s。

此式以 $\frac{\varepsilon T^4}{\eta^3}$ 无量纲数群取代雷诺准数。实验结果得出 a 值在0.22~0.25之间，因此可得到输入的单位质量功与传热膜系数之间的关系：

$$h_0\propto\varepsilon^{0.22\sim0.25} \tag{27}$$

由（27）式可知，增加输入功率可提高传热膜系数，但由于其指数值较小，当要求传热膜系数增大一倍时，投入的功率必须增大11倍，因此这种强化措施的采取，必须作经济上的权衡。

此外还应该注意到，输入槽内的功率最终将会转变成热能，对于一个需要撤热的操作，过多的功耗将会增大撤热负荷，尤其是对于高粘度物系。

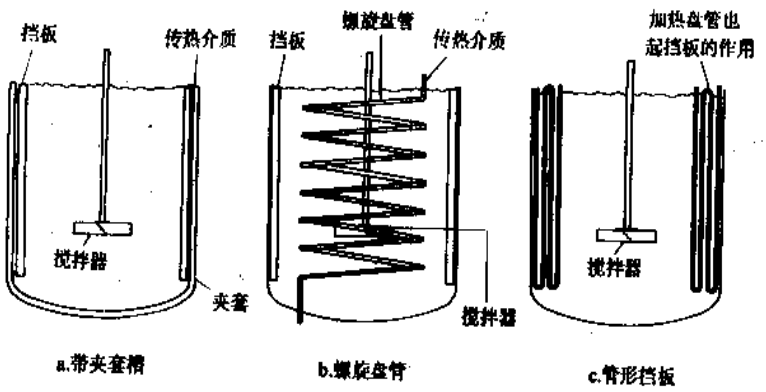


图9　常见的换热面种类

表1　螺带或螺轴桨传热膜系数关联式

研究者	桨　型	主要几何参数	关　联　式	Re
Mizushina[47]	双螺带	$T=160$ $D/T=0.95$	$N_u=1.10Re^{1/2}Pr^{1/3}V_{in}^{0.14}$ $N_u=0.52Re^{2/3}Pr^{1/3}V_{in}^{0.14}$	10～100 10^2～10^4
永田進治[48]	双螺带	$T=300$ $D/T=0.93$	$N_u=4.2Re^{1/3}Pr^{1/3}V_{in}^{0.2}$ $N_u=0.42Re^{2/3}Pr^{1/3}V_{in}^{0.14}$	1～10^3 10^3～10^5
Miyairi[49]	双螺带	$T=400$ $D/T=0.95$	$N_u=0.78Re^{1/3}Pr^{1/3}V_{in}^{0.14}$ $N_u=0.53Re^{2/3}Pr^{1/3}V_{in}^{0.14}$ $N_u=0.23Re^{2/3}Pr^{1/3}V_{in}^{0.14}$	1.5～10 10～180 180～4×10^3
Ishibashi[50]	双螺带 四螺带	$T=155$ $D/T=0.955$	$N_u=2.0Re^{1/3}Pr^{1/3}V_{in}^{0.14}$ $N_u=1.0Re^{1/2}Pr^{1/3}V_{in}^{0.14}$ $N_u=0.35Re^{2/3}Pr^{1/3}V_{in}^{0.14}$	5～50 50～500 500～8×10^4
	中心螺轴	$T=155$ $D/T=0.63$	$N_u=1.0Re^{1/2}Pr^{1/3}V_{in}^{0.14}$ $N_u=0.65Re^{0.8}Pr^{1/3}V_{in}^{0.14}$	50～100 10^2～2.5×10^4
	偏心螺轴	$T=155$ $D/T=0.63$ $e/D=0.07$	$N_u=1.15Re^{1/2}Pr^{1/3}V_{in}^{0.14}$ $N_u=0.69Re^{0.8}Pr^{1/3}V_{in}^{0.14}$	50～200 200～2×10^4
Blasinski[51]	螺带	$T=300$ $D/T=0.93$	$N_u=0.645Re^{0.5}Pr^{1/3}V_{in}^{0.14}$ $N_u=0.292Re^{2/3}Pr^{1/3}V_{in}^{0.14}$	≤130 ≥130
		$0.017\leqslant\frac{C}{D}\leqslant0.0556$ $0.357\leqslant\frac{p}{D}\leqslant0.894$	$N_u=0.248Re^{0.5}Pr^{1/3}V_{in}^{0.14}\left(\frac{C}{D}\right)^{-0.22}\left(\frac{p}{D}\right)^{-0.26}$ $N_u=0.238Re^{0.67}Pr^{1/3}V_{in}^{0.14}\left(\frac{p}{D}\right)^{-0.25}$	≤130 ≥130
Kuriyama[52]	双螺带	$T=160$ $0.024\leqslant\frac{C}{T}\leqslant0.076$	$N_u=0.64\left[RePr\left(\frac{T}{D}\right)^2\frac{p}{C}\right]^{1/3}V_{in}^{0.20}$	1～400
王豪忠[53]	螺带	$T=150$ $0.0556<\frac{C}{D}<0.164$	$N_u=0.456Re^{0.658}Pr^{0.386}V_{in}^{0.18}$	≥10
Shamlou[54]	螺带	$T=400$ $0.0263<\frac{C}{D}<0.1637$ $0.5<\frac{p}{D}<1.0$ $n_b=1,2$	$N_u=\frac{1}{6}\left[\frac{n_b}{(p/D)(C/D)^2}\right]^{0.22}Re^{0.17}Pr^{1/3}V_{in}^{0.2}$ $N_u=0.45Re^{0.6}Pr^{1/3}V_{in}^{0.2}$	<1 10～10^3

注：C—螺带外缘与槽壁间隙；p—螺带距；e—偏心距。

3.4.　混合槽内其它换热方法

3.4.1.　外循环换热

在很多情况下，混合搅拌槽放大后需要设法增大换热面积。通常可以在混合搅拌槽中安置换热盘管或管束，但对于高粘度物料的换热搅拌桨桨叶与槽壁的间隙很小，槽内很难安装附加的换热构件。在这种情况下，可在槽外附设一换热器，使需要加热或冷却的物料在槽与换热器之间循环，以达到换热的目的。

3.4.2.　溶剂汽化撤热

这是一种比较通用的解决撤热的方法。在混合槽中加入一定量的溶剂，通过溶剂蒸发吸收的潜热，达到撤热的目的。蒸发出来的溶剂经过冷凝器冷凝后再掺入到槽内的物料中去。如果溶剂加入得太快，超过了螺带式叶轮使溶剂掺入混合物中的能力，则溶剂将聚集在槽的边缘、润滑槽壁使全槽物料产生无混合的整体旋转。因

此必须注意到不同叶轮转速下的溶剂最大掺入速率。

3.4.3. 表面汽化撤热

在大型反应槽中，反应槽的体积可以大到数百 m^3，反应器中反应热的撤除是一个很重要的问题。可以在反应槽中安装若干个液体喷洒装置，把液体喷洒在反应槽的上部空间中，同时将一定量的空气通入上部空间通过液体的汽化把反应热量移出槽外。液体在喷洒过程中，形成液滴或液膜，增加了汽化表面积，以达到提高撤热速率的目的。

4. 混合搅拌中的传质

传质是化工生产中极为常见的过程，通常传质是指相际的质量传递，例如在一个多相反应中，质量传递是反应得以不断进行的先决条件，在非均相体系的搅拌槽中，搅拌会明显地改善相间接触状态，强化传质，因此人们对其影响的大小和规律进行了较深入的研究，并作了定量的描述。

4.1. 气-液分散中的传质

气-液分散中最重要的问题之一是传质速率，表示方法为：

$$J=K_La\Delta C \tag{28}$$

式中 J——传质速率；k mol/ ($m^2 \cdot s$)；

K_La——液相容积传质系数，m/s；

ΔC——平均浓度推动力，k mol/m^3。

气体流量及搅拌功率对传质的影响，研究者甚多，并常用下式来进行实验数据的关联。

$$K_La\propto V_s^yP_v^z \tag{29}$$

式中 V_s——气体流速，m/s；

P_v——单位体积功耗，W/m^3；

y,z——均为指数，y 在 0.4～0.95 之间，z 在 0～1 之间。

叶轮型式、分布器型式、混合槽直径，叶轮直径与槽径比，叶轮与槽底的间距及物系的性质都影响着指数 y 和 z 的大小，具体可参考文献 [58～83]。

4.2. 固-液传质

搅拌造成固体颗粒的悬浮，增加了固液接触，改善了相际接触状态，提高了传质效果。

搅拌槽中传质系数 K_L 一般是在间歇操作的实验中测定的，它可以通过在主体扩散下的有机酸和电解质的溶解，离子交换和某些金属与金属溶液间的反应来得到[20]。

图 10 概括地表示了搅拌对传质系数 K_L 的影响[20,84]，从图可见，当搅拌转速 N 小于离底悬浮转速 N_{JS} 时，N 增加，颗粒悬浮量增加，固液间接触改善，使 K_L 也迅速增加；但当 $N>N_{JS}$ 时，K_L 的增加要缓慢得多[85～87]，超过某一转速 N_{SA} 时则会发生表面吸气现象，且吸气量随搅拌转速的增加而迅速增加，颗粒表面会被吸入的气体所覆盖，所以当 $N>N_{SA}$ 时，K_L 不再增加。

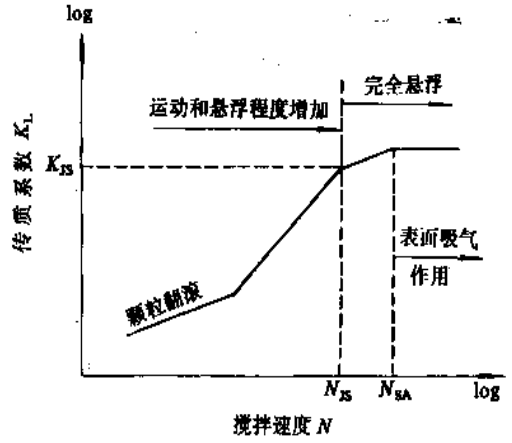


图 10　搅拌转速对传质系数的影响

由此可见，理想的工作范围应该是：

$N_{JS}<N<N_{SA}$ 即图上两条垂直虚线之间，在这一范围内，传质系数与搅拌转速有如下的经验关系式：

$$K_L\propto N^b \tag{30}$$

式中指数 b 随叶轮型式、混合槽的几何结构、物系等的不同而变化[88～90]。

传质系数实验数据的整理除了采用上述指数关联式方法外，还采用了其他准数关联方法，可参见有关文献[91～94]。

5. 装置、结构及选型

混合搅拌设备主要是指槽体、搅拌器及与之相配合的各类内构件，它们包括各类挡板和换热构件。根据不同的混合要求，选择不同的类型相互配合，组成一个完整的混合单元。

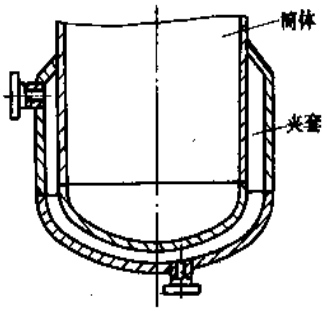
5.1. 槽　体

混合槽一般采用圆形，槽底可以是平底、椭圆底或锥形底，底的选择主要根据物料性质（特别是粘度，是否含固体物）、操作压力等，以椭圆底最为常见。

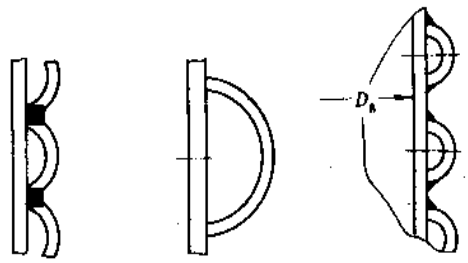
当需要有热量的导出和输入时，还需将槽体做成带夹套结构，见图 11a，有时也在槽壁上焊上半管夹套，以提高传热效果，见图 11b。

5.2. 搅拌桨叶

根据混合体系的类别，介质的物理性质、能耗的大小，选择不同的搅拌桨叶。大体上可分为轴向流型、径向流型、高剪切和适用于高粘度液体等 4 类桨型。



a.夹套槽体



b.槽外半管夹套

图 11 槽体结构

5.2.1. 轴向流桨叶

桨叶旋转时槽内形成的流体流动主要是与轴平行的，它可以是下压式或上提式。此类桨叶较多使用在需要大流量低剪切的场合，如溶液混合、固液悬浮、流体换热等。典型的桨叶有螺旋桨、折叶桨、新型轴流式桨(Mig 桨、长薄叶螺旋桨)等，其结构分别见图 12～图 15 及表 2。

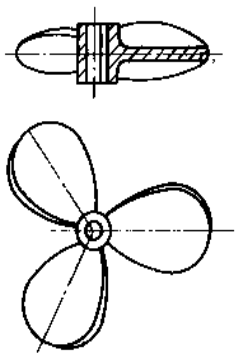


图 12 螺旋桨

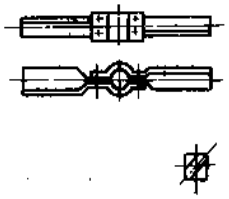


图 13 折叶桨

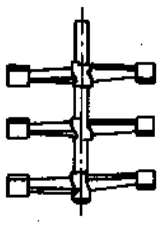
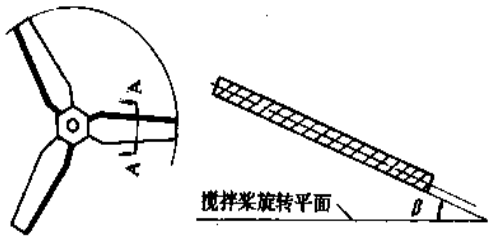


图 14 Mig 桨



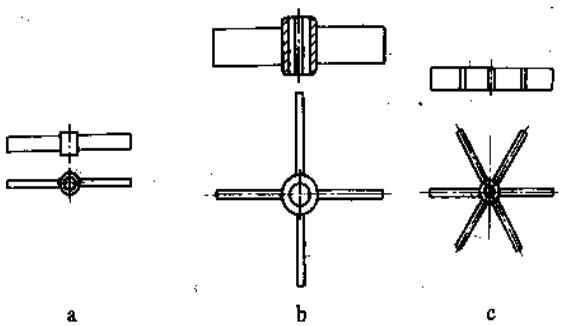
A-A 剖面

图 15 长薄叶螺旋桨及叶片剖面示意
β—安放角

5.2.2. 径向流桨叶

径向流桨叶是当叶轮旋转时，叶片向液体施加径向离心力，液体沿径向排出，并在槽内循环。这种叶轮能使液体受到较强的剪切作用。常用的桨叶有径向流开式涡轮桨、盘式涡轮桨和弯叶盘式涡轮等，其结构，常用尺寸和使用场合分别见图 16～图 18 及表 2。

还有一种介于轴向流和径向流桨叶之间的叶轮——三叶后弯叶轮，它的特点是在同样的功率消耗时叶轮的排出流量优于径向流叶轮，而其剪切作用又优于螺旋桨。但此类叶轮在运转时必须与指型挡板匹配[196]，该桨叶的结构见图 19。



a b c

图 16 径向流开式涡轮桨
a. 三叶；b. 四叶；c. 六叶

表 2　混合搅拌设备的选型及其结构参数

混合类型	可选用桨型	常用结构尺寸及操作参数	选型原则或适用条件
低粘度互溶液体	螺旋桨	$D/T=0.2\sim0.5$(以 0.3 为多) $S/D=1,2$ $Z=2,3,4$(以 3 为多) $v=3\sim15m/s$	1. 要求有较好的循环特性,即循环流量较大,对剪切要求不高 2. 保证同样混合效果,功耗较小
	Mig 桨	$D/T=0.5\sim0.98$ $v=1\sim12m/s$	
	长薄叶螺旋桨	$D/T=0.3\sim0.6$ $\beta=10\sim20°$ $v=2\sim6m/s$	在固-液悬浮体系中要求均匀悬浮时,v 可以大于 6m/s
	三叶后弯桨	$D/T=0.5\sim0.8$ $b/h=2/5$ $b/T=0.05\sim0.1$ $\alpha=15°$　$\beta=50°$　$\varphi=9°$ $v=11\sim14m/s$	
高粘度流体	锚式桨	$D/T=0.9\sim0.98$ $b/T=0.1$ $h/T=0.5\sim1$ $v=1\sim5m/s$	1. 保证槽内有一定的上下循环 2. 有较长的剪切周边 3. 与壁面间隙小 4. 功耗低
	螺带桨	$D/T=0.9\sim0.98$ $S/D=0.5,1,15$ $b/D=0.1$ $v<2m/s$	
液-液分散	三叶后弯桨	见前	适用于分散度不高的体系
	锯齿盘式	$D/T=0.2\sim0.5$ $v=5\sim20m/s$	适用于分散度高的体系
固-液悬浮	螺旋桨	见前	1. 在低功耗下实现离底悬浮 2. 在低功耗下实现均匀悬浮
	长薄叶螺旋桨 涡轮桨	见前	当与长薄叶螺旋桨组合成多层桨时,涡轮桨应用于最底层有利于离底悬浮
气-液分散	径向涡轮	$D/T=0.2\sim0.5$(0.33 居多) $b/D=0.2$ $Z=4,6,8$	要求在同功耗下,得到良好分散效果,必须与优良气体分布器相配合

注:D—桨径;T—槽径;S—螺矩;Z—桨数;v—桨口端线速度;β—安放角;α—上挠角;φ—叶片与轮鼓相交线与轴线夹角;b—桨叶宽度;h—桨的高度。

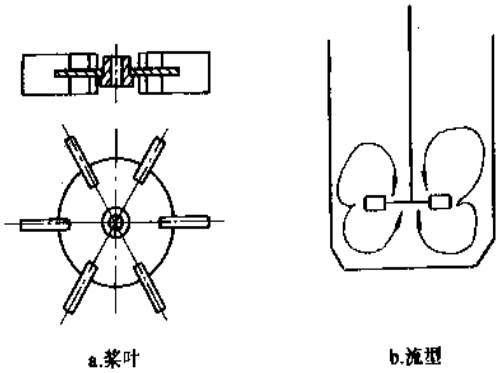


图 17　盘式涡轮桨

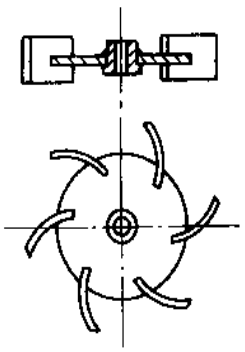


图 18　弯叶盘氏涡轮

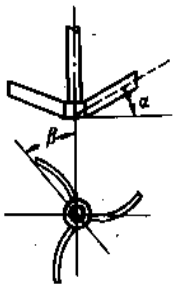


图 19　三叶后弯叶轮
α—上挠角；β—后弯角

5.2.3.　高剪切叶轮

某些混合过程主要依靠叶轮对流体的剪切作用，而与循环流的大小关系不大，如乳化、分散操作、涂料工业中的调漆操作等，叶轮结构最常见的是锯齿圆盘式，见图 20。

5.2.4.　高粘度液体的搅拌桨叶

高粘度液体包括牛顿流体和非牛顿流体两大类，常用桨叶见图 21。这类桨叶将料液升举造成槽内循环并在桨叶外边缘与槽壁的小间隙中形成剪切，二者的综合作用完成混合操作。

桨叶的结构参数及造型原则等见表 2。

5.3.　构　件

5.3.1.　挡　板

在低粘度流体的搅拌槽内，无论是使用轴向流桨叶还是径向流桨叶，只要它是垂直中心安装，当其旋转时槽内液体都会出现打旋现象，这是由于随着桨叶在粘性液体中的转动，产生切向流，如图 1a 所示。当继续增加转速，离心力的作用进一步加强，液体涌向槽壁，轴中心液面也随之降低，直至降到桨叶位置，使桨叶露出液面造成大量空气吸入，它不仅大大削弱了槽内的循环流动，有时甚至使槽内上下循环流动完全消失。当槽内料液为非均相时，甚至会发生分离现象。但在个别情况下，如液层表面有轻质固体粉末漂浮，污水处理的曝气过程[96,97]等，打旋的存在更有利于操作进行。

消除打旋的方法是在槽内壁设置挡板，见图 1b。挡板的作用是将切向流改为轴向流，同时也加强了槽内液体的湍动，改善了混合效果。挡板一般是垂直安装，挡板宽度为槽径的 1/10～1/12，挡板数量为 1～4 块。以 4 块为最常见，这又称为充分挡板条件或全挡板条件，即在此条件下再增加挡板数，也不会继续改善混合效果。根据需要也可使用换热管或排管替代挡板。为了配合桨的需要，有时也要采用异形挡板[95]。

5.3.2.　换热构件

为增加槽内的换热面积，可在槽内设置换热内构件（见图 9），它们可以是盘管（单层或双层），也可是鼠笼式换热器。使用立式排管换热构件时还可代替挡板，这在要求换热面积不太大时是最适宜的。

5.4.　其它混合装置

5.4.1.　射流混合

当液体从一个小孔、喷嘴或管道流入一个较大的装有相同或不同的流体介质的容器时，就会在容器中产生射流，射流离开孔口很快就开始扩展，只要其出口的速度不很低，流经很短的距离就变成完全的湍流。在射流扩展过程中，其边界上存在的高剪切速率形成大量旋涡将周围的介质卷吸进来，随射流一并向下游流动，造成射流与周围介质的混合。一般情况下射流的扩展角在 12～14°之间。射流的卷吸能力，随其流动的距离的增加而

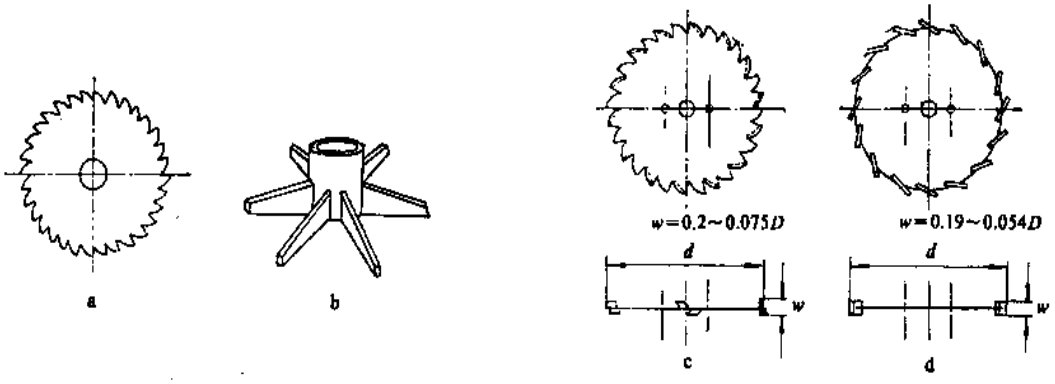


图 20　高剪切叶轮
a. 锯齿盘式；b. 变型涡轮；c. 卷边锯齿盘式；d. 盘式变型涡轮
W—厚度，mm；D—叶轮半径，mm

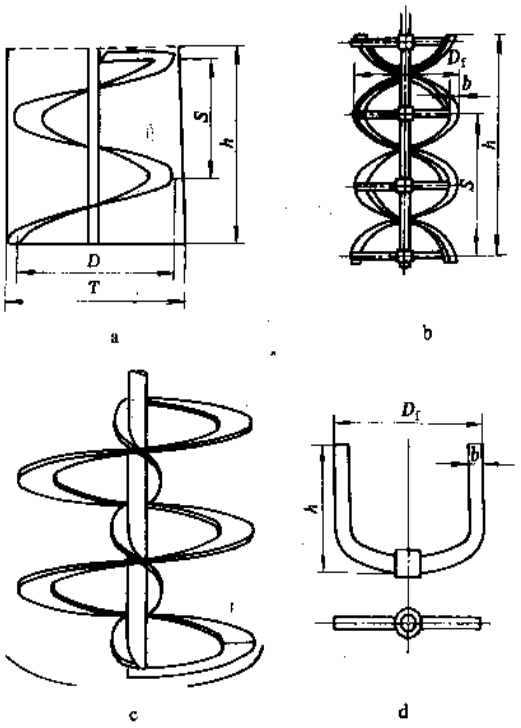


图 21　用于高粘度液体的搅拌桨叶

a. 单螺带桨；b. 双螺带桨；

c. 螺旋螺带桨；d. 锚式叶轮

T—槽径；D—桨径；S—螺距；

h—桨叶高度；b—桨叶宽度

减弱，直至射流终结，这一有效的距离与流出孔口的速度有关，一般约为孔口直径的 80～100 倍。射流出口的雷诺准数大于 2100 时就可获得湍流射流。

混合操作中射流的应用很为广泛，如大型贮槽中的油品组成均匀化，反应器中的组分混和，射流也可用来强化传热。

图 22 表示了槽内的射流混合，喷嘴的收缩角为 15°，离底距离大于 60cm，沿槽截面径向安装，以防止打旋。

与螺旋桨相比，射流混合效果较好，能耗低，混合时间短。射流操作对输液泵的流量要求低，但对压头的要求较高。

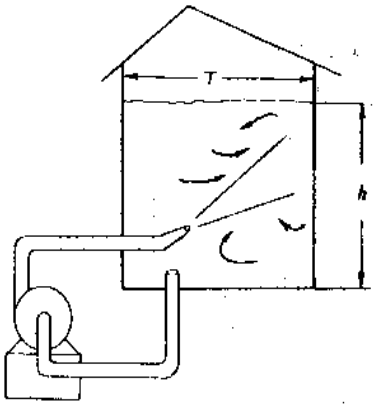


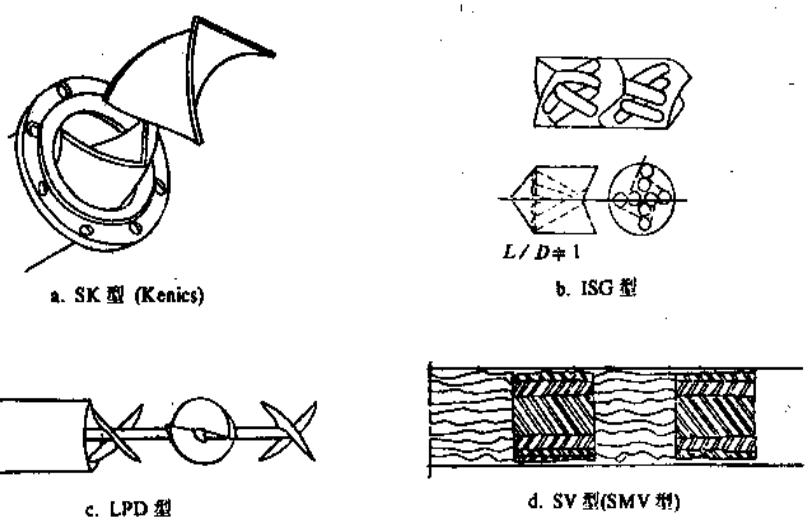
图 22　槽内的射流混合

T—槽径；h—槽内料层高度

5.4.2.　静态混合器

静态混合器是一种没有运动部件的混合设备，它是 70 年开发的设备，应用很为广泛。

静态混合是由若干相同或不相同的混合元件串接而成，图 23 列举了几种较典型的元件。流体逐次流过每个混合元件的前缘时，即被分割成越来越薄的薄片，其数量是按幂指数增加，在含有 20 个元件的混合器中，物料被分割与复合 100 万次以上，最后由分子扩散达到均匀。液体在湍流时，有可能产生流体的表面脱离，使系统的压力降增大，而混合状态并无明显改善，因此静态混合器分割物料以达到混合在层流操作区更为合适。



a. SK 型 (Kenics)

b. ISG 型

c. LPD 型

d. SV 型(SMV 型)

图 23　常见的静态混合器

静态混合器突出的优点是：径向混合均匀，轴向基本为活塞流，混合时间短，由于壁面更新快因此传热效果好。静态混合器没有运动部件，因此易于选材、减少泄漏，设备紧凑，易于维护，特别适用于连续性生产中。它可以用来处理多种物系的混合、捏和、分散、传热等过程。管内装有混合元件，管间为冷却介质的列管式反应器，被成功地用于高分子本体聚合中，很好地解决了从高粘物料中撤走反应热的问题。

5.5. 技术发展趋势

混合技术应用极为广泛，因此遇到的工艺条件也是多种多样的，有的甚至是很苛刻的，但研究工作还很不适应，不少生产部门对混合搅拌的作用认识又很不足，造成生产和科研落后于实际要求的状况，迫切需要加强技术开发的步伐。

国内外搅拌技术的研究开发主要有：(1) 重视工艺生产对搅拌的要求，并以此作为桨型的选择和开发的依据。如在间歇聚合过程中，料液的粘度变化可达几万倍，为适应生产全过程的需要，采用复合形桨或双轴驱动桨，虽然设备结构复杂，但产品质量的得利完全可以作出补偿。(2) 多功能搅拌槽的出现，如水处理设备将加药、混合、澄清功能集于一体，制药行业也广泛应用这一技术。(3) 对桨型的改进是以适应工艺条件、减少能耗为目标。如在有结晶的生产过程中采用大直径机翼型叶片，以保证搅拌温和及足够大的循环流量，利于晶体的成长。(4) 叶片的设计是从流体力学的角度出发，力求得到高效节能。

搅拌混合过程中流体力学的作用，已得到国内外研究者的广泛重视，并已取得了不少进展[98]。例如多相流体力学，槽内的湍流特性，计算流体力学，应用计算机对三维流场作图形显示等等。所有这些将有助于混合机理的深入研究和新结构桨型的开发。

生物技术与生物化工等新技术的兴起，对搅拌混合也提出了更高的要求。

由于搪玻璃工艺本身的局限性，不能完全解决复杂桨型的搪烧工艺问题，国外已采用防腐的非金属材料替代金属材料制造桨叶（包括喷涂、包附等），中国也正在研究开发中。

6. 测定方法及参数关联

为了寻求混合搅拌的最佳参数，往往需要对实验室和工业规模的装置进行参数测定，然后将其结果的规律性进行总结或关联，为工程设计提供依据。

6.1. 液滴大小及分布

在液-液分散体系，液滴的直径大小及其分布是重要的特性参数，其测定方法主要是取样照相及光透射法两类[99,100]。

对一定的搅拌器和混合槽，稳定的液滴直径 d_{32} 和比相界面积 a 是以下变量的函数：

$$d_{32}\cdot a=f(n,D,g,\Delta\rho,\rho_d,\rho_c,\mu_d,\mu_C,\delta,\varphi) \tag{31}$$

若以无因次形式表示时，

$$d_{32}/D=f(Re,Fr',We,\rho_d/\rho_c,\mu_d/\mu_c,\varphi) \tag{32}$$

式中 n——搅拌器转速，s^{-1}；

D——搅拌器直径，m；

$\Delta\rho$——两相间的重度差，kg/m^3；

ρ_d,ρ_c——分别为分散相和连续相的密度，kg/m^3；

μ_d,μ_c——分别为分散相和连续相的粘度，mPa·s；

δ——界面张力，N/m；

φ——相比；

Re——雷诺准数$\left(\frac{nd^2\rho_c}{\mu}\right)$；

Fr'——修正弗鲁德准数$\left(\frac{n^2d\rho}{g\Delta\rho}\right)$；

We——韦伯准数$\left(\frac{\rho n^2d^3}{\delta}\right)$。

文献报道了对六叶片涡轮及四叶平桨所选用的关联式[101~104]，对六叶盘式涡轮，得以下的关系。

$$d_{32}/D\propto We^{-0.5} \tag{33}$$

6.2. 搅拌功率

工业装置或实验装置上测定的搅拌功率，可作为确定混合设备中电机和减速机的选型依据。

6.2.1. 扭力传感器法

在搅拌轴上连接一扭力传感器，传感器受力产生应变，贴在传感器上的应变片将其转变成电信号输出以测得实际的搅拌轴功率。此法在中试和实验室中采用较多，对大型设备必须专门设计以免影响操作。

6.2.2. 测量搅拌电机的某些参数推算轴功率

通过对搅拌电机的电压、电流和输出功率的测定，然后计算出相应的轴功率 P。

$$P=P_2\cdot\eta_M\cdot\eta_1\eta_2 \tag{34}$$

$$P_2=P_1-P_{01}-\frac{I^2-I_{01}^2}{I_e^2-I_{01}^2}\left(\frac{P_e}{\eta_e}-P_e-P_{01}\right) \tag{35}$$

式中 P_2——电机输出功率，kW；

η_M——减速机效率[105]；

η_1——皮带传动效率；

η_2——密封效率；

P_1——电机输入功率，kW；

P_{01}——空载时电机的输入功率，kW；

I_e——额定电流强度，A；

I_{01}——空载时电流，A；

I——运转电流强度，A；

P_e——电机额定功率，kW。

6.3. 排出流量、循环流量

精确测量叶轮的排出流量是困难的。在测量排出流量时首先要确定排出流量的排出流通截面，对于轴向流叶轮通常以叶轮旋转平面为其流通截面，如叶轮直径为 D，则其排出流量截面为 $\frac{1}{4}\pi D^2$，当为径向流叶轮时，如直径为 D，叶宽为 b 的叶轮，按其叶宽所围成的圆周面积，其排出流量截面为 πbD。排出流速的测量，可用通用的速度测量仪表，如毕托管，热线（膜）风速仪、激光测速仪等，测出其截面上的速度分布，进而求得排出流量，参见图 3 所示。

循环流量的测量必须注意到流型区域的划分，可参见图 1、图 2。

测量的结果一般都以 N_{qd}-Re、N_{qe}-Re 曲线来表示，有时也将其整理成准数关联式。

6.4. 循环次数

又称翻转次数，最经典的方法是示踪小球法，用一直径为 2～3mm，重度与液体相同的小球，用肉眼测取小球通过叶轮区 n 次所需的时间 τ，则循环次数 N_C 为：

$$N_C=\frac{n}{\tau} \tag{36}$$

为了保证精度，n 必须大于 100 次。根据上式可求得循环流量 Q_C

$$Q_C=N_C\times V \tag{37}$$

V 为搅拌槽液体体积。

6.5. 混合时间

混合时间的测定可用电导法、化学变色法、激光法等[106,107]，同一方法对不同物料不同示踪剂及其用量结果会有差异，因此测量中必须保持同一基准。

7. 设计计算

由于使用搅拌槽的工艺条件千差万别，因此对搅拌过程的要求也就各不相同，当工艺条件已被确定后，先选定桨型，再确定槽的几何结构和尺寸，最后根据工艺要求确定搅拌操作转速，当过程换热量较大时，还必须作传热计算包括换热面的安排。这些问题在前面都有所讨论。这里着重介绍在桨型及操作参数确定后轴功率的计算。

7.1. 搅拌功率

7.1.1. 高粘度牛顿流体

高粘度牛顿流体的混合操作一般在层流区进行，对锚式或螺带式叶轮，雷诺准数 $Re\leqslant 100$，搅拌功率准数 N_P 与 Re 成反比，如图 24 所示。

功率计算可按下式进行：

$$P=N_P\rho N^3D^5 \tag{38}$$

式中 P——搅拌功率，W；

ρ——液体密度，kg/m³；

N——搅拌器转速，1/s；

D——搅拌叶轮直径，m。

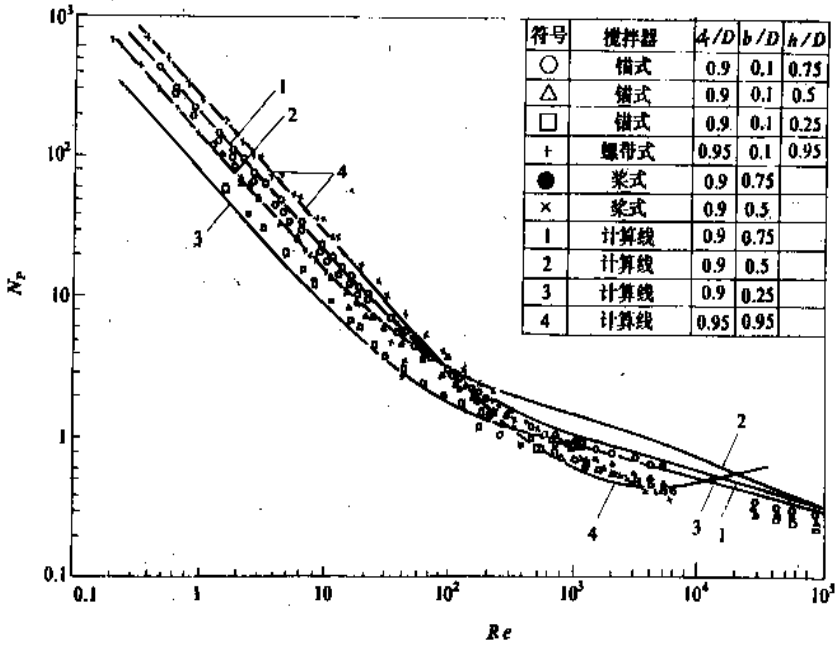


图 24　锚式及螺带式叶轮的功率曲线

N_P 与桨叶和壁的间隙、螺距、叶宽、螺带数等有关，可参阅有关文献[5,106,108,109]。

7.1.2. 高粘度非牛顿流体

前面（2.2.2.）已提出了非牛顿流体的表观粘度 μ_a 和流变曲线（行为）的概念，但还不能够解决非牛顿流体的功率计算问题，因为在搅拌槽中不同空间位置的流体所承受的剪切状态不同，所以在槽内不同位置的 μ_a 是不同的，为了便于计算，引入了平均剪切速率的概念，即剪切速率在槽内的空间分布对全槽的总体作用，可用一平均剪切速率 $\bar{\gamma}$ 来代替，因而对全槽而言也只存在一个与 $\bar{\gamma}$ 相对应的 μ_a，而且认定

$$\bar{\gamma}=KN \tag{39}$$

式中 N——搅拌桨叶转速，1/s。

采用这样的处理方法就可利用牛顿流体所得的 N_P-Re 曲线关系来计算非牛顿流体的搅拌功率[110,111]。

7.1.3. 固-液混合搅拌槽的功率

叶轮的轴功率 P 的计算式与（38）式相同，但式中的 ρ 应改为 ρ_m；ρ_m 为悬浮液平均密度，$\rho_m=x\rho_L+y\rho_S$；ρ_L，ρ_S 分别为液相和固相的密度；x，y 分别为两相体积百分率。

一般情况下，搅拌器在低速启动时，颗粒还没有被提升至叶轮区，叶轮处于母液的密度下，功率消耗小于计算功率。增加转速、浆液部分悬浮，叶轮将处于高于平均悬浮液密度的浆液中，搅拌功率高于在该转速下的计算值。当达到均匀悬浮时，实际功率下降并略低于计算值，这是由于叶轮附近的离心效应及叶轮产生的流型相当复杂，使叶轮不能始终处于悬浮液平均密度下工作。

7.2. 混合设备的放大

混合设备的放大，主要是处理从小型实验或中间实验所确定的最优条件（结构参数和操作参数）应用到大型工业装置时应如何变化才能保证重现原有的工艺操作状态，或保证其关键的状态参数的相同或相似，例如流动状态、混合特性、液-液分散特性、固-液悬浮特性等等。传统的相似放大不能很好用于搅拌过程，因为有些参数在相似放大中是相互矛盾的，要在放大过程中全部重现实验室的状态是不可能和不现实的，只能保证一些关键的条件。

7.2.1. 低粘度互溶液体

当槽径放大并保持几何相似，如要求混合时间和过程的混合准数 N_M（$=NQ$）不变，则搅拌桨的转速也应保持不变，则（38）式中 $N_P\cdot\rho\cdot N$ 均保持不变，如 D 增加一倍，槽内物料增加了 8 倍，而 P 应增加 32 倍，这一结果在工程上是难于接受的，也就是说当搅拌槽在放大时要保持原有的混和时间不变是不可取的。因此当槽径放大时维持哪些参数不变，那些参数可变必须根据技术要求和经济因素作全面衡量。一般考虑的情况是：

（1）在几何相似的条件下，单位体积功耗（P/V）保持不变，然后再对功率、转速、叶轮直径、剪切速率、泵送流量等作出估算，考虑那些是重要的必须保证的参数和经济效果。往往放大后增加混合时间和循环时间是适宜的，它可以得到比较保守的放大效果。

（2）由于需要，对排出流量、混合时间或剪切速率进行调整时，也可以放弃几何相似的条件。

（3）工厂的实际数据可以提供放大中的某个参数比应如何变化的建议，此时还必须考虑到其他一些参数的变化及引起的后果。

（4）必须考虑过程的传质和化学反应的影响及其在过程中所占的地位。

（5）采用上述各种方法不能得到令人满意的结果时，最好是进行中间试验，逐段放大从中找到放大的规律和判据。

7.2.2. 液-液分散

如着眼于液滴尺寸进行放大，保持单位体积功率相同的原则，大体上可以得到相同的液滴直径。

放大后若单位体积功与叶轮排出流量之比较高时，可导致液滴直径减小[112]。

近年研究指出，除单位体积功及叶轮直径与槽径比对液滴直径分布有影响外，槽径也有一定的影响。并提出如保持 d_{32} 相等，可按几何相似放大；如保持 d_{32} 及液滴直径分布均相近，则必须是非几何相似放大[89]。

如在叶端速度相同的条件下，放大时增大叶轮直径，即采用非几何相似的叶轮直径与槽径比时，则单位体积功率及排出流量都将增加，可以得到与中试装置非常相似的结果[113]。

7.2.3. 气-液分散

气-液分散设备传统的放大方法是在几何相似的条件下保持单位液体体积搅拌功率及表观气速不变进行放大。当采用几何相似放大不能满足工艺要求时，还应考虑采用改变桨径与槽径比、桨型、槽型等非几何相似的方法进行放大。有关搅拌槽的放大技术可参阅有关文献[113]。

7.2.4. 固-液悬浮

固-液悬浮设备的放大，主要是考察槽径尺寸变化后，悬浮临界转速或单位体积功耗的变化关系。一般认为，对于固-液完全离底悬浮，固体粒子悬浮是由湍动漩涡控制，而固体粒子在槽内均匀悬浮则由循环流动控制。由于搅拌操作的复杂性，很难由理论模型推出准确的放

大准则，而需进行放大实验。

图 25 为 Einenkel[114]以单位体积功率$\frac{P}{V}\propto D^{a}$形式表示放大关系，从图上可以看出不同研究者研究结果出入较大（a 为放大指数）。

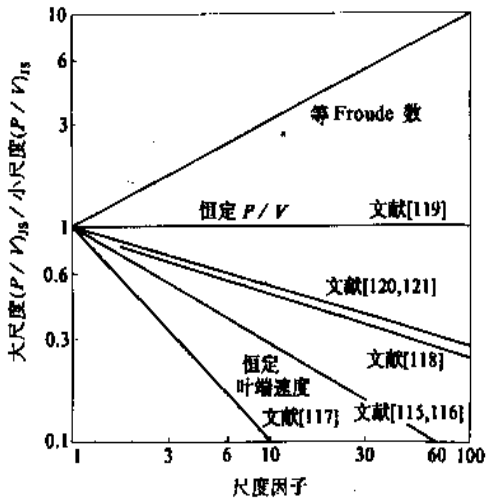


图 25　不同放大关系式对放大关系的影响

JS 为 just suspension，即刚刚悬浮

搅拌槽的放大目前仍是人们极为关注的问题，但由于搅拌过程使用的场合及工艺要求的多样性，因此寻找统一放大判据是不可能的，目前搅拌过程的放大问题多数还是通过实验研究，寻找特定条件下的判据。常用的如单位体积功耗相等、叶端线速度相等、单位体积循环量相等都不是普遍性判据，当其被使用时总要调整其它某些参数与之相配合，才能保证放大后工艺上的要求得以满足。

要提高搅拌槽的放大水平，除要充分总结已有的经验外，还必须做更多的基础工作，如研究不同条件下的流体力学特性等，目前不断发展的测试手段已为此提供了良好的条件。

8. 捏　合

在高粘物料中加入少量粉末或液体而制备成均匀的混合物的操作称为捏合，它被广泛用于化工、橡胶、塑料、制药、食品等行业中，热塑性树脂中混入稳定剂，橡胶中填加炭黑等都属捏合。对此前述的搅拌桨已不适用，需要有独特的混合设备（另见*塑料加工；橡胶加工*）。

本系统的混合过程都是在低 *Re* 数下操作，物料的粘度或表观粘度均处在 0.1MPa 以上，有的可以高达几百 MPa，因此捏合的物理运动主要靠体积扩散也即对流混合。

从机理上，可以把捏合分为非分散混合和分散混合。前者发生在固-液、液-液、固-固体系中，其特点是混合中物系的粒子只有相互位置的变化，而无粒度的变化，液-液混合中以二液体粘度相同最易混匀，粘度相差愈大，捏合的难度愈大。分散性混合发生在固-液、液-液之间这种混合既有空间位置的变化也有粒子（液滴）尺寸的变化。

研究发现使固相结块破裂的力与流场的粘度和流场提供的剪切速率及剪切应力有关，也与固相结块的大小有关。液体的粘度越高、剪切速率越大，固相结块越易破裂。另外，大的固相结块比小的结块容易破裂，当然，固相结块的破裂也与其自身的强度有关。分散混合的关键变量是剪应力，为了提供大的剪应力，在捏合机设计时应设置高剪切区，即设置产生大的相对运动的窄间隙，并保证所有固相结块重复地通过高剪切区，这就是捏合机的设计指导思想。

8.1. 间歇捏合机

(1) 密炼机　属于高强度捏合机型，常用于塑料和橡胶工业（见图 26），摩擦所生热量不能忽视两转子相向旋转，转子间及其与混合室间的间隙很小，物料在此受剪力作用而得以混合，转子旋转速度愈大其生产能力也愈大，由于功耗大，故因此而产生的热量不容忽视。

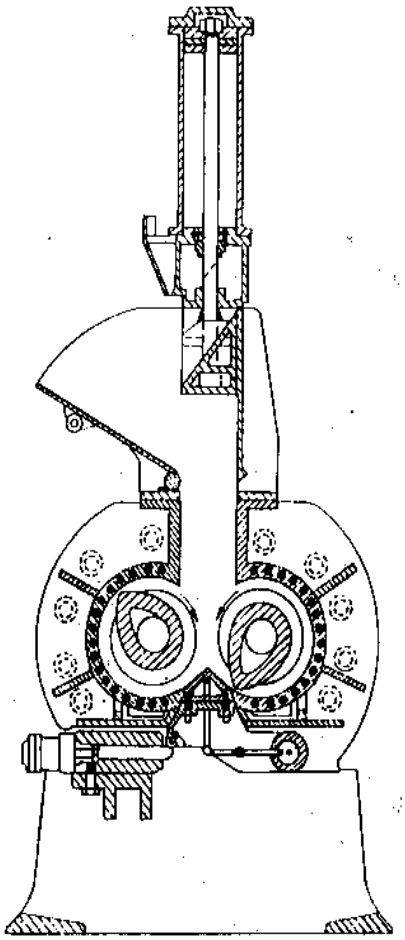


图 26　密炼机

影响密炼机混炼质量的因素是转子造型和操作条件。

(2) 高速捏合机　高速捏合机是应用极为广泛的一种高强度混合设备，如图27所示。它在工作时，高速旋转的叶轮借助表面与物料的摩擦力和侧面对物料的推力使物料沿叶轮切向运动。同时，离心力又把物料抛向混合室内壁，且沿壁面上升至一定高度，在重力作用下又落回到叶轮中心，接着又被抛起，循此重复，因而这种捏合机有很高的混合速率。

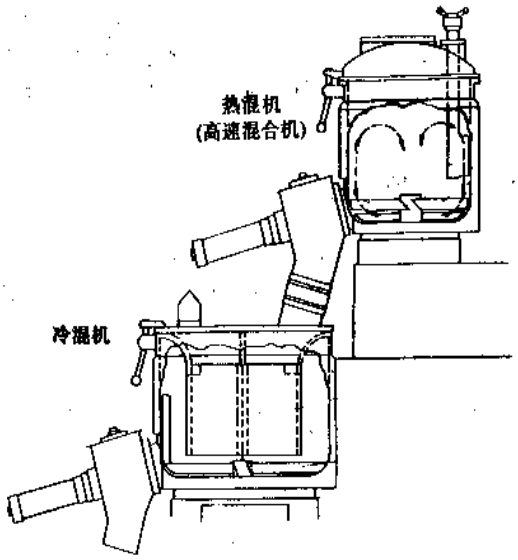


图27　高速捏合机

(3) 双臂捏合机　广泛应用于塑料、橡胶等高分子材料的混合，见图28，有的捏合机还装有底部排料机，

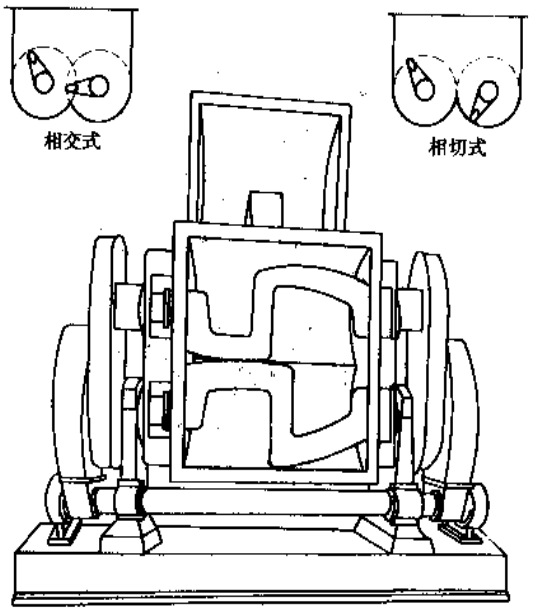


图28　双臂捏合机示意结构

图29给出了各种转子的示意结构。

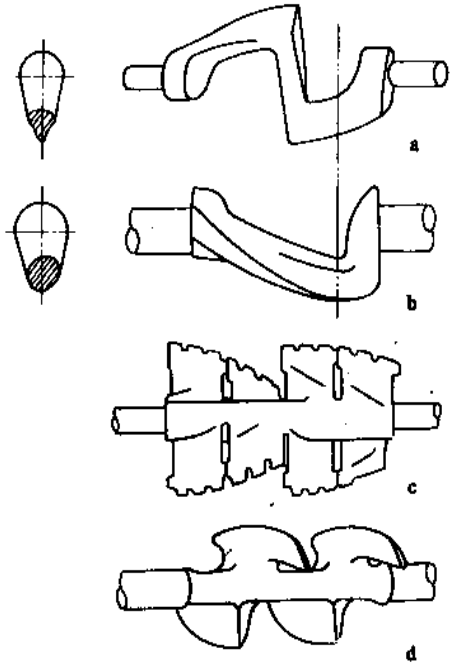


图29　几种转子

a. sigma型；b. 单螺棱型；c. 齿型；d. 爪型

(4) 单搅拌器混合机　对于粘稠膏状物料的混合作业，可以在如图30所示的这类间歇式单搅拌器混合机上进行。

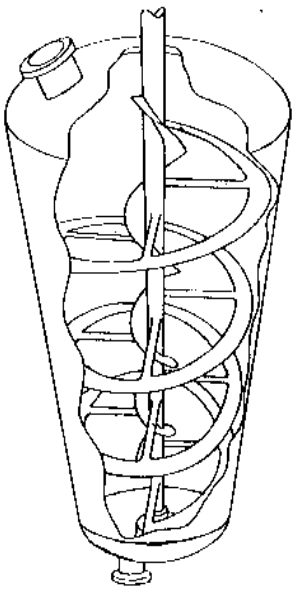


图30　单搅拌器混合机

(5) 更换罐式混合机　是一种立式间歇混合机，见

图 31。它的优点是在混合之前可以对参与混合的各组分进行精确的称量；由于罐可更换，因而很容易将混合好的物料输送到下一步操作地点。在每批混合料之间，清理混合机比较方便。这类混合机的容积可从 1L 到 500L，最大可达 4000L。

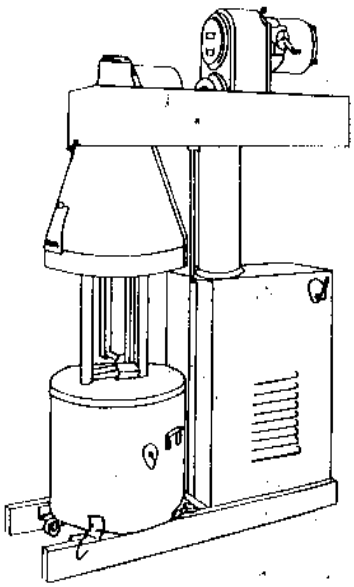


图 31　更换罐式混合机

8.2.　连续混合机

用于高粘物系的连续混合机类型很多，常用的有：

(1) 单螺杆挤出机　广泛应用于塑料、橡胶、纤维、食品工业的混合，图 32 为用于塑料加工中的单螺杆挤出机。

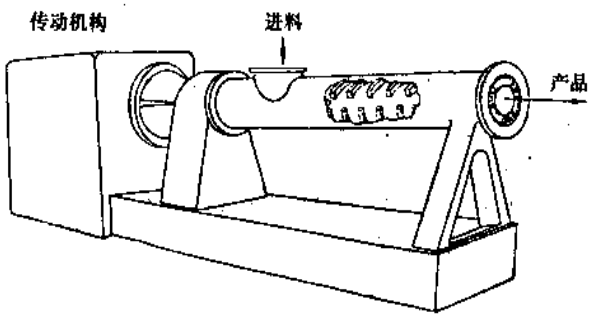


图 32　单螺杆挤出机

常规单螺杆挤出机不能提供强烈的剪切和混合，因而不能满足聚合物改性（共混、填充、增强、反应挤出）的要求，为克服这一缺点，人们设计出了形形色色的新型螺杆元件，从而提高了剪切速率，有利于分散混合（见图 33）。

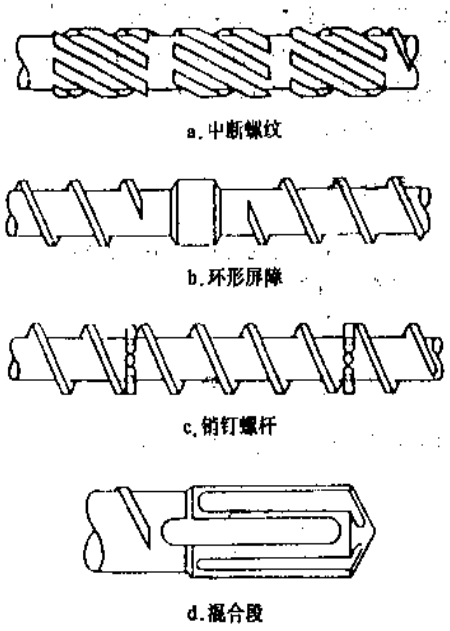


图 33　混炼螺杆元件

(2) 双螺杆挤出机　整体结构基本与单螺杆挤出机相似，不同的是它的机筒内孔呈∞字形，内装两根螺杆，从不同角度，可以将双螺杆挤出机分成不同类型。图 34 给出了不同类型的双螺杆挤出机。

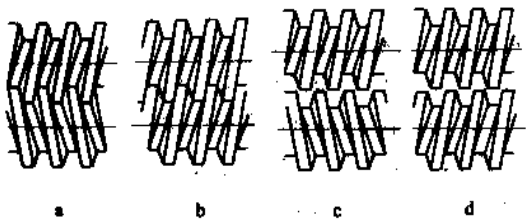


图 34　不同类型的双螺杆挤出机

a. 异向回转、啮合型；b. 同向回转、啮合型；

c. 异向回转，非啮合型；d. 同向回转，非啮合型

(3) 其它连续混合机　双阶挤出机、Buss 挤出混炼机和 FCM 混炼机等都是常用的连续混合机。

9.　固体混合

固体混合是指参与混合的各组分以固体状态存在，它是一种至少需将一种固体组分均匀分散到另一种固体组分中的混合操作。固体混合在化工、制药、食品加工及陶瓷工业中广泛使用。

与流体之间的混合相比，要使固体之间混合均匀就显得更为困难，这是因为影响固体混合过程的因素很多，如粒子的形状、大小、尺寸分布、松密度及松散状态下的摩擦性质等。在粉料混合中，达到理想的混合是罕见

的。工业生产中的粉料混合，最可能发生的是“无规混合”，它是指组分含量或混合物的某些特性而言，在混合物或试样的所有范围内其概率相等，所得到的最大均匀度是通过二项分布给出的。

9.1. 混合度

混合度是一个描述混合状态的物理量，通常是标准方差或与其有关的数字来表示，这些数值一般是通过取样测试和数据处理得到的。

9.1.1. 标准方差、混合系数

在间歇的混合机械中，标准方差表示为：

$$\sigma^2=\frac{1}{m-1}\sum_{i=1}^{m}(X_i-\overline{X}) \tag{40}$$

$$\overline{X}=\frac{1}{m}\sum_{i=1}^{m}X_i \tag{41}$$

式中 m——取样次数；

X_i——组分 i 的浓度，%（重量）；

$\overline{X_i}$——组分 i 的平均浓度，%（重量）。

为了更明确地表示混合状态，又常用混合系数来表示：

$$M=\frac{\sigma_0^2-\sigma^2}{\sigma_0^2-\sigma_M^2} \tag{42}$$

式中 σ_0^2——混合前的标准方差；

σ_M^2——完全混合时的标准方差；

σ^2——混合到任何状态时的标准方差。

显然，在混合前 $M=0$，完全混合时 $M=1$，一般情况下 M 值应在 0 与 1 之间。

9.1.2. 混合曲线

混合曲线是以时间为横座标，混合参数（或 σ）为纵座标作图而得，见图 35、图 36。在取样时所得数据只是指在某一时刻某一空间位置上的混合度。同时在多点取样才能得到该时刻的全机平均值。对于连续混合机，可在出料口取样，代表了物料在机内经过平均停留时间后的混合度。

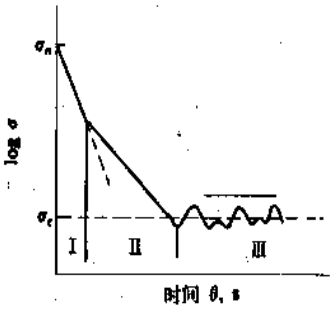


图 35　混合曲线

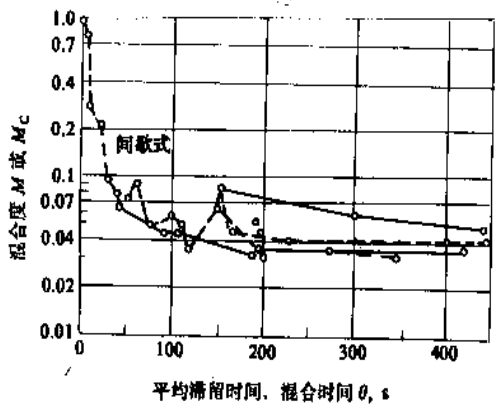


图 36　间歇、连续混合机混合曲线

…… 间歇；—— 连续

混合曲线由实验得到，通过该曲线可求得该混合机的混合速度或达到某一混合状态所需的混合时间。

9.2. 混合机内的离析

离析是混合的逆过程。当二种粒子的大小和重度有差异时，就有产生离析的可能，重度大或粒径小的颗粒则可能沉于混合机底部，但当混合机体旋转时，将会有效地防止这一离析现象的发生。

此外物料中带有湿粉、粒子本身带静电等都有利于产生离析，必须设法防止。

9.3. 固体混合机

常用的固体混合机有以下几种。

(1) 转鼓混合机　图 37 所示为转鼓混合机的工作原理、几何结构的示意图。它们的特点是都有一个腔室，腔室两端装有可转动的轴，当腔室随轴转动时，室内物料在垂直于轴的平面内旋转，位于混合室底部的物料因转动而被升举，上升到一定高度因重力作用而返落至底部如此循环，物料反复重叠、移位，达到混合的目的。为了使物料有轴向位移，可将轴倾斜安装，此倾斜角和轴转速与物料填充率有关，一般粉料的填充率为 0.3～0.4，粒料可达 0.8～0.85，转速一般在 3～30r/min。转速太高会使物料因离心力作用紧贴室壁回转，失去混合作用，这一极限转速为临界转速，其数值与物料性质、腔室大小等有关。

(2) 螺旋混合机（螺带混合机）　主要包括螺带混合机和锥筒螺杆混合机。

根据螺带的根数或旋向可分为单螺带和多螺带混合机；根据螺带的安装位置又可分为卧式、立式和斜式螺

带混合机。

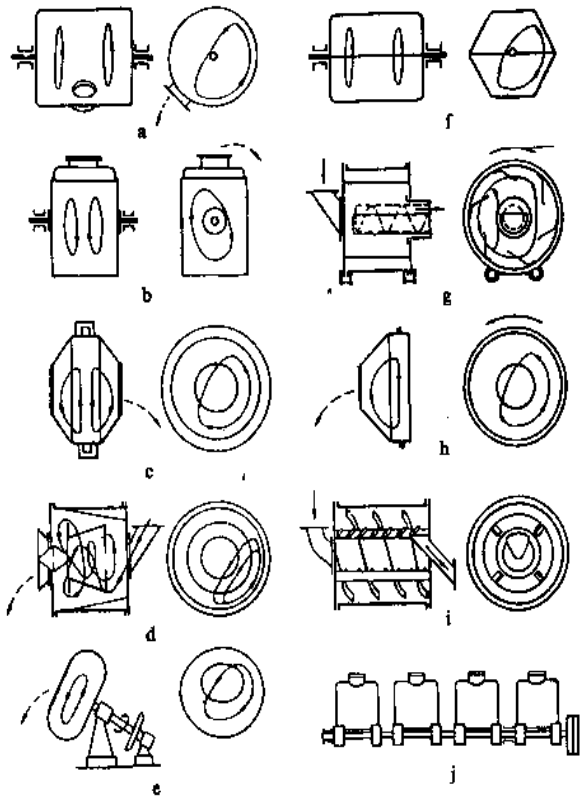


图 37　转鼓混合机

a. 圆柱转鼓；b. 桶式转鼓；c. 锥形转鼓；d. 带有可调挡板转鼓；e. 梨状转鼓；f. 六角转鼓；g. 带有排料螺旋的转鼓；h. 单锥混合机；i. 带有螺旋的转鼓；j. 适于容器混合的实验室装置

由于两螺带外缘回转半径不同，对物料搅拌速度不同，有利于径向分布混合。图 38 为卧式双螺带混合机。

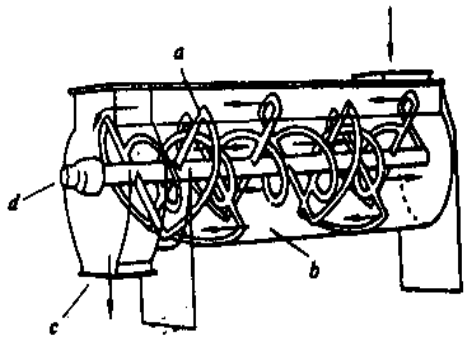


图 38　卧式螺带混合机

a—螺带；b—腔室；c—卸料口；d—驱动轴

锥筒螺杆混合机的螺杆除绕自身轴线旋转外，还绕锥筒内周边旋转，即自转（64r/min）和公转（3r/min）同时进行，自转可使物料由底部向顶部移动，继而在重力作用下落回到底部，公转可搅动筒内物料，使锥筒壁处物料流向筒中心，两种活动形成复杂的涡旋运动，导致整个混合室内各组分的分布混合均匀。图 39 为锥筒螺杆混合机。

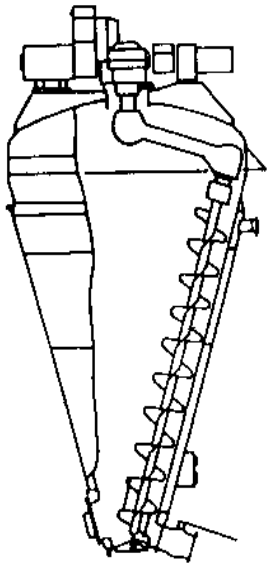


图 39　锥筒螺杆混合机

(3) 气动混合机　图 40a 给出了流化床混合器的结构和工作原理，根据气-固流态化的基本原理（见流态化），当器内固体被流化后，再增大气速，床内出现“空穴”并向上运动到料层上表面破裂，使上界面频繁起伏波动，“气泡”的破裂，将携带的颗粒甩在界面上，床内颗粒不断悬浮运动使颗粒间发生混合。它适用于数量不大的松散、小颗粒固体物料的混合。但是组分颗粒间的塌陷速度不能相差太大，以免发生各组分的分离。

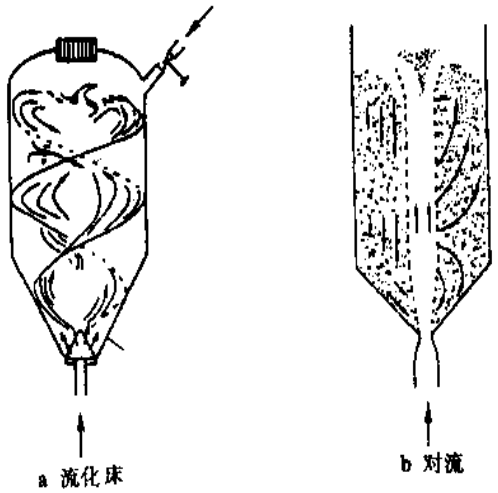


图 40　气动混合机

射流混合器(图40b)是利用装在容器底部的进气喷嘴，形成射流使固体颗粒悬浮，其优点是混合时间短，物料无分离危险，缺点是需要高压空气且粒子在喷嘴处受气流冲击很大。

(4) 转臂式混合机　混合机由混合腔室和转子组成，型式很多，图41所示为一种类型的转子，在转子上的回转轴径向伸出若干臂，臂端装有铲、桨叶或一段螺旋。当转子旋转时，把料粒从料床上分开，使它们在加料上方的空间运动、混合，成一定角度安装在臂上的桨叶或铲可使物料作轴向运动，促使轴向混合，料中的固体结块被高速旋转的刀头打碎。

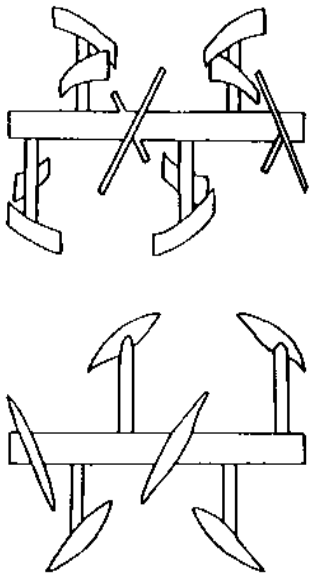


图41　转臂式混合机转子

参考文献

[1] 松本忠夫"搅拌槽のスケーアシフと問題点"，化学機械技術，24，日本化学工学協会編.

[2] Weber, A. P., "Selecting Propeller Mixer", *Chem. Eng.*, **70** (18), 91 (1963).

[3] Biggs, R. D., "Mixing Rate in Stirred Tank", *AIChE*, J. 9 (5), 636～640 (1963).

[4] J. Y. Oldshue 著，王英琛等译，《流体混合技术》，47页，化学工业出版社，北京，1991年。

[5] 哈恩贝等编著，俞芷青、王英琛等译，《工业中的混合过程》，538～548页，中国石化出版社，北京，1991年。

[6] Zlokarnik, M., *Chem. -Ing. -Tech.*, 35, 533 (1963).

[7] Reher, E. O., *Chem. Tech.*, **21** (1), 14～22 (1969).

[8] Schümmer, P., *Chem. -Ing. -Tech.*, **42** (5), 322～327 (1970).

[9] Nienow, A. W., Wisdom, D. J., Middleman, J. C., "Proc. 2nd Europen Conference on Mixing", F1－1 (1977).

[10] 同[5]，414页。

[11] Hassan, I. T. M., Robinson, C. W., *AIChE J.*, **23** (1), 48～56 (1977).

[12] Loiseau, B., Midoux, N., Carpentier, J. C., *AIChE J.*, **27** (6), 931 (1977).

[13] Yung, C. N., Wong, C. W., Chang., C. L., *Can J. Chem. Eng.*, **57** (6) 672～676 (1979).

[14] Caldebank, P. H., *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **36** (6), 433～440 (1958).

[15] Foust, A. C., Mack, P. E., Rushton, J. H., *Ind. Eng. Chem.*, **36** (1), 517～522 (1944).

[16] Rushton, J. H., Bimbinct, J-J., *Can. J. Chem. Eng.*, **46** (1), 16～21 (1968).

[17] Miller, D. N., *AIChE J.* **20** (3), 455～461 (1974).

[18] Calderbank, P. H., Figuereldo, M., "Int. Symp. Mixing Mons.", C_3 (1978).

[19] Van Dierendonck, L. L., Fortuin, J. M. H., Venderbos, D., *Euro. Symp. Chem. React. Eng.*, Brussels, 205 (1968).

[20] Roustan, M., Charles, J. M., Martinet, J. P., "Int. Symp. Mixing Mons.," C 1－1 (1978).

[21] 杨利民等，化学工程，**18** (2)，24～28 (1990)。

[22] Skelland, A. H. P., Lee, J. M., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **17** (4), 473～478 (1978).

[23] Eneule, F., *Chemie. Engr. Tech.*, **28** (3), 221～225 (1956).

[24] Zwietering, T., *Chem. Eng. Sci.*, **8** (3/4) ,244～253 (1958).

[25] Nienow, A. W., *Chem. Eng. Sci.*, **23** (12), 1453～1456 (1968).

[26] Baldi, Q., Conti, R. et al., *Chem. Eng. Sci*, **33** (1), 21～125 (1978).

[27] Chapman, C. M., Nienow, A. W. et al., *Chem. Eng. Res. Des.*, **61** (2), 71～81 (1983).

[28] Bohnet, Niesmak, *Ger. ChE.*, **3** (1), 57～65 (1980).

[29] Einenkel, W. D., *Ger. Chem. Eng.*, **3** (2), 118～128 (1980).

[30] Baldi, G., Conti, R. et al., *AIChE J.*, **27** (6), 1017 (1981).

[31] Chudacek, M. W., *Chem. Eng. Sci.*, **40** (3), 385～395 (1985).

[32] 黄雄斌，"搅拌槽内三叶长薄叶螺旋桨的流体力学和固-液悬浮性能研究"，北京化工学院化学工程系硕士论文，17 (1989)。

[33] 程大壮，"带导流筒搅拌槽固-液悬浮性能研究"，北京化工学院化学工程系硕士论文，31 (1989)。

[34] Ruszkeowbki, S., Pendall, N. H., FMP Interim Report, 1005 (1986).

[35] 同[4]，70～71页。

[36] 永山进治著，马继舜等译《混合原理与应用》，246页，化学工业出版社，北京，1984年。

[37] Brooks, C., Su, G-J., *Chem. Eng. Prog*, **55** (10), 54～157 (1959).

[38] Champman, F. S., Dallenbach, H., et al., *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **42** (10), T398～T406 (1964).

[39] Strek, F., *Intern. Chem. Eng.*, **3** (3), 533 (1963).

[40] Oldshue, T. Y., Gretton, A. T., *Chem. Eng. Prog.*, **50** (12), 615 (1954).

[41] Chilton, T. H., Drew, T. B., et al., *Ind. Eng. Chem.*, **36** (1), 510～516 (1944).

[42] Cummings, G. H., West, A. S., *Ind. Eng. Chem.*, **42** (3), 2303～2313 (1950).

[43] Skeland, A. H. P., Blake, W. K. et al., *AIChE J.*, **9** (1), 73～76 (1963. 9).

[44] Dunlap, I. R., Rushton, J. H., *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, **49** (5), 137 (1953).

[45] Rushton, J. H., Lichtmann, R. S. et al., *Ind. Eng. Chem.*, **40** (2), 1082～1087 (1948).

[46] Coyle, C. K. et al., *Can. J. Chem. Eng.*, **48** (3), 275～278 (1970).

[47] Mizushina, T. et al., *Kagaku*, **34**, 1213 (1970).

[48] Nagata, S. et al., *J. Chem. Eng. Japan*, **5** (1), 83 (1972).

[49] Miyairi, Y. et al., *Chem. Eng. Japan*, **6** (5), 415 (1973).

[50] Ishibashi, K. et al., *J. Chem. Eng. Japan*, **12** (3), 230 (1979).

[51] Blasinski, H. et al., *Inter. Chem. Eng.*, **21** (4), 679 (1981).

[52] Kuriyama, M. et al., *Chem. Eng. Japan*, **14** (4), 323 (1981).

[53] 王豪忠，化工学报，4，375 (1984).

[54] Shamlou, A., Edwards, M. F., *Chem. Eng. Sci.*, **41** (8), 1957 (1986).

[55] Calderbank, P. H. et al., *Chem. Eng. Sci.*, **16** (1/2), 39～54 (1961).

[56] Yuji-Sano et al., *Heat Transfer Japanese Research*, 7 (2), 74 (1978).

[57] 吴锦标，"搅拌槽中高粘度液体的传热及温度分布研究"，北京化工学院化学工程系硕士论文，26 (1988)。

[58] 张志斌，"气液搅拌反应器中的混合技术与应用"，华东化工学院博士学位论文，上海，(1987)。

[59] Kuwecki, W. et al., *Chem. Eng. Sci.*, **22** (11), 1519～1574 (1967).

[60] Landa, I., Tebay. E. S., *IEEE Trans. Instrum. Measurements*, **21** (1), 56～59 (1972).

[61] Matsuura, A., Fan, L. -S., *AIChE J.*, **30** (6), 894～903 (1984).

[62] Greaves, M., Barigou, M., "6th European Conference on Mixing", 313 (1988).

[63] 张志斌、戴干策、陈敏恒，化工学报，2 (2)，183 (1989)。

[64] Calderbank, P. H., *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **36** (6), 443～463 (1958).

[65] Figueredo, M. M., Calderbank, P. H., *Chem. Eng. Sci.*, **34** (11), 1333～1338 (1979).

[66] Burgess, J. M., Calderbank, P. H., *Chem. Eng. Sci.*, **30** (7), 743～750 (1975).

[67] Weiland, P. et al., *Ger. Chem. Eng.*, **3** (5), 296 (1980).

[68] Greenhalgh, S. H., McManamey, W. J., Porter, K. E., *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **25** (2), 143～159 (1975).

[69] Van't Riet, K., *I & EC Chem. Proc. Des. Dev.*, **18** (3), 357～363 (1979).

[70] Robinson, C. W., Wilke, C. R., *Biotech. and Bioeng.*, **15** (6), 755 (1973).

[71] Smith, J. M., Van't Riet, K., Middleton, J. C., "2nd European Conf. on Mixing", BHRA Fluid Engineering, Cranfield, UK, F4 (1977).

[72] Chapman, C. M., Gibilaro, L. G., Nienow., A. W., *Chem. Eng. Sci.*, **37** (6), 891～896 (1982).

[73] Figueredo, M. M., Calderbank. P. H., "Int. Symp. on Mixing," C3 (1978).

[74] Chandrasekharan. K., Calderbank., P. H., *Chem. Eng. Sci.*, **36** (5), 819～824 (1981).

[75] Yngi, H. and Yoshida, F., *I & EC* **14** (4) 488～493 (1975).

[76] Gibilaro, L. G., Cooke, M., et al., *Chem. Eng. Sci.*, **26** (3), 461～480 (1971).

[77] Hassan, I. T. M., Robinson., C. W., *Biotechnol. Bioeng.*, **19** (6), 661 (1977).

[78] Valentin, F. H. H., Preen, B. V., *Chem. Ing. Tech.*, **34** (3), 194～199 (1962).

[79] Robinson, C. W., Wilke, C. R., *AIChE J.*, **20** (2), 285～294 (1974).

[80] Toplwala, H. H., Hamer, G., *Biotechnol. Bioeng. Symp.*, **4**, 547 (1973).

[81] Gao, Z. M., Wang, Y.-C., Zhang, Y.-M., Shi, L.-T., "7the European Conference on Mixing," 311 (1991).

[82] Oldshue, J. Y., Thomas, A. P., Ronald, J. W., Chandler. K. C., "6th European Conference on Mixing," 345 (1988).

[83] 永田进治编著，马继舜等译，《混合原理与应用》，101页，化学工业出版社，北京，1984年。

[84] Calderbank, P. H., *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **40** (1), 3～12 (1962).

[85] Chen, J. J. J., Leng, Y. C., *Chem. Eng. Res. Des.*, 61 (5), 325～328 (1983).

[86] Peihaye, J. M., "ASME Symp on Two-Phase Flow Instrumentation", Chicago, 11th National Heat Transfer Conference, 58 (1969).
[87] Greaves, M., Kobbacy, K. A. H., *Chem. Eng. Res. Des.*, **62** (1), 3～12 (1984).
[88] Nienow, A. W., *Can. J. Chem. Eng.*, **47** (3), 248～257 (1969).
[89] 同 [83], 261～265页。
[90] Nienow, A. W., Miles, D., *Chem Eng. J.*, **15** (1) 13～24 (1978).
[91] 同 [35], 448页。
[92] Boon-Long, S., LaGurrie, C., Couderc, J. P., *Chem. Eng. Sci.*, 33 (7), 813～820 (1978).
[93] Levins, Glastonbury, *Trans, Inst. Chem. Eng.*, **50** (2), 132～146 (1972).
[94] Brian, P. L. T., Hules, H. B., Sherwood, T. K., *AIChE J.*, **15** (5), 727～733 (1969).
[95] 王英琛，林猛流，施力田，"三叶后掠式搅拌器搅拌特性的研究"，化工机械，**12** (2)，(1985)。
[96] Boerma, H., Lankster, S. H., *Chem. Eng. Sci.*, **23** (7), 799 (1968).
[97] 腾沢剛，化学装置17 (11), 17 (1979)。
[98] 戴干策，化工装置技术，(4)，16～19 (1992)。
[99] 张燕敏等，化工学报，(1)，118～122 (1989)。
[100] Bac, J. H., Tarlarides, L. L., *AIChE J.*, **35** (7), 1073 (1989).
[101] Rodger, W. H., Trice, V. G., Rushton, J. H., *Chem. Eng, Prog.* **52** (12), 515～520 (1956).
[102] Chen, H. T., Middeman, S., *AIChE J.*, **13** (5), 989 (1967).
[103] Coulaloglou, C. A., Tarlarides, L. L., *AIChE J.*, **22** (2), 289～297 (1976).
[104] Mersmann, A., Grobmann, H., *Chem. Ing. Techn.*, **52** (8), 621～628 (1980).
[105] 《机械设计手册》联合编写组，《机械设计手册》上册，2分册，1501页，化学工业出版社，北京，1987年。
[106] 同 [35], 53页。
[107] 林猛流等，"激光法测定搅拌器的混合特性"，化学工程，(3)，52 (1986)。
[108] 北京化工学院搅拌功率科研组，化学工程，(4)，77 (1980)。
[109] Takahash, K. et al., *J. Chem. Eng. Japan*, **13** (2), 147 (1980).
[110] Metzher, A. B., Otto, R. E., "Agitation of Non-Newtonian Fluid", *AIChE J.*, **3** (1), 3 (1957).
[111] 林猛流，王英琛，施力田，"假塑性非牛顿流体搅拌功率的计算"，化学工程，(4)，38 (1982)。
[112] 同 [5] 359页。
[113] 同 [35], 126～140页。
[114] Einenkel, W. D., Mermann, A., *Verfahrenstechnik*, 11, 90 (1977).
[115] Zwettering, T. N., *Chem. Eng. Sci*, **8** (3/4), 244～253 (1958).
[116] Nienow, A. W., *Chem. Eng. Sci.*, **23** (12), 1453 (1968).
[117] Bourne, J. R. et al., "Proc. of the 1st European Conf. on Mixing and Seperation", pp. B3—25～39. Combridge, BHRA, Cranfield, 1974.
[118] Einenkel, W. D. et al., *Verfahrenstechnik* **1**. 90(1977).
[119] Weisman, C. M., et al., *AIChE J.*, **6** (3), 419～426 (1960).
[120] Cates, L. E. et al., *Chem. Eng.*, **83** (9), 102～110 (1976).
[121] Chapman, C. M., "PhD Thesis", University of London, 1981.

hunningtu
混凝土 Concrete
见水泥。

huoxing ranliao
活性染料 Reactive Dyes
见反应染料。

huoxing wuni
活性污泥 Activated Sludge
见水污染及防治；污染防治。

huochai

火　柴　Match

黄光欢　北京火柴厂

1. **概述**…… 707
2. **质量标准**…… 708
2.1. 产品分类…… 708
2.2. 技术要求…… 708
2.2.1. 基本要求…… 708
2.2.2. 主要理化指标…… 708
2.2.3. 包装外观…… 708
2.3. 标志、贮存与运输…… 708
3. **原料**…… 709
3.1. 木材…… 709
3.2. 板纸及纸张…… 709
3.3. 主要化工原料…… 709
3.3.1. 氯酸钾…… 709
3.3.2. 赤磷…… 709
3.3.3. 粘合剂…… 709
3.3.4. 重铬酸钾…… 709
3.3.5. 硫黄…… 709
3.3.6. 氧化锌…… 709
3.3.7. 石蜡…… 709
4. **生产方法**…… 709
4.1. 木梗火柴…… 709
4.2. 蜡梗火柴…… 710
4.3. 书式火柴…… 710
4.4. 抗风火柴…… 710
5. **经济概况**…… 710
参考文献…… 711
基本参考文献…… 711

1. 概　述

火柴是一种利用某些化合物的剧烈氧化还原反应产生高温而发火燃烧的一种取火物。通常由细小木梗或板纸梗（作为燃烧介质）与梗头上沾有的含氧化剂、还原剂、粘合剂等的药头（作为发火介质）组成。

火药与烟火是我国古代的四大发明之一，但是目前使用最广泛的火柴只是近代的发明。原因是多年来没有找到一种借助化学反应稍加摩擦即能起火的物质。火柴的发明与磷的发现和黄磷的制取密切相关。磷元素氧化成五氧化二磷，具有很高的生成热，是火柴药头发火的理想物质。药头自发火以后，火柴的燃烧速度是决定火柴能否继续保持燃烧的主要因素，即通过配方及药头的物理结构来调整燃烧速度以使药头基部的引燃剂气化并自燃，这时其火焰团已能使燃烧气相的传递正常进行，使梗支缓慢燃烧。因此火柴的制造原理是以化学反应中的氧化还原理论为基础，对反应速度及燃烧的热效应以及两者之间相互关系的物理化学应用。黄磷的出现，开创了利用化学反应取火的途径。

世界上第一个火柴厂于1833年建于瑞典的Berga城。人类最早使用的火柴是黄磷火柴，这是取火方法的一大进步。由于黄磷有毒，而且黄磷火柴极易摩擦起火，不安全，以后又被毒性较小的三硫化四磷取代。由于硫化磷火柴的成功，黄磷火柴于1906年由国际公约禁止使用。

黄磷火柴和硫化磷火柴的特点是将磷或含磷化合物与氧化剂等物质混合在一起作为火柴药头的主要成分。这种火柴随处可以擦燃，故称摩擦火柴，在生产和使用中很不安全。以后发现了赤磷。赤磷是黄磷的同素异形体，无毒，在空气中暴露也不会自燃。赤磷的发现为安全火柴的生产创造了条件。安全火柴是瑞典人Lundstroim根据德国人Böttger的设计，在1855年创制的，并一直沿用至今。

在火柴药头的基部沾有引燃剂，1860年以后已用石蜡代替硫黄沾梗，从而使安全火柴生产更为完善。

安全火柴分为木梗、蜡梗、书式、特种火柴等品种。

各类火柴的制造过程中生产工艺、设备各异，但发火原理基本相同。安全火柴以赤磷为发火剂，赤磷涂刷在火柴盒的侧面，与药头中的氯酸钾和硫黄等混合物分开。火柴药头在盒侧的磷面上擦划时产生摩擦热，先使磷与氯酸钾发生反应而放出更多的热能，接着药头内部各种化学物质发生反应，使石蜡燃烧生成火焰团。其反应过程如下：

$$5KClO_3+6P \xrightarrow{摩擦} 5KCl+3P_2O_5+3637kJ/mol$$

$$2KClO_3+3S \xrightarrow{\triangle} 2KCl+3SO_2+1137kJ/mol$$

$$2KClO_3 \xrightarrow{\triangle} 2KCl+3O_2+89kJ/mol$$

$$2C_{102}H_{150}N_{31}O_{39}\ (动物胶)+240O_2 \xrightarrow{\triangle} 204CO_2+150H_2O+31N_2$$

上述化学反应还要通过加入各种填充剂及改善药头的物理结构才能使燃烧现象连锁进行，这样就为火柴生产和使用提供了安全性。从20世纪70年代起，安全火柴不断采用新原料和改良配方，不但能生产耐潮度高、抗水性强的火柴，还生产有利于保护环境的无硫、无铬火柴。此外，根据用户需要，还开发了抗风火柴、焊接火柴等特种火柴。

日用安全火柴分为木梗火柴和全纸火柴两大类。前者生产设备以瑞典的Arenco公司、德国的Roller公司和Czerweny-Hering公司为代表。美国主要生产书式火柴，与日本八家株式会社80年代的书式火柴生产设备类似。还有意大利的Saffa公司生产的蜡梗火柴设备，都具有自动化程度高、产品质量好的优点。

2. 质量标准

日用安全火柴的质量标准，根据中国国家标准GB 393－88的要求，分为以下3个部分。

2.1. 产品分类

产品分类标准见表1。

除表中规格外，还可根据用户需要生产其它品种规格的火柴。

2.2. 技术要求

火柴质量分为3个方面：基本要求，主要理化指标，包装外观。

2.2.1. 基本要求

火柴的基本要求主要是有关安全性的规定。自燃点不低于160℃；火柴内盒不得有流磷污染；火柴发火时，有火星飞溅、爆炸、熔碴滴落等现象的不得超过1%。

2.2.2. 主要理化指标

这是判定火柴内在质量的主要根据。火柴的耐潮度不低于94%（在温度25.0±0.5℃、相对湿度94%时，火柴放置24h后，仍能有一半以上的火柴发火引梗）；木梗火柴的头梗结合力不低于18N；蜡梗火柴的头梗结合力不低于10N。此外，对外盒流磷污染商标及各类型火柴的有效装盒支数分别规定不同的要求。

2.2.3. 包装外观

火柴每10盒为1包，每100包为1件。小包破损率不得超过5%。此外，对磷面及包装材料和火柴盒的质量都做了规定。

2.3. 标志、贮存与运输

火柴是易燃品，必须有防火、防潮标志，并有制造日期。火柴的有效期规定为1年。

表1 日用安全火柴的产品分类标准

品种	平均有效装盒支数 支/盒	梗子		外盒				内盒
		l mm	$b\times b$ mm	l mm	b mm	h mm	盒片厚度 mm	
MG 1型	≥50	38±0.5	1.8×1.8（±0.05）	46±1	37±0.5	13.5±0.5	木盒：≥0.45；纸盒：≥0.32	l,b,h应与各自的外盒长、宽、高吻合
MG-2型	≥30	43±0.5	2.0×2.0（±0.05）	53±1	37±0.5	11.5±0.5		
MG-3型	≥20	50±0.5	2.2×2.2（±0.05）	60±1	37±0.5	9.0±0.5		
MG-4型	≥500	38±0.5	1.8×1.8（±0.05）	120±1	50±0.5	30.0±0.5		
MG-5型	≥70	38±0.5	1.75×1.75（±0.05）	46±1	37±0.5	≥16.5		
LG型	≥50	30±0.5	ϕ1.60（±0.05）	40±1	30±0.5	11.5±0.5		

注：表中l，b，h分别指火柴梗与盒的长、宽、高；ϕ指圆杆火柴的直径。

贮存火柴应保持干燥和空气流通，避免受潮，并远离热源。不得与油类、纤维等易燃物品或其它危险品一起堆放。运输火柴时要轻取轻放，堆放平稳。

3. 原 料

火柴生产使用的原料有木材、板纸及纸张、化工原料及辅料等[1]。

3.1. 木 材

火柴使用的原木，要求有导孔、纹理直、便于机械加工的松软木质，以椴木、杨木最好。亚热带出产的鸭脚木、马尾松等松杂木，经过工艺处理，也可以制作梗支。火柴用材对其径级、材长都有一定的要求，以提高利用率。

每生产 1×10^7 盒火柴（以平均每盒 50 支装计），梗支耗用椴木、杨木在 110m³ 左右。

3.2. 板纸及纸张

火柴盒使用板纸，便于糊盒机械化。而在南方潮湿地区，仍较多使用木盒。

火柴外盒使用板纸，以定量 300g、厚度 0.4mm 左右为宜。内盒可使用 250～300g 板纸，由于内盒用板纸毋需经过印刷加工，质量要求可低于外盒用板纸，以降低成本。每生产 1×10^7 盒火柴，使用板纸 35～40t。

火柴小包多用定量 40g 的蓝纸包封，纸张的裂断长不应低于 2500m。

3.3. 主要化工原料

3.3.1. 氯酸钾

氯酸钾是火柴药头中的主要氧化剂。要求纯度不低于 99%。每 1×10^7 盒火柴使用氯酸钾 3500～4000kg。

3.3.2. 赤 磷

赤磷是火柴盒磷面使用的主要发火剂。要求纯度不低于 97%。每 1×10^7 盒火柴使用赤磷 190～200kg。

3.3.3. 粘 合 剂

动物胶的质量，是决定药头质量的关键。火柴用胶的粘度以恩氏粘度计测定时不应低于 5°E，此外对其胶冻力、泡沫及泡沫稳定时间都有严格的要求。

聚醋酸乙烯(PVAC)和聚乙烯醇(PVA)常用作磷面的粘合剂，也可代替药头中部分动物胶。PVA 与动物胶混合使用，是较好的机械糊盒粘合剂。PVA 的规格，以醇解度 88%的为宜。

3.3.4. 重铬酸钾

重铬酸钾是动物胶的鞣化剂，可防止出现药头余烬飞散、滴火等现象。要求纯度不低于 99.5%。药头中如使用硼酸代替重铬酸钾，经过配方调整，可制成无铬火柴。

3.3.5. 硫 黄

硫黄是火柴药头中的主要还原剂。要求纯度不低于 95%。采用虫胶、松香、淀粉、纤维素等物质，改进配方，可生产无硫火柴。

无硫、无铬火柴属生态火柴，是当今火柴的发展方向。

3.3.6. 氧 化 锌

氧化锌是制造火柴的中和剂，可调节药浆中的 pH 值，使药浆泡沫稳定，发火柔和。

3.3.7. 石 蜡

石蜡是火柴梗支的引燃剂，熔点 54～58℃，130℃时失重不超过 4%。

此外，还要使用硫化锑、石英粉、二氧化锰、氧化铁及着色剂等原料。粘合剂选用范围也非常广泛，如桃胶、阿拉伯树胶、天然龙胶、海藻酸钠及聚丙烯酸类水溶性粘合剂等均可选用。

4. 生产方法

4.1. 木梗火柴[2]

梗支生产线 将木材锯成一定长度的木版，经剥皮及热处理，用旋刨机旋制成一定厚度的木片，运至切梗机，切成一定长度、粗细一致的梗支。

梗支处理线 梗支经过粗选，清除木屑，必要时经过浓度 1%左右的磷酸或磷酸铵溶液浸淋进行防灼处理，以保持梗支燃烧后余烬不脱落，提高使用安全性。湿梗经沥干除去表面水分，再经干燥，使其含水率保持在 4～10%。还要经过磨光和筛选，清除不合格的梗支，选出符合规格的梗支。

火柴盒生产线 木盒生产工艺设备都比较落后，主要是劳动生产率低。先进的制盒工艺都以板纸为原料，包括板纸的分切、印刷、压痕、糊内外盒、埋套盒等工序。

火柴制造线 将制成的木梗输入至火柴自动连续机中，经理梗、排梗、沾蜡油、沾药头、干燥、卸梗成盘等连续操作制成火柴。

药浆的制备是火柴制造中的重要一环[3]。火柴药头是由氧化剂、还原剂、粘合剂及不同性能的各种填充剂均匀混合而成，此外还要加入适量的鞣化剂。药浆的组成要求各种原料、水和气孔各占约 1/3 的体积。药头配方要根据原料的质量及环境条件的变化而设计。表 2 给出了一些例子。

表2 火柴药头配方举例,%

原料名称	硫化磷火柴	配方1	配方2	配方3
氯酸钾	30.70	48	50	56
硫黄	0.74	6	8	6
硫化磷	9.94			
二氧化锰	16.82 (见壳粉)	6 (石棉粉)	10	9
石英粉	13.16	22.69	12	4.1
烧石膏	4.39			
重铬酸钾	0.12	0.8	1	1.1
硫化锑		0.01 (着色剂)	1	0.8
皮(骨)胶	17.55	12	8.5	14
氧化锌	2.92	3	1.5	1
红氧化铁	3.66(碳酸钙)		6	7
松香		1.5	2	1
合　计	100	100	100	100

要制造质量好的火柴,还必须严格掌握干燥条件,使制成的火柴药头具有卵型、多孔性结构和较好的抗剪强度,并使药头发火后能均匀燃烧,引着梗支。

火柴包装线　包括装盒、刷磷、包封、装箱等工序。装盒以20盒平均有效支数考查质量。

磷面的质量与药头的质量具有同等重要的地位。磷面配方和粘合剂的用量、药料的颗粒度掌握适当,保持磷面适当的厚度及盒片材料质量等都很重要,还要根据涂刷工艺不同设计磷面配方。具体例子见表3。

表3 火柴磷面配方举例,%

原料名称	配方1	配方2	配方3	配方4
赤磷	36.64	50	46.57	48
三硫化锑	32.58	36	46.57	40
聚丙烯腈(含40%)	29.31			
聚乙烯醇			6.86	0.8
聚醋酸乙烯				11 (按固含量计)
羧甲基纤维素	0.26			
皮胶		14		
炭黑	1.21			0.2
合　计	100	100	100	100

火柴生产过程中容易发生火灾,应有严密的安全规范,在火柴制造至包装工序均采用流水作业法。先进的生产设备,都是高效率、自动化、连续化及带有自动灭火装置的安全设施。

4.2. 蜡梗火柴

蜡梗火柴的制造原理与木梗火柴相同。由于梗支以纸代木,可以节约大量木材,但需大量白色有光卷筒纸或卷筒木浆纸。将定量30～32g的卷筒纸经过拉伸或挤压形成火柴梗线,浸入熔融石蜡与分子量在70000～90000的低压聚乙烯或微晶蜡的混合蜡油中,冷却后即制成蜡质梗支。

用挤压成型法可将蜡梗制成方型,这种工艺较落后。一般都用拉伸成型制成直径为1.6mm左右的圆形蜡梗,采用先排梗再切断梗支的方法,这样就较木梗生产简化了工艺,节省生产场地,提高劳动生产率。圆形蜡梗一般梗支长度为28～30mm,梗支经过沾药头、干燥、刷磷包装,即得成品。

4.3. 书式火柴

书式火柴外形似书,由两层纸板制成,每层纸板切成若干纸梗,纸梗顶端沾上引燃剂和药头,用一张可以开启的印刷好的纸板作封面,在封面装订的地方涂上一层供火柴擦划的磷面。书式火柴的优点是节约木材,简化工艺和设备。书式火柴的制造由以下3种机械完成。

纸板火柴自动生产机　把厚度为1mm,定量为700～750g的卷筒形特制板纸经冲压和切割制成梳状的纸条,然后沾上蜡油和药头,再随链带运动进行干燥,最后将火柴从链带上推出。

封面裁切、涂磷联合机　把印好的封面送至输送轴上,推向涂磷器,经干燥后沿纵向切开,同时压上线槽,以便折叠。

装订机　把封面折叠,用封面把两层按规格裁切好的梳状火柴完全包住,并在基部装订。

书式火柴纸梗长度一般为34mm,宽度为3.2mm,磷面尺寸为40×8mm,一般装20～22支。其封面常作商业广告以便提高经济效益。

4.4. 抗风火柴

抗风火柴是一种在强风下和在饱和湿度的大气环境中仍能擦划起火的火柴。抗风火柴擦划后以4～6mm/s的速度持续燃烧5～7s,可供复杂环境条件下使用。

抗风火柴的制造分为制梗、沾蜡油、沾燃烧剂、药头干燥、药头涂防潮膜等工序。火柴药头长约30mm,直径5～6mm,药头燃烧速度通过配方及药浆相对密度不同可以减缓或加速。防潮膜是采用硝化纤维与有机溶剂溶解制成的,并装入特制的防潮纸盒内贮存。抗风火柴一般应与抗水磷面匹配,才能取得最佳效果。

5. 经济概况

火柴是人民生活必需品,虽然现代取火用品已多种

多样，但是都不能完全取代火柴。现在世界上除极少数工业不发达或由于人口过少等原因不宜建立工厂的国家外，绝大多数国家基本上都已有火柴厂。

现在中国已经成为最大的火柴生产国，年产量达 $3.5\times10^{7}\sim4\times10^{7}$ 件（每件 1000 盒，每盒平均有效支数按 50 支计），平均每人 30 盒，不但可以满足国内需要，而且还有出口。世界上目前人均火柴年消费量为 12～16 盒。发达国家火柴的消费量逐年下降，现在有些发达国家把火柴已不是作为商品来盈利，而是作为广告使用。

火柴生产工艺流程和技术装备在工业先进国家中已完全采用流水线方式，其特点是：工厂少，人员少，效率高，花色品种多，产品适合不同层次的需要。由于产品质量好，仍可作为盈利商品。

火柴生产要消耗大量木材，而木材的采伐是有季节性的，因此火柴厂应建于有林业基地和交通方便的地区。火柴生产中木材利用率最高只是在 65%左右，下脚料很多，因此火柴生产企业应进行综合利用，方能取得较好的经济效益。

参考文献

[1] 宋祖华等编著，《火柴生产》，5～9 页，中国财政经济出版社，北京 1964 年。

[2] 沈日华等著，《火柴制造工艺学》，2～4 页，19 页，全国火柴专业中等教材，1985 年。

[3] Kowarsky, I., "Matches", in Snell, F. D., Ettre, L. S. (eds), "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", vol. 15, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1972.

基本参考文献

1. Finch, C. A., Ramachandran, S., "Match Making, Science, Technology and Manufacture", Ellis Horward, England, 1983.

huoyan guangdu fa

火焰光度法 Flame Photometry 见分析方法。

huoyan penshe qi

火焰喷射器 Flamethrowers 见化学战剂。

huo

钬 Holmium 见稀土元素。

jiyin gongcheng

基因工程　Gene Engineering

李碧荣　中国科学院发育生物学研究所
吴乃虎　中国科学院发育生物学研究所

1. **概述** …… 716
2. **基因工程的基本技术** …… 716
2.1. 基因工程中常用的酶 …… 716
2.1.1. 核酸酶 …… 716
2.1.2. 限制酶 …… 717
2.1.3. 连接酶 …… 717
2.1.4. 聚合酶 …… 718
2.1.5. 修饰酶 …… 718
2.2. 凝胶电泳 …… 718
2.3. 超速离心 …… 718
2.4. 柱层析 …… 718
2.5. 核酸的纯化、浓缩、沉淀、定量和贮存 …… 718
2.5.1. 核酸的纯化 …… 718
2.5.2. 核酸的浓缩 …… 719
2.5.3. 核酸的沉淀 …… 719
2.5.4. 核酸的定量 …… 719
2.5.5. 核酸的贮存 …… 719
2.6. 核酸分子杂交 …… 719
2.6.1. 探针的标记 …… 719
2.6.2. 标记探针的纯化 …… 720
2.6.3. 探针比放射活性的测定 …… 720
2.6.4. 核酸分子杂交 …… 720
2.6.5. 杂交信号的检测 …… 723
2.7. DNA 序列测定 …… 723
2.7.1. Sanger 双脱氧链终止法 …… 723
2.7.2. Maxam-Gilbert DNA 化学降解法 …… 723
2.8. DNA 的合成 …… 723
2.8.1. DNA 生物合成 …… 723
2.8.2. DNA 人工合成 …… 723
3. **基因克隆** …… 725
3.1. 克隆载体 …… 725
3.1.1. 质粒载体 …… 726
3.1.2. 噬菌体载体 …… 727
3.1.3. 粘粒载体 …… 729
3.1.4. 病毒载体 …… 729
3.2. 目的基因的获得 …… 732
3.2.1. 基因组 DNA 的非特异性断裂 …… 732
3.2.2. 染色体 DNA 的限制酶酶解 …… 732
3.2.3. 通过 mRNA 合成 cDNA …… 732
3.2.4. 人工体外合成 DNA 片段 …… 733
3.2.5. 聚合酶链反应(PCR)扩增特定基因片段 …… 733
3.3. 重组体 DNA 分子的构建 …… 733
3.3.1. 克隆载体 DNA 的分离 …… 733
3.3.2. 含有目的基因的外源 DNA 片段同载体 DNA 的连接(重组) …… 733
3.4. 重组体分子导入受体细胞的方法 …… 734
3.4.1. 原核细胞 …… 734
3.4.2. 低等真核细胞(酵母) …… 735
3.4.3. 植物细胞 …… 735
3.4.4. 哺乳动物细胞 …… 736
4. **重组子的筛选与鉴定** …… 737
4.1. 针对遗传表型改变筛选法 …… 737
4.1.1. 抗生素平板筛选 …… 737
4.1.2. 插入失活双抗生素对照筛选 …… 737
4.1.3. 环丝氨酸(cSer)筛选 …… 737
4.1.4. 插入表达筛选 …… 737
4.1.5. β-半乳糖苷酶系统筛选 …… 737
4.1.6. 噬菌斑筛选 …… 737
4.2. 分析重组子结构特征的筛选法 …… 737
4.2.1. 快速裂解菌落鉴定分子大小 …… 737
4.2.2. 内切酶图谱鉴定 …… 737
4.2.3. Southern 印迹杂交 …… 737
4.2.4. PCR 筛选重组子 …… 737
4.2.5. 菌落(或噬菌斑)原位杂交 …… 738
4.3. 免疫化学检测法 …… 738
4.4. 转译筛选法 …… 738
4.4.1. 杂交抑制的转译 …… 738

4.4.2. 杂交选择的转译…… 738
4.5. 正负筛选法…… 738
5. 克隆基因的表达…… 739
5.1. 在大肠杆菌中的表达…… 739
5.1.1. 基因表达的调控序列…… 739
5.1.2. 表达载体…… 740
5.1.3. 克隆基因表达的检测…… 742
5.1.4. 提高克隆基因表达效率的措施…… 743
5.2. 在其它细胞中的表达…… 744
5.2.1. 原核生物…… 744
5.2.2. 低等真核生物…… 744
5.2.3. 高等真核生物…… 744
6. 基因工程的应用…… 744
6.1. 生命科学基础理论研究中的应用…… 745
6.1.1. 分子生物学…… 745
6.1.2. 发育生物学…… 745
6.1.3. 神经生物学…… 745
6.1.4. 免疫生物学…… 746
6.1.5. 人类基因组计划…… 746
6.2. 农林牧副渔业中的应用…… 746
6.2.1. 光合作用…… 746
6.2.2. 固氮作用…… 746
6.2.3. 转基因植物…… 747
6.2.4. 转基因动物…… 747
6.2.5. 产生次生代谢产物…… 747
6.3. 工业中的应用…… 747
6.3.1. 纤维素的开发利用…… 747
6.3.2. 酿酒工业…… 747
6.3.3. 食品工业…… 747
6.3.4. 制药工业…… 748
6.3.5. 新型蛋白质的生产…… 748
6.4. 环境保护中的应用…… 748
6.5. 医学中的应用…… 748
6.5.1. 基因工程疫苗的研制与生产…… 748
6.5.2. 基因诊断…… 749
6.5.3. 基因治疗…… 749
7. 基因工程的安全性问题…… 749
8. 与基因工程有关的商业活动…… 749
8.1. 基因工程实验用品…… 749
8.2. 基因工程产品…… 749
9. 基因工程的发展趋势…… 750
参考文献…… 750
基本参考文献…… 754

基因工程部分常用缩略词

a attenuator
衰减子
A adenosine
腺（嘌呤核）苷
Amp Ampicillin
氨苄青霉素
ATP adenosine triphosphate
腺苷三磷酸
BCG bacille Calmette-Guerin
卡介苗
bp base pair
碱基对
BPV Bovine papilloma virus
牛乳头状瘤病毒
C cytidine
胞密啶
CaMV Cauliflower mosaic virus
花椰菜花叶病毒
CAP cyclic AMP receptor protein
环腺苷酸的受体蛋白质
cccDNA covalent closed circluar-DNA
共价闭环 DNA
Clm Chloramphenicol
氯霉素
cDNA complementary DNA
互补 DNA
CMV cytomegalovirus
巨细胞病毒
DBM diazobenzyloxymethyl
重氮苄氧甲基
DCV dengue virus
登革热病毒
ddNTP dideoxyribonucleoside triphosphate
双脱氧核糖核苷三磷酸
DEAE dieth ylaminoethyl
二乙氨乙基
DMSO dimethyl sulfoxide
二甲基亚砜
DNA deoxyribonucleic acid
脱氧核糖核酸
DNase deoxyribonuclease
脱氧核糖核酸酶

dNTP deoxyribonucleoside triphosphate
脱氧核糖核苷三磷酸
EB ethidium bromide
溴乙锭
EBV Epstein-Barr virus
EB病毒
E. coli Escherichia coli
大肠杆菌
EPO erythropoietin
红细胞生成素
FITC fluorescein isothiocyanate
异硫氰酸荧光素
G guanosine
鸟（嘌呤核）苷
HBV hepatitis B virus
乙肝病毒
HCV hepatitis C virus
丙肝病毒
HEV hepatitis E virus
戊肝病毒
HFRSV hemorrhagic fever with renal syndrome virus
肾综合症出血热病毒
HIV human immunodeficiency virus
人免疫缺陷病毒
HPV human papilloma virus
人乳头瘤病毒
HSV Herpes simplex virus
单疱疹病毒
HTLV-Ⅰ human T cell lymphoma virus-Ⅰ
人T细胞淋巴瘤病毒Ⅰ
I inhibitor
抑制子
IPTG isopropylthio-β-D-galactoside
异丙基硫代谢-β-D-半乳糖苷
L leader
前导链
Met methionine
甲硫氨酸
MMTV mouse mammary tumor virus
小鼠乳腺肿瘤病毒
MOMLV moloney murine leukemia virus Moloney
鼠白血病病毒
mRNA messenger RNA
信使RNA
NADPH nicotinamide adenine dinucleotide
烟酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸
NC nitrocellulose
硝酸纤维膜
neo neomycia
新霉素基因
O operon
操纵子
ORF open reading frame
开放阅读框架
P promoter
启动子
PCR polymerase chain reaction
多聚酶链反应
PEG polyethleneglycol
聚乙二醇
PSⅠ和PSⅡ photosystems Ⅰ and Ⅱ
光系统Ⅰ和Ⅱ
RFLP restriction fragment length polymorphism
限制性片断长度多态性分析
RNA ribonucleic acid
核糖核酸
RNase ribonuclease
核糖核酸酶
RSV Rous sarcoma virus
劳氏肉瘤病毒
RuBisCo ribulose 1,5-bisphosphate carboxylase
1,5-二磷酸核酮糖羧化酶
SAM s-adenosylmethionine
S-腺苷甲硫氨酸
SD Sequence Shine-Dalgarno sequence
SD序列
SDS sodium dodecyl sulfate
十二烷基硫酸钠
SV40 Simian vacuolating virus 40
猿猴空泡病毒
T deoxythymidine
脱氧胸腺嘧啶核苷
Tet tetracycline
四环素
tRNA transfer RNA
转移RNA
U uridine
尿（嘧啶核）苷
VRC vanadyl-ribonucleoside complex
氧钒核糖核苷复合物
X-gal 5-bromo-4-chloro-3-indolyl-β-D-galactoside
5-溴-4-氯-3-吲哚-β-D-半乳糖苷

1. 概 述

基因是中国著名遗传学家谈家桢教授于1936年根据英文Gene的音译和意译翻译而成中文的。它最早是由W. L. Johannsen[1]1909年提出，代替孟德尔（G. J. Mendel）[2]1865年发表的"遗传因子"的一个抽象概念，是指存在于细胞内具有自我繁殖能力的遗传单位。经本世纪10年代摩尔根（T. H. Morgan）[3~5]对果蝇的遗传特性进行深入的研究后，提出了以基因在染色体上直线排列为主要内容的基因学说，但关于基因的物质实体，却直到40年代O. T. Avery等[6]的细菌转化实验才证明：基因就是F. Miescher[7~9]1869年首次发现的核质（nuclein）中的核酸部分❶。核质是指含有蛋白质的核酸制品。自上个世纪末获得不含蛋白质的核酸后，科学家对其化学组成进行了大量深入的研究后，发现核酸可分为脱氧核糖核酸（DNA）和核糖核酸（RNA）两种，其中DNA主要由腺嘌呤（A）、鸟嘌呤（G）、胞嘧啶（C）和胸腺嘧啶（T）四种碱基、脱氧核糖和磷酸组成；而RNA则主要由腺嘌呤（A）、鸟嘌呤（G）、胞嘧啶（C）和尿嘧啶（U）四种碱基、核糖和磷酸组成。由于其组成简单，核酸的研究曾一度受到轻视，加上其间爆发了第一次世界大战，以致发展缓慢，直到第二次世界大战结束前夕，才由于O. T. Avery等[6]的重要发现，重新掀起一股研究热潮，尤其是用X射线晶体衍射分析测定DNA的结构，最终导致了1953年J. D. Watson和F. H. Crick[10]关于DNA双螺旋结构的伟大发现，以及1958年F. H. C. Crick[11]中心法则的建立和60年代遗传密码的破译[12]等重大进展，从而诞生了一门具有划时代意义的学科——分子生物学。同时，DNA的复制与合成机制，以及信使核糖核酸（mRNA）、转移核糖核酸（tRNA）和核糖体的结构与功能的阐明，60年代至70年代Jacob和Monod[13]的提出乳糖操纵子模型，关于使人们有了基团表达和基因调控的思想，从而进一步完善了基因理论。但由于双链DNA分子的庞大，要对基因进行更深入的研究却很困难。直到DNA限制酶的分离纯化[14]，DNA连接酶[15]的发现，以及DNA分子杂交条件的掌握和控制[16]等技术的完善，才建立了重组DNA技术，并于1973年由S. N. Cohen等[17]首创基因工程这一新技术。基因工程也称基因操作（gene manipulation）。

基因工程是指在基因水平上操作并改变生物遗传性的技术，包括重组DNA技术、体外DNA突变、体内基因操作和基因的化学合成等。这里须指出的是基因工程并不等于遗传工程（genetic engineering），因为凡是人工改造生物遗传性的技术都可称为遗传工程，显然它比基因工程具有更广泛的内容，它包括基因工程、物理化学诱变、细胞融合、花粉培育、常规育种和性杂交等，其中有个体水平和细胞水平的，也有分子水平的。同时，基因工程也不等于生物工程，后者显然是更大范围内的改造生物、生产生物产品的工程技术，是现代生物学中一切工程技术的总称，包括遗传工程、基因工程、发酵工程、蛋白质工程、酶工程、生物化学工程、细胞工程、胚胎工程和发育工程等。

基因工程的诞生是对基因研究的必然结果，而基因工程技术的发展与应用，又深刻而有力地影响着对基因的研究，使人们对其本质的认识提高到了空前的高度。随着分子生物学和分子遗传学的不断进步，特别是由于发展了诸如DNA分子克隆技术和快速准确的核酸序列测定技术法，以及核酸分子杂交技术等现代生物学实验手段，使我们能够从分子水平上研究基因的结构与功能，建立了"移动基因"[18]、"断裂基因"[19]、"重叠基因"[20]、"假基因"[21]、"重复基因"[22]、"基因家族"[23]和"细胞器基因"[24]等有关基因的新概念，以及基因的顺分子[25]概念，从而丰富并深化了人们对基因本质的认识，充实了基因工程的理论基础。

基因工程技术自诞生以来，在生命科学基础研究和应用研究方面迅猛发展。首先是美国，继之在英国、瑞典、日本和德国等国广泛而深入地开展起来，而且引起了许多发展中国家的高度重视，纷纷筹措资金，培养人才，开展研究。其中中国和印度这两个国家的发展状况较为引人注目。中国政府已于1986年把基因工程列入国家高技术发展计划（863计划）中生物领域的主要课题。

2. 基因工程的基本技术

2.1. 基因工程中常用的酶

从某种意义上讲，基因工程是一种以底物是核酸的酶促反应为基础的工程。常用的酶主要有核酸酶（包括限制酶）、连接酶、聚合酶和修饰酶等。

2.1.1. 核酸酶

是一类以核酸为底物的水解酶。不但在基因工程中应用得很多，而且在生产上也有广阔的用途。按底物专一性可分为核糖核酸酶（RNase）、脱氧核糖核酸酶（DNase）或非专一性核酸酶，视其作用于RNA、DNA或两者兼而有之而定；按作用位点在核苷酸链的内部或末端可分为内切或外切核酸酶；按磷酸酯键的断裂方式，可分为5′-核酸酶或3′-核酸酶。可以概括如图1所示。

其中限制性DNA内切核酸酶是基因工程技术得以创建的基础，将单独介绍。

值得一提的是，许多核酸酶兼有内切和外切活性。此外，聚合酶等也常具有核酸酶的一种或两种活性，详见

❶ 后来的研究认为基因是脱氧核糖核酸（DNA）分子上的一个片段。

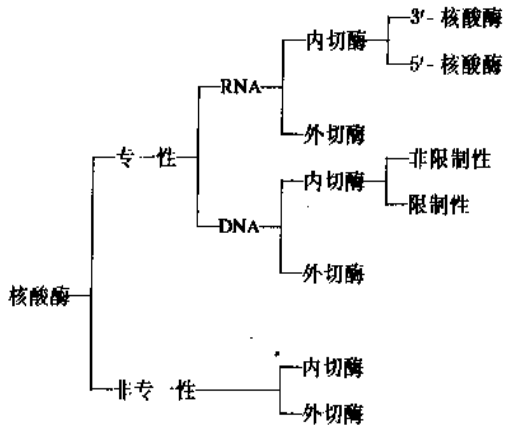


图1　核酸酶的分类

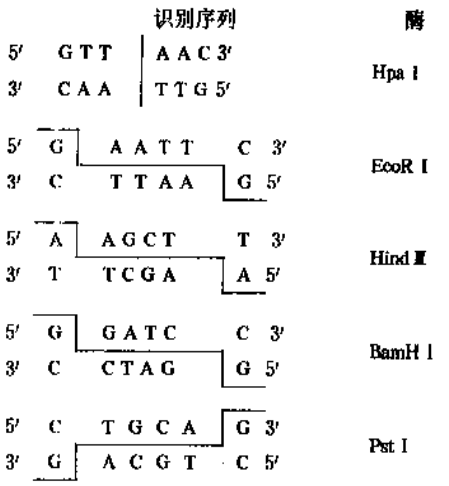


图2　Hpa Ⅰ、EcoR Ⅰ、Hind Ⅲ、BamH Ⅰ和Pst Ⅰ的识别序列
Hpa Ⅰ产生平末端；EcoR Ⅰ、Hind Ⅲ和BamH Ⅰ产生5′突出末端；Pst Ⅰ产生3′突出末端

2.1.4. 聚合酶。基因工程常用的核酸酶有：BAL31核酸酶[26]、S1核酸酶[27]、绿豆核酸酶[28]、核糖核酸酶A(RNaseA)[29]、核糖核酸酶T_1(RNase T_1)、脱氧核糖核酸酶Ⅰ(DNase Ⅰ)[30]、外切核酸酶Ⅲ[31]和λ噬菌体外切核酸酶[32]等。

2.1.2. 限制酶

核酸酶的一种，全称是限制性内切核酸酶。它是一种能识别和切割双链DNA分子内特定核酸顺序的(称限制酶识别顺序)的酶。目前只在原核生物中发现这种酶，它可分为三类。第一类是Meselson和R. Yuan[33]于1968年在大肠杆菌K株细胞中首先发现的，称为EcoK；后来S. Linn和W. Arber[34]在B株中发现了EcoB。由于其结构和反应条件复杂[除了Mg^{2+}外，还需要腺苷三磷酸(ATP)和S-腺苷酰蛋氨酸(SAM)作为辅助因子]，以及切割位点与识别位点又不一致，因而未能在基因工程中得到应用。

第二类是H. Smith和K. Wilcox[35]于1970年首先从流感嗜血杆菌(Haemophilus influenzae) D株中分离纯化的Hind Ⅱ和Hind Ⅲ。由于这一类酶的结构和反应条件都很简单，很快应用于DNA的结构与功能研究，推动了重组DNA技术的建立和发展。迄今，人们已经分离出大量的第二类限制酶[36]，其中许多已常规应用于分子克隆中。绝大多数第二类限制酶都能识别长度为4～6个核苷酸、具呈二重对称的特异序列，但有少数酶识别更长的序列或简并序列。切割位点相对于二重对称轴的位置因酶而异，一些酶恰在对称轴处同时切割DNA的两条链，产生带平端(blunt ends)的DNA片段，如Hpa Ⅰ酶等；而另一些酶则在对称轴两侧相类似的位置上分别切断两条链，产生带有单链突出端(即粘性末端，cohesive ends)的DNA片段，如EcoR Ⅰ、Hind Ⅲ、BamH Ⅰ和Pst Ⅰ等(见图2)。

通常，不同的限制酶有不同的识别序列。然而，有许多不同来源的限制酶可切割同一靶序列，这些酶即称为同裂酶(isoschizomer)或异源同工酶。此外，还发现识别位点与切割位点不一致的远距离裂解酶(distant cleavage)、识别序列中的一个或几个核苷酸是可变的可变酶、以及一种酶的识别序列包含于另一些酶的识别序列之中的Subset酶。

限制酶的活力用活性单位表示，1个活性单位是指在适当的反应条件下(包括温度、pH和离子强度等)，1h内在50μl容积中完全酶解1μg特定DNA底物(通常用λDNA)所需要的酶量。值得一提的是，酶在非标准反应条件下，也能够切割一些与其特异识别序列类似的序列，这种现象称星号活力，一般在相应酶的名称右上角加一个星号(*)表示，如EcoRI*代表EcoRI的星号活力。此外，限制酶对同一个DNA底物上的不同酶切位点的切割速率不同，这种现象称限制酶的底物位点优势效应。

在宿主细胞内还存在着一种对DNA的识别序列与限制酶相同，但生物功能相反的酶，即DNA甲基化酶(简称甲基化酶或修饰酶)，这两种酶组成限制-修饰系统(restriction-modification system)，简称R-M系统。这可以保证细菌降解外源DNA以及保护本身的DNA不被降解。

第三类限制酶与第一类基本相似[37]，不同的是它有特异性的切割位点，而且其多个亚基是由不同基因编码的。这一类酶对基因工程的意义也不大。

2.1.3. 连接酶

用于将两段核酸拼接起来的酶。基因工程中最常用的DNA连接酶是由T_4噬菌体编码的[38]。未受感染的大肠杆菌中还有一种用途较窄的DNA连接酶[39,40]，它主

要作用于5′端带磷酸基团的DNA底物。RNA连接酶[41]也是由T_4噬菌体编码的，能使含5′磷酸末端及3′羟基端的单链RNA（或DNA）共价连接起来，然而其主要用途是对RNA进行3′末端标记，即将^{32}P标记的3′，5′-二磷酸单核苷（PNP）加到RNA的3′羟基端。

2.1.4. 聚合酶

是指催化核酸体外合成反应的酶。它包括DNA聚合酶和RNA聚合酶两种。

（1）DNA聚合酶 基因工程中的许多步骤都涉及到在DNA聚合酶催化下的DNA体外合成反应。这些酶作用时大多需要模板，合成产物的序列则与模板互补。大多数DNA聚合酶优先作用于DNA模板，但也可复制RNA，尽管这时效率较低。常用的依赖于DNA的DNA聚合酶有：大肠杆菌DNA聚合酶I（全酶）[42]、大肠杆菌DNA聚合酶I大片断（Klenow片断）[43]、T_4[44]和T_7[45,46]噬菌体编码的DNA聚合酶、经修饰的T_7噬菌体DNA聚合酶[45,46]（测序酶及测序酶2.0版）、以及耐热DNA聚合酶（TaqDNA聚合酶[47]和Ampli Taq™[48,49]）。还有一种DNA聚合酶，即反转录酶[50~52]（依赖于RNA的DNA聚合酶）可优先复制RNA，但也可接受DNA模板，因此能以RNA为模板合成双链DNA。最后还有一种DNA聚合酶，它根本不对模板进行复制，而是将核苷酸加到已有的DNA分子的末端，此种DNA聚合酶叫做末端转移酶[53]（末端脱氧核苷酸转移酶）。

（2）RNA聚合酶 催化RNA体外合成反应的酶，这里指的是依赖于DNA的RNA聚合酶，根据其来源不同，可分为SP_8噬菌体RNA聚合酶[54]及T_7和T_3噬菌体RNA聚合酶[55~57]两种。

2.1.5. 修饰酶

（1）甲基化酶[58~60] 它与限制酶具有相同的DNA底物识别顺序，但生物功能相反。由于DNA甲基化酶具有种属专一性，即只修饰宿主本身的DNA，因而避免了限制酶对宿主DNA的破坏；对于入侵的外源DNA，DNA甲基化酶不起作用，导致限制酶对其降解。

（2）激酶 对核酸末端羟基进行磷酸化的酶。如连接前，若核酸缺乏所需的磷酸基团，就可用T_4噬菌体多核苷酸激酶[61]处理，使之磷酸化。

（3）磷酸酶 去除核酸末端磷酸基团的酶。如为了不使游离的5′磷酸末端与3′羟基末端发生连接反应，就可用碱性磷酸酶除去5′磷酸基团。

2.2. 凝胶电泳

带电物质在电场中向其相反电极的趋向运动称为电泳。电泳技术是一个世纪前发明的，自1937年首创纸电泳后，电泳技术的发展迅速，已成为分离生物大分子的重要手段。其中，凝胶电泳由于其具有：

（a）操作简便和快速，可以分离用其它方法（如密度梯度离心法）所无法分离的DNA片段；

（b）可以直接用低浓度荧光染料溴化乙锭（ethidium bromide，EB）进行染色，确定DNA在凝胶中的位置，以及少至1～10μg的DNA可直接在紫外灯下检出[62]；

（c）如有必要，还可以从凝胶中回收DNA条带，用于各种克隆操作；

（d）此外，凝胶还可以灌制成各种形状、大小和孔隙度（这些参数的选择主要取决于所分离片断的大小）。并在许多种不同的装置里进行电泳等优点，而在基因工程中广泛使用。

目前在基因工程中最常用的有琼脂糖和聚丙烯酰胺凝胶电泳两种，已成为分离、鉴定和提纯核酸的首选方法。此外，新近发展的脉冲凝胶电泳[63]和毛细管电泳[64]等技术也开始被广泛应用。

2.3. 超速离心

所谓超速离心，一般是指转头的转速大于20000 r/min的离心过程。许多生物大分子在普通离心力场和一般的介质中不易沉降，必须在超速旋转的离心力场在才能沉降。

依据超速离心分离物质时所利用的物理特性不同，可将超速离心分为两大类：沉降速度超速离心和沉降平衡超速离心。基因工程中常用CsCl密度梯度离心分离纯化核酸。

2.4. 柱层析

柱层析是指在长柱中进行的层析。柱层析的种类很多，均为在长柱中灌注静止相（如凝胶或树脂）制备层析柱，从柱顶部上样，然后用不同缓冲液洗脱，同时利用生物大分子的紫外吸收特性进行监测。用柱层析分离生物大分子，一般条件温和，可保证生物大分子的活性，分离量大，纯度也高，与凝胶电泳、超速离心一样，也是基因工程常用的技术之一。常见的柱层析有排阻层析、亲和层析、羟基磷灰石柱层析、离子交换层析和反相层析等。

此外，由于层析法操作简便，设备不复杂，样品可大可小，所以易与光学仪器组成自动化系统。

目前常见的层析仪器装置有(a)气体层析仪器装置；(b)标准液相层析系统；(c)高压液相层析系统；(d)快速蛋白液相色谱系统和(e)微量纯化层析系统等。

2.5. 核酸的纯化、浓缩、沉淀、定量和贮存

2.5.1. 核酸的纯化

从细胞中分离提取的核酸样品，可用不同的方法进

一步纯化，例如超速离心、柱层析、分子杂交、免疫沉淀、凝胶电泳等。在此仅介绍从核酸溶液中去除蛋白质/氯仿抽提法。其基本原理是：交替使用酸和氯仿这两种不同的蛋白质变性剂，以增加去除蛋白杂质的效果。这个方法的标准程序是：酚抽提一次，酚/氯（1:1）抽提一次，氯仿抽提一次，如果情况需要可再重复几次。

2.5.2. 核酸的浓缩

若溶液中核酸含量低，且容积较大，不易进行乙醇沉淀，此时可采用以下两种方法减少溶液容积并浓缩核酸，即固体聚乙二醇（PEG）吸水浓缩法和丁醇抽提浓缩法。

2.5.3. 核酸的沉淀

沉淀是改变溶解核酸的缓冲液及核酸浓度的常用方法，同时，它还可去除溶液中某些盐离子和杂质，在一定程度上纯化核酸。其基本的原理是：核酸作为一种多聚阴阳离子的水溶性化合物，与钠、钾、镁等形成的盐在许多种有机溶剂中不溶解，也不变性。常用的有机溶剂有乙醇、异丙醇、聚乙二醇等。

2.5.4. 核酸的定量

根据核酸的紫外吸收和荧光染色的特性，常用的定量方法有两种：紫外分光光度法和荧光分光光度法。

（1）紫外分光光度法　组成核酸的碱基，均具有一定的吸收紫外线特性，最大值在波长250～270nm之间。例如腺嘌呤的最大紫外吸收值为260.5nm；胞嘧啶为267nm；鸟嘌呤为267nm；胸腺嘧啶为264.5nm；尿嘧啶为259nm。这些碱基与戊糖、磷酸形成核苷酸后，其最大吸收峰不会改变，但核酸的最大吸收波长是260nm，吸收波谷在230nm，这个物理特性为测定核酸溶液浓度提供了基础。根据测定，在波长260nm紫外线下，1 O.D.值的光密度相当于双链DNA浓度为50μg/ml；单链DNA或RNA为40μg/ml；单链寡核苷酸为20μg/ml。可以此来计算核酸样品的浓度。此外，还可通过测定在260nm和280nm的紫外吸收值的比值（A260/A280）来估计核酸的纯度。DNA的比值为1.8，RNA的比值为2.0。若DNA样品的比值高于1.8，说明其中的RNA尚未除尽。当然也会出现既含蛋白质又含RNA的DNA溶液比值为1.8的情况，所以有必要结合凝胶电泳等方法鉴定有无RNA，或用测定蛋白质的方法检测是否存在蛋白质。此法一般只用于测定浓度大于0.25μg/ml的核酸溶液。

（2）荧光分光光度法　对于很稀的核酸溶液，核酸的另一物理特性提供了另一方法，即荧光分光光度法。DNA、RNA本身并不产生荧光，但在荧光染料溴化乙锭嵌入碱基平面之间后，DNA样品在紫外线照射激发下，可以发出红色荧光，其荧光强度与核酸含量成正比。使用一系列已知的不同浓度DNA溶液作标准对照，可比较出被测DNA溶液的浓度。灵敏度可达1～5ng。常见的方法有（a）塑料薄膜（Saran wrap法）；（b）琼脂糖平板法和（c）微型凝胶电泳法等。

2.5.5. 核酸的贮存

DNA与RNA样品贮存条件各异。对于DNA来说，最好是溶于TE（tris-EDTA buffer）中于4℃保存，其中EDTA是通过螯合金属2价离子而抑制DNA酶的活性。TE的pH值为8，是为了减少DNA的脱氢反应，放在－70℃能保存5年以上。对于哺乳动物细胞DNA的长期保存，可在DNA样品加入1滴氯仿，避免细菌和核酸酶污染。

RNA一般溶于醋酸（pH为5.2）或灭菌双蒸水中，贮放于－70℃冰箱长期保存。也可以沉淀形式贮存于乙醇中，在－20℃的情况下，非常安全。另一种形式是在RNA溶液中，加一滴0.2mol/L VRC（氧钒核糖核苷复合物）冻存于－70℃，VRC可抑制RNase对RNA的降解。但对RNA大多数实验却没有干扰作用。不过对体外翻译实验，使用前最好用酚/氯仿抽提，以去除VRC。低于5mmol/L VRC，对体外翻译就没有影响。VRC中的RNA样品可在－70℃条件下保存数年。

2.6. 核酸分子杂交

核酸分子杂交技术是指利用已知的核酸序列（探针）探测样本中是否含有与其同源的核酸序列一种技术，其基本原理是：带有互补的特定核苷酸序列的单链DNA或RNA，在一定条件下（适宜的温度和离子强度等）混合时，其特定的同源区段将按碱基互补原则退火形成双链结构。

2.6.1. 探针的标记

杂交的双方是探针和待测核酸序列。探针是指用于检测样品中是否含有待测核酸的已知核酸片段。根据其来源和性质不同，探针可分为(a)基因组DNA探针；(b)DNA探针；(c)RNA探针和(d)人工合成的寡核苷酸探针等几类。

（1）标记物　为了便于示踪，探针必须用一定的手段加以标记，以利于随后的检测。标记物是指使探针带上可灵敏和特异检测的标记，且不影响其主要物化特性的物质。按照其是否具有放射性，可分为放射性核素和非放射性标记物两种。

a. 放射性核素　是目前应用最多的一类探针标记物。其灵敏度极高，可以检测到10^{-14}～10^{-18}g的物质，相当于1～10μg高等生物基因组DNA中的单复制基因或少于1000个分子的核酸含量，而一般光谱分析法却只能鉴定到10^{-9}g的物质。

常用于标记核酸探针的放射性核素有^{32}P、^{3}H、^{14}C、^{125}I和^{131}I等。各种放射性核素的适用范围是由其物理特性所决定的，表1列举了上述几种放射性核素的物理特性。

表 1 常用放射性核素的物理特性

核素	半衰期	100%纯度时的核素放射活性 Ci/m mol	射线粒子的最大能量 Emax keV	
			β	γ
^{3}H	12.1y	29	18.5	
^{14}C	5100y	62	156	
^{32}P	14.3d	9120	1710	
^{35}S	87.1d	1490	169	
^{125}I	60d	2400	34.6	35.4
^{131}I	8.6d	16100	608	365

b. 非放射性标记物 由于放射性核素具有放射性污染和破坏核酸分子结构等缺点。多年以来，科学家们致力于寻找一些安全可靠且灵敏度高的物质以替代放射性核素用于核酸分子杂交，并取得了一定的进展，部分非放射性标记物已开始在国内外逐步推广使用。根据其检测方法，非放射性标记物可分为如下几类：(a) 半抗原，如生物素和地高辛；(b) 配体，如抗生物素蛋白(卵白素，avidin) 和链霉菌类抗生物素蛋白 (streptavidin)；(c) 荧光素，如 FITC、罗丹明类等；(d) 还有一些标记物可与另一物质反应而产生化学发光现象，可以象放射性核素一样直接对 X-光胶片进行曝光，如 Promega 公司生产 Lightsmith™ Ⅱ Luminscence Engineering System 及 Amersham 公司的 ECL 等；(e) 光密度或电子密度标记物，如金、银等。

(2) 标记方法 总的说来有体内和体外两大类。

a. 体内标记法 是将放射性标记的化合物作为代谢底物加到活细胞，经细胞的代谢处理而将生物大分子加以标记。

b. 体外标记法 基因工程中普遍使用的核酸分子探针几乎都是用此法标记的。它有化学法和酶促法两种。

(a) 化学标记法 是指利用标记物分子上的活性基团与探针分子上的基团 (如磷酸基团) 发生化学反应而将标记物直接结合到探针分子上的方法，又称直接标记法。如光敏生物素的标记等。

(b) 酶促标记法 是指将标记物预先标记在核苷酸分子上，然后利用酶促方法将核苷酸分子掺入到探针分子中去，或将核苷酸分子上的标记基团交换到探针分子上的方法。此法适合于所有放射性核素的标记。部分非放射性物质的标记也可用此法，如生物素和地高辛等。一般分子杂交探针的标记通常采用切口平移法[65,67]和随机引物法[68]标记，而寡核苷酸探针则多采用末端标记法。至于单链 DNA 探针、RNA 探针、cDNA 探针及非放射性物质的标记方法可详见分子克隆以及其它有关分子生物学实验书籍。

2.6.2. 标记探针的纯化

DNA 探针标记反应结束后，反应液中仍存在未掺入到 DNA 中去的 dNTP 等小分子，如不除去，有时会干扰下一步反应。常用的纯化方法有如下几种。

(a) 凝胶过滤柱层析法 即利用凝胶的分子筛作用，将大分子 DNA 和小分子 dNTP、磷酸根离子及寡核苷酸 (小于80bp) 等分离。常用的凝胶基质有 Sephadex G-50和 Bio-Gel P-60等。根据需要，有些凝胶还可以采用离心柱层析；

(b) 反相柱层析法 是一种分离效果极好的层析方法，已有商品化的反相层析柱 (如 Nensorb 柱) 出售；

(c) 乙醇沉淀法 根据 DNA 可被乙醇沉淀，而未掺入 DNA 的 dNTP 则保留于上清中，因此，反复乙醇沉淀可将两者分离。

2.6.3. 探针比放射活性的测定

放射性核素的测定有：(a) 盖革-弥勒计数管 (简称盖革管，Geiger-Muller counter tuber)；(b) 固体闪烁计数器；(c) 液体闪烁计数器 (简称液闪，liquid scintillation counter)；(d) 放射自显影。而探针比放射活性的测定可用三氯乙酸沉淀法 (包括抽滤法和漂洗法) 或 DE81滤膜吸附法。后者带正电荷，可吸附核酸，对前者不能有效沉淀的寡核苷酸亦能吸附，而对未掺入的 dNTP 吸附则不牢，可用大量0.5mol/L Na_2HPO_4 (pH 值为7.4) 使其洗脱下来。

2.6.4. 核酸分子杂交

根据是否先把核酸分子转移到特定的固相支持物上，可分为膜上印迹杂交和原位杂交两大类。

(1) 膜上印迹杂交 在大多数核酸杂交反应中，经过凝胶电泳分离的 DNA 或 RNA 分子，都是在杂交之前，通过毛细管作用或电导作用，被转移到滤膜上，而且是按其在凝胶中的位置原封不动地转印上去的。常用的滤膜有硝酸纤维素滤膜、叠氮苯氧甲基纤维素滤膜 (DBM) 和二乙氨基乙基纤维素滤膜 (DEAE) 等。之所以采用滤膜进行核酸杂交，是由于它们易于操作，同时比脆弱的凝胶也容易保藏。一般来说，在核酸杂交中究竟选用哪一种滤膜，是由核酸的特性、分子大小和杂交过程中所涉及步骤的多寡、以及敏感性等参数来决定的。表2列举了若干种用于核酸转移和杂交的滤膜的主要性能。

表 2　若干种核酸杂交滤膜的性能比较

类　型	优　　点	缺　　点
硝酸纤维素滤膜	结合 ssDNA、RNA 和蛋白质的能力为 80～100μg/cm²；价廉；可用于微量制备	易碎、易皱缩；不能同 DNA 共价结合，因此再使用能力有限；在10×SSC 缓冲液中结合能力下降；要用特殊的程序才能结合 RNA 或小片段 DNA
DBM/DPT 滤纸	结合 ssDNA、RNA 和蛋白质的能力为 20～40μg/cm²；能同核酸及蛋白质分子共价稳定地结合；可以用不同的探针进行成功的检验	杂交作用没有硝酸纤维素滤膜有效；需要化学激活；时间温度和 pH 值等因素不稳定性；价格昂贵
DEAE 滤纸	结合 dsDNA、RNA 的能力为15μg/cm²；可定量地回收 DNA	结合 DNA、RNA 的能力有限；易碎
尼龙 (Nylon) 薄膜	结合 DNA、RNA 蛋白质；检测敏感性高；柔性好；抗热抗溶解作用；不需要预浸湿	有些类型会出现较高的本底

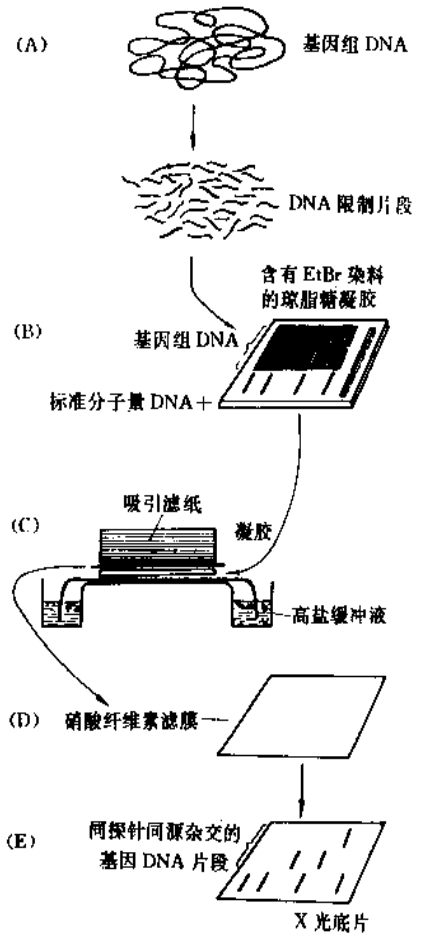


图 3　Southern 凝胶转移杂交技术

(A) 大分子量的基因组 DNA，经一种或数种核酸内切限制酶消化作用，形成分子量较小的 DNA 片段群体；(B) DNA 酶切消化物通过琼脂糖凝胶作电泳分离；(C) 电泳凝胶经碱变性，酸中和，然后进行 Southern 转移，使凝胶中的 DNA 谱带原位转移到硝酸纤维素滤膜上；(D) 滤膜烤干后，同 ^{32}P-标记的 DNA 分子探针杂交；(E) 曝光后在 X 光底片上显现的杂交的 DNA 谱带

根据测定的对象不同，可分为鉴别 DNA 的 Southern 吸印杂交和鉴别 RNA 的 Northern 吸印杂交两种基本类型。而其它杂交法如 Grunstein-Hogness 菌落杂交（也称原位吸印杂交）、斑点或狭缝杂交、十字杂交 (cross blot) 等都是从基本类型衍生出来的。

a. Southern 吸印杂交　也叫 Southern 转膜杂交。它是 E. Southern[69]于1975年创立的杂交方法。其基本方法是：先通过适当的方法将经电泳分离过的、尚在凝胶中的 DNA 片段按原有顺序转移到适当的滤膜上并固定起来，然后再通过同 DNA 或 RNA 探针的杂交作用来检测这些被“吸印”的 DNA 片段（见图3）。

最早的 DNA 转移多采用虹吸法，后来发展出一些新的高效转移方法，如电转法 (electrophoretic transfer) 和真空转移法 (vacuum transfer)，现已被广泛采用。利用 Southern 吸印杂交技术可进行克隆基因的酶切图谱分析、基因组基因的定性及定量分析、基因突变分析及限制性片断长度多态性分析 (RFLP)[70]等。

b. Northern 吸印杂交　是指将经变性及电泳分离后的 RNA 转移到适当的滤膜上，并使其与滤膜牢固结合，然后用标记的探针检测所含 RNA 的大小与含量的一种核酸分子杂交方法。它是由 J. C. Alwine 等[71]1979年首先提出的。其基本原理与 Southern 法十分相似，只是 RNA 的变性方法与 DNA 不同，RNA 不能有碱变性，因为碱会导致 RNA 水解。常见的 RNA 变性剂有聚乙二醛、二甲基亚砜 (DMSO)、甲醛和甲基氢氧化汞 (methylmercuric hydroxide) 等。

c. 格伦斯坦-霍格内斯 (Grunstein-Hogness) 菌落杂交　也叫原位吸印杂交。它是由M. Grunstein和D. Hogness[72]于1975年首先提出的一种菌落杂交技术。之后，W. D. Benton 和 R. W. Davis[73]于1977年又发展出与其类似的筛选含有克隆基因的 λ 噬菌斑的杂交技术。其基本程序是把菌落或噬菌斑转移到硝酸纤维素滤膜上，使溶

菌变性的DNA同滤膜原位结合；这些带有DNA印迹的滤膜烤干后，再与放射性核素标记的特异性DNA或RNA探针杂交；漂洗除去杂质探针，同X光底片一道曝光；根据放射自显影所揭示的同探针序列具有同源性的DNA的位置，对照原来的平板，便可以从中挑选出含有插入序列的菌落或噬菌斑（见图4）。

要从由成千上万大量的菌落或噬菌斑组成的真核基因克隆库（即基因组文库）中，鉴定出含有期望的重组体分子的菌落或噬菌斑，菌落原位杂交技术有着特殊的应用价值。

d. 斑点或狭缝（dot blot or slot blot）杂交[73~75] 是指将DNA或RNA变性后直接点样于硝酸纤维素膜（NC膜）上，使之成为斑点或狭缝，然后进行核酸分子杂交的一种方法。可用于基因组中特定基因及其表达的定性及定量研究。它可在同一张膜上同时进行多个样品的检测，但不能鉴定所测基因的分子量。

e. 十字杂交 全称为Southern十字杂交法（Southern cross™ restriction mapping system），是新英格兰核（New England Nuclear）（NEN）公司[76]于1985年提出的组建DNA物理图的新方法。该法只需将一个酶的混合片段进行末端标记和电泳，然后与另一个酶的凝胶上的片段分别转移到该公司特制的膜（包括基因膜和基因正膜两种），将两张膜（热和冷膜）面对面地重直叠放在一起，进行固体杂交，经过放射自显影后，一次实验就可得出这两个酶的片段序列。

（2）原位杂交 是指以特定标记的已知顺序的核酸作为探针，通过杂交方法探测细胞或组织切片是否含有与其同源的核酸序列的一种技术。由于它能在成分复杂的组织中进行单一细胞的研究而不受同一组织中其它成分的影响，对于那些细胞数量少且散在于其它组织中的细胞内DNA或RNA研究更为方便，同时由于原位杂交不需要从组织中提取核酸，因此对于组织中含量极低的靶序列有极高的敏感性，并可完整地保持组织与细胞的形态，更能准确地反映出组织细胞的相互关系及功能状态，因而在临床医学上具有广泛的应用前途。

核酸原位杂交可根据其检测物而分为细胞内原位杂交和组织切片内原位杂交两种；根据其所用探针及所要检测核酸的不同而又可分为DNA-DNA、DNA-RNA和RNA-RNA杂交三种。但不论哪种杂交都必须经过组织细胞的固定、预杂交、杂交、冲洗等一系列步骤及放射自显影或免疫酶法显色，以显示杂交结果。

核酸原位杂交是在组织和细胞内进行DNA或RNA精确定位和定量的特异性方法之一，它对于研究细胞的生物学功能，基因表达的规模以至肿瘤发生机制及病原微生物的检测等，有广泛的应用前景。随着方法学的不断发展与完善，检测的灵敏性和特异性也随之提高，更加快速、简便和稳定的原位杂交方法的出现，必将对医学及生物学研究有极大推动作用。

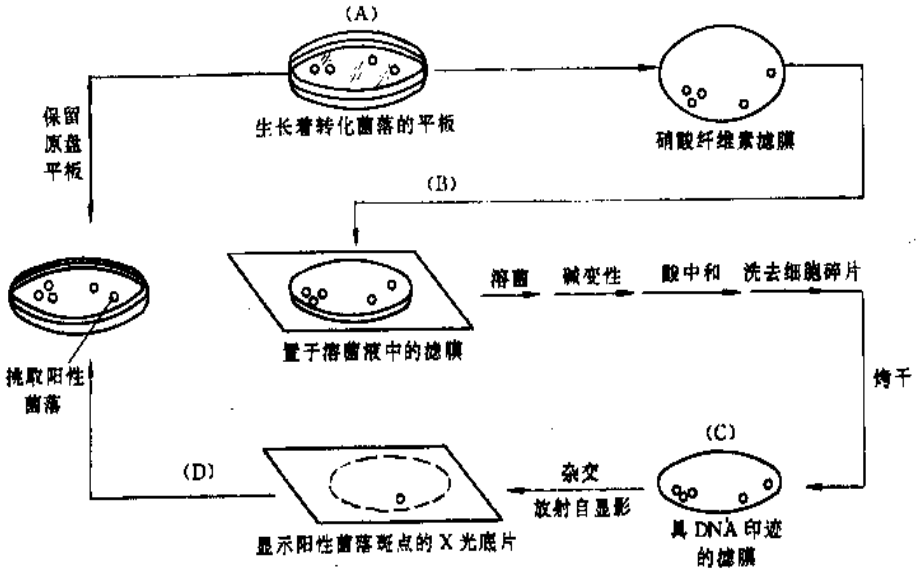


图4 检测重组体克隆的格伦斯坦-霍格内斯菌落杂交技术

(A) 将硝酸纤维素滤膜铺放在生长着转化菌落的平板表面，使其中的质粒DNA转移到滤膜上；(B) 取出滤膜，作溶菌、碱变性、酸中和等处理后，置80℃下烤干；(C) 带有DNA印迹的滤膜同^{32}P标记的适当探针杂交，以检测带有重组质粒（含有被研究的DNA插入片段）的阳性菌落；(D) 将放射自显影的X光底片同保留下来的原菌落平板对照，从中挑出阳性菌落供作进一步的分析研究

2.6.5. 杂交信号的检测

常用的检测方法有：(a) 放射自显影法。利用放射线在X光底片上的成影作用来检测杂交信号。(b) 非放射自显影法。除酶直接标记的探针外，其它非放射性标记物并不能被直接检测，而需经两步反应将非放射性标记物与检测系统偶联。其中第一步称为偶联反应，常用的方法有直接法、间接免疫法、直接亲和法、间接亲和法和间接免疫-亲和法等；第二步称为显色反应，常用的方法有酶法、荧光法、化学发光法和电子密度标记法等。

2.7. DNA序列测定

DNA序列（即DNA分子的一级结构——核苷酸顺序）包含了克隆基因的诸如限制酶位点和开放阅读框架(ORF)的位置等重要信息。其中ORF可以用来推断其所编码的蛋白质的氨基酸顺序。因而对克隆基因序列进行测定和分析，便具有重要意义。DNA测序的早期借鉴了蛋白质和RNA的测序技术[77]，甚至还曾将DNA转录成RNA后再测序[78]。DNA序列分析的快速测定技术是随着分子克隆技术，尤其是区分长度仅差一个核苷酸的不同DNA分子的凝胶电泳技术的发展而逐步建立起来的。目前常用的两种方法是：Sanger双脱氧链终止法[79]和Maxam—Gilbert化学降解法[80]。现已有许多商品DNA测序仪出售，其中大多采用Sanger法。新近又发展出荧光染料标记的激光法[81]和银染法等。

2.7.1. Sanger双脱氧链终止法

该法是在加减法[82]的基础上引入双脱氧核苷三磷酸(ddNTP)作为链终止剂而建立起来的。2′,3′-ddNTP与普通dNTP不同之处在于它们在脱氧核糖的3′缺少一个羟基。它们可以在DNA聚合酶作用下通过其5′-三磷酸基团掺入到寡核苷酸链的生长末端，但由于其没有3′-羟基，不能同后续的dNTP形成磷酸二酯键，因此寡核苷酸链就不可能继续延伸。如果在每一个反应试管中，都加入一种DNA合成的引物和模板、DNA聚合酶（如E. coli DNA聚合酶I的Klenow片断、反转录酶、测序酶和Taq-DNA聚合酶等）、一种互不相同的ddNTP和全部4种dNTP（其中一种带放射性标记），然后经过温育之后，4组都将会产生分别终止于模板链的每一种碱基的每一个位置上的不同长度的DNA片段混合物，然后平行加到同一变性凝胶上作电泳分离；最后再通过放射自显影术，检测单链DNA片段的放射性，结果就可以从放射性X光底片上，直接读出DNA的核苷酸顺序（见图5）。现在常用的两种方法是：Sanger双脱氧-M13体系DNA序列分析法[82]和Sanger双脱氧-PUC体系DNA序列分析法[83]。

2.7.2. Maxam-Gilbert DNA化学降解法

与包括合成反应的Sanger法不同，它要对待测DNA进行化学降解。其基本原理是：用化学试剂（如硫酸二甲酯和肼等）处理具末端放射性标记的DNA分子片段，造成碱基的特异性切割；由此产生的一组具有各种不同长度的DNA链的反应混合物，经凝胶电泳按大小分离和放射自显影之后，便可根据X光底片上所显现的相应谱带，直接读出待测DNA片段的核苷酸顺序。显然Maxam-Gilbert法应用不如Sanger法广泛，但时至今日，可以探测DNA构象和蛋白质-DNA相互作用，仍然是其所独具的优点。由于R. Eckert[84]1987年构建出末端标记载体，现还可以用Maxam-Gilbert化学修饰-CS载体系统进行DNA序列分析。

2.8. DNA的合成

DNA是绝大多数生物遗传的物质基础，是生物体内最主要的信息分子。DNA的合成包括生物合成和人工合成两种。

2.8.1. DNA生物合成

也叫DNA的复制。1953年，Watson和Crick[10]提出DNA的双螺旋结构模型时，精辟地推论DNA在生物体内是以半保留复制的方式合成的。1958年，Meselson和Stali设计了一个很巧妙的实验证明了上述推论是正确的[85]。基因工程即是人工模拟体内DNA的生物合成，达到扩增基因的目的。

2.8.2. DNA人工合成

根据合成时所使用的原料和试剂可分为化学合成和酶促合成两种。

(1) 化学合成　由于核苷酸是一个多官能团的化合物，在连接反应中除了所需要的反应基团会发生反应以外，其它的基团（如核糖上的羟基和碱基上的氨基等）也能参加反应产生自聚、错接或降解等副产物，使得所需要的主要产物的产率下降，而且影响产物的分离纯化。为了避免这些副反应的发生，因此在寡核苷酸的化学合成中总是尽可能地将不需要的基团暂时保护起来；而在一轮缩合反应结束之后，为了能进行下一轮缩合反应，又必须把上一轮的基团上的保护基选择性地脱除下来，这样循环往复，形成专一的3′,5′-磷酸二酯键。到目前为止，所使用的DNA合成方法有磷酸三酯法、亚磷酸酯法和亚磷酸酰胺法等。此后又发展了固相化技术，实现了DNA合成的自动化。详见参考文献 [86]。

(2) 酶促合成　按照生物体细胞内DNA合成方式，在体外通过酶促反应进行的DNA合成，可分为常规的DNA酶促合成和聚合酶链反应(PCR)的DNA合成两类。

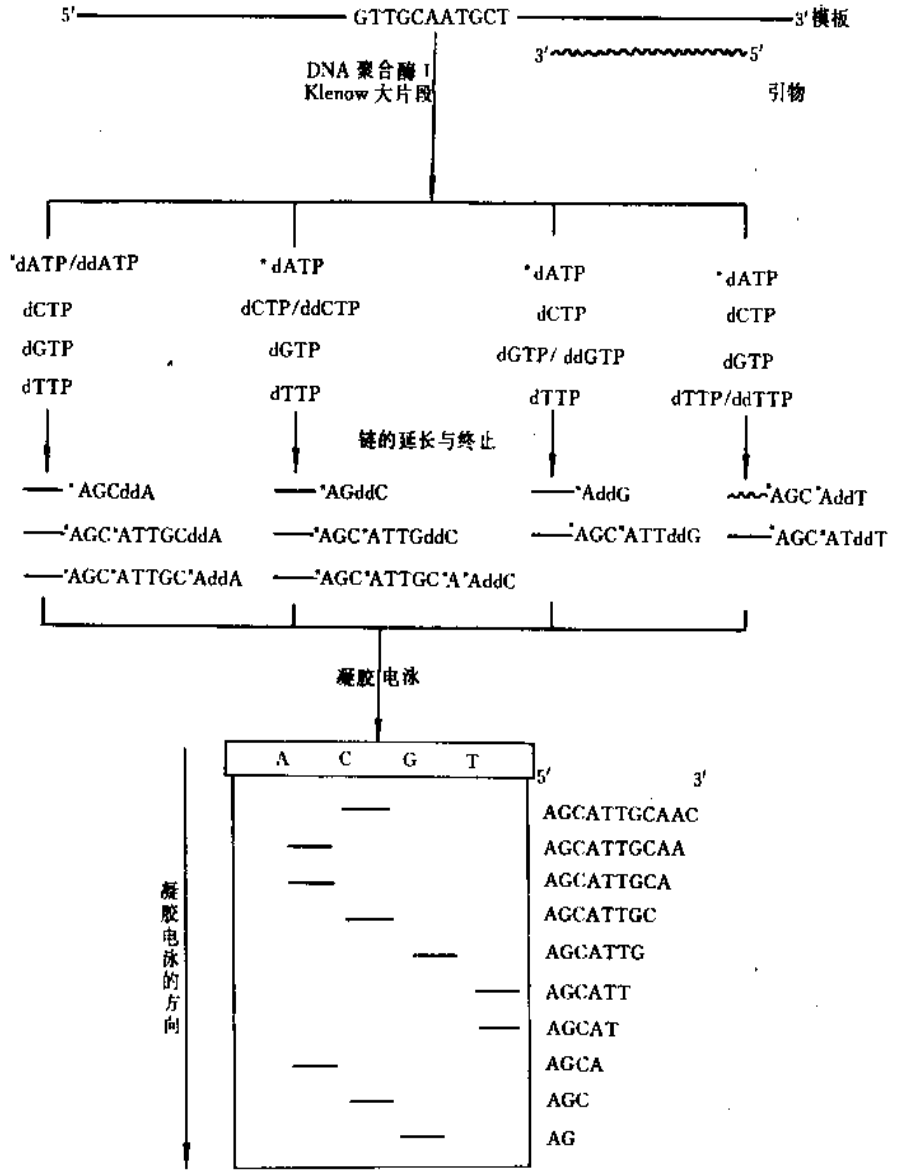


图 5 Sanger 双脱氧链终止法 DNA 序列分析的基本原理

在每一个反应试管中，都加入一种互不相同的 ddNTP 和全部4种 dNTP，其中有一种带有^{32}P同位素标记。反应混合物样品加在聚丙烯酰胺序列胶中，进行按片段大小的电泳分部分离。电泳凝胶用 X 光底片作放射自显影曝光，产生出可见的谱带。谱带的判读是从胶的底部开始，逐渐读向顶部。如此所得出的核苷酸碱基顺序，是同模板链5′→3′方向的碱基顺序互补的。图中 * 号表示带有放射性同位素标记的核苷酸

a. 常规的 DNA 酶促合成 是利用 DNA 聚合酶、DNA 连接酶、反转录酶、末端转移酶和多核苷酸磷酸化酶等的酶促反应进行的 DNA 合成。这也是基因工程的主要内容之一。

b. 聚合酶链反应 (PCR) 的 DNA 合成 它是一种在体外利用两种与相反链杂交，并附着于靶 DNA 两侧的寡核苷酸引物，经酶促合成特异的 DNA 片段的新方法。它包括模板变性、引物退火和用 DNA 聚合酶延伸退火引物在内的重复循环系列，使末端被引物5′端限定的特异性片段成指数形成累积(见图6)。由于在每一循环中合成的引物延伸产物可作为下一循环中的模板，因而每次循环中靶 DNA 的拷贝数几乎呈几何级数增长。因此，20次 PCR 循环将产生约1×10^7倍(2^{30})的扩增产物。这种由 Kary Mullis[87,88]发现的方法最早被 Cetus 的人类遗传学部的一个小组采用，他们将这一方法应用于人 β-珠蛋白 DNA 的扩增及镰刀型红细胞的产前诊断[89~91]。采用从 Thermus aquaticus 中提取的热稳定 DNA 聚合酶 (Taq 聚合酶)[92]，使 PCR 变为一种简便、快速的反应，现已可用热循环设备自动进行[93~95]。反应时将全部反应成分(模板、引物、Taq 聚合酶、dNTP 和缓冲液等)一并放在反应管中，经简单的温度循环即可完成扩增反应[92]，现已发展出各种 PCR 新方法，如反向 PCR、锚定 PCR 等，

详见华美生物工程公司1991年出版的《PCR 技术》一书。

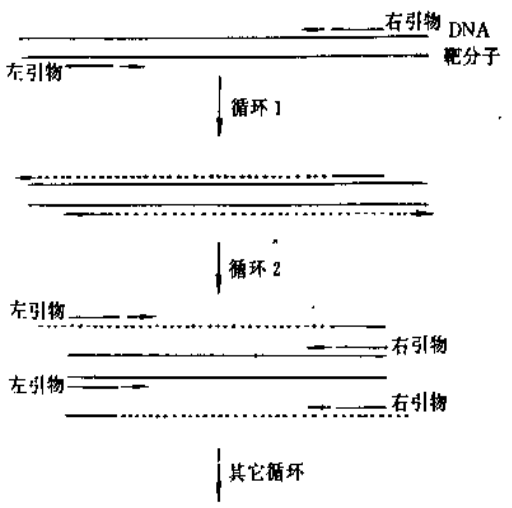


图 6　聚合酶链反应（PCR）二次循环的示意图
在第一个循环中，使用一对引物和 DNA 聚合酶复制特异 DNA 区域的各条链，得到总拷贝数为4的产物。引物变性和再退火后，第二次合成循环后共产生8个拷贝。30个循环使靶区域扩增大约 1×10^7 倍

3. 基因克隆

基因克隆是基因工程的核心技术，其主要目的是获得某一基因或 DNA 片段的大量拷贝。其基本程序是用限制酶将不同来源的 DNA 分子在体外进行特异切割，然后重新连接成一个杂合分子，并将其导入受体细胞（或称宿主细胞）中扩增（和表达），如图7所示。图中外源 DNA 已被限制酶 BamHI 切开，所产生的片断可在体外通过 DNA 连接酶把它插入到质粒载体的一个单一酶切位点（BamHI）上，而且这一位点是在一个药物抗性基因内（图中的四环素抗性，Tet^r），这样有利于该克隆的鉴定，因为 DNA 插入这位点会破坏其抗药性。所产生的重组质粒转化（即转移）到细菌（大肠杆菌）中，然后通过涂板在选择性药物培养基上对重组子进行筛选。本例中，E. coli 首先涂在含有氨苄青霉素（Amp）的培养板上，以选出具有 Amp 抗性菌落，然后通过比较含有 Amp 和 Tet 的两个对应的影印板，就可以筛选出四环素敏感、氨苄抗性的重组子克隆。由于质粒载体以高速率复制，故能从细菌培养液中纯化出大量的克隆 DNA。在酵母细胞中克隆基因的程序与此相似。关于克隆载体的详细资料参见参考文献 [96]，基因位点图谱见参考文献 [97]。大多数克隆技术已被大大改良和简化，因此可以从许多公司得到方便的试剂盒。在基因工程中所使用的酶已在2.1.中简要介绍。下面分别对基因克隆的媒体（包括载体和宿主）、目的基因的获得、重组体 DNA 的构建和重组体分子导入受体细胞内扩增作一简要介绍。

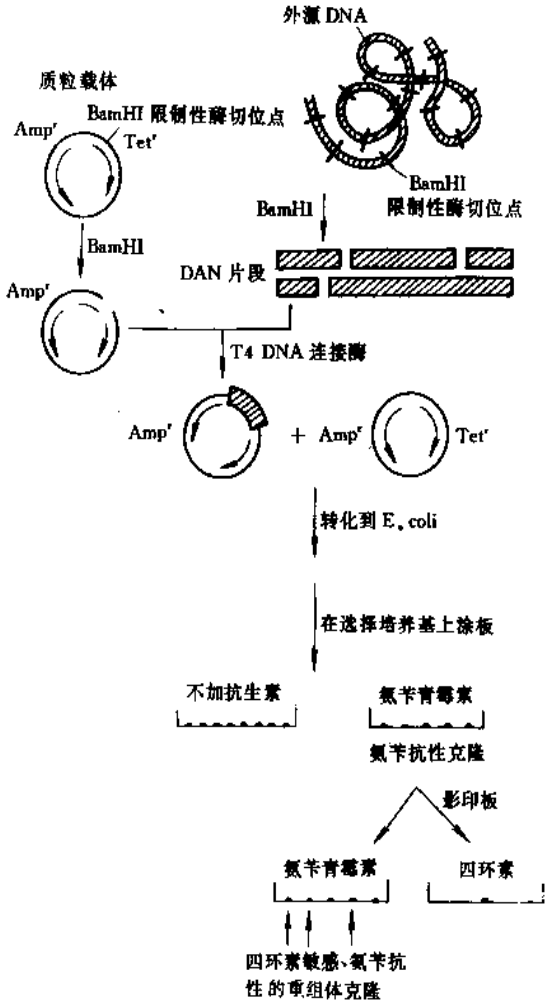


图 7　利用质粒载体和限制酶 BamHI 在 E. coli 中克隆外源基因：Amp^r 氨苄青霉素抗性基因；Tet^r 四环素抗性基因

3.1. 克隆载体

要把一个有用的基因通过基因工程手段送进生物细胞中，需要一定的运载工具。携带外源基因进入受体细胞的这种工具就叫载体（vector）。根据其所携带的外源基因是否在受体细胞中表达，基因工程载体可分为克隆载体和表达载体两种。表达载体将在5.中介绍。

到目前为止，用于基因克隆的载体有质粒、噬菌体、粘粒（cosmid）和病毒4大类。虽然它们在大小、结构和复制等方面的特性差别很大，但作为基因工程的载体，它们有一些共同的特点：第一，在宿主细胞中能独立自主地复制；第二，容易从宿主细胞中分离纯化；第三，载体 DNA 分子中有一段不影响它们扩增的非必需区域，插

在其中的外源DNA片段能被动地跟着载体一起复制和扩增，就像是载体的正常成分一样。每一大类载体都有其独特的生物学性质，使用时可根据外源DNA片段的大小和性质加以选择。前三大类主要用于转化微生物细胞(包括原核细胞和低等真核细胞)，其中质粒载体可用于克隆长度只有几个kb的外源DNA片段；噬菌体载体的最适克隆长度为10～15kb；而粘粒载体的克隆长度可达30～40kb。第四大类克隆载体即病毒载体主要用来转化真核细胞。

3.1.1. 质粒载体

质粒是一种能在细菌、酵母、真菌和植物细胞内寄生并独立于染色体进行自我复制的共价闭合环状DNA (covalently, closed and circular DNA，简称cccDNA)分子[98~104]。其分子量在10^5～10^8之间，长度在1～200kb之间。在基因工程中，可以利用天然或人工改造的质粒作为基因克隆的载体。作为基因克隆载体的质粒必需具备如下几个条件：

(a) 具有较低的分子量和较高的拷贝数（即松弛型复制子)，便于操作；

(b) 必须能够为宿主细胞提供易于检测的表型性状作为选择标记，而且在有关的限制酶识别位点上插入外源DNA片段后所形成的重组质粒，至少仍要保留一个强选择标记；

(c) 必须具备对一种或数种限制酶都只存在一个识别和切割位点，而且在这样的位点上插入外源DNA片段后不影响质粒的复制和转化功能；

(d) 具有插入失活（或插入表达）的筛选标记，便于从平板中直接筛选阳性重组体。

由于天然质粒一般很少能完全满足上述条件，因此，在基因工程中主要使用人工改造的质粒。分述如下。

(1) 细菌的质粒载体 主要是指能转化大肠杆菌、枯草杆菌和农杆菌3种细菌的质粒载体。

a. 大肠杆菌 (E. coli) 的质粒载体 这是最早使用的一类载体。在基因工程中广泛应用，并且随着基因工程的发展而不断完善。其发展过程大致可分为如下4个阶段。

(a) 天然质粒载体 如ColE1[105]及其派生质粒pMB1、pSC101[106]和pCR1[107]等。它们在用途多样性方面尚有所局限，要么复制效率低，要么带有不合适的选择标记。值得一提的是，pSC101是第一个成功地用来克隆真核基因的大肠杆菌质粒载体。虽然现在已很少直接使用天然质粒作为基因克隆的载体，但是其中的ColE1和pMB1的松弛型复制子都几乎是所有人工质粒的组成单元。

(b) pBR322 这是基因工程中最重要的一个人工质粒载体，其构建过程较复杂。首先是将选择标记等当时所能考虑到的理想特性引入含pMB1（或ColE1）复制子的质粒中，获得pBR313[108,109]。然后再用适当的限制酶切去其大部分非必需序列，才获得长度仅为4.36kb的pBR322[109]，如图8所示。它是由3个不同来源的部分组成的，即：DNA复制起点(ori)来自ColE1的派生质粒pMB1；四环素抗性基因 (tet^r) 来自pSC101；氨苄青霉素抗性基因 Amp^r 来自pSF2124的Tn3（易位子)。总之，pBR322集中了几种天然质粒的优点。现在使用的许多质粒载体都是pBR322的直系后裔，有关这方面的综述见参考文献[110]。

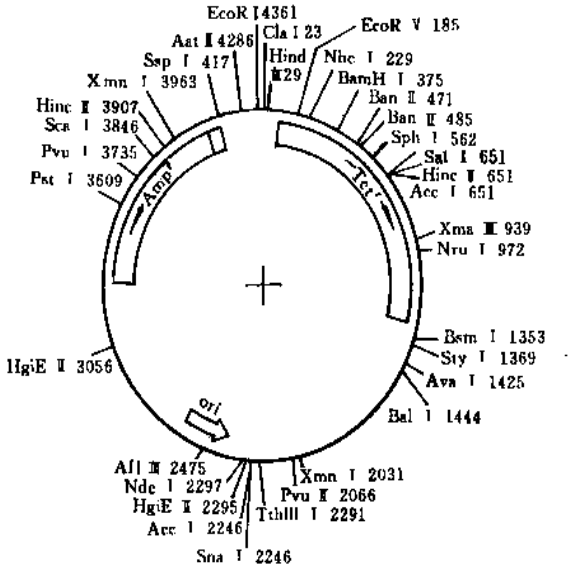


图8 pBR322质粒DNA的形体图

细箭头指示Tet^{r}和Amp^{r}基因的转录方向。粗箭头指示质粒DNA的复制起点和方向。图中还示出在pBR322 DNA分子上只有单切点的核酸内切限制酶及其切点的部位

(c) pBR322的衍生质粒 主要有两类，一类是不含与控制拷贝数和转移性有关的辅助序列，如pAT153[111]、pXf3[112]和pBR327[113]等，它们都比pBR322小且拷贝数比pBR322高。另一类是含有一个人工合成的密集排列的系列克隆位点，如plink322[114]、pUC18/19[115]。它们不但含有多克隆位点，而且其中的pUC载体缺乏rop基因(在正常情况下，该基因紧靠DNA复制起点，与控制拷贝数有关)，其拷贝数要比带有pMB1（或ColE1）复制起点的质粒高得多；以及由于它能表达lacZ基因产物（β-半乳糖苷酶)的氨基片段，在相应的宿主中可出现α互补[116]，因此，可以用组织化学筛选法鉴定重组体。

(d) 具有特化功能的质粒载体 构建质粒载体的最后一个阶段是在质粒中引入多种用途的辅助序列。主要有如下5类。

第一类是可用组织化学方法鉴定重组克隆的质粒载

体，如pBH10和pBH20[111]，以及上述的pUC载体，在其多克隆位点上插入外源DNA片段后，可使β-半乳糖苷酶的氨基端片段灭活，破坏了α互补作用，即在曝露于安慰性诱导物异丙基-β-D-硫代半乳糖苷（IPTG）的细菌中，不能合成受其诱导的β-半乳糖苷酶的氨基端片段与宿主细胞所编码的缺陷型β-半乳糖苷酶实现基因内互补（α互补），从而使铺在含有生色底物5-溴-4-氯-3-吲哚-β-D-半乳糖苷（X-gal）培养基上的带有重组质粒的细菌，产生白色菌落而不是蓝色菌落。

第二类是带有单链丝状噬菌体（如M13噬菌体）复制起点的质粒载体（简称噬菌粒），如pEMBL[117]（来自pUC8）、pRSA101[118]（来自πVX[119]）、pUC118/119[120]（来自pUC18/19）和pBluescript[121]等。目前还构建了更复杂的噬菌粒系统（详见参考文献[122～124]）。应用这一类载体，可大量地得到质粒DNA两条链中的一条链，从而满足测序及制备单链放射性标记探针的需要。

第三类是在多克隆位点的邻近位置上带有来源于T3、T7和/或SP6噬菌体启动子的质粒载体，如pSP64/65[125]及其衍生质粒pSP64/65CS[84]、pGEM系列[126]（包括pGEM-3、pGEM-32、pGEM-3Zf(－)、pGEM-4和pGEM-4Z）和Bluescript M13＋/－[121,127]等。它们都是由pUC质粒衍生而来的，其中pSP64/65CS可方便地用于Maxam-Gilbert方法的DNA测序；而Blues cript M13＋/－是一对带有M13噬菌体复制起点的载体，可在体内产生单链DNA或在体外产生RNA，这些产物互补于插入到多克隆位点的外源DNA双链中的任意一条链。

第四类是可对重组克隆进行正选择的质粒载体，如pTR262[128]、πVx[119]和πAN13[129]等。

第五类是含有强启动子的质粒载体，可以产生大量与克隆化的外源DNA序列互补的mRNA，是一些表达载体。

b. 枯草杆菌（*Bacillus subtilis*）的质粒载体[130,131]　许多芽孢菌属细胞都含有质粒，但多数是没有选择标记的隐蔽型质粒。已知具有抗药性标记的质粒只有蜡状芽孢杆菌（*B. cereus*）的质粒pBC16、嗜热脂肪芽孢杆菌（*B. stearothermophilus*）质粒pAB124、短小芽孢杆（*B. pumilus*）质粒pCJ3，以及球形芽孢杆菌（*B. sphaericus*）和地衣芽孢杆菌（*B. licheniformis*）等少数几种质粒，它们都是抗四环素的。后来发现一些金黄色葡萄球菌（*Staphylococcus aureus*）的质粒，如pUB110（kan^r）[132]、pC194（clm^r）[133]、pE194（clm^r）[134]、pSA2100和pSA0501等都能直接转化枯草杆菌，而且保持稳定。其中pUB110的分子量为3×10^{6}dal，有BamH Ⅰ、EcoR Ⅰ、Xba Ⅰ、Bal Ⅱ的单一切点，有新霉素抗性和卡那霉素抗性的筛选标记。以后又构建了一些具有双抗性标记的嵌合质粒，以及能在大肠杆菌和枯草杆菌两种宿主中复制的双功能质粒（bifunctional plasmid）或穿梭质粒（shuttle plasmid）（如pVH33[135]和pBS42[136]）。后者主要是由大肠杆菌质粒pBR322与金黄色葡萄球菌或芽孢杆菌质粒重组而成的。顺带提一下，有许多噬菌体也可作为枯草杆菌的克隆载体。

c. 农杆菌（*Agrobacteria*）的质粒载体　又称土壤杆菌，主要有Ti和Ri两种质粒载体系统。Ti和Ri质粒分别是根瘤土壤杆菌（*A. tumefaciens*）和毛根土壤杆菌（*A. rhizogenes*）所携带的两种特殊质粒，前者决定冠瘿病（即诱发寄主植物产生肿瘤），后者决定毛根症（即诱发寄主植物产生毛根）。它们除了致病性以外，还是一类理想的基因克隆和表达载体。通过它们可以将外源DNA转移到植物细胞，并再生出能够表达外源基因的转基因植物。

（2）酵母的质粒载体　主要有酵母本身的2μ质粒（其长度为2μm）、酵母整合质粒Ylp、酵母复制子质粒YRp及酵母附加体质粒YEp等。

（3）蓝藻的质粒载体　蓝藻是一种海洋浮游生物，介于原核和真核生物之间的过渡型生物，其质粒也可以作为基因的载体。它可以在真核和原核两大类细胞中扩增。

3.1.2.　噬菌体载体

噬菌体是一类细菌病毒的总称，近来在真菌和藻类中也发现有噬菌体。英文名称为bacteriophage，简称phage（来源于希腊文phagos，系指吞噬之意）。其结构十分简单，但与质粒相比，则要复杂得多。因为质粒仅仅是一种含有复制起点的裸露的DNA分子，而噬菌体则除了复制起点之外，还有编码外壳蛋白的基因。如同质粒分子一样，它也可以用于克隆和扩增外源DNA片段，是一种良好的基因载体。作为基因克隆载体的噬菌体主要有λ噬菌体和单链丝状噬菌体（如M13噬菌体）。关于噬菌体的生物学特性请见有关分子病毒学专著。

（1）λ噬菌体载体　λ噬菌体是一种具有典型的头-尾结构的双链DNA噬菌体，是目前研究得最清楚的大肠杆菌病毒[137,138]。其基因组DNA大小约为50kb，在由外壳蛋白组成的颗粒内呈线状，两端各有一段长为12个核苷酸的互补的5′突出单链顺序，分别称为cosL和cosR位点（cos，粘性末端位点，cohesive-end site）。当λ噬菌体进入宿主细胞后，通过cos位点形成的环状DNA分子在感染早期先充当转录模板，然后再进入溶菌（lytic）循环或溶原（lysogenic）循环（见图9）。到底进入哪一种循环，取决于宿主和噬菌体许多因素的复杂平衡，也靠噬菌体DNA上的基因进行精确的调控（见图10）。对于溶菌循环，λ噬菌体基因组中只有60%是必需，即包括携带编码头和尾部蛋白的A-I基因的左臂，以及携带右向启动子（P_R）和cosR位点的右臂。中间部分即J-N基因与重组和溶原循环有关，非溶菌循环所必需，可以用外源基因取代或缺失。现在已有许多公司生产出可用于分离具有溶菌循环的λ噬菌体突变体的商品试剂盒，这些公司主要

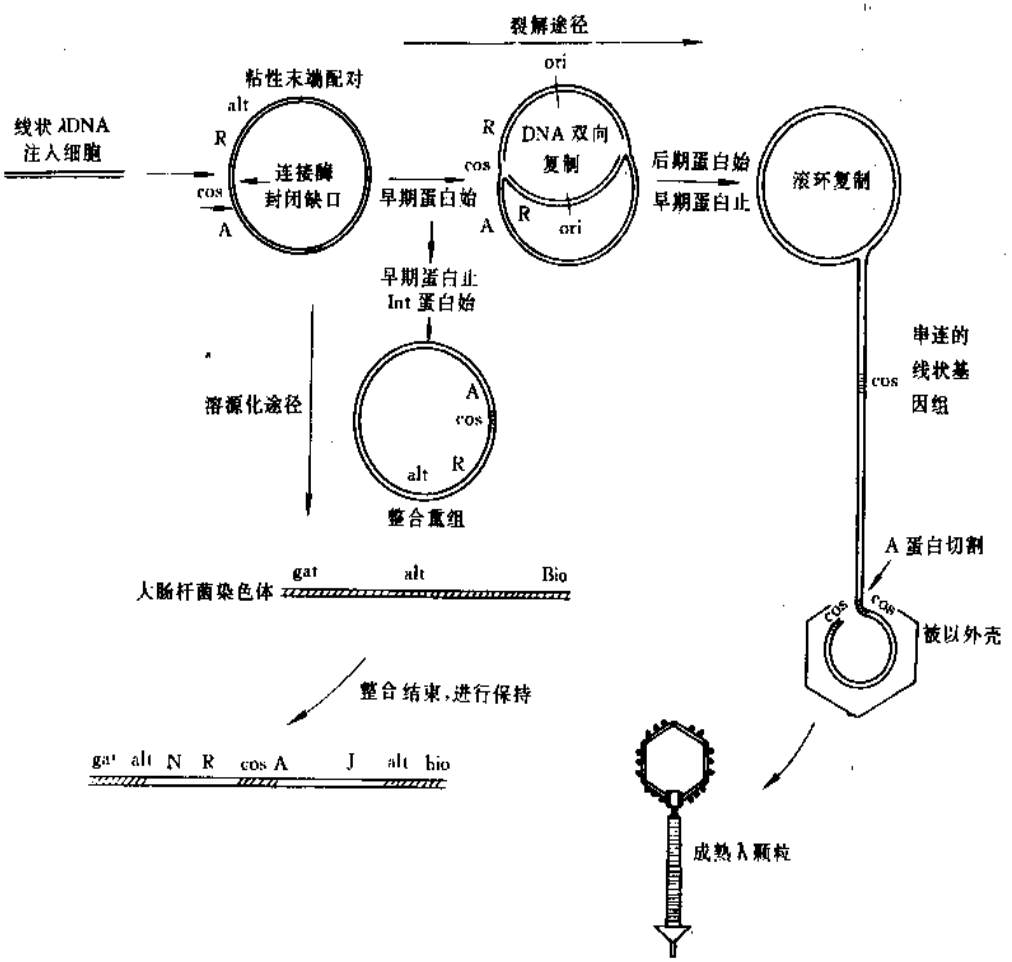


图 9　λ噬菌体生活周期示意图

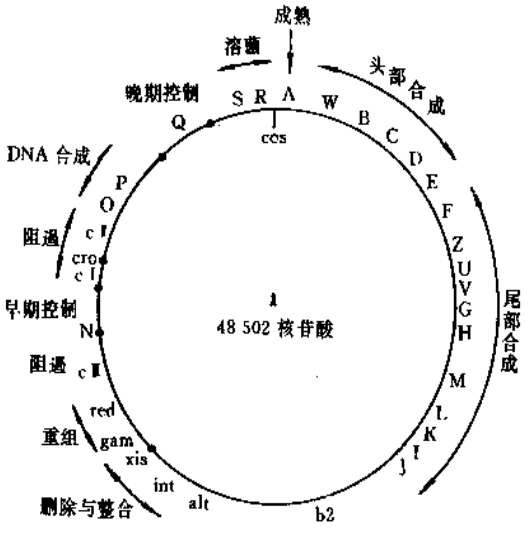


图 10　细胞内环化形式的野生型λ噬菌体基因图

只示出主要的基因。在包装进蛋白质外壳之前，λ DNA 在 cos 位点切开，这样的基因图便是线性的，其中一端靠近 A 基因；另一端位于 R 基因附近

有 Invitrogen 公司、Amersham 公司、Pharmacia 公司、Stratagene公司和 Clonetech 公司等。

野生型λ噬菌体的基因组上限制酶位点很多，必须对其进行改造后，方可作为载体使用。自1974年 N. E. Murray 等[139]和 M. Thoma 等[140]第一次利用λ噬菌体作基因工程载体以来，许多λ噬菌体载体已被组建成功，大致可分为两类：一类是只有一个限制酶位点可供插入外源 DNA 片段的插入型载体（insertion vector）；另一类是有两个酶切位点或两组排列相反的多克隆位点，其间的 DNA 可被外源 DNA 所取代的置换型载体（replacement or substitution vector）。前者只能承受较小分子（一般在10kb以内）的外源 DNA 片段的插入，广泛应用于 cDNA 及小片段 DNA 的克隆；而后者则可承受较大分子量的外源 DNA 片段的插入，所以适用于克隆高等真核生物的染色体 DNA。但是不管是取代还是插入，构建的重组λ噬菌体分子的总长度，不能超过野生型 DNA 的105%，也不能短于野生型的78%，即在38～53kb 之间。常见的λ噬菌体载体有：λBV2、λL47、λDASH[127,141]、λDRF8[142]、λF1X[127]、λ（数字）系列、λgt 系列[143～147]、λWES·λB[140]、

λNM 系列、Charon 系列[148~152]、λEMBL[153]、λ2001[154]和 λZAP[121]等。根据重组体噬菌体的筛选方法不同，可大致分为如下几类：

a. 携带遗传标记的插入型载体 已构建的有在基因组中含有一个大肠杆菌 lac5区段（其中编码着 β-半乳糖苷酶的基因 lacZ）的载体。它们可用含有 IPTG 和 X-gal 的培养基平板筛选重组体，只有在 lac5区段上插入外源 DNA 的 λ 重组体感染大肠杆菌 lac⁻指示菌，由于不能合成 β-半乳糖苷酶，才形成无色的噬菌斑。如 Charon-2、λgt 11[147]、λgt 18-23[144~146]等。

b. 利用遗传方法筛选的插入型载体 在这类载体的 C I基因（负责合成阻遏物）内部含有一段带有一两种限制酶的免疫区段（如来自 λ 噬菌体434的 imm^{434}），为重组体的选择提供了方便。只有带有外源 DNA 的重组体，才能导致 C I 基因失活，产生出清晰的噬菌斑，而亲本噬菌体变成溶原状态，形成混浊的噬菌斑。属于 λimm434杂种噬菌体载体系列的有：λgt 10[143]、λNM 1149、Charon 6和 Charon 7等。

c. 片段 C 替换型载体 片段 C 是位于 EcoR I 位点2和3之间的含有 att、int 及 xis 3个位点或基因的片段，被外源 DNA 取代后所形成的重组体，由于失去了整合作用的功能不能进入溶原状态，而只能产生出清晰的噬菌斑，如 λgt•λC 等。

d. EcoR I 或 Hind Ⅲ片段替换型载体 通常在这些片段中含有 SupE、SupF、lacZ 或 lac5、bio 等基因或其大部分序列，可以根据与相应的基因缺陷型指示菌菌株的等位基因互补作用进行检测和筛选。如 Charon4A[148,149]、Charon 21A[150]、Charon 32 ～ 35[151]、Charon 40[152]、λORF[142]、λWES•λB、λNM781、λNM762、λNM791、Charon 16、Charon 16A、Charon 4等。

e. SPi⁻正选择的替换型载体 其共同特点是：在它们的中心限制片段上具有 λ 噬菌体的两个基因：red 和 gam。野生型的 λ 噬菌体，不能够在 P2噬菌体溶原性细菌中生长，其表型为 SPi⁺（sensitive to P2 inhibition），即对 P2噬菌体的抑制作用呈敏感性反应。已经证明这种生长抑制作用是受 λ 噬菌体的 red 和 gam 这两个基因编码的产物控制的。如果载体上的 red 和 gam 基因，被外源 DNA 所取代，这样的噬菌体突变体（red⁻gam⁻）则获得了 SPi⁻的表型，只要带 Chi 位点（crossover hot spot instigator site，即交换热点激活区，是一段与重组事件有关连的 DNA 序列，激活以 rec 为媒介的交换反应）而宿主菌又为 rec^+，就能够在噬菌体 P2溶原性的大肠杆菌细胞中生长并形成噬菌斑。如 λDASH[127,141]、λ2001[154]、λF1X[127]、λL47、λ1059、λEMBL1、λEMBL3[153]、λEMBL3A[153]和 λEMBL4[153]等。

(2) 单链丝状噬菌体载体 大肠杆菌丝状噬菌体包括 M13噬菌体[155]、f1噬菌体[156]和 fd 噬菌体[157]。它们均含一个约6400个核苷酸的单链闭环 DNA 分子，其颗粒大小和形状相近，DNA 全长顺序已经清楚。在用作克隆载体时，其主要优点是可产生大量含有外源 DNA 某一条链的 DNA 分子。后者在 Sanger 双脱氧链终止法 DNA 测序，制备仅一条链得到标记的用于杂交的 DNA 探针，以及利用寡核苷酸进行定点突变等工作中可作为模板使用。

经过 Messing 等[158]对野生型 M13的改造，现已组建了一系列 M13载体。这些改造包括在 IS（intergenic sequence，间隔顺序）区插入筛选标记（如大肠杆菌 lacZ 的调控序列及其 N 端的前一部分）、引入适当的单一限制酶位点及插入聚合接头形成多克隆位点等。为重组体的筛选及外源 DNA 的插入提供了方便。此外，把来自不同丝状噬菌体的基因间隔区插入到不同的质粒中，已获得了一批称为噬菌粒的克隆载体。顺便提一下，组建 M13mp 系列载体所用的 lacZ 片段，已被插入到 pBR322的一种缺失变种之中，构建一系列含有各种常用克隆位点的质粒载体（pUC 载体）。

目前常用的 M13mp 系列载体有：M13mp 7、M13mp 8、M13mp 9、M13mp 12、M13mp 13、M13mp 18和 M13mp 19等。

3.1.3. 粘粒载体

粘粒是由质粒和 λ 噬菌体的 cos 位点构建而成的一种大容量克隆载体[159]。它对于在单个重组体中克隆和增殖完整的真核基因，以及克隆与分析组成某一基因家族的真核 DNA 区段特别有用。

粘粒载体一般包括如下几部分：质粒复制起点、一个或多个限制酶位点、抗药性筛选标记和 cos 位点。其大小为4～6kb，而插入片段可达29～45kb。常见的粘粒载体可分为以下两种。

(a) 用于在细菌中增殖真核 DNA 的粘粒载体，如 pJB8[160]、C2RB[161]和 pcosIEMBL[162]等。

(b) 用于转染哺乳动物细胞的粘粒载体，如 pHC 792cos/tk[163]、pCV103、pCV107和 pCV108[164]，pTM、PMCS[165]、pNNL、pHSG274[166]、cos202和 cos203[167]、pWE15、pWE16[168]，卡隆粒9（Charomid 9）[169]载体系列等。

3.1.4. 病毒载体

由于真核细胞中一般没有类似质粒的附加体（episome）存在，只有利用能在真核细胞中复制的 DNA 或 RNA 病毒作为其克隆载体。由于病毒载体一般皆兼有表达载体的功能，可分为植物病毒载体和动物病毒载体，这里仅简要介绍，详见5.。

(1) 植物病毒载体 目前正在研究发展作为植物基因克隆载体的病毒有如下几种。

a. 单链 RNA 植物病毒载体 如以烟草脆裂病毒（TRV）、雀麦花叶病毒（BMV）及其缺失0.5kb 外壳蛋白

基因的衍生序列(构建成pBD3)为载体进行基因克隆。其基本步骤是：首先单链RNA反转录成双链拷贝的DNA(dcDNA)；然后将其克隆到质粒或粘粒载体上，形成重组质粒分子；再将外源DNA片段插入在dcDNA部分；最后将带有外源DNA片段的病毒载体导入植物宿主细胞。

b. 单链DNA植物病毒载体　目前主要是以双子座病毒组病毒（Gemini viruses）为载体。这类病毒具有成对或成双的颗粒，其基因组比较小，约2.5～3.0kb，且主要是由环状的DNA分子组成。其中有的病毒具有二连的基因组（bipartite genome）和单份的基因组（monopartite genome）两种不同的分子，并已经证明单种DNA分子本身并没有感染性，只有两种DNA混合时才具有感染性。成双颗粒中的每一个都只携带病毒基因组中的一种组成分子，因此，二连基因组用作发展载体方面具有独特的优越性。

c. 双链DNA植物病毒载体　花椰菜花叶病毒组（Caulimoviruses）是唯一的一群以双链DNA作为遗传物质的植物病毒。虽然其寄主范围比较狭窄（如表3所示），但由于目前对双子座病毒组病毒的了解不深，而基因克隆一般都是使用双链DNA，因此，关于植物基因工程病毒载体方面的研究，几乎都集中在花椰菜花叶病毒组。

花椰菜花叶病毒(CaMV)，是花椰菜花叶病毒组中研究得最为详尽的一种典型的代表性病毒。其基因组是由双链环状DNA分子组成的。根据已经发表的3种CaMV分离体的DNA序列推算，其分子量大约是5.2×10^6dal左右。CaMV DNA具有两种异常的特性：一是存在有若干间断，即通常所说的“裂口”；二是在其分子群体中有功能未知的短的核糖核苷酸序列存在，其总数不到核苷酸总量的1%（见图11）。

CaMV虽然可以作为承载小片段外源DNA插入的克隆载体，但由于在其大多数限制酶位点中插入外源DNA都会导致病毒的失活，而且它不能包装具有300bp以上插入片段的重组体基因组，同时CaMV的绝大多数基因都是必不可少的，不能被外源DNA所取代。因此，按外源DNA插入或取代的方法发展CaMV克隆载体，存在着难以克服的困难。近来关于CaMV克隆载体的组建，

表3　部分花椰菜花叶病毒组病毒的寄主范围①

病毒名称及略语	寄主范围	注释
花椰菜花叶病毒 CaMV (Cauliflower mosaic virus)	十字花科植物（茄科植物）②	同CERV和DaMV病毒在血清学上有亲缘关系
香石竹蚀环病毒 CERV (Carnation etchedring virus)	石竹科植物	同CaMV病毒在血清学上有亲缘关系，具CaMV相同的核酸结构
大丽花花叶病毒 DaMV (Dahlia mosaic virus)	菊科植物（苋科、茄科及藜科植物）	同CaMV及CERV病毒在血清学上有亲缘关系，同CaMV具有相同的核酸结构
玄参花叶病毒 FMV (Figwort mosaic virus)	玄参科植物（茄科植物）	其DNA同CaMV的有同样的结构
紫茉莉花叶病毒 MMV (Mirabilis mosaic virus)	紫茉莉科植物	同CaMV及DaMV病毒没有血清学上的关系，其DNA同CaMV有相同的结构
草莓镶脉病毒 CVBV (Strawberry yein banding virus)	草莓植物	
菊花花斑病毒 ThMV (Thistle mottle virus)	菊科植物	其DNA同CaMV的有相同结构
可能的花椰菜花叶病毒组病毒：		
越桔红圈斑病毒 BRRV (Blueberry red ringspot virus)	石南科植物	
木薯叶脉花叶病毒 CVMV (Casava vein mosaic virus)	大戟科植物	
洋丁香病毒 CV (Cestrum virus)	茄科植物	
矮牵牛脉明病毒 PVCV (Petunia vein clearing virus)	茄科植物	
车前草病毒 PlV4 (Plantago virus 4)	车前草科植物	

① 本表综合自R. W. Old等人（1985）[170]和C. P. Lichtenstein等人（1987）[171]。

② 括号内的植物只有在实验室条件下才能感染。

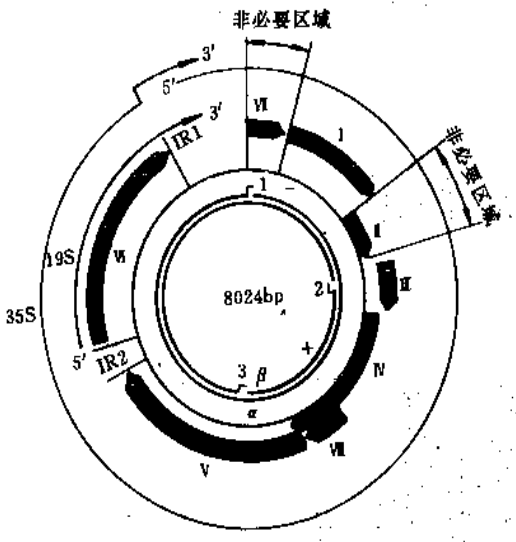


图 11 CaMV 基因组的结构特点及 CaMV DNA 的转录与转译

里面的2个圆圈表示 CaMV DNA，其中（－）链上有一个间断结构，即裂口1；（＋）链上有2个间断结构，即裂口2和裂口3。中间的8个粗黑线段表示8个开放译码区，IR1和 IR2表示2个非编码区。外边的2个圆圈表示在 CaMV 感染的细胞中发现的19S 和35S 两种转录本

主要集中在以下3方面：第一，由缺陷型 CaMV 病毒分子同辅助病毒分子组成互补的载体系统；第二，将 CaMV DNA 整合在 Ti 质粒 DNA 分子上，组成混合的载体系统；第三，构成带有 CaMV 35S 启动子的融合基因，在植物细胞中表达外源 DNA。

(2) 动物病毒载体　主要有猴空泡病毒40 (Simian vacuolating virus 40，SV40) 载体、反转录病毒载体、痘苗病毒载体、乳头状瘤病毒 (Papilloma viruses) 载体、腺病毒载体和昆虫杆状病毒载体等。

a. SV40病毒载体　是目前发展最快的一种动物病毒载体。这是因为 SV40病毒是迄今为止研究得最为详尽的乳多空病毒 (Papova viruses) 之一，其基因组是一种双链环状 DNA 分子，大小仅为5.2kb，很适于基因操作。同时它也是头一个完成基因组 DNA 全序列分析的动物病毒，而且对其复制及转录方面的特性也有相当深刻的了解。目前主要有如下两种类型的病毒载体。

(a) 取代型的重组病毒载体 (recombinant virus vector) 在这种类型的载体中，外源 DNA 是直接插入在缺陷型病毒基因组上的。由于插入的外源 DNA 片段，在大小上同被取代的病毒基因组区段是等同的，因此形成的重组体 DNA 能够在哺乳动物细胞中增殖，并被包装成病毒颗粒。但为了补充这段被取代的病毒基因组 DNA 的功能，必须使用一种与之互补的辅助病毒。这一类载体又可分为早期区段和晚期区段取代载体两种。

(b) 重组的病毒-质粒载体 (recombinant viral plasmid vector) 在这类载体中，病毒基因组部分只保留维持在哺乳动物细胞中进行复制所必须的有关序列，但它融合上一个细菌质粒，因而还能够在大肠杆菌细胞中复制和增殖。不过这种重组体分子不能被包装成病毒颗粒，不会出现裂解感染的情况，实际上是一种类似于质粒的 DNA 分子载体。这一类载体又可分为含有完整早期区段和复制起点的病毒-质粒载体和微型病毒复制子-质粒载体两种。

b. 反转录病毒载体　反转录病毒 (retroviruses) 是一类含 RNA 的动物病毒，其基因组是由两条相同的、长为8～10kb 的单链 RNA 分子组成，除此之外，在其病毒颗粒内部还包含有 tRNA 引物分子、反转录酶、RNase H 和整合酶等组分。迄今为止已经在鸟类及哺乳类动物中发现了许多种反转录病毒，例如鸟类的脾坏死病毒 (SNV)、鼠类的乳腺肿瘤病毒 (MMTV)、莫洛尼氏小鼠白血病病毒 (MOMLV) 等等。目前研究得最为详尽的是劳斯肉瘤病毒 (Rous sarcoma virus，RSV)。

反转录病毒作为基因克隆载体，具备以下几个特点：(a) 具有广泛的哺乳类动物细胞宿主；(b) 有较大的容量，能插入至少7kb 大小的外源基因；(c) 原病毒基因组自身含有完整高效的转录调控元件；(d) 病毒通过主动感染方式进入宿主细胞，并有效地整合在宿主染色体 DNA 中。

目前已经发展出来的以反转录病毒为基础的动物基因转移载体主要有：(a) 辅助病毒互补的重组的反转录病毒质粒载体；(b) 无辅助病毒互补的重组的反转录病毒质粒载体；(c) 广寄主范围的反转录病毒载体；(d) 反转录表达载体等4种类型。

c. 痘苗病毒载体　痘苗病毒 (*Vaccinia virus*) 同天花的病原体天花病毒 (*Variola virus*) 的亲缘关系十分密切，可作为预防天花的疫苗。由于外源 DNA 片段插入到痘苗病毒的基因组中能得到具有生物活性的重组病毒，因此，痘苗病毒可作为基因工程载体。目前已构建出了专门表达乙型肝炎病毒表面抗原 (hepatitis B virus surface antigen，HBsAg) 和流感病毒血细胞凝集素的两种重组痘苗病毒载体。

d. 乳头状瘤病毒载体　乳头状瘤病毒能够感染包括人类在内的各种脊椎动物，产生上皮肿瘤，例如肉疣和乳头瘤。其中有几种乳头状瘤病毒的 DNA 能够转化培养的细胞，而且在转化的细胞内，病毒的基因组仍然保持游离的多拷贝状态，每个细胞可达50～200份。利用这种非整合性构建的载体比整合性载体具有突出的优点。

在乳头状瘤病毒中，只有牛乳头状瘤病毒 (BPV) 研究得较为清楚。它是一种分子量较小 (7954bp) 的双链环形 DNA 病毒，基因组的全部序列已经测定。目前已构建

的载体有：简单的载体（如 pBPV-r I ）和穿梭载体（如 pBPV-BV1和 pdBPV-MMTneo）。

e. 腺病毒载体 腺病毒（Adenoviruses）是一群无囊膜的二十面体的病毒，所含的双链 DNA 的分子量约为23～30×10⁶dal。构建腺病毒载体，重要的步骤是要设法减少其基因组 DNA 中某些核酸内切限制酶的切割位点的数目。使用与λ噬菌体载体改建类似的方法，就可以达到这个目的。但与λ噬菌体的体内选择程序相反，在腺病毒载体的构建过程中，失去某种限制酶位点的腺病毒 DNA 是在体外选择的。例如失去 Xba I 限制酶位点的 Ad5 DNA 的变异体，是先用 Xba I 切割病毒 DNA，然后把消化片段重新连接起来之后获得的。根据此类再生片段的感染性，便可筛选出由这些片段重新连接形成的完整的基因组。于是就构建出减少了某种限制酶位点的腺病毒载体。

f. 昆虫杆状病毒载体 昆虫杆状病毒（*Baculovirus*）是另一类很有前途的真核系统基因工程载体。目前主要工作是利用银纹夜蛾（*Autograph california*）核型多角体病毒（ACNPV）DNA 进行的。在昆虫细胞中成功的表达了 β-半乳糖苷酶和干扰素等10多种蛋白质，为昆虫病毒基因工程闯出一条新路子，为基因工程开发了一类新载体，具有一定的理论和实践意义。同其它原核或真核载体比较，昆虫杆状病毒载体有显著优点。

3.2. 目的基因的获得

目的基因的来源途径很多[60,170,172]，常见的有如下几种。

3.2.1. 基因组 DNA 的非特异性断裂

方法很多，如用非专一性核酸酶降解或化学试剂处理，以及机械剪切等。但是，现在普遍使用的是剧烈搅拌和超声波处理等机械剪切。用这种方法可以得到比较大的，如大于10kb 的 DNA 片段，适用于基因文库。由于其产生的 DNA 片段末端不一且断点随机，加上条件难以掌握，所以目前较少使用。

3.2.2. 染色体 DNA 的限制酶酶解

对于识别序列为4bp 的限制酶，常采用部分酶切，以便获得完整的基因片段；而用识别序列为6bp 的限制酶酶解，可获得较大的 DNA 片段，也可用于基因组 DNA 文库的建立。若酶切后片段不分离，将所有片段都连接到某种载体上，转入大肠杆菌中增殖，再用适当方法来筛选含该基因的重组体菌落，从重组体细菌提取 DNA，经酶切后即可回收该基因。

3.2.3. 通过 mRNA 合成 cDNA

对于低丰度的基因，可以从总 RNA 入手，用 mRNA 反转录成 cDNA，得到相应的双链 cDNA，再进行克隆，从而建立 cDNA 文库（见图12）。

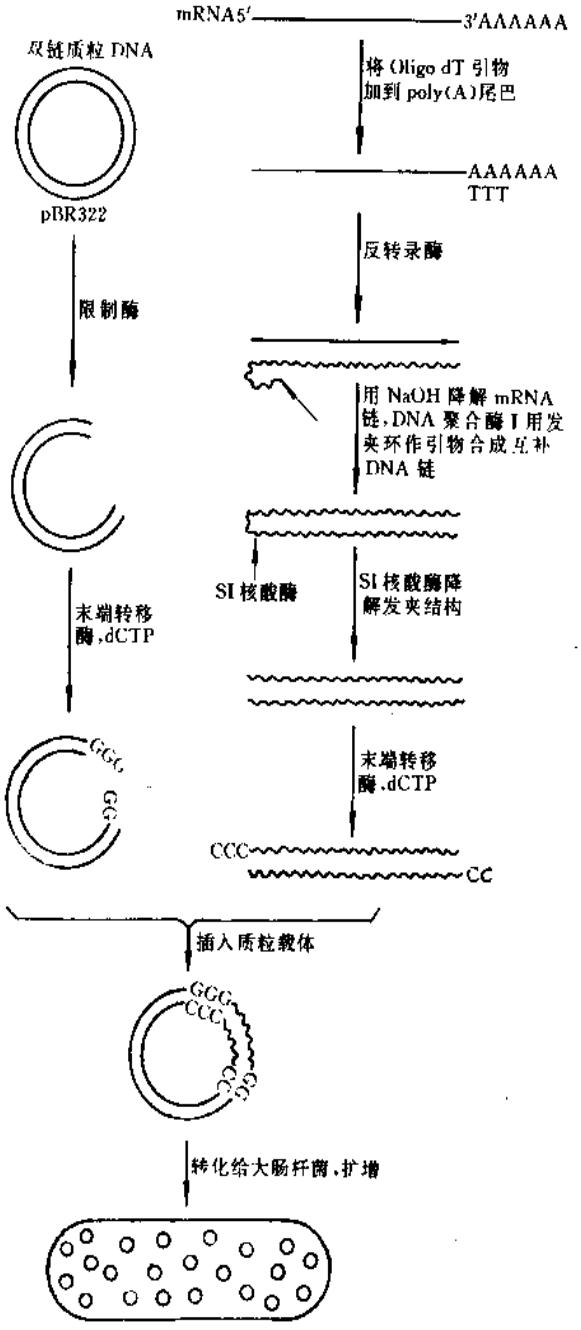


图 12 cDNA 基因文库的构建

具有 poly（A）的 mRNA 在 oligo（dT）引物和反转录酶的作用下，可合成出双链的 DNA。随后将此 DNA 与质粒载体组成重组体分子，并转化到大肠杆菌中进行扩增。应用这种方法能够分离和扩增我们所期望研究的基因或 DNA 片段

除此之外，对于一些高丰度表达、容易纯化的蛋白质，可以直接通过该蛋白的单克隆抗体纯化该基因的核

糖体，然后洗脱下编码该蛋白的特异mRNA，再转录成cDNA，进行基因克隆，从而直接获得该特定基因的克隆，这是用染色体DNA难以达到的克隆效果。

3.2.4. 人工体外合成DNA片段

对于一些小分子生物活性多肽，完全可以通过人工合成编码顺序插入载体后，转化细菌进行该多肽的表达。对于分子较大的基因，可以通过分段合成，然后连接组装成完整的基因。目前已经合成了人胰岛素A和B链基因、干扰素基因和白介素基因等，并成功表达，制备成商业产品。

3.2.5. 聚合酶链反应（PCR）扩增特定基因片段

对于有部分了解或完全清楚的基因，可以通过PCR反应，直接从染色体DNA或cDNA上高效快速地扩增出目的基因片段，然后进行克隆操作。这种方法使不同细胞中相同基因的克隆，变得快速、简单。同时，还可以比较分析不同细胞或同一细胞在不同状态下，同一基因的结构与功能变化。

3.3. 重组体DNA分子的构建

图13简述了构建重组体DNA分子的若干途径及其所涉及的主要步骤。

3.3.1. 克隆载体DNA的分离

随不同的载体而异，但皆有多种方法可供选择。这里仅以质粒载体DNA的分离为例，介绍一般通用方法。其共同步骤是：先用溶菌酶处理含有质粒载体的宿主菌培养物，以除去它们的细胞壁，然后再加入SDS之类的去污剂，使之发生温和的溶菌作用。于是质粒DNA、多聚核糖体、可溶性蛋白质、tRNA等细胞内的大分子物质便逐步地释放出来，而核染色体的DNA，则仍然附着在细胞的残渣碎片上，需要经过分离才能使它们同质粒DNA分开。将离心所得的含有质粒DNA的上清液，加酶处理脱去蛋白，剩下的DNA混合物中，共价闭合环状质粒DNA（cccDNA）呈超螺旋的状态。为了从中进一步纯化出cccDNA分子，可以在含有EB的氯化铯（CsCl）溶液中进行密度梯度离心，便可以容易地将cccDNA同其它两种类型的DNA分离开来。

3.3.2. 含有目的基因的外源DNA片段同载体DNA的连接（重组）

DNA重组技术中的核心步骤是DNA片段之间的体外连接，其本质是一个涉及限制酶和连接酶等的酶促反应过程，其中的各种成分及其组成的体系不同程度影响了反应的速率和产物的形成。一般说来，在选择外源DNA同载体分子连接反应时，需要考虑到下列3个因素：(a) 实验步骤要尽可能简单易行；(b) 连接形成的“接点”序列，应能被一定的限制酶重新切割，以便回收插入的外源DNA片段；(c) 对转录和转译过程中密码结构的阅读不发生干扰。

(1) 粘性末端连接　用同一种限制酶或能够产生相同粘性末端的两种限制酶分别消化载体和外源DNA分子，所形成的DNA末端就能够彼此退火，并被DNA连接酶共价地连接起来，形成重组体分子。但由此引导的外源DNA片段的插入，可以有两种彼此相反的取向，以及同源DNA分子会发生自我环化，这对于基因克隆是很不方便的。可以采用如下措施解决上述问题：

a. 控制载体和外源DNA分子的浓度　浓度低于20μg DNA/ml时，DNA分子倾向于自我环化，而大于300～400μg DNA/ml时倾向于重组。

b. 用碱性磷酸酶处理　用碱性磷酸酶处理载体除去切口5′-末端的磷酸基团，即可防止载体的自我环化，而能与外源DNA重组，生成重组分子。重组分子存在的缺口，待进入宿主细胞后再被修复。

c. 异源末端连接　用两种限制酶同时切割载体和外源DNA，生成不同的末端，使两种分子不能自我环化，只能重组。这也叫定向克隆技术（directional cloning）。

d. 加热　连接反应前，先在42℃加温5～10min，使氢键断裂，亦能防止线型分子的自我环化。

(2) 非互补粘性末端的连接　虽然非互补粘性末端可用S1核酸酶处理变成平末端，再用T4 DNA连接酶连接，但效率低。通常可用如下两种方法先把平末端变成粘性末端，再连接。

a. 加均聚物尾巴　用末端脱氧核苷酸转移酶催化，以相应的脱氧核苷三磷酸为底物，在带平末端的DNA片段的3′末端加上均聚核苷酸的尾巴。若载体加上多聚A的尾巴，则外源DNA加上多聚T的尾巴，这二种粘性末端只能使异源分子粘连而不能自我环化。最后用DNA连接酶把重组分子封口。除了A-T连接外也可有G-C连接即载体加多聚G，外源DNA加多聚C或相反。假若载体分子具有粘性末端，则先要用核酸酶S1切掉单链后再加尾巴。

b. 加接头　用T4DNA连接酶在平末端接上带某种限制酶切点的接头，然后用该种限制酶酶解，即可得到粘性末端。用这种方法可以得到两端带不同酶切口的粘性末端。

(3) 一种快速DNA连接技术　常规的体外DNA连接，需要首先纯化DNA片段，现有一种省时省力的连接方法，即可以从低融点琼脂糖凝胶中直接切下所需的DNA片段，不需纯化，连同凝胶一起与载体DNA进行连接。本方法虽然比常规方法的连接效率低得多，需要较多的DNA连接酶，但很有效，并且对DNA粘性末端与平末端的连接均适用，所以逐渐被人们采用。

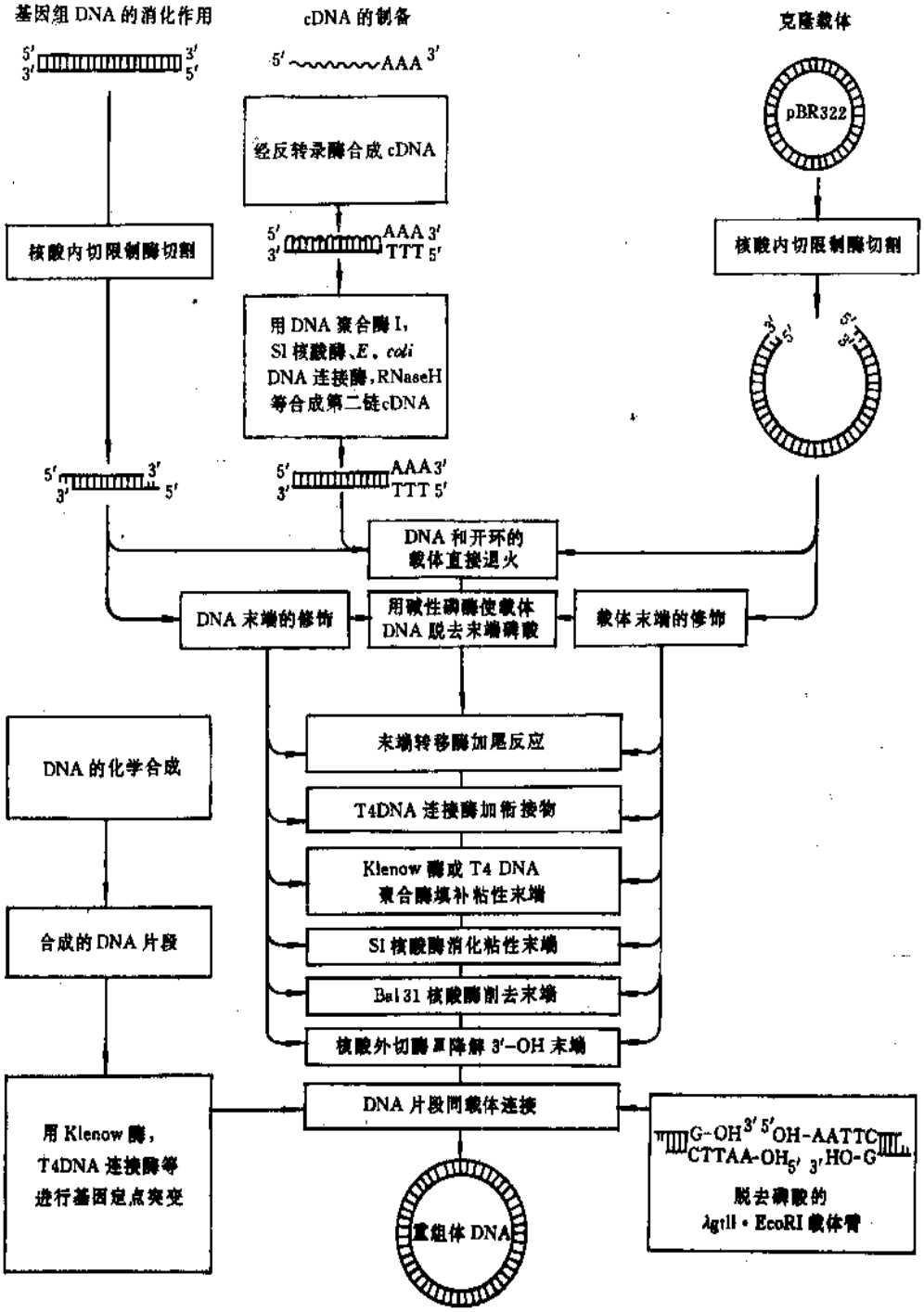


图 13 构建重组体 DNA 分子的途径

3.4. 重组体分子导入受体细胞的方法

体外连接的 DNA 重组分子只有导入合适的受体细胞，才能进行大量地复制、增殖和表达，其首要目的是获取大量的克隆基因，虽然 DNA 体外聚合酶链反应(PCR)、体外转录及翻译能部分达到上述目的，但毕竟受到体外操作的许多限制。

3.4.1. 原核细胞

重组体导入原核细胞方法主要包括以质粒 DNA 或以其为载体构建的重组子导入细菌时用的转化法，以体外包装的重组噬菌体将外源 DNA 导入细菌时用的转导法，以及高电压脉冲电击转化细菌等。

(1) 转化法 (transformation) 转化是指某一基因

型的细胞从周围介质中吸收来自另一基因型细胞的DNA，而使它的基因型和表达型发生相应变化的现象，是一个自然存在的过程。细菌处于容易吸收外源DNA的状态叫感受态；用实验方法诱导细胞进入感受态的操作叫致敏过程。重组DNA转化细菌的技术关键就是通过化学方法（如$CaCl_2$处理）人工诱导细菌细胞进入一个敏感的感受态，以便外源DNA进入细菌内。其原理是细菌处于0℃的$CaCl_2$低渗溶液中，细菌细胞膨胀成球形，转化混合物中的DNA形成抗DNase的羟基-钙磷酸复合物粘附于细胞表面，经42℃短时间热冲击处理，促进细胞吸收DNA复合物，在丰富培养基上生长数小时后，球状细胞复原并分裂增殖，由于在被转化的细菌中，重组子中的基因得到表达，因此通过选择性培养基平板可选出所要的转化子。Ca^{2+}处理的感受态细胞，一般1μg DNA能获得10^5～10^6个转化子。环化重组子分子愈小，转化率愈高，环状DNA分子比线性DNA分子的转化率高1000倍。在Ca^{2+}的基础上，联合其它二价金属离子（如Mn^{2+}、Co^{2+}）、DMSO或还原剂等物质处理细菌，可使转化率提高100～1000倍。

（2）转导法（transduction）　是由噬菌体将一个细胞的基因传递给另一个细胞的过程，它是细胞之间传递物质的方式之一。为了使重组λDNA能感染大肠杆菌细胞，必须在体外将λDNA重组体与λ头部及尾部蛋白混合，使之被包入头部蛋白外壳中，成为完整的噬菌体。粘性质粒含有λDNA的cos位点，也可以用体外包装的方法导入大肠杆菌中。

（3）高电压脉冲电击转化细菌　电击法转化细菌不但操作简单，而且可以达到10^9～10^{10}的高转化率，任何菌株均适用。电压高，脉冲时间长，转化率愈高，但导致细胞死亡率增高。一般使用的电击条件导致细胞死亡率为50～70%时，转化率为最高。

3.4.2. 低等真核细胞（酵母）

一般而言，外源DNA导入酵母细胞并不困难。首先用酶学方法除去酵母的纤维素细胞壁游离出原生质球，然后，在$CaCl_2$和聚乙二醇存在下，重组DNA很容易地被细胞吸收，将转化的原生质体悬浮在营养琼脂中并再生出新的细胞壁。其大致步骤如图14所示。

3.4.3. 植物细胞

（1）通过土壤杆菌介导　由于Ti或Ri质粒改建时，往往克隆在通用的大肠杆菌pBR322质粒或其它派生载体上，它们不能直接转化植物细胞，必须先通过细菌之间的接合作用，使这些载体从大肠杆菌转移到土壤杆菌，然后再转化给植物细胞。这主要有以下3种不同的方法：

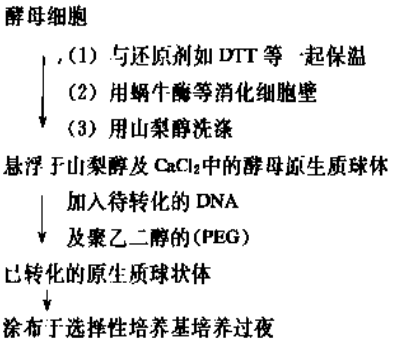


图14　外源DNA导入酵母细胞的大致步骤

a. 创伤植株感染法　是指把新鲜培养的根瘤土壤杆菌接种在植株的伤口部位，从而诱发肿瘤形成的一种特殊的感染技术。这个方法的关键是必须在植株上形成新的伤口，并使用生活力强的细菌培养物。造成伤口的方法有刀切、针刺或是直接涂在幼株嫩枝的顶部切口等。

b. 原生质体共培养法[173]　共培养法是指将毒性的根瘤土壤杆菌，同刚再生出新细胞壁的原生质体作短暂的共培养，以便促使植物细胞发生转化。因此共培养法也可看作是一种在人工条件下诱发植物肿瘤的一种体外转化法。应用共培养法已成功地实现了植物细胞的体外转化。共培养法转化植物细胞，要求有一定的条件才能获得成功。其中原生质体出现新形成的细胞壁物质是基本条件之一已经得到证明。目前应用体外培养法转化植物细胞原生质体已经在矮牵牛（Petunia hybrida）、烟草（Nicatiana tabacum）等多种植物中获得了成功。应用这种方法转化植物细胞，可以根据特定的抗菌素抗性或植物激素自养性快速地鉴定出来，其转化频率可高达50%。由于转化作用似乎是在单细胞或双细胞阶段发生的，因此转化的愈伤组织绝大部分从一开始就是单克隆的，在大多数情况下无需附加进行单细胞克隆这一步骤。这种方法的优点在于，可以从同一个转化细胞产生出一批遗传上同一的转基因植物群体。它的缺点是只有活性非常高的健康原生质体才能进行共培养转化，因此该方法只能适用于为数不多的几种植物。

c. 叶盘转化法[174]（leaf disc transformation）　是一种简单通用的植物细胞体外转化、选择与再生的方法。其基本步骤为：先将实验植物材料，例如矮牵牛的叶片进行表面无菌消毒，用经过消毒的无菌不锈钢打孔器从叶片上取下圆形小片，即所谓叶盘，然后接种上含有重组Ti质粒的根瘤土壤杆菌。这种经接种处理的叶盘，在饲养平皿的滤纸上培养2天后，将滤纸连同叶盘转移到含有适量的卡那霉素的“长芽”培养基（shooting medium）中，进行筛选与再生。接着再转移到“生根”培养基（rooting medium）上诱导幼芽生根，最后将小植株移栽在土壤中。

在Ri质粒的转化中，也使用了与此相同的技术。将在植株切口表面诱发形成的不定根切割下来，培养在选

择性的长芽培养基中，大约经过4周之后，便可长成小植株。

叶盘转化法适用性广，对那些能被根瘤土壤杆菌感染的，并能从叶子分离体再生植株的各种植物都可适用。这种方法操作方便简单，获得转基因植株的周期短并具有很高的重复性，便于在实验室内进行大量常规培养。现在已经证明，如同应用原生质体共培养法的结果一样，在应用叶盘转化法所获得的转基因植株中，外源的基因也能够稳定地保持和表达，并按照孟德尔遗传规律的方式遗传给后代。因此，目前叶盘转化法已成为一种很受欢迎的方法。

(2) 直接导入植物的细胞或组织 除了根瘤土壤杆菌-Ti质粒系统之外，目前还发展出了许多种其它的方法，可以将外源转化的DNA直接导入植物的细胞或组织。

a. 化学刺激法 (chemical stimulation) 植物细胞的原生质体经过聚乙二醇 (PEG)、磷酸钙、氯化钙等化学试剂处理之后，便能够捕获外源的DNA。化学刺激法已成功地转化了包括小麦、玉米、水稻等在内的多种植物的原生质体。

b. 电穿孔法 (electroporation) 这种方法可适用于单子叶植物及双子叶植物细胞原生质体的DNA转化。具有简单方便、对细胞的毒性低以及转化效率高等优点。

c. 电激注入法 (electroinjection) 用此法可将转化DNA直接导入完整的植株细胞。因此对于那些难以制备原生质体的植物材料特别有用。

d. 脂质体法 (liposome) 用脂质体包装DNA转化植物细胞原生质体，这种方法具有多方面的优点，如可保护DNA在导入细胞之前免受核酸酶的降解作用，降低了对细胞的毒性效应，适用的植物种类广泛，重复性高，包装在脂质体内的DNA可稳定地贮藏等。

e. 直接注射法 (direct injection) 这是一种新的DNA转化法。由于一些重要的粮食作物都是单子叶植物，在原生质体再生和Ti质粒的转化方面都有困难，因此对它们来说直接注射法转化DNA具有特殊的意义。目前它的应用范围正不断扩大。

f. 花粉管足迹法 是指将花粉粒和DNA混合，然后用于植物的授粉，从而使植物转化的方法。利用这种方法可以在胚和胚乳中找到外源DNA，并可传到下一代。

3.4.4. 哺乳动物细胞

如果不借助特殊手段，哺乳动物细胞是很难捕获和表达外源DNA的。近年来随着基因克隆技术的发展，已经提出了好几种能有效地将外源DNA导入哺乳动物细胞的实验方法。

(1) 转染法 主要有以下几种技术。

a. 磷酸钙转染技术 借助磷酸钙，几乎能够将任何外源DNA有效地导入培养的哺乳动物细胞，目前仍被许多实验室广泛地使用。

b. DEAE-葡聚糖转染技术 DEAE-葡聚糖是一种高分子量的多聚阳离子试剂，能促进哺乳动物细胞捕获外源DNA，实现短时间的有效表达。这种转染技术最初是用来分析脊髓灰质炎病毒 (polisvirus) RNA的感染性，其后经过改良又被用来分析SV40及多瘤病毒DNA的感染性。到目前为止，就这些病毒而言，DEAE-葡聚糖转染技术仍然是十分有用的，其它病毒，如BK病毒、AAV-1病毒及腺病毒等DNA的感染性，同样也是采用这种转染技术得到证实的。

c. 聚阳离子-DMSO转染技术 这种程序主要包括两个步骤：先用聚阳离子polybrene处理，增加DNA对细胞表面的吸附能力，然后再用25～30%的DMSO短暂处理细胞以增加膜的通透性，提高对DNA的捕获数量。按此法测定反转录病毒DNA的转化效率，结果是同DNA的加入量成正比，而且不需要加传送DNA (carrier DNA) 就可得到稳定的转化，聚阳离子-DMSO转染技术的通用性尚未被验证，但已知可适用于鸡胚细胞和小鼠成纤维细胞的转化。

(2) 直接导入法 这是属于物理的方法，有以下几种。

a. 显微注射技术 通常根据DNA注射的不同方式，可以把显微注射区分为真正的显微注射 (truemicroinjection) 和穿刺 (pricking) 两种。在显微注射中，DNA是由注射针直接注入细胞；而穿刺，DNA则是先处在细胞周围的培养基中，尔后随穿刺形成的小孔进入细胞内部的，或是随穿刺的针头一道进入的。用显微注射法转移基因的效率明显地高于其它方法。显微注射用的受体细胞多数是沿培养皿贴壁生长的单层培养细胞。穿刺法则是通过使用显微注射针穿刺细胞及细胞核，从而把外源DNA导入培养细胞或细胞核的一种特殊的显微注射法。

b. 电穿孔技术 电穿孔 (electroporation) 是指在高压电脉冲的作用下使细胞膜上出现微小的孔洞，从而导致不同细胞之间的原生质膜发生融合作用的细胞生物学过程。同时，电穿孔也可以促使细胞吸收外界环境中的DNA分子。实验证明，几乎所有类型的细胞，包括植物的原生质体、动物的初生细胞、以及不能用其它方法 (诸如磷酸钙或DEAE-葡聚糖法) 转染的细胞都可以成功地使用电穿孔技术进行基因转移。况且，此项技术又具有操作简单，基因转移效率高等优点，因此，在基因工程和细胞工程研究工作中受到普遍的重视。

c. 脂质体载体法 脂质体 (liposomes) 是一种人造膜，用它作载体可以把外源DNA导入培养的哺乳动物细胞。制备包装DNA的脂质体，一般是用逆相蒸发 (reverse phase evaporation) 技术。关于应用脂质体载体法，将外源DNA导入哺乳动物细胞的实用潜力，已通过SV40 DNA

和猴肾细胞作了相当深入的研究。因为这一体系可以采用敏感的噬菌斑及荧光测定法来检测 DNA 的捕获情况。尽管脂质体载体法的转染效率相对地低于其它方法，但这并不妨碍它在哺乳动物基因转移中的实用价值，因为它的制备程序比较简单。

4. 重组子的筛选与鉴定

基因克隆的最后一道工序就是从转化细菌菌落中，筛选出含有阳性重组子的菌落，并鉴定重组子的正确性，通过细菌培养以及重组子的扩增，从而获得所需基因片段的大量拷贝，以便进一步研究该基因的结构、功能或表达该基因的产物。

不同的克隆载体及相应的宿主系统，其重组子的筛选、鉴定方法不尽相同，概括起来有以下几类。

4.1. 针对遗传表型改变筛选法

重组子转化宿主细胞后，载体上的一些筛选标志基因的表达失活，会导致细菌的某些表型改变，通过在琼脂平板中添加一些相应筛选物质，可以直接筛选出含重组子的菌落。操作非常简单，常是筛选阳性重组子的第一步。

4.1.1. 抗生素平板筛选

如果外源 DNA 片段的插入是在抗药性基因之外，那么能够在含有相应药物的琼脂板上生长成菌落的细胞，可能是含有重组子的转化细胞，因为自身环化的载体、未酶解完全的载体以及非目的基因插入的载体形成的重组子也能转化细胞并形成菌落，故该法只能作为阳性重组子初筛使用。

4.1.2. 插入失活双抗生素对照筛选

在含有两个抗药性基因的载体中，通过插入失活其中的一个基因，可用两个分别含不同药物的平板来对照筛选出阳性重组子。该法筛选出阳性重组子的机率较高。

4.1.3. 环丝氨酸（cSer）筛选

该法只适用于抗四环素基因插入失活的重组子筛选。

4.1.4. 插入表达筛选

有些载体设计时，在筛选标志基因前面连接一段负调控序列，只有在插入失活该负调控序列时，其下游的筛选标志基因才能表达。

4.1.5. β-半乳糖苷酶系统筛选

通过插入失活 lacZ 基因，破坏重组子与宿主之间的 α 互补作用[116]，是携带 lacZ 基因的许多载体的筛选优势。这些载体包括 M13噬菌体、pUC 质粒系列和 pGEM 质粒系列等。它们的共同点是在载体上携带一段细菌的基因 lacZ，它编码 β-半乳糖苷酶的一段146个氨基酸的 α-肽、载体转化的宿主细胞为 lacZ DM15基因型，重组子中基因插入使 α-肽基因失活不能形成 α 互补作用，在 X-gal 平板上，含阳性重组体的细菌为无色噬菌斑或菌落，反之载体自身环化后转化的细菌为蓝色噬菌斑或菌落。

4.1.6. 噬菌斑筛选

对于以 λ 噬菌体载体系统，外源 DNA 插入 λ 噬菌体载体后，重组 DNA 分子大小必须在野生型 λDNA 长度的78～105%范围内，才能在体外包装成具有感染活力的噬菌体颗粒，感染细菌后，形成清晰的噬菌斑。而没有外源 DNA 片段插入的载体不能包装成噬菌体颗粒，不能感染细菌形成噬菌斑，从而达到初步筛选的目的。

4.2. 分析重组子结构特征的筛选法

4.2.1. 快速裂解菌落鉴定分子大小

从平板中直接挑取菌落裂解后，不需要内切酶消化，直接进行凝胶电泳，与载体 DNA 比较迁移率，初步判断是否有插入片段存在，该法适用于插入片段较大的重组子初步筛选。

4.2.2. 内切酶图谱鉴定

对于初步筛选出的重组子菌落，应先小量培养后，再分离出重组质粒或重组噬菌体 DNA，用相应的内切酶（1种或2种）切割重组子释放出插入片段，对于可能存在双向插入的重组子还要用内切酶消化鉴定插入方向，然后凝胶电泳检测插入片段和载体的大小。

4.2.3. Southern 印迹杂交[69]

为了进一步确定 DNA 插入片段的正确性，在内切酶消化重组子，凝胶电泳分离后，通过 Southern 印迹转移将 DNA 移至硝酸纤维膜上，再用放射性核素或非放射性标记的相应外源 DNA 片段作为探针，进行分子杂交，鉴定重组子中的插入片段是否是所需的靶基因片段。

4.2.4. PCR 筛选重组子

一些载体的外源 DNA 插入位点两侧，存在着恒定的序列，如 pGEM 载体系列中克隆位点双侧是 SP6和 T7启动子的序列，通过与插入片段两侧的 SP6和 T7启动子互补的引物，对小量抽提的质粒 DNA 进行 PCR 分析，不但可以迅速扩增插入片段，而且还可以直接进行 DNA 顺序分析。对于原核或真核系统表达型重组子，其插入片段的序列正确性是非常关键的，故有必要对重组子进行序列测定。

4.2.5. 菌落（或噬菌斑）原位杂交

至今最为通用的筛选重组子技术仍为菌落或噬菌斑原位杂交技术[72,73]，它是先将转化菌直接铺在硝酸纤维膜或琼脂板上，再转移至另一硝酸纤维膜上，用放射性核素标记的特异 DNA 或 RNA 探针进行分子杂交，然后挑选阳性克隆菌落。该法能进行大规模操作，一次可筛选 $5\times10^5\sim5\times10^6$ 个菌落或噬菌斑，对于从基因文库中挑选目的重组子，是一项首选方法。

4.3. 免疫化学检测法

该法在程序上同菌落杂交技术基本相似，但它不是使用放射性核素标记的核酸作探针，而是用抗体来鉴定那些能产生外源 DNA 编码的抗原的菌落或噬菌斑。只要目的基因能在大肠杆菌寄主细胞中实现表达，合成出外源的蛋白质，就可以采用免疫化学法检测重组体克隆。现已经发展出一套适用于这种检测法的特异性载体系统。它们都是专门设计的表达载体。因此，由它们所携带的外源基因，能够在大肠杆菌寄主细胞中进行转录和转译。

免疫化学检测法可分为放射性抗体测定法和免疫沉淀法两种，以及新发展的表达载体产物之免疫化学检测法。这些方法最突出的一个优点是，它们能够检测出不为寄主提供任何可选择的表型特征的克隆基因。不过在另一方面，这些方法又需要使用特异性的抗体。

4.4. 转译筛选法

转译筛选法，可分为杂交抑制的转译（hybrid arrested translation）和杂交选择的转译（hybrid selected translation）[172]两种不同的筛选方法。体外转译的突出优点在于它可以将克隆的 DNA 同其所编码的蛋白质产物之间的关系对应起来。

4.4.1. 杂交抑制的转译

如果被研究的目的基因编码有着丰富的 mRNA，就可以采用杂交抑制的转译，筛选重组体的克隆。其原理是：在体外无细胞的转译体系中，mRNA 一旦同 DNA 分子杂交之后，就不再能够指导蛋白质多肽的合成。常用的无细胞转译体系有麦胚提取物和网织红细胞提取物等。根据这种目的基因编码的蛋白质转译抑制作用，就可筛选出含有目的基因的重组体质粒的大肠杆菌菌落群体（或噬菌斑群体）。尔后再将这个群体分成若干较小的群体，并重复杂交抑制转译的实验程序，直到最后鉴定出含有目的基因的特定克隆为止。

4.4.2. 杂交选择的转译

有时也称杂交释放的转译（hybrid released translation），是一种直接的选择法。它比杂交抑制的转译要敏感得多，而且还可适用于低丰度的 mRNA（只占总 mRNA 的0.1%左右）之 cDNA 重组体的检测。它所依据的原理同杂交抑制的转译筛选法是一样的。其主要过程为：将从重组体库中分离出来的克隆 DNA，结合并固定在硝酸纤维素滤膜上，然后用同一种未分部的 mRNA（甚至是细胞总 RNA）进行杂交。通过洗脱效应，从结合的 DNA 上分离出杂交的 mRNA。如果用于杂交的克隆 DNA，不是固定在固相支持物上，而是处于溶液状态，则是通过柱层析从总 mRNA 中分离出杂种分子。回收杂交的 mRNA，加到无细胞体系中进行体外转译。所合成的带放射性标记的多肽产物，通常是通过凝胶电泳分析鉴定。但在有些例子中，则是按生物活性鉴定的。一旦某种阳性反应的重组体库已经确立，那么就可将它分成许多小库，直到用划线培养法获得一个或数个呈阳性反应的单菌落重组体为止。

4.5. 正负筛选法

正负筛选法（plus and minus screening），是根据核酸

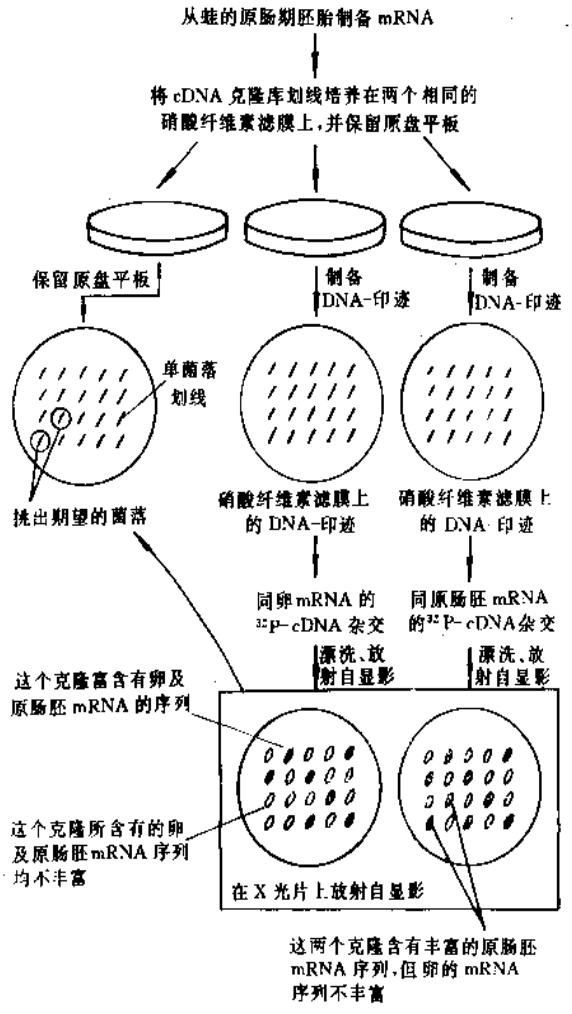


图 15 重组体克隆的正负筛选法

杂交法演变出来的筛选重组体菌落的一种特殊的新方法。它的基本原理同核酸杂交法无甚差异，但特别适用于分离组织特异的或参与发育调节的 cDNA 克隆，同时也可有效地用来分离那些经特别处理而诱发 mRNA 的 cDNA 克隆（见图15）。

5. 克隆基因的表达

以基因形式贮藏在细胞 DNA 核苷酸顺序分子上的生物体遗传信息，必须通过转变成蛋白质的氨基酸顺序，才能决定生物体的遗传表型，这一转变过程叫做基因的表达。它包括基因的转录和转译两个主要过程，即使基因的编码顺序在 RNA 聚合酶的催化下合成 RNA 的转录过程和 mRNA 与核糖体结合，由 tRNA 将氨基酸引入，按 mRNA 的遗传信息合成多肽的转译过程。

基因工程的最终目的是在一个合适的系统内，使外源基因高效表达，从而生产有重要价值的蛋白质产品。由于除大肠杆菌外，其它细胞主要是以其天然表达能力而在基因工程中应用的，因此下面将重点讨论克隆基因在大肠杆菌中的表达。

5.1. 在大肠杆菌中的表达

由于原核和真核细胞中基因表达的机制是不同的[175]，因此必须详细研究基因表达过程中的各种调控因子，构建高效的表达载体，才能达到高效率、高水平表达外源基因的目的。

5.1.1. 基因表达的调控序列

克隆基因的转录，必须有一个能被宿主 RNA 聚合酶识别的启动子和终止子，而 mRNA 的转译，则必须具备核糖体的结合位点。

(1) 启动子 (promoter)　是 DNA 上一段能与 RNA 聚合酶结合并能起始 mRNA 合成的序列。基因转录的最大速率，取决于启动子中碱基的组成[176]。启动子区域的核苷酸点突变，仅影响下游 RNA 分子的合成，不影响阻遏子的活性，前者称为顺式 (cis) 作用控制单元；后者称为反式 (trans) 作用控制单元。阻遏子又称调节基因，在乳糖操纵子中位于启动子的上游，通过产生阻遏蛋白质与操纵基因结合，阻断 RNA 聚合酶的通过，从而导致对启动子起负调控作用。

原核启动子是由两段彼此分开且又高度保守的核苷酸序列组成的，如图16所示。

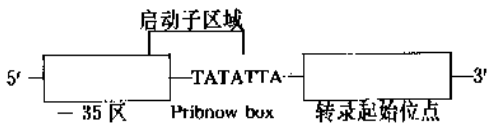


图 16　原核启动子示意图

a. Pribnow box[177]　位于转录起始位点上游5～10bp 处，一般由6～8bp 组成，富含 A 和 T，故又称 TATA box 或－10区。启动子来源不同，Pribnow box 的核苷酸顺序稍有变化。

b. －35区　位于转录起位点上游35bp 处，一般由 10bp 组成，故称－35区。

一般认为，－35区是 RNA 聚合 σ 亚基的识别与结合位点。当 σ 亚基附着在－35区后，便带动 RNA 聚合酶的核心酶 (core enzyme，无 σ 亚基的 RNA 聚合酶) 沿 DNA 链向转录起始方向滑动至 Pribnow box，并与之接触，而一旦它们相互结合之后，σ 亚基就从最左边的识别位点上解离下来。由于 RNA 聚合酶只能转录 DNA 的编码链 (又称有意义链或转录链)，以及 Pribnow box 富含 A 和 T，双链间的氢键脆弱，被解旋形成单链，聚合酶继续沿单链滑得到转录起始位点。在+1位置聚合酶使第一和第二个核苷酸形成磷酸二酯键，以后 RNA 聚合酶向前推进，形成新的 RNA 链。

启动子有强弱之分，虽然原核细胞仅靠一种 RNA 聚合酶就能负责所有 RNA 的合成，但它却不能识别真核基因的启动子。为了表达真核基因，必须将其克隆在原核启动子的下游，才能在原核细胞中被转录。在原核表达系统中通常使用的可调控的强启动子有 lac(乳糖启动子)、trp (色氨酸启动子)、λP_L 和 P_R (λ 噬菌体的左和右向启动子) 以及 tac (乳糖和色氨酸的杂合启动子) 等。

(2) 终止子 (terminator)　是指在一个基因或操纵子的3′末端具有终止转录功能的特定的核苷酸序列 (也称转录终止子)。目前已经检测出20多种终止子。

其共同特点是：有一段富含 A/T 和一段富含 G/C 的区域。后者具有回文对称结构，转录后形成的 RNA 具有柄环结构。前者则转录出6～8个 U 碱基，并在其后往往有一个腺嘌呤。根据其作用类型，终止子可分为两种，一种只取决于 DNA 的碱基顺序；另一种需要叫做 ρ 的终止蛋白质的参与。它们都是在某些特定的然而却是彼此不同的碱基序列内发生的。依赖于 ρ 的终止反应，对一些调节机制来说是十分重要的。已知有一类叫做抗终止因 (antiterminator)的抑制剂，可以阻止 ρ 蛋白质的终止活性。终止过程的最后一步是核心酶从 DNA 分子上解离下来。之后，这种核心酶便同游离的 σ 亚基相互作用重新形成全酶。在构建表达载体时，为了防止由于克隆的外源基因的表达，干扰了载体系统的稳定性，一般都在多克隆位点的下游插入一段很强的 rrnB 核糖体 RNA 的转录终止子。

(3) SD 序列 (Shine-Dalgarno sequence)　特指 mRNA 分子上位于 AUG 上游3～10bp 处的由3～9bp 组成的序列。这段序列富含嘌呤核苷酸，刚好可以与临近的16 SrRNA 3′末端的富含嘧啶核苷酸的序列互补，紧靠起始密码 AUG，同 AUG 一起组成了核糖体结合的两个位点

(见图17)。SD 序列是 J. Shine 和 L. Dalgarno[178]于1974年首先发现的，故命名为 Shine-Dalgarno 序列，简称 SD 序列。

SD 序列与起始密码子之间的距离，是影响 mRNA 转译合成蛋白质的重要因素之一。Marqiusv 等[179]发现当 lac 启动子的 SD 序列距 AUG 为7个核苷酸时，IL-2表达最高，为2581单位；而间隔8个核苷酸时，表达水平降到不足5个单位，这说明 SD 序列与 AUG 的距离将显著地影响基因的表达水平。另外，某些蛋白质与 SD 序列结合也会影响 mRNA 与核糖体的结合，从而影响蛋白质的翻译[176]。

(4) 衰减子 (attenuator) 指在某些前导序列中带有控制蛋白质合成速率的调节区。在原核生物中，一条 mRNA分子常常编码数种不同的多肽链。这种多顺反子 mRNA 的头一条多肽链合成的起始点，同 mRNA 分子的 5′-P 末端间的距离可达数百个核苷酸。这段位于编码区之前的不转译的 mRNA 区段，叫做前导序列 (leader)。此外，在 mRNA 的3′-OH 末端，以及在多顺反子 mRNA 中含有的长达数百个碱基的顺反子间序列 (inter-cistranic sequences)，即间隔序列(spacer)，也发现有不转译的序列。

5.1.2. 表达载体

在原核细胞中表达外源基因时，由于实验设计的不同，总的来说可产生融合型和非融合型表达蛋白。非融合蛋白是指不与细菌的任何蛋白或多肽融合在一起表达的蛋白，可将带有起始密码 ATG 的真核基因插到原核启动子和 SD 序列的下游，组成一个杂合的核糖体结合区，经转录翻译所得到的蛋白。融合蛋白指由一条短的原核多肽或具有其它功能的多肽和真核蛋白质融合在一起表达的蛋白。含有原核细胞多肽的融合蛋白是避免细菌蛋白酶破坏的最好措施，而含另外一些多肽的融合蛋白则为表达产物的分离纯化等提供了极大的方便。表达融合蛋白时，为了得到正确的真核蛋白，在插入真核基因时，应当非常注意其阅读框架与融合的 DNA 片段的阅读框架一致，才不至于翻译时产生移码突变。

基因工程的载体可分为克隆载体和表达载体两大类。克隆载体是指能带动外源基因在受体细胞中复制扩增的一类载体，它们都带有一个松驰型复制子。表达载体是指能在合适的受体细胞中表达外源基因的一类载体。组建这类载体比较困难，但所幸的是目前已有数十种被构建成功，并已商品化出售。下面简要介绍几种常用的原核表达载体。

(1) lac 启动子的表达载体 lac 启动子是指从大肠杆菌乳糖操纵子中分离得到的一类启动子。lac 操纵子模型最早是由 Jacob 和 Monod 于1961年提出的。它是由阻遏（蛋白）基因（lacI）、启动子（lacP）、操纵基因(lacO) 和编码3个与乳糖利用有关的酶的结构基因联合所组成的转录单位（多顺反子），见图18。其中前3个基因又合称为调节基因（或调节区），负责调节结构基因的转录。lac 操纵子有两种不同的调节类型，即受分解代谢物基因激活蛋白质(CAP)的正调控和 lac 阻遏物的负调控。正调控是通过 CAP 和 cAMP 结合成一种活跃的复合物 cAMP-CAP，并激活启动子促使转录而实现的。负调控是通过阻遏基因产生的阻遏蛋白结合在操纵基因上，从而阻止转录而实现的。当培养基中缺乏乳糖或其它诱导物时，负调控起作用。但是，培养基中当存在乳糖或非代谢的 (non-metabolizable) 诱导物，例如异丙基-β-D 硫代乳糖苷 (IPTG) 时，对转录阻遏的负调控作用便被解除。另一方面，在培养基中缺乏葡萄糖的条件下，正调控发挥作用。lacUV5是一个突变的乳糖启动子，对分解代谢抑制不敏感，即使在没有 CAP-cAMP 的情况下，转录也能照常进行。另外，IPTG 是β半乳糖苷酶的底物类似物，有很强的诱导力，它能与阻遏蛋白结合，促进转录。利用 lac 和 lacUV5 启动子构建的载体有 pUR 系列[180]，pMR100[181]、pOP203-13[175]和 pIN Ⅲ 系列等。

(2) trp 启动子的表达载体 trp 启动子是指从大肠杆菌色氨酸操纵子分离而得的一类启动子。trp 操纵子是由阻遏（蛋白）基因（trpR）、启动子（P1、P2）、操纵基因（O）、衰减子（a）和五个分别编码五种色氨酸合成酶的结构基因（E、D、C、B 和 A）所组成的（见图19）。P1是 trp 操纵子的主要启动子，与操纵基因（O）大部分重叠，它启动结构基因 trpE、D、C、B 和 A 的转录。另有一个弱启动子P2，位于trpD基因下游，它只控制3%的

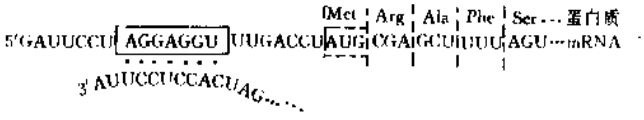


图 17 原核生物转译的起始
mRNA 分子的 Shine-Dalgarno 序列（方盒中），同临近16SrRNA 3′末端的互补区之间形成碱基对
虚线框中的为 AUG 起始密码子

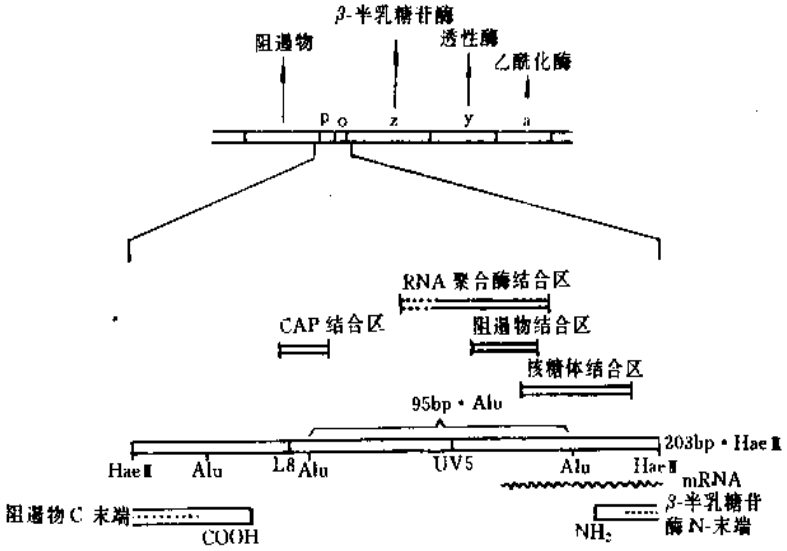


图 18　大肠杆菌乳糖操纵子控制区的结构

trpC、B 和 A 基因的表达，生理作用不大。此操纵子还有一个特点，即调控区不与结构基因 E 直接相连，中间有一段前导顺序（L）相隔。L 基因约有1626bp，能编码出1个14肽，此肽中有2个 trp，这两个 trp 很重要，能与这段转录产物 mRNA 作用形成独特结构，类似转录终止子，故被命名为衰减子。另外在结构基因 A 之后有两个终止结构 t 和 t′，其中 t′为 P 因子所识别。一个分子量为20万 dal 的 P 因子是蛋白质多聚体分子，能通过与 RNA 聚合酶结合而帮助其识别终止信号。



图 19　大肠杆菌色氨酸操纵子的结构
P=启动子；O=操纵子；a=衰减子；E、D、C、B 和 A 分别为5种不同的编码 trp 酶的结构基因

trp 启动子除了删除衰减基因以及只保留结构基因的一小部分外，其余的与 trp 操纵子的结构相同。它受到两种方式调控。一种是类似于 lac 操纵子的负调控，阻遏基因所产生的阻遏蛋白（原）只有与色氨酸结合，才能作用于操纵基因，阻止转录的进行；另一种是通过启动子与结构基因区的衰减子进行的，当细胞内 trp 丰富时，转录到衰减子区域停止；当细胞内 trp 贫乏时，则可以通过衰减子，一直进行到结构基因。β-吲哚丙烯酸是 trp 的竞争性抑制剂，它能与阻遏蛋白（原）结合，阻止 trp 与阻遏蛋白的结合，因而能使转录顺利进行。据报道，对于用 trp 启动子组建的表达载体，β-吲哚丙烯酸的存在可提高其转录水平50倍以上。利用 trp 启动子构建的表达载体有：pDR720[192]、ptrpED 系列、pWT Ⅲ、pMBL24、pSTP2、pER103、pBN37和 pTrS3系列等质粒载体。

(3) P_L 和 P_R 启动子的表达载体　P_L 和 P_R 启动子是指从 λ 噬菌体中得到的一类启动子，比 lac 启动子活性高8～10倍，λ 噬菌体有自己的一套阻遏物-操纵基因系统（见图20）。

阻遏基因 c I 编码的阻遏蛋白（阻遏物），可以同左、右两边操纵基因（即 O_L 和 O_R）结合，分别控制位于这两个操纵基因两侧的左、右两边启动子（即 P_L 和 P_R）的转录活动，使得整个噬菌体的基因组除了 c I 基因之外，都处于抑制状态。同时 c I 基因本身的转录活动是自我调节的。P_L 控制从基因 N 到 int 的 λ 噬菌体左边 DNA 的早期转录。λ 噬菌体 c I 基因存在着一个温度敏感突变的等位基因，即 c I 857基因。它存在于大肠杆菌染色体或相容性的质粒分子上，所产生的阻遏蛋白在42℃时会被破坏失活。所以，在42℃培养时，c I 失活，P_L 和 P_R 启动子开始转录。而在28～30℃时，c I 基因则合成出有活性的阻遏蛋白，使 P_L 和 P_R 受到抑制。除了以上可以用改变培养温度来诱导或关闭 P_L 和 P_R 启动子这个突出优点外，还有一个优点是与 lac 启动子相比，由单拷贝的 c I 基因所产生的阻遏蛋白，能使多拷贝的 P_L 和 P_R 表达载体和转录处于阻遏状态。

P_L 和 P_R 启动子的 Pribnow box 的顺序都是 GATAAT，－35区的顺序都是 TGACTA。在构建表达载体时，还要有 SD 序列、起始密码子 ATG、以及温度敏感抑制因子 c I 阻遏蛋白的结构基因。其中 P_L 启动子是最广

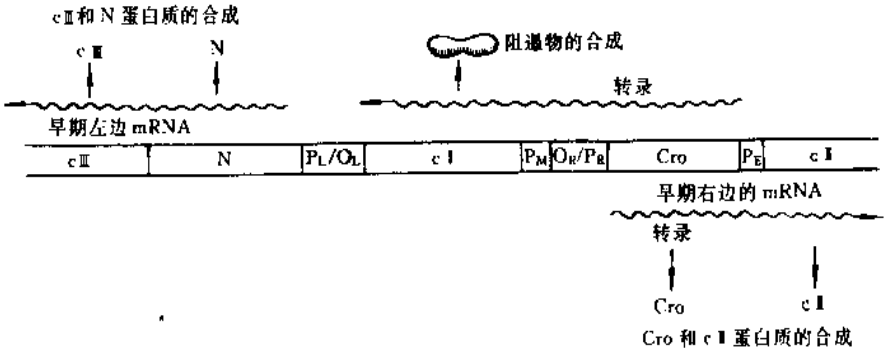


图 20 λ噬菌体的阻遏物 操纵系统

Cro同阻遏物竞争 O_R 和 O_L，N是一种抗终止蛋白质，它促使cⅠ和cⅢ蛋白质的合成；cⅠ和cⅢ蛋白质激发 P_E 启动了开始转录合成出阻遏物；注意：转录本包括Cro的反义链。cⅠ=阻遏基因；P=启动子；O—操纵基因；L=左边；R=右边

泛使用的大肠杆菌表达载体的启动子之一。早在1976年，就有人将转移到λ噬菌体派生载体上的大肠杆菌trp操纵子的基因置于 P_L 启动子的控制下表达。目前已用 P_L 启动子构建的质粒表达载体有pPLC24、pPLa2311（图21）、pPL-λ[183]、pKC30[184]、pAS1[185]和pEX1～3系列[186]等表达载体。

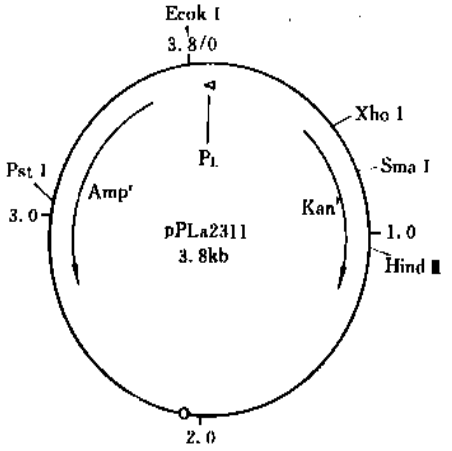


图 21 pPLa2311质粒表达载体的形体图

Amp'表示氨苄青霉素抗性基因（即编码β-内酰胺酶基因），Kan'=卡那霉素抗性基因

(4) tac启动子表达载体 tac启动子是一组由非常强的trp和lac启动子人工构建的杂合启动子[187]。它比lacUV5启动子强7倍。其中tac Ⅰ是由trp启动子的－35区和lacUV5的－10区构成；tac Ⅱ是由trp启动子的－35区加上一个合成的46bp DNA片段（包括Pribnow box区）和lac操纵基因所构成；tac12是由trp的－35区和lac的－10区，加上lac操纵子中的操纵基因部分和SD序列融合而成的，它受lac阻遏蛋白的负调控，并被IPTG诱导。由tac启动子组建的表达载体有pKK223-3[187]、pKK177-3[188]等。

(5) T7噬菌体启动子（$P\varphi_{10}$）的表达载体 这是Tabor和Richardson[189]在1985年及Studier和Moffatt[190]在1986年利用T7噬菌体RNA聚合酶-启动子系统提出了的一个新的表达系统。它可以使克隆基因独自得到表达。T7噬菌体RNA聚合酶只能识别T7噬菌体启动子，可环绕质粒转录好几圈，并可以转录某些不能被大肠杆菌RNA聚合酶有效转录的序列。这个系统可以高水平地表达一些在其它表达系统中不能有效表达的基因。对T7噬菌体表达系统来说，有两个组分是必需的，即T7噬菌体RNA聚合酶和在待表达基因上游含有T7噬菌体启动子的质粒载体。前者是T7噬菌体基因1的产物，既可由感染性的λ噬菌体载体所提供，也可由已插入大肠杆菌染色体的基因所产生。后者可利用T7噬菌体基因10启动子（$P\varphi_{10}$）构建[189~191]，目前常见的有pET-3[191]、pET-3a和pT7-1[190]等。

(6) 其它表达载体 在有些情况下，用以上介绍的方法并不能产生的目标蛋白。如目标蛋白氨基端出现的甲硫氨酸，是由这些载体中的ATG负责编码的（在大肠杆菌中，将不同程度地被去除）；又如由于折叠方式不正确导致产生的蛋白质没有活性，以及外源蛋白被细胞内蛋白酶所降解等等。采用另外两种表达系统可解决其中的一些问题，即用蛋白酶或溴化氰裂解分泌表达的融合蛋白，最终获得外源蛋白。其代表载体分别为M13mp11FX[192]和pTA1529[193,194]等。

5.1.3. 克隆基因表达的检测

对于已知克隆基因所编码的蛋白质或RNA，可方便地设计出适当的实验，如SDS聚丙烯酰胺凝胶电泳[195]和Western印迹法[196]等，来检测其在新寄主中的表达情

况。如化学合成的脑激素和胰岛素基因，可用敏感的放免测定法检测；5SRNA 可用适当的探针进行杂交检测。又如对于某些酶产物，可以通过同适当的营养缺陷突变型寄主间的互补作用予以检测。在不知道克隆基因功能的情况，可用如下方法进行检测：

(1) 微细胞检测法　这是一种检测克隆在质粒载体上外源基因表达的体内检测法。所谓微细胞，是指由某些细胞突变体菌株在其生长期间连续产生的一类微小的圆形的无核细胞，可根据其与正常细胞在体积上的大小差别，很容易地通过蔗糖梯度离心从亲本细胞中纯化得到。来自无质粒亲本者，含有正常数量的蛋白质和 RNA，但缺乏 DNA，也不能使放射性标记的前体掺入到 RNA 或蛋白质分子中去。而来自带有质粒亲本者，由于含有相当数量的质粒 DNA，能够使新合成 RNA 和蛋白质带上放射性标记。因此，它是一种适于检测重组体质粒所携带的外源基因表达状况的理想体系。

(2) 巨细胞检测法　它是根据紫外线照射后，寄主细胞是否合成标记蛋白质所进行的一种检测。紫外线照射后，不带质粒的细胞（如 E. coli 的 rec-AuvrA），其 DNA 不再合成，染色体 DNA 被大量降解，仅一小部分能继续保持几小时；而带有 colFl 类的多拷贝质粒（如 pBR322）的细胞，其未被紫外线伤害的质粒分子能继续复制，并在6小时内使细胞内的质粒 DNA 数量增加10倍左右，这期间合成的标记蛋白质（通过在培养物中加标记的氨基酸）大部分是质粒编码的产物。为了研究克隆在 λ 噬菌体载体上外源基因的表达情况，一种有效的办法是将它们感染到事先经紫外线严格照射的 E. coli 细胞。这些细胞由于受到紫外线照射，使 DNA 损伤，因此其自身基因的表达也受到严重的抑制。在这种情况下，通过同 λ 噬菌体载体编码的蛋白质种类作比较，就可以鉴定出克隆基因编码的蛋白质产物。

(3) 偶联反应测定法　它是利用一种能使 DNA 模板既进行转录又能进行转译的细菌无细胞体系，来测定克隆在细菌质粒载体或噬菌体载体上的外源基因表达的方法。因为由限制酶切割所产生的 DNA 片段也可以指导多肽的合成，所以就有可能比较容易地确定多肽片段究竟是由编码模板上的哪个小片段指导合成的。这种转录-转译偶联体系还具有两个优点：第一，放射性标记掺入蛋白质的效率远比体内标记法高得多，因此这个系统十分敏感，而且 ^{35}S-标记的多肽分子，通过聚丙烯酸胺凝胶电泳和放射自显影若干小时后，就可被迅速地鉴定出来；第二，应用这个系统，其它原核生物的基因也能得到有效的表达。对于 E. coli 以外的其它生物，这一点是特别有用的。因为对于这些类型的生物，迄今还没有发展出类似的微细胞和巨细胞那样方便的检测技术。

(4) 生物活性检测法　此法因各个表达产物的特性及生物活性的不同而异，不可能有固定的模式和方法[197]。如表达产物为生长因子-β，一般可通过生长抑制实验检测其活性；而超氧化物歧化酶则可通过化学发光法和活性测定法等多种化学反应与比色相结合测定其活性的。另外，表达产物 N-末端氨基酸顺序的测定也是一种常用的方法。

5.1.4. 提高克隆基因表达效率的措施[198]

从理论上讲，只要考虑到基因表达的调控序列及其载体、外源基因的性质和宿主的调控系统等因素，一般都可以使外源基因在原核细胞中得到表达。但实际上，mRNA 的不稳定性、翻译效率低和过早终止、以及表达蛋白在原核细胞内的不稳定等，均是导致外源基因表达水平低下的主要因素。关于蛋白质的不稳定性，可通过脉冲追踪实验与其它可能的问题区别开。在许多情况下，蛋白质的不稳定问题可通过提高外源蛋白的合成量加以克服。以下介绍几种能够成功地提高外源蛋白合成水平的主要策略。

(1) 提高翻译水平　常用的有如下几种途径：

a. 调整 SD 序列与 AUG 间的距离[199,200]；

b. 运用定点突变技术改变某些碱基[201~204]，如适当改变紧随起始密码子下游的几组密码子，使之改变了翻译的起始和 mRNA 的二级结构，可以使基因的表达效率提高；又如在不改变编码的氨基酸顺序的条件下，尽量用强密码子取代弱密码子，也可提高表达水平；

c. 增加 mRNA 的稳定性，如根据大肠杆菌的“重复性基因外回文（repeative extragenic palindronic，REP）顺序”具有稳定 mRNA 的作用，能防止3′→5′外切酶攻击的事实，可以通过在外源基因下游插入 REP 顺序或其它具有反转重复顺序的 DNA 片段而起到稳定 mRNA，提高表达水平的作用；又如，还可以在克隆基因的下游插入转录终止子或 RNA 酶Ⅲ位点[191,192,205]；

d. 利用转录终止子 ρ 缺陷型或 RNA 代谢（pnp、rna）有所改变的突变株来提高功能性 RNA 的量。

(2) 减轻细胞的代谢负荷[206]　可用如下几种途径：

a. 采用温度或药物诱导，使细菌的生长与外源基因的表达分开；

b. 采用温度或药物诱导，使细菌的生长和表达载体的复制分开；

c. 表达分泌蛋白。要使克隆基因表达的蛋白质能够在细菌中进行分泌，至少必须具备3个要素，即 (a) 有一段信号肽；(b) 在成熟蛋白质内有适当的与分泌有关的氨基酸序列；(c) 细胞内有相应的转运机制。

(3) 提高表达蛋白的稳定性并防止其被降解　主要有如下一些途径：

a. 克隆一段原核序列或 T4 噬菌体的 pin 基因（因其产物的是细菌蛋白酶的抑制剂），表达融合蛋白[207]；

b. 采用某些蛋白酶合成受阻的突变菌株，作为克隆

基因表达的受体细胞；

c. 使表达蛋白在细胞质内聚集形成包含体，实际上在以大肠杆菌为宿主菌高效表达外源基因时，常常自发就形成包含体。包含体的形成不但有利于防止表达蛋白被降解，而且有利于表达蛋白的分离。但另一方面，由于形成包含体，负责水解起始密码甲硫氨酸（Met）的水解酶，不能对其起作用，这样就可能产生N-末端带有Met的目的蛋白的衍生物，可能会对某些蛋白质的性质产生影响。此外，还必须对包含体进行溶解[208,209]，才能使表达蛋白恢复其所具有的生物活性。顺带提一句，基于Chaperonins蛋白可防止包含体形成并参与蛋白质折叠，可以考虑与目的基因同时表达Chaperonins蛋白；

d. 通过改变温度、核糖体结合位点、启动子强度、质粒拷贝数或诱导物的量而改变合成的动力学，外源蛋白的合成动态可以改变细胞的生理特性、蛋白的折叠及对蛋白酶酶解作用的敏感性。

5.2. 在其它细胞中的表达[210]

由于历史的原因，使得E. coli首先成为基因克隆和表达的宿主细胞。事实上，尽管有了提高外源基因在E. coli中表达水平的种种途径，但却仍然不尽人意，还是不如在具有天然表达系统的细胞中效率高。原核生物、低等真核生物和真核生物中都可以找到能使外源基因表达的细胞。

5.2.1. 原核生物

主要有枯草杆菌（*Bacillus subtilis*）、链霉菌（*Streptomyces*）、链球菌（*Streptococcus*）和假单胞菌（*Pseudomonas*）等。除E. coli外，其中枯草杆菌是研究得较为清楚的原核生物，由于它具有非致病性和能分泌胞外蛋白质等优点，因而可以作为克隆基因的良好的表达系统。其表达载体不但可以由其自身的质粒构建，而且还可以由来自其它细菌的质粒构建，目前已有多种外源基因在枯草杆菌中获得表达[211,212]，并用于工业化生产。上述其它三种细菌也可进一步发展为工业发酵生产蛋白质的菌株。

5.2.2. 低等真核生物

主要有酵母（yeast）和丝状真菌（filamentous fungi）两大类，如图22所示。

（1）酵母　酵母是真核的单细胞生物，遗传背景相对比较清楚，其中有些是在传统发酵工业中使用的菌株，如酿酒酵母和面包酵母等。目前用于表达外源基因的主要有酿酒酵母（*Saccharomyces cerevisiae*）[213~216]和*Pichia pastoris*[217]两种。

（2）丝状真菌　丝状真菌由于其能分泌大量的酶，因而可在基因工程作为宿主细胞使用。在合适的发酵条件下，黑曲霉（*Aspergillus niger*）能从一个单拷贝基因分泌高达20g/L葡萄糖淀粉酶（glucoamylase）。借鉴酵母表达系统的建立技术，在丝状真菌中表达外源基因的技术正在迅速发展着。其中构巢曲霉（*A. nidulans*）和上颚内突脉孢菌（*Neurospora crassa*）是最有希望的两种丝状真菌，对它们的研究也最多。

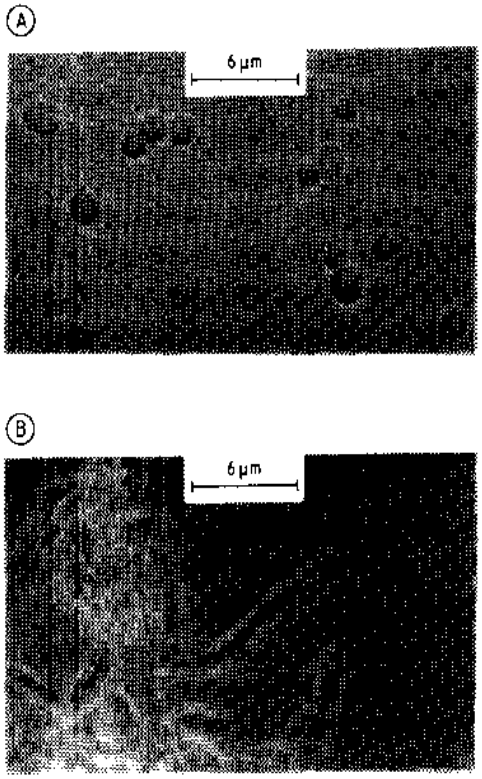


图22　在基因工程中使用真菌的光镜照片
Ⓐ实验室常用的单细胞酵母菌株酿酒酵母。注意各阶段的“出芽”表示细胞分裂
Ⓑ构巢曲霉——一种当前正被试用来作为表达外源蛋白的宿主细胞

5.2.3. 高等真核生物

主要有动物细胞[220~224]和植物细胞[225~228]两大类。

（1）动物细胞　外源基因在动物细胞中的表达可分为两种。一种是以培养的动物细胞作为表达系统；另一种以动物整体作为表达系统，即转基因动物。

（2）植物细胞　外源基因在植物细胞中的表达也同样可分为培养的细胞和整个植株作为表达系统（即转基因植物）两种。

6. 基因工程的应用[210,229,230]

基因工程自诞生以来，就在生命科学的基础理论研究、农林牧副渔业、工业、环境保护和医学等领域中显示出广泛的应用价值。

6.1. 生命科学基础理论研究中的应用[231]

当前，基因工程的理论和技术已在几乎所有的生命科学分支学科中得到应用。

6.1.1. 分子生物学[232]

分子生物学是基因工程的最重要的理论基础，但其自身的发展却在很大程度上依赖于基因工程技术的应用。

(1) 原核生物的生命规律　所谓原核生物，主要指的是细菌、噬菌体和病毒等。虽然分子生物学最初主要是在对原核生物生命规律探索的基础上诞生的，但原核生物的基因结构与功能及其表达调控等问题并未完全清楚。应用基因工程技术，目前大肠杆菌的基因约有50%已被定位，其DNA序列已被测出，调控关系也已基本清楚；λ噬菌体的基因约有60%已被定位，其DNA全序列也已被测出，且阐明了调控关系；Pf噬菌体的限制酶图谱已被绘制，约40%的基因已被定位；多种病毒和反转录病毒的DNA序列已阐明，多个基因已被定位。其中艾滋病病毒(HIV)的基因组结构[233]如图23所示。

(2) 真核生物的生命规律　真核细胞的增殖和分化及其调控机制的研究是了解肿瘤发生的基础。应用基因工程技术，现已发现了上百种癌基因和近20种抗癌基因，它们分别是细胞增殖调控的正负信号[234]。研究表明，不但癌基因的激活和抗癌基因的失活是细胞癌变的重要原因，而且癌基因和抗癌基因是控制细胞分裂和分化的基因族，是细胞增殖、分化、个体发育和再生所必须的"看家基因"(house keeper genes)。肿瘤和一些心血管疾病(如高血压、动脉粥样硬化等)都是以细胞增殖为主要病理特征的，可以认为这些疾病的发生也必然同癌基因和抗癌基因的异常表达与调控有关。此外，对植物基因的结构与复制及其表达调控的研究也取得了重要进展。

6.1.2. 发育生物学

发育生物学主要研究有机体从单个细胞发育成为一个复杂的个体的过程。精卵细胞的分化及其受精过程所发生的化学变化，以及对基因表达的发育调控的深入研究，都是与基因工程技术的应用密不可分的。基因表达在组织、时间和位置方面受到调控基因的高度调控。例如果蝇的控制机体轮廓异形基因已被发现，这类基因也在哺乳动物身上发现，其DNA序列很相似，称为同源异形基因盒(homeobox)。这些基因的突变可以剧烈地改变有机体的形态。

6.1.3. 神经生物学

神经生物学是研究神经系统的发育及其信号传递的

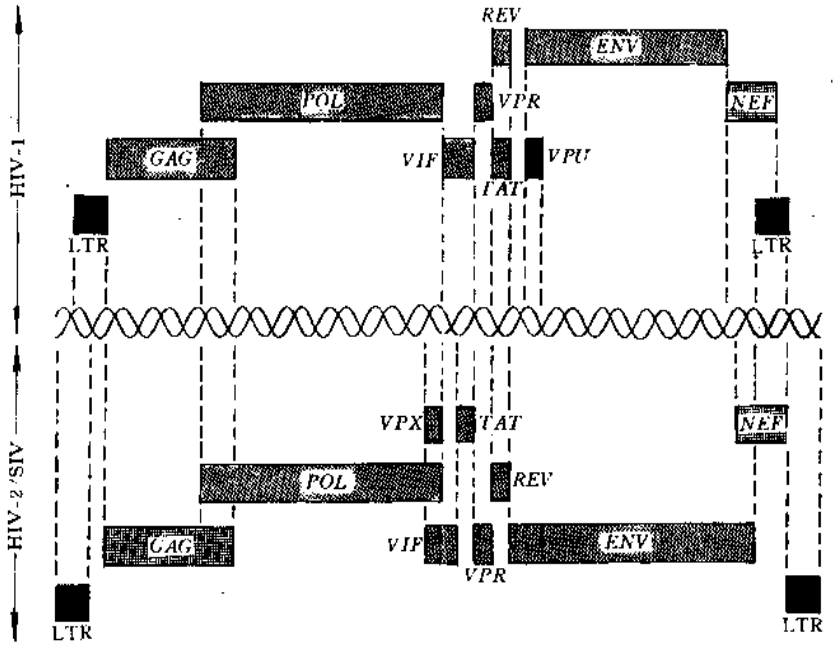


图23　HIV-2/SIV与HIV-1基因组织的比较

基因沿图中所示的原病毒链排列。基因gag编码核心蛋白，env编码外壳蛋白，pol编码复制所需要的酶。一些基因的序列部分重叠或不相邻。在这两种基因组中有两种基因是不常见的，它们的作用可能有助于说明为什么HIV-1导致不治之症而HIV-2却不会

一门新兴学科。神经细胞是神经系统的组成单位，它们通过电信号和化学物质的传递实现神经系统的功能。基因工程技术在某些神经递质和神经调质及其受体的基因结构与功能的研究中具有重要意义。利用基因工程技术对脑的结构与功能进行研究的结果显示，脑中约有3万个基因处于表达状态，其中脑特异的 mRNA 约占总 mRNA 的6.5%，且均长约2640bp。这些 mRNA 编码的蛋白质承担着神经系统的特异功能。研究脑组织不同功能区 mRNA 的分布，并从 cDNA 推知这些蛋白质的结构，以及结合抗体标记这些蛋白质在脑中的分布，将会最终导致在分子水平上揭示脑的思维、记忆和学习等功能。此外，基因工程技术在神经病和精神病的研究及诊治中也具有重要的应用价值。

6.1.4. 免疫生物学

从分子水平解释抗体的特异性和多样性（同一种抗原在不同情况下产生多种不同的抗体）是免疫生物学的主要任务。现已证实，免疫球蛋白（无论轻链或重链）基因都包括4个片段（V、D、J 和 C），为抗体可变区编码的 V 段有100～300个基因，J 段有4个基因，D 段有12个基因。在未分化的胚胎细胞系中，这些基因被大小不同的插入顺序隔开。在 B 细胞分化过程中，这些基因的移位重组可形成很多不同的组合，如 VDJ、VD 和 VJ 等；再加之为抗体不变区编码的 C 段中也存在不同基因的移位重组，同样也可以形成许多组合，一个胚胎细胞包含不同的 VL 和 VH 基因至少有200种，随着细胞的分化，仅只这两种片段的移位重组，就可达40000种组合，即可能分化出如此大量不同基因的抗体生成细胞，每种成熟细胞仅制造一种特有的抗体。运用基因工程技术，可以对抗体进行改造，使之能在临床上应用，这就是所谓的抗体工程。它包括嵌合抗体、重构抗体、单链抗体、单区抗体及全套抗体等的研制。

6.1.5. 人类基因组计划

人类基因组计划是由美国率先提出的一个为期15年、耗资30亿美元的人类基因组作图和测序的计划。它将为生物学家进一步了解人的全部基因构成，提供可资查找的一个完美的基因信息库，同时在遗传病和癌症的诊治和认识这些疾病的机理中，也将发挥重要的作用。

6.2. 农林牧副渔业中的应用[235,236]

基因工程在农林牧副渔业中的应用，主要包括提高植物光合作用效率、扩展植物的固氮能力、转基因植物和转基因动物的生产等。

6.2.1. 光合作用

光合作用是指绿色植物将大气中的 CO_2 转化为碳水化合物，并向周围环境释放氧气的过程，这一过程是在叶绿体中进行的，叶绿体是绿色植物特有的细胞器，其功能与生存是受核基因组控制的。

绿色植物光合作用的产物，约占植物干重的95%以上，它是地球上一切动物，也包括大多数微生物的生命源泉，同时也是人类社会的主要物质和能量的来源。然而在目前，地球上的植物利用太阳能的效率相当低。据统计，农作物的产量还不到转变为生物量的太阳能的5%。因此，提高光合作用效率便具有重要意义。应用基因工程技术，已经克隆了许多种参与光合作用的基因并分析了光对基因表达的调节作用。目前的工作主要有如下两个方面。一是深入研究在 CO_2 的固定反应中起关键性作用的二磷酸核酮糖羧化酶（RuBisCo），以便提高其与 CO_2 的亲和力，以及取消或减少光呼吸的竞争反应。实验表明，通过交换 RuBisCo 亚基的基因，将不同来源的基因导入同一种植物，形成具有异源亚基的 RuBisCo 基因；或是采用定点突变技术，改变RuBisCo的活性，增加其同 CO_2 的亲和力；甚至用更为有效的突变基因，取代正常的 RuBisCo 基因等办法，将有可能提高植物对 CO_2 的固定效率。二是提高光能吸收及转化效率。实验表明，通过在不同植物之间交换光系统的组分，或是用体外定点突变技术改变光系统的组分，并实现优化组合，便有可能使其转能效率达到最佳的水平，从而提高光合作用的效率。

6.2.2. 固氮作用

固氮作用通常是指豆科植物（如蚕豆、豌豆和三叶草等）将空气中的氮（N_2）转变成氨（NH_3）的过程。它是通过与其共生的根瘤菌属（*Rhizobium*）细菌实现的。

大多数植物都需要大量的可溶性氮才能很好生长，虽然地球上每年由微生物固定的 N_2 的总量约200Mt 左右，但只有豆科植物能与根瘤菌共生固氮。如果禾谷类作物及其它非豆科作物，都能够具有天然固氮的能力，或转变成为根瘤菌的宿主，那么，在农业生产上将节省大量的化肥，具有重大意义。要使普通的非固氮植物的细胞，从遗传上转变为具有固氮功能的特殊细胞，必须具备如下5个条件：(a) 根瘤菌的全部 nif 基因都能在同一植物细胞中适当地表达；(b)固氮酶复合体能正确地加工和组装；(c) 具有一个厌氧的环境；(d) 提供足够的 ATP；(e) 提供 NADPH。这是一项十分复杂而艰巨的工作。总的说来，目前主要有如下两种方法。一种是用带有 nif 基因的质粒转化植物细胞的叶绿体，从而有可能使用正常的原核信号进行表达，而不必将17个 nif 基因都置于植物细胞核基因组启动子的控制之下；另一种是把豆科植物的固氮基因转移到其它植物，使其对固氮菌的感染产生相应的反应。到目前为止，已有许多植物的根瘤蛋白基因（nodulin genes）被克隆出来，而且还建立了一种三叶草（*Lotus corniculatus*）的根瘤形成模型。

6.2.3. 转基因植物

转基因植物是指将克隆到的一些编码特殊性状的基因，通过生物、物理和化学等方法，导入到受体植物细胞，然后进行组织培养而培育出的再生植株。它是农林生物技术研究的主要内容，为农林育种提供一条十分有用的途径。人们可以在一定范围内开始根据意愿来改造植物的一些性状，从而获得高产、稳定、优质和抗逆性强的品种。自从80年代初首次从细菌中分离到一些分解抗生素的基因，并转移到植物细胞中获得第一株能在抗生素培养基上生长的植株以来，已有近百种转基因植物相继问世，这些植物有烟草、番茄、马铃薯、矮牵牛、胡罗卜、向日葵、油菜、苜蓿、亚麻、甜菜、棉花、芹菜、荷花、黄瓜、拟南芥、大白菜、大豆、水稻、玉米、莴苣、豇豆以及稞麦等等。

应用转基因植物技术，不但可以培育出具有抗病毒、抗真菌、抗虫害、抗逆性、抗镉或抗除草剂的植物，而且可以获得雄性不育植株或增加种子的营养价值。此外，还可以应用转基因植物技术使植物果实变硬便于贮运，或改变花卉的颜色提高观赏价值，以及在转基因植物中生产一些医药上有用的多肽。

6.2.4. 转基因动物[237]

转基因动物是指用实验方法导入的外源基因在染色体基因组内稳定整合并能遗传给后代的一类动物。自从80年代初美国首次将大鼠生长激素基因导入小鼠受精卵雄性原核中，获得了个体比对照组大一倍的转基因“超级鼠”后，转基因昆虫、猪、鱼、兔、羊和牛等相继问世，不但为动物基因工程育种提供了新的途径，而且可以作为一种生物反应器生产各种有用的蛋白质，特别是医用活性肽。此外，还可以通过胞内免疫法培育抗病的转基因家畜，使其免遭传染病的危害。

6.2.5. 产生次生代谢产物

植物提供了全世界25%的药物资源，并产生出化学物质（如生物碱等）及生化物质（如各种必需氨基酸等）。应用基因工程技术，结合植物组织培养方法有可能对其编码的药物基因进行改造，以提高有效成分的合成效率并确保其生物活性，甚至可以生产出崭新性质的植物生化药物。

6.3. 工业中的应用

基因工程在工业中的应用主要包括纤维素的开发利用、酿酒工业、食品工业、制药工业和新型蛋白质的生产等方面。

6.3.1. 纤维素的开发利用

纤维素是植物的重要组成部分。据估计全世界的纤维素资源总量约为7×10^{11}t，而每年经绿色植物光合作用合成的纤维素又可高达4×10^{10}t，因此，纤维素被认为是地球上数量最丰富的有机物质。从化学分子结构上看，纤维素是一种无水葡萄糖的线性多体分子，其重复单位叫纤维二糖。纤维素完全降解后的产物葡萄糖，是食品、燃料和化学原料的重要来源。

由于纤维素通常是以不溶性的纤维成晶状排列形式存在的，再加上纤维分子与其它多糖如半纤维素和果胶等结合在一起，而其外又包裹上木质素，致使消化酶分子难以接近，因此纤维素是很难降解的。植物材料中纤维素的天然降解，主要是由丝状真菌发酵引起的。现在已经从细菌和丝状真菌中克隆出了各种纤维素分解酶的基因。如果通过基因工程方法，把这些基因导入酿酒酵母（*S. cerevisiae*），并使酿酒酵母具备分泌纤维素酶的能力，那么就有可能将纤维素降解成葡萄糖，再发酵成酒精，从而实现酒精生产流程一步化的新工艺。

6.3.2. 酿酒工业

酿酒酵母不仅是一种在酿酒工业中广泛使用的发酵微生物，而且也是一种很有用的基因操作菌株之一。如果把面包酵母（*S. diastaticus*）基因组中编码淀粉 α-1,4-葡萄糖苷酶的 DEX 基因引入到酿酒酵母细胞，产生出一种新的酵母菌株，它可以克服酿酒酵母不能发酵糊精（含22%的碳水化合物）的缺点，生产出碳水化合物含量低、味道好的优质啤酒。如果把能够降解具有极高分子量的分枝糊精（branched dextrins）的淀粉酶基因导入酿酒酵母，则可进一步改良啤酒的质量，还有如果把木瓜蛋白酶基因引入酿酒酵母，则可保持啤酒的清晰度。此外，还可以应用体外突变技术主动改变这些酶的特性，使其稳定性增加。总之，在酿酒工业中，基因工程技术是大有可为的。

6.3.3. 食品工业

在食品工业中，干酪的生产离不开凝乳酶对乳蛋白-酪蛋白的切割。凝乳酶是从哺乳小牛的第4个胃中提取，很不经济。现在已经将小牛的凝乳酶基因克隆出来，并在酿酒酵母中实现了表达，生产出高产量的、具有全部天然活性的凝乳酶，它能够使牛奶凝固。

干酪生产过程中的废物乳清含有4～5%乳糖、少量蛋白质、大量矿物质和维生素。其中的乳糖若被降解成葡萄糖和半乳糖，则便能被酿酒酵母发酵，生产出酒精和单细胞蛋白质。现已把 klyveromyces lactis 的 β-半乳糖苷酶基因和乳糖透性酶基因转移到酿酒酵母中，虽然仍需改进表达这两种酶的方法，但经过遗传变异后的酵母，最终能够用乳清做底物，生产出燃料酒精、饮用酒精和生

物饮料，从而达到底物综合利用的目的。

此外，近年来也开始利用基因工程技术提高酿酒过程废弃酵母的经济价值。其办法是将带有高度调节性能启动子的表达载体导入酿酒酵母，使其在发酵过程中关闭，而当废弃酵母重新悬浮在诱导培养基时开动起来，从而生产出需求量很大的蛋白质，例如凝乳酶和血清蛋白等。

6.3.4. 制药工业

传统的制药工业，要么依靠化学合成，要么从自然界中筛选药物产生菌，然后通过发酵分离提取获得。这两者都费时费力。应用基因工程技术，不但可以提高药物的产量，而且还可以创造药物新品种。目前已商品化生产的基因工程药物有各种抗生素和多肽药物，多达百种以上。中国也已能够自行生产基因工程干扰素、红细胞生成素(EPO)、白介素和心钠素等。

6.3.5. 新型蛋白质的生产

利用基因工程技术，不仅能生产真核基因编码的蛋白质，而且还能够生产出新型的蛋白质。其最简单的途径是，利用定点突变技术（见图21）重新设计酶分子的结构，以增加酶的稳定性，改变酶作用底物的特异性，以及把有关联的酶构成一种多酶复合物，这对酶制剂工业生产显然具有相当重要的意义。

6.4. 环境保护中的应用

环境保护中的环境监测与净化是预防医学中的一大领域。基因工程技术在这一领域中的应用已发挥了重大作用，预示着十分光明的前景。例如，目前已可应用基因探针检测出水中，特别是饮用水中的病毒。又如，把4种不同假单孢杆菌的质粒重组成一个“超级质粒”，即由OCT（降解辛烷、己烷和癸烷）、XYL（降解二甲苯和甲苯）、CAM（分解樟脑）和NAH（降解萘）构建而成，把它送入细菌后，所获得的“超级菌”，能分解石油中的烃类化合物。此外，还有培育出一些能净化重金属或分解致癌物、农药和杀虫剂等的菌种。

6.5. 医学中的应用

基因工程在医学中的应用极其广泛，除上述利用转基因植物生产生化药物和基因工程多肽药物外，还可以利用基因工程技术生产疫苗，以及诊断和治疗疾病等。

6.5.1. 基因工程疫苗的研制与生产[238]

以基因工程疫苗为主体的新型疫苗的研制是现代生物技术热点之一，其主要对象是：(a) 不能或难以培养的病原体，如乙肝(HBV)、丙肝(HCV)、戊肝(HEV)、Epstein-Barr病毒(EBV)、巨细胞病毒(CMV)、人乳头瘤病毒

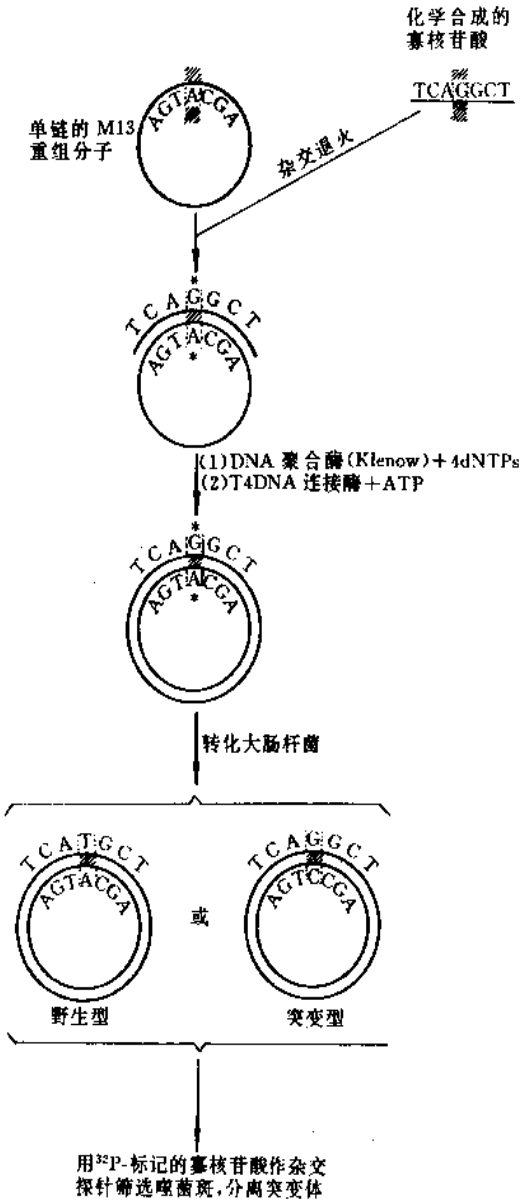


图 21 用合成的寡核苷酸诱发定点突变的基本过程

*号表示错配的碱基

(HPV)、麻风杆菌、疟原虫和血吸虫等；(b) 有潜在致癌性或免疫病理作用的病原体，前者如Ⅰ型嗜人T淋巴细胞病毒(HTLV-Ⅰ)、人免疫缺陷病毒(HIV)、单疱疹病毒(HSV)、EBV、CMV和HPV等，后者如呼吸道合胞病毒(RSV)、登革热病毒(DGV)，可能还有肾综合症出血热病毒(HFRSV)；(c) 常规疫苗效果差，如霍乱和痢疾；或反应大，如百日咳和伤寒等疫苗；(d) 可能大大节约成本、简化免疫程序的多价疫苗，如以痘苗病毒、腺病毒、卡介苗或沙门氏菌属为载体的多价活疫苗。此外，利用基因工程技术还有可能为目前尚无有效疫苗的某些特殊疾病(例如艾滋病)，生产出有效的疫苗。目前已商品化生产的基因工程疫苗涉及细菌、病毒、寄生虫和真菌共达数十

种。基因工程疫苗研制的新近进展是双特异性抗体和多价卡介苗（BCG）。

6.5.2. 基因诊断[239]

基因诊断是指在基因水平上对疾病的诊断。其主要特点是：特异性强、灵敏度高、简便和快速。应用DNA探针技术，可以对遗传病和传染病（包括艾滋病），以及心血管疾病、癌症和职业病等进行基因诊断。此外，目前还发展出DNA指纹图分析法和限制性片段长度多态性（RFLP）基因连锁分析法两种新技术，分别广泛应用于法医领域和基因定位与诊断等。

6.5.3. 基因治疗[240]

基因治疗一般是指将正常的外源基因导入生物体靶细胞内，以弥补所缺失的基因、关闭或降低异常表达的基因，以达到治疗某种疾病的目的。当前，应用基因工程技术治疗的疾病有遗传病、恶性肿瘤、心血管疾病、糖尿病和传染病（包括艾滋病）等。基因治疗研究，虽然已经取得很大进展，但总的来看，现在还处于探索性阶段。

7. 基因工程的安全性问题[241~244]

基因工程的诞生，使得基因可以任意拼接和改造，为生命科学理论和应用的发展提供了实验基础。但是，与此同时，关于基因工程的安全性的争论也随之而来。争论的焦点是用基因工程的创造的新型生物若从实验室逸出，是否会在自然界安家落户并给人类带来难以预料的后果。为此，美国国家卫生研究院（National Institute of Health，NIH）于1974年成立了一个由11人组成的重组DNA咨询委员会（Recombinant DNA Advisory Committee，RAC），专门研究基因工程的安全性问题。该委员会曾于1974年7月在*Science*杂志上联合发表公开信[245]，要求在没有弄清楚重组DNA所涉及的危险性范围和程度，以及在采取必要的防护措施之前，暂停两种当时认为具有危险性的实验。一是组合自然界中不存在的、具有产生致病能力或带有抗生素抗性基因的新型有机体；二是将肿瘤病毒或其它动物病毒的DNA导入细菌。

之后于1975年2月，根据美国科学院的建议，美国NIH在加利福尼亚州的Asilounar举行了一次有关的国际讨论会。尽管会上代表们的意见分歧很大，但仍在一些重要问题上取得了一致的看法。同时，这次会议还极力主张制订一份管理准则，并要求尽快发展出不会逃逸出实验室的安全宿主菌株和质粒载体。1976年6月23日，美国NIH正式公布了在Asilounar会议讨论的基础上制订的重组DNA研究准则（简称“安全准则”）。为了避免可能造成的危险性，“安全准则”除了规定禁止许多类型的重组DNA实验之外，还制订了许多具体的安全防护措施。例如在实验室安全防护方面，明确规定了物理防护和生物防护两个方面的具体标准。物理防护分为P1～P4 4个不同的等级；生物防护则分为EK1～EK3 3个不同的等级。

尽管如此，但由于受到报纸、杂志长期片面宣传的影响，美国公众和部分科学家仍然要求取消危险的基因工程实验，甚至有人曾载文主张禁止给从事基因工程研究的科学家颁发诺贝尔奖金。不过，幸运的是这种情况并没有持续很长的时间，随着有关基因工程技术正面报道的逐渐增多，人们对其安全性的担扰也就开始慢慢地消除了。

随着1976年安全的宿主细菌-质粒载体系统的建立，基因工程进入了一个蓬勃发展的新阶段。经过一段试验发现，基因工程的危险性并不像人们当初所想象的那么严重。已经作出的涉及真核基因的研究表明早期的许多恐惧，事实上是没有依据的。这样，以迄今为止尚未发生基因工程危险事例为依据，NIH已经对“安全准则”作了多次修改，放宽了许多限制。就目前的情况看，只要实验规模不大，不向自然界传播，实际上已不再受任何准则限制了。当然，这并不是说基因工程已不具有任何潜在危险性。相反地，作为负责的科学工作者，对此仍然需保持清楚的认识。

8. 与基因工程有关的商业活动[246,247]

随着基因工程成果的大量涌现，必然带来各种有关商业活动的发展。

8.1. 基因工程实验用品

基因工程是一门以实验为基础的新兴学科。随着基因工程的发展，为其研究提供实验用品的公司也日益增加。目前在国际上比较著名的公司主要有B. Braun；Promega；BRL；Life Technologies；Bio-Rad；Hoefer Scientific Instruments；ISCO；Pharmacia；Amersham；Beckman；BM；Calbiochan；Cooper Biomedical；NEN；NEBL；Sei kagaku America；USB；Vector Cloning Systems；ATCC；E. coli Genetic；Stock Center；Aldrich；Alfa Products；Collaborative Research；Difco；Fisher Scientific；Eastman Kodak Company；Millinckrodt；FMC BioProdults；Schwarz Mann；Sigma；Charles River Breeding Labs；Costar；E. I. du Pont de Nemours (Sorvall)；Fagle Ceramics；Falcon Labware；Cole-Palmer；Pekin-Elmer；Nunc和Stratagene等，它们为基因工程研究人员不断提供各种新型的仪器、试剂或原料（包括菌种和基因库），使得实验操作越来越简便，为基因工程的发展作出了重要贡献。

8.2. 基因工程产品

基因工程从诞生之日起，就不断显示出其巨大的应用价值。1977年，世界上第一家专门制造和生产医疗药品

的基因工程公司（Genetech），在美国旧金山市诞生，标志着基因工程进入实用阶段。自此以后，一些致力基因工程产品的公司大量涌现。如美国 Dow Chemcal、Mosanto、Cetus；英国 ICI；西班牙基因工程公司；日本基因工程研究中心；瑞士生物基因工程公司等等。中国也于80年代中期开始成立了许多基因工程开发公司。目前，有关基因工程产品开发的公司已遍及全世界，预计每年产值可达数百亿美元。

总之，基因工程产业已成为当今社会不可忽视的一大新兴产业。

9. 基因工程的发展趋势[248~250]

基因工程是一门创造奇迹的科学，不但导致许多产业的划时代变革和生命奥秘的深入揭示，而且还具有惊人的发展潜力。

（1）创造新的生命形态　基因工程的发展，预示着人类可以随意改变物种的基因结构与功能。基因工程与蛋白质晶体学和计算机技术结合而产生的蛋白质工程，则是基因工程的又一个飞跃。它意味着人们将有可能创造出全新的生命形态，这既可能是令人鼓舞的，也可能是令人忧虑的。

（2）引起新的工业革命　当前，基因工程发展的另一个重要趋势是与生物工程的其它技术（包括酶工程、细胞工程、发酵工程、微生物工程、生物化学工程和化学工程等）和计算机技术等互相渗透和相互配合。只有这样，才能获得理想的基因工程产品。同微电子学引起的工业革命类似，基因工程所引起的工业革命波及到了广泛的范围。

（3）导致生物电子学的兴起　生物电子学（bioelectronics）是一门研究生物材料、生物系统和生命过程的电学特性，并用于研制各种电子仪器的新兴学科，又称生物分子电子学（biomolecular electronics）。它是基因工程技术与其它生物工程技术和计算机技术相互渗透的一个十分引人注目的发展。当前生物电子学集中研究生物芯片（biochip）和生物传感器（biosensor）。

（4）开辟海洋、宇宙生物学研究的新领域　基因工程与其它生物技术相互渗透的另一个发展趋势是超越了陆地，走向海洋；超越了地球，走向宇宙。

（a）海洋生物学　海洋约占地球总面积的3/4，是一个尚待开发利用的领域。基因工程技术的应用，将为海洋生物学研究开辟崭新的领域。如海洋光合菌和海洋微藻类的开发利用。

（b）宇宙生物学　宇宙生物学是一门主要研究在微重力条件下的生命规律的科学，它是在人造卫星出现之后提出的。微重力的主要特征是：减少环境的总加速度；减少浮力所造成的对流，并消除沉积作用；表面张力大于引力；提供“无容器”加工的可能性。基因工程技术的应用，无疑将开辟宇宙生物学研究的新领域。目前已出现的技术有生物分离、蛋白质结晶、微胶囊和空间生物反应器设计等。

（5）推动重大战略性规划的制订　基因工程的发展将不可避免地引起其它学科和许多工业体系的重大突破和变革，为此，必须迅速制订重大规划，部署具有战略意义的研究。其中包括分子生物学、量子生物学、生物信息论和生物控制论等研究，以及在物理学关于非线性、非平衡态动力系统物理学、耗散结构和自组织理论、混沌态等新理论的影响下，开展复杂的生物系统如生物体、生态系统、脑与思维等的研究。

总之，从基因工程研究的发展趋势来看，21世纪将是生命科学领导科学技术新潮流的世纪，即生物学的世纪。

参考文献

[1] Johannsen, W. J., “Elemente der exakten Erblich Keitslehre”, Jena, 1909.

[2] Mendel, G. J., “Verhandlungen des Naturforschenden Vereins in Brünn”, Bd. 3, 1865.

[3] Morgan, T. H., *American Naturalist*, **51**, 531～544 (1917).

[4] Morgan, T. H., “The Physical Basis of Heredity”, Philadelphia, 1919.

[5] Morgan, T. H., *Physiological Reviews*, **3**, 603～627 (1923).

[6] Avery, O. T., Macleod, C. M., McCarty, M., *J. Expl. Med.*, **79**, 137 (1944).

[7] Miescher, F., “Ueber die Chemische Zusammensetzung der Eiterzellen”, in Hoppe-Seyler, F. (ed.), “Medicch-Chemische Untersuchungen”, IV, S. 441～460, Berlin, 1871.

[8] Miescher, F., “Verhandlunger der Naturforschenden Gesellschaft in Basel”, Bd. 6, S. 138～208, 1874.

[9] Miescher, F., “Die histochemischen und physiologischen Arbeiten von Friedrich Miescher. Gesammelt und herausgegeben von seinen Freunder”, Leipzig, 1897.

[10] Watson, J. D., Crick, F. H. C., *Nature* (*London*), **171**, 736 (1953).

[11] Crick, F. H. C., “Biol. Replication of Macromolecules”, in Chargaff, E., Davisdson, J. N. (eds), “The Nucleic Acids”, vol. 3, Academic Press, Inc., New York, 1960.

[12] Crick, F. H. C., Barnet, L., Brenner, S., Watts-Tobin, R. J., *Nature* (*London*), **192**, 1227 (1961).

[13] Jacob, F., Monod, J., *J. Mol. Biol.*, **3**, 318 (1961).

[14] Nathans, D., Smith, H. O., *Ann. Rev. Biochem.*, **44**, 273 (1975).

[15] Lobban, P. E., Kaiser, A. D., *J. Mol. Biol.*, **78**, 453 (1973).

[16] Wetmur, J. G., Davidson, N., *J. Mol. Biol.*, **31**, 349 (1968).

[17] Cohen, S. N., Chang, A. C. Y., Boyer, H. W., Helling, R. B., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **70**, 3240 (1973).

[18] McClintock, B., *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.*, **16**, 13

(1952).

[19] Lewin, B. (ed.), "Gene Expression, 2, Eucaryotic Chromosomes", pp. 790~847, John Wiley & Sons Inc., New York, 1980.

[20] Sanger, F., *Science*, **200**, 494(1978).

[21] Little, J. W., *Cell*, **28**, 683~684(1982).

[22] Britten, R. T. et al., *Science*, **161**, 529(1968).

[23] Britten, R. T. et al., *Science*, **165**, 349(1969).

[24] Bogorad, L., *Science*, **188**, 891(1975).

[25] Benzer, S., *Scientific American*, Jan., 1962.

[26] Legerski, R. J., Hodnett, J. L., Gray, H. B., *Nucleic Acids Res.*, **5**, 1445(1978).

[27] Vogt, V. M., *Eur. J. Biochem.*, **33**, 192(1973).

[28] Laskowski, M., *Methods Enzymol.*, **65**, 263(1980).

[29] Davidson, J. N., "The Biochemistry of the Nucleic Acids", 7th ed., Academic Press, New York, 1972.

[30] Melgar, E., Goldthwait, D. A., *J. Biol. Chem.*, **243**, 4409 (1968).

[31] Weiss, B., *J. Biol. Chem.*, **251**, 1896(1976).

[32] Little, J. W., Lehman, I. R., Kaiser, A. D., *J. Biol. Chem.*, **242**, 672(1967).

[33] Meselson, M., Yuan, R., *Nature (London)*, **217**, 110(1968).

[34] Linn, S., Arber, W., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **59**, 130 (1968).

[35] Smith, H., Wilcox, K., *J. Mol. Biol.*, **51**, 379(1970).

[36] Roberts, R. J., *Nucleic Acids Res.* (*suppl.*), **16**, 271(1988).

[37] Kleid, D., et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **73**, 293(1976).

[38] Weiss, B., Jacquemin-Sablon, A., Live, T. R., Fareed, G. C., Richardson, C. C., *J. Biol. Chem.*, **243**, 4543(1968).

[39] Panasenko, S. M., Cameron, J. R., Davis, R. W., Lehman, I. R., *Science*, **196**, 188(1977).

[40] Panasenko, S. M., Alazard, R. J., Lehman, I. R., *J. Biol. Chem.*, **253**, 4590(1978).

[41] Uhlenbeck, O. C., Gumport, R. I., "T_4 RNA Ligase", in P. D. Boyer (ed.), "The enzymes", 3rd ed., vol. 15, p. 31, Academic Press, New York, 1982.

[42] Kelley, W. S., Stump, K. H., *J. Biol. Chem.*, **254**, 3206 (1979).

[43] Klenow, H., Henningsen, I., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **65**, 168(1970).

[44] Nossal, N. G., *J. Biol. Chem.*, **249**, 5668(1974).

[45] Tabor, S., Richardson, C. C., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **84**, 4767(1987).

[46] Tabor, S., Richardson, C. C., *J. Biol. Chem.*, **262**, 15330 (1987).

[47] Chien, A., Edgar, D. B., Trela, J. M., *J. Bacteriol.*, **127**, 1550(1976).

[48] Saiki, R. K., Gelfand, D. H., "Introducing AmpliTaq DNA Polymerase", *Amplifications* (Perkin Elmer Cetus) **1**, 4 (1989).

[49] Saiki, R. K., Gelfand, D. H. et al., *Science*, **239**, 487(1988).

[50] Verma, I. M., "Reverse transcriptase", in Boyer, P. D. (ed.), "The enzymes", 3rd ed., vol. 14, p. 87, Academic Press, New York, 1981.

[51] Gerard, G. F., "Reverse transcriptase", in Jacob, S. T. (ed.), "Enzymes of Nucleic Acid Synthesis and Modification: DNA Enzymes", vol. 1, p. 1, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1983.

[52] Berger, S. L., Wallace, D. M., Puskas, R. S., Eschenfeldt, W. H., *Biochemistry*, **22**, 2365(1983).

[53] Chang, L. M. S., Bollum, F. J., *Crit. Rev. Biochem.*, **21**, 27 (1986).

[54] Butler, E. T., Chamberlin, M. J., *J. Biol. Chem.*, **257**, 5772 (1982).

[55] Davanloo, P., Rosenberg, A. H., Dunn, J. J., Studier, F. W., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **81**, 2035(1984).

[56] Tabor, S., Richardson, C. C., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **82**, 1074(1985).

[57] Morris, C. E., Klement, J. F., McAllister, W. T., *Gene*, **41**, 193(1986).

[58] Hattman, S., Brooks, J. E., Masurekar, M., *J. Mol. Biol.*, **126**, 367(1978).

[59] Marinus, M. G., Morris, N. R., *J. Bacteriol.*, **114**, 1143 (1973).

[60] May, M. S., Mattman, S., *J. Bacteriol.*, **123**, 768(1975).

[61] Richardson, C. C., "Polynucleotide Kinase from Escherichia coli Infected with Bacteriophage T_4", in Cantoni, G. L., Davies, D. R. (eds), "Procedures in Nucleic Acid Research", vol. 2, p. 815, Harper and Row, New York, 1971.

[62] Sharp, P. A., Sugden, B., Sambrook, J., *Biochemistry*, **12**, 3055(1973).

[63] Lai, E., Birren, B. W., Clark, S. M., Simon, M. I., Hood, L., *Biotechniques*, **7**, 34(1989).

[64] Hjerten, S., *Chromatography Rev.*, **9**, 122(1967).

[65] Kelly, R. B. et al., *J. Biol. Chem.*, **245**, 39(1970).

[66] Maniatis, T. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **72**, 1184 (1975).

[67] Rigby, P. W. J. et al., *J. Mol. Biol.*, **113**, 237(1977).

[68] Hodgson, C. P., Fisk, R. Z., *Nucleic Acids Res.*, **15**, 6295 (1987).

[69] Southern, E., *J. Mol. Biol.*, **98**, 503(1975).

[70] 郑康乐,《分子标记在作物遗传育种中的应用》,江苏科学技术出版社,南京,1991年。

[71] Alwine, J. C., Kemp, D. J., Stark, C. R., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **74**, 5350(1977).

[72] Grunstein, M., Hogness, D., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **72**, 396(1975).

[73] Benton, W. D., Davis, R. W., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **74**, 581(1977).

[74] Howard, C. R., "New Development in Practical Virology",

pp. 186～224, Alan R. Liss, Inc., New York, 1982.

[75] Woo, S. L. C., *Method. Enzymol.*, **68**, 389(1979).

[76] E. I. du Pont de Nemours and Company, Inc., "Southern Cross Restriction Mapping System", New England Nuclear, Instruction Mannual, 1984.

[77] Work, T. S., Work, E., "Laboratory Techniques in Biochemistry and Molecular Biolgy", vol. 3, Elsevier, Amsterdam, 1972.

[78] Gilbert, W., Maxam, A., M. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **70**, 3581(1973).

[79] Sanger, F., Nicklen, S., Coulson, A. R., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **74**, 5463(1977).

[80] Maxam, A. M., Gilbert, W., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **74**, 560(1977).

[81] Apptied Biosystem Inc., "DNA Sequencing System", 370A, 1987.

[82] Messing, J. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **74**, 3642 (1977).

[83] Chen, E. Y., Seeburg, P. H., *DNA*, **4**, 165(1985).

[84] Eckert, R. L., *Gene*, **51**, 247(1987).

[85] Kornberg, A. (ed.), "DNA Replication", W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1980.

[86] 王美岭，韩金祥，《基因合成及其应用》，山东大学出版社，济南，1991年。

[87] Mullis, K. B., Faloona, F., *Meth. Enzymol.*, **155**, 335 (1987).

[88] Mullis, K. B., Faloona, F., Scharf, S. J., Saiki, R. K., Horn, G. T., Erich, H. A., *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.*, **51**, 263(1986).

[89] Saiki, R. K. et al., *Science*, **230**, 1350(1985).

[90] Saiki, R. K., *Nature*, **324**, 163(1986).

[91] Embury, S. H. et al., *New Engl. J. Med.*, **316**, 656(1987).

[92] Saiki, R. K. et al., *Science*, **239**, 487(1988).

[93] Foulkes, N. S. et al., *Nucleic Acids Res.*, **16**, 5687(1988).

[94] Kim, H. S., Smithies, O., *Nucleic Acids Res.*, **16**, 8887 (1988).

[95] Oste, C., *Biotechniques*, **6**(2), 162(1988).

[96] Pouwels, P. H., Enger-Volk, B. R., Brammar, W. J. (eds), "Cloning Vectors", Elsevier Publications, New York, 1985.

[97] O'Brien, S. J. (ed.), "Genetic Maps: A Compilation of Linkage and Restriction Maps of Genetically Studied Organisms", Cold Spring Harbor Laboratoty, New York, 1984.

[98] Rownd, R., *J. Mol. Biol.*, **44**, 387(1969).

[99] Novick, R. et al., *Bact. Rev.*, **40**, 168(1976).

[100] Willetts, N., Wilkins, B., *Microbiol. Rev.*, **48**, 24(1984).

[101] Scott, J. R., *Microbiol. Rev.*, **48**, 1(1984).

[102] Davison, J. M. et al., *Gene*, **28**, 311(1984).

[103] Datta, N., "Plasmid Classification: Incompatibility Grouping", in Timmis, K. N., Puhler, A. (eds), "Plasmids of Medical, Environmental and Commerial Importance", p. 3, Elsevier, Amsterdam, 1979.

[104] Davies, J., Smith, D. I., *Annu. Rev. Microbiol.*, **32**, 469 (1978).

[105] Hershfield, V. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **71**, 3455 (1974).

[106] Cohen, S. N., Chang, A. C. Y., Boyer, H. W., Helling, R. B., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **70**, 3240(1973).

[107] Covey, C., Richardson, D., Carbon, J., *Mol. Gen. Genet.*, **145**, 155(1976).

[108] Bolivar, F. et al., *Gene*, **2**, 75, (1977).

[109] Bolivar, F. et al., *Gene*, **2**, 95, (1977).

[110] Balbas, P. et al., *Gene*, **50**, 3(1986).

[111] Twigg, A. J., Sherratt, D., *Nature*, **283**, 216(1980).

[112] Hanahan, D., *J. Mol. Biol.*, **166**, 557(1983).

[113] Soberon, X., Covarrubias, L., Bolivar, F., *Gene*, **9**, 287 (1980).

[114] Maniatis, T. et al., "Molecular Cloning", Cold Spring Harbor, New York, 1982.

[115] Yanisch-Perron, C., Vieira, J., Messing, J., *Gene*, **33**, 103 (1985).

[116] Horwitz, J. P. et al., *J. Med. Chem.*, **7**, 574(1964).

[117] Dente, L., Cesareni, G., Cortese, R., *Nucleic Acids Res.*, **11**, 1645(1983).

[118] Levinson, A., Silver, D., Seed, B., *J. Mol. Appl. Genet.*, **2**, 507(1984).

[119] Seed, B., *Nucleic Acids Res.*, **11**, 2427(1983).

[120] Vieira, J., Messing, J., *Methods Enzymol.*, **153**, 3(1987).

[121] Short, J. M et al., *Nucleic Acids Res.*, **16**, 7583(1988).

[122] Geider, K. C. et al., *Gene*, **33**, 341(1985).

[123] Mead, B. A., Szczesna-Skorupa, E., Kemper, B., *Nucleic Acids Res.*, **13**, 1103(1985).

[124] Peeters, B. P. H., Schoenmakers, J. G. C., Konings, R. N. H., *Gene*, **41**, 39(1986).

[125] Melton, D. A. et al., *Nucleic Acids Res.*, **12**, 7035(1984).

[126] Promega Catalogue and Reference Guide; "Biological Research Products(1987/1988)".

[127] Stratagene Cloning Systems, "Products Catalogue and Reference".

[128] Hennocke, H. et al., *Gene*, **19**, 231(1982).

[129] Lutz, C. T. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. **84**, 4379 (1987).

[130] 范云六，《微生物和分子遗传学》，科学出版社，北京，1980年。

[131] 范云六，微生物学报，**18**(4), 293(1987)。

[132] Gryczan, T. J., Contente, S., Dubnau, D., *J. Bacteriol.*, **134**, 318(1978).

[133] Gryczan, T. J., Dubnau, D., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **75**, 1428(1978).

[134] Scheer Abramowitz, J., Gryczan, T. J., Dubnau, D.,

Plasmid, **6**, 67(1981).

[135] Primrose, S. B., Ehrlich, S. D., *Plasmid*, **6**, 193(1981).

[136] Band, L., Henner, D. J., *DNA*, **3**, 17(1984).

[137] Herskowitz, I., *Annu. Rev. Genet.*, **7**, 289(1973).

[138] Hendrix, R. W. et al. (eds), "Lambda II," Cold Spring Harbor Laboratory, New York, 1983.

[139] Murray, N. E., Murray, K., *Nature*, **251**, 476(1974).

[140] Thomas, M., Cameron, J. R., Davis, R. W., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **71**, 4579(1974).

[141] Sorge, J. A., "Bacteriophage Lambda, Cloning Vectors", in Rodriguez, R. L., Denhardt D. T. (eds), "Vectors: A Survey of Molecular Cloning Vectors and Their Uses", p. 43, Butterworth Publishers, Stoneham, Massachusetts, 1988.

[142] Meissner, P. S., Sisk, W. P., Berman, M. L., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **84**, 4171(1987).

[143] Huynh, T. V., Young, R. A., Davis, R. W., "Constructing and Screening cDNA Libraries in λgt 10 and λgt11", in Glover, D. M. (ed.), "DNA Cloning: A Practical Approach", vol. 1, p. 49. IRL Press, Oxford, 1985.

[144] Han, J. H., Rutter, W. J., *Nucleic Acids Res.*, **15**, 6304 (1987).

[145] Han, J. H., Rutter, W. J., "Isolation of Intact mRNA and Construction of Full-Length cDNA Libraries: Use of a New Vector, λgt22 and Primer-Adapters for Directional cDNA Cloning", in Setlow, J. K. (ed.), "Genetic Engineering: Principles and Methods", vol. 10, p. 195, Plenum Publishing, New York, 1988.

[146] Han, J. H., Stratowa, C., Rutter, W. J., *Biochemistry*, **26**, 1617(1987).

[147] Young, R. A., Davis, R. W., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **80**, 1194(1983).

[148] Blatter, F. R. et al., *Science*, **196**, 161(1977).

[149] Dewet, J. R. et al., *J. Virol.*, **33**, 401(1980).

[150] Williams, B. G., Blatter, F. R., "Bacteriophage Lambda Vectors for DNA Cloning", in Setlow J. K., Hollaender A. (eds), "Genetic Engineering: Principles and Methods", vol. 2, p. 201, Plenum Publishing, New York, 1980.

[151] Loenen, W. A. M., Blatter, F. R., *Gene*, **26**, 171(1983).

[152] Dunn, I. S., Blatter, F. R., *Nucleic Acids Res.*, 15, 2677 (1987).

[153] Frischauf, A. M. et al., *J. Mol. Biol.* **170**, 827(1983).

[154] Karn, J. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 77, 5172(1980).

[155] Hofschneider, P. H., *Z. Naturforsch. B. Chem. Biochem. Biophys. Biol.*, **186**, 203(1963).

[156] Zinder, N. D. et al., *Virology*, **20**, 638(1963).

[157] Marvin, D. A., Hoffmann-Berling, H., *Nature*, **197**, 517 (1963).

[158] Messing, J., *Methods Enzymol.*, **101**, 20(1983).

[159] Collins, J., Hohn, B., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **75**, 4242 (1978).

[160] Ish-Horowicz, D., Burke, J. F., *Nucleic Acids Res.*, **9**, 298 (1981).

[161] Bates, P. F., Swift, R. A., *Gene*, **26**, 137(1983).

[162] Poustka, A. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **81**, 4129 (1984).

[163] Lindenmaier, W. et al., *Gene*, **39**, 33(1985).

[164] Lau, Y. F., Kan, Y. W., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **80**, 5225 (1983).

[165] Crosveld, F. C. et al., *Nucleic Acids Res.*, **10**, 6715(1982).

[166] Brady, C. et al., *Gene*, **27**, 223(1984).

[167] Kioussis, D. et al., *EMBOJ.*, **6**, 355(1987).

[168] Wahl, G. M., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **8**, 2160(1987).

[169] Saito, I., Stark, G. R., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **76**, 5714 (1979).

[170] Old, R. W., Primrose, S. B., "Principles of Gene Manipulation", 3rd ed., Blackwell Scientific Publication, Oxford, 1985.

[171] Draper, E. J., Scott, R. (eds), "Plant Genetic Transformation and Gene Expression", Blackwell Scientific Publication, Oxford, 1988.

[172] Wu, R., (ed.), "The Recombinant DNA Technology, Methods in Enzymology," vol. 68, Academic Press, New York, 1980.

[173] Fraley, R. T. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **80**, 4803 (1983).

[174] Horsch, R. B. et al., *Science*, **227**, 1229(1985).

[175] Old, R. W., Primrose, S. B., "Principles of Gene Manipulation", University of California Press, Berkeley and Los Angeles, 1980.

[176] Watson, J. D. et al., "Recombinant DNA", Scientific American Books, New York, 1983.

[177] Pribnow, D., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **72**, 784(1975).

[178] Shine, J., Dalgarno, L., *Nature*, (*London*) **254**, 34(1975).

[179] Marguis, D. M., Smolec, J. M., Katz, D. H., *Gene*, **42**, 175 (1986).

[180] Rüther, U., Müller-Hill, *EMBOJ.*, **2**, 1791(1983).

[181] Gray, M. R. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **79**, 6598 (1982).

[182] Russell, D. R., Bennet, G. N., *Gene*, **20**, 231(1982).

[183] Drahos, P., Szybalski, W., *Gene*, **19**, 261(1981).

[184] Shimatake, H., Rosenberg, M., *Nature*, (*London*) **292**, 128 (1981).

[185] Fraley, R. T. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **80**, 4803 (1983).

[186] Stanley, K. K., Luzio, J. P., *EMBOJ.* **3**, 1429(1984).

[187] Brosius, J., *Gene*, **27**, 151(1984).

[188] Amann, E., Brosius, J., *Gene*, **40**, 183(1985).

[189] Tabor, S., Richardson, C. C., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **82**, 1074(1985).

[190] Studier, F. W., Moffatt, B. A., *J. Mol. Biol.*, **189**, 113

(1986).
[191] Rosenberg, A. H. et al., *Gene*, **56**, 125(1987).
[192] Nagal, K., Thøgersen, H. C., *Nature* (*London*), **309**, 810 (1984).
[193] Kikuchi, Y. et al., *Nucleic Acids Res.*, **9**, 5671(1981).
[194] Oka, T. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **82**, 7212(1985).
[195] Laemmli, U. K., *Nature*, (*London*) **227**, 680(1970).
[196] Towbin, H. T., Staehelin, T., Gordon, J., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **76**, 4350(1979).
[197] Gray, G. L. et al., *Gene*, **39**, 247(1985).
[198] 黄翠芬主编,《遗传工程理论和方法》,科学出版社,北京,1987年。
[199] Hui, A. et al., *EMBOJ.*, **3**, 623(1984).
[200] Wood, C. R. et al., *Nucleic Acids Res.*, **12**, 3937(1984).
[201] Iserentant, D., Fiers, W., *Gene*, **9**, 1(1980).
[202] Queen, C., Rosenberg, M., *Cell*, **25**, 241(1981).
[203] Hall, M. N. et al., *Natual* (*London*) **295**, 616(1982).
[204] Coleman, J., Inouye, M., Nakamura, K., *J. Mol. Biol.*, **181**, 139(1985).
[205] Panayotato, N., Truong, K., *Nucleic Acids Res.*, **9**, 5679 (1981).
[206] Wai-Choi Leung, "Design of Vectors and Host Cell in Consideration to Fermentation and Downstrean Processing", pp. 1～14., University of Alberta, Dept. of Medicine Edmonton, 1985.
[207] Charnay, P. et al., *Nucleic Acids Res.*, **5**, 4479(1978).
[208] Narston, F. A. O., "The Purification of Eukaryotic Polypeptides Expressed in Escherichia coli.", in Glover, D. M. (ed.), "DNA Cloning: A Practical Approach", vol. 3, p. 59, IRL Press, Oxford, 1987.
[209] Schoner, R. G., Ellis, L. F., Schoner, B. E., *Biotechnology*, **3**, 151(1985).
[210] "Ullmann", 5th ed., pp. 330～345.
[211] Vasantha, N., Thompson, L. D., *J. Bacteriol*, **165**, 837 (1986).
[212] Imanaka, T. et al., *J. Bacteriol.*, **147**, 776(1981).
[213] Brake, A. J. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **81**, 4642 (1984).
[214] Miyajima, A. et al., *EMBOJ.*, **5**, 1193(1986).
[215] Miyajima, A. et al., *Gene*, **37**, 155(1985).
[216] Smith, R. A., Duncan, M. J., Moir, D. T., *Science*, **229**, 1219(1985).
[217] Gregg, J. M. et al., *Biotechnol.*, **5**, 479(1987).
[218] Ballance, D. J., Turner, G., *Gene*, **36**, 321(1985).
[219] Cullen, D. et al., *Biotechnol.*, **5**, 369(1987).
[220] Goto, M. et al., *Biotechnol.*, **6**, 67(1988).
[221] Anson, D. S., Austen, D. E. G., Brownlee, G. C., *Nature* (*London*), **315**, 683(1985).
[222] Southern, P. J., Berg, P., *J. Mol. Appl. Genet.*, 1, 327 (1982).
[223] Schenk, T., *Curr. Top. Microbiol. Immunol.*, **93**, 25(1981).
[224] Luckow, V. A., Summers, M. D., *Biotechnol.*, **6**, 47(1988).
[225] St Schell, J., *Science*, **237**, 1176(1987).
[226] Fraley, R. T. et al., *Biotechnol.*, **3**, 629(1985).
[227] Morelli, G. et al., *Nature* (*London*), **315**, 200(1985).
[228] Sengupta Gopalan, C. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **82**, 3320(1985).
[229] "Kirk-Othmer", 3rd ed. vol. 11, pp. 731～741, 1980.
[230] "Kirk-Othmer", 3rd ed., supplement vol., pp. 499～507, 1984.
[231] 中国科学院生物科学与技术局、中国科学院上海文献情报中心编,《未来十年的生物科学》,上海科学技术出版社,上海,1991年。
[232] 敖世洲主编,《基因分子生物学研究进展》,上海科学技术出版社,上海,1992年。
[233] Essex, M., Kanki, P. J., *Scientific American*, **10**, 44～51 (1988).
[234] E. 帕尔曼多著,贾立斌译,《癌基因》,上海医科大学出版社,上海,1990年。
[235] 贾士荣主编,《农业生物技术进展与展望》,中国科学技术大学出版社,合肥,1993年。
[236] 张树庸,科技开发动态,(5)20(1993)。
[237] 李碧荣、王连琴,生物技术通报,(3)(1994)。
[238] 阮力、汪垣、强伯勤主编,《新型疫苗研究的现状与展望》,学苑出版社,北京,1992年。
[239] 李碧荣,科技开发动态,(5),17(1993)。
[240] 吴冠云、方福德主编,《基因诊断技术及应用》,北京医科大学中国协和医科大学联合出版社,北京,1992年。
[241] Berg, P. et al., *Nature* (*London*), **255**, 442(1975).
[242] "Guidelines for Research Involving Recombinant DNA Molecules", Federal Register, 1976.
[243] Booth, W., *Science*, **239**, 341(1988).
[244] Trotta, P. P. et al., *Dev. Ind. Microbiol.*, **27**, 53(1987).
[245] Singer, M., Soll, D., *Science*, **181**, 1114(1973).
[246] Paul, V. K. (ed.), "Genetic Engineering Applications for Industry", Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, 1981.
[247] *Chem. Eng.*, 36(March 7, 1983).
[248] 基因工程产品开发前景研讨会综述报告专集,生物工程进展,1992增刊。
[249] Scheidegger, A., *Trends in Biotechnol.*, **9**, 183～190(1991).
[250] Kathuri, C., Polastro, E. T., Mellor, N., *Biotechnol.*, **10**, 1545～1547(1992).

基本参考文献

1. 吴乃虎编著,《基因工程原理》,高等教育出版社,北京,1989年。
2. 齐义鹏、黄永秀、梁明山编著,《基因工程原理和方法》,四川大学出版社,成都,1988年。
3. 卢圣栋主编,《现代分子生物学实验技术》,高等教育出版

社，北京，1993年。
4. 顾方舟、卢圣栋主编，《生物技术的现状与未来》，北京医科大学中国协和医科大学联合出版社，北京，1990年。
5. J.萨姆布鲁克、E.F.弗里奇、T.曼尼阿蒂斯著，金冬雁、黎孟枫等译，《分子克隆实验指南》，第2版，科学出版社，北京，1992年。
6. 霍普伍德等著，邓子新、唐纪良译，《链霉菌遗传操作实验手册》，湖南科学技术出版社，长沙，1988年。
7. 罗进贤编著，《分子生物学引论》，中山大学出版社，广州，1987年。

jisu
激　素　Hormones

廖清江　中国药科大学药学院（1.，3.）
夏　鹏　上海医科大学药学院（4.）
廖　斌　江苏省药品检验所（2.，6.）
何晓树　中国医药研究开发中心（5.）

1.　概述 …… 758
1.1.　定义 …… 758
1.2.　脊椎动物激素 …… 758
1.3.　人体主要激素 …… 761
1.3.1.　人体主要激素的产生系统 …… 761
1.3.2.　人体主要激素的作用原理 …… 762
1.4.　激素的分类 …… 763
2.　氨基酸与胺类激素 …… 763
2.1.　甲状腺激素 …… 763
2.1.1.　甲状腺素与三碘甲状腺氨酸 …… 763
2.1.2.　甲状腺激素的生理与治疗作用 …… 766
2.2.　肾上腺髓质激素 …… 767
2.2.1.　概况 …… 767
2.2.2.　去甲肾上腺素与肾上腺素 …… 768
2.3.　松果体激素 …… 769
3.　甾体性激素 …… 769
3.1.　概况 …… 769
3.1.1.　定义 …… 769
3.1.2.　甾体性激素的生源合成 …… 771
3.2.　甾体性激素及相关药物中间体的合成 …… 771
3.2.1.　半合成法 …… 771
3.2.2.　全合成法 …… 772
3.3.　孕激素与合成孕激素及其相关物 …… 773
3.3.1.　孕激素黄体酮 …… 773
3.3.2.　合成孕激素与女用避孕药 …… 773
3.3.3.　抗孕激素与抗早孕药 …… 775
3.4.　雌激素与合成雌激素及其相关物 …… 776
3.4.1.　雌激素及其衍生物 …… 776
3.4.2.　非甾雌激素类化合物 …… 778
3.4.3.　抗雌激素 …… 778
3.5.　雄激素与合成雄激素及其相关物 …… 779
3.5.1.　雄激素与合成雄激素 …… 779
3.5.2.　促蛋白同化甾体药物 …… 781
3.5.3.　抗雄激素与5α还原酶抑制剂 …… 782
4.　皮质激素 …… 783
4.1.　概况 …… 783
4.2.　肾上腺皮质激素的化学结构 …… 784
4.3.　生理作用 …… 784
4.4.　生物合成和代谢 …… 785
4.5.　糖皮质激素 …… 786
4.5.1.　治疗用途与副作用 …… 786
4.5.2.　天然存在的糖皮质激素 …… 787
4.5.3.　可的松的合成 …… 787
4.5.4.　皮质醇的半合成 …… 790
4.5.5.　化学修饰的甾体皮质激素 …… 790
4.5.6.　1,2-脱氢皮质甾化合物 …… 790
4.5.7.　9α-卤代皮质甾化合物 …… 791
4.5.8.　16-羟皮质甾化合物 …… 791
4.5.9.　6α-甲基皮质甾化合物 …… 792
4.5.10.　16-甲基皮质甾化合物 …… 793
4.5.11.　16-亚甲基皮质甾化合物 …… 795
4.5.12.　6α-氟、6α,9α-双氟皮质甾化合物 …… 795
4.5.13.　17-去氧皮质甾化合物 …… 797
4.5.14.　9α,11β-双卤代皮质甾化合物 …… 797
4.5.15.　新近的一些发展 …… 798
4.6.　盐皮质激素及其拮抗剂 …… 798
4.6.1.　脱氧皮质酮 …… 799
4.6.2.　醛甾酮 …… 799
4.6.3.　螺内酯 …… 800
5.　多肽与蛋白质激素 …… 800
5.1.　概况 …… 800
5.1.1.　内分泌腺激素 …… 800
5.1.2.　神经肽及其活性 …… 801
5.2.　多肽激素 …… 801

5.2.1. 垂体激素…… 801
5.2.2. 下丘脑激素…… 802
5.2.3. 脑肽类激素…… 804
5.2.4. 心血管激素…… 805
5.2.5. 消化道激素…… 806
5.2.6. 速激肽类与其它神经肽类…… 807
5.2.7. 其它多肽激素…… 807
5.3. 蛋白质与糖蛋白类激素…… 808
5.3.1. 蛋白质激素…… 808
5.3.2. 糖蛋白类激素…… 808
6. 其它激素…… 814
6.1. 前列腺素…… 814
6.2. 植物生长激素…… 814
6.3. 昆虫激素…… 814
6.4. 哺乳动物信息激素…… 815
参考文献…… 815

1. 概 述

1.1. 定 义

激素 (hormone，来源于希腊字 hormacin，荷尔蒙)，是一些内源性活性物质，它们从特定的内分泌腺体 (endocrine gland) 分泌出来，并直接进入血液，再转移到对激素敏感的器官或组织，产生显著的生理活性。

在激素的研究过程中，人们曾采用外科手术摘除某些产生激素的内分泌腺体，由于生源合成的激素中断，就出现缺乏此种激素所产生的症状，从而明确这种激素的产生器官所在；另一方面，对此激素进行分离提纯，结构确证与化学合成，最后对激素缺乏症的患者补充此激素，使其症状消减。通过这一系列的研究，对此激素的特性才被确定。

激素所显示的作用，可因不同对象而有差异，例如胰岛素能控制某些无脊椎动物的性腺功能，但对于哺乳动物，不但能够调节葡萄糖的代谢，并还能控制脂肪酸与氨基酸的代谢；此外，激素对于同一对象的不同部位所显示的作用也各异，例如催产素对分娩子宫的平滑肌有收缩作用以促进分娩，还能对分娩后的乳腺促使乳汁喷射。

近代研究结果表明，激素能直接作用于靶器官或间接控制第二级或第三级激素系统的分泌与激素的合成，并显示调节功能的生物活性，它们所具有的选择性强效活性是与细胞受体特殊相互作用的结果[1]。

由于激素的生物化学、生理学与药理学进展甚快，所以对一些新的激素物质很难给予确切的定义，而且激素及其调节因子的定义也正在改变，例如激素调节因子是一些由内分泌腺或非内分泌腺所分泌的内源性物质，它们的定义并不取决于器官的部位，而是调节细胞的活性。

1.2. 脊椎动物激素

经典的内分泌学 (endocrinology) 专门研究各种内分泌腺体及其所分泌激素的结构与功能，脊椎动物较为重要的内分泌腺体有脑垂体、甲状腺、肾上腺、胰腺、性腺等。它们所分泌的主要激素种类很多，所显示的生理作用也各异，现将它们来自器官的主要组织、化学结构类别及 CAS 登录号，显示作用的主要部位与主要的生理活性列于表 1[2]。

表 1 脊椎动物的主要激素

器官的主要组织与激素	CAS 登录号	化学类别	显示作用的主要部位	主要生理活性
1. 肾上腺皮质				
肾上腺皮质甾体				
醛甾酮 (aldosterone)	[52-39-1]	甾体	全身	电解质与水的代谢
皮质甾酮 (corticosterone)	[50-22-6]	甾体	全身	蛋白质、糖类与脂质代谢作用，维持循环的与血管的体内平衡
皮质醇(氢化可的松) (cortisol)	[50-23-7]	甾体		抗炎、提高对感染的免疫力与抵抗能力，超敏反应
2. 肾上腺髓质				
肾上腺素 (epinephrine)	[51-43-4]	儿茶酚胺	心肌、平滑肌、小动脉	脉博率与血压 收缩大多数平滑肌

续表

器官的主要组织与激素	CAS登录号	化学类别	显示作用的主要部位	主要生理活性
			肝与肌肉	糖原分解
			脂肪组织	释放脂质
去甲肾上腺素	[51 41 2]	儿茶酚胺	小动脉	增加外周阻力
(norepinephrine)			脂肪组织	释放脂质
3. 消化道				
胰泌素(肠促胰液素)	[1393 25 5]	多肽	胰腺	分泌碱与体液
(secretin)				
缩胆囊素	[9011-97-6]	多肽	胆囊	收缩与排空
(cholecystokinin)				
促胃液素(促胃酸激素)	[53988-98-0]	多肽	胃	分泌酸
	[60748-06-3]			
(gastrin)	[60748 07 4]			
4. 垂体前叶(脑垂体前叶)				
催乳激素	[9002-62 4]	多肽	乳腺	增殖,开始分泌乳汁
(prolactin,PRL)			黄体	最终发展与功能性活性
			全身	促蛋白同化作用
促皮质素、促肾上腺皮质激素	[9002-60-2]	多肽	肾上腺皮质脂肪组织	肾上腺皮质甾体的形成及/或分泌
(ACTH)				释放脂质
β趋脂素	[37199-43-2]	多肽	垂体,脑	分泌激素
(β-lipotropin,β-LPH)				内源性麻醉、镇静
内啡肽	[60118-07-2]			
(endorphin)				
脑啡肽	[59141-40-1]			
(enkephalin)				
促甲状腺激素	[9002 71 5]	糖蛋白	甲状腺	甲状腺的形成与分泌
(thyrotropin,TSH)			脂肪组织	释放脂质
生长激素	[9002 72 6]	多肽	全身	骨与肌肉的生长
(growth hormone, GH)				钙、磷、氮代谢中的促蛋白同化作用
				糖与脂质代谢
				提高肌肉与心脏的糖原
促黄体生成素	[9002-67-9]	糖蛋白	卵巢	黄体化,分泌黄体酮,排卵
(luteinizing hormone, LH)或促间质细胞素			睾丸	形成间质组织,分泌雄激素
(interstitial-cell- stimulating hormone,ICSH)				
促卵泡激素	[9002-68-0]	糖蛋白	卵巢	形成滤泡,分泌雌激素,排卵
(follicle-stimulating hormone,FSH)			睾丸	形成输精管,精子发生,分泌雄激素结合蛋白
5. 黄体				
黄体酮(孕酮)	[57-83-0]	甾体	子宫	准备卵子着床,增殖,子宫内膜形成血管,维持妊娠
(progesterone)				
松弛素	[9002-69 1]	多肽	耻骨	肌肉松弛
(relaxin)				

续表

器官的主要组织与激素	CAS登录号	化学类别	显示作用的主要部位	主要生理活性
6. 下丘脑/脑				
促甲状腺激素释放素 (thyroliberin,TRF)	[9015-91-2]	三肽	垂体	释放TSH,PRL
促性腺释放素 (gonadoliberin,LRF)	[9034-40-6]	多肽	垂体	释放LH,FSH
神经紧张素 (neurotensin)	[39379-15-2]	多肽	全身 垂体/脑	降低血压,增加血管的渗透性 释放LH、FSH、GH、PRL
P物质	[33507-63-0]	多肽	全身	降低血压,产生流涎,刺激内脏收缩
7. 垂体中间部分				
黑素细胞刺激激素 (melanocyte-stimulating hormone,MSH)	[9002-79-3]	多肽	黑素细胞	色素分散导致皮肤变黑
8. 胎盘				
雌二醇 (estradiol)	[50-28-2]	甾体	与卵巢激素相同	与卵巢激素相同
雌三醇 (estriol)	[50-27-1]	甾体	与黄体激素相同	与黄体激素相同
绒毛膜促性腺激素 (chorionic gonadotropin,HCG)	[56832-30-5]	糖蛋白	黄体	使妊娠黄体产生黄体酮
松弛素 (relaxin)	[9002-69-1]	多肽	骨盆韧带 子宫颈	松弛,分娩时宫颈软化
9. 胰岛				
胰岛素 (insulin)	[9104-10-8]	蛋白质	全身 脂肪组织	利用糖类 脂肪生成
高血糖素 (glucagon)	[9007-92-5]	多肽	肝	促进肝糖原分解而使血糖浓度增高
10. 甲状旁腺				
甲状旁腺激素 (parathormone)	[52232-67-4]	蛋白质	骨骼,肾,胃肠道	使钙磷移动
11. 松果体				
松果腺素 (melatonin)	[73-31-4]	吲哚胺类	全身	抑制垂体前叶释放促性腺激素等
12. 垂体后叶(脑下垂体后叶)				
缩宫素(催产素) (oxytocin)	[50-56-6]	多肽	平滑肌,分娩子宫, 分娩后的乳腺	收缩,分娩 喷射乳汁
加压素 (vasopressin)	[11000-17-2]	多肽	小动脉 肾小管	血压 水再吸收
13. 卵巢				
雌酮(雌酚酮) (estrone)	[53-16-7]	甾体	子宫 辅助的性器官	子宫内膜增生 促进成熟,维持正常周期功能
雌二醇 (estradiol)	[5750-28-2]	甾体	乳腺 全身	完善管道系统 发展第二性征

续表

器官的主要组织与激素	CAS 登录号	化学类别	显示作用的主要部位	主要生理活性
14. 前列腺				
前列腺素类 (prostaglandins)		花生四烯酸代谢产物	全身	收缩平滑肌 血压
15. 睾丸				
睾酮(睾丸素) (testosterone)	[58 22 0]	甾体	辅助的性器官 全身	促进成熟,维持正常功能 发展第二性征
16. 甲状腺				
甲状腺素 (thyroxine)	[51-48-9]	氨基酸	全身	代谢率,组织的氧耗量
三碘甲状腺氨酸 (triiodothyronine)	[6893-02-3]	氨基酸	全身	治疗甲状腺机能减退
甲状腺降钙素 (thyrocalcitonin)	[9007 12 9]	多肽	骨骼、肾	钙与磷的代谢作用。可降低钙血浆和磷酸盐水平,抑制骨吸收

1.3. 人体主要激素

人体主要的内分泌腺有脑垂体、甲状腺、甲状旁腺、肾上腺、胰岛和性腺等。在一般情况下，它们在中枢神经的调节下分泌出人体的主要激素，列于表 2。

此外，胸腺、松果腺分布于消化道粘膜上皮的特殊细胞等也具有内分泌功能。

近年来分子生物学还发现了激肽，前列腺素和下丘脑释放激素等多种组织激素和神经激素、并还发现肾上腺素不仅是肾上腺髓质分泌的激素，也是肾上腺能神经末梢递质。这些内源性的活性物质也可概括为广义的激素。

1.3.1. 人体主要激素的产生系统

人体主要激素的产生系统涉及激素的生源合成，从内分泌腺分泌或释放激素的模式、调节与控制激素分泌的重要因素、各激素相互间的作用等。

这一系列生理作用与生化过程十分复杂，详见有关专著[3]。现以脑垂体为例，用示意图表示各种垂体激素的产生[4]，如图 1 所示。

内分泌腺产生的激素直接进入邻近的血管和淋巴，通过血液循环将信息传递到全身各处的器官组织，被激素作用的器官或细胞称为该激素的靶器官或靶细胞；激素能加速或抑制靶细胞原有的代谢过程，并对人体的代谢、生长、发育、生殖以及其它重要的生理功能产生调节作用。

当某种激素分泌过多或不足时，就会导致相关内分泌功能的亢进或低下，表现出一系列的病理变化和临床症状，此时可采用激素补充疗法或采用抗激素作为药物进行对症治疗。

表 2　人体的主要激素

内分泌腺		激素名称	化学结构	分类
脑垂体	前叶	生长激素(GH)	蛋白质	含氮类激素
		促甲状腺激素(TSH)	糖蛋白	
		促肾上腺皮质激素(ACTH)	多肽	
		促卵泡激素(FSH)	糖蛋白	
		促黄体生长素(LH)又名:促间质细胞素(ICSH)	糖蛋白	
		催乳激素(PRL)	蛋白质	
	中叶	黑素细胞刺激激素(MSH)	多肽	
	后叶	加压素 缩宫素	九肽	
甲状腺		甲状腺素(T_4)	氨基酸	
		三碘甲状腺氨酸(T_3)	氨基酸	
		降钙素	三十二肽	
甲状旁腺		甲状旁腺激素	蛋白质	
胰岛	α-细胞	高血糖素	二十九肽	
	β-细胞	胰岛素	蛋白质	
胎盘		绒毛膜促性腺激素(HCG)	糖蛋白	
肾上腺	髓质	肾上腺素 去甲肾上腺素	胺	
	皮质	糖皮质激素:皮质甾酮、皮质素(可的松)、皮质醇(氢化可的松)、11-脱氢皮质酮	甾体激素	甾体激素
		盐皮质激素:醛甾酮、11-脱氧皮质酮、17-羟脱氧皮质酮		
		性激素类:肾上腺雄甾酮等		
性腺	睾丸	睾酮		
	卵巢	雌二醇等		
	黄体	黄体酮(孕酮)等		

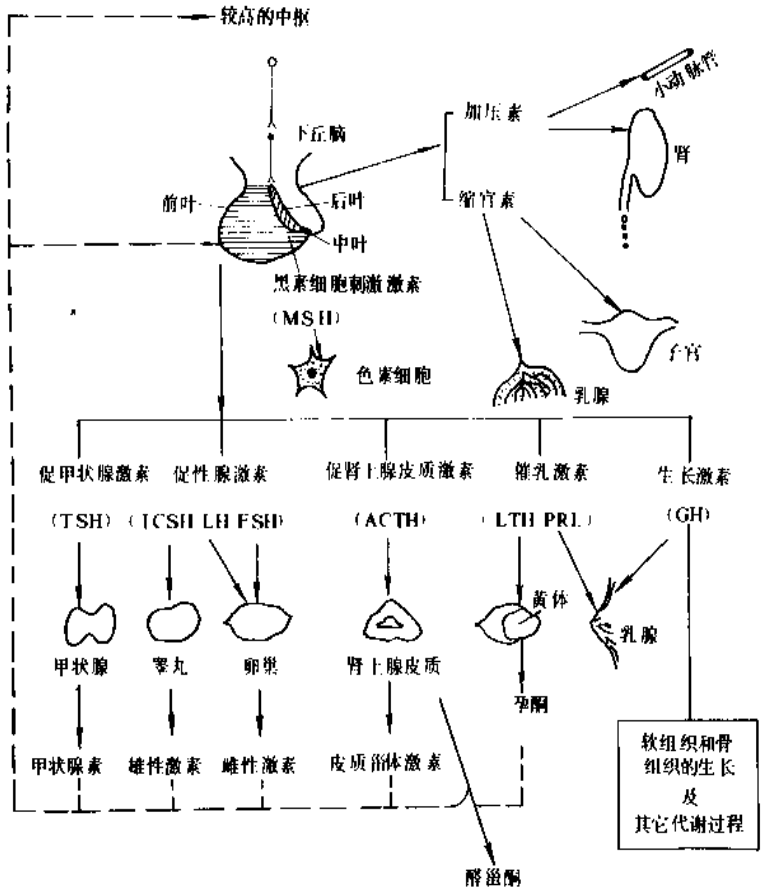


图1　人体脑垂体激素产生系统示意图

1.3.2.　人体主要激素的作用原理

激素作用于各自的靶细胞，并与靶细胞的相应受体结合后，才产生其调节作用与生理效应。激素与人体的作用类型，取决于激素化学结构类别，主要有以下两种。

（1）作用于靶细胞膜受体，通过一磷酸环腺苷(CAMP)而产生调节作用[5,6]。多肽、蛋白质与儿茶酚类激素，先和靶细胞膜上的受体结合并激活了细胞膜上的腺苷酸环化酶，在Mg^{2+}参予下促使细胞内的ATP（三磷酸腺苷）转化为CAMP，进而影响膜的通透性和一系列酶的活性（例如激活代谢酶系，促进蛋白质合成等），产生激素的生理效应与调节作用。

这类激素是传递信息的第一信使，它们将改变靶细胞活动的信息，通过第二信使CAMP传送到靶细胞内一定酶系以完成激素对靶细胞的调节作用，所生成的CAMP在细胞内又被磷酸二酯酶水解为5′-AMP（5′-磷酸腺苷）而失活。此过程用示意图表示如图2所示。

由于细胞膜上的受体要与特定的激素相匹配时，才能激活细胞膜上腺苷酸环化酶的活性并发挥其催化作用，所以激素对靶细胞的作用具有很强的特异性。

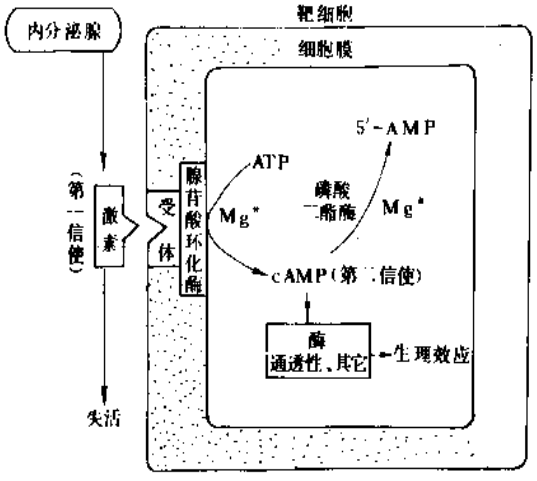


图2　激素作用于受体，通过酶产生调节作用的过程示意图

（2）作用于靶细胞内受体，通过诱导酶的合成而产生调节作用[7,8]。甾体激素和甲状腺激素都是亲脂性的分子，它们容易透过类脂质膜，扩散进入靶细胞，与胞浆内的特异性蛋白质受体结合，形成激素-受体复合物，并

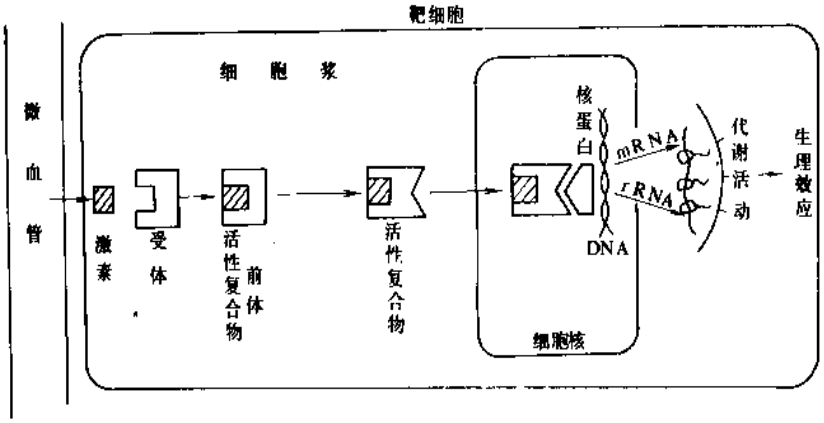


图3　产生激素的生理效应与调节作用的过程示意图

在适宜的温度下发生蛋白质变构后进入细胞核中，与基因的DNA结合促进了DNA转录成mRNA（信使核糖核酸）的过程；mRNA透过核膜进入胞浆再促进RNA与特定蛋白质（酶）的合成，也即诱导酶的合成，从而使靶细胞的代谢发生相应的改变，产生了激素的生理效应与调节作用。此过程的示意图如图3所示。

此处激素仍是第一信使，而胞浆内激素-受体蛋白的活性复合物相当于第二信使。由于细胞质内的受体蛋白也因靶细胞不同而有区别，所以与激素的结合也有高度的特异性。

1.4.　激素的分类

激素的分类，可根据它们的化学结构、生理与药理作用或其内分泌系统而归类。

主要激素的化学结构，被归纳为甾体化合物与含氮化合物两大类。

甾体激素都是含有甾体碳架的甾体化合物，根据产生它们的内分泌系统与显示的生理作用的不同，又被归纳为甾体性激素与肾上腺皮质甾体激素。

含氮激素除氨基酸类与胺类激素外，还有一些含有肽链结构的激素，根据肽链的长短（氨基酸数目多少）及链上的其它结构因素，它们被区分为多肽激素、蛋白质激素与糖蛋白（糖肽）激素等。若根据这些激素所来自的内分泌系统（不同的器官与组织），也可归纳为垂体前叶激素、垂体后叶激素、类垂体前叶激素、脑肽类激素等。也可根据其调节功能与生物活性，归纳为钙调节激素、葡萄糖调节激素与消化道激素等。

本条目以化学结构作为分类依据，再结合它们所来自的器官组织与主要生理功能，介绍有关激素的内容。

2.　氨基酸与胺类激素

在含氮激素中，甲状腺分泌的激素具有氨基酸结构，肾上腺髓质分泌的激素具有儿茶酚胺结构，松果体分泌的激素具有吲哚胺结构。

2.1.　甲状腺激素[9,10]

甲状腺位于人体气管前方喉的下方，由两叶组成并由一峡联接。甲状腺贮存摄取的碘于滤泡细胞中，当人体需要时，就以甲状腺激素分泌到血液中，这些由甲状腺素（四碘甲腺氨酸）和三碘甲状腺氨酸组成的碘代氨基酸衍生物以各种方式影响代谢。它们不仅调节能量转换、水的平衡、糖类、蛋白质、脂肪和无机盐的代谢，而且影响人体的成长和发育。

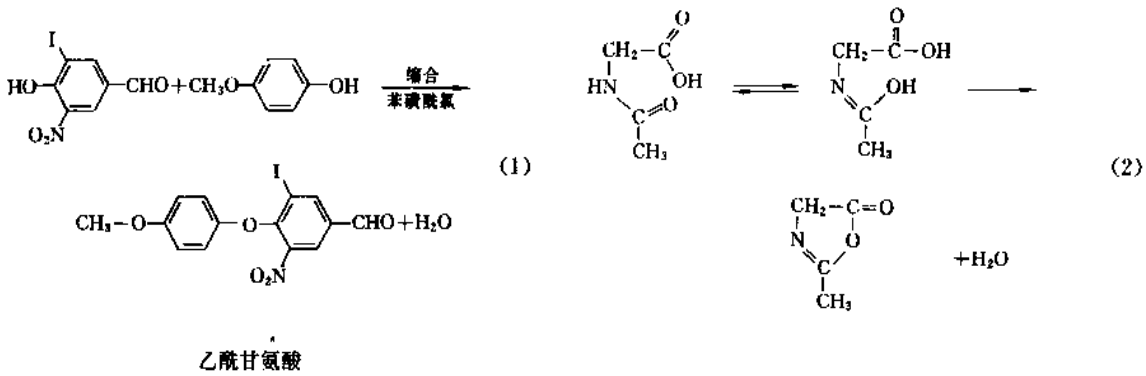
此外，甲状腺副滤泡C细胞所产生的甲状腺降钙素和由甲状腺旁腺产生的甲状旁腺激素，是能调节或影响钙代谢的甲状腺多肽激素或蛋白质激素。

2.1.1.　甲状腺素与三碘甲状腺氨酸

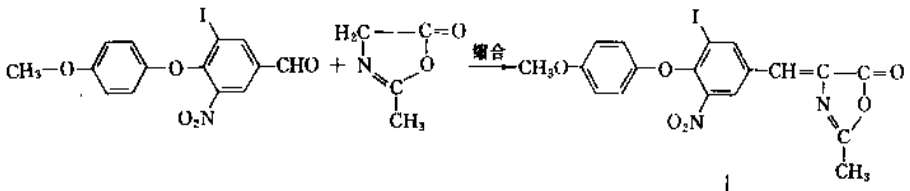
甲状腺素（thyroxine，T_4）[51-48-9]（1），化学名3，3′，5，5′-四碘甲腺氨酸(3,3′,5,5′-tetraiodo-L-thyronine)，是甲状腺球蛋白的分解产物，也可人工合成。分子中手性碳原子的存在，使其具有L型与D型对映异构体，已知L型左旋体的生理活性为外消旋体的2倍，而其D型右旋体的活性甚小。

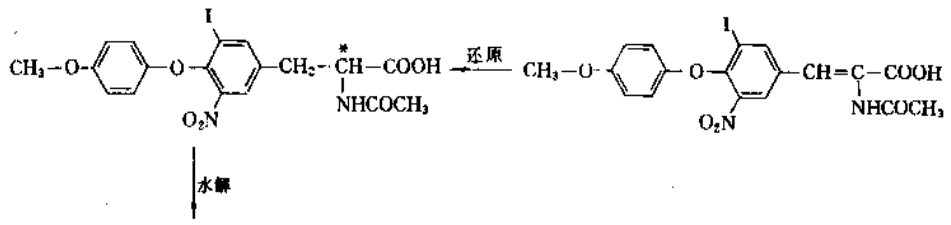
碘塞罗宁（三碘甲状腺氨酸，liothyronine，T_3）[6893-02-3]（2），化学名3,5,3′-三碘甲腺氨酸，也是存在于人体血浆与甲状腺中的氨基酸激素。防止鼠甲状腺肿大的动物试验结果表明，L-T_3的生理活性比L-T_4强5倍，临床治疗甲状腺衰退所形成的病症，多采用它们的全合成钠盐，各国商品上市甚多。

（1）合成　工业生产可根据各自条件选用不同的合成路线进行，例如先按下述反应合成3,5-二碘甲状腺氨酸（3,5-diiodo-L-thyronine，T_2）[1041-01-6]（3）的外消旋体（dl-T_2）[11]。其反应如式（1），（2）和（3）所示。

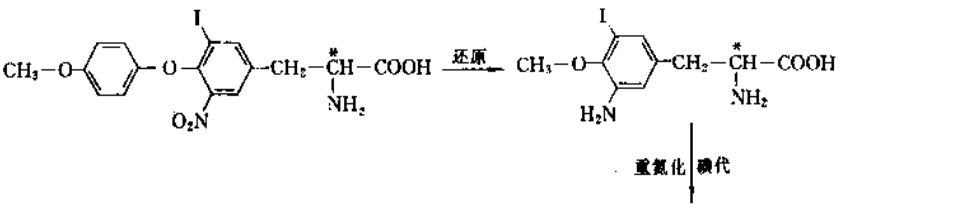


乙酰甘氨酸

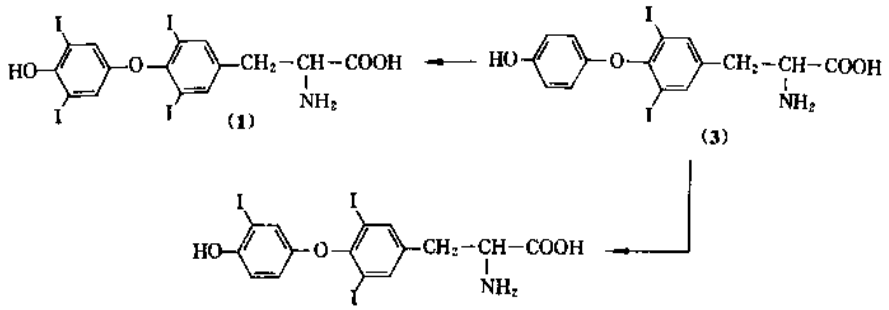




(3)



(3)



(4)

经拆分得光学活性异构体，再碘代分别制得 T_3 或 T_4 的对映体，如式（4）所示。再与碳酸钠作用就制得相应的钠盐。

中国合成 L-T_3 钠盐时，采用从蛋白质水解制得的 L-酪氨酸（4）作原料，由于其构型符合产物结构的要求，故可免去拆分工艺[11]。其合成路线是先制得 3,5-二碘酪氨酸衍生物，使其与由苯甲醚制得的对甲氧苯溴碘鎓盐，在铜粉、三乙胺、甲醇存在下共热缩合，引入醚键结构[12]，再在氢碘酸/醋酸溶液中水解、碘代、使成盐后制得。如式（5）所示。

（2）物理性质与主要用途　L 型和 D 型化合物的物理性质与主要用途分别列举如下。

a. L 型化合物

(a) L-T_2（3），熔点 254℃（分解），$[\alpha]_D^{25}+25.2°$［5%，在 1mol/L HCl：95%C_2H_5OH（1：2）溶液中］。它是合成 L-T_4 与 L-T_3 的中间体。它能迅速被代谢，临床也用作碘的载体。

(b) L-T_4（1），无色晶体、对光敏感，极微溶于水、微溶于甲醇、易溶于碱或稀酸，熔点 235～236℃（分解）。$[\alpha]_D^{25}-4.4°$（3%，0.13mol/L NaOH 在 70%乙醇中）。

(c) L-T_4 五水钠盐，［25416-65-3］，三斜系晶体；无臭、无味；易潮解。易溶于醇、可溶于无机酸及碳酸盐的水溶液中、水中的溶解度是 100ml 溶解 15mg（25℃），微溶于氯仿、乙醚，其饱和水溶液的 pH 值约为 8.35～9.3。$[\alpha]_4^{20}-4.4$（3%，在 70%乙醇中）。商品名有：Levothroid，Levoroxine，Levothyrox，Synthroid，Thevier，Thyrex 等。

(d) L-T_3（2），无色晶体，溶于稀碱溶液形成棕色钠盐。不溶于水、乙醇，$[\alpha]_D^{24}+23.6°$［5%，在 1mol/L HCl：乙醇（1：2）溶液中］。

(e) L-T_3 的钠盐（sodium liothyronine）［55-06-1］（5），商品名有：Cytomel，Cytobin，Cytomin，Cynomel，Tertraxin，Triothyrone，Thybon 等。

(f) L-T_3 的钠盐与碘的复方制剂，商品名 Jodthyrox。

L-T_3 与 L-T_4 钠盐的复方制剂，商品名 Novothyral，Prothyrid，Thyroxin-T_3。

L-T_3 与 L-T_4 钠盐按重量比 1：4 制成的片剂 Libtrix［8065-29-0］，商品名 Euthroid，Thyrolar 等。

上述 L-T_4 与 L-T_3 以及它们的钠盐，均可用作治疗甲状腺机能减退症的药物。

L-T_3-碘^{125}［24359-14-6］，商品名 Triomet-125。

L-T_3-碘^{123}［20196-64-9］，商品名 Triomet-123，或 Tri-Thyrotope。

L-T_4-碘^{125}［24486-40-6］，商品名 Tetramet-125。

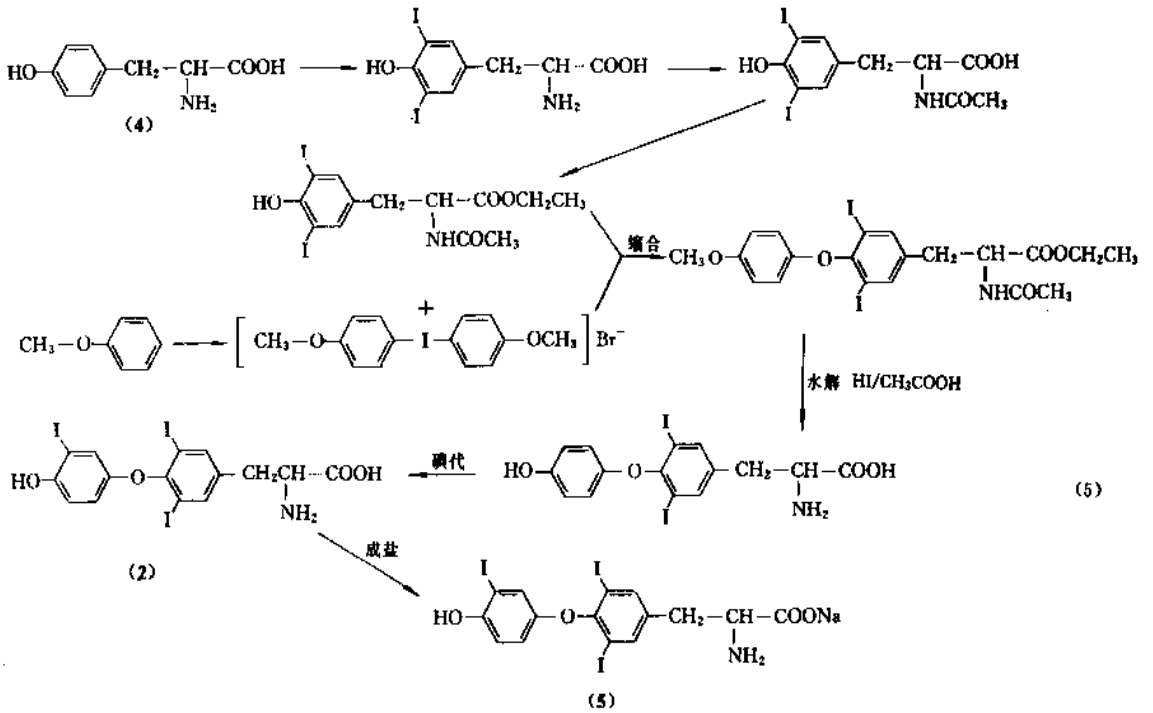
L-T_4-碘^{123}［7019-69-4］。

上述同位素碘^{125}或碘^{123}标记的 L-T_3，L-T_4 化合物均被用作甲状腺疾病的放射性诊断药。

b. D 型化合物　可用于脂肪代谢失常的病症，例如高胆甾醇症、高脂蛋白症以及肥胖症。

D-T_3，治疗用量 0.5～2mg/d。

D-T_4［55-49-0］，其晶体的熔点为 237℃（分解），



$[\alpha]_{546}^{20}$+2.97°（0.74g溶于6g 0.5mol/L NaOH与14g乙醇中）治疗用量4～10mg/d。商品名Debreol。

D-T_4的钠盐［137-53-1］，商品名有Biotirmone，Choloxin，Detyroxin，Dethyrona，Dextroid，Dynothel，Eulipos。

2.1.2. 甲状腺激素的生理与治疗作用

（1）甲状腺激素的生物合成　对人体提供足够的含碘（150～300μg/d）食物，正常情况下的甲状腺每天约摄取75μg碘；从食物中摄入的碘在消化道被还原为I^-后再吸收进入血液，甲状腺具有很强的从血浆中吸取和浓缩碘的能力（称为聚碘作用）。

酪氨酸（4）是进行生物合成的另一原料，来自结合在甲状腺球蛋白分子中的酪氨酸残基，甲状腺素的生物合成是在甲状腺球蛋白分子上进行的，每一分子约含115个酪氨酸残基，其中约20%可被碘化。

在甲状腺过氧化物酶催化下，甲状腺细胞吸取的I^-被氧化成具有高度活性的"活性碘"，并迅速与甲状腺球蛋白上的酪氨酸残基结合成3-碘和3,5二碘酪氨酸，再缩合成T_3，或由二分子3,5二碘酪氨酸缩合成T_4，如式（6）所示。

合成好的T_3与T_4以已碘化的甲状腺球蛋白的形式排泌到腺泡腔内贮存。当甲状腺受到促甲状腺激素的刺激后，甲状腺球蛋白经蛋白酶的水解而释放出T_3与T_4并进入血液，正常人体每天约释放进入血液100μg T_4和8μg T_3，再经血液循环运往全身各组织器官发生作用。

血浆中的甲状腺激素绝大部分与血浆蛋白质结合而运输，仅0.03%的T_4（浓度为4.5～10.5μg%）与0.3%的T_3（浓度为0.1～0.15μg%）以有生理活性的游离形式存在。T_3的半衰期为19h，T_4的约190h。T_4在周围组织中约有50%脱碘转变为T_3（约30μg/d），由于T_3的生理活性约为T_4的10倍，故被认为是产生主要作用的甲状腺激素，T_4则被认为是T_3的前体激素（或称激素原，prohormone）。T_4脱碘时也可形成3,3′,5′-三碘甲腺氨酸，这种无明显生理活性的异构体称为r-T_3（reverse T_3）[13]。T_3再脱碘就失去活性，T_3与T_4也可通过脱氨和脱羧而失去大部分活性，它们在肝脏与葡萄糖醛酸结合而灭活，经胆汁排出。

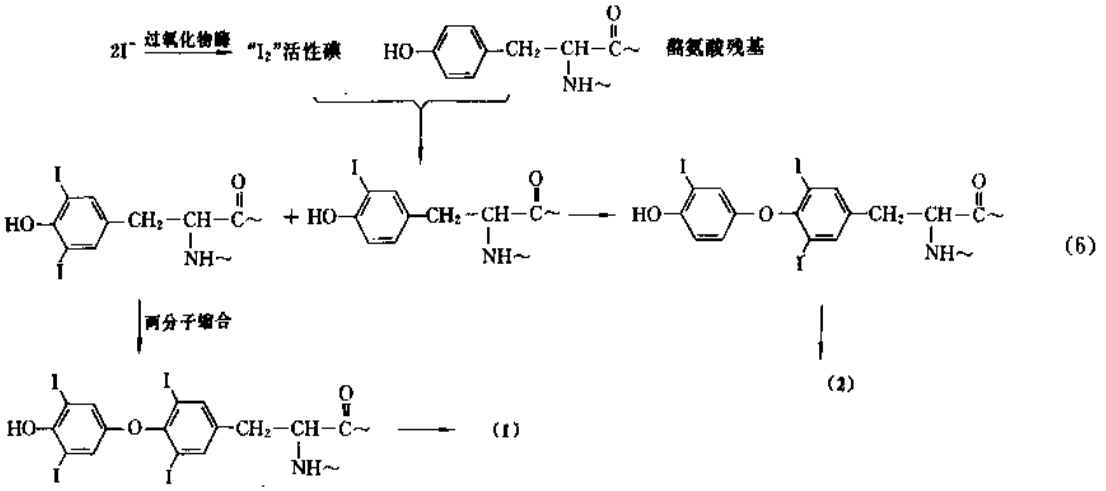
甲状腺的功能除直接受脑垂体的调节外，还受下丘脑的间接控制，下丘脑前部的神经细胞所合成的促甲状腺激素释放激素（TRH），可以促进腺垂体分泌促甲状腺激素（TSH），后者刺激甲状腺分泌甲状腺激素。

TSH的分泌也受血液中甲状腺激素浓度的调节，当T_3、T_4浓度高过一定水平时，能通过反馈调节机理抑制腺垂体分泌TSH，使甲状腺的分泌活动减弱，使血液中的T_3，T_4恢复到原有水平。由此可知，T_3、T_4的生物合成与分泌活动，是在中枢神经系统和腺垂体的控制下，通过下丘脑、腺垂体和甲状腺之间的反馈调节来实现的。

（2）甲状腺激素的生理作用　能促进中枢神经系统、骨骼、肌肉及生殖器官的生长与发育，活化蛋白质的合成与促进ATP的生成；促进热量的产生、胆甾醇的代谢、糖和游离脂肪酸的氧化；促进肌肉的收缩与氧的消耗，使心率加快，心输出量增大；还能提高神经系统的兴奋性，维持神经系统的正常功能。在非生理浓度时，过多的甲状腺激素使物质氧化过程中产生的能量变成热能散失，抑制糖原和蛋白质的合成。

人体各种器官所需甲状腺激素的量取决于个体生理代谢，约为50～300μg/d。

（3）甲状腺疾病　一般情况下，甲状腺疾病是缺乏甲状腺的自身抗体与碘的缺乏或过多所致。这类疾病包括有器质性病变（如甲状腺肿瘤、结节、恶性肿瘤等）和功能性疾病（甲状腺机能亢进或功能减退）。甲状腺亢进患者由于基础代谢率（BMR）增高，细胞内生物氧化过程加速以及交感神经兴奋增加，逐表现有体温偏高、烦



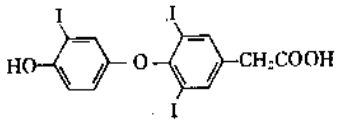
(6)

热、消瘦、乏力、激动、紧张、烦燥、多语、失眠、腱反射亢进、多汗、心动过速、心输出量增加、血压升高等症状。甲状腺功能减退患者则由于基础代谢率低于正常等原因，表现有产热量减少、体温偏低、畏寒、条件反射活动迟缓、智力下降，性功能和记忆力减退、联想和言语活动减少、嗜睡以及皮下浮肿等症状。对甲状腺疾病进行诊断，不能仅基于上述临床症状还需对血清中 T_4、T_3、TSH 的浓度进行测定（基础状态与加入 TRH 的刺激试验）；甲状腺对碘的吸收和转换，以及垂体-甲状腺反馈控制系统的功能作出判断。

(4) 甲状腺疾病的药物治疗　甲状腺疾病包括缺乏甲状腺激素患者可口服甲状腺激素药物进行治疗。常被推荐的 L-T_4 具有较长半衰期，剂量范围为 50～300μg/d（取决于甲状腺缺乏的严重程度）。其钠盐的片剂由于制剂的制备工艺水平，吸收约 40～60%或 70～85%。L-T_3 具有较高生理活性，剂量相应小些为 10～100μg/d。供注射用的甲状腺激素针剂可用于一些严重甲状腺机能亢进的病例（如粘液性水肿昏迷）。含有 L-T_3 与 L-T_4 两种甲状腺激素的制剂也较适用。甲状腺粉制剂因稳定性及标准不够完善，已不推荐使用。

现也研究合成出比 L-T_4 活性高出许多倍的甲状腺激素类似物或衍生物，但都尚未有其实际用途的报道。

三碘甲腺醋酸[14] (triiodothyroacetic acid, TRIAC) [51-24-1] (6)，它是甲状腺激素的降解产物，少量出现在人体中，显示抑制 TSH 的作用而无 L-T_4 或 L-T_3 的外周作用。现已可人工合成，商品名 Tiartricol。可成功地用于治疗因垂体 TSH 产生肿瘤所致的甲状腺亢进症。



(6)

2.2. 肾上腺髓质激素

2.2.1. 概　况[15]

肾上腺髓质位于肾上腺中央，分泌两种激素——肾上腺素和去甲肾上腺素，它们的分子中都含有儿茶酚基团，属于儿茶酚胺类。它们能与中枢神经系统、植物神经系统和其它组织中的 α 和 β 肾上腺受体作用，也能调节许多细胞的代谢作用。这两种激素均在肾上腺髓质中被合成。在人体肾上腺断层面上能清楚地看到肾上腺髓质中央，色泽较深；其周围为肾上腺皮质、色泽较浅，两者受不同的生理代谢所调节，肾上腺皮质受激体控制；而肾上腺髓质受神经控制，相当于交感神经节，接受交感神经节前纤维支配，交感神经兴奋时，促进髓质分泌。

在一般情况下，肾上腺髓质的分泌量很少，当人处于“应激状态”（疼痛、寒冷、窒息、失血、血压下降、血糖降低）时，交感神经兴奋，可使肾上腺髓质分泌增加。肾上腺髓质还产生多巴胺，它是去甲肾上腺素的前体物质。

此外，传导神经与中枢神经系统的肾上腺素能神经元细胞也能合成与释放肾上腺素与去甲肾上腺素，并作为神经递质发挥不同于激素的生理作用。

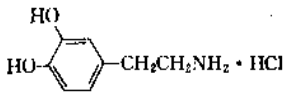
这两类不同细胞合成肾上腺素 (7) 与去甲肾上腺素 (8)，均有如下相同的过程：以血液中的酪氨酸为原料，在胞浆内经酪氨酸羟化酶催化形成多巴 (dopa) (9)，再经多巴脱羧酶催化成多巴胺 (10) 并进入囊泡后，在多巴胺 β-羟化酶催化下形成去甲肾上腺素，再经苯乙醇胺氮位甲基移位酶的催化而形成肾上腺素，如式 (7) 所示。

肾上腺素与去甲肾上腺素贮存于囊泡内，交感神经兴奋时末梢释放出去甲肾上腺素，在应激状态下大量释放出肾上腺素。它们在体内的消除主要是酶解失活。它们主要作用于中枢神经系统、植物神经系统和其它组织的 α-和 β-肾上腺素能受体后显示生理功能，也参予细胞的代谢作用。

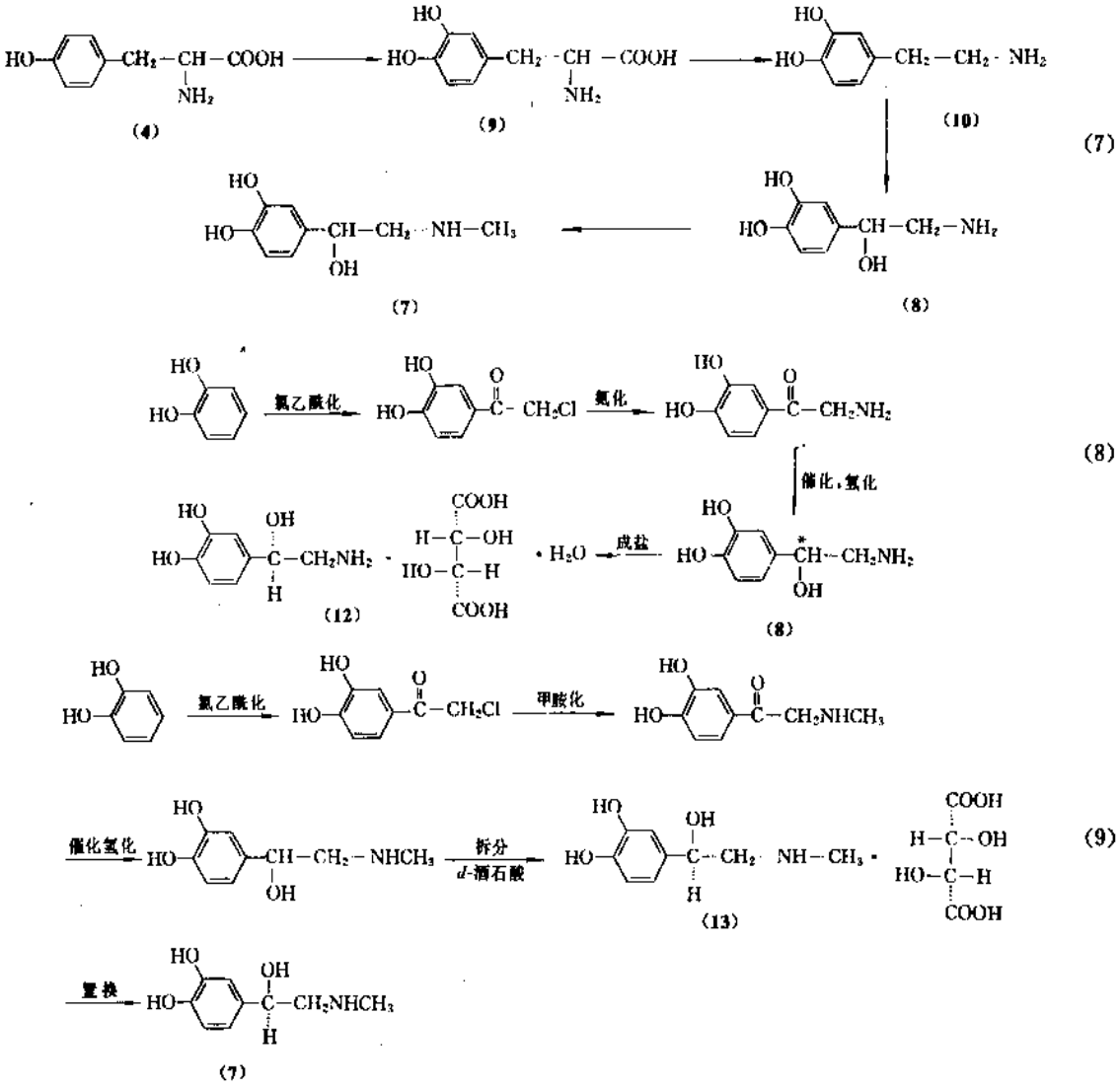
肾上腺素的主要作用有强心、升压（收缩压上升较明显）、皮肤及腹腔内的小动脉收缩（舒张压升高不明显）、胃肠及支气管平滑肌明显舒张. 促进糖原和贮存脂肪分解，去甲肾上腺素也有此方面的作用，但其最显著的特点是使全身小动脉（冠状动脉除外）明显收缩，外周阻力升高，因此两者在临床使用时有所区别。

从动物肾上腺髓质提取出来的“肾上腺素”常混有去甲肾上腺素。因此常用化学合成方法来获得纯品以供药用，给药途径可静脉或皮下。多巴胺 (dopamine) [51-61-6] (10)，亦可用化学合成法制得，它能与肾脏中特殊的多巴胺受体结合，低浓度的多巴胺亦具有治疗作用，能使处于休克状态的病患者肾小球滤过率增大。增大多巴胺浓度可刺激 α-肾上腺受体，因此在输注时，应控制给药速率。人体缺乏多巴胺会产生帕金氏综合症。临床上多使用盐酸多巴胺 (dopamine hychrochloride) [62-31-7] (11)，为一降压强心药。商品名 Dopastat, Dynatra, Inovan, Intropin 等。

儿茶酚胺所具有的重要内源性功能是作为突触传递质通过中枢调节血压。去甲肾上腺贮存在突触泡囊中，由突触前神经末端释放，作用于突触后膜的受体，其浓度受再吸收机制所控制。去甲肾上腺素在植物神经系统中也显示神经传递质的作用。



(11)



(7)

(8)

(9)

2.2.2. 去甲肾上腺素与肾上腺素

见肾上腺素及去甲肾上腺素。

(1) 去甲肾上腺素 去甲肾上腺素(norepinephrine, noradrenaline)[51-41-2](8)[16,17],化学名 *R*-(−)或 D-(−)-2-氨基-1-(3,4-2-羟苯基)乙醇。微晶,极难溶于水和乙醇,熔点 217～218℃(分解),$[\alpha]_D^{25}$ −37.3°(5%, 0.1mol/L HCl)。商品名有 Levarterenol, Adrenor, Levophed 等。

临床用药是其 *d*-酒石酸盐一水合物 (*l*-norepinephrine-*d*-bitartrate monohydrate)[69815-49-2](12),白色或几乎白色结晶性粉末,无臭,味苦,遇光和空气易氧化变质。易溶于水,微溶于乙醇,不溶于氯仿或乙醚。熔点 102～104℃,$[\alpha]_D^{25}$ −10.7°(1.6%水溶液)。商品名有 Aktamin, Binodrenol, Levophed 等。其无水物[5794-08-1],熔点 158～159℃(分解)。

合成品用儿茶酚为原料,先与氯乙酸和三氯氧磷进行氯乙酰化反应,再在乙醇中与氨水氨化成去甲肾上腺酮,经钯/碳催化氢化还原成去甲肾上腺素外消旋体。熔点 191℃(分解)。难溶于水,略溶于乙醇、乙醚、易溶于稀矿酸。再与 *d*-酒石酸成盐即得。其反应过程如式(8)所示。

此拟肾上腺素药有收缩血管作用,用于周围循环衰竭,使用时可用 5%葡萄糖或氯化钠注射液稀释成4mg/L溶液,静脉滴注 2～20ml/min,其极量为不超过 0.025mg/min。

(2) 肾上腺素 肾上腺素 (adrenaline, suprarenin, epinephrine) [51-43-4] (7)[18,19], 化学名 *R*-(−)或 D(−)-1-(3,4-二羟苯基)-2-甲基氨基乙醇。白色结晶性粉末、无臭,味稍苦;易溶于无机酸、氢氧化钠或氢氧化钾水溶液;不溶于醇、氯仿、乙醚、丙酮。熔点 211～212℃,若快速加热,约在 215℃(分解),$[\alpha]_D^{25}$ −50～−53°(1g/20ml, 0.5mol/L HCl)。本品遇氧化物、碱类,见光受热都易分解变色。其水溶液露置空气中,见光易分解变红。故应密闭避光贮存。商品名有 Vasoconstrictine, Adnephrine, Adrenal, Adrenine, Adrenamine, Adrin, Epinephran, Epirenan, Epifrin, Glaucon, Renalina, Surrenine, Takamina等。

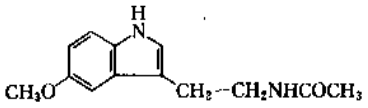
l-肾上腺素 *d*-酒石酸盐（*l*-epinephrine-*d*-bitartrate）[51-42-3]（13），晶体，1g 约溶于 3ml 水，微溶于乙醇，熔点 147～154℃（分解）。露置空气中，见光后，晶体颜色缓缓变深。是滴眼液 Epitrate、Lyophrin，Suprarenin 等的主要成分。

工业生产肾上腺素采用与去甲肾上腺素相似的合成路线，不同之处是用甲胺进行甲胺化反应，最后制得的肾上腺素外消旋体用 *d*-酒石作拆分剂，其反应过程如式（9）所示。

肾上腺素具兴奋心脏、收缩血管、弛松平滑肌等作用。内科用于缓解或减轻支气管哮喘，心肌炎引起的心原性休克，支气管痉挛引起的呼吸困难，由过敏与变态反应引起的超敏反应等。根据病情可采用皮下或心室注射、口服、吸入等给药方式。外科与牙科方面，可在局部微血管出血以及粘膜充血发炎时用作止血剂，采用渗入给药或局部使用于出血表面。若与局部麻醉药合用时，可延长麻醉时间，阻断麻醉药的扩散。肾上腺素尚能防止组胺和其它炎症物质的释放，可用作支气管扩张剂和抗变态药物。

2.3. 松果体激素

松果体分泌的松果腺素（黑素紧张素，褪黑素，melatonin），[73-31-47]（14），简称松果素[20]，它是由 5-羟色胺在体内转变而来的 *N*-乙酰-5-甲氧基-色胺。



(14)

它能影响各种内分泌器官（如垂体、性腺、肾上腺等）的分泌作用。例如它能抑制垂体前叶释放促黄体生长素和促卵泡激素，因而间接抑制卵巢的功能。近年来还发现它能影响中枢神经系统，例如能加强中枢的抑制过程，可以促进睡眠等。

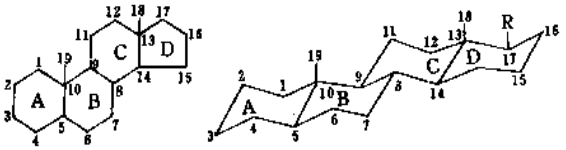
松果体受颈部交感神经节的支配，刺激交感神经可使松果体合成和分泌松果腺素。松果体的分泌功能还与光照密切相关，延长光照可抑制松果腺素的分泌，从而促进性腺的活动，所以延长日照时可促进一些动物生殖腺的发育。

3. 甾体性激素

3.1. 概　况

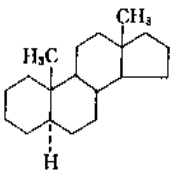
3.1.1. 定　义

甾体性激素(steroid sex hormones)都是含有甾体碳架的甾体化合物(见甾族化合物)，都具有由 A、B、C、D 4 个环形成的环戊烷全氢菲的环状基本骨架如下式所示。

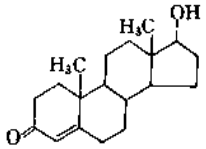


当取代基或功能基团与甾体碳架不同位次的碳相连接时，在空间有两种取向，位于碳架平面之上者为 *β* 构型（用实线相连接），朝向平面之下者为 *α* 构型（用虚线相连接）。

当 C_{17} 处无侧链，而 C_{10} 与 C_{13} 处均与甲基相连并取 *β* 构型者为 5*α*-雄甾烷（5*α*-androstane）[438-22-2]（15），它们是雄激素（androgen），例如睾酮（testoterone）[58-22-0]（16）的基本结构。

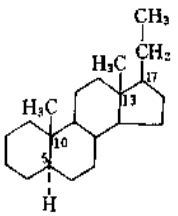


(15)

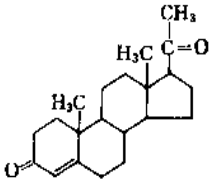


(16)

当雄甾烷的 C_{17} 的 *β* 构型处与侧链乙基相连时，称为 5*α*-孕甾烷（5*α*-pregnane）[481-26-5]（17）。它们是孕激素（progestogen）与促孕激素（gestagens），例如黄体酮（progesterone）[57-83-0]（18）等的基本结构。

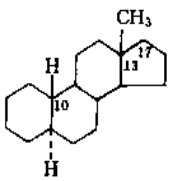


(17)

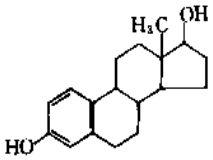


(18)

当 C_{13} 的 *β* 构型处与甲基相连，C_{10} 的 *β* 构型处与氢相连接，C_{17} 处也无侧链时，称 5*α*-雌甾烷（5*α*-estrane）[24749-37-9]（19），它们是雌激素（estrogen），如雌二醇（estradiol）[50-28-2]（20）的基本结构。



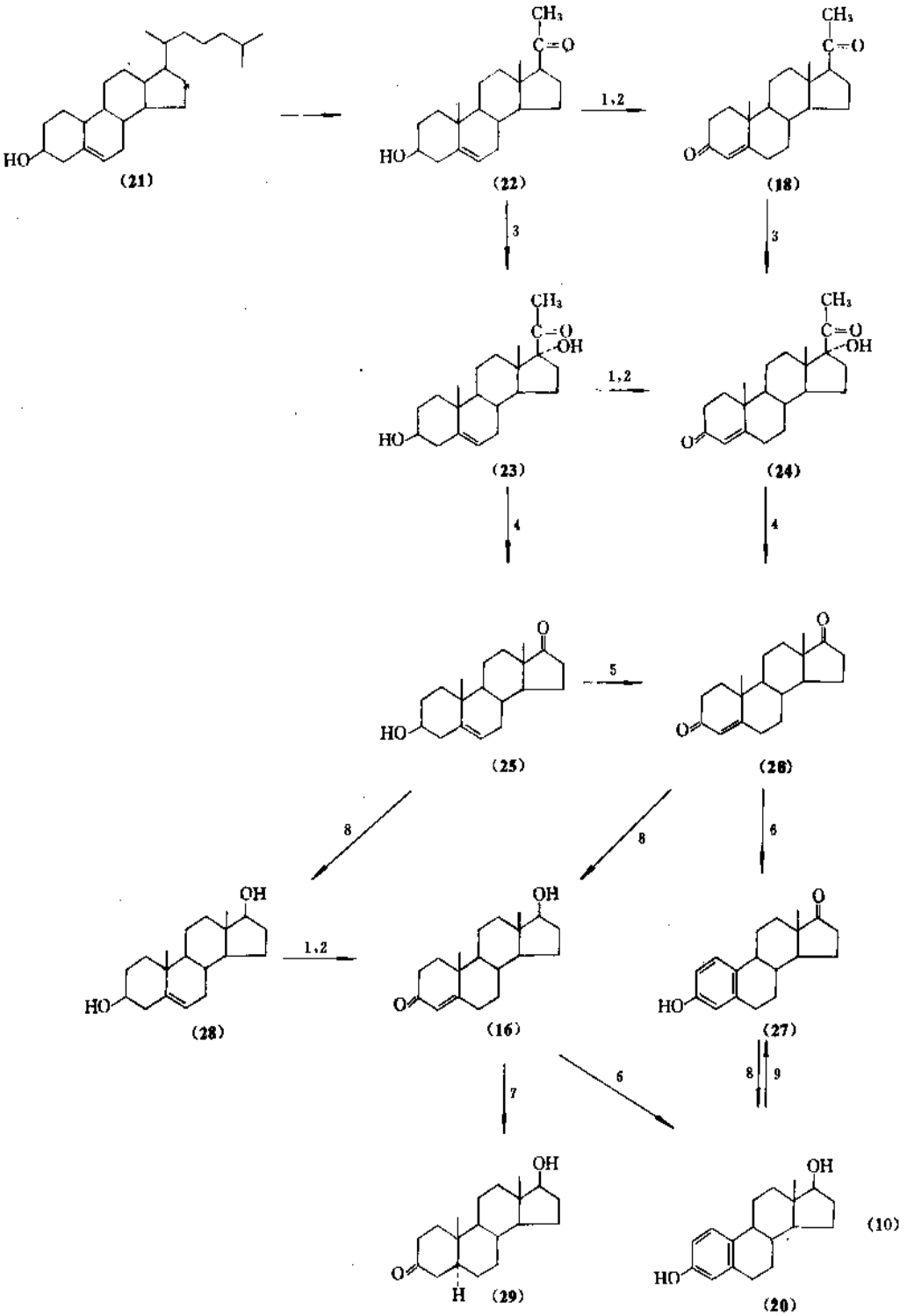
(19)



(20)

人体含有的甾体性激素有雄激素、孕激素、雌激素等。这些存在于自然界的激素对生理机能的作用均有其专属性，其中有些已被临床采用治疗某些疾病。由于它们在天然界（如动物体中）的存在量甚少，故需采用化学合成方法来制取以满足临床用药的需求。人们在进行

药物合成的研究实践中发现，甾体性激素分子结构的某些改变，会使原有的疗效大为增强，或使不良反应显著减少，有时也会提高某些生理活性的专属性，于是人们开展了“改性甾体”(modified steroid)的合成与筛选研究，通过人为地改变甾体性激素的化学结构并考察其生物活性。在结构与疗效关系（构效关系）的研究基础上，发现了不少合成的甾体新药，比较成功的实例有雌激素与孕激素方面的妇女避孕药(contraceptives)，雄激素方面的促蛋白同化甾体药物（anabolic steroids）等，此外，从对抗甾体性激素生理活性的抗雄激素(antiandrogens)，抗雌激素（antiestrogans）与抗孕激素（antiprogestogens）等化合物中，也开发出了不少有效药物。



对于已采用合成方法制得并作为药物使用的甾体性激素（如黄体酮，睾酮等）已非原来的激素，称为合成激素尚可，但对于许多人工合成的甾体新药，由于它们的化学结构都已不同于甾体性激素，从其来源与生理活性等方面来看，也均不符激素的原意，故应称为甾体药物（steroidal drug）较妥。此处一并介绍，仅是为了便于说明它们的发现与发展。

3.1.2. 甾体性激素的生源合成

人体中的胆甾醇是各种甾体性激素生源合成的起始原料，化学转化是在有关酶的作用下完成的。现以睾酮、雌二醇与黄体酮为例，其反应式如式（10）所示[22]。其中化合物的名称，结构式编号，CAS登录号和酶的编号及名称均列于表3。

表3　甾体激素的生源合成

结构式编号	甾体激素名称	CAS登录号	反应式中酶的序号及名称
(21)	胆甾醇（cholesterol）	[57-88-5]	1. 3β-羟基-Δ⁵-甾体脱氢酶
(22)	孕烯诺龙（孕烯醇酮 pregnenolone）	[45-13-1]	2. 甾体-Δ-异构化酶
(18)	黄体酮（孕酮，progesterone）	[57-83-0]	3. 甾体-17α-羟化酶 4. $C_{17,20}$-裂解酶
(23)	17α-羟基孕烯诺龙（17α-羟基孕烯醇酮，17α-hydroxypregnenolone）	[387-79-1]	5. 3β-羟基甾体脱氢酶 6. 芳构化酶
(24)	17α-羟孕酮（17α-hydroxyprogesterone）	[68-96-2]	7. 5α-还原酶 8. 17-羟基还原酶
(25)	去氢表雄酮（dehydroepiandrosterone）	[53-43-0]	9. 17β-羟基甾体脱氢酶
(26)	雄烯-3,17-二酮（androstene 3,17-dione）	[63-05-8]	
(27)	雌酮（estrone）	[56-16-7]	
(16)	睾酮（testosterone）	[58-22-0]	
(20)	雌二醇（estradiol）	[50-28-2]	
(28)	5-雄烯-3β,17β-二醇（5-androstene-3β,17β-diol）	[521-17-5]	
(29)	5α-双氢睾酮（5α-dihydrotestosterone）	[521-18-6]	

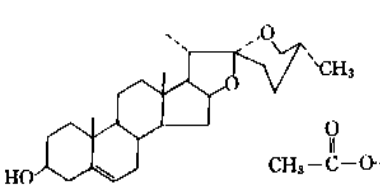
3.2. 甾体性激素及相关药物中间体的合成

因位于甾体碳架5，8，9，10，13，14处的碳均为手性碳原子，它们所连的基团在空间有不同的取向（α或β构型），而甾体性激素及其相关药物不仅结构复杂，而且它们的生物活性又与特定的构型密切相关，例如它们绝大多数的B/C与C/D环都是反式稠合的，稠合处碳所连基团的构型为8β，9α，13β，14α。A/B环可为顺式或反式稠合，形成正系或别系甾体化合物，稠合处所连基团的构型为10β-甲基与5α-或5β-氢。

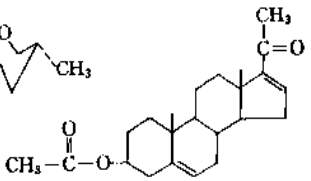
3.2.1. 半合成法

通常多选用构型合适的天然甾体资源作为半合成法的起始原料，经过化学结构的改造制得所需的产物，这是目前各国所采用的主要途径之一，例如我国薯蓣科植物（*Dioscoreaceae*）穿山龙（穿龙薯蓣）、黄姜、粉单藤（粉背薯蓣）等所含的薯蓣皂甙元（diosegenin）[512-04-9]（30），是半合成许多甾体药物的工业原料。它经过裂解、氧化与消除三步反应制得孕甾双烯醇酮醋酸酯[979-02-2]（31），简称双烯醇酮酯（或称“双烯”）[23]，是合成黄体酮或17α-羟基孕酮系列女用避孕药及肾上腺皮质激素类与甾体抗炎药的主要中间体。它所含有的5-烯-3-羟基结构，很易经沃氏氧化反应转变为上述目标物所需的4-烯-3-酮结构。

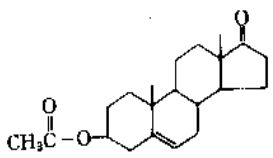
双烯醇酮醋酸酯再经肟化、重排与水解三步反应制得的去氢表雄酮醋酸酯（dehydroepiandrosterone acetate）[853-23-6]（32），是合成某些雄激素药物、促蛋白同化甾体药物与17α-乙炔基睾酮系列孕甾类药物的中间体。



(30)

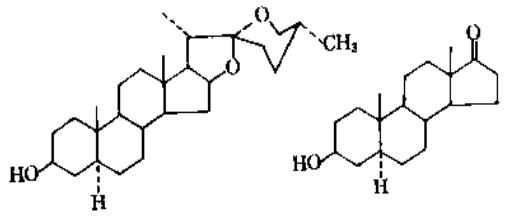


(31)

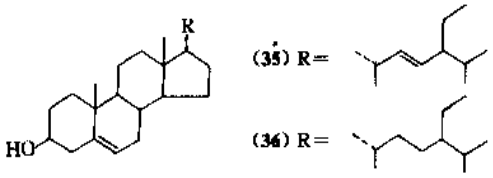


(32)

中国南方广东、广西、福建、台湾等亚热带地区丰产的龙舌兰科龙舌兰属（*Agave*）植物剑麻、假菠萝麻与东一号剑麻等，所含的剑麻皂甙元（揭告吉宁，替告皂甙元，tigogenin）[77-60-1]（33）。经过类似上述的变化，制得的中间体表雄酮（epiandrosterone）[53-42-9]（34），可

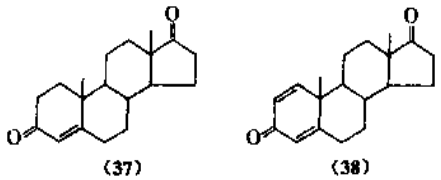


(33)　　(34)



(35) R=

(36) R=



(37)　　(38)

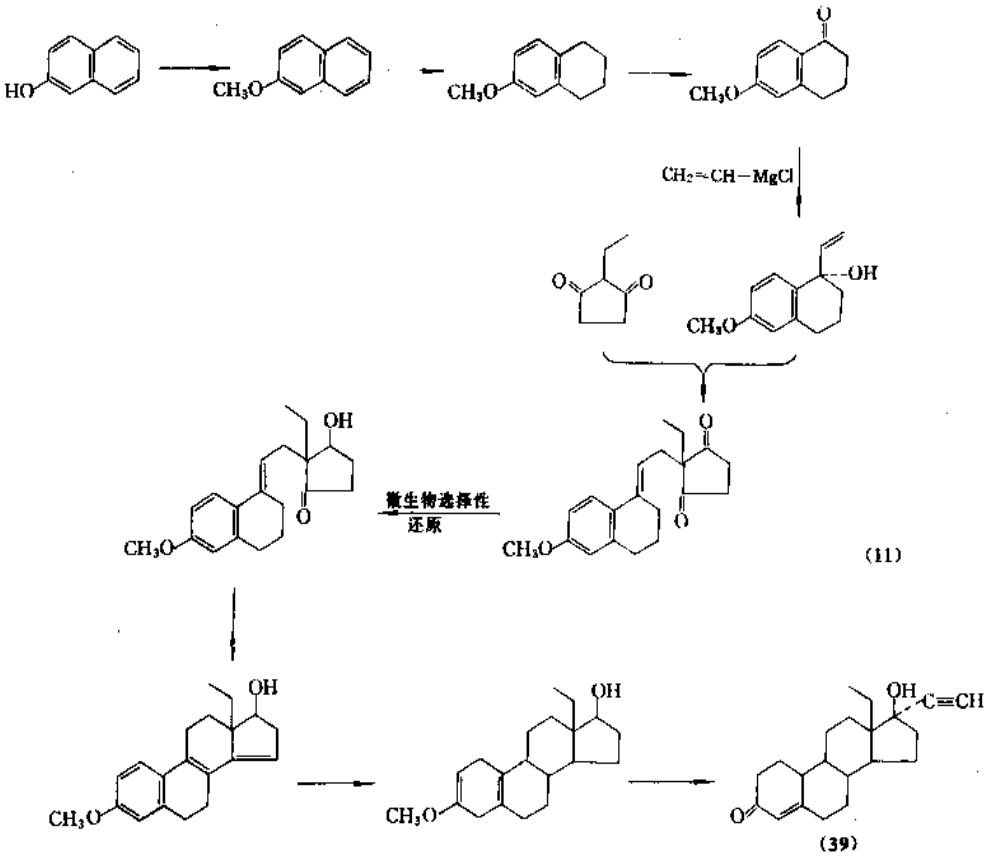
合成5α型甾体结构的促蛋白同化甾体药物等。

近年来，国外采用发酵技术，选用豆甾醇（stigmasterol）[83-48-7]（**35**）、β-谷甾醇（β-sitosterol）[83-46-5]（**36**）、胆甾醇为原料，经微生物选择性切断其D环处的侧链，而形成17酮基。A，B环的结构也同时在微生物的作用下发生变化，制得重要的甾体中间体4-雄烯-3,17-二酮（androsta-4-ene-3,17-dione，AD或4AD）[63-05-8]（**37**）与雄1,4-二烯-3,17-二酮（androsta-1,4-diene-3,17-dione，ADD）[897-06-3]（**38**）。

AD是合成雄激素、促蛋白同化甾体药物与女用避孕药的中间体；ADD可合成雌酮，可作为雌激素类、19-去甲基-17α-乙炔基孕素类与19-去甲基促蛋白同化类药物的合成原料。

3.2.2. 全合成法

当药物含有天然界不存在的甾体碳架时，例如避孕药炔诺孕酮（18-甲基炔诺酮）的$C_{13}\beta$处与乙基相连，需采用全合成方法才能制得[24]。中国北京第三制药厂与江苏扬州制药厂均已采用α-萘酚为起始原料，经过下列反应过程生产D-炔诺孕酮（D-18-甲基炔诺酮，D-norgestrel）[6533-00-2]（**39**）。如式（11）所示。



(11)

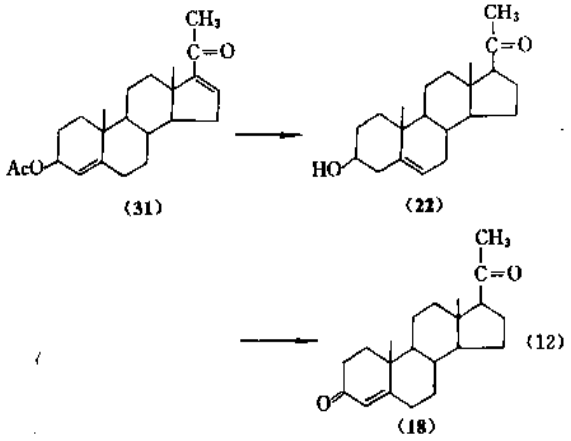
(39)

3.3. 孕激素与合成孕激素及其相关物

3.3.1. 孕激素黄体酮[25]

孕激素是由卵胞排卵后形成的黄体所分泌，又称黄体激素。

天然存在的黄体激素是从黄体中分离而得的黄体酮（或称孕酮），具有维持妊娠与保胎作用。对先兆流产、习惯性流产、痛经、经血过多或闭经等有一定疗效。目前供药用的黄体酮（18），系从孕甾双烯醇酮醋酸酯（31）经钯/碳催化氢化与碱性水解制得孕烯诺龙（22），再经沃氏氧化而制得，如式（12）所示。



（31）　（22）　（12）　（18）

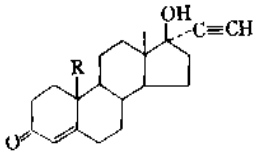
黄体酮是白色或类白色的结晶性粉末；无臭，无味，在氯仿中极易溶解，在乙醇、乙醚或植物油中溶解。在水中不溶，熔点 128～131℃。

黄体酮在月经后期使子宫粘膜内腺体生长，子宫充血，内膜增厚，为受精卵的植入内膜作好准备，在受精卵植入后则使之产生胎盘，并使胎儿安全生长。另外在与雌激素的共同作用下，促使乳房充分发育，为产乳作准备。

临床采用其油溶液针剂，每支 1ml 含 10mg 或 20mg，肌肉注射。

3.3.2. 合成孕激素与女用避孕药

（1）炔孕酮与炔诺酮　黄体酮除维持妊娠外，还能抑制垂体促性腺激素的释放而抑制排卵，但因口服后在肝脏很快降解失活，故需较大剂量才能显效。为了开发口服活性更强的合成孕激素，通过研究创制了炔孕酮（妊娠素，ethisterone [43403-7]（40）与炔诺酮（norethisterone）[68-22-4]（41），它们口服后的孕激素样活性分别为黄体酮的 20 倍与 100 倍。



（40）R＝－CH_3

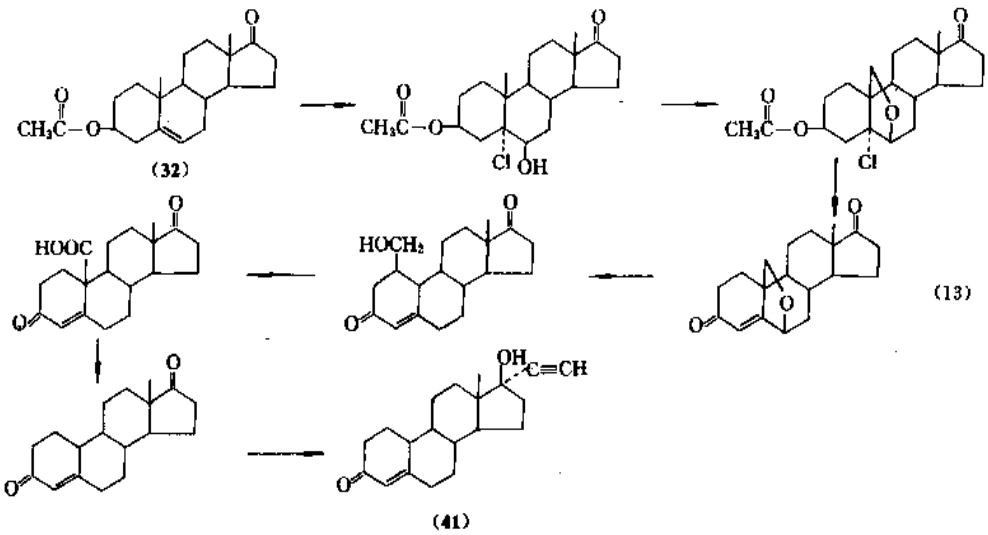
（41）R＝－H

炔孕酮又称乙炔睾酮，适用于治疗子宫出血或月经过多，并可防止先兆流产与习惯性流产，口服其片剂常用剂量每次 10mg，1 天 3 次或根据医嘱用药。

炔诺酮是 19-去甲基合成孕激素[26]，它与合成雌激素配合使用，可抑制排卵而避孕，停药后可恢复排卵而不影响今后生育。每片含炔诺酮 0.625mg，炔雌醇 0.035mg 的复方炔诺酮片，即国产的口服避孕药 1 号片。

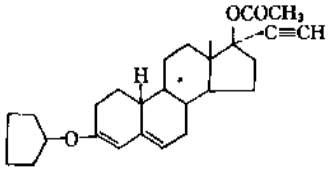
炔诺酮对子宫肌层及血管有松弛作用，因而可治疗痛经；还可使子宫内膜萎缩，故也可治疗月经过多或子宫内膜异位等症；通常可口服含炔诺酮 2.5mg 的妇康片，并在医师指导下决定其用法、用量与疗程。

中国药厂生产炔诺酮，是用去氢表雄酮醋酸酯（32）为原料，经过间接方法去除 19-甲基，制得相应的二酮后，再在 C_{17} 处进行选择性乙炔化反应制得，其反应过程如式（13）所示。



（32）　（41）　（13）

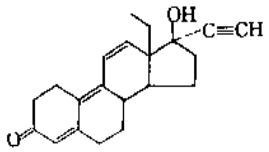
(2) 奎孕醇醋酸酯　奎孕醇醋酸酯(醋炔醚，quingestanol acetate) [3000 39 3] (42)，是奎孕醇(quingestanol)的17醋酸酯，系炔诺酮C_3处的环戊醚衍生物[27]，具有抑制排卵与抗着床作用。口服后的孕激素样活性比炔诺酮强约4倍，可单独用作避孕药，或与炔雌醇环戊醚组成每月口服1次的长效女用的避孕药。



(42)

(3) 炔诺孕酮与孕三烯酮　炔诺孕酮(D-18-甲基炔诺酮) (39)是用全合成方法制得的合成孕激素，其0.15mg与30mg炔雌醇的片剂称复方D-甲炔诺酮片，用作口服女用避孕药[28]。近年来，含有此药的硅橡胶皮下埋植剂Norplant已被国内外采用为女用长效避孕药[29]。植入一次可有效避孕3年左右。其主要副反应是月经紊乱，常见表现为经期延长，月经频发或不规则出血等。此外，植入与取出时均需在局麻下切口手术，也稍嫌不便，为了克服这些缺点，采用生物降解型载体替代硅橡胶胶囊的研究工作已在国内外开展。

合成孕激素孕三烯酮(18-甲基三烯炔诺酮，孕三烯酮，gestrinone) [16320-04-0] (43)，代号R-2323，具有抗着床作用，也可治疗子宫内膜异位症，国外商品名为Nemestron[30] (内美通)。



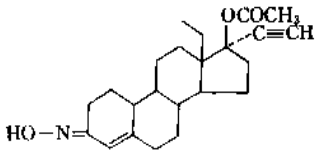
(43)

(4) 用作避孕药的D-炔诺孕酮衍生物[31]　妇女长期使用炔诺酮或炔诺孕酮后，有减少血浆高密度脂蛋白胆甾醇水平的倾向，结果将会增加引起心血管疾病的潜在危险。下列3种对脂代谢影响较小的合成孕激素避孕新药已先后上市，它们都是D-炔诺孕酮的衍生物。

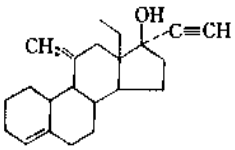
a. 诺孕酯(D-18-甲基炔诺酮肟醋酸酯，norgestimate) [35189-28-7] (44)，能抑制排卵并能使宫颈粘液变稠，使精子难以穿透；对脂代谢、糖代谢均无不良影响。

b. 去氧孕烯(地索高诺酮，desogestrel) [54024-22-5] (45)能抑制排卵与抑制促性腺激素的分泌，能使高密度脂蛋白中胆甾醇升高，有助于减少心血管疾病的发生，对糖代谢也无不良影响。

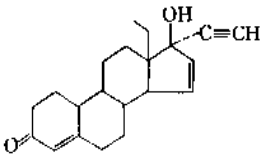
c. 孕二烯酮(15-烯-D-18-甲基炔诺酮，gestodene) [60282-87-3] (46)，能抑制排卵和抑制垂体促性腺激素的释放，对脂代谢影响其少。



(44)



(45)



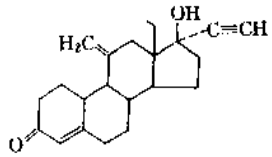
(46)

上述3种合成孕激素与炔雌醇组成的口服复合片，国外均已作为口服避孕药上市，其商品名与剂量如表4所示。

表4　孕雌复合口服避孕片商品名与剂量

商品名	合成孕激素，mg	炔雌醇，μg
Cilest	诺孕酯 (44) 0.25	35
Marvelon	去氧孕烯 (45) 0.15	30
Femodone，Femovan	孕二烯酮 (46) 0.125	30

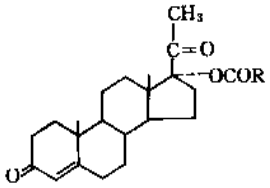
d. 三酮基去氧孕烯(3-酮基地索高诺酮，3-ketodesogestrel，etonogestrel) [54048-10-1] (47)是去氧孕烯的体内活性代谢产物，现已人工合成，并用含此药60mg制得的单根皮下埋植剂Implanon进行临床研究，预期其避孕有效期至少2年。



(47)

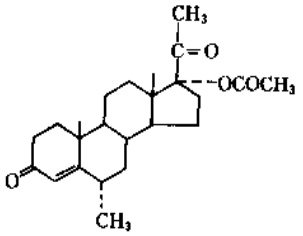
(5) 己酸羟孕酮与甲孕酮　17α-羟基黄体酮是黄体酮在体内的代谢产物，它肌注后并不显示孕激素样活性，但17-羟基酯化后就具有孕激素样活性，例如其羟孕酮己酸酯(己酸孕酮，17α-hydroxyprogesterone caproate) [630-56-8] (48)，肌注后的孕激素样活性为黄体酮的7倍，并能抑制排卵，含此药250mg与戊酸雌二醇5mg的复方己酸羟孕酮油剂注射液已被利用作每月肌注一次的长效避孕针剂[32]。又如17α-乙酰氧基黄体酮(17α-

acetoxyprogesterone) [302-23-8] (49)，口服后的孕激素样活性也明显增强，所以它就成为改造化学结构以寻找新药的先导物[33]，并已发现了一些新的合成孕激素或女用避孕药。例如甲羟孕酮醋酸酯（甲孕酮，medroxyprogesterone acetate，MPA) [71-58-9] (50) 是一高效合成孕素[34]，其作用比黄体酮强35倍，能促进子宫粘膜的增殖分泌，完成受孕准备。能保护胎体，治疗习惯性流产与先兆性流产，故称安宫黄体酮。也可用于治疗痛经，功能性闭经或子宫出血，口服2mg片剂时，每天2～3次，每次2～4片。已知它抑制排卵的作用比炔诺酮强2.6倍，将它制成含150mg剂量的针剂，可用作每3个月肌注一次的长效避孕针剂。



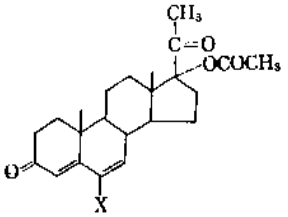
(48) R=$-(CH_2)_4-CH_3$

(49) R=$-CH_3$



(50)

(6) 甲地孕酮与氯地孕酮　由于体内代谢时，$C_{4,5}$双键被饱和或C_6处羟基化，均易失去或降低原有活性；引入$C_{6,7}$双键以扩大其共轭体系，或在C_6处引入甲基或氯以防止羟基化，以期能减弱上述代谢失活，据此设想，合成孕素甲地孕酮 (megestrol acetate) [595-33-5] (51) 与氯地孕酮 (chlormadinone acetate) [302-22-7] (52)，相继被研究成功，并开发上市。



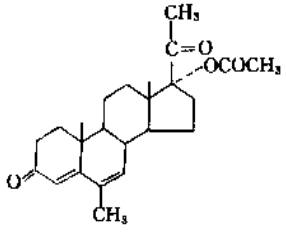
(51) X=$-CH_3$

(52) X=$-Cl$

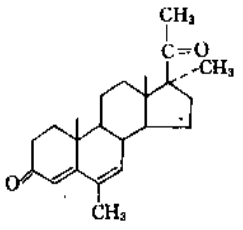
甲地孕酮[35]具有高效孕激素样活性，约为炔诺酮的12倍，除了与卵泡激素共同维持女性功能和保胎作用外，还能抑制脑垂体促性腺的分泌作用，显示抑制排卵的活性，约为炔诺酮的5倍。它还能影响子宫颈粘液稠度与子宫内膜的正常发育，从而阻止精子获能，孕卵不易着床与发育。中国将它1mg与炔雌醇0.035mg制成口服避孕药2号片，于月经来潮第5天服药，连服22天每天一片。含4mg的片剂可治疗痛经、功能性子宫出血等妇科疾病，每天口服1～2次，每次1片。

氯地孕酮[36]口服后的孕激素样活性约为炔诺酮的50倍。皮下注射后的活性约比黄体酮强100倍，抑制排卵作用约为炔诺酮的35倍，国外已用作口服避孕药以抑制排卵。

(7) 美仑孕酮醋酸酯与美屈孕酮　由于黄体酮的C_{20}酮基也易被还原而代谢失活，曾设想在C_{16}与C_{17}处引入取代基团以阻滞这种代谢作用，例如在甲地孕酮的C_{16}处引入亚甲基后所制得的美仑孕酮醋酸酯(16-亚甲基甲地孕酮，melengestrol acetate) [2919-66-6] (53)[37]，或将甲地孕酮的17α-乙酰基更换成17α-甲基所制得的美屈孕酮 (medrogestone) [977-79-7] (54)。它们的口服孕激素样活性均显著提高，例如 (54) 比炔诺酮强约26倍，它还能抑制前列腺良性增生[38]。

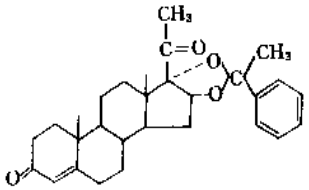


(53)



(54)

(8) 醋苯阿尔孕酮　在17α-羟基黄体酮衍生物中，醋苯阿尔孕酮(苯甲孕酮，algestone acetophenide) [24356-94-3] (55) 的口服孕激素样活性为炔诺酮的1～2倍，抑制排卵作用为黄体酮的5倍，与雌二醇戊酸酯配制成每月注射一次的长效避孕药 Deladroxate[39]



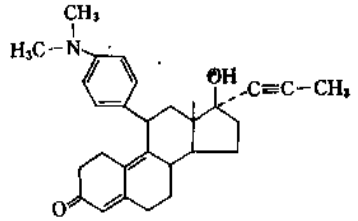
(55)

3.3.3. 抗孕激素与抗早孕药

人类妊娠的形成与维持需要孕酮（黄体酮），这种维持早孕的激素需与孕酮受体结合后才能显示其生理活性。当孕酮在体内的水平下降到一定程度，或因其它物质替代孕酮与其受体结合并拮抗孕酮的活性时，都可能终止妊娠与导致流产，达到抗早孕的目的；若能通过抑制孕酮的体内合成或干扰孕酮与其受体的结合，就可能研究开发出强效的抗孕激素 (antiprogestogens) 使妊娠中断并制得抗早孕药物。目前在孕酮受体竞争剂与3β-羟基甾体脱氢酶抑制剂中研究开发抗早孕药物，已引起国内外的关注。

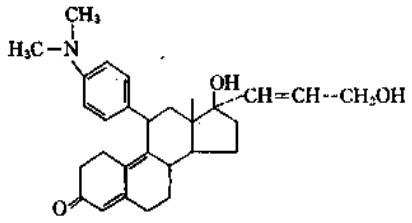
(1) 孕酮受体竞争性拮抗剂　这类与孕酮竞争孕酮受体的抗孕激素[40]，对孕酮受体的亲和力都强于孕酮，例如米非司酮 (mifepristone，Ru-486) [84371-65-3]

(56)，对子宫内膜孕酮受体的亲和力比孕酮强5倍，可使维持妊娠所必需的孕酮难以发挥作用，从而有效地终止早孕，出现药物性人工流产，这种抗早孕药与前列腺素类药物合用时，能提高完全流产率。这种高效、安全、简便的口服抗早孕药对依赖孕酮生存的怀孕7周内的早期妊娠、流产效果显著。中国药厂已采用半合成或全合成法投产并供应临床使用。

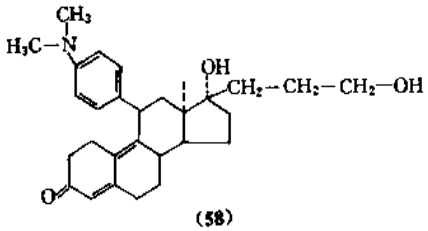


(56)

由于米非司酮具有一定的抗糖皮质激素活性，为了进一步提高其抗孕激素活性与降低抗糖皮质激素活性，在构效关系的研究中，发现了强效抗孕激素利洛司酮(lilopristone，ZK98734)[97747-88-1](57)与奥那司酮(onapristone，ZK98299)[96346-61-1](58)，它们对孕酮受体有很强的亲和力，有可能成为较好的抗早孕新药。

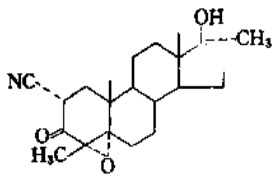


(57)



(58)

(2)3β-羟基甾体脱氢酶抑制剂　前已介绍人体内的孕酮是由孕烯醇酮在3β-羟基甾体脱氢酶与$\Delta^{4,5}$异构酶的作用下转变而成的，2α-氰基-3-酮类甾体化合物环氧司坦(epostane)[80471-63-2](59)是能阻断上述关键转变的3β-羟基甾体脱氢酶抑制剂，它能中断体内孕酮的来源，使体内孕酮水平降低并导致妊娠终止。供人用作抗早孕药的临床研究，国内外均已开展[41]。



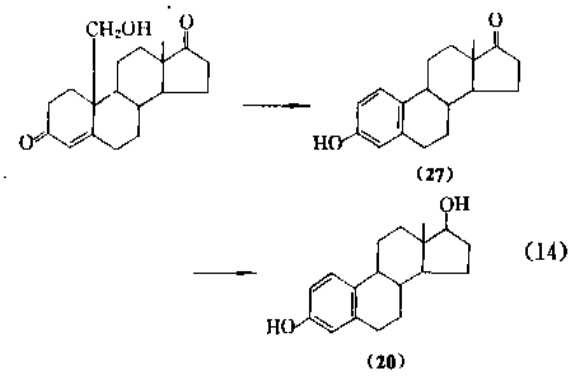
(59)

3.4.　雌激素与合成雌激素及其相关物

3.4.1.　雌激素及其衍生物

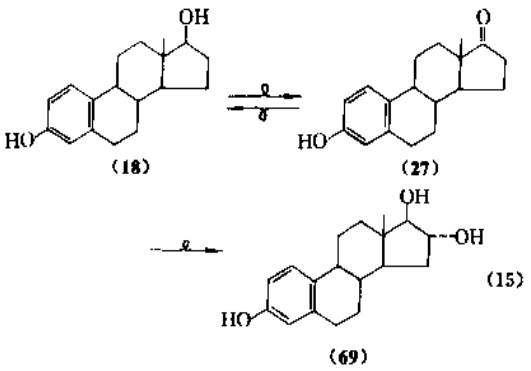
雌激素的主要生理作用是促进和维持女性生殖器官和副性征的出现，能参与子宫内膜的增殖，还与孕激素共同完成在性周期、妊娠、授乳等方面的作用。在天然雌激素中，以雌二醇(estradiol)最强，它最早从卵巢中被分离出来，雌酮(estrone)其次，曾从孕妇尿中分离出来，最弱的为雌三醇(estriol)存在于孕妇及妊娠哺乳动物的尿中。

(1)雌二醇及其酯类　雌二醇对卵巢机能不全或卵巢激素不足引起的各种病症、功能性子宫出血，原发性闭经、绝经期综合症等均有一定疗效，大剂量使用时能抑制垂体前叶促乳素释放，减少乳汁分泌而退奶。临床多用其人工合成品。中国药厂采用生产炔诺酮的中间体，经微生物氧化使A环芳构化成雌酮后，再用钾硼氢使17-羰基选择性还原成17β-羟基而得。如式(14)所示。



(27)　(20)　(14)

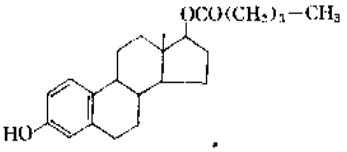
口服雌二醇后可被胃肠道吸收，并经肝脏代谢转变为活性较弱的雌酮与雌三醇(69)，所以口服疗效较差。其反应过程如式(15)所示。

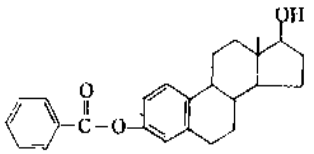


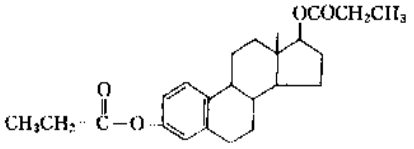
(18)　(27)　(69)　(15)

若采用肌注给药途径，但因它在体内代谢较快而作用短暂，故目前多肌注其酯类，能被吸收并在体液中缓慢水解，释放出低剂量的雌二醇，持续并显示其活性。在

这类延效酯类中常用的有雌二醇戊酸酯[42] (estradiol valerate) [979-32-8] (60)，雌二醇苯甲酸酯[43] (estradiol benzoate) [50-50-0] (61)，与雌二醇二丙酸酯[44] (estradiol dipropionate) [113-38-2] (62)。它们均被国内外药典收载。

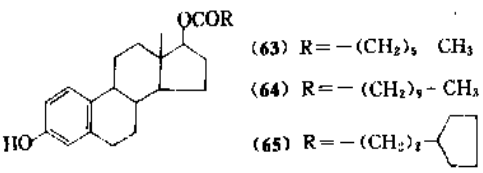

(60)


(61)

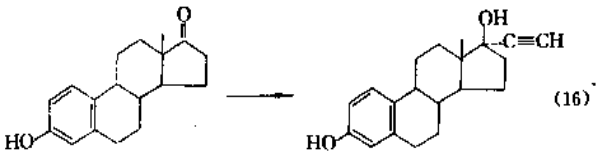

(62)

戊酸雌二醇可用以治疗闭经、更年期综合症、老年性阴道炎等。也可减少乳汁分泌，它与己酸孕酮组成的长效避孕针剂能抑制排卵。苯甲酸雌二醇能促进女性器官、生殖腺及副性征等的形成，对绝经期因卵巢激素突减而引起的症状或病变有调节作用，能纠正原发性闭经或子宫发育不全，并能抑制垂体的促性腺素与促泌乳素等。肌注针剂每 1ml 含 1～2mg，适用于闭经、绝经期综合症、女性性器官发育不全、子宫出血或制止乳液分泌等。

雌二醇 C_{17} 位的羟基与长链羧酸酯化后，形成油溶性的长效雌素药物，肌注后可持续显效，例如：雌二醇庚酸酯 (estradiol enathate) [4956-37-0] (63)，雌二醇十一酸酯 (estradiol undecylate) [3571-53-7] (64)，雌二醇环戊丙酸酯[45] (estradiol cypionate) [313-06-4] (65)。


(63) R=$-(CH_2)_5-CH_3$
(64) R=$-(CH_2)_9-CH_3$
(65) R=$-(CH_2)_2$-环戊基

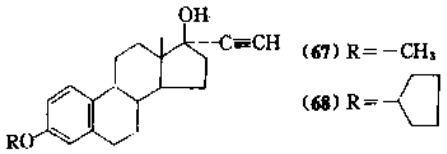
(2) 炔雌醇及其醚类　合成雌激素炔雌醇[46] (乙炔雌二醇，ethinylestradiol，简称 EE) [57-63-6] (66)，由雌酮经乙炔化反应制得，由于试剂从甾体碳架最小位阻的 α 面进攻而引入 17α-乙炔基，如式 (16) 所示。


(27)　(66)　(16)

17α 处引入的乙炔基增加了 C_{17} 处的位阻，该处的羟基因之难被代谢失活，故其口服的雌激素样活性为母体 (雌二醇) 的 15～20 倍，适用于治疗功能性子宫出血，月经紊乱 (如闭经、经少、痛经等)、更年期综合症。口服其 0.05mg 片剂，每天 3 次，每次 1 片。将炔雌醇与孕素类避孕药合并使用，除有抑制排卵的协同作用以增强避孕功效外，还可减少突破性出血。目前国外常用的雌孕复方口服避孕药中的合成雌激素主要是炔雌醇或其醚类。

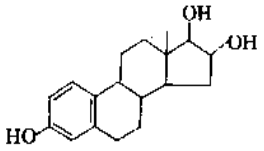
美雌醇 (炔雌甲醚，炔雌醇-3-甲醚，mestranol，EE-3ME) [72-33-3] (67)，口服后易被胃肠道吸收，代谢分解缓慢，其雌激素样活性约为雌二醇的 3～4 倍，突破性出血的副作用较小，除用于妇科有关疾病外也可与孕素避孕药组成复方女用口服避孕药。

炔雌醚[47] (炔雌醇-3 环戊醚，quinestrol，CEE) [152-43-2] (68)，这种长效合成雌激素的活性约为炔雌醇的 4 倍，口服后贮存于体内脂肪中，缓慢释放出代谢物炔雌醇而显效，其抑制排卵作用可维持 1 个月以上，可与氯地孕酮，炔诺孕酮等合成孕激素组成每月口服一次的长效孕雌复合避孕片，所含孕激素可使子宫内膜脱落引起撤退性出血。此外，它也可用于治疗绝经期综合症及其它各种因雌激素不足所致的疾病。


(67) R=$-CH_3$
(68) R=环戊基

(3) 雌三醇　雌三醇[48] (estriol) [50-27-1] (69)，能降低血管的通透性，增加血小板的粘着性，可应用于多种出血性疾病，例如血小板减少性紫癜、胃肠道溃疡出血等以减轻出血症状。也适用于一般手术前后以减少出血量与缩短出血时间，对耳鼻喉科手术出血时是一种有效的止血剂，对扁桃体摘除术、子宫切除术后均有快速止血作用。也可用于计划生育术后出血淋漓不尽及其它月经过多症。本品对子宫颈阴道有选择性软化与扩张作用，在人工流产和中期引产子宫颈软化不良，宫口开全不良时，可用作辅助药物。一般每次肌注 10mg/ml，用药时间视疗效反应而定。对于妇女更年期综合症，可口服 1mg/d 片剂，连续服用 2～3 个月，对子宫颈炎，老年

性阴道炎可采用0.01%外用搽剂局部涂擦，也有明显的疗效。

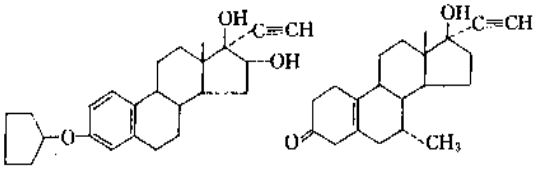


(69)

(4) 妇女更年期综合症治疗药　妇女进入更年期后，卵巢功能逐渐衰退，垂体和卵巢的激素平衡失调，雌激素分泌减少，产生一系列植物神经系统功能失调的症状，对于这种更年期综合症除采用雌激素补充疗法以改善症状外，也可采用下列药物进行对症治疗。

a. 尼尔雌醇 (nylestriol) [39791-20-3] (70)，适用于治疗因雌激素缺乏引起的妇女绝经期、更年期综合症，诸如潮热、出汗、头痛目眩、烦燥易怒、神经过敏、外阴干燥等症状，每月口服1次，每次5mg，症状改善后，维持剂量每次1～2mg每月1～2次。

b. 替勃龙[49] (tibolone) [5630-53-5] (71)，Org OD-14，其2.5mg片剂的商品称Livial (利维爱)。此合成甾体药物经动物试验表明，它兼具孕激素与雌激素样活性，以及很弱的雄激素样活性，适用于更年期或手术后绝经妇女机能紊乱疾病的治疗。绝经后妇女口服2.5mg/d可防止骨钙丢失以防治骨质疏松症。长期用药后对子宫内膜并无刺激作用，也无内膜增生或男性化的迹象，在长达6年的安全性研究中，发现它对肝脏与凝血因子无影响，对血纤维蛋白的溶解作用系统显示阳性效应。



(70)　　(71)

3.4.2. 非甾雌激素类化合物

由于雌二醇等天然雌激素结构复杂，合成繁难，因此研究寻找结构简单的合成代替品，结果发现己烯雌酚效果与雌二醇近似，并可口服，制备也较简便，临床上已广泛采用其反式异构体。其立体结构与雌二醇极为相似，例如与受体形成氢键的两个羟基，在此两药物中的构象相似，它们的空间距离 (HO—C…C—OH) 均为1.45nm，羟基所联碳之间的空间相距为0.855nm，碳环分子的空间宽度为0.388nm。如图4所示。

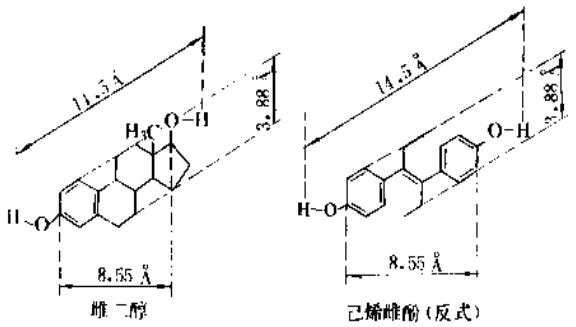
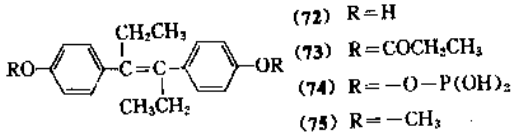


图4　雌二醇和己烯雌酚立体结构示意图
(1 Å = 0.1nm)

己烯雌酚 (乙　酚，diethylstilbesterol) [56-53-1] (72)，适用于治疗闭经、痛经、月经过多或过少，老年性阴道炎等。它的下列酯类或醚类衍生物也被采用。如己烯雌酚二丙酸酯 (diethyl stilbesterol dipropionate) [130-80-3] (73)；磷雌酚 (fosfestrol) [522-40-7] (74)；己烯雌酚二甲醚 (dimestrol) [130-79-0] (75)。



(72) R=H
(73) R=COCH$_2$CH$_3$
(74) R=—O—P(OH)$_2$
(75) R=—CH$_3$

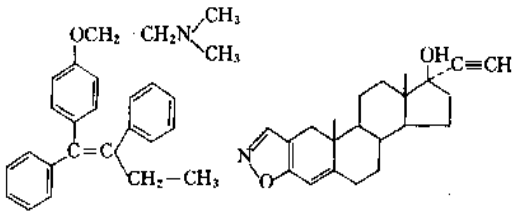
3.4.3. 抗雌激素

抗雌激素是些具有对抗雌激素活性的化合物，它们的化学结构不同、类型各异。主要用于转移乳腺癌的姑息疗法。已知部分乳腺癌细胞具有雌激素受体蛋白 (estraphilin)，其生长依赖雌激素支持。切除卵巢中断体内雌激素的来源，乳腺癌的发展则能减慢或退缩，此也为抗雌激素治疗乳腺癌的依据。此外还可用于前列腺良性增生或子宫内膜异位症的治疗。

(1) 雌激素受体的竞争性拮抗剂　他莫昔芬 (三苯氧胺，tamoxifen) [10540-29-1] (76)，可治疗晚期乳腺癌，它与雌二醇竞争乳癌细胞的雌激素受体，阻止雌激素对乳癌的促进作用，抑制乳腺癌的发展，绝经后患者使用此药，疗效更好[50]。

(2) 抗促性腺激素药物　达那唑 [17230-88-5] (danazol) (77)，能抑制垂体促性腺激素分泌，从而降低卵巢雌激素的形成，临床上用以治疗子宫内膜异位症，中国产品称炔睾醇[51]。

(3) 芳构化酶抑制剂[52]　已介绍雄烯二醇 (26) 与睾酮素 (14) 等在体内经芳构化转变为雌二醇 (20)，体内的胆甾醇经生源合成为雄激素时，芳构化也是必经的一步重要步骤。已知与雌激素依赖的乳腺癌、子宫内膜



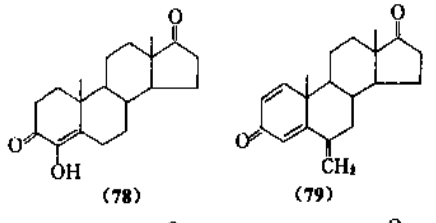
(76)　　(77)

癌与前列腺良性增生等的症状，均可受芳构化酶抑制剂的控制。例如，乳腺癌细胞中的主要雌激素雌酮硫酸酯是雌二醇的前体物质，而体内雌激素的形成需依赖芳构化酶，能够抑制此酶活性的药物就能降低体内雌二醇的水平，显示治疗雌激素依赖性肿瘤的作用。

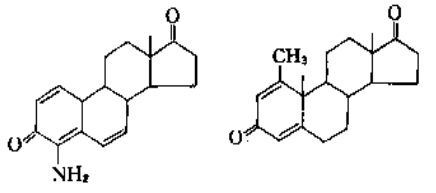
甾体芳构化酶不可逆抑制剂（78）～（81）均已作为抗癌药进入临床研究，(81) 对前列腺良性增生也有疗效。如表 5 所示。

表 5　甾体芳构化酶不可逆抑制剂

结构式编号	化合物名称	代号	CAS 登录号
(78)	formestane	GP32349	[566-48-3]
(79)	exemestane	FCE24304	[107868-30-4]
(80)	minamestane	FCE24928	[105051-87-4]
(81)	atamestane	SH489	[96301-34-7]



(78)　　(79)



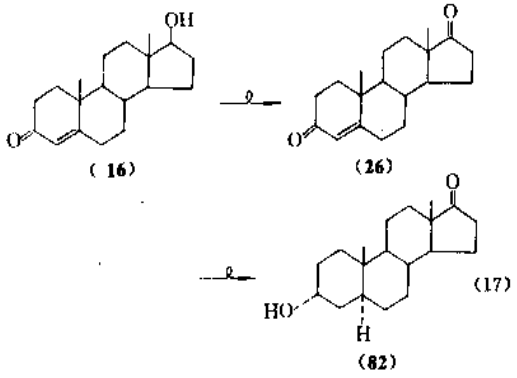
(80)　　(81)

3.5.　雄激素与合成雄激素及其相关物

3.5.1.　雄激素与合成雄激素

由睾丸间质细胞分泌的雄激素能促进雄性性器官的形成与发育、第二性征的发生与维持。

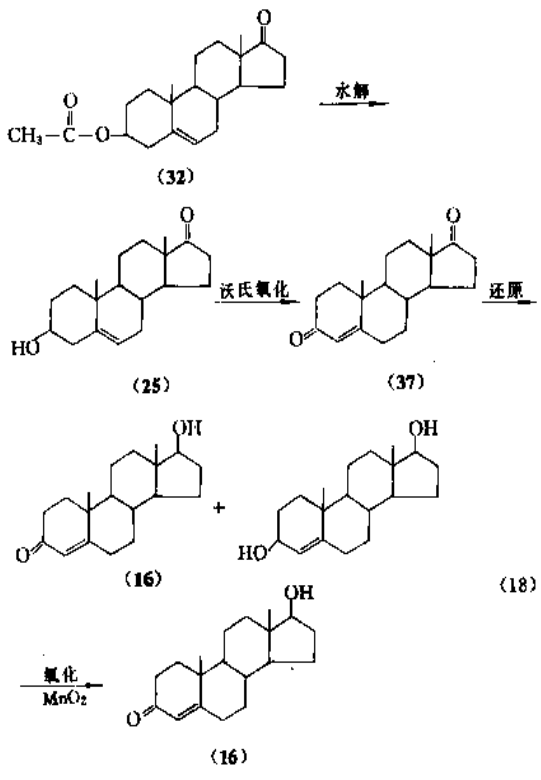
天然界存在的并最早从尿中分离出来的雄激素是雄酮（雄甾酮，androsterone）[53-41-8]（82），尔后又从尿中分离出去氢表雄酮（25），其活性为雄酮的 1/3～1/5。从雄仔牛的睾丸中分离出来的睾酮（16），其活性最强，约为雄酮的 10 倍，现已明确它是睾丸分泌的原始激素，另一雄激素雄酮是其代谢产物，活性较低。雄烯-3,17-二酮（26）是睾酮的中间代谢物，其活性介于睾酮与雄酮之间。



(16)　　(26)　　(17)　　(82)

天然雄激素具有多种生理作用，用于治疗时，有些表现为副作用，此外它们口服后，生理活性易被减少或消失，持效短暂，改造化学结构，寻找新药期能使其活性增强，延续或使主副作用分开，具体目标是开发比天然睾丸素活性更强并有持续作用的口服高效雄激素药物或使同化作用增强而雄激素样活性减弱的促蛋白同化药物。

（1）睾酮及其酯类　睾酮（16）可用于男性因睾丸内分泌机能低落所引起的病症，临床适应症有无睾症的替代治疗。男性更年期综合症、阳痿、具有明显的性机

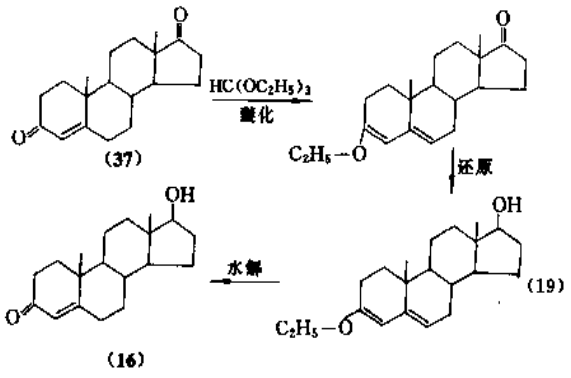


(32)　(25)　(37)　(16)　(18)　(16)

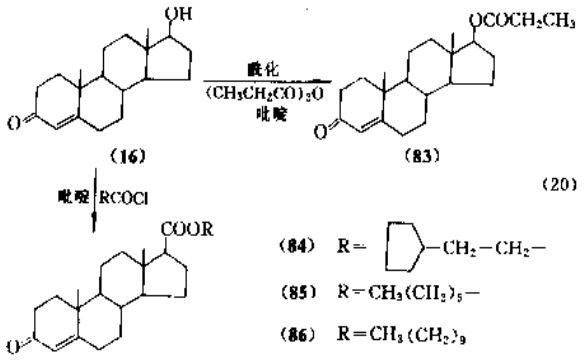
能减退的青春期后的隐睾症、睾丸萎缩或机能衰退等。由于它口服后经肝脏被破坏而失活，故多肌注其油溶液制剂，但作用也不够持久，为了提高其作用的持续时间，现多采用人工合成的睾酮酯类。

生产睾酮及其酯类可采用去氢表雄酮醋酸酯(32)为原料，碱性水解成去氢表雄酮（25），沃氏氧化成 AD (37)，用钾硼氢还原得睾酮（16）与 C_3 羰基也被还原成副产物的混合物，最后用活性二氧化锰选择性氧化所夹杂的副产物以制得睾酮。其反应过程如式（18）所示。

也可用 AD(37) 为原料，先用原甲酸三乙酯使 C_3 羰基醚化保护后，用钠与异丙醇作还原剂使 17-羰基还原成羟基，最后水解而得睾酮。其反应过程如式（19）所示。



睾酮丙酸酯（testosterone propionate）［57-85-2］(83)，是用丙酸酐与睾酮在吡啶存在下经反应制得。其它则改用相应的酰氯作酰化剂分别制得睾酮的环戊丙酸酯(testosterone cypionate)［58-20-8］(84)；庚酸酯(testosterone enanthate)［315-37-7］(85)与十一酸酯(testosterone undecylate)（86）。其反应过程如式（20）所示。



(20)

睾酮是针状结晶，可溶于乙醇、乙醚、及其它有机溶剂，不溶于水。自稀丙酮中析出的结晶熔点 155℃，$[\alpha]_D^{24}$+109°（1%，乙醇）。其丙酸酯可溶于乙醇、乙醚、吡啶及植物油等。从乙醇中析出棱状结晶熔点 118～122℃，$[\alpha]_D^{25}$+83～+90°(10mg 溶于 10ml 二噁烷中)，其戊酸酯晶体熔点 36～37.5℃。环戊丙酸酯晶体熔点 101～102℃，$[\alpha]_D^{25}$+87°($CHCl_3$)；十一酸酯为白色结晶熔点 61～62.5℃，$[\alpha]_D^{25}$+71.8°（二噁烷）。

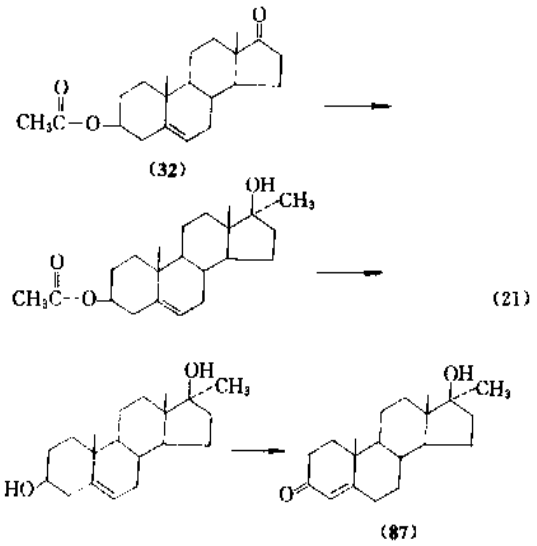
肌注丙酸睾酮的油溶液制剂，用于月经过多，功能性子宫出血及老年性骨质疏松症时每次 25～50mg，隔日一次；用于再生障碍性贫血症及女性乳癌、乳癌骨转移症，每次肌注 50～100mg，隔日一次。

睾酮的环戊丙酸酯与庚酸酯都是每月注射一次的长效合成激素药物。此外，睾酮庚酸酯还在世界卫生组织的主持下，正被开发成为男性避孕药，每周肌注 200mg，可使正常男性受试者引起无精症的避孕效果，有可能成为一种有效而持续的男性避孕方法。

中国生产的睾酮十一酸酯注射液，主治男性功能减退的克兰菲特综合症（Klinefelt sydrome）。每月肌注 250mg，能提高血清睾酮水平，促进第二性征发育，增强性功能。

国外同类产品 Andriol（安雄），系含此药 40mg 的胶囊，适用于男性性功能低下的睾酮替代疗法，开始 2～3 周内口服 120～160mg/d，然后用维持量为 40～100mg/d，早晚饭后各服一半。本品也适用于男性更年期综合症以及由于雄性激素缺乏而引起的骨质疏松症等。

(2) 甲睾酮　（甲基睾丸素，methyl testosterone）［58-18-4］(87)，可用去氢表雄酮醋酸酯（32）为原料，经格氏反应改造 17-羰基，C_3 酯基水解再经沃氏反应而制得，如式（21）所示。



由于在 C_{17} 处引入的甲基对 C_{17} 羟基增加了位阻，使叔羟基在体内的代谢氧化较难进行，因而可以口服或舌下含服其片剂（5mg/片）。它能促进男性性器官及第二性征的发育与成熟，适用于治疗无睾症及隐睾症。它还能对抗雌激素，抑制子宫内膜生长及卵巢与垂体功能，妇科用于月经过多、子宫内膜异位症及更年期综合症。此外，还可用于小儿再生障碍性贫血。

3.5.2. 促蛋白同化甾体药物

睾酮与甲睾酮都兼具雄激素样活性与促蛋白同化作用。为了分并这两种生理活性，以便寻找促蛋白同化作用更强而雄激素样活性较弱的新药，人们改造其化学结构，例如改变其碳架成为5α-雄甾烷或19-去甲基化合物，或在A环2，3-位稠合杂环；或改变原有功能基团邻近的结构，例如在4-烯-3-酮旁引入$C_{1,2}$烯键，或2-羟亚基等；或在7α处引入甲基等。再通过构效关系的研究，至今已有不少促蛋白同化甾体药物开发上市，它们能促进蛋白质合成和抑制蛋白质异化（catabolic activity）、能促进机体组织与肌肉的增长。适用于病后虚弱、老年体衰、慢性消耗性疾病、重病以及各种手术后的恢复期的病人。在进行病因治疗的同时，作为辅助药物以增进食欲，增强体力，改善体质，加速康复。此外，它们还可以促使磷、钙在骨组织中沉积，对骨折愈合不良及骨质疏松症等也有疗效。

药理筛选工作多以去势雄大鼠提肛肌（levator ani）的增重表示被筛选物的促肌作用（myotrophic effect，常用M表示），借以代表其促蛋白同化作用的强弱。以前列腺（ventral prostate）的增重［或与储精囊（seminal vesicles）增重的总和］表示其雄性激素样活性（androgenicity，常用A表示），两者的比值（anabolic angrogenic ratios，常用M/A表示）称分化指数（separation index），它可反映被筛物是否适用为促蛋白同化药物，因为理想的药物应该是M大，A小，M/A大，同时要无其它内分泌活性等副作用，筛选试验中对比生理活性效能时，多用睾酮或其丙酸酯作为注射给药时的标准物，甲睾酮则为口服给药时的标准物。

现将有关促蛋白同化甾体药物分述如下。

（1）甲睾酮类衍生物

a. 美雄酮[53]（去氢甲睾酮，methandrostenolone，metandienone）［72-63-9］（88），商品名大力补（Dianabol），与甲基睾酮相比，M为其2.14而A仅其0.57，M/A为3.7，为一常用的口服促蛋白同化药，其主要药理作用如下。

（a）促进蛋白质合成，抑制蛋白质异化，维持正氮平衡，使食欲增进，肌肉增长，体重增加。

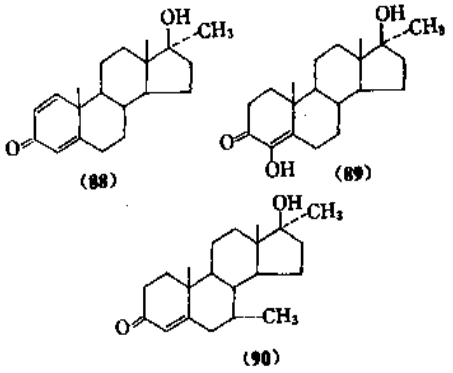
（b）促进钙磷在骨组织中沉积，促进骨细胞间质形成，加速骨钙化和骨生长。

（c）促进组织新生和肉芽形成，加速创伤和溃疡的修复。

（d）降低胆甾醇，改善脂质代谢。

适用于慢性消耗性疾病，严重感染、创伤、烧伤和手术后康复以及纠正应用肾上腺皮质激素所致的负氮平衡。还适用于骨质疏松症，骨折不易愈合，小儿发育不良，侏儒症及产后衰弱。此外，对慢性冠动脉功能不全，心肌梗塞，溃疡病及糖尿病性视网膜炎也有效。为提高其疗效，宜同时服用适量蛋白质、糖、维生素和矿物质等。

b. 羟甲睾酮（4-羟基甲睾酮，oxymesterone）［145-12-0］(89)，其M为甲睾酮的3.3，而A仅为其0.5，M/A为6.6。甲睾酮的7α-甲基衍生物勃拉睾酮[55]（bolasterone）［1605-89-6］(90)，其M为甲睾酮的13，A为其3，M/A为4.3。



(88)　(89)　(90)

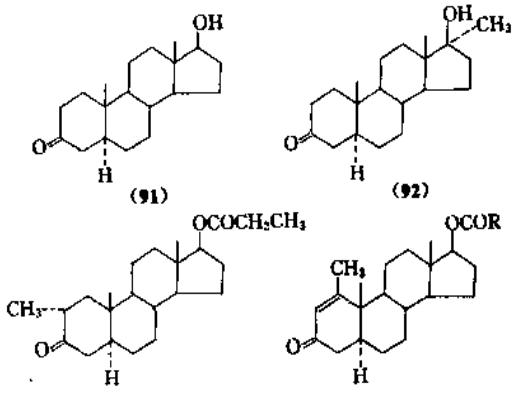
（2）5α雄甾烷类衍生物

a. 雄诺龙（双氢睾酮，stanolone，androstanolone）［521-18-6］（91），其M为睾酮丙酸酯的2.5，A为其1.53，M/A为1.6，它的戊酸酯是每周肌注一次的长效药物，商品名Apeton-Depot。

b. 美雄诺龙（mestanolone）［521-11-9］(92)，口服有效，其M为甲睾酮的2.2，而A仅为其0.7，M/A为3.2。

c. 屈他雄酮丙酸酯（2α-甲基双氢睾酮丙酸酯[56]，dromostanolone propionate）［521-12-0］(93)，其M为丙酸睾酮的2倍，而A仅为其0.5，M/A为4，国外商品名Drolban。

d. 美替诺龙醋酸酯（Δ^1-甲基双氢睾酮醋酸酯，methenolone acetate）［434-05-9］(94)，其M为睾酮丙酸



(91)　(92)

(93)

(94) R=—CH_3

(95) R=—$(CH_2)_5CH_3$

酯的 4.4～5 倍，而 A 仅其 0.1～0.2，M/A 为 25～44，国外商品名 Drimobolan 或 Primonabol。可口服或肌注使用。

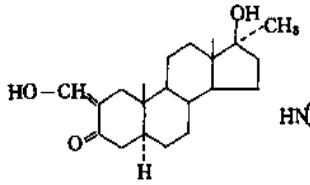
e. 美替诺龙庚酸酯 (methenolone enanthate) [303-42-4] (95)，其 M 为睾酮丙酸酯的 5 倍，而 A 仅其 0.1，M/A 高达 50，商品名 Primobolan、Depot 或 Nibal，是每 2 周肌注一次的长效药物。

f. 羟甲烯龙（康复龙，oxymetholone）[434-27-1] (96) 是口服促蛋白同化药，它与甲睾酮相比，M 为其 1.46，A 仅为其 0.31，M/A 为 4.7，尚可用于治疗再生障碍性贫血。商品名 Adroyd 或 Nastenon[57]。

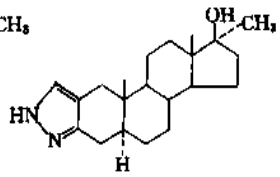
g. 司坦唑（康力龙，stanozolol）[57] [10418-03-8] (97)，其 M 为甲睾酮的 2 倍，而 A 仅其 0.33，M/A 为 6。国外商品名 Stromba。

h. 夫拉扎勃（呋咱甲氢龙，furazabol）[58] [1239-29-8] (98)，其 M 为甲睾酮的 2 倍，A 为其 0.97，M/A 为 3.51，中国商品名去脂舒，它口服后除显示促蛋白同化作用外，还能改善脂质代谢，降低血清中的甘油三酯水平；对于甲状腺肿大症也有一定疗效。

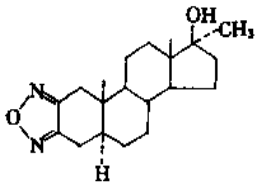
i. 氧雄龙[59]（内酯氢龙，oxandrolone）[53-39-4] (99)，其 A 环具有内酯结构，它的 M 为甲睾酮的 3.22 倍，A 为其 0.24，M/A 为 13.41，商品名 Anavar 或 Oxadrin。它能改善脂代谢，降低胆甾醇，近年来还开发其新用途，例如治疗饮酒引起的肝中毒等。



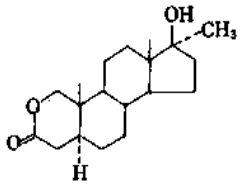
(96)



(97)



(98)

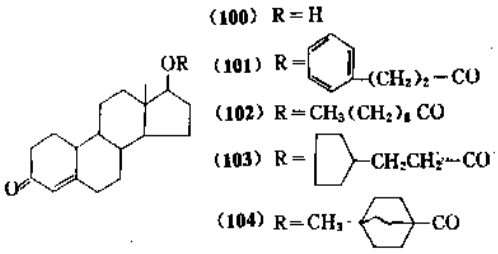


(99)

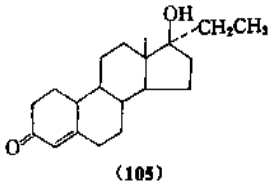
(3) 19 去甲基衍生物

a. 南诺龙[60] (nandrolone) [434-22-0] (100)，其促蛋白同化作用比睾酮强，它与长链羧酸形成的酯都是肌注用长效促蛋白同化药物，例如其苯丙酸酯[61] (nandrolone phenpropionate) [62-90-8] (101)，肌注一次可维持疗效 1 周以上，它的 M 为丙酸睾酮的 1.5 倍，而 A 仅其 0.15，M/A 为 10，商品名 Durabolin、Norandrol 或 Norstenol等，中国商品称苯丙酸诺龙，它能促进氮素在体内的贮留与氨基酸的合成，有利于蛋白质的同化及在细胞内的贮存。同时还能抑制蛋白质的分解代谢，适用于发育不良、营养失调、消耗性疾患；手术前后、严重外伤、火伤以促进其伤口愈合；也可减少长期服用皮质激素引起的副作用。其针剂为每 1ml 含 10mg 或 25mg。

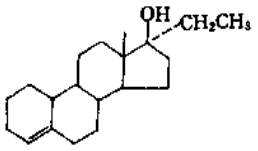
b. 南诺龙癸酸酯[62] (19-去甲基睾酮癸酸酯，nandrolone decanoate) [360-70-3] (102)，商品名 Deca-Durabolin，其 M 与苯丙酸诺龙相同，但 A 较小，M/A 为 12.1。肌注后可维持 3～4 周之久。此外，国外上市的商品还有南诺龙环戊丙酸酯(nandrolone cypionate)[601-63-8](103)，商品名 Depo-Nortestonat，与 nandrolone cyclotate [22263-51-0] (104) 等。



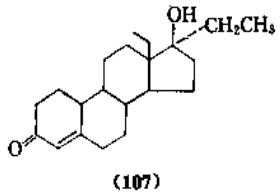
c. 诺乙雄龙[63]（17α-乙基-19-去甲基睾酮，norethandrolone）[52-78-8] (105)，商品名 Nilevar。其 M 为甲睾酮的 0.75，而 A 为其 0.22，M/A 为 3.4。可口服或肌注促进蛋白同化。它的 3-去氧衍生物乙雌烯醇[64] (ethylestrenol) [965-90-2] (106)，其 M 为甲睾酮的 3～4 倍，而 A 约为其 1/5，M/A 为 15～20，可口服使用。国外商品名有 Durabolin-O、Maxibolin、Orabolin 等。其 18-甲基衍生物诺勃酮[65]（乙高诺龙，norbolethone）[1235-15-0] (107)，其 M 比甲睾酮强 2 倍，而 A 仅为其 0.1，M/A为 20，口服用于体弱消瘦、发育不良等。商品名 Genabol。



(105)



(106)

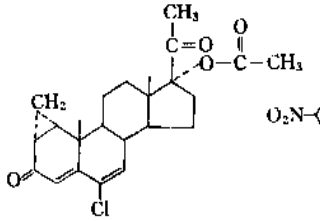


(107)

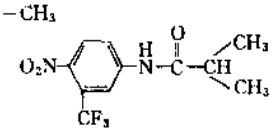
3.5.3. 抗雄激素与 5α 还原酶抑制剂

(1) 抗雄激素　凡能抵消或抑制雄激素睾酮活性的物质。例如一些能与睾酮竞争而优先与雄激素受体结合的环丙孕酮醋酸酯[66] (1α,2α-环丙氯地孕酮，cyproterone acetate) [421-51-07] (108) 及非甾体新药氟他胺[67] (氟硝丁酰胺，flutamide) [13311-84-7] (109)，均已被临床

用作抗雄激素的药物。



(108)

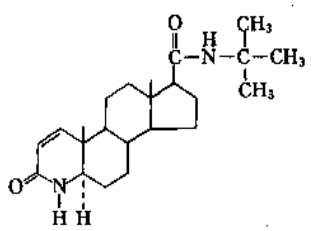


(109)

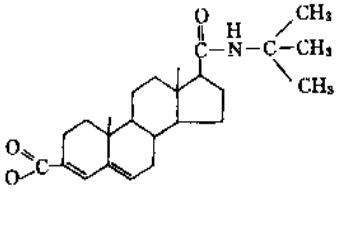
(108) 具有很强的孕激素样活性，可与雌激素合用供妇女口服避孕。它的抗雄激素活性可用以治疗雄激素依赖性的前列腺瘤，抑制男性性欲，治疗男青年性早熟，以及供妇女治疗雄激素依赖性的粉刺、痤疮，皮脂溢性皮炎和秃发等。

(109) 主要用于雄激素依赖性肿瘤前列腺癌患者的姑息治疗，它能与雄激素竞争肿瘤部位的雄激素受体，阻滞肿瘤细胞对雄激素的摄取和/或抑制雄激素与靶器官的结合。当它与雄激素受体结合成复合物并进入细胞核内与核蛋白结合，可抑制肿瘤细胞的生长。口服剂量每次 250mg，每天 2 次。患者长期服药后，半数以上骨痛减轻，前列腺体积缩小，排尿困难以及一般症状均有不同程度的改善。

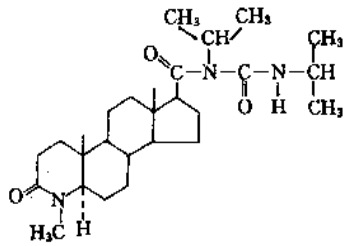
(2) 5α还原酶抑制剂　睾酮在 5α 还原酶作用下，在体内能转变成 5α-双氢睾酮 (29)，后者能诱发前列腺良性增生，前列腺癌的发展也需依赖 (29)，抑制 5α 还原



(110)



(111)



(112)

酶的活性可降低体内 (29) 的水平，从而防治前列腺肥大与前列腺癌；现已研制成功的 5α 还原酶抑制剂 finasteride[58] (MK906) [98319-26-7] (110) 已被用作前列腺良性增生的治疗药，商品名 Proscar；现已进入临床研究的其它新 5α 还原酶抑制剂还有 SKLF105657 [119169-78-7] (111)；与 turosteride(FCE-26073)[137099-09-1] (112) 等。

4. 皮质激素

4.1. 概　况

皮质激素 (adrenal cortical hormones)，为肾上腺皮质所分泌的一类甾体激素的总称，又称肾上腺皮质甾体激素 (adrenal steroid hormones)。体内的甾体激素，是由发源于中胚层的内分泌腺所产生。肾上腺皮质是此类内分泌器官，由外向内分为球状带、束状带和网状带 3 层。球状带占皮质的 15%、束状带占皮质的 78%，它们是分泌皮质激素的重要场所。网状带占皮质的 7%，分泌少量的性激素，它们虽然也是甾体激素，但不属于皮质激素。

按生理作用，皮质激素可分为糖皮质激素 (glucocorticoids) 和盐皮质激素 (mineralocorticoids) 两类。糖皮质激素对糖、脂肪、蛋白质 3 类物质的代谢都有调节作用，并能提高机体对各种不良刺激的抵抗能力。盐皮质激素主要调节水盐代谢，对维持机体的电解质平衡和体液容量起重要作用。

从 20 世纪 30 年代开始，Wintersteiner，Pfiffner，Kendall 和 Reichstein 等对存在于肾上腺皮质中的天然甾体化合物进行了系统的分离和结构分析工作[60]，至今已分离得到的甾体化合物有近 50 种，它们的结构均已阐明。其中典型的皮质激素类甾体化合物仅 7 种：它们是糖皮质激素皮质醇 (cortisol) (113)、可的松 (cortisone) (114)、皮质酮 (corticosterone) (115)、11-去氢皮质酮 (11-dehydrocorticosterone) (116) 和盐皮质激素去氧皮质酮 (cortexone，deoxycorticosterone) (117)、11-脱氧皮质醇 (cortexolone) (118)、醛甾酮 (aldosterone) (119)。这 7 种中又仅皮质醇、皮质酮和醛甾酮 3 种有明显的激素特征，其它 4 种虽然也常有较高的生理活性，但往往被考虑为是真正的皮质激素的前体或代谢产物。

盐皮质激素皮质酮自 1938 年已有市售，是第一个用于治疗阿狄森氏病 (一种由于肾上腺损伤引起肾上腺皮质机能减退，皮质激素分泌不足的致死性疾病) 的甾体激素。1949 年发现可的松具有抗关节炎作用，揭示了皮质激素的重要药用价值。可的松和皮质醇 (也称氢化可的松) 最初被用于风湿性疾病的治疗，20 世纪 50 年代中期以后，这两种皮质激素，特别是许多新的经化学修饰而人工合成的糖皮质激素已成为临床上和工业上非常重要的一类药物。

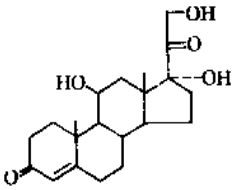
最初在工业上获取天然皮质激素，特别是可的松和皮质醇，是采用从动物肾上腺中进行提取的方法。随着对有效的半合成方法的研究和发展，目前提取法已不重要，而是完全被半合成生产方法所代替了。

4.2. 肾上腺皮质激素的化学结构

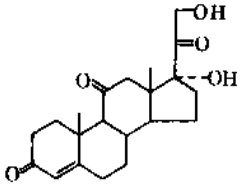
人体肾上腺皮质激素，在体内大多由胆甾醇代谢衍生而来，其化学结构与胆甾醇相似，故属于类固醇类，即甾体（steroids）化合物，都具有由A、B、C、D 4个环形成的环戊烷全氢菲的环状基本骨架。

所有天然肾上腺皮质甾体激素，均是5α孕甾烷（17）的衍生物。5α-孕甾烷系指C_5氢原子为α构型，C_{10}和C_{13}上的角甲基为β构型。7种天然肾上腺皮质激素类甾体化合物的结构式分别为（113），（114），（115），（116），（117），（118）和（119）。

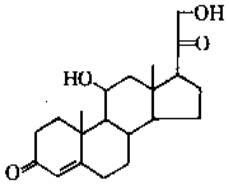
糖皮质激素



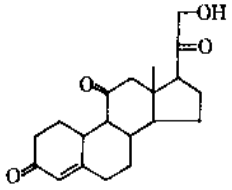
（113）



（114）

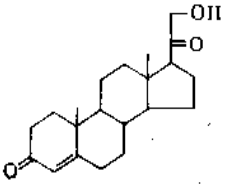


（115）

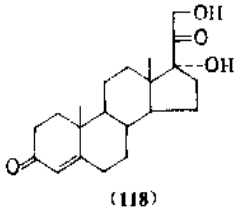


（116）

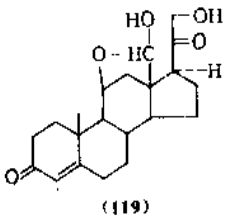
盐皮质激素



（117）



（118）



（119）

这些化合物共同的重要结构特征，是都具有α，β-不饱和3-酮-4-烯结构及17β位上有一个α-羟基酮边链。11β-羟基或11-酮基是产生糖皮质激素活性的重要结构单元。在盐皮质激素中，缺乏11-羟或酮基（如皮质酮），或者处于在生理上非活性的形式（如醛甾酮中的半缩醛结构）。17α-羟基有促使糖皮质活性增加的作用。

4.3. 生理作用

对于天然的和许多经化学结构修饰而人工合成的糖皮质激素，必须注意区分它们正常的生理作用和后来发展的治疗上重要的药效作用。糖皮质激素的生理作用主要表现在对糖代谢的影响，它们能增加肝中糖原的形成、提高血糖浓度、促进糖原异生作用（gluconeogenesis），即能将蛋白质分解代谢而得的氨基酸转变为糖。同时还具有增强机体对各种不良的物理和心理刺激的抵抗作用，维持正常的内环境。治疗上的药效作用主要是它们的抗炎作用。

盐皮质激素对于维持细胞内外钠离子和钾离子的正确分布，保持正常的渗透平衡起着重要作用。肾上腺皮质功能的障碍，将导致钠离子和氯离子排泄的增加，钾离子排泄的减少；或钠离子和氯离子排泄的减少，钾离子排泄的增加。结果将出现严重的水代谢紊乱。盐皮质激素中的醛甾酮对于矿物质代谢的作用，比其它激素强的多，其保留钠离子的活性约是去氧皮质酮的25～30倍，排泄钾离子的活性约是去氧皮质酮的5倍。

测定这些生物活性的实验室试验方法有：测定糖皮质激素和抗炎活性的肉芽肿囊试验（granuloma pouch assay）[70]、动物足水肿试验（paw edema assay）[71]、肝糖原试验（liver glycogen assay）[72]、胸腺退化试验（thymus involution assay）[73]和测定电解质平衡的盐皮质激素试验（mineralocorti coid assay）[74]。利用这些实验室试验，可以区分糖皮质激素和盐皮质激素，及估计它们糖皮质激素活性、抗炎活性和盐皮质激素活性的大小。肾上腺皮质甾体化合物的分类，是依据它们的主要生物活性。其主要作用表现为影响糖代谢、胸腺及有抗炎作用的，属于糖皮质激素；主要作用表现为影响电解质平衡的，属于盐皮质激素。然而严格地区分这两类激素有时是困难的，因为不少糖皮质激素同时具有相当强的盐皮质激素活性。同样，不少盐皮质激素也兼有相当的糖皮质激素活性。

一些局部的抗炎活性试验，可更直接地观察抗炎作用。如可应用致炎性的四氢糠醇，同时又作为甾体化合物的溶剂，直接涂布于试验动物的前臂用四氢糠醇致炎后再用药物试行消炎[75]或将甾体化合物皮下注射于前臂的一个小的圆形试验区，在此位子上敷以一小块含有标准体积巴豆油的药棉，进行观察[76]。

甾体激素产生生理和药理活性的作用机理，与含氮激素有所不同。含氮激素是与靶细胞膜上的特异受体相结合，继而发生一系列生化变化而产生作用。甾体激素是通过细胞膜扩散入细胞内和细胞浆中的受体结合，形

成激素-受体复合物，并使受体发生构象改变。然后，激素-受体复合物移位入细胞核内，与核内受体结合。此核内受体是染色质中的非组蛋白蛋白质（酸性蛋白质）。激素-受体复合物与该受体结合，即引起该结合部位的DNA转录，生成mRNA。mRNA透过核膜进入胞浆，导致特异蛋白的生成，从而发挥该激素的生理作用，见图5。

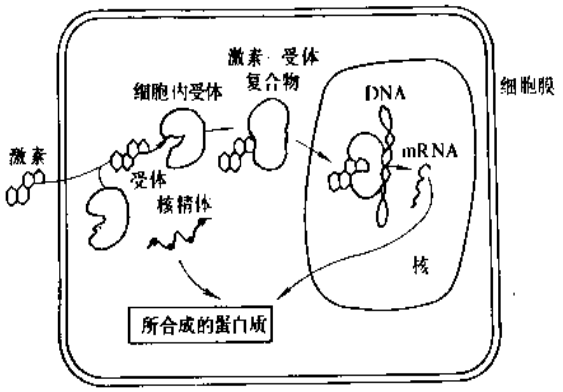
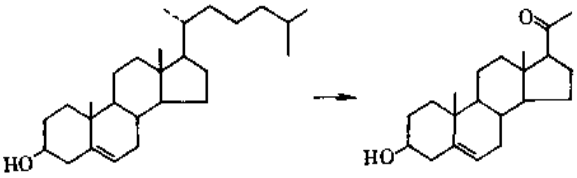


图5　甾体激素作用机理示意图

4.4.　生物合成和代谢

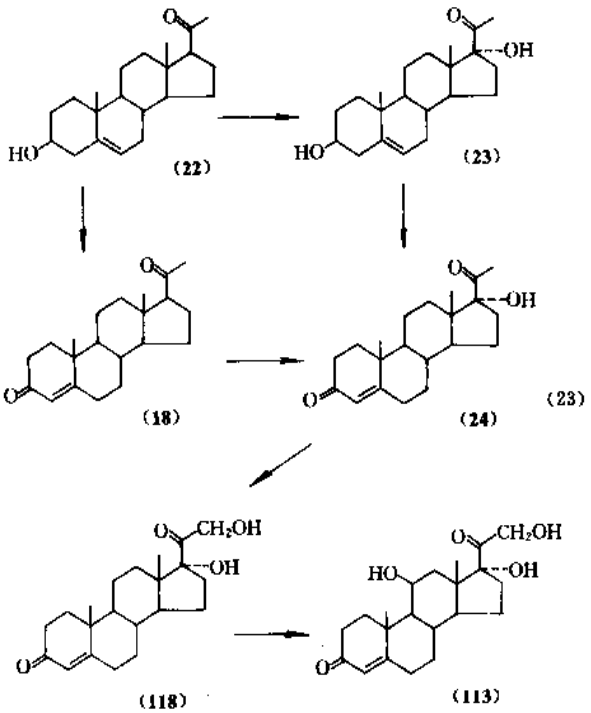
肾上腺皮质是一种外周内分泌腺。肾上腺皮质激素在该腺体中的形成和分泌受下丘脑-垂体体系释放的激素所控制和调节。当机体受到轻微的不良刺激时，就可引起肾上腺皮质的活性迅速提高。同时，肾上腺皮质中的皮质激素水平又对下丘脑-垂体体系起着反馈调节作用。

肾上腺皮质激素的生物合成起始于胆甾醇（胆固醇）（cholesterol）（21），首先经氧化转变为孕烯诺龙（pregnenolone）（22），此化合物是合成糖皮质激素和盐皮质激素共同的专一的前体。如式（22）所示。

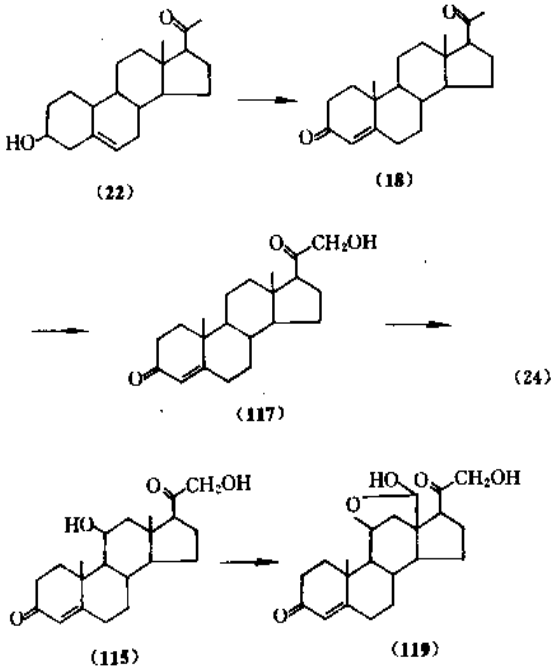


(21)　　(22)

从此化合物转变为糖或盐皮质激素，将涉及C_{11}，C_{17}，C_{18}，C_{21}的羟化、C_3的氧化等生化反应。由于相应于这些反应所需的各种羟化酶和氧化酶在肾上腺皮质的外层球状带和中层束状带中的含量不一，使糖皮质激素主要在皮质的中层束状带中形成，而盐皮质激素主要在外层球状带中形成。束状带中含有较多的C_{11}，C_{17}，C_{21}羟化酶。而球状带中含有较多的C_{11}，C_{18}，C_{21}羟化酶，缺乏C_{17}羟化酶。式（23）和（24）分别表示了皮质醇（cortisol）在束状带中，和醛甾酮（aldosterone）在球状带中的主要生物合成途径。



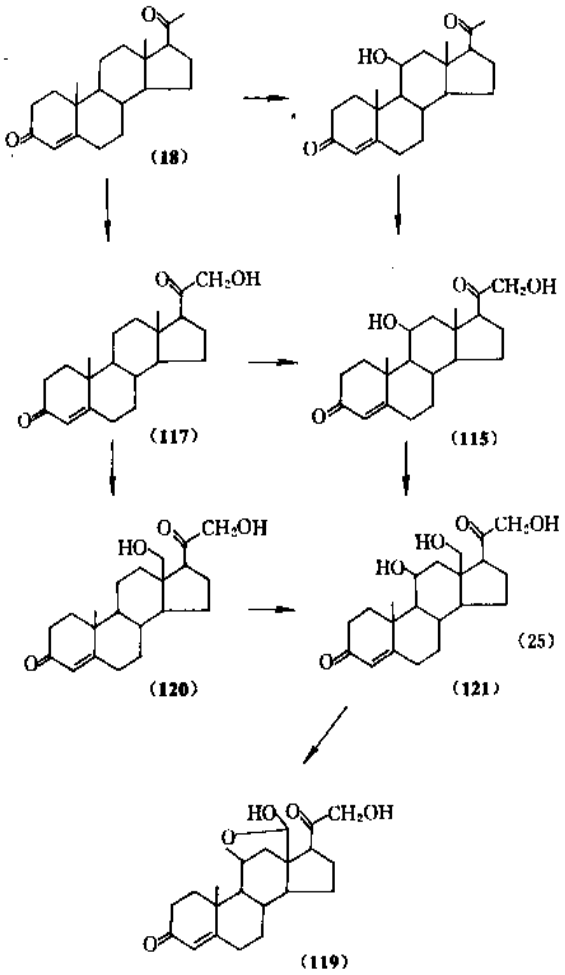
(22)　(23)　(18)　(24)　(23)　(118)　(113)



(22)　(18)　(117)　(24)　(115)　(119)

从式（23）、式（24）中可以看到糖皮质激素的生物合成，几步羟化的顺序是首先发生C_{17}羟化，然后相继在C_{21}和C_{11}羟化。而盐皮质激素的生物合成起始于C_{21}羟化。C_{17}羟化酶对C_{21}羟化物没有活性，不能使C_{21}羟化物继续在C_{17}引入羟基。

式(25)表示了18-羟基去氧皮质酮(18-hydroxycortexone)(**120**)和18-羟基皮质酮(18-hydroxycorticosterone)(**121**)的生物合成途径，这些过程在球状带和束状带中都能进行。但最后一步从18-羟基皮质酮转化为醛甾酮只能在球状带中进行。



正常人体主要肾上腺皮质激素的每天合成量和血浆平均含量见表6。

表6　肾上腺皮质激素的每天合成量和血浆平均含量

名　称	血浆平均含量 游离与结合，μg/dl	每天合成量 mg
皮质醇	13.9	15～40
皮质酮	0.4	1.3～4
醛甾酮	0.006	0.1～0.2
去氧皮质酮	0.006	0.2

皮质甾体激素的代谢主要在肝中进行，主要的酶降解反应[77]如下。

a. 4,5-位双键的氢化。对于1,2-位和4,5-位同时具有双键的皮质甾体化合物，则还可发生1,2-位双键的氢化，得A环饱和的化合物。

b. 3-酮、20-酮和11-酮的还原，得相应的羟基化合物。

c. 17-β位边链的氧化断裂，得17-酮化合物。

肾上腺皮质甾体激素代谢产物以3-葡糖苷酸(3-glucuronide)或3-硫酸酯的形式经尿中排泄。

4.5. 糖皮质激素

4.5.1. 治疗用途与副作用

较大剂量的天然糖皮质激素可以发挥抗炎作用、抗过敏和免疫抑制、抗内毒素与抗休克等作用，因而临床上可用于治疗多种疾病。其治疗作用主要基于它们对间质组织增生反应(特别象多关节炎、胸膜炎等引起的变态性和炎症性组织反应)的抑制作用。虽然糖皮质激素对许多疾病有很好的疗效，是临床上的一类重要药物，但是它们仅是起缓解症状作用，而并非是针对病因治疗。同时超生理剂量地应用皮质激素，会产生一些副作用。因此必须注意防止滥用。

临床上应用糖皮质激素进行治疗的方法，可分为替代疗法(substitution therapy)和药效疗法(pharmacodynamic therapy)两类。替代疗法是补充体内糖皮质激素的不足，主要用于慢性和急性肾上腺皮质功能不全、肾性综合症(柯兴氏综合症)、甲状腺危象和阿狄森氏病(与盐皮质激素合用进行治疗)等。药效疗法主要用于急性和慢性多关节炎、风湿热、变态性反应(如哮喘、阻塞性支气管炎)、各种类型包括心原性、过敏性和损伤性的休克以及烧伤和酸灼伤引起的休克、应急状态、胶原疾病、自动免疫疾病、中毒、急性痛风和恶性肿瘤(如白血病、淋巴肉芽肿)等。外用常用于皮疹、湿疹等皮肤疾患。对一些细菌感染疾病可与抗生素或其它化学治疗剂合用进行治疗。

临床使用糖皮质激素的方法有3种。

(a) 全身性用药，如口服、静脉注射和肌肉注射。口服用糖皮质激素，在结构上常为21-游离醇或其酯；用于静脉注射者21-位常为半琥珀酸酯钠盐、磷酸酯二钠盐等水溶性酯；用于肌肉注射者21-位常为游离醇和其短或长链的酯。

(b) 局部用药，常用21-位游离醇或它们的酯，以悬浮剂注射于关节或组织腔内。

(c) 外用，常用21-位为游离醇或酯，或17-酯的糖皮质激素，制成油膏剂、霜剂、洗剂或喷雾剂，用于皮肤病的治疗。同时在这些制剂中常加入0.5%新霉素硫酸盐或0.1%庆大霉素等广谱抗生素，以阻止细菌感染。

长期大量口服或注射糖皮质激素会引起多种副作用，如肾上腺皮质机能亢进、柯兴氏综合症（身体肥胖、满月脸、糖尿病和高血压）、胃肠道恶性肿瘤的形成、抑止肉芽和瘢痕组织形成、骨质疏松、髓体功能的抑止、肾上腺皮质萎缩、欣快症、促进感染危象、内分泌紊乱、骨骼肌形态改变和肌肉萎缩。天然糖皮质激素兼有较强的盐皮质激素活性，这种盐皮质激素副作用，已由于许多性能优良的人工合成糖皮质激素的应用而得到了很大程度的减轻。临床上也常用非甾体抗炎药与糖皮质激素合用的方法，来减轻全身性用药的副作用。

4.5.2. 天然存在的糖皮质激素

天然糖皮质激素有4种主要的天然糖皮质激素，其结构式和编号，CAS登录号以及物理常数列举如下。

（1）皮质醇［50-23-7］（**113**），$C_{21}H_{30}O_5$，分子量362.47，熔点217～220℃，$[\alpha]_D^{20}$+167°（乙醇）。

（2）可的松［53-06-5］（**114**），$C_{21}H_{28}O_5$，分子量360.46，熔点220～224℃，$[\alpha]_D^{20}$+209°（95%乙醇）。

（3）皮质酮［50-22-6］（**115**），$C_{21}H_{30}O_4$，分子量346.45，熔点180～182℃，$[\alpha]_D^{25}$+223°（乙醇）

（4）11-去氢皮质酮，［72-23-1］（**116**），$C_{21}H_{28}O_4$，分子量344.43，熔点178～180℃，$[\alpha]_D^{25}$+258°（乙醇）。

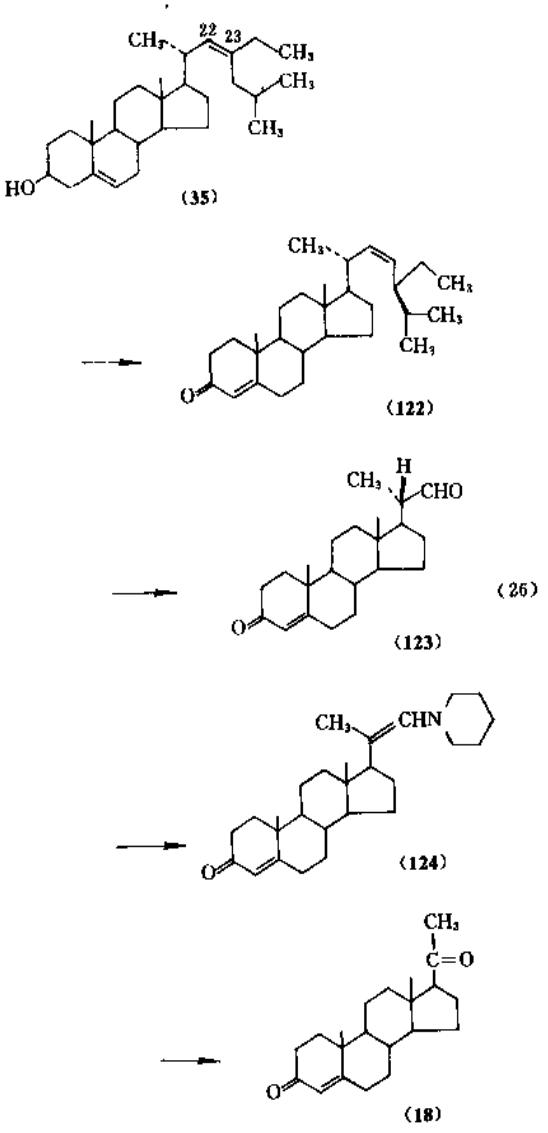
皮质醇和可的松的糖皮质激素活性不强，同时有较强的盐皮质激素副作用，因此临床应用的重要性，已被其它活性更强、副作用更小的人工合成糖皮质激素所代替。目前它们仅用于替代治疗和眼、耳、鼻、喉疾患的一些外用制剂，但在工业上作为合成其它人工合成糖皮质激素的中间体仍不失其重要性。皮质酮和11-去氢皮质酮均没有C_{17}羟基，与可的松和皮质醇相比，糖皮质激素活性更低，盐皮质激素活性更强，在工业和临床上都没有重要性。

4.5.3. 可的松的合成

50年代初Woodward、Sarett和Wendler等人完成和发表了可的松（cortisone）的全合成方法[78~80]，Roussel Uclaf公司为适应规模生产的要求对皮质激素的全合成又进行了改进[81~83]，但至今这些全合成方法尚没有工业应用价值。

目前工业上，主要采用从已具有甾体基本骨架的天然原料出发的半合成方法，来生产糖皮质激素。可的松的半合成方法如下。

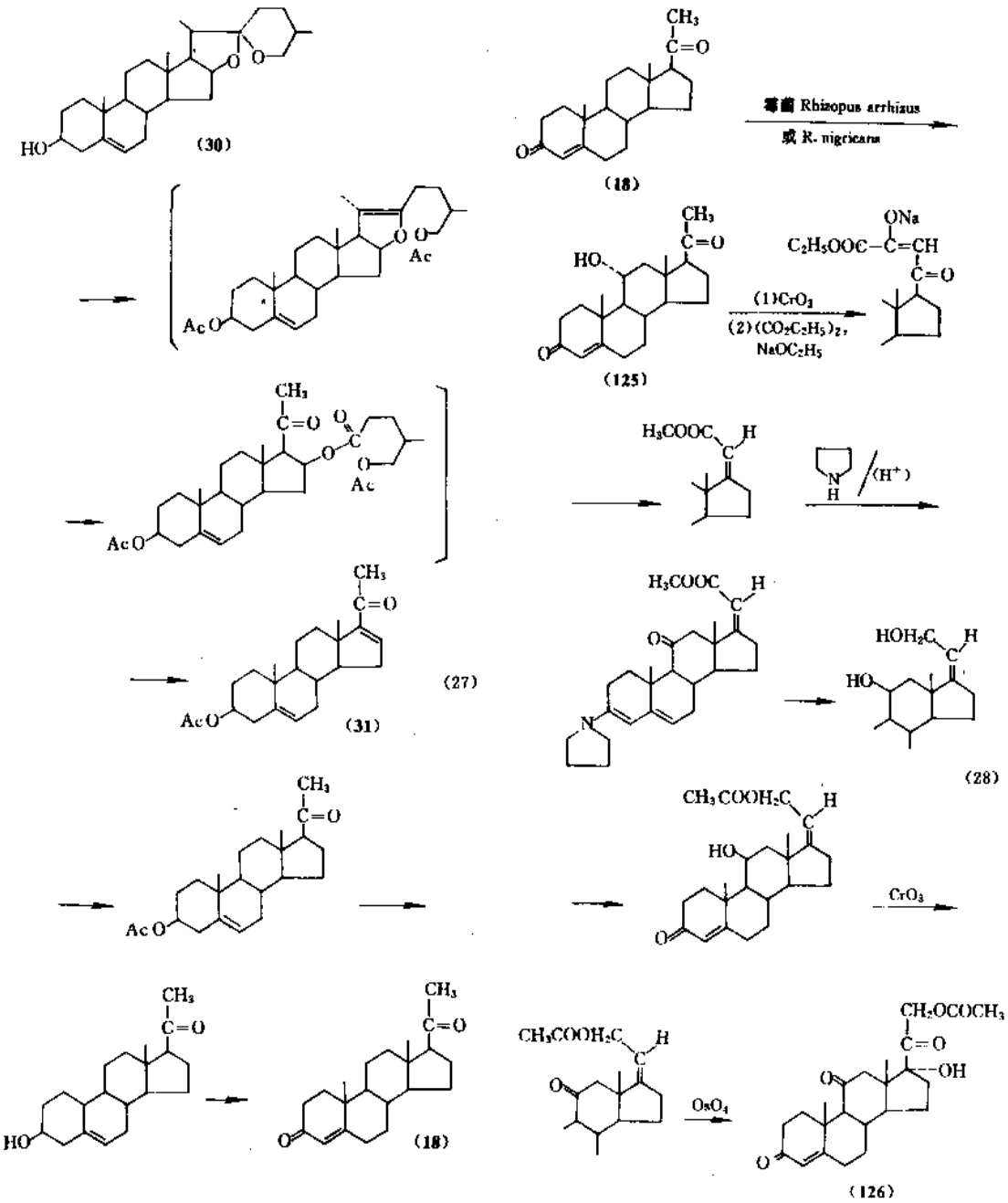
（1）以孕酮（**18**）为中间体的合成方法　美国Upjohn公司是世界上生产糖皮质激素的主要生产厂之一，他们采用从大豆中得到的豆甾醇（**35**）为原料合成孕酮中间体如式（26）所示。中国具有丰富的薯芋植物资源，从其根中可提取得到薯芋皂甙元（**30**），以它为原料可以更方便、经济地合成得到孕酮，如式（27）所示。



豆甾醇经Oppenauer氧化得豆甾二烯-3-酮（stigmastadien-3-one）（**122**），然后在二氯甲烷-1%吡啶中臭氧化得到3-氧代双降胆甾-4-烯基醛（3-oxobisnorchol-4-enyl aldehyde）（**123**）[84]，再与含有痕迹量对甲苯磺酸的哌啶共沸蒸馏生成相应的烯胺（**124**）[85]，最后在无水醋酸中用重铬酸钠氧化，以高收率得到孕酮（**18**）。

薯蓣皂甙元经醋酐开环、铬酸氧化、加热消除3步反应，无需分离中间体，直接可得16-去氢孕烯醇酮醋酸酯（**31**），经接触氢化、碱水解和Oppenauer氧化后即得孕酮。该路线更简便经济。

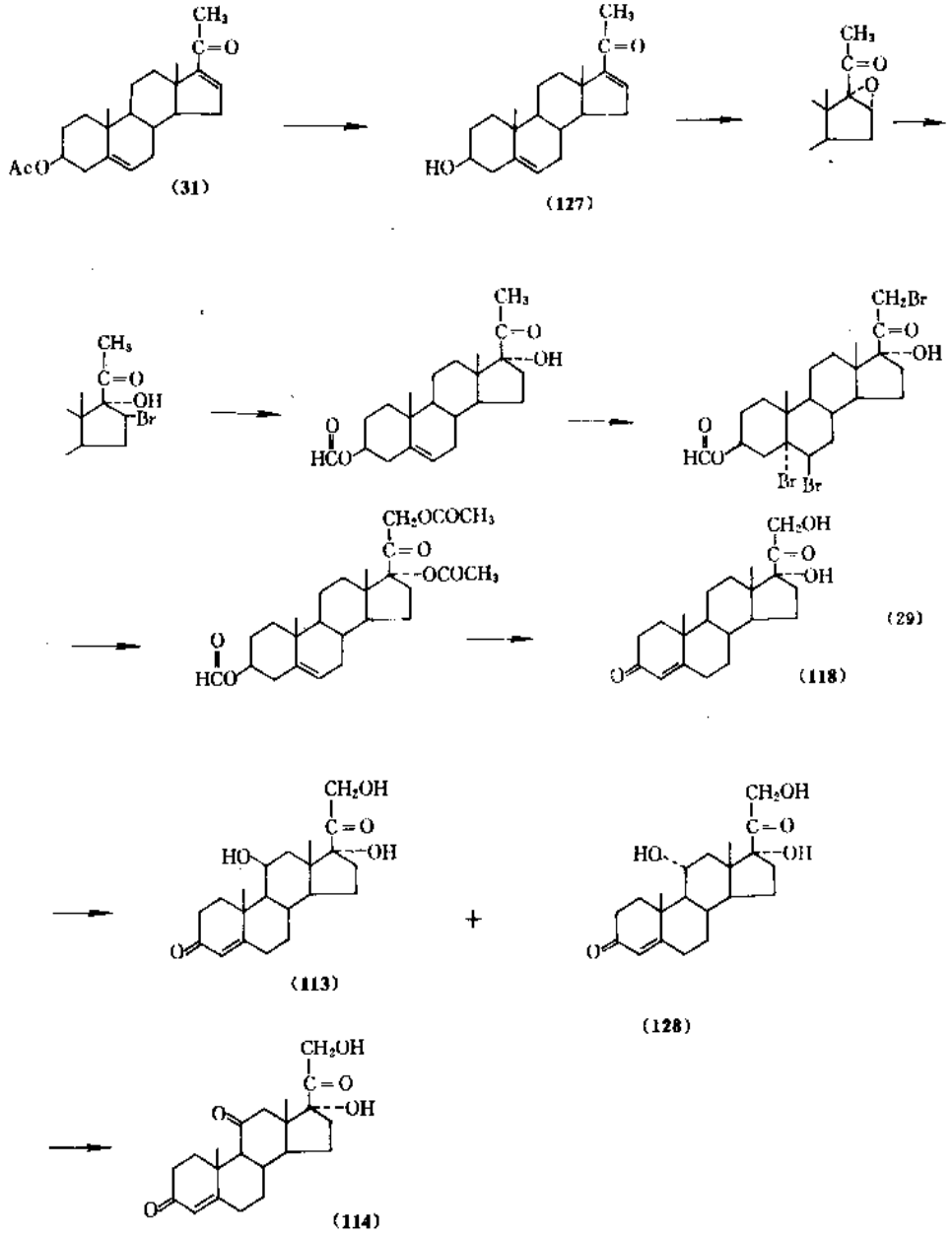
从孕酮合成可的松的过程[86]如式（28）所示。孕酮用霉菌*Rhizopus arrhizus*（无根根霉菌）或*R. nigricans*生物氧化，可以90%的高收率转化为11α-羟基孕酮（11α-hydroxyprogesterone）（**125**）[87,88]，然后经三氧化铬氧化得11-酮基孕酮，再与草酸二乙酯-乙醇钠反应得21-乙氧草酰基-11-酮基孕酮[89]。此后经与2mol溴反应得21-二溴



化合物，不经分离直接在甲醇钠存在下进行 Favorskii 重排转化为 16（17）-烯-21-羧酸甲酯。再用四氢吡咯处理将 3-酮-4-烯基团转化为烯胺进行保护后，用锂铝氢同时还原 21-酯基和 11-酮基。继而水解 3-位烯胺、用醋酐将 21-羟基酯化、铬酸氧化 11-羟基后，在 *N*-甲基吗啉- *N*-氧化物存在下经四氧化锇氧化得可的松醋酸酯（cartisone acetate）（**126**）[90]。对 11α-羟基孕酮计算，总收率达 20～25%。

（2）以 16-去氢孕烯醇酮为中间体的合成方法　工业上可以式（27）所示的方法，从薯蓣皂甙元大规模生产制备 16-去氢孕烯醇酮醋酸酯（**31**），经碱水解后即方便地得到 16-去氢孕烯醇酮（**127**）中间体。从该中间体合成可的松的方法[91,92]如式（29）所示。

16-去氢孕烯醇酮在碱溶液中用过氧化氢处理，使 16,17-双键进行 α-环氧化后，再用溴氢酸开环得 16β-溴，17α-羟基化合物。经钯催化氢化脱溴、甲酸部分酯化保护 3-位羟基后，与 2mol 溴反应得 5,6,21-三溴化合物。此三溴化合物用碘化钠处理重新形成 5,6-双键，并通过与醋酸钾反应得 21-醋酸酯。然后在对甲苯磺酸催化下用醋酐进行 17-位羟基酯化，得 3-甲酸酯-17,21-双醋酸酯化合物。利用 3,17,21 位 3 个酯基水解程度不一，此化合物直接进行沃氏氧化时，3-位甲酸酯选择性地被水解和氧化成 4-烯-3-酮，然后再用碱水解 17,21-位 2 个

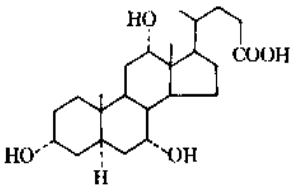


醋酸酯而得11-脱氧皮质醇（118）。从16-去氢孕烯醇酮到11-脱氧皮质醇的总收率为45～50%。11-脱氧皮质醇用 *Absisia glauca* 进行微生物11-羟化可得一个皮质醇（113）和11α-脱氧皮质醇（118）等量的混合物，收率90%[93,94]。将后者以其醋酸酯形式分离出来后进行氧化可得可的松。Upjohn公司系采用另外方法，使11-脱氧皮质醇（118）进行专一性的11α-羟化，收率为85%，所得的11α-羟基皮质醇（11α-hydroxycortisol）（128），用三氧化铬氧化后即得可的松[95,96]。

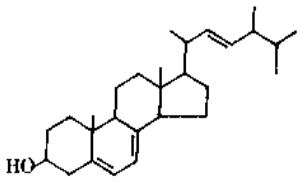
（3）从胆酸合成可的松　从屠宰动物的胆汁中可分离得到胆酸(cholic acid)[81-25-4]（129）。Sarett和Kendall首先用胆酸来合成可的松[97,98]，反应步骤长达36步，其中涉及的主要关键步骤包括：7α-羟基的消除、将12-位羟基移至11-位、将胆酸C-12边链降解转变为二羟丙酮边链以及在A环引入4-烯-3-酮结构。尽管在合成方法上报道了许多改进的方法，用胆酸来合成可的松的路线仍然远比上述二种方法长，但由于各国甾体药半合成的资源情况不一，至今仍然在有的国家采用。

（4）其它合成方法　其它尚有利用麦角甾醇（ergosterol）[57-87-4]（130）、豆甾醇（35）等植物甾醇为起始原料，或以从制麻工业废液中回收得的蕃麻皂甙元（hecogenin）[467-55-0]（131）为起始原料来合成可的松

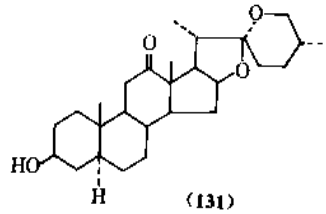
的方法，但均无突出的优越性。



(129)



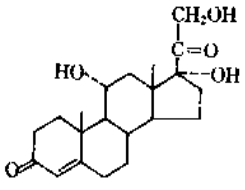
(130)



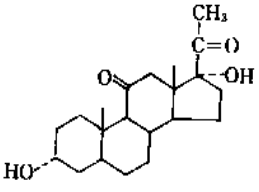
(131)

4.5.4. 皮质醇的半合成

皮质醇的半合成一般采用11-位已有酮基或α-羟基的孕烷衍生物为起始原料，这些衍生物是从孕酮或16-去氢孕烯醇酮合成可的松过程中的中间体，很易获得。将它们转化为皮质醇的关键步骤是把11-位酮基或α-羟基转变为皮质醇所需要的11β-羟基。这可以通过用硼氢化钠或钾直接还原11-酮基或先将11α-羟基氧化为酮再还原的方法来实现。如11α-羟基孕酮[99,100] (125)、11α-皮质醇 (11α-cortisol) (132) 和可的松 (114)[99,101]及可从孕酮获得孕烷-3α,17α-二醇-11,20-二酮 (pregnane 3α,17α-diol-11,20-dione)[102,103](133)都已用来合成皮质醇。

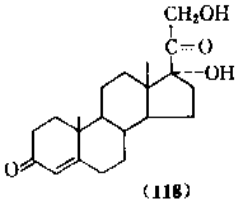


(132)

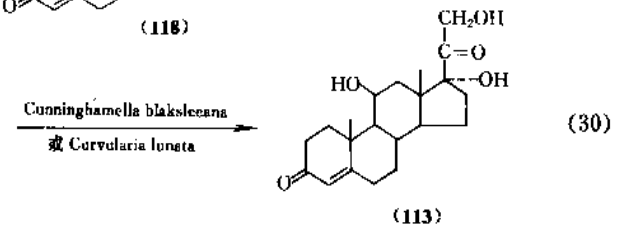


(133)

此外，采用 *Cunninhamella blakesleeana* (小克银汉霉菌)或 *Curvularia lunata* 菌种，用微生物方法可使11-脱氧皮质醇 (118) 直接立体选择性地引入11β-羟基得到皮质醇 (113)，收率近40%，是一个很有价值的方法[104~106]。如式 (30) 所示。



(118)



(30)

(113)

4.5.5. 化学修饰的甾体皮质激素

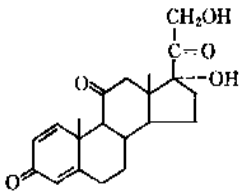
为了寻找高效皮质激素，减少天然皮质激素在临床应用中产生的严重的盐皮质激素样副作用，在皮质甾母体骨架的1，2，6，9，12，16和21位上进行了引进某些官能团或脱氢等化学修饰结构改造研究工作，合成了许多高效的人工合成的皮质激素药物，在临床上广泛使用。但是尽管如此，应用皮质激素治疗的副作用仍然未能彻底解决，目前在使用方法上常采用局部和外用的手段来减轻它们的副作用，发展了许多适用于局部和外用的新皮质激素药物。

4.5.6. 1,2-脱氢皮质甾化合物

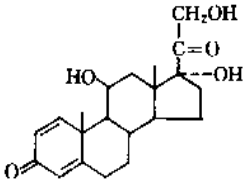
可的松和皮质醇分子结构中，1,2-脱氢后分别得到泼尼松和泼尼松龙。

泼尼松 (强的松，prednisone) [53-03-2] (134)，$C_{21}H_{26}O_5$，分子量368.44，熔点233～235℃，$[\alpha]_D^{25}+172°$ (二噁烷)；泼尼松龙 (氢化泼尼松，prednisolone) [50-24-8] (135)，$C_{21}H_{28}O_5$，分子量360.44，熔点240～241℃，$[\alpha]_D^{25}+102°$ (二噁烷)。

它们的糖皮质激素活性增强，特别是由于没有明显的盐皮质激素样活性，临床上广泛作为全身性抗炎和抗过敏药物使用，治疗炎症和风湿性关节炎。



(134)



(135)

泼尼松的生产可用孕烷-17α,21-二醇-3,11,20-三酮为原料，经溴化形成1,4-二溴化合物，再用吡啶脱去二

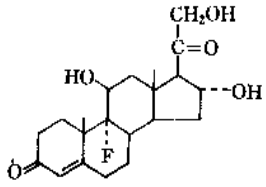
分子溴化氢的方法来引入1,4-二双键[107]。也可以可的松为原料，用二氧化硒脱氢引入1,2-双键来合成[108,109]。将泼尼松的3位和20位酮基保护后，用硼氢化钾还原11位酮基继而水解保护基即可得氢化泼尼松[107]。

工业上应用 *Corynebacterium simplex*（单纯棒状杆菌）、*Rhizopus nigricans*（黑色根霉素）或 *Bacillus subtilis*（枯草杆菌）进行生物方法使可的松和皮质醇引入1,2-双键，分别得到泼尼松和氢化泼尼松，收率高，较化学法更为经济[110~112]。

在口服和非肠道用药时，泼尼松和氢化泼尼松的抗炎活性是可的松的4～5倍，在外用时是后者的2～3倍。而它们的盐皮质激素活性只有可的松的1/3。

4.5.7. 9α-卤代皮质甾化合物

可的松或皮质醇分子的9α-位引入卤素后，糖皮质激素和抗炎活性显著提高，不同卤素提高活性的能力不同：F>Cl>Br>I。但由于9α-卤素的引入，盐皮质激素活性同时也随之增加，因而这类药物在临床上的应用是有限的。典型上市的药品有9α-氟皮质醇（9α-fluorocortisol）[127-31-1]（**136**），$C_{21}H_{29}FO_5$，分子量380.46，熔点260～262℃，$[\alpha]_D^{23}$+139°（95%乙醇）和9α-氟代氢化泼尼松（9-fluoroprednisolone）[338-95-4]（**137**），$C_{21}H_{27}FO_5$，分子量378.45，熔点263～266℃（分解），$[\alpha]_D^{23}$+108°（乙醇）。

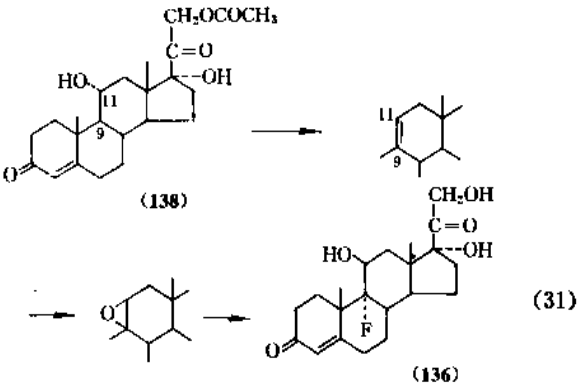


(136)

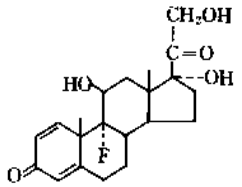
生产该类化合物的合成方法如式（31）所示，可用11α-皮质醇-21-醋酸酯（11α-cortisol-21-acetate）[113]（**138**）为原料。先将11α-羟基进行对甲苯磺酰化，再碱消除形成9,11-双键。用次氯酸或次溴酸在9,11-双键处发生立体专一性加成，将分别得9α-氯和9α-溴皮质醇。它们用碱处理可得9,11β-环氧化合物，此环氧化物用氢氟酸或氢碘酸开环则可引入9α-氟或9α-碘，见式（31）。用类似的方法可合成9α-氟代氢化泼尼松（**137**）。

动物实验表明，9α-氟皮质醇的糖皮质激素和抗炎活性为皮质醇的10倍，而其盐皮质激素活性约为可的松的15～20倍。9α-氟代氢化泼尼松的糖皮质激素活性是皮质醇的20倍左右，而它的盐皮质激素活性与9α-氟皮质醇差不多。

9α-氟皮质醇及其衍生物常以油膏剂、霜剂和滴剂作为皮肤科和眼科的外用药物、以悬浮剂形式作为局部用药注射于关节内治疗风湿性关节炎。其片剂（每片0.1mg）也作为口服替代治疗，用于柯兴氏综合症，或者用于继发性高血压症。



(138)　　(136)　　(31)



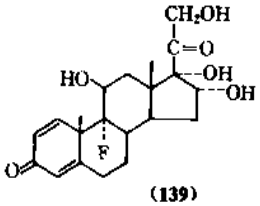
(137)

4.5.8. 16-羟皮质甾化合物

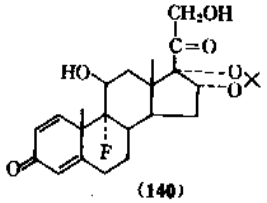
在9α-氟代氢化泼尼松的结构中，引入16α-羟基后，其盐皮质激素样副作用几乎完全消失[114]。因此即使其糖皮质激素和抗炎活性减弱仅约为母体的五分之一，但在临床上仍有广泛应用的价值。尤其是它的16α，17α-亚丙基衍生物具有较高抗炎活性，并有利尿作用，是常用的外用皮质激素治疗药物，如下两种。

(a) 曲安西龙（triamcinolone）[124-94-7]（**139**），$C_{22}H_{27}FO_6$，分子量394.45，熔点269～271℃，$[\alpha]_D^{25}$+75°（丙酮）。

(b) 曲安奈德（triamcinolone acetonide）[76-26-5]（**140**），$C_{24}H_{31}FO_6$，分子量434.49，熔点292～294℃，$[\alpha]_D^{23}$+109°（氯仿）。

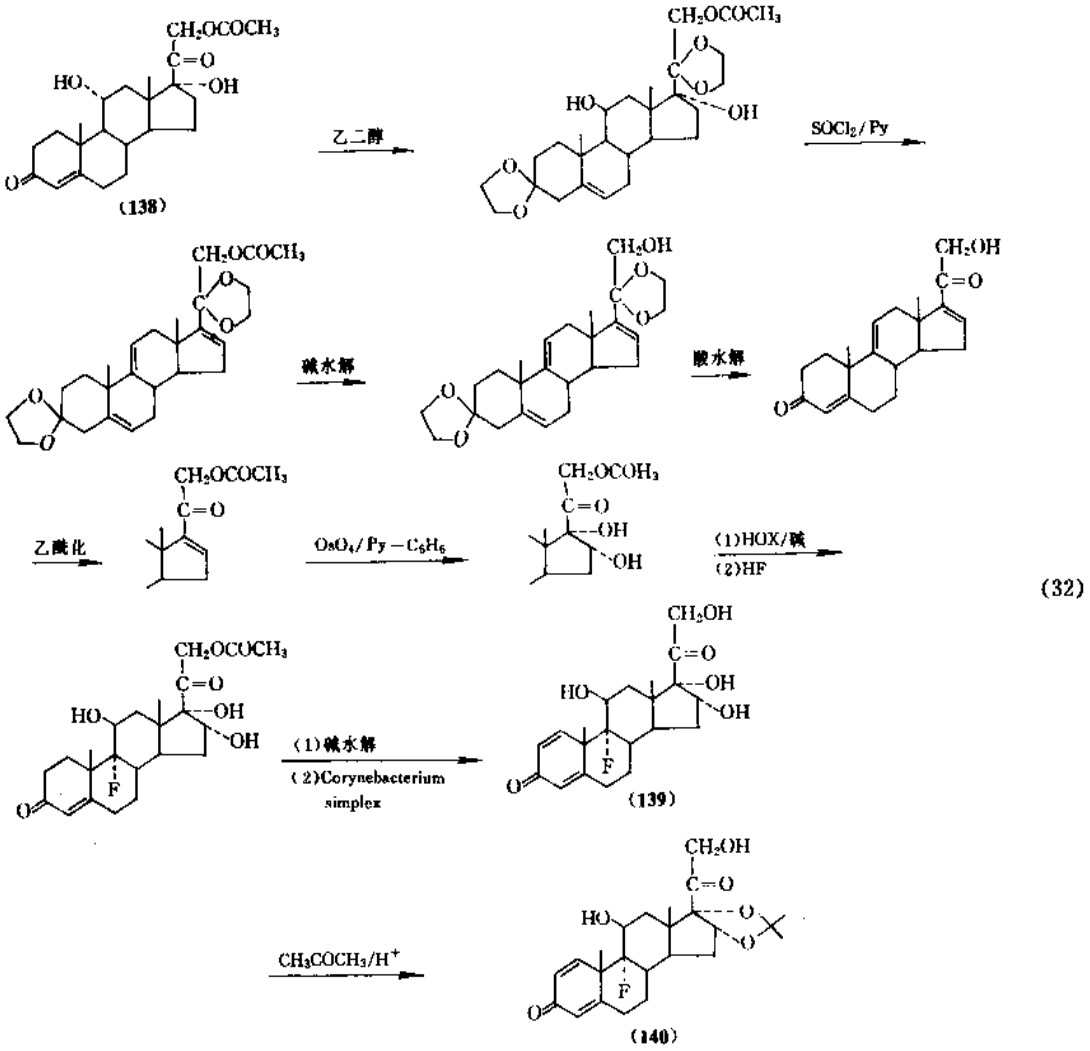


(139)



(140)

曲安西龙的生产，可以11α-皮质醇21-醋酸酯（**138**）为起始原料，合成路线[115]如式（32）所示。



(32)

也可以9α-氟代氢化泼尼松（136）为原料，用微生物方法直接引入16α-羟基制得曲安西龙(138)[116,117]。所得的曲安西龙在高氯酸催化下与丙酮反应即得曲安奈德(140)[118]。

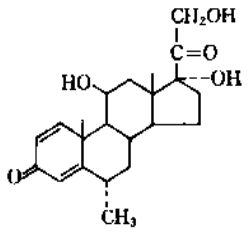
曲安西龙、曲安奈德及其它这类衍生物在临床上可口服、静脉注射或肌肉注射作为全身性的用药，以悬浮剂形式关节内注射作局部用药，也可以油膏、霜剂或洗剂作外用。在全身用药时4mg曲安西龙的药效与5mg氢化泼尼松或25mg皮质醇的药效相同。曲安奈德的外用抗炎活性是皮质醇的40倍。这类药物的水、钠潴留作用极小，仅有轻微促进食欲的作用。

4.5.9. 6α-甲基皮质甾化合物

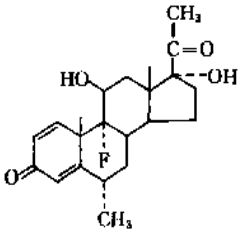
研究表明在皮质甾母核上引入6α-甲基后所得的一些衍生物，具有糖皮质激素活性提高、盐皮质激素活性降低的性质[119,120]。此类化合物有以下两种。

(a) 6α-甲泼尼龙（6α-甲基氢化泼尼松，6α-methylprednisolone）[83-43-2]（141），$C_{22}H_{30}O_5$，分子量374.46，熔点228～237℃，$[\alpha]_D^{20}$+83°（二噁烷）。

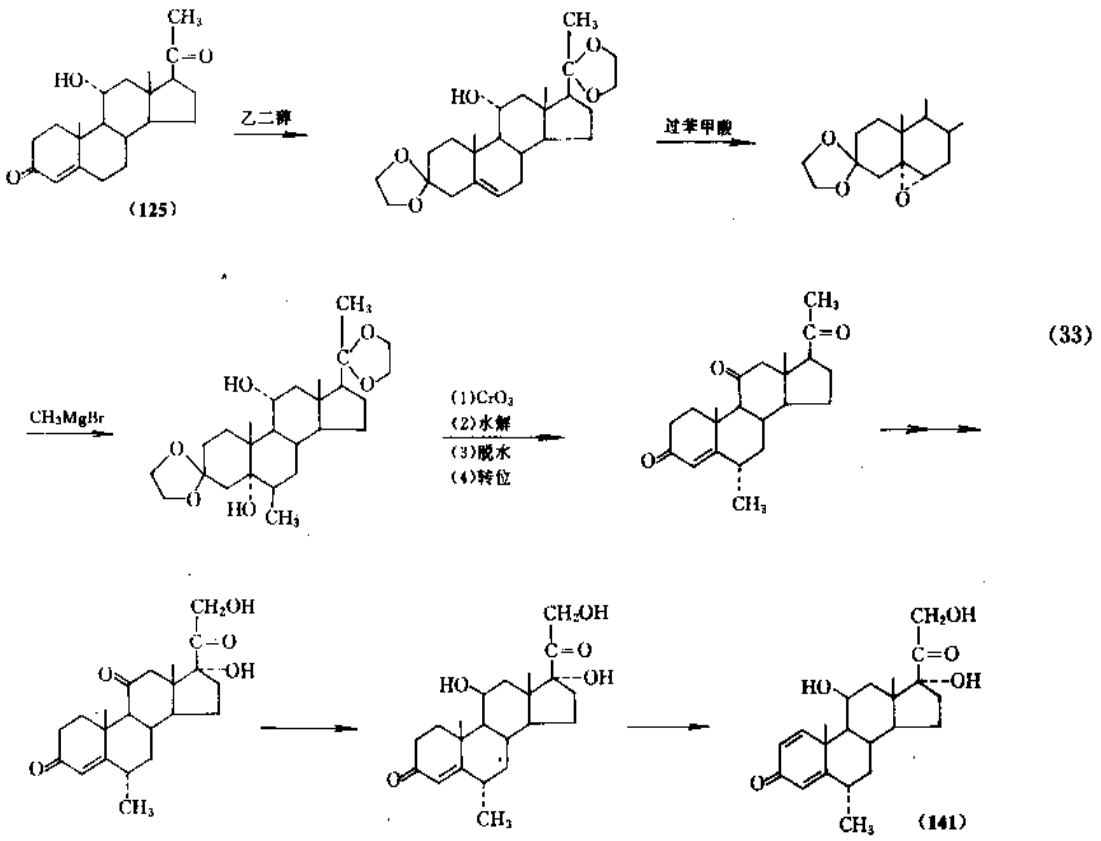
(b) 氟米龙（21-去氧-6α-甲基-9α-氟代氢化泼尼松，fluorometholone）[426-13-1]（142），$C_{22}H_{29}FO_4$，分子量376.47，熔点292～303℃。



(141)



(142)



如在动物试验中显示 6α-甲基氢化泼尼松的抗炎活性约为皮质醇的 10 倍；21-去氧-6α-甲基-9α-氟氢化泼尼松的盐皮质激素活性相当低而糖皮质激素活性约为皮质醇的 100 倍；21-去氧 6α-甲基 9α-氟代氢化泼尼松是重要的治疗皮肤疾患的外用药。

6α-甲基氢化泼尼松的生产可以 11α-羟基孕酮为原料，其合成路线[119]，如式 (33) 所示。

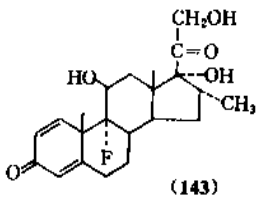
以可的松为原料，首先转化为 6-酮化合物，继而与溴化甲基镁反应，经格氏反应也可引入 6-位甲基，进而合成 6α-甲基氢化泼尼松 (141)[121]。

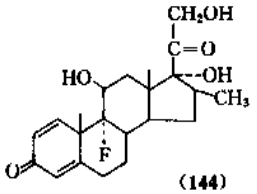
21-去氧-6α-甲基氢化泼尼松 (142) 的合成[122]，以及其它 6α-甲基-21-去氧皮质甾化合物的合成，均涉及 21-去氧的方法。这可通过将相应的 21-羟基物转变为 21-碘化物后再氢化还原来实现[123]。

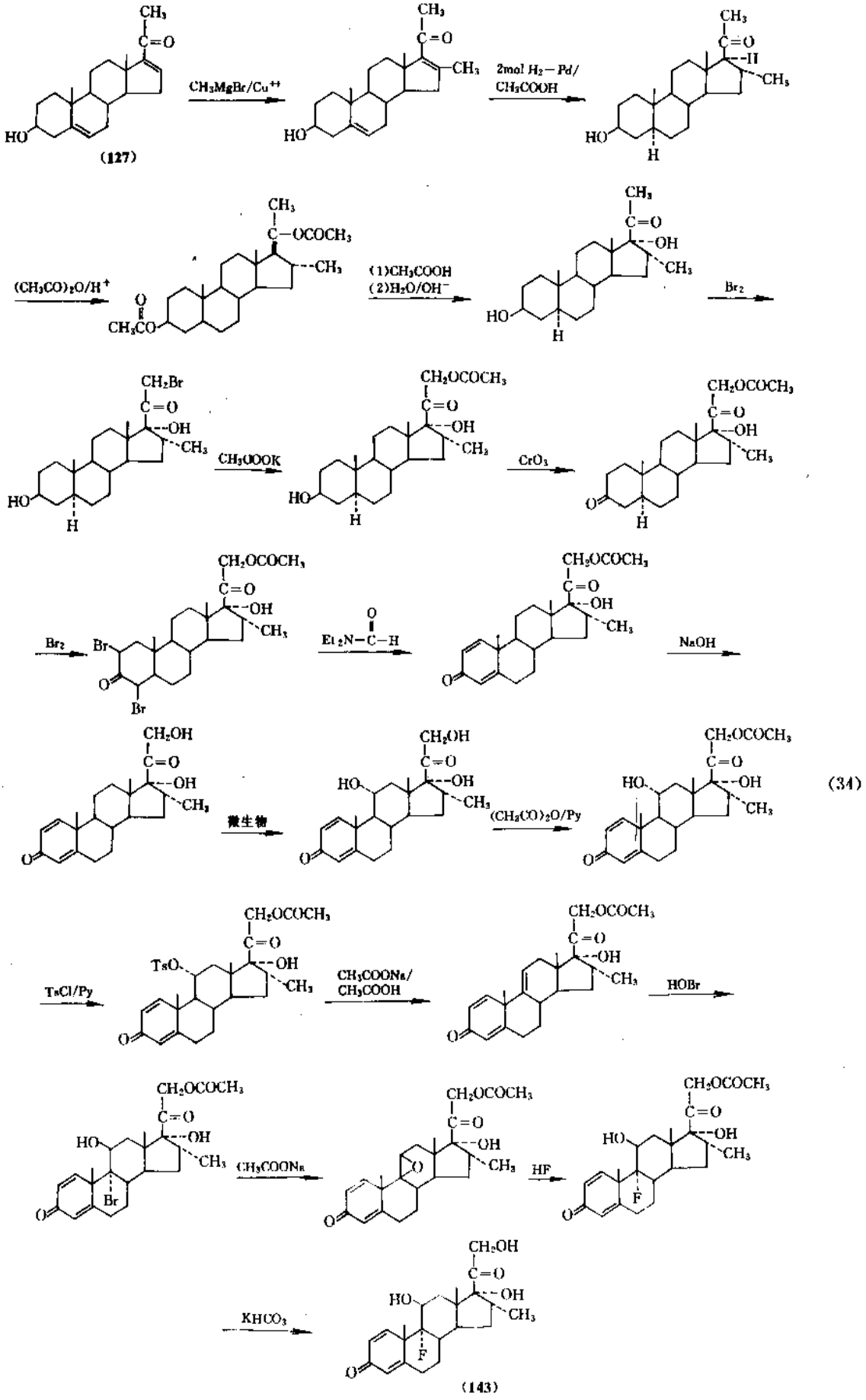
6α-甲基氢化泼尼松的药效比氢化泼尼松略强，对胃有较好的耐受性，没有盐皮质激素样的副作用，对于长期全身性用药的治疗是首选的皮质激素。其 21-半琥珀酸酯的水溶液可作为静脉注射，悬浮液可作局部用药；其 21-环戊烷丙酸酯适用于肌肉注射用药，具有长效的特点；21-去氧 6α-甲基氢化泼尼松的抗炎活性很强，仅以油膏剂、霜剂和洗剂的形式，作为皮肤疾病治疗的外用药物。

4.5.10. 16-甲基皮质甾化合物

皮质甾分子中引入 16α-甲基后，糖皮质激素和抗炎活性大大提高，而盐皮质激素活性降低[124]。地塞米松 (16α-甲基-9α-氟代泼尼松，dexamethasone) [50-02-2] (143)，$C_{22}H_{29}FO_5$，分子量 392.45，熔点 262～264℃，$[\alpha]_D^{25}$ +77.5°。抗炎活性约为氢化可的松的 30～40 倍，盐皮质激素活性极低，是一种高效皮质激素，可口服、非肠道和外用，治疗各种炎症、风湿性和过敏性疾病。






CH3MgBr/Cu++
2mol H2—Pd/
CH3COOH
(CH3CO)2O/H+
(1)CH3COOH
(2)H2O/OH−
Br2
CH3COOK
CrO3
Et2N—C—H
NaOH
微生物
(CH3CO)2O/Py
TsCl/Py
CH3COONa/
CH3COOH
HOBr
CH3COONa
HF
KHCO3

(127)

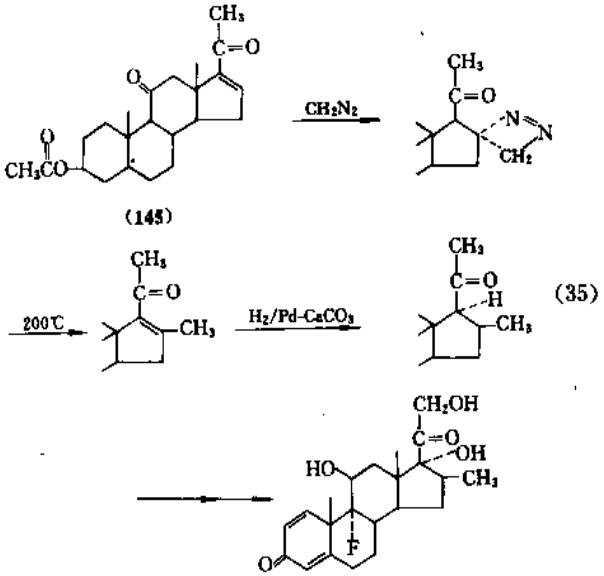
(34)

(143)

相应的16β-甲基皮质甾化合物，同样具有高糖皮质激素活性和低盐皮质激素活性的特性。倍他米松(16β-甲基-9α-氟代泼尼松，betamethasone)[125~127] [378-44-9] (144)，$C_{22}H_{29}FO_5$，分子量392.45，熔点231～234℃，$[\alpha]_D$+108°（丙酮）。也是临床上口服、非肠道用药和外用治疗中非常重要的药物。

许多制药公司对地塞米松的合成作了大量研究，Schring公司的合成路线[128,129]如式（34）所示。

Merck公司用11-位已有含氧基团的16-孕烯-3α-醇-11,20-二酮-3-醋酸酯（145）出发，经14步反应制得地塞米松[130,131]，倍他米松的合成也可以此中间体出发，其合成路线如式（35）所示。



(145)

(35)

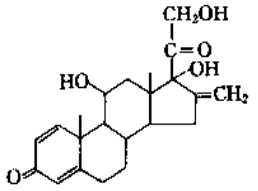
(144)

地塞米松和倍他米松是目前临床应用的皮质激素药物中，糖皮质激素和抗炎活性最强的两个药物，它们的药效分别相当于氢化泼尼松和皮质醇的5倍和20倍。但此两药物也有精神兴奋、增强食欲、分解代谢、垂体抑制、钙和磷酸盐排泄而引起骨质疏松等相当程度的副作用，因此它们较适合作为高效皮质激素的有限药效治疗，不宜作为长期治疗用药。

4.5.11. 16-亚甲基皮质甾化合物

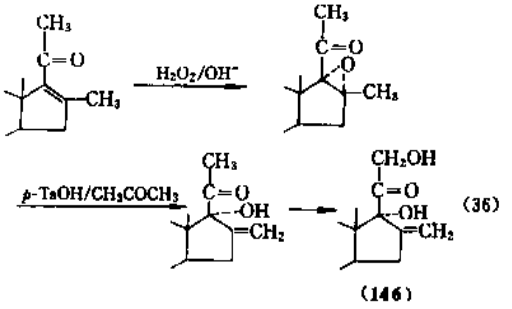
16-亚甲基氢化泼尼松（16-methyleneprednisolone）[599-37-7] (146)，$C_{22}H_{28}O_5$，分子量372.44，熔点233～235℃，$[\alpha]_D^{23}$+31°（二噁烷）。

氢化泼尼松分子骨架中引入16-亚甲基后，动物实验显示糖皮质激素活性增强，而几乎无盐皮质激素活性。但人体应用时16-亚甲基氢化泼尼松的药效略低于母体氢化泼尼松，前者9mg的剂量相当于后者7.5mg的剂量，但其精神兴奋作用和对食欲的影响远较后者温和，对胃也有较好的耐受性，适宜于长期治疗用药。9-氟-16-亚甲基氢化泼尼松抗炎活性虽较强，但盐皮质激素也很强，临床主要作为局部用药。



(146)

16-亚甲基-17-二羟丙酮边链的合成，可用相应的16-甲基-16-去氢-20-酮化合物为原料，其合成路线[132~134]如式（36）所示。



(36)

(146)

4.5.12. 6α-氟、6α,9α-双氟皮质甾化合物

甾体母核的6α-位引入氟或氯后，同样也有增强糖皮质激素活性、降低盐皮质激素活性的作用[135]。6α-氟衍生物的抗炎活性强于6α-氯衍生物。若6α-和9α-同时引入氟原子，糖皮质激素的活性进一步提高，但不希望的盐皮质激素也有所增加。这类药物中临床上常用的有如下几种。

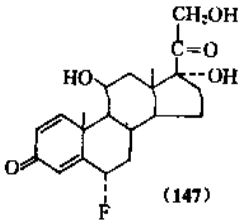
(a) 6α-氟氢化泼尼松（6α-fluprednisolone）[53-34-9] (147)，$C_{21}H_{27}FO_5$，分子量378.45，熔点208～213℃，$[\alpha]_D$+92°。

(b) 帕拉米松（6α-氟-16α-甲基-氢化泼尼松，paramethasone）[53-33-8] (148)，$C_{22}H_{29}FO_5$，分子量392.45，熔点228～241℃（21-醋酸酯）。

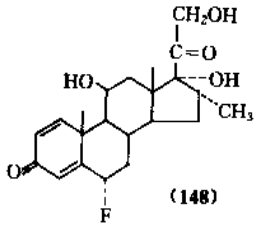
(c) 氟米松（6α,9α-双氟-16α-甲基氢化泼尼松，flumethasone）[2135-17-3] (149)，$C_{22}H_{28}F_2O_5$，分子量410.46，熔点260～264℃（21-醋酸酯）。

(d) 氟轻松（氟西奈德、6α,9α-双氟-16α-羟基氢化泼尼松-16,17-亚丙基化合物，fluocinolone acetonide）[67-73-2] (150)，$C_{24}H_{30}F_2O_6$，分子量452.50，熔点265～266℃，$[\alpha]_D$+95°（氯仿）。

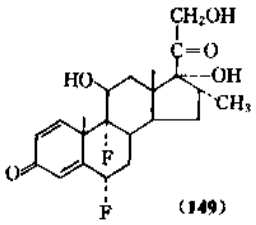
(e) 6α-氟-16α-羟基-皮质醇（6α-fluoro-16α-hydroxycortisol）(151)，$C_{21}H_{29}FO_6$，分子量396.46，熔点234～236℃，$[\alpha]_D$+95°（二噁烷）。



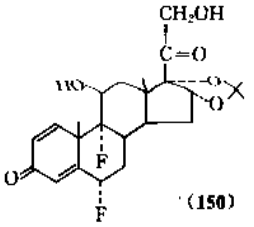
(147)



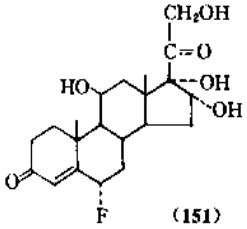
(148)



(149)

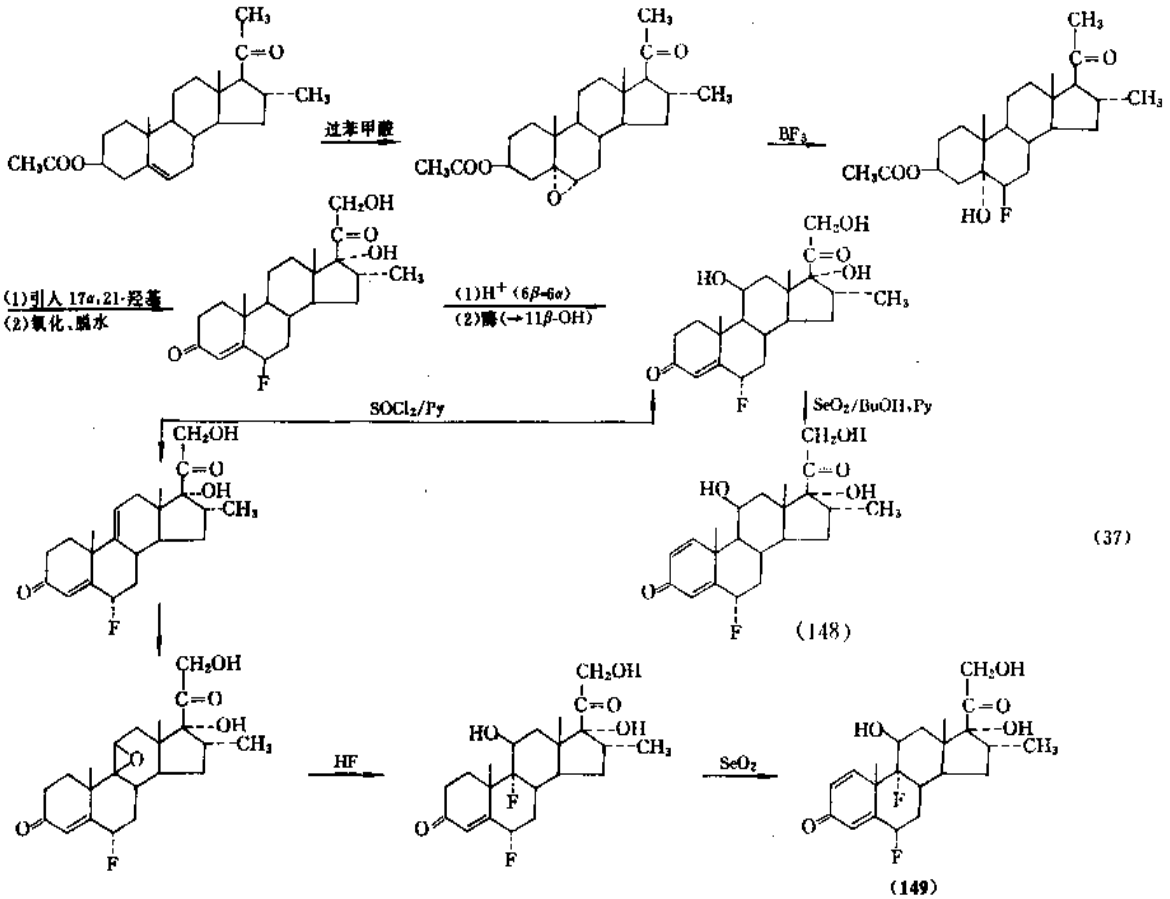


(150)



(151)

6α-卤代和 6α-，9α-双卤代皮质醇激素的合成都涉及 6α-卤原子引入的方法，骨架上其它基团的引入和转化可沿用前已述及的方法。6α-氟的引入，可用适当的 5,6-双键化合物经环氧化生成 5α,6α-环氧化合物后再用适当的氟试剂开环的方法来实现[136~138]。如 6α-氟-16α-甲基氢化泼尼松和 6α，9α-双氟氢化泼尼松的合成路线如式 (37) 所示。



(37)

其它引入 6α-氟的方法还有：5,6α-环氧化物用 HF 开环直接引入 α 氟；用 FBr（从 HF 与 NBS 制备）加入于 5(6)-双键化合物的 5α-溴-6β-氟化物，再经转化为 6β-氟-4-烯-3-酮，继而异构化为 6α-氟-4-烯-3-甾体化合物[139,140]；也可用 3,5-二烯-3-烯醇醋酸酯前体与 $FClO_3$ 试剂作用来引入 6-位氟[141]。

6α-氟原子可用 3,5-二烯-3-烯醇醚或 5-烯-3-次乙基二氧化合物为前体与 *N*-氯代乙酰胺反应来合成[142]。

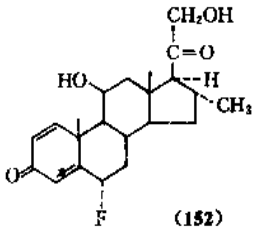
6α-氟氢化泼尼松和 6α-氟-16α-甲基氢化泼尼松作为全身用药的治疗作用均比母体氢化泼尼松强 1 倍左右，且对胃有较好的耐受性，临床上既适用于短期，也适用于长期治疗用药。6α,9α-双氟-16α-甲基氢化泼尼松（flumethasone）和 6α,9α-双氟-16α-羟基氢化泼尼松-16,17-亚丙基化合物（fluocinolone）及它们的 21-酯衍生物，是临床上广泛应用的高活性局部用药，但不作为全身性用药。

4.5.13. 17-去氧皮质甾化合物

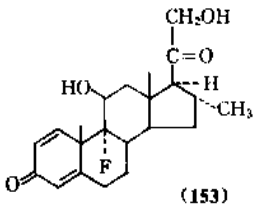
一些没有 17α-羟基的 16α-甲基皮质甾化合物，仍然有相当强的抗炎活性和非常低的盐皮质激素作用[143]。如以下两种。

(a) 氟可龙（6α-氟-16α-甲基-1-去氢皮质酮，fluocortolone）[152-97-6]（**152**），$C_{22}H_{29}FO_4$，分子量 376.47，熔点 188～190.5℃，$[\alpha]_D^{20}$+100°（二噁烷）。它是临床上作为全身性用药的一种治疗药[144]。

(b) 去羟米松（9α-氟-16α-甲基-1-去氢皮质酮，desoximetasone）[382-67-2]（**153**），$C_{22}H_{29}FO_4$，分子量 376.47，熔点 217℃，$[\alpha]_D^{20}$+109°（氯仿）。此化合物系高效局部用的皮质激素药物[145]。

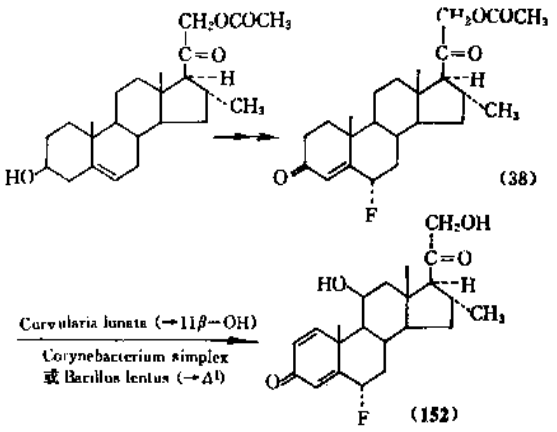


(**152**)

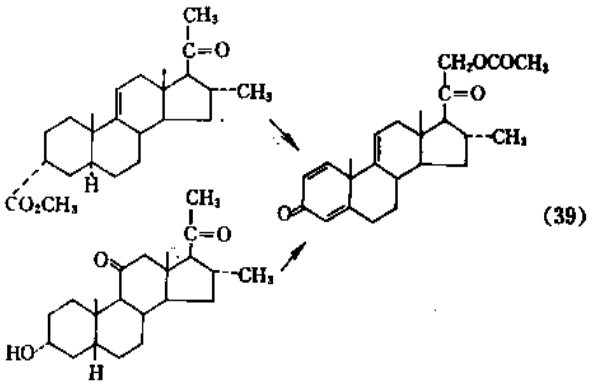


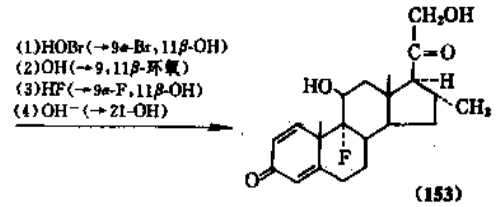
(**153**)

6α-氟-16α-甲基-1-去氢皮质酮的合成路线[144～150]如式（38）所示。



9α-氟-16α-甲基-1-去氢皮质酮的合成路线[146,151]如式（39）所示。

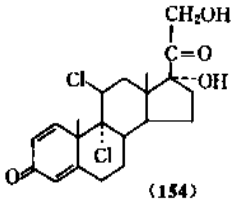




此外，6α-氟-9α-氯-1-去氢皮质酮（clocortolone）[4828-27-7]及其 21-三甲基醋酸酯或己酸酯也是临床上广泛使用的局部用皮质激素用药。

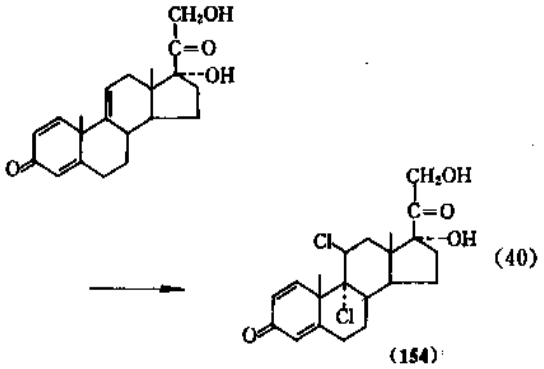
4.5.14. 9α,11β-双卤代皮质甾化合物

皮质甾 11-位的含延氧基团被卤素取代后，并不失去糖皮质激素和抗炎作用活性。如二氯松（9α,11β-双氯氢化泼尼松，dichlorisone）[7008-26-6]（**154**），$C_{21}H_{28}Cl_2O_4$，分子量 413.35，熔点 238～241℃，$[\alpha]_D^{20}$+134°（吡啶）。其抗炎活性是氢化泼尼松的 10 倍，而盐皮质激素活性非常低[152]，其 21-醋酸酯已作为药物上市。



(154)

该药系以相应的9(11)-双键化合物为前体进行合成[162,163]，如式(40)所示。



(40)

(154)

由于它具有特别强的糖皮质激素活性，临床上已作为全身性用药治疗柯兴氏综合症，同时也可作为局部和外用抗炎药物，抗炎作用强，并有很好的止痒作用。

4.5.15. 新近的一些发展

近年来研究和发展了一些高效的局部和外用的皮质激素药物，它们没有或仅有极微小的全身性作用，适用于皮肤科疾病和大面积皮肤用药，如以下几种药物。

(a) 倍氯美松二丙酸酯 (beclomethasone dipropionate) [5534-09-8] (**155**)。

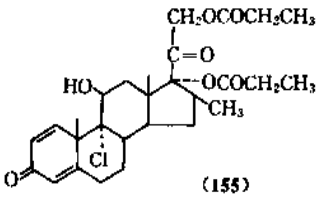
(b) 布地奈德 (budesonide) [51333-22-3] (**156**)，$C_{25}H_{34}O_6$，分子量 430.55，熔点 221～232℃ (分解)，$[\alpha]_D^{20}$+98.9° (二氯甲烷)。

(c) 甲泼尼龙醋丙酯 (6α-甲基氢化泼尼松乙酸丙酸酯，6α-methylprednisolone aceponate) [83-43-2] (**157**)，$C_{22}H_{30}O_5$，分子量 374.46，熔点 228～237℃，$[\alpha]_D^{20}$+83° (二噁烷)。

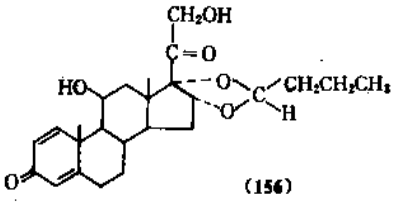
(d) 氟可丁丁酯 (fluocortin butyl) [41767-29-7] (**158**)，$C_{28}H_{35}FO_5$，分子量 446.57，熔点 195.1℃，$[\alpha]_D^{25}$+136° (氯仿)。

(e) 泼尼卡酯 (prednicarbate) [73771-04-7] (**159**)，$C_{27}H_{36}O_8$，分子量 488.58，熔点 110～112℃，$[\alpha]_D^{20}$+63° (乙醇)。

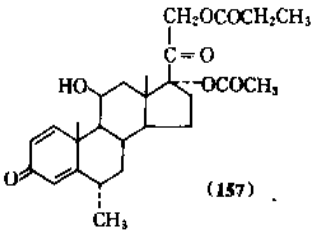
(f) 阿氯米松二丙酸酯 (alclometasone dipropionate) [66734-13-2] (**160**)，$C_{28}H_{37}ClO_7$，熔点 212～216℃，$[\alpha]_D^{26}$+42.6° (DMF)。



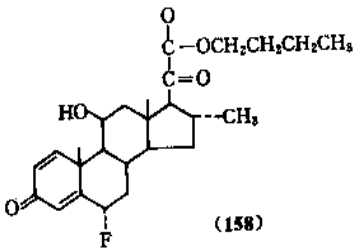
(155)



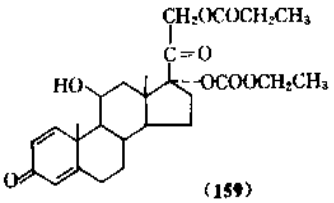
(156)



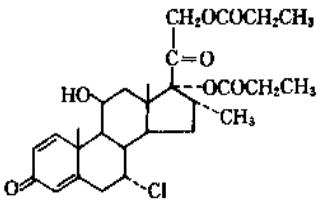
(157)



(158)



(159)



(160)

4.6. 盐皮质激素及其拮抗剂

天然存在的最重要的盐皮质激素是脱氧皮质酮和醛甾酮，后者的活性更强，在生理上起更重要的作用。这类皮质激素对水、盐代谢有较强的作用，而对糖代谢的影响则很弱。体内主要作用于肾脏，但对肾以外的组织

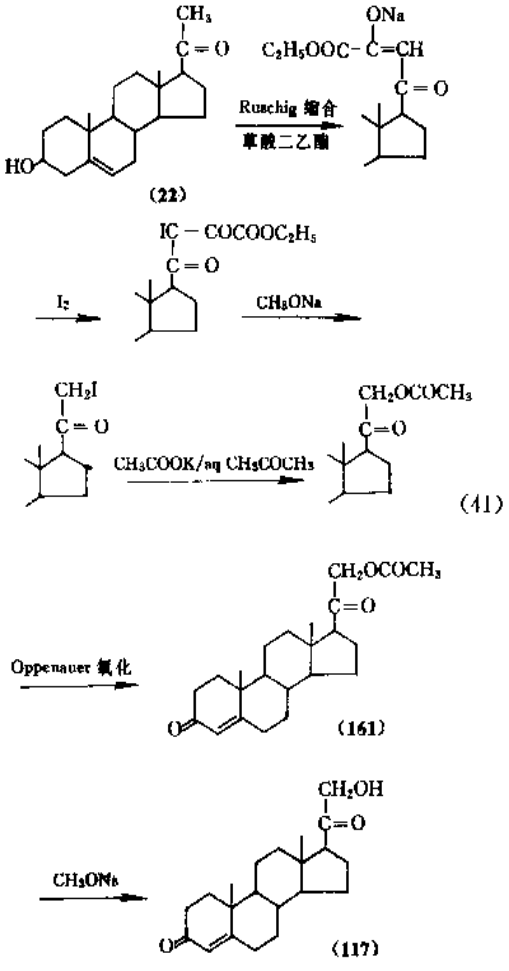
也有作用。它们的主要生理和药理作用是能促进肾远曲小管及集合管钠离子的重吸收和钾离子的排泄，随着大量钠离子的重吸收，为了保持等渗，水也往往被潴留，起到保存细胞外液的作用，通过保钠、排钾、留水维持体内电解质平衡。临床上主要用于慢性肾上腺皮质功能减退症（阿获森氏病），以纠正患者的失钠、失水和钾潴留等代谢紊乱，保持血容量，防止该病危象时的低血容量休克，恢复水和电解质平衡。对于重症病人，尚需合用适量糖皮质激素，以补充糖皮质激素的不足。

4.6.1. 脱氧皮质酮

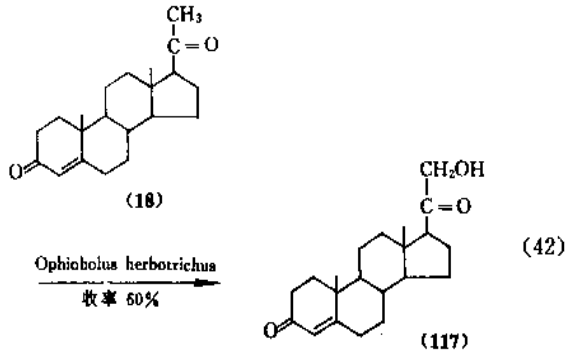
脱氧皮质酮 (cortexone) [64-85-7] (**117**)，$C_{21}H_{30}O_3$，分子量 330.45，熔点 141～142℃，$[\alpha]_D^{22}+178°$（乙醇）。其 21-酯衍生物，如 21-醋酸酯 (**161**)、环戊基丙酸酯或庚酸酯具有较好的油溶性，临床上常以这些酯的油溶液作非肠道给药。

脱氧皮质酮的合成有 3 种方法：

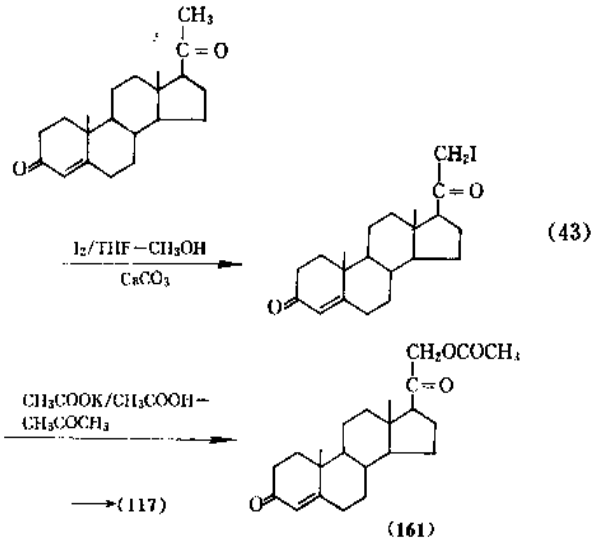
(a) 以 (**22**) 孕甾-5-烯-3β-醇-20-酮为原料，此方法适用于工业规模生产，收率可达 70%左右，如式 (41) 所示。



(b) 以孕酮为原料，用微生物方法直接引入 21-羟基，如式 (42) 所示。



(c) 以孕酮 (**18**) 为原料，化学法引入 21-羟基，如式 (43) 所示。

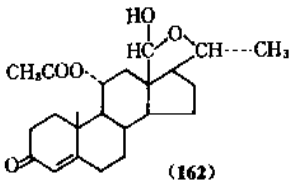


4.6.2. 醛甾酮

醛甾酮 (aldosterone) [52-39-1] (**119**)，$C_{21}H_{28}O_5$，分子量 360.44，熔点 108～112℃（含结晶水），164℃（无结晶水），$[\alpha]_D^{23}+152.2°$（无水丙酮）。

脱氧皮质酮 21-醋酸酯几乎没有糖皮质激素活性。醛甾酮的盐皮质激素活性是脱氧皮质酮 21-醋酸酯的 20～30 倍，但有少量糖皮质激素活性（约为可的松的三分之一）。

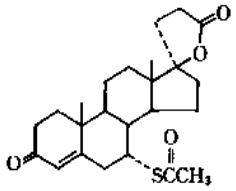
在醛甾酮的结构被确证后，Wettestein、Szpilfogel、Prelog和 Reichstein 等人完成了它的全合成，但更有实用意义的还是半合成法。一种方法是用皮质酮为原料经四步可转化为醛甾酮醋酸酯[154]；另一方法以 11α-乙酰氧基孕烯醇酮为起始原料，经与四醋酸铅和碘作用产生关键中间体 (**162**)，然后再转化为醛甾酮[155]。



(162)

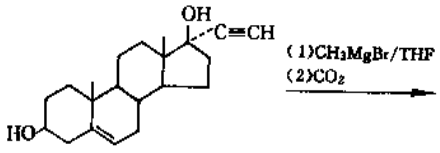
4.6.3. 螺内酯

螺内酯（安体舒通，spironolactone）[52-01-7]（163），$C_{24}H_{32}O_4S$，分子量416.69，熔点134～135℃和201～202℃（双熔点），$[\alpha]_D^2$ −33.5°（氯仿）。它是一种人工合成的醛甾酮拮抗剂，具有特异性对抗盐皮质激素的活性。这类螺内酯甾体化合物作用于肾小管上皮细胞的受体，竞争抑制醛甾酮与受体的结合，从而阻断醛甾酮的作用，产生明显增加钠排泄、减少钾排泄的作用，但本身没有盐皮质激素活性。增加钠排泄的同时使水排泄也增加，因此它们是一类利尿剂，临床上主要用于顽固性水肿如腹水的治疗，某些病理性体液潴留疾病，象肝硬化伴腹水和水肿、充血性心力衰竭、肾病综合症、水钠滞留性水肿等，可单用螺内酯或与其它利尿剂合用进行治疗。该类药物对于原发性高血压或恶性高血压患者，也有明显的降压作用。对于肾功能衰竭及血钾偏高的患者忌用该类药物。

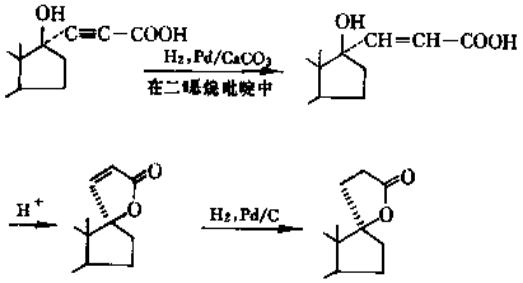


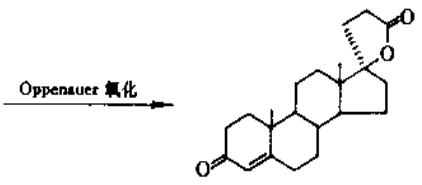
(163)

螺内酯可以17α-乙炔基雄甾-5-烯-3β，17β-二醇（164）为原料，经下列步骤合成路线[156~158]，如式（44）所示。

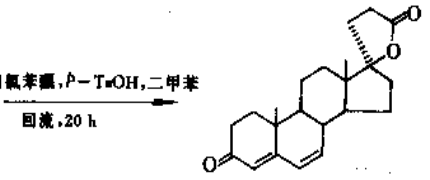


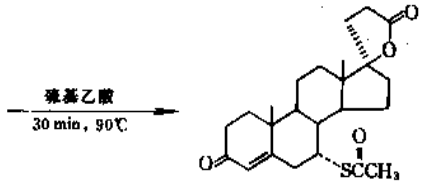
(164)





(44)





(163)

5. 多肽与蛋白质激素

5.1. 概　况

多肽与蛋白质都是由氨基酸通过酰胺键（也称肽键）相联成肽链的多聚酰胺类物质。在结构式中表示组成氨基酸时，常用的缩写或代号见氨基酸和多肽。此处也均采用。

已列表介绍的一些来自脑垂体、甲状腺、甲状旁腺或胰岛的人体主要激素，其中大多为多肽与蛋白质激素。

5.1.1. 内分泌腺激素

(1) 脑垂体及其分泌的激素　脑干（brain stem）是脑的组成部分，它自下而上可分为延髓、脑桥与中脑3段。

在中脑（mesencephalon）上方与两大脑半球之间的间脑（diencephalon），主要分为丘脑（thalmus）与下丘脑（hypothalmus）。丘脑位于间脑的背侧部，是大脑皮层下的感觉中枢所在，下丘脑位于丘脑的前下方，是植物神经的较高级中枢，与内脏活动密切相关。垂体（pituitary）是下丘脑下部的圆形小体，又称脑下垂体或简称脑垂体（hypophysis），它是人体内最重要的内分泌腺，分泌或释放的垂体激素或称脑垂体激素。

脑垂体分为腺垂体（adenohypohysis）与神经垂体（neurohypophysis）两部分。腺垂体由很多腺细胞组成，它的分泌功能受下丘脑控制。神经垂体是由下丘脑直接延伸出来的一些神经纤维和神经胶质细胞所组成，位于垂体后叶。

腺垂体位于垂体前叶与中叶（或称中间部），其中垂体前叶占腺垂体的绝大部分并分泌多种激素，例如多肽激素 ACTH，糖蛋白激素 TSH，LH 与 FSH，它们都是能调节其它内分泌腺的促激素，肾上腺皮质束状带，甲状腺与性腺分别是它们的靶腺，它们不仅调节相应靶腺对其激素的合成与分泌，并还维持靶腺的正常生长发育，当它们分泌不足时，相应靶腺的功能就减退或萎缩；如果它们分泌过多，也可引起相应靶腺功能增强，甚至腺体增大而出现病态。此外，垂体前叶激素还有蛋白质激素 GH，PRL 等。垂体中叶分泌多肽激素 MSH。

（2）其它内分泌激素　由十二指肠与胃粘膜上的分泌细胞产生的促胰液素、缩胆囊素，促胃酸激素等消化道激素都是多肽激素。

由胰岛 α 细胞分泌的胰增血糖素是多肽激素，由 β 细胞分泌的胰岛素是蛋白质激素。

甲状腺分泌多肽激素甲状腺降钙素；甲状旁腺分泌蛋白质激素甲状旁腺激素。

此外，存在于血液中的血管紧张素与缓激肽，存在于下丘脑的神经紧张素与物质 P 都是多肽激素。由胎盘绒毛膜组织产生的类垂体前叶激素绒促性腺素是糖蛋白激素。

5.1.2.　神经肽及其活性

由神经细胞分泌的多肽激素专称之为神经肽。例如，由下丘脑的神经细胞合成与分泌的增压素与催产素；存在于脑内的脑啡肽与内啡肽等脑肽类激素；能促进或抑制垂体相应激素释放的下丘脑激素如促甲状腺素释放激素等，它们都是多肽激素。

对神经肽的研究是近 10 多年来神经生物学领域中重要进展之一。神经肽是体内传递信息的多肽，主要分布于神经组织，也分布于其它组织。同一个神经肽可因其分布不同而产生递质（transmitter）、调质（modulator）或激素（hormone）样作用。随着神经肽研究的深入，传统的“激素”概念不断受到冲击，一些新的概念正在逐步形成，例如以下几点。

（1）递质共存概念　一个神经元内含有多种递质，单个神经元之间存在多种化学传递。

（2）神经内分泌（neuroendocrine）概念　神经递质主要通过突触间隙传递化学信息，激素则通过血液循环传递化学信息。神经肽则同时具有这两种传递信息的方式，例如有些经典激素在神经系统产生与该激素毫不相关的递质或调质样作用。有些神经细胞除具有神经元特性外，还能合成、储存和分泌激素。这类细胞兼有将神经信号转变为由激素传递信号的功能，这种功能称为神经内分泌作用，其生理意义是使神经系统控制或调节内分泌的作用，并使神经与内分泌两大系统的功能有机地结合起来，有利于中枢神经系统更好地适应内外环境的变化。

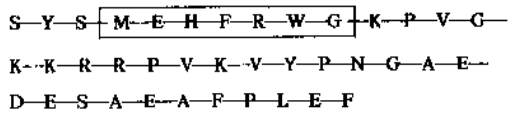
神经肽在体内合成后可单独储存，也可与经典递质共存于囊泡内，并以 Ca^{2+} 依赖形式释放，体内的氨肽酶、羧肽酶和内切酶均可使神经肽酶解失活。寻找能选择性识别某种神经肽的降解酶，对设计出特异的酶抑制剂以选择性地影响某种神经肽的降解作用，这对研究开发新药具有重要的意义。

内分泌腺激素与神经肽的生理活性，主要取决于它们的结构与构象；但也曾发现有些多肽的活性，可因改变某些肽链片段的结构，或肽链上某些氨基酸的排列顺序的变动而显著改变，从而认为只需保留它们显示活性的结构部分便可显效，人们曾对不少天然激素的复杂结构进行了一系列的简化、修饰与改造研究，通过多肽合成试验与构效关系的探索，不仅发现与开发了许多合成的多肽新药，也使多肽化学获得了相应的发展。

5.2.　多肽激素

5.2.1.　垂体激素

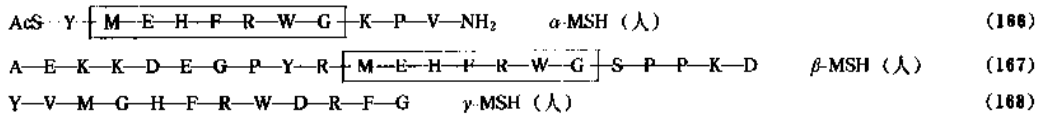
（1）促肾上腺皮质激素[159]　垂体前叶腺垂体分泌的促肾上腺皮质激素（corticotropin，ACTH）简称促皮质素 [9002-60-2]（165），从不同种属动物及人的垂体中分离出的 ACTH 纯品均为 39 个氨基酸组成的直链多肽，分子量 4500～4600，它们的氨基酸组成在 1～24 和 34～39 位氨基酸残基都相同，仅第 25～33 位略有差异，其中 1～24 部分是活性所必需的，已知人体 ACTH 的化学结构式如（165）所示。



（165）

ACTH 能促进肾上腺皮质的发育，促进糖皮质激素的合成与分泌；当糖皮质激素分泌过多并使血中浓度升高时，又可反馈抑制垂体分泌 ACTH，使糖皮质激素的分泌量保持相对稳定。有些长期大量使用氢化可的松或类似物的病人，血液中氢化可的松的浓度较高，并对垂体分泌 ACTH 发生强烈的抑制作用，患者由于缺乏 ACTH 的促进作用而使肾上腺皮质逐渐萎缩，分泌氢化可的松的能力也逐渐降低。此时如骤然停药，外来的激素中断而自身的肾上腺皮质分泌能力又未能立即恢复，体内氢化可的松的量明显下降，并导致血压下降、血糖降低等不适应的症状，所以停药时应逐渐减量，最好在使用糖皮质激素时与 ACTH 交替使用。

ACTH 对于脂肪细胞的脂解作用、胰岛 β-细胞分泌胰岛素、垂体分泌生长激素都有促进作用。临床上还用



于治疗某些胶元性疾病与严重的支气管哮喘等。

(2) 黑素细胞刺激激素（MSH）[160]　垂体中叶的腺垂体分泌的MSH是一直链多肽，有α，β，γ 3种，人的α-MSH是十三肽（166），它与ACTH氨基端的十三肽段相同，仅氨基端的α-氨基改为乙酰氨基（即丝氨酸改为乙酰丝氨酸），羧基端为缬氨酸的酰胺形式。人的β-MSH为二十二肽(167)，它的11～17氨基酸残基与α-MSH及ACTH的4～10氨基酸残基相同（位于结构式的方框内者）。人的γ-MSH为十二肽（168）[161]。

MSH能促进黑素细胞的发育并分泌黑色素，皮肤色素的产生和分布都受MSH的控制，由于ACTH的结构与α-MSH有相同的部分，并与β-MSH均具有相同的片断，所以ACTH也有促进黑色素合成的作用，但其效力较弱。在体内ACTH与MSH经常同时分泌，阿狄森氏症等肾上腺皮质功能低下的患者，由于血液中糖皮质激素水平较低，因而对腺垂体的反馈性抑制作用减小，结果不仅引起垂体分泌ACTH的增加，而且MSH的分泌也随增，所以患者常出现皮肤色素沉着而使肤色呈古铜色。

(3) 加压素与缩宫素　高等脊椎动物的脑垂体后叶没有合成激素的能力，但能储存与分泌激素，例如脑垂体后叶激素加压素与缩宫素都是由下丘脑分泌，通过神经垂体激素载体蛋白转运到垂体后叶储存，受到刺激后再从后叶分泌进入血液的。

它们均为环状九肽，由第1，6位的半胱氨酸残基以二硫键相连成环，在不同种属动物中它们的结构基本相同，仅第3，4，8位处的氨基酸残基有差异，现将结构式列于表7。

第2位酪氨酸与第5位天冬酰胺之间，第6位半胱氨酸与第9位甘氨酸之间，有两个β转曲，它们是激素分子与受体结合所必需的。

加压素（增压素，vasopressin，VP）[162]，兼具升高血压与抗利尿（antidiuretic）作用。抗利尿作用与分子中第5位的天冬酰胺及第8位的碱性氨基酸（精氨酸、赖氨酸）有关。

临床采用大剂量加压素时能收缩全身小动脉而升压，对肺咯血不止或食道静脉破裂出血能使血管破口与内脏动脉收缩，暂时使门静脉压下降，结果均可有利于止血。

加压素还可促进肾小管对水的重吸收，使尿量减少，所以它又称为抗利尿激素[163]。可用于治疗尿崩症，此病症是由于垂体后叶或下丘脑有病变或机能不足，不能分泌足够的加压素，而使肾小管对水的重吸收发生障碍，每

表7　环状九肽的不同位处的结构式

名　称	S—S C—Y—(X)—(X)—N—C—P—(X)—G—NH2 1 2 3 4 5 6 7 8 9				
		(X)3	(X)4		(X)8
加压素					
人与多数哺乳动物		F	Q		R
猪、野猪、河马等		F	Q		K
哺乳类以下动物		I	Q		R
缩宫素					
人与哺乳动物		I	Q		L
鸟类、爬行类、两栖类动物		I	Q		I
鱼类		I	S		I

天排尿量增至数升到10多升；一经注射加压素，尿量很快恢复正常，商品名Argipressin，Pitressin等。

缩宫素（催产素，oxytocin，OT），与加压素相比，仅第3位为异亮氨酸，第8位为亮氨酸（加压素在相应位置则为苯丙氨酸与精氨酸）。这两个多肽激素结构中仅两个氨基酸不同，在作用上就有显著的差异。缩宫素能促进子宫及乳腺平滑肌的收缩。在妊娠末期或分娩过程中用作催产剂与产后止血药。在产后哺乳期，婴儿吸吮乳头的刺激也能引起缩宫素分泌，此时缩宫素不仅能促进子宫收缩以利恢复，并能促使乳腺组织收缩而发生射乳作用。目前已有人工合成的缩宫素供临床使用，商品名Ocytocin，Pitocin，Syntocinon，Uteracon等[164]。

5.2.2.　下丘脑激素[165]

下丘脑是大脑皮质下植物神经的高级中枢，是脑内维持机体内环境平衡（如体温、渗透压、体液容积、血糖浓度等）最重要的部位之一。下丘脑接受来自内外部环境变化的信息外，还接受脑内与经验、学习、记忆等功能有关的中枢部位的信息，并将这些来自各方面的信息进行汇总处理，然后作出适当的反应，所以下丘脑的

功能是多方面的，如控制本能行为与情绪行为，调节植物性神经活动等。

此外，下丘脑还有控制内分泌的功能，因为下丘脑前部的某些神经元能产生调节激素以促进或抑制垂体相应激素的释放[168]，它们的结构如已确定者称释放激素或抑放激素，化学结构尚待确定者称释放因子或抑放因子。由于这些下丘脑激素都是由神经细胞分泌的，所以又专称之为下丘脑神经激素。它们通过下丘脑与垂体前叶之间的垂体门脉系统运送到腺垂体，促进或抑制腺垂体的相应分泌功能。因此下丘脑就能精确细致地调节腺垂体的活动，从而控制全身的内分泌腺功能。

(1) 促甲状腺激素释放激素 (thyrotropin releasing hormone，TRH；又称 thyroliberin)[167,168]　它广泛分布于脑及其它脏器内，作用于垂体前叶的促甲状腺激素 (TSH) 和催乳激素 (PRL) 分泌细胞，促使 TSH 和 PRL 分泌。近年来，还发现它具有抗抑郁、促觉醒、促运动与升体温等中枢作用。其化学结构 (**169**) 1969 年已确证为三肽[169]。

pyroE**—H—P—NH_2

(**169**)

**pyroE 代表谷氨酸分子中 γ-羧基与 α-氨基脱水而成的焦谷氨酸。

(2) 促性腺激素释放激素 (gonadotropin-releasing hormone，GnRH)[170]　最初命名为促黄体生长释放激素 (lutinizing hormone releasing hormone，LHRH)，后来又称为促黄体释放素 (luliberin) 或促性腺释放素 (gonadoliberin) (**170**)。其中最常用的是 GnRH 或 LHRH。过去曾认为 GnRH 同时促进 FSH 与 LH 的释放，近年来发现 FSH 的合成和释放可能是自发的和钙依赖过程，而 LH 则受 GnRH 的严格控制，所以有人主张仍应使用 LHRH 命名为宜。此释放激素及其 2000 余种类似物均已人工合成，并还研究了它们的抗生育活性。

它的化学结构已于 1971 年确证为十肽[171]。

pyroE—H—W—S—Y—G—L—R—P—G—NH_2
1　5　9

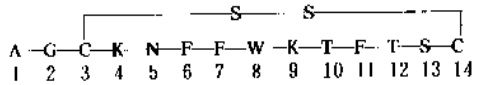
(**170**)

分子中 1～3 位氨基酸残基与 9 位脯氨酸残基对保持生物活性十分重要。

机体的胎盘、卵巢、睾丸、乳腺等处均有 GnRH 样物质存在，除显示促进性腺激素的释放外，对性腺尚有直接的作用，例如 GnRH 对腺垂体性腺的调节作用，已应用于临床的诊断和治疗，诸如检查下丘脑-垂体-性腺系统的功能、治疗性早熟症及某些性激素依赖性肿瘤等。

GnRH 也广泛存在于人体中枢神经系统，有可能作为神经递质或神经调质发挥作用，还可能有促进性行为的直接影响。

(3) 生长激素抑放激素 (GHIH，GIH)　又称生长抑放素 (somatostatin)[172]。其化学结构已于 1973 年确证为十四肽 (**171**)，第 3 位与第 14 位的半胱氨酸通过二硫键形成环肽[173]。



(**171**)

环状结构内第 4，10，12 及 13 位的氨基酸残基对活性影响不大，而其它部位的氨基酸残基若被置换，生物活性就大幅度下降，尤其是第 8 位色氨酸残基的吲哚环十分重要。

它对生长激素的抑制作用是多方面的，既参与腺垂体抑制与调节生长激素的分泌，又抑制各种刺激因素 (例如胰岛素低血糖症、运动、睡眠等) 所引起的生长激素分泌增加反应，能使肢端肥大症患者的血浆生长激素浓度降低。

它对促甲状腺激素也显示多方面的抑制作用，在胰及消化道中它对各种激素及消化液的分泌也有抑制作用，并还能抑制胃肠活动及其吸收作用。

此外，它还广泛分布于人体中枢神经系统内外，可能兼具神经递质、神经调质与局部激素的作用。

(4) 促肾上腺皮质激素释放激素 (corticotropin releasing hormone，CRH，又称 corticoliberin)[174]　它能促进腺垂体分泌 ACTH、β-LPH、MSH 与 β-内啡肽等。

在应激状态下，它还可与增压素、儿茶酚胺类等激素产生协同作用，共同促使促肾上腺皮质激素的分泌达到最大程度，并产生显著的生理效应。它的化学结构 1981 年已确证为四十一肽 (**172**)[175]。

S—Q—E—P—P—I—S—L—D—L—T—F—H—L—L—R—
E—U—L—E—M—T—K—A—D—Q—L—A—Q—Q—A
H—S—N—R—K—L—L—D—I—A—NH_2

(**172**)

(5) 生长激素释放激素 (growth hormone releasing hormone，GHRH，GRH)　又称生长释放素[176] (somatoliberin)，它主要分布于下丘脑，临床研究曾发现某些肿瘤组织 (例如胰腺癌、甲状腺髓样癌等) 中也能检查出生长激素释放激素样活性物质。

它能促进生长激素的分泌，其化学结构已于 1982 年确证为四十四肽 (**173**)，氨基酸的排列顺序随不同动物而有种属差异，(**173**) 是从人胰腺癌组织中分出的 GRH[177]。

Y—A—D—A—I—F—T—N—S—Y—R—K—U—L—G—
Q—L—S—A—R—K—L—L—Q—D—I—M—S—R—Q—
Q—G—E—S—N—Q—R—G—A—R—A—R—L—NH_2

(**173**)

(6) 黑素细胞刺激素的释放激素 (MRH) 与抑放激素 (MIH) 下丘脑提取液对体外培养的垂体中间部分，有使黑素细胞刺激素(MSH)促进或抑制其释放的两种不同的作用，表明下丘脑中有 MRH 与 MIH 这两种不同性质物质的存在，平时以 MIH 的作用为主，其组成为 Ⅰ，Ⅱ 两种多肽 (174)[178]。

P—L—G—NH_2 (MIH Ⅰ)

P—H—F—R—G—NH_2 (MIH Ⅱ)

(174)

MRH 为五肽(175)，有人认为催产素为其激素原，因其第 1～5 位氨基酸及其排列顺序与 MRH 全同。

C—Y—I—Q—N

(175)

(7) 其它 哺乳动物的下丘脑，对腺垂体分泌催乳激素有抑制和促进两种作用，平时以抑制作用为主，这些作用来自催乳激素抑放因子 (PIF) 与催乳激素释放因子 (PRF)，它们的化学结构尚待确定。

5.2.3. 脑肽类激素

吗啡是临床应用已久的麻醉性镇痛药，为了阐明其镇痛作用的机理，曾提出吗啡受体 (阿片受体) 的概念，其后发现了动物体内存在的内源性阿片受体配体蛋氨酸脑啡肽 (蛋啡肽，[Met^5]-enkephalin，ME) [58822-25-6] (176)，熔点 196～198℃，与亮氨酸脑啡肽 (亮啡肽，[Leu^5]-enkephalin，LE) [58569-55-4] (177)，熔点 206℃ (分解)，起初从豚鼠回肠中分离获得，现知在垂体前叶与中叶也有存在；它们与阿片受体结合后能产生强效镇痛作用，化学结构均为五肽，仅在羧基末端稍有差异[179]。

Y-G-G-F-M ME (176)

Y—G—G—F—L LE (177)

目前已发现了 10 几种内源性阿片样肽 (内阿片肽，endogenous opioid peptides)[180]，它们除上述脑啡肽类 (enkephalins) 外，还有内啡肽类 (endorphins)[181]与强啡肽类 (dynorphins)[182]。

内阿片肽广泛分布于脑内，并以下丘脑和腺垂体浓度最高，这些脑肽类激素均为神经多肽。在体内都是先合成大分子前体，再经酶切等修饰加工后成为脑肽类激素的。

已知 3 个内阿片肽的前体物质是前阿黑皮原 (pre-pro-opiomelanocortin，pre-POMC)，前脑啡肽原 (pre-pro-enkephalin，或 pre-pro-enkephalin A)、前强啡肽原(pre-pro-dynorphin，pre-pro-enkephalin B 或 pre-pro-enkephalin-dynorphin)。这 3 个前体物质都是由 260 个左右氨基酸组成的多肽，*N*-端有一段由 20 个左右氨基酸组成的信号肽顺序，脱掉信号肽即成为肽原。其中的活性片段绝大多数由成对碱性氨基酸 (例如 R-K，R-R，K-R，K-K 等) 隔开。

内阿片肽显示极为广泛的生理作用，包括对神经、精神、呼吸、循环、消化、泌尿、生殖、内分泌、感觉、运动、免疫等功能的调节，特别对痛觉的调节尤为突出。这是由其作用方式及其受体的特异分布所决定的。

K^+、电场刺激或应激因素均能促使内阿片肽释放，这种释放作用也依赖于 Ca^{2+}。释放后的内阿片肽通过阿片受体产生作用。阿片受体有 μ，δ，k 等多种亚型，它们兴奋后显示不同的生理功能；又由于这些受体可分布在不同的神经元及其末梢上，它们兴奋后可抑制不同递质的释放，从而产生不同的生物效应，因此内阿片肽几乎对机体所有的生理系统显示出神经递质，调质或激素样的作用。

(1) 前阿黑皮原 人的前阿黑皮原由 265 个氨基酸组成，它在垂体前叶主要产生 ACTH 与 β-趋脂素 (β-lipotropin，β-LPH) (178)，后者具有调节脂肪的形成与代谢作用，是九十一肽[183]。

E-L-G-Q-R-L-R-Q-G-D-G-P-N A G-
A-N-D-G-E-G-P-N-A-L-Q-H S L-L-
A-D-L-V-A-E-K-K D E G P-Y-R-M-
E-H-F-R W G S P-P-K-D-K-R-Y-G-
G F M T S E-K-S-Q-T-P-L-V-T-L-
F-K-N-A-I-I-K-N-A-Y-K-K-G-E OH

(178)

在垂体中叶主要产生黑素细胞刺激素 (MSH)；促皮质激素样中叶肽 (CLIP) (179)，为二十一肽。

P-V-K-V Y P N G-A-E-D-E-S-A-E-
A F-P-L-E-F

(179)

此外，还产生内啡肽[181]如 α-内啡肽 [59004-96-5] (180)，γ-内啡肽[61512-77-4](181)及 β-内腓肽[59887-17-1] (182)。

Y-G-G F M T S E-K-S-Q-T-P-L-V-T

α-内啡肽 (180)

Y-G-G F M T S E-K-S-Q-T-P-L-V-
T-L γ-内啡肽 (181)

Y—G—G—F—M—T—S—E—K—S—Q—T-P-L-V-
T—L—F—K—N—A—I—I—K—N—A—Y—K—K—G—E

β-内啡肽 (182)

β-内啡肽可从垂体中分离出来，也存在于脑内，α-与 γ-内啡肽均可从下丘脑与垂体组织中提取得到。这 3 种内啡肽均能与阿片受体结合而镇痛，也能抑制豚鼠回肠和小鼠输精管因电刺激所引起的收缩。

(2) 前脑啡肽原 它由 263 个氨基酸组成，其中含有 1 个 LE 顺序和 6 个 ME 顺序。在 ME 的 *C*-端延长可形

成蛋七肽 ME-R-F (183)、蛋八肽 ME-R-G-L (184) 及蛋八肽酰胺 ME-R-R-V-NH_2 (metorphamide) (185)。

Y—G—G—F—M—R—F
(183)

Y—G—G—F—M—R—G—L
(184)

Y—G—G—F—M—R—R—V—NH_2
(185)

此外，它还形成由 34 个氨基酸构成的 F 肽 (186) 与 25 个氨基酸构成的 E 肽 (187)。F 肽的 *N*-端及 *C*-端均含有 ME，E 肽的 *N*-端含有 ME，*C*-端含 LE。

Y—G—G—F—M—K—K—M—D—E—L—Y—P—L—E—V—E—E—E—A—N—G—G—E—V—L—G—K—R—Y—G—G—F—M　(F肽)　(186)

Y—G—G—F—M—R—R—V—G—R—P—E—W—W—M—D—Y—N—K—R—Y—G—G—F—L　(E肽)　(187)

E 肽 *C*-端的末端氨基酸脱落可进一步形成以下多肽如 BAM-22P (188)、BAM-20P (189) 及 BAM-12P (190)。

Y—G—G—F—M—R—R—V—G—R—P—E—W—W—D—Y—N—K—R—Y—G　(BAM-22P)　(188)

Y—G—G—F—M—R—R—V—G—R—P—E—W—W—D—Y—N—K—R　(BAM-20P)　(189)

Y—G—G—F—M—R—R—V—G—R—P—E　(BAM-12P)
(190)

(3) 前强啡肽原　它由 256 个氨基酸组成，内含 3 个 LE 顺序，在 LE 的 *C*-端延长可形成 *α*-新内啡肽 (191) 及 *β*-新内啡肽 (neoendorphin) (192)、强啡肽 A_{1-17} (193)、强啡肽 A_{1-8} (194) 与强啡肽 B (又称 rimorphin) (195)。

α-新内啡肽 (十肽)：Y—G—G—F—L—R—K—Y—P—K
(191)

β-新内啡肽 (九肽)：Y—G—G—F—L—R—K—Y—P
(192)

强啡肽 A_{1-17} (十七肽)：Y—G—G—F—L—R—R—I—R—P—K—L—K—W—D—N—Q　(193)

强啡肽 A_{1-8} (八肽)：Y—G—G—F—L—R—R—I　(194)

强啡肽 B (十三肽)：Y—G—G—F—L—R—R—Q—F—K—V—V—T　(195)

强啡肽 A_{1-17} 又称强啡肽 A，它可进一步降解成强啡肽 A_{1-8}。

强啡肽 B 的 *C*-端延长得到由 29 个氨基酸构成的强啡肽 B_{1-29} (leumorphin) (196)。

Y—G—G—F—L—R—R—Q—F—K—V—V—T—R—S—Q—E—D—P—N—A—Y—Y—E—E—L—F—D—V　(196)

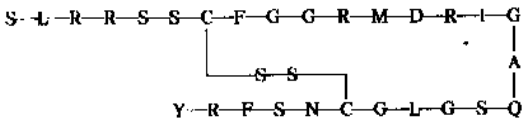
由 32 个氨基酸构成的大强啡肽 (bigdynorphin) (197)，其 *N*-端为强啡肽 A，*C*-端为强啡肽 B，中间由 2 个碱性氨基酸 K-R 相连接。

Y—G—G—F—L—R—R—I—R—P—K—L—K—W—D—N—Q—K—R—Y—G—G—F—L—R—R—Q—F—K—V—V—T
(197)

5.2.4. 心血管激素

(1) 心钠素 (cardionatrin)，又称心房利钠多肽 (atrial natriuretic polypeptide，ANP，ANF)[184]　这种由心房合成和释放的多肽具有激素、神经调质和神经递质的作用。这表明心脏不仅是循环器官，而且还是内分泌器官。

在体内也是先合成前心钠素原 (pre-pro-ANP)，再被蛋白水解酶切割去除信号肽，形成心钠素原 (pro-ANP)，最后合成一系列长短不一并有活性的 ANP 片段，这些 ANP 活性片段 *C*-端 17 个氨基酸的组成都相同，第 7 位的二硫键对维持 ANP 的生物活性是必需的，在血循环中的心房肽 (atriopeptin，AP) 以由 28 个氨基酸组成的环肽 AP-28 (又称 *α*-hANP) (198) 为主[185]。



(198)

ANP 在体内分布较广泛，中枢与外周组织中都有存在；在脑内，分泌 ANP 的神经元分布于边缘系统和与心血管活动有关的脑区；外周的 ANP 主要分布于心房肌细胞的内分泌颗粒中。

ANP 具有强大的利尿、利钠、扩张血管和降低血压等作用，对于维持水盐平衡与降低心房内压及全身血压显示极为重要的活性。

(2) 血管紧张素 Ⅱ (angiotensin Ⅱ，Arg Ⅱ) (200)　它是存在于血液中的多肽激素。当肾脏血流供应不足时，刺激肾小球旁细胞释放肾素 (renin)，这种酶进入血液并作用于血浆中的血管紧张素原，并使这种十四肽转变成血管紧张素 Ⅰ (十肽) (199)，后者在血管紧张素转化酶 (ACE) 作用下转化成的血管紧张素 Ⅱ (八肽)[186]，不仅能使小动脉收缩，增加外周阻力，并还能促进肾上腺皮质分泌醛甾酮，增加肾血管对 Na^+ 和水的重吸收，促进血容量增多，结果导致血压升高以改善肾脏的血流供应，有时并出现高血压症。

血管紧张素 Ⅰ ←—ACE
(199)
D—R—V—Y—I—H—P—F—H—L
(200)
血管紧张素 Ⅱ

在肾血流量充足的正常情况下，肾素分泌很少而且

很快被破坏失活，故对血压的调节作用影响不大，但肾病或高血压患者由于肾血管狭窄或痉挛，肾血流长期减少致使肾素分泌过多时，血管紧张素Ⅱ产生增多，就会使血压持续升高。从ACE抑制剂中已研究成功不少抗高血压药物，例如卡托普利（巯甲丙脯酸，Captopril），伊那普利（苯酯丙脯酸，Enalapril）等各国都已开发上市。目前研究工作正转向肾素抑制剂，期待合成出疗效更好的降压新药。

(3) 缓激肽 (bradykinin)[187] [58-82-2] (201)　它是存在于血浆中的多肽[188]。

R—P—P—G—F—S—P—F—R　　(201)

当人体发生炎症或组织损伤时，被凝血因子Ⅻa激活而释放出的血浆激肽释放酶，能使血浆激肽原Ⅰ水解并释放出缓激肽。它能使微血管和小动脉舒张，导致毛细血管通透性增高，使血浆外渗，这是炎症处红肿与发热的原因。由于激肽酶可水解缓激肽并使之迅速分解为无活性的肽类和精氨酸，所以缓激肽的作用不会持续过久。

5.2.5. 消化道激素

消化道激素又称肠胃道激素[189]，是由消化道粘膜上皮内散在的分泌细胞，因食物或食糜的刺激而分泌的肽类激素，经过血液循环再作用于消化器官以调节消化液的分泌、器官活动与消化吸收过程。这类激素主要有以下几种：

(1) 胰泌素[190] (肠促胰液素或促胰激素，secretin) (202)　它是由27个氨基酸残基组成的强碱性多肽，现已人工合成[191]。

H—S—D—G—T—F—T—S—E—L—S—R—L—R—D—
S—A—R—L—Q—R—L—L—Q—G—L—V　　(202)

促胰激素的主要生理作用是促进胰的外分泌，增加胰液总量及所含之碳酸氢盐，以中和十二脂肠内的胃酸。它是保证消化酶活力所必需；亦参与胃液分泌之调节。因它能增加血管显影的清晰度和缩短动脉充盈时间，故临床上用来配合胰血管等造影，以助于胰腺肿疣或囊肿的诊断。

(2) 缩胆囊素 (cholecystokinin，CCK)　又称胆囊激肽，后又发现它能刺激胰腺分泌胰液，所以又称缩胆促胰素[190,192]，它最初从十二指肠粘膜内被发现，现今发现它是脑内含量最高的多肽，兼具激素与神经递质的作用，是常和经典递质共存的神经肽之一。

它主要在细胞体内合成，前体由130个氨基酸组成，在体内加工产生CCK_{39} (203)、CCK_{33} (204)、CCK_{12}、CCK_8 (205)和CCK_4 (206)等活性片段，中枢的CCK 60～70%为CCK_8，而CCK_{33}约占15%，在胃肠道则以大分子CCK为主，它们的*C*-端结构很相似，*C*-端第7位酪氨酸上均有$-SO_3H$基存在（用Y*表示），这对保持CCK的活性是必需的，如除去就将全部失去生理作用[193]。

Y—I—Q—Q—A—R—K—A—P—S—G—R—V—S—M—
I—K—N—L—Q—S—L—D—P—S—H—R—I—S—D—
R—D—Y*—M—G—W—M—D—F—NH_2　　CCK_{39} (203)

K—A—P—S—G—R—V—S—M—I—K—N—L—O—S—
L—D—P—S—H—R—I—S—D—R—D—Y*—M—G—
W—M—D—F—NH_2　　CCK_{33}　　(204)

D—Y*—M—G—W—M—D—F—NH_2　　CCK_8　　(205)

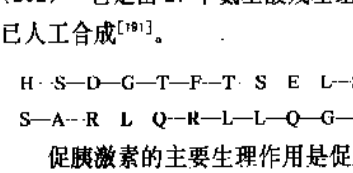
W—M—D—F—NH_2　　CCK_4　　(206)

Y*=Y—SO_3H，表示连有$-SO_3H$基的酪氨酸

CCK在胃肠道的主要作用是引起胆囊收缩，增加肝胆汁的分泌，Oddi括约肌松弛，抑制胃排空；促进胰腺分泌胰液。在检查胰外分泌机能时，CCK_{33}常被用来配合与加强促胰激素。CCK_{33}还能促进肠蠕动，可缩短胃肠钡剂造影时间，也可治疗肠麻痹。

近年来还发现CCK具有许多中枢及外周神经作用，例如镇痛、调节锥体外系运动功能、抑制进食、调节脑血流以及促进生长激素、ACTH和催乳激素的释放、抑制甲状腺素的释放等。

(3) 促胃液素 (gastrin，GT或G)　又称促胃酸激素、促胃泌素或胃泌素等[194]。是由哺乳动物胃幽门部粘膜所分泌的多肽激素，已知有G-13，G-17和G-34 3种促胃酸激素，它们分别含13，17或34个氨基酸残基，其中人的G-17有胃泌素Ⅰ (207)及胃泌素Ⅱ (208)两种[195]。



(207)　R=H

(208)　R=SO_3H

第12位酪氨酸上所连R为H者称胃泌素Ⅰ，为SO_3H者称胃泌素Ⅱ，两者生理作用相同。人胃泌素Ⅱ的分子量为2176。该激素已能人工合成。

胃泌素的主要靶细胞是胃粘膜中的壁细胞及主细胞，故可促进大量胃酸及胃蛋白酶的分泌，亦能促进胰液的分泌。胃泌素对平滑肌具有和缓的收缩作用。可用于检查胃酸分泌机能。

(4) 其它消化道多肽激素　血管活性肠肽 (vasoactive intestinal peptide，VIP) [40077-57-4] (209)，是由28个氨基酸残基组成的神经肽[196]。

H—S—N—A—V—F—T—D—N—Y—T—R—L—R—K—
Q—M—A—V—K—K—Y—L—N—S—I—L—N—NH_2

(209)

能刺激胃肠运动的肠动素 (motilin，M) (210)，是廿二肽[197]。

F—V—P—I—F—T—Y—G—E—L—Q—R—M—Q—E—K—
E—R—N—K—G—Q　　(210)

胰多肽 (pancreatic polypeptide, PP) (211)，是由 36 个氨基酸组成的多肽。

A—P—L—E—P—V—Y—P—G—D—N—A—T—P—E—
Q—M—A—Q—Y—A—A—D—L—R—R—Y—I—N—M—
L—T—R—P—R—Y—NH_2　　(211)

5.2.6. 速激肽类与其它神经肽类

(1) P 物质与速激肽类　P 物质 (substance P, SP 或 P) 是存在于下丘脑的神经肽[198]，由 11 个氨基酸组成的多肽[199]。在研究其前体时发现它来源于前速激肽原 (pre-pro-tachykinin, PPT)，所以它是一种速激肽类物质。

PPT 分为 PPT-A 与 PPT-B 两种：PPT-A 又分为 α, β 与 γ 3 种，α-PPT-A 仅含 SP 片段 (212)，β-PPT-A 与 γ-PPT-A 中除含 SP 片段外，还含有 K 物质 (substance K, SK；又称神经激肽 A, neurokinin A, NKA) 片段 (213)。PPT-B 仅含神经激肽 B (neurokinin B, NKB) (214)。

R—P—K—P—Q—Q—F—F—G—L—M—NH_2　SP (212)
H—K—T—D—S—F—V—G—L—M—NH_2　SK (213)
D—M—H—D—F—F—V—G—L—M—NH_2　NK_B (214)

采用放射受体结合分析法与生物检测法研究发现脑内和外周组织均有速激肽类的受体，根据组织对不同速激肽的敏感性不同，其受体分为 NK_1, NK_2 与 NK_3 亚型，它们分别对 SP, SK (NK_A) 与 NK_B 敏感。

P 物质除降低血压，产生唾液与刺激内脏收缩等作用外，对试验动物能刺激高血糖素的分泌并形成高血糖症，刺激平滑肌收缩与促进生长激素与催乳激素的分泌[200]。近年来还发现它还与痛觉有关，对外周神经的作用可能是传递信息到中枢，并参与局部的炎症反应过程。

(2) 神经紧张素 (neurotensin, NT) (215)　它是存在于下丘脑的十三肽[201]。

pyroE—L—Y—G—N—K—P—R—R—P—Y—I—L (215)

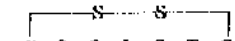
它具有多种生理活性：最主要的作用是降低血压，它能增加血管的通透性，使血糖升高。还能增加肠蠕动以及抑制胃酸分泌。此外对催乳激素、生长激素与促性腺激素的分泌，也均有不同程度的影响[202]。

(3) 其它　神经肽 Y (neuropeptide Y, NPY) (216)，为三十六肽。

Y—P—S—K—P—D—N—P—G—E—D—A—P—A—E—
D—L—A—R—Y—Y—S—A—L—R—H—Y—I—N—L
I—T—R—Q—R—Y—NH_2　　(216)

5.2.7. 其它多肽激素

(1) 甲状腺降钙素[203] (calcitonin)　[47931-85-1]　(217)　它是由 32 个氨基酸残基所组成的多肽[204]。



C—S—Q—L—S—T—C—V—L—G—K—L—S—Q—E—
L—H—K—L—Q—T—Y—P—R—T—N—T—G—S—G—
T—P　　(217)

它是由甲状腺和甲状旁腺的滤泡旁细胞 (C 细胞) 所分泌，能促进骨中钙盐沉积，减少硬骨细胞的生成，抑制硬骨细胞溶解骨质，使骨骼中钙质释出进入血液减少，而骨骼中钙的摄取仍在进行，因而血钙浓度降低。

由于它能维持血钙相对稳定，保护骨盐不被过度溶解，故可治疗骨质疏松症和甲状旁腺机能亢进引起的血钙过高症等[205]。商品名有 Calcimar, Thyrocalciotnin, Salmotonin, Cibacalcin 等，代号 TCA, TCT 或 CT。人工合成产品也已上市，商品名有 Salcatonin, Calsynar, Miacalcic, Tonocalcin 等。

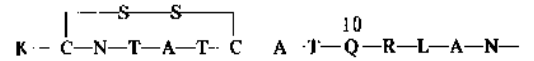
(2) 高血糖素[206] (glucagon) (218)　又称胰增血糖素，由胰岛 α 细胞分泌的多肽激素，是 29 个氨基酸残基构成的直链肽[207]。

H—S—Q—G—T—F—T—S—D—Y—S—K—Y—L—D—
S—R—R—A—Q—D—F—V—Q—W—L—M—N—T (218)

它能促进肝糖原分解，提高血糖浓度，促进肝中非糖物质转化为糖，故可使血糖水平与肝糖原含量同时提高。此外，它还能促使贮存的脂肪水解，使血中游离脂肪酸浓度增高。

血糖浓度是调节胰岛素和高血糖素分泌的重要因素。当血糖浓度升高时，可刺激 β 细胞使胰岛素的分泌增加，同时抑制 α 细胞使高血糖素的分泌减少，血糖便恢复到正常水平。当血糖浓度下降时，可兴奋 α 细胞，使高血糖素分泌增加，而 β 细胞被抑制，胰岛素分泌相应减少，血糖又可回升。所以它们都是葡萄糖调节激素。

(3) amylin[208]　它是由胰腺 β 细胞分泌并与胰岛素一起进入血液的神经递质，也是与胰岛素、高血糖素及降钙素密切相关的多肽激素。它是 37 个氨基酸残基组成的多肽 (219)。



K—C—N—T—A—T—C—A—T—Q—R—L—A—N—
F—L—V—H—S—S—N—N—F—G—A—I—L—S—S—
T—N—V—G—S—N—T—Y—NH_2　　(219)

它能配合胰岛素显示调节糖类代谢的激素作用，amylin 缺乏或过多时均将导致代谢疾病，已知胰岛素依赖性糖尿病患者缺乏 amylin，它还能引起降钙素的降低血钙作用。动物试验表明它能有效地增加血浆肾素活性，有可能对与胰岛素对抗及肥胖症有关的高血压症显示疗效。

5.3. 蛋白质与糖蛋白类激素

5.3.1. 蛋白质激素

(1) 胰岛素 (insulin)[209]　它是由胰腺中胰岛的 β-细胞所分泌的蛋白质激素。其前体胰岛素原 (proinsulin) 经蛋白水解酶的作用，脱去一个由 35 个氨基酸残基组成的连接肽而形成胰岛素，它由 A、B 两条肽链组成，所含氨基酸残基因不同来源而有差异，例如猪胰岛素 B 链 30 位处为丙氨酸残基，而人胰岛素则为苏氨酸残基，其它均无差异。人胰岛素 [11061-68-0] (220) 的结构式中，A 链含 21 个氨基酸，B 链含 30 个氨基酸[210]。

胰岛素分泌不足时人体血糖含量升高，并由尿中排出过多的葡萄糖，对此糖尿病可用胰岛素治疗。它与葡萄糖也作为能量合剂的主要成分，治疗慢性肝炎、肝硬化等组织细胞损伤并伴有糖利用障碍的疾病[211]。

(2) 甲状旁腺激素 (parathormone, PTH)[212]　由甲状旁腺的主细胞分泌的蛋白质激素，由 84 个氨基酸残基组成，分子量 9500，能耐高热，但易被蛋白水解酶破坏，所以口服无效。它是调节人体钙磷代谢的主要激素。人注射后可使血钙上升，血磷下降。此因它能促进硬骨细胞的生成，促进硬骨细胞溶解骨质，使磷酸钙从骨质中释放并进入血液，从而提高血钙浓度；还能促进肾小管对钙的重吸收，抑制肾小管对磷的重吸收，从而使尿磷排出量增加，结果使血钙进一步增加，而血磷则下降。

甲状旁腺激素和甲状腺降钙素的分泌受血钙浓度的调节。当血钙升高时，甲状旁腺激素的分泌受到抑制，而甲状腺降钙素的分泌就增加。反之，当血钙降低时，甲状旁腺激素分泌增加，甲状腺降钙素的分泌受到抑制。

甲状旁腺机能亢进时，血钙含量过分增高，骨骼过分失钙，导致骨质疏松或发生脱钙性骨炎。甲状旁腺机能减退时，肾小管对磷的重吸收加强，磷排出量减少，血磷增高，因而促进骨骼钙盐的沉积，血钙因之降低，有时神经肌肉兴奋性增高，因而发生痉挛，手足抽搐等缺钙症状，如注射甲状旁腺激素，即可恢复正常。

(3) 催乳激素 (prolactin, PRL; lactogenic hormone, LTH)[213]　它能促进乳腺分泌乳汁，还能刺激卵巢黄体分泌孕酮。这种存在于脑下垂体前叶的蛋白质激素，其化学组成因来源不同（动物种属不同）而有差异，例如羊催乳激素是 199 个氨基酸残基组成的蛋白质[214]，其一级结构式 [9002-62-4] 如图 6 所示。

(4) 生长激素[215] (growth hormone, GH; somatotropin)　这种脑垂体前叶激素的化学组成也因不同动物种属来源而有差异，已知人生长激素 (HGH) 是 191 个氨基酸残基组成的球状蛋白质，其一级结构式[216]如图 7 所示。

人生长激素能促进组织细胞中的 DNA 与 RNA 的合成，并能加速氨基酸透过细胞膜进入细胞内，为蛋白质的合成提供了条件，还能对脂代谢有促进脂解作用，并提供合成蛋白质所需的能量，所以它能刺激肌肉与骨骼的生长，促进全身发育成长。

若此激素分泌过多，可使幼儿骨骼生长过快并异常高大成巨人，称为“巨人症”，对成人则形成肢端肥大症，出现手大、指粗、鼻高、下颌加宽等现象。如在幼年时期生长激素分泌不足，则形成侏儒症，由于患者生长发育迟缓，身材特别矮小，但智力尚正常[217]。

5.3.2. 糖蛋白类激素

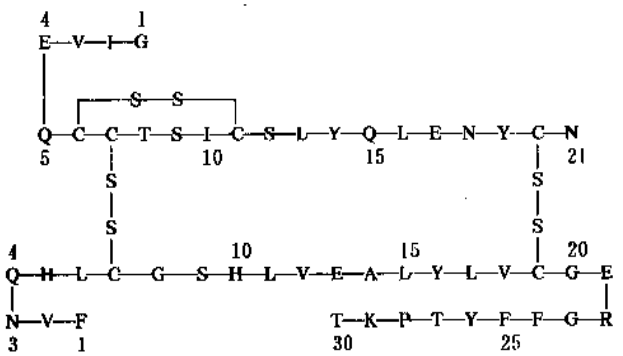
糖蛋白 (糖朊, glycoprotein)，由蛋白质与辅基多糖结合而成的一类结合蛋白质。

促甲状腺激素、促黄体生长素与促卵泡激素是垂体前叶腺垂体分泌的糖蛋白质。

存在于胎盘的人绒毛膜促性腺激素，与绒毛膜促性腺激素与人促生长激素都是类似相应垂体前叶激素的糖蛋白质，总称为类垂体前叶激素 (anterior pituitarylike hormones)。

(1) 促甲状腺激素[218] (thyroid stimulating hormone, TSH, 又称 thyrotropin)　它有促进甲状腺发育和分泌甲状腺素的作用。分泌不足时甲状腺即萎缩，分泌亢进时会引起甲状腺素分泌过多症。

这种糖蛋白的化学组成也因产生动物的种属不同而有差异，已知人促甲状腺激素由 211 个氨基酸残基组成，



(220)

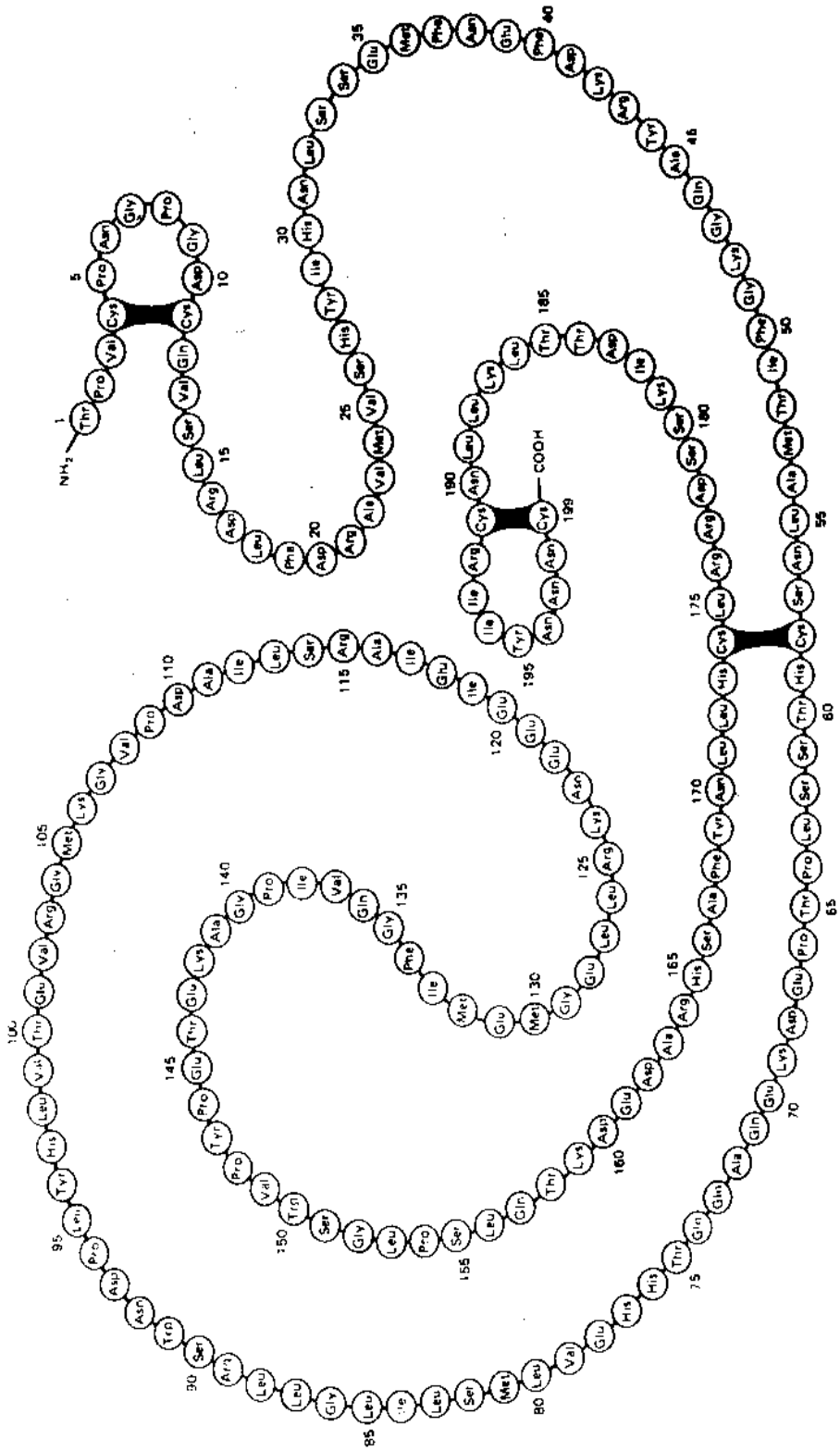


图 6 羊催乳激素一级结构式

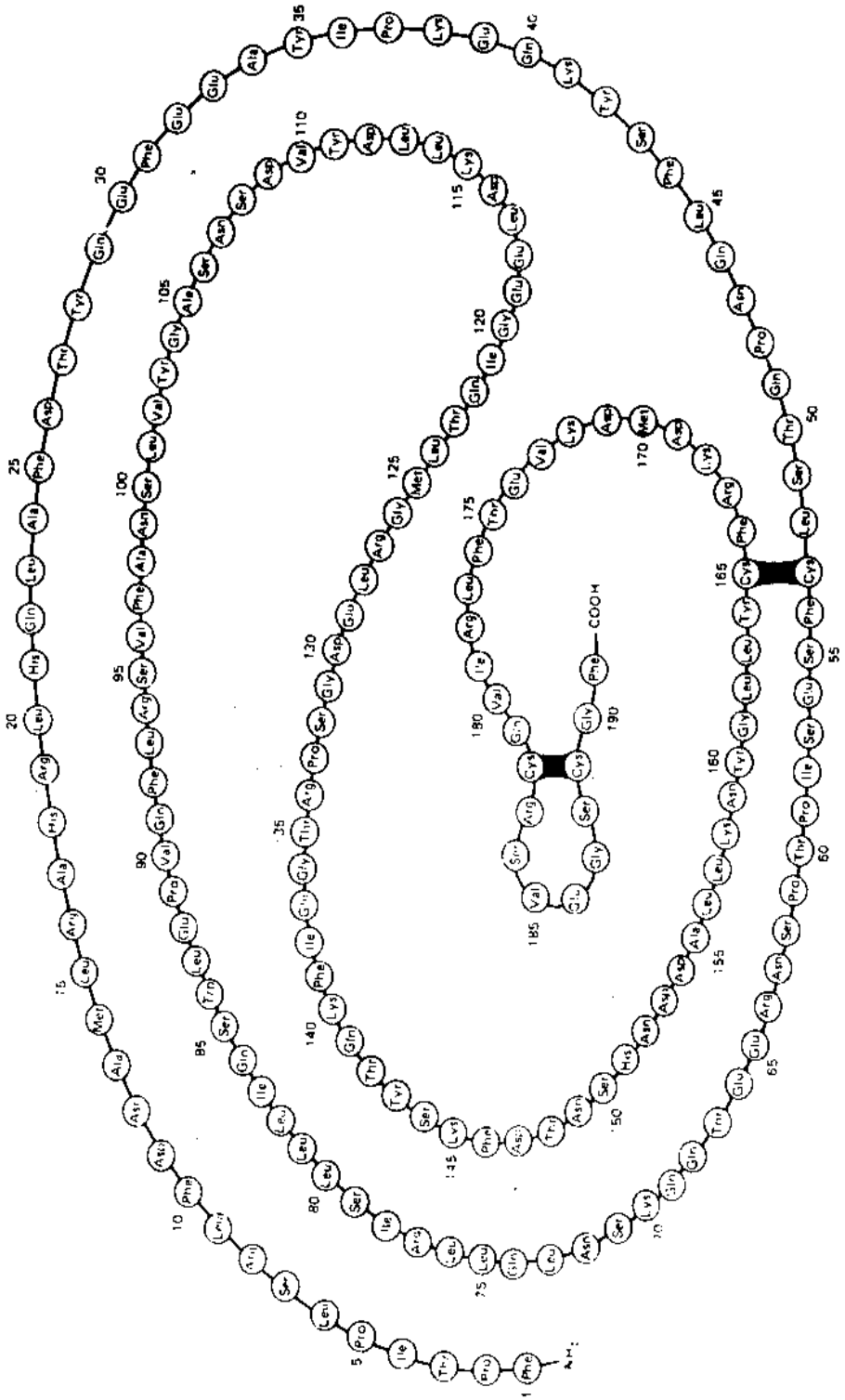
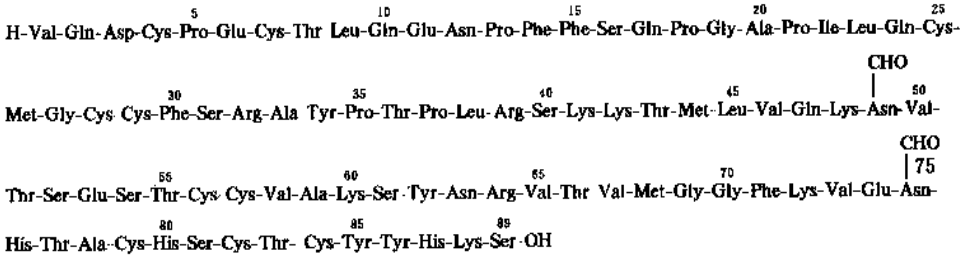
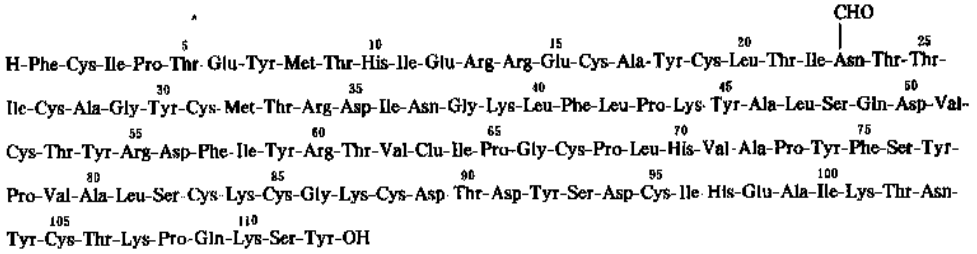


图 7 人生长激素一级结构式



α-TSH　(221)



β-TSH　(222)

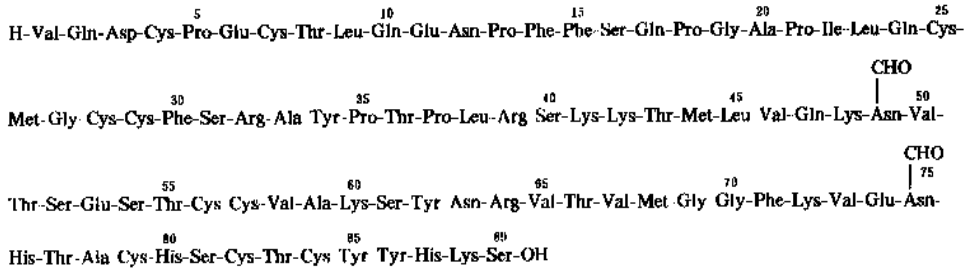
内含α键（89个氨基酸残基）(221) 与β键（112个氨基酸残基）[64365-92-03] (222)，这两个亚基以非共价键相连，均为一级结构式[219]。

(2) 促黄体生长素[220] (luteinizing hormone，LH，又称 lutropin)　它能促进女性卵泡细胞分泌雌激素，使成熟的卵泡排卵，促进排卵后卵泡残余形成黄体。它也可促进男性睾丸间质细胞发育并分泌雄激素，所以也称促间质细胞素 (interstitial cell stimulating hormone，ICSH)。

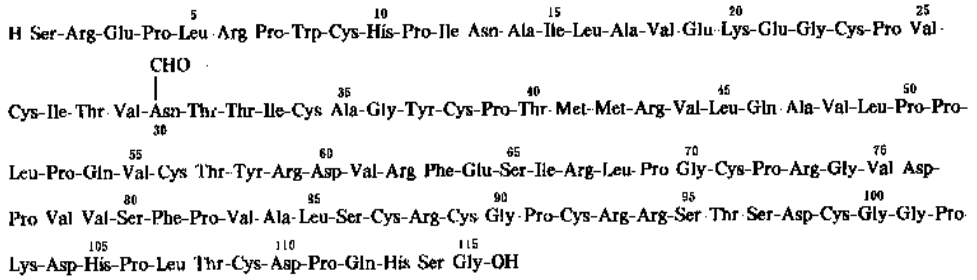
人促黄体生长素是由204个氨基酸残基组成的糖蛋白，内含α-亚基（89个氨基酸残基）(223) 与β-亚基（115个氨基酸残基）(224)，均为一级结构式[221]。

(3) 促卵泡激素[220,222] (follicle-stimulating hormone，FSH，又称 follitropin)　它能刺激性腺使其产生性激素，控制精子和卵子的发育和成熟。

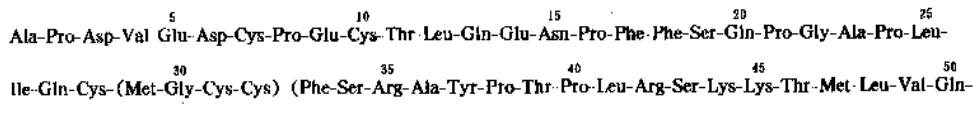
现已知由α-亚基（92个氨基酸残基）(α-FSH) (225) 和β-亚基（118个氨基酸残基）(β-FSH) [58857-12-8] (226) 组成的人促卵泡激素，是共含210个氨基酸的糖蛋白的一级结构式[223]。

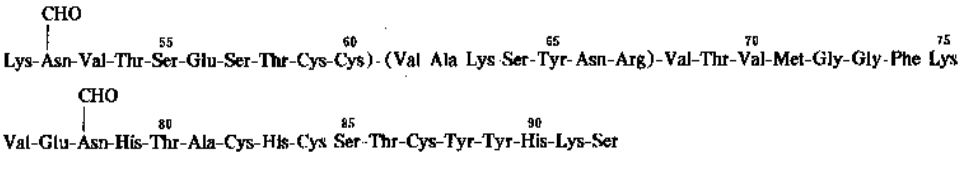


α-LH　(223)

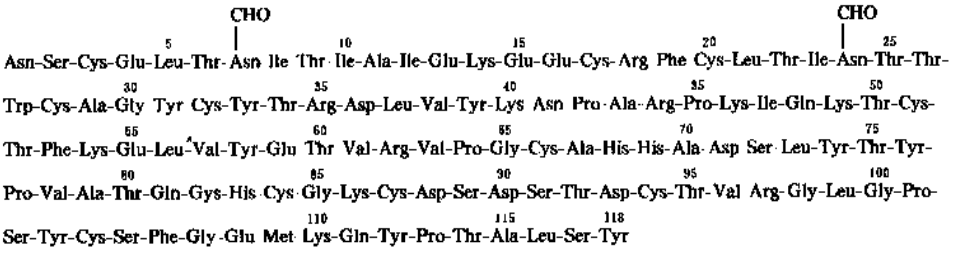


β-LH　(224)





α-FSH (225)



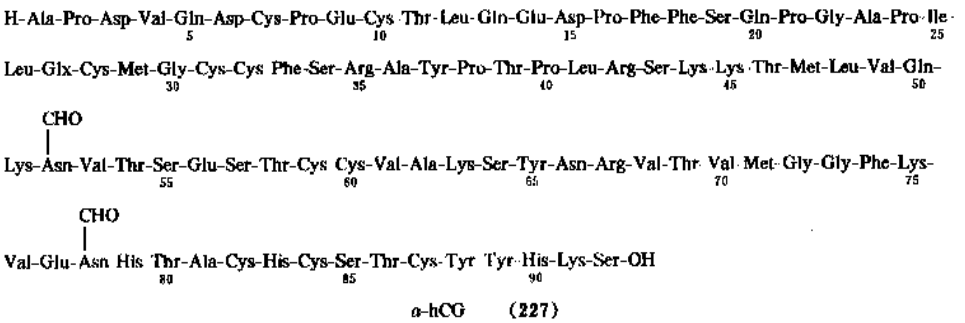
β-FSH (226)

由上可知，TSH，FSH 与 LH 三者的 α-亚基结构都很相似，仅 β-亚基的结构各有特征，并决定了它们的生理活性。

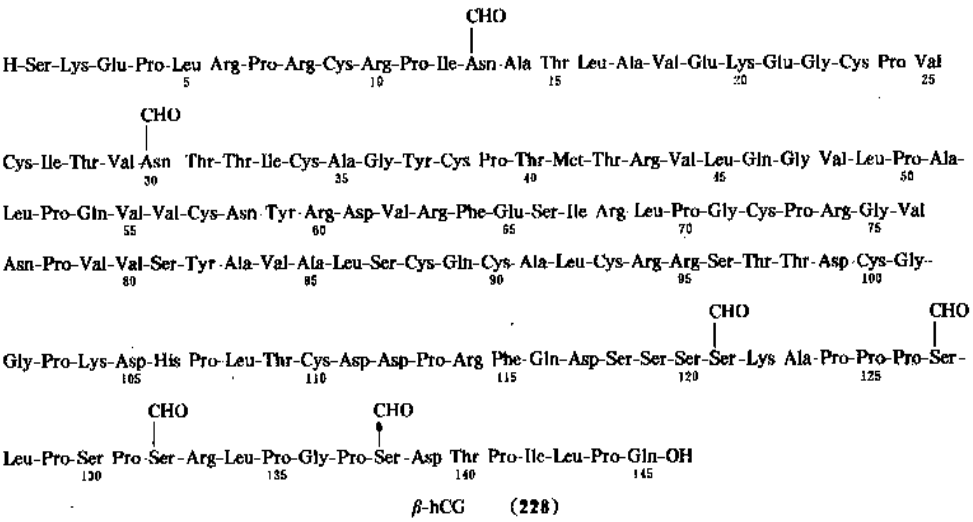
(4) 类垂体前叶激素 它们是胎盘绒毛膜组织在妊娠期产生的糖蛋白激素，其化学组成与生物活性都类似于相应的垂体前叶激素，例如人绒促性腺素 (human chorionic gonadotropin，hCG) [9002-61-3] 及马绒促性腺素 (equine chorionic gonadotropin，eCG) [9002-70-4] 与促黄体生长素很相似；人促生长素 (human choriosomatotropin hCS) [11085-36-2] 与生长激素、催乳激素相似。

hCG 与 eCG 都是由 α，β-亚基通过非共价键连接的，hCS 是由 191 个氨基酸残基组成的多肽链。它们的氨基酸组成列表对比，如表 8 所示 [人生长激素 (hGH) 一并列出以便于与 hCS 对比]。

hCG 的 α-亚基由 92 个氨基酸残基组成 [56832-30-5] (227)，β-亚基由 145 个氨基酸残基组成 [56832-34-9] (228)，均为一级结构式[224]。



α-hCG (227)



β-hCG (228)

表 8　类垂体前叶激素中所含氨基酸组成的对比

名称	hCG①	hCG-α①	hCG-β①	eCG②	eCG-α②	eCG-β②	hCS①	hGH①
氨基酸								
His	4	3	1	2.5	3.0	1.6	7	3
Met	4	3	1	1.7	2.0	1.9	6	3
Lys	10	6	4	5.4	9.4	3.1	9	9
Arg	15	3	12	6.1	4.9	6.4	11	11
Tyr	7	4	3	2.4	5.1	1.6	8	8
Cys	22	10	12	7.5	10.1	6.9	4	4
Pro	29	7	22	12.5	6.4	15.9	5	8
Asp	17	6	11	5.5	6.5	4.8	22	20
Thr	18	8	10	8.6	9.9	7.7	12	10
Ser	20	8	12	8.0	5.0	10.0	18	18
Glu	18	9	9	8.4	8.7	7.2	25	27
Gly	12	4	8	5.1	4.5	6.0	7	8
Ala	13	5	8	7.5	4.4	9.1	6	7
Val	18	7	11	4.6	5.0	4.7	7	7
Ile	6	1	5	4.8	4.6	4.7	7	8
Leu	18	4	14	6.3	4.3	7.3	25	26
Phe	6	4	2	4.0	6.0	3.0	11	13
Trp							1	1
共计	237	92	145	100.9	99.8	101.9	191	191

① 结构分析数据。

② 计算数据。

hCG 和 eCG 以及它们的亚基都含有糖类，每 100g 糖蛋白所含的 g 糖类量，如表 9 所示。

表 9　hCG 与 eCG 的糖蛋白中糖类含量，g

名 称	hCG	hCG-α	hCG-β	eCG	eCG-α	eCG-β
己糖	13.8	13.6	13.9	13.0	8.4	15.8
氨基己糖	10.8	9.7	12.0	17.6	5.7	18.2
唾液酸	9.6	8.9	10.2	10.8	4.5	21.3
共计	34.2	32.2	36.1	41.4	18.6	55.3

己糖为甘露糖、半乳糖；氨基己糖为 *N*-乙酰氨基半乳糖、*N*-乙酰氨基葡萄糖。唾液酸 (sialic acid) 是甘露糖胺丙酮酸（神经氨糖酸，neuraminic acid）的 N 与 O 取代衍生物，是一类含 9 个或更多碳的氨基糖类。

妇女受孕停经 35 天可从尿中查出 hCG，妊娠初期的 60～70 天尿中 hCG 达最高峰，所以测定尿中 hCG 可以诊断早期妊娠。

hCG 的生理作用与 LH 类似[220]，可用于男性垂体机能不足所引起的性腺功能过低症，也可用于女性黄体功能不全、习惯性流产等。纯化的 hCG 制剂的生物活性为 11000～13500IU/mg[225]。

eCG 又称孕马血清促性腺素 (pregnant-mare serum gonadotropin，pMSG)[226]，因为它在马妊娠初期 (40～130 天) 高浓度地存在于其血液中。它具有类似 LH 与 FSH 的生理作用，其粗制品 (1000～2000IU/mg) 广泛用作兽用性腺兴奋剂，高纯度的 eCG 具有 15000IU/mg 效价。它是易溶性物质，在溶液中显示高度稳定性，但其生物活性易被通常的蛋白水解酶、各种糖酶及化学处理而灭活，此与分子中糖或蛋白质部分的完整性被破坏有关。脲或强酸也可使亚基解离而失活。

hCS [11085-36-2] (229) 最初从人胎盘中获得，在妊娠的最初 6 个月内很易从尿与血液中检出，最高血浓度达 3～5μg/ml，然后开始下降直到分娩。它具有类似 hCH 的生物活性，这与它们具有相似的化学结构有关，与 hCH 的结构相比，它们都有由 191 个氨基酸残基组成的

NH_2-Val-Gln-Thr-Val-Pro-Leu-Ser-Arg-Leu-Phe-Asp-His-Ala-Met-Leu-Gln-Ala-His-Arg-Ala-His-Gln-Leu-Ala-Ile
1 5 10 15 20 25

Asp-Thr-Tyr-Gln-Glu-Phe-Glu-Glu-Thr-Tyr-Ile-Pro-Lys-Asp-Gln-Lys-Tyr-Ser-Phe-Leu-His-Asp-Ser-Glu-Thr-
30 35 40 45 50

Ser-Phe-Cys-Phe-Ser-Asp-Ser-Ile-Pro-Thr-Pro-Ser-Asn-Met-Glu-Glu-Thr-Gln-Gln-Lys-Ser-Asn-Leu-Glu-Leu-Leu
55 60 65 70 75

Arg-Ile-Ser-Leu-Leu-Leu-Ile-Glu-Ser-Trp-Leu-Glu-Pro-Val-Arg-Phe-Leu-Arg-Ser-Met-Phe-Ala-Asn-Asn-Leu-Val
80 85 90 95 100

Tyr-Asp-Thr-Ser-Asp-Ser-Asp-Ser-Asp-Asp-Tyr-His-Leu-Leu-Lys-Asp-Leu-Glu-Glu-Gly-Ile-Gln-Thr-Leu-Met-
105 110 115 120 125

Gly-Arg-Leu-Glu-Asp-Gly-Ser-Arg-Arg-Thr-Gly-Gln-Ile-Leu-Lys-Gln-Thr-Tyr-Ser-Lys-Phe-Asp-Thr-Asn-Ser-
130 135 140 145 150

His-Asn-His-Asp-Ala-Leu-Leu-Lys-Asn-Tyr-Gly-Leu-Leu-Tyr-Cys-Phe-Arg-Lys-Asp-Met-Asp-Lys-Val-Glu-Thr-
155 160 165 170 175

Phe-Leu-Arg-Met-Val-Gln-Cys-Arg-Ser-Val-Glu-Gly-Ser-Cys-Gly-Phe-COOH
180 185 191

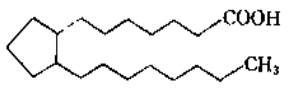
hCS (229)

肽链，而且其中有162个是相同的氨基酸残基，都有两个二硫桥键来连接间隔的半胱氨酸残基。hCS的结构为一级结构式[227]。

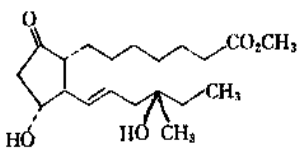
6. 其它激素

6.1. 前列腺素

前列腺素（prostagland，PG）广泛存在于人和哺乳动物的组织和体液中，含量甚微但活性甚强（见前列腺素）。这类有激素作用的脂溶性有机化合物是花生四烯酸等前列腺酸［(prostanoic acid) [25151-81-2] (230)］含氧功能基的不饱和衍生物，如今不仅已合成了其中的一些天然产物，并还研究成功了不少合成新药，例如对损伤的胃肠道粘膜有保护作用的米索前列腺醇[228] (misoprostol) [59122-46-2] (231)，$C_{22}H_{38}O_5$，分子量382.54，已被开发为抗消化道溃疡药，近年来又利用其对子宫的收缩作用，与抗早孕药米非司酮配伍成口服制剂，用以终止妊娠。



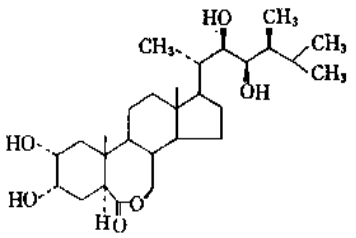
(230)



(231)

6.2. 植物生长激素

植物生长激素（auxin）是一类能促进植物生长的激素，例如从油菜花粉的提取物brassin中分离出的油菜甾醇内酯[229] (brassinolide) [72962-43-7] (232)，$C_{28}H_{48}O_6$，分子量480.69，熔点274～275℃，$[\alpha]_D^{20}$ +16°。它具有提高植物抗寒、抗病虫害等作用，能使农作物、蔬菜、水果增产，目前不仅已人工合成，并还研究合成了不少类似物进行结构与活性关系的观察，从中有些已开发上市，它们对发展农业产生了显著的社会效益。



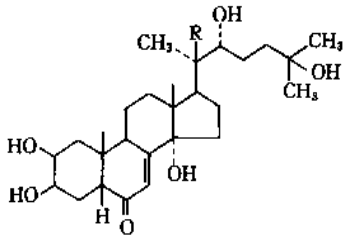
(232)

包含植物生长激素的植物生长调节剂见植物生长调节剂。

6.3. 昆虫激素

昆虫激素（insect hormone）是昆虫为了适应生存与发展的需要，所合成与分泌的一类物质，例如从蚕蛾中分离出来的α-蜕皮激素[230] (α-ecdysone) (233)与β-脱皮激素(β-ecdysone) (234)是蚕蜕皮所需的激素，现知有些植物中也含有这些蜕皮激素，并被用作提取蜕皮激素的原料。当蚕进入五龄后，给蚕添食适量的蜕皮激素，可以缩短这一过程并使吐丝同步化，使蚕上簇时间集中，手拣熟蚕步

骤可省去，故可节约劳动力。



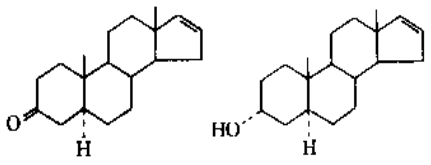
(233) R=H
(234) R=OH

6.4. 哺乳动物信息激素

哺乳动物的同类动物个体之间的相互作用和影响，是以通讯方式实现的。生理是决定动物行为的内因，而通讯是控制行为表现的外因，大多数群居动物经常与它同类通过通讯联系而互相影响。

化学通讯是交换信息时所采取的一种重要途径，即由某一个体释放的化学物质的气味，通过对同类另一个体的嗅觉所产生的刺激，引起特定的生理反应和/或行为反应。这种化学物质称为外激素，它是化学通讯的信使，也称信息激素，是 pheromone 的译名，它由希腊字 pherein（传递）与 hormon（刺激）首尾拼合而成，其意为传递刺激。被释放体外的化学物质可以是一种化合物，或为几种物质的混合物，它们大都具有特定的气味，被释放到周围环境中作为信息传向同类的其它个体[231]。

信息激素是化学通讯的媒介物质，有的能传送信息给接受个体的神经传导系统，并立即引起行为反应，此称信号外激素，例如公猪下颌腺和包皮分泌物中的甾体化合物，如 (235) 及 (236)，也存在于公猪的唾液与尿液中，它们所具有的特殊气味能促进母猪发情[232]。



(235)　　(236)

有的信息激素被接受个体识别后传至中枢神经系统，但并不直接引起行为反应，而是通过内分泌系统引起接受个体一系列生理机能的变化（诸如发育或生殖过程），这类变化的进程较缓慢，这种信息激素称为诱导外激素。例如将雄大鼠置于雌大鼠的尿气味中，其睾酮的水平显著增高；用雄大鼠的尿处理问情期的雌大鼠，孕酮分泌会显著减少，周期也缩短，黄体的内分泌功能显著受其影响。这都表明雌雄大鼠尿中的诱导外激素，使接受者的内分泌机能发生了变化。有些信息激素可兼具上述的双重功能。

外激素腺体分布很广，几乎遍及全身，靠近体表，可能的分布位置包括头部、咽喉、肩胛、胸、背、尾、阴囊、脚底、外阴部、肛门等；释放外激素的腺体有皮脂腺、汗腺、下颌腺、泪腺、耳下腺、包皮腺、会阴腺、肛腺等。例如麝的包皮腺释放出麝香酮，灵猫的会阴腺释放出灵猫酮等。有些动物的尿液和粪便中也含有外激素。

哺乳动物的外激素，可以排放在腺体的分泌物或排泄物（粪尿）中，或是皮肤腺体直接与接受个体相接触时释放与接受。其中以能影响性行为的性外激素较为重要，它们对哺乳动物的繁殖过程产生很多影响，例如性成熟、发情和排卵、发情周期、性行为的激发和控制、妊娠、哺乳以及性腺机能等，都可采用性外激素加以促进，这对家畜的繁殖十分有益。

参考文献

[1] Wilson, J. D., Foster, D. W., "Textbook of Endocrinology", 7th ed., W. B. Saunders Company, Philadelphia, 1985.

[2] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 12, pp. 538～543, 1980.

[3] DeGroot, L. et al., "Endocrinology", vol. 1～3, Grune & Statton, New York, 1979.

[4] Martin, J. B. et al., "Clinical Neuroendocrinology", F. A. Davis Co., Philadelphia, 1977.

[5] Farese, R. V., *Endocr. Rev.*, **4**, 78～96(1983).

[6] Roth, J. et al., 同[1], pp. 76～122.

[7] Clark, J. H. et al., 同[1], pp. 33～75.

[8] Schulster, D. et al., "Molecular Endocrinology of Steroid Hormones", John Wiley & Sons, Inc., London, 1976.

[9] Rivers, R. P., Tata, J. R., "The Thyroid Hormones", Pergamon Press, 1959.

[10] Ingbar, S. H., Braverman, L. E., "Werner's The Thyroid", 5th ed., Lippincott, Philadelphia, 1986.

[11] Nahm, H., Siedel, W., *Chem. Ber.*, **96**, 1(1963).

[12] US 2895927(1957), Hoffmann-La Roche.

[13] Chopra, I. J., *J. Clin. Invest.*, **54**, 583～592(1974).

[14] Meltzer, R. I. et al., *J. Org. Chem.*, **26**, 1418(1961).

[15] Malaejac, *Physiol. Rev.*, **44**, 186(1964).

[16] Tullar, B. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2067(1948).

[17] Florey, K. (ed.), "Analytical Profiles of Drug Srbstances", vol. 1, pp. 149～173, vol. 11, pp. 555～586, Academic Press, New York, 1972, 1982.

[18] Loewe, *Arzneimittel-Forsch.*, **4**, 583(1954).

[19] 同[9], vol. 7, pp. 193～229, 1978.

[20] Lerner, A. B. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2587(1958), **81**, 6084(1959); Szmuszkovicz, J. et al., *J. Org. Chem.*, **25**, 857(1960); Barchas, J. et al., *Nature*, **214**, 919(1967).

[21] IUPAC-IUB 1967, "Tentative Rules for Steroid Nomencla-

ture", *Biochem. Biophys. Acta*, **164**, 453～486(1968).

[22] Makin, H. L. I. (ed.), "Biochemistry of Steroid Hormones", 2nd ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1984.

[23] Applezweig, N., "Steroid Drugs", McGraw-Hill, New York, 1962.

[24] Smith, H. et al., *J. Chem. Soc.*, 4472(1964); Rufer, C. et al., *Ann. Chem.*, **702**, 141(1967).

[25] Bardin, C. W. et al., "Progesterone and Progestins", Raven Press, New York, 1982.

[26] Djerassi, C. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4092(1954); Florey, K. (ed.), "Analytical Profiles of Drug Substances", vol. 4, pp. 268～293, Academic Press, New York, 1975.

[27] Enrique Guiloff et al., *Contraception*, 1, 137, 307(1970).

[28] Teznja, S. et al., *Contraception*, **10**, 385(1974); US 3413314 (1968), Amiard, G. et al.; Florey, K. (ed.), "Analytical Profiles of Drug Substances" vol. 4, pp. 294～318, Academic Press, New York, 1975.

[29] 黄霈, 药学进展, **12**(4), 207～210(1988)。

[30] 上海有机化学研究所甾族激素组等, 化学学报, **33**(2), 139～147(1975); Goutinbo, E. M. et al., *Contraception*, **11**, 625(1975).

[31] 廖清江, 药学进展, **12**(4), 193～196(1988)。

[32] Junkmann, K., *Fertility and Sterility*, **8**, 50(1957); Florey, K. (ed.), "Analytical Profiles of Drug Substances", vol. 4, pp. 209～224, Academic Press, New York, 1975.

[33] Davis, M. E. et al., *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, **15**, 923 (1955); **17**, 1237(1957).

[34] Babcock, J. C. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2904(1958); Toppozada, H. K. et al., *Contraception*, **28**, 1(1983).

[35] 黄鸣龙等, 化学学报, **25** (6), 427 (1959); **29** (2), 99 (1963); Chang Kincl et al., *Steroids*, **12**, 517, 689(1968); Cooper, J. M. et al., *Steroids*, **11**, 133(1968).

[36] Ringold, H. J. et al., *J Am. Chem. Soc.*, **81**, 3485(1959); Kikuo Yasuda, *Chem. Pharm. Bull.*, **11**, 1167 (1963); Brennan, D. M. et al., *Acta Endocrinol.*, **44**, 367(1963); Seijir Honma et al., *Chem. Pharm. Bull.*, **25**, 2019(1977).

[37] GB 886619(1962), Kirk et al..

[38] Deghehghi, R. et al., *Tetrahedron*, **19**, 289(1963); *J. Med. Chem.*, **6**, 301(1963); Rango, R. et al., *Clin. Res.*, **22** (5), 773A(1974).

[39] Fried, J. et al., *Chem & Ind.* (*London*), 465(1961); Plesner, R., *Acta Endocrinol*, **61**, 494(1969), **65**, 683(1970); Recio, R. et al., *Contraception*, **33**, 579(1986).

[40] 徐芳, 药学进展, **12**(4), 217～220(1988)。

[41] Creange, J. E., *Contraception*, **24**(3), 289(1981).

[42] Florey, K. (ed.), "Analytical Profiles of Drug Substances", vol. 4, pp. 192～208, Academic Press, New York, 1975; vol. 15, pp. 283～318, 1986.

[43] US 2054271(1936), Schwenk, et al..

[44] US 2160555 (1939); 2205627(1940); 2233025 (1941), Miescher, Scholz.

[45] US 2611773(1952), Ott.

[46] Koetsavang, S. et al., *Contraception*, **25**, 231(1982); Cuttle, L. et al., *J. Clin. Endocrinol. Meta.*, **60**, 1087(1985).

[47] Ercoli et al., *Chem. & Ind.* (*London*), 1037(1961).

[48] Leeds, N. S. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2943(1954).

[49] De Visse, J. et al., *Arzneimittel Forsch.*, **34**, 1010(1984).

[50] Miller, R. R. et al., *J. Org. Chem.*, **50**, 2121 (1985); Fentiman, I. S., *Drugs*, **32**, 477～480(1986); 沈镇宙, 中国新药杂志, **1**(2), 44～45(1992)。

[51] Manson, A. J. et al., *J. Med. Chem.*, **6**, 1(1963); Chalmers, J. A., *Drugs*, **19**, 331～341(1980).

[52] 廖清江, 药学进展, **14**(4), 193～197(1990); 中国新药杂志, **1**(4), 55～59(1992); Salle, E. D., Zaccheo, T., *Drugs of the Future*, **17**(4), 278～280(1992).

[53] Vischer et al., *Helv. Chim. Acta*, **38**, 1502 (1955); US 2900398(1959), Wettstein et al..

[54] Camerino, B. et al., *Tetrahedron Letter*, 544 (1961); US 3060201(1962).

[55] US 3341557(1967), Babcock, Campbell; Martini, L., Pecile, A. (eds), "Hormonal Steroids", pp. 56～67, pp. 119～132, Academic Press, New York, 1965.

[56] Ringold, H. J. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 427(1959).

[57] Clinton, R. O. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1513(1959); **83**, 1478(1961).

[58] Masao Shimizu et al., *Chem. Pharm. Bull.*, **13**, 895(1965); Akira Kusahara et al., *Chem. Pharm. Bull.*, **13**, 1460(1965), **16**, 1456, 1460 (1968); Toshio Takegoshi et al., *Chem. Pharm. Bull.*, **20**, 1243(1972).

[59] Pappo et al., *Tetrahedron Letter*, 365(1962).

[60] Wilds, A. L., Nelson, N. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5366 (1953).

[61] US 2868809(1959), Donia, Ott.

[62] US 2998423(1961), Dewitt, Overbeck.

[63] Colton, F. B. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1123(1957).

[64] De Winter et al., *Chem. & Ind.* (*London*), 905(1959).

[65] Smith, H. et al., *J. Chem. Soc.*, 4472(1964).

[66] US 3234093 (1966), Wiechert, R.; Moltz, L. et al., *Contraception*, **21**, 393(1980); Hammerstein, J. et al., *J. Steroid Biochem.*, **19**, 591(1983).

[67] Howard Tucker, *Drugs of the Future*, **15** (3), 255～256 (1990).

[68] Rasmusson, G. H. et al., *J. Med. Chem.*, **29**(11), 2298～2315(1986); Mark, A. L. et al., *Biochemistry*, **24**, 2808～2815 (1990); *Drugs of the Future*, **10** (11), 996～1000 (1991).

[69] Fieser, L. F., Fieser, M., "Steroids", chapt. 19, p. 600, Reinhold Publishing Corp., New York, 1959.

[70] Itoga, E., Miyake, T., *Folia Pharmacol. Jpn.*, **66**, 316(1970).

[71] Arman, C. G. Van et al., *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, **150**, 328

(1965).
[72] Olson, R. E. et al., *Endocrinology*, **35**, 430(1944).
[73] Dorfman, R. I. et al., *Acta Endocrinol.*, **37**, 343(1961).
[74] Simpson, S. A., Tait, J. F., *Endocrinology*, **50**, 150(1952).
[75] Schlagel, C. A., Northam, J. I., *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **101**, 629(1979).
[76] Witkowski, J. A., Kligman, A. M., *J. Invest. Dermatol.*, **32**, 481(1959).
[77] Burger, A., "Medical Chemistry, Steroids, I. The Adrenal Cortex Hormones", 3rd ed., chapt. 34, J. Wiley, New York, London, Sydney, Toronto, 1970.
[78] Woodward, R. B. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3547 (1951).
[79] Sarett, L. H. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4974(1952).
[80] Wendler, N. L. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5793(1950).
[81] Velluz, L. et al., *Angew. Chem.*, **72**, 752(1960); **77**, 185 (1965).
[82] Bucourt, R. et al., *Bull. Soc. Chem. Fr.*, 1537(1966).
[83] Gase, J. C. et al., *Tetrahedron Lett.*, 2005(1971).
[84] Heyl, F. W. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2617(1950).
[85] Herr, M. E. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3627(1952).
[86] Hogg, J. A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4436(1955).
[87] Peterson, D. H. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5933(1952).
[88] US 2602769(1952), (Upjohn).
[89] Ruschig, H., *Angew. Chem.*, **60**, 247(1948); *Chem. Ber.*, **88**, 878(1955).
[90] US 2769823(1954), (Upjohn).
[91] Julian, P. L. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5145(1950).
[92] Ringold, H. J. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 816(1956).
[93] Schmidt-Thome, J., *Angew. Chem.*, **69**, 238(1957).
[94] DE 1009627(1955), Lindner, F. et al. (Hoechst).
[95] US 2602769 (1952), Murray, H. C., Peterson, D. H. (Upjohn).
[96] Peterson, D. H., *Research (London)*, **6**, 319(1953).
[97] Sarett, L. H., *J. Biol. Chem.*, **162**, 601(1946).
[98] Mckenzie, B. F. et al., *J. Biol. Chem.*, **173**, 271(1948).
[99] "Ullmanns Encyklopedie der technischem Chemie", 3., Aufl., Bd. 8, S. 613, Verlag Chemie GmbH, Weinhein, 1957.
[100] Hogg, J. A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4436(1955).
[101] Allen, W. S. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 6116(1954); US 2622081(1951), 2666069(1951), 2700666(1953), Bernstein, S. et al. (Amer. Cyanamid).
[102] Levin, R. H. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 502(1953).
[103] Sarett, L. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1454(1948).
[104] Hanson, F. R. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5369(1953).
[105] Shull, G. M. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 763(1955).
[106] Wettstein, A., *Experientia*, **11**, 465(1955).
[107] Herzog, H. L. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4781(1955).
[108] Szpilfogel, S. A. et al., *Rec. Trav. Chim. Pays Bas*, **75**, 475 (1956).
[109] Meystre, C. et al., *Helv. Chim. Acta*, **39**, 734(1956).
[110] Meystre, C. et al., *Helv. Chim. Acta*, **38**, 835, 1502(1955).
[111] Nobile, A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4184(1955).
[112] Lindner, F. et al., *Naturwissenschaften*, **43**, 39(1956).
[113] Fried, J. H. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2273(1953); **76**, 1455(1954).
[114] Bernstein, S. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5693(1956).
[115] Bernstein, S. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1028(1955); **78**, 5693(1956); **81**, 1689(1959).
[116] Thoma, R. W. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4818(1957).
[117] Smith, L. L. et al., *J. Org. Chem.*, **26**, 2859(1961).
[118] Fried, J. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2338(1958).
[119] Spero, G. B. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 6213(1956); **79**, 1515(1957).
[120] Cooley, G. et al., *J. Chem. Soc.*, 4112(1957).
[121] Fried, J. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1235(1959).
[122] US 2867638(1957), Lincoln, F. H. et al. (Upjohn); DE-AS 1082261(1959), Lincoln, F. H. et. al. (Upjohn).
[123] DE 1056605 (1957), Lincoln, F. H. et al. (Upjohn); DE 1123321(1958), Magerlein, B. J. et al. (Upjohn).
[124] Arth, G. E. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3161(1958).
[125] Oliveto, E. P. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6687(1958).
[126] Taub, D. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4012(1960).
[127] US 3164618(1958), Rausser, R. et al. (Schering Corp).
[128] Marker, R. E. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 1280(1942).
[129] Oliveto, E. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4431(1958).
[130] Arth, G. E. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3161(1958).
[131] Nes, W. R. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4765(1951).
[132] DE 1134074(1959), Mannhardt, K. H. et al. (Merck AG).
[133] Mannhardt, H. J. et al., *Tetrahedron Lett.*, **16**, 21(1960).
[134] Taub, D. et al., *J. Org. Chem.*, **25**, 2258(1960).
[135] Hogg, J. A. et al., *Chem. Ind. (London)*, 1002(1958).
[136] Bowers, A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4423(1958).
[137] Edwards, J. A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2318(1960).
[138] Zaffaroni, A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6110(1958); US 2671752(1951), Zaffaroni, A. (Syntex).
[139] Hogg, J. A. et al., *Chem. Ind. (London)*, 1002(1958).
[140] Bowers, A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4107(1959).
[141] Bloom, B. M. et al., *Chem. Ind. (London)*, 1317(1959).
[142] Ringlod, H. L. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6464(1958).
[143] Raspe, G. et al., *Arzneim. Forsch.*, **14**, 450(1964).
[144] Domenico, A. et al., *Arzneim. Forsch.*, **15**, 46(1956).
[145] Joly, R. et al., *Arzneim. Forsch.*, **24**, 1(1974).
[146] Petrow, V. et al., *J. Chem. Soc.*, 3595(1959).
[147] DE—AS 1169444 (1961), Kieslich, K. et al. (Schering AG).
[148] Shull, G. N. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 763(1955).
[149] Nobile, A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4184(1955).
[150] DE 1135899(1960), Raspe, G. et al. (Schering AG).

[151] DE 1159441 (1961), Joly, R. et al. (Roussel-Uclaf); DE 1205095(1961), Joly, R. et al. (Roussel-Uclaf).
[152] Robinson, C. H. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2191(1959).
[153] US 2894963(1959), Gould, H. et al. (Schering Corp).
[154] Barton, D. H. R. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2640, 2641 (1960).
[155] Heusler, K. et al., *Helv. Chim. Acta*, **44**, 502(1961); **45**, 1317(1962).
[156] Ruzicka, L. et al., *Helv. Chim. Acta*, **20**, 1280(1937).
[157] Inhoffen, H. H. et al., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **71**, 1024 (1938).
[158] Cella, J. A. et al., *J. Org. Chem.*, **24**, 743, 1109(1959); US 3013012(1960), Cella, J. A. et al. (Searle).
[159] Pickering et al., *Biochim. Biophys. Acta*, **74**, 763 (1963); Yamashiro, D. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 1310(1973).
[160] Thody, A. J., "The MSH Peptides", p. 162, Academic Press, New York, 1980.
[161] Lee, T. H. et al., *J. Biol. Chem.*, **236**, 1390(1961); Nakanishi, S. et al., *Nature*, **278**, 423(1979).
[162] Schröder, E., Lübke, K., "The Peptides", vol. II, pp. 336～350, Academic Press, New York, 1966.
[163] Forsling, M. L., "Antidiuretic Hormone", vol. 4, p. 165, Eden Press, Quebec, 1980.
[164] Nachtmann, F. et al., "Analytical Profiles of Drug Substances", vol. 10, pp. 536～600, Academic Press, New York, 1981; Vigneaud du, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 3115 (1954); *Experentia*, Suppl. II 9～26(1955).
[165] Motta, M. et al., "Hypothalmic Hormones", pp. 1～352, Academic Press, New York, 1975.
[166] 秘汝运，药学通报，(2)，72～75(1978)。
[167] Schally et al., *Recent. Progr. Horm. Res.*, **24**, 497(1968).
[168] Beers, R. F., Bassett, E. G., "Polypeptide Hormones", pp. 165～278, Raven Press, New York, 1980.
[169] Folkers et al., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **37**, 123 (1969).
[170] Sandow, J., *Clin. Endocrinol.*, **18**, 571～592(1983).
[171] Baba et al., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **44**, 459(1971).
[172] McQuillan, M. T., "Somatostatin", vol. 2, p. 238, Eden Press, Quebec, 1980.
[173] Ling et al., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **50**, 127(1973).
[174] Shally, A. V. et al., *Recent. Progr. Horm. Res.*, **24**, 497 (1968); Yasuda, N. et al., *Endocrine Rev.*, **3**, 123～140 (1982).
[175] Spiess, J. et al., *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.*, **78**, 6517 (1981).
[176] Guillemin, K. et al., *Recent. Progr. Horm. Res.*, **40**, 233 (1984).
[177] Guillemin, K. et al., *Science*, **218**, 585(1982); Rivier, J. et al., *Nature*, **300**, 276(1982).
[178] Schally, A. V. et al., *Recent. Progr. Horm. Res.*, **24**, 497～581(1968); Kastin, A. J. et al., *Life Sci.*, **25**, 401～444 (1979).
[179] Hughes, J. et al., *Nature*, **258**, 577(1975); Bower, J. D. et al., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* I, 2488(1976).
[180] Kosterlitz, H. W., "Opiates and Endogenous Opioid Peptides", p. 466, Elsevier, New York, 1976.
[181] Goldstein, A., *Science*, **193**, 1081～1086(1976); Li, C. H., "Hormonal Proteins and Peptides", vol. X, pp. 2～30, Academic Press, New York, 1981.
[182] Watson, S. J. et al., *Science*, **218**, 1134(1982); Corbett, A. D. et al., *Nature*, **299**, 79(1982).
[183] Li, C. H. et al., *Nature*, **260**, 622(1976).
[184] Napier, M. A. et al., *Ann. Rep. Med. Chem.*, **19**, 256～262 (1984); Needleman, P. et al., *Trends Pharmacol. Sci.*, **5**, 506～509(1984).
[185] Miyata, A. et al., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **129**, 248 (1985).
[186] Ganten, D. et al., *Science*, **174**, 64(1971).
[187] Schröder et al., *Experientia*, **20**, 529(1964).
[188] Elliott, C. F. et al., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **3**, 87 (1960).
[189] Glass, G. B. J., "Gastrointestinal Hormones", Raven Press, New York, 1980.
[190] Mutt, V., *Vitam. Horm.*, **39**, 231～426(1982).
[191] Bodanszky, M. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 685, 6753 (1967); Coy, D. H. et al., *Peptides*, **3**, 137(1982).
[192] Mutt, V., *Biochem. Soc. Trans.*, **8**, 11～14(1980).
[193] Mutt, V. et al., *Eur. J. Biochem.*, **6**, 156(1968); *Biochem. J.*, **125**, 57(1971); Vanderhaeghen, J. J. et al., *Nature*, **257**, 604(1975); Dockray, G. J., *Nature*, **264**, 568(1976).
[194] McGuigan, *Vitam. Horm.*, **32**, 47～88(1974).
[195] Beecham et al., *Nature*, **209**, 585(1966).
[196] Mutt, V. et al., *Eur. J. Biochem.*, **42**, 581(1974).
[197] Brown, J. C. et al., *Can. J. Biochem.*, **51**, 533(1973).
[198] Euler, U. S., Pernow, B., "Substance P", Raven Press, New York, 1977.
[199] Chang, N. N. et al., *J. Biol. Chem.*, **245**, 4784(1970); *Nature New Biol.*, **232**, 86(1971).
[200] Rivier, C. et al., *Endocrinology*, **102**, 519(1978).
[201] Carraway, R. et al., *J. Biol. Chem.*, **248**, 6854(1973); **250**, 1907(1975).
[202] Kitabgi, J. D. et al., *Endocrinology*, **105**, 256(1979).
[203] Potts et al., *Vitam. Horm.*, **29**, 41(1971).
[204] Neher et al., *Helv. Chim. Acta*, **51**, 1900(1968).
[205] Stevenson, J. C. et al., *Drugs*, **21**, 257～272(1981).
[206] Lefèbvre, P. J., Unger, R. H., "Glucagon", Pergamon Press, New York, 1972.
[207] Bromer, W. W. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2807(1957); *J. Biol. Chem.*, **246**, 2822(1971).
[208] Staub et al., *J. Biol. Chem.*, **214**, 619(1955); Young, A. A.

et al., *Trends in Pharmacological Science*, **14**(4), 113～118 (1993).

[209] Klostemeyer, Humbel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **5**, 807～822 (1966); Grodsky, *Vitam. Horm.*, **28**, 37～101(1970).

[210] Nichol, D. S. H. W., Smith, L. F., *Nature*, **187**, 483(1960).

[211] Brogden, R. N., Heel, R. C., *Drugs*, **34**, 350～371(1987).

[212] Cohn, D. V. et al., *Endocr. Rev.*, **2**, 1～26(1981).

[213] Tolis, G. et al., "Prolactin and Prolactinomas", Raven Press, New York, 1983.

[214] Li, C. H. et al., *Nature*, **224**, 695(1969).

[215] Laron, Z., Butenandt, O., "Evaluation of Growth Hormone Secretion", S. Karger, New York, 1983.

[216] Li, C. H. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **71**, 1197 (1974); **73**, 1476(1976).

[217] Isaksson, O. G. P. et al., *Ann. Rev. Physiol.*, **47**, 483(1985).

[218] Salter, *Hormones*, **2**, 301～349(1950).

[219] Sairam, M. R. et al., *Can. J. Biochem.*, **55**, 755(1977).

[220] Pierce, J. G. et al., *Ann. Rev. Biochem.*, **50**, 465～495 (1981).

[221] Keutmann, H. T. et al., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **90**, 842(1979).

[222] Means, A. R. et al., *Ann. Rev. Physiol.*, **42**, 59～70(1980).

[223] Rathnam, P. et al., *J. Biol. Chem.*, **250**, 6735(1975); **251**, 993(1976).

[224] Bellesario, R. et al., *J. Biol. Chem.*, **248**, 6796(1973); Carlsen, R. B. et al., *J. Biol. Chem.*, **248**, 6810(1973); Morgan, F. J. et al., *J. Biol. Chem.*, **250**, 5247(1975).

[225] Saxena, *Vitam Horm.*, **29**, 97～115(1971).

[226] Papkoff, H., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **58**, 397 (1974); *Biochem. Biophys. Acta*, **532**, 185(1978).

[227] Li, C. H. et al., *Arch. Biochem. Biophys.*, **155**, 95(1973).

[228] Collins, P. W. et al., *Tetrahedron Letter*, **48**, 4217(1975); *J. Med. Chem.*, **20**, 1152(1977); Graham, D. Y. et al, *Lancet*, **2**, 1277(1988).

[229] Grove, M. D. et al., *Nature*, **281**, 216(1979); Donaubaner, J. R. et al., *J. Org. Chem.*, **49**, 2833(1984); Takatsuto, S. et al., *Phytochem.*, **22**, 2437(1983).

[230] Karlson, P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2**, 175～182(1963); Kaplanis et al., *Science*, **157**, 1436(1967); Mori et al., *Chem. Pharm. Bull.*, **16**, 563(1968); **17**, 1970(1969).

[231] 范志勤著，动物学报，**25**(3)，277(1979)。

[232] Claus, R. et al., *J. Endocrinol.*, **68**(3), 483(1976)；赵鸣等，南京药学院学报，17(4)，241～246(1986)。

jicheng dianlu

集成电路　Integrated Circuit

沈世钢　中国科学院高技术企业局

1. **概述**…… 822
1.1. 集成电路的历史…… 822
1.2. 集成电路发展的特点…… 822
1.3. 集成电路的分类…… 825
1.4. 集成电路中的化学…… 826
1.4.1. 热化学…… 826
1.4.2. 等离子化学…… 826
1.4.3. 光化学…… 826
1.4.4. 溶液化学…… 827
1.4.5. 材料化学…… 827
1.4.6. 理化分析…… 827
2. **集成电路的结构和制造过程**…… 827
2.1. 双极型集成电路…… 827
2.2. NMOS 型和 CMOS 型集成电路…… 828
3. **集成电路衬底材料**…… 828
3.1. 硅材料的制备…… 828
3.2. 对硅材料的要求…… 829
3.3. 硅材料的发展…… 829
3.4. 硅圆片的加工过程…… 829
4. **集成电路集成制造工艺**…… 830
4.1. 氧化…… 830
4.1.1. 物理性质…… 830
4.1.2. 化学性质…… 830
4.1.3. 氧化原理…… 831
4.1.4. 氧化技术…… 831
4.2. 光刻…… 832
4.2.1. 光刻胶…… 832
4.2.2. 曝光方式…… 832
4.2.3. 光刻工序…… 833
4.3. 掺杂…… 834
4.3.1. 扩散…… 835
4.3.2. 离子注入…… 836
4.4. 沉积薄膜…… 837
4.4.1. 蒸发…… 837
4.4.2. 溅射…… 838
4.4.3. 化学气相淀积…… 838
4.4.4. CVD 应用…… 838
4.5. 外延生长…… 839
4.6. 腐蚀…… 839
4.6.1. 湿法腐蚀…… 840
4.6.2. 干法腐蚀…… 840
4.7. 布线工艺…… 841
4.7.1. 金属内连接线和欧姆接触…… 842
4.7.2. 扩散电阻内连接…… 842
4.7.3. 多晶硅内连接…… 842
4.7.4. 难熔金属及其硅化物内连接…… 842
4.7.5. 多层互连技术…… 842
4.8. 掩膜版的制造…… 843
5. **集成电路设计**…… 843
5.1. 系统设计…… 843
5.2. 逻辑设计…… 844
5.3. 电路设计…… 844
5.4. 版图设计…… 844
5.5. 产生测试数据…… 844
5.6. 版图设计方法…… 845
6. **集成电路的检测和测试**…… 846
6.1. 集成电路的检测…… 846
6.2. 集成电路的测试…… 847
6.2.1. 数字集成电路功能测试…… 847
6.2.2. 数字集成电路参数测试…… 848
6.2.3. 数字集成电路开关特性测试…… 848
6.2.4. 线性集成电路的特性测试…… 848
7. **集成电路的封装**…… 849
7.1. 划片—裂片—粘片工序…… 849
7.2. 键合…… 849
7.3. 封装…… 850
8. **集成电路可靠性**…… 851
9. **集成电路的未来发展**…… 851
基本参考文献…… 851

1. 概 述

集成电路是将多个电路元件和器件集成在基片内或基片上构成一个完整功能的电路，从设计、制造和应用都作为一个整体来考虑。

1.1. 集成电路的历史

从1948年Shockley等提出结晶体管算起到现在时间也并不长。1953年美国无线电公司只用半导体材料制成相移振荡器，把晶体管、电阻和电容同时集成在一块硅片上，构成一个完整的单片式功能电路。1960年美国仙童公司发表了硅平面工艺，使晶体管的3个电极都朝向硅表面同一平面上，并制造成集成触发器。从此集成电路开始飞跃发展，所以硅平面工艺(silicon planar process)成为重要的发展里程碑。在20世纪60年代初期主要发展双极型集成电路(bipolar IC)，特别是双极逻辑电路。随着制造工艺的进步，双极型线性电路(Linear IC)也陆续开发成功。各电路种类和型式不断翻新。与此同时另一种器件——场效应晶体管的研究与发展工作也活跃起来，1963年美国仙童公司公布了商业MOS器件，用二氧化硅(SiO_2)作绝缘薄层制成"金属-氧化物-半导体结构的绝缘栅场效应晶体管(简称MOS器件)。工艺过程比较简单，易于集成，但60年代中期工艺技术并没真正过关，静电容易使MOS栅极下二氧化硅薄层击穿，使MOS晶体管失效。商业上大量应用遇到困难，后经多方创新改进解决了可靠性问题，其优点——工艺相对简单、不须器件隔离从而节省芯片面积、有利于大规模集成等突出显示出来。1971年Intel公司研制成4004型PMOS微处理器，1972年Intel又做了重大改进，推出8位8008型微处理器，从此IC又一次大发展。随后Intel公司又开发成功8080，8085，8086；同时Zelog公司的Z80、Z8000，Motorola公司的M6800、M68000等相继问世，使微处理器从4位、8位、16位，一直到32位和64位。Intel公司的80286，80386，80486……性能不断改进，大大促进了计算机和各有关领域的发展。另一个领域是存贮器的开发，从1K位，4K位，……，256K位，1M位，4M位，16M位DRAM都已问世；64M位乃至1GM位DRAM都在研究之列。除通用IC如各种逻辑系列ECL，TTL，CMOS等，专用领域如单片color TV，高清晰度电视，通讯VLSI，语言识别VLSI和半电制的IC领域都有长足的进展，而且有很大的发展潜力。

1.2. 集成电路发展的特点

集成电路是明显的高技术产品，制造设备、生产环境都要花费很大投资，所用技术综合性强，技术更新快，而其应用面又非常广阔，是电子工业的基础，被誉为电子工业的"粮食"。

(1) 集成电路的发展，强烈依靠各个领域科学技术的进展，集成制造技术涉及方方面面，是综合技术。而且技术更新的速度非常快。

集成电路的发展主要依靠：先进的材料制备；CAD设计所要求的先进设备和先进的设计工具，各层次的设计软件包；集成制造工艺技术及相关的工艺设备，质量控制方法和检测手段；封装材料、工艺及设备；可靠性研究及各种测试方法及设备；环境的保证如超净室、超净气体、水、试剂和器皿等。其综合性很强。

同时，集成电路所依托的技术发展非常快，国际上工业化的光刻技术发展就是证明：1960年最小线宽20μm，1970年为12μm，1974年为5～6μm，1978年为3μm，1983年为1.5～2μm，1986年为1～1.2μm，1990年为0.5～0.7μm，预计1995年可小于0.35μm。集成电路的集成度(每一芯片内所含元器件的数目总合)从60年代初至70年代末平均每年翻一番，80年代末虽有减慢的趋势，但仍然以每2年翻一番的速度向前发展；这就是著名的"莫尔规律"(Moore laws)。由于技术的飞跃发展，市场的竞争激烈，产品的平均寿命只3年(对DRAM大容量存贮器

表1 集成技术更新

技术内涵	64K DRAM	256k DRAM	1M DRAM	4M DRAM
小尺寸，μm	2.5～3	1.8～2.0	1.0～1.2	0.7～1.0
工艺特征	NMOS	NMOS	NMOS/CMOS	NMOS/CMOS
结深，μm	0.5～0.7	0.25	0.2	<0.2
栅氧化层厚度，Å	350	250	200	<150
光刻方式	投影式光刻	投影式直接分布式	直接分布式	直接分布式
腐蚀方式	等离子体刻蚀	等离子体刻蚀	反应离子刻蚀	反应离子刻蚀
掺杂方式	扩散离子注入	离子注入	离子注入	离子注入 低温LDD
内连接线	多晶硅	多晶硅复合硅化物	复合硅化物	复合硅化物
临界环境粒子尺寸，μm	0.3	0.15	0.1	0.05
圆片尺寸，mm	75/100	125	125～150	150～200

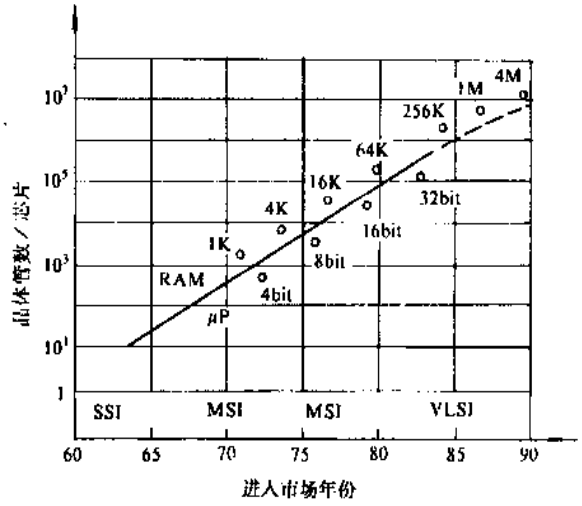
而言)，IC 的价格也几乎每 2 年下降一半。而且各种工艺方法、各种结构、各种品种日新月异，变化非常快，复杂性也愈来愈高，性能愈来愈好。

a. 集成技术更新换代极为迅速，见表 1。

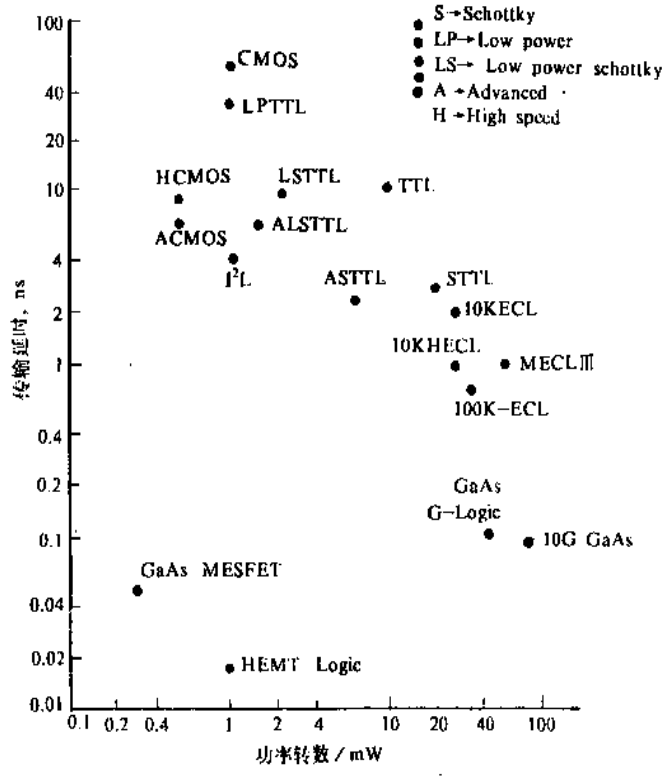
b. 对于存贮器的存贮单元 (cell)，开始利用 6 管单元结构，每 cell 占面积为 25000μm²，线宽为 10μm；改用了管单元结构，每 cell 占面积相对缩小 5 倍 (5000μm²)，再加上线宽改为 5μm，尺寸缩小的贡献为 4 倍，两者效应叠加每个 cell 芯片面积缩小共达 5×4＝20 倍；如果每 cell 改为单管单元结构，每 cell 占面积相对又缩小 5 倍，同时线宽改为 1μm，尺寸又缩小 25 倍，两者叠加每个 cell 占芯片面积又可缩小 5×25＝125 倍，相对 6 管结构和 10μm 线宽，总的缩小倍率达 2500 倍。可见存贮结构再加线宽的改进多么有效。

c. 主要典型 VLSI 产品投入市场的年代，也反映集成电路水平和品种的高速发展状况，见图 1。

d. 随年代的进展，集成 IC 的集成度增长情况，由小规模→中规模→大规模→超大规模→甚大规模 IC，见图



a. 集成电路集成度随年代的进展情况



b. 集成电路功能发展情况

图 1　典型 VLSI 的发展

2及表2、表3。

e. 各种IC性能比较见表4。

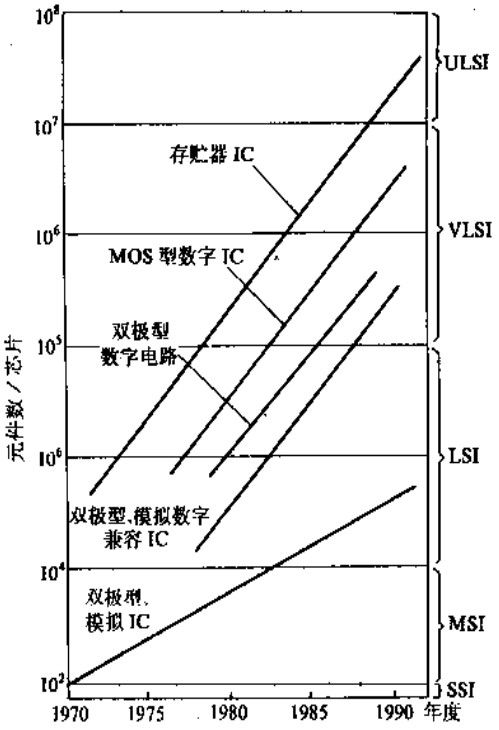


图2 集成IC的集成度增长情况

(2) 集成电路发展要求先进的装备和超净的条件，为此投资愈来愈大（一条IC前工艺生产线1974年的承包价为500万美元，而1984年就达1亿美元），迫使形成规模产量，如一个工厂生产动态存贮器DRAM的合理经济规模是月产量至少为200～400万块电路，产量小就会亏本，所以要求集约化的大生产。并加大硅圆片的尺寸，60年代2in直径，70年代中期3in，80年代中期为4～5in，90年代为6～8in，1995年可望10in，并提高每日的投片量，以便降低成本。

表2 动态随机存贮器芯片

规 格	芯片尺寸，mm²	元件数/芯片
64K DRAM	20	140000
256K DRAM	45	560000
1M DRAM	62	2200000
4M DRAM	97	8700000
16M DRAM	139	35000000

表3 静态随机存贮器芯片

规 格	芯片尺寸，mm²	元件数/芯片
64K SRAM	30	400000
256K SRAM	55	1600000
1M SRAM	105	6300000

(3) 集成电路发展的另一特点是其高度的渗透性。其应用面非常广，如1985年全世界IC市场销售额虽然高达$ 30 billion，但也只占当年电子设备市场销售额的5%。可以看出集成电路是个基础，其诱发的产值相当大。也可以说明集成电路对国民经济发展、军事地位的巩固和人民日常生活的贡献都是无可比拟的。它在各个时期的主要用途见表5。

表4 IC性能比较

范围 / 性能 / 电路形式	门延迟 ns	功耗 mW/门	速度功耗积 pJ/门	集成度 门/mm²	驱动能力	工艺难度	抗干扰能力	温度特性	抗辐射能力	可靠性
典型 TTL	5～10	10～22	100～130	30	++	+	++	++	+	++
STTL	3	19	57	30	++	+	+	+	0	+
LSTTL	9.5	2	19	30	+	0	+	+	0	+
铝栅 E/E PMOS	70	3	210	70	−	++	+	−	−	0
硅栅 E/D NMOS	4	1	4	300	0	0	0	0	0	+
CMOS	10	0.05	0.5	150	0	0	++	+	+	+
HCMOS	4	0.05	0.2	250	++	−	++	++	+	++
HMOS	0.5	0.5	0.25	1000	−	−	0	0	0	+
DMOS	3	1	3	600	−	−	0	0	0	0
VMOS	3	1	3	600	−	0	0	0	0	+
SOS CMOS	5	0.02	0.1	300	0	−	++	+	++	+
第二代 I²L	2	0.02	0.04	500	+	0	0	+	+	+
改进型 ECL	0.5	2	1	30	++	0	0	+	++	++

注：1. ++ 最好；+ 好；0 中；− 差。

2. 表中数字并非精确值，应理解为范围。

3. 表中数据反映70年代末至80年代初的水平。

表5　IC主要用途

年代	主　要　用　途
50年代	无线电，军事航海与通讯和大型计算机
60年代	电视，微处理机，电子设备
70年代	电视，游戏机，计算器，钟表，自动化，个人电脑，无线通讯，计算机外围设备，军事工业
80年代	人工智能，汽车，系统集成家用电器，国防工业，移动通讯
90年代	自动化生产，银行电子化，全球通讯，家庭计算机化、电化教育

1.3.　集成电路的分类

从整个集成电路领域来划分。一般可分为：

(1) 单块集成电路 (monolithic integrated circuit)　在一块半导体基片内，用集成工艺制作有源器件和无源器件并互连构成特定功能的电路。

(2) 膜集成电路 (film integrated circuit)　目前因为全部用薄膜技术形成有源器件尚不成熟，多半利用膜技术做无源元件网络，再把有源器件（晶体管或集成电路）焊接在基片上集成一特定功能的电路，根据膜工艺的不同又分为薄膜IC和厚膜IC。

a. 薄膜集成电路　一般利用真空蒸发、溅射、化学气相沉积等工艺方法在基片上制作薄膜网络，其厚度在几个微米以内，之后再焊上有源器件，形成集成电路。

b. 厚膜集成电路　一般用电镀、丝网印刷、烧结、喷涂等工艺在基片上制作厚膜网络，膜厚达几十微米，之后再焊上有源器件，形成集成电路。所以膜集成电路又称混合集成电路。

我们重点分析单块集成电路的分类。分类是个复杂的问题，按不同的标准和侧重进行分类，就会有不同的分类方法，而且随着技术的发展，各种技术又交叉混合，特点又互相融合，所以分类也只是相对而言。

(1) 按基片材料分类　目前占市场份额大的还是硅集成电路，但是半导体Ⅲ-Ⅱ族材料如砷化镓 (GaAs) 集成电路、蓝宝石为衬底的SOS集成电路，也有相当的进展。

(2) 按集成电路所含元件数目的量级大小来划分为：

小规模集成电路	SSI	100元件以下
中规模集成电路	MSI	100～1000元件
大规模集成电路	LSI	1000～10^5元件
超大规模集成电路	VLSI	10^5～10^7元件
甚大规模集成电路	ULSI	10^7元件以上

(3) 按器件物理性质划分

a. 双极型集成电路 (bipolar IC)　所谓双极型系指该种晶体管是靠二种极性（电子和空穴）载流子都起作用而言的，用双极型晶体管集成的电路即双极型集成电路。

b. MOS型集成电路 (MOS IC)　系指靠单一极型的多数载流子起主要作用的场效应晶体管组成的集成电路。普通常用的是藉金属栅上电荷控制栅下氧化层下半导体表面层中的沟道“通”与“断”而工作，金属-氧化物-半导体场效应晶体管即MOS晶体管。

双极型IC，工作稳定可靠，电路工作速度快，但功耗相对大些，器件工艺较为复杂，器件之间隔离也占用面积，所以集成度相对低些。

MOS型IC，属表面型器件，表面效应比较敏感，器件结构简单，器件之间无需另做隔离，因而单元面积小，功耗也低，但当与双极型IC有同样设计标准时，其电路工作速度较低，而集成度较高。目前又在研究把双极和MOS二者相结合称为BiMOS集成电路，使电路工作速度及负载能力较MOS增加，但相应加工工艺复杂度也大大增加。

双极型IC又因线路结构不同、材料不同而分为：

NPN型和PNP型晶体管

ECL型　发射极耦合逻辑电路

TTL型　晶体管 晶体管型集成电路

STTL型　肖特基晶体管 晶体管集成电路

LSTTL型　低功耗　肖特基晶体管 晶体管集成电路

I^2L型　注入逻辑集成电路

MOS型IC因结构不同而分为：

PMOS，NMOS，CMOS互补型MOS 3种主要类型，VMOS，DMOS等；

因金属栅的材料不同细分为：

铝栅（Al）MOS，硅栅（poly crystal silicon）MOS；

因MOS氧化层下表面态不同细分为：

增强型MOS (enhancement mode MOS)

耗尽型MOS (depletion mode MOS)

(4) 从集成电路的设计要求可分为：

a. 全定制 (full custom IC)；

b. 定制和半定制IC (custom and semi-custom)；

c. 可编程逻辑器件 (programmable logic clevice)。

(5) 从集成电路应用的领域可分为：

a. 数字电路；

b. 模拟电路；

c. 数字与模拟混合电路；

d. 功率集成电路。

也有人按应用领域的宽窄划分为：

a. 标准电路，如TTL系列逻辑电路、运算放大器、电源电路等；

b. 通用电路，如各种类型的存贮器、微处理器、控

制器等；

c. 专用集成电路，ASIC。

1.4. 集成电路中的化学

在集成电路制造过程中，有大量的化学工程问题和机理性问题，都需要有化学方面的专家合作共同解决，才能推动集成电路更快地发展，在这里不可能都概括到，只简单提些主要的方面。

1.4.1. 热化学

如平面工艺中最基础的是在硅上生长一层二氧化硅薄膜，这就与氧化机理有重要关系，曾发现Cl气对氧化的作用，用HCl气体预先对氧化使用的石英管道进行清洗，得到SiO_2的特性则有很大改进；如低温化学气相沉积(CVD)技术已广泛用于集成工艺，但如何利用金属有机化合物来沉积金属而又避免其毒性；如何降低加工过程的高温处理过程，而达到同样或更好的掺杂效果等。

1.4.2. 等离子化学

利用等离子化学气相沉积形成各种薄膜，有利于降低处理温度，特别在IC表面已经经过前面系列工艺之后再进行后加工就更有重要意义。

利用等离子腐蚀代替湿法腐蚀效果很好，大大减少横向腐蚀速率，但如何选择不同的材料以便适应不同的选择比，如何最佳控制腐蚀终点也还有些问题。

1.4.3. 光化学

目前也有人研究，藉光子能量来激活原子和分子，使化学反应在更低温条件下(50～200℃)进行，同时不影响器件性能。

如有些难以腐蚀的材料象聚酰亚胺，能否借光的效应，在显影的过程中形成图案，代替固化成形后用溶液的腐蚀。

正性和负性光致抗蚀剂也是光化学在集成工艺中重要的贡献，对不同光源的抗蚀特性还有待进一步开发。

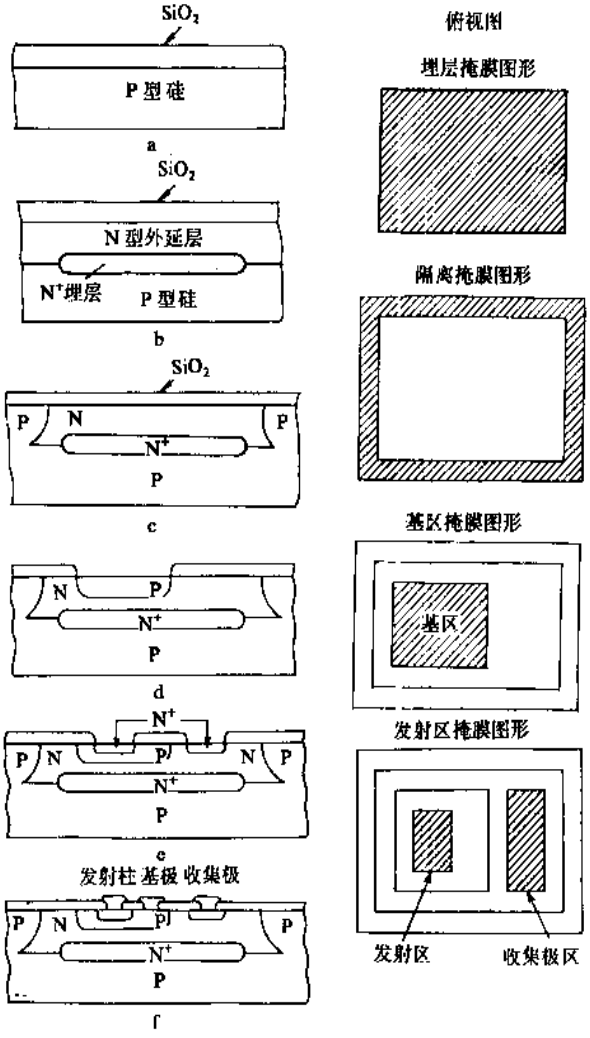


图3 双极型集成电路典型结构

1.4.4. 溶液化学

在集成工艺每道工序之间都要进行圆片的清洗，对不同沾污源要选择不同的化学溶剂，甚至使用浓硫酸和王水，给操作带来不便，并有废液处理的问题，需要价廉而易于操作的清洗剂。

1.4.5. 材料化学

涉及半导体材料硅、锗和Ⅲ、Ⅴ族 Ga、As 等材料的提纯、制备和晶体生长的机理，界面化学吸附和释放；杂质和缺陷的减少和去除。

至于辅助材料，品种繁多不可缺少，如 X 射线光致抗蚀剂，封装管壳的黑色陶瓷及各种有机树脂、塑料等。

还有高纯度的和极少颗粒的各种溶剂、试剂，各种高纯气体的提纯，各种掺杂源的开发，以及高纯水的制备等等。

还有一些备件材料如高纯石英、石墨、合金、反渗透过滤膜、高效空气过滤膜、防静电合成纤维防尘服等等。

1.4.6. 理化分析

除一般化学分析手段外，(如测微量元素含量)，特别要研究开发微区、超微量和非破坏性的化学分析方法。

2. 集成电路的结构和制造过程

集成电路整个制造过程可划分 5 个部分：硅衬底的准备、掩膜版的制作、硅圆片制造、组装和检测。而硅圆片（wafer）制造又划分为许多工艺，交叉重复进行几次，见表 6，而每一道工艺又划分为若干工序。集成电路种类很多，复杂程度随其结构和性能的不同也有很大差异，一般而言，硅圆片制造要经过 20～30 道工艺，经过的工序可达几百次以上，从表 6 可以看出圆片制造过程是相当繁杂的，而且每个工序都要在极其清洁环境中，按极其严格的操作规范进行，才能制造出合格的集成电路。

表 6　不同种类集成电路制造工艺的工艺次数

项　目	双极 次	CMOS 次	256K DRAM 次	1M DRAM 次
光刻	7～10	7～14	10	11～17
离子注入	1～3	8～10	7	8～13
高温热处理	10～13	10～13	12	8～19
薄膜层	3～7	9～11	9	5～18
金属层	1～2	1～2	1	1～2
保护层	1	2	2	3

2.1. 双极型集成电路

典型结构和基本工艺流程见图 3、图 4。

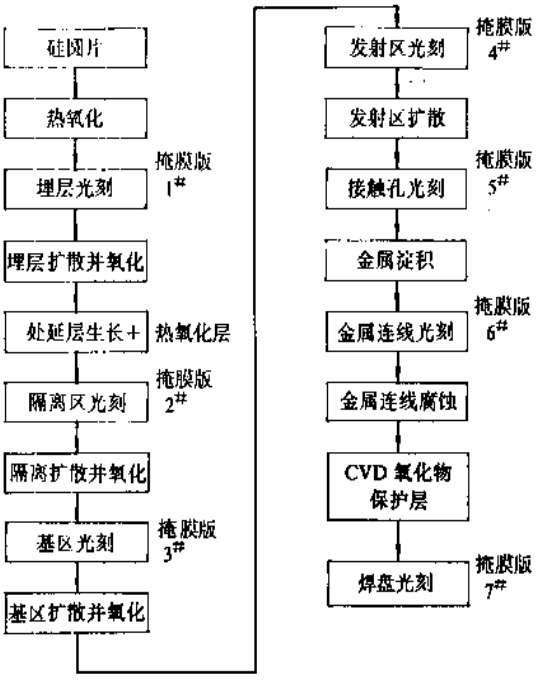


图 4　基本工艺流程

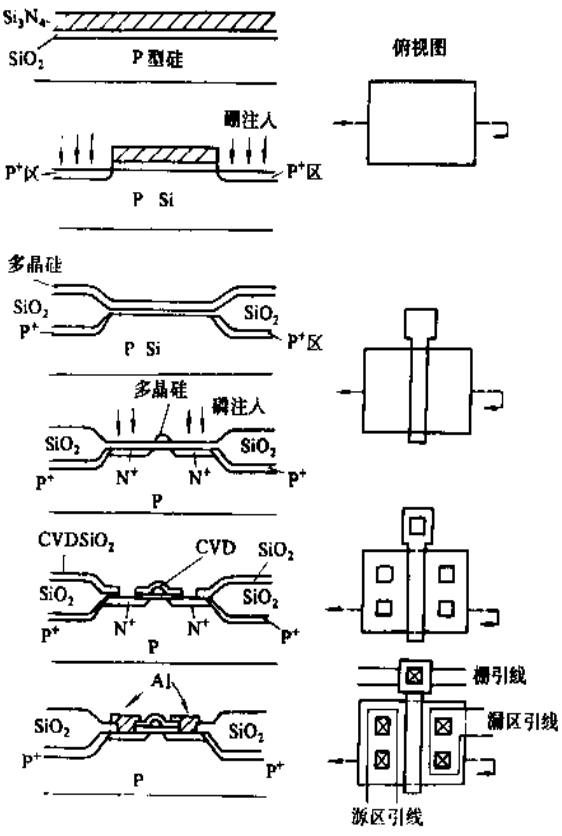


图 5　NMOS 结构剖面图（硅栅 NMOS）

2.2. NMOS型和CMOS型集成电路

典型结构见图5、图6。

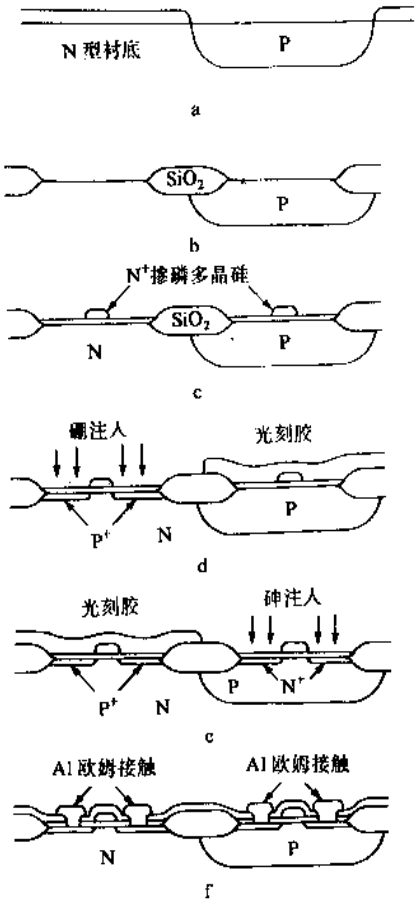


图6 CMOS结构剖面图

a. 在N型硅衬底上，扩散形成P阱区；b. 硅片氧化形成场氧化区其余氧化层腐蚀掉；c. 再生长一层薄栅高质量氧化层，并利用CVD法沉积并光刻，形成多晶硅栅；d. 把P阱用光刻胶保护在N区进行硼注入形成P沟MOS管的“源”和“漏”；e. 把P沟MOS管区用光刻胶保护。在P阱区进行砷注入形成N沟MOS管的“源”和“漏”；f. 光刻欧姆接触孔并蒸发Al欧姆接触及引线刻蚀Al引线。最后再沉积保护层→光刻出压焊盘，完成CMOS IC的制造

3. 集成电路衬底材料

集成电路的衬底材料目前仍以单晶硅材料占主要地位，砷化镓材料、蓝宝石材料也已开发应用但只限于特定的领域。这是因为硅材料有许多优点：

它是地球上最丰富的材料之一。

在日常生活温度范围内，均能保持其半导体特性。

能比较经济地获得超纯、完美晶体结构及集成电路所需各种圆片形状；

能比较方便地在硅片上形成致密的绝缘层——二氧化硅层。

3.1. 硅材料的制备

首先进行多晶硅的提炼：将三氯硅烷$SiHCl_3$置于反应器中，通以氢气H_2，使化学方程式(1)的化学反应逆向进行，如图7所示，在石英精馏塔中，用电加热硅材细棒，使之达到1000℃的温度，通过化学气相淀积，就会在硅材细棒上生长成为高纯多晶硅棒，其电激活杂质含量<1ppba。

$$Si+3HCl \rightleftharpoons SiHCl_3+H_2 \quad (1)$$

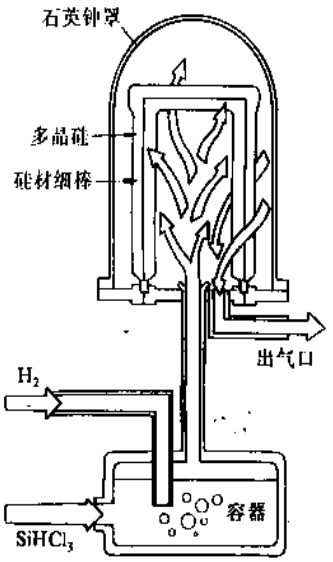


图7 多晶硅生产装置示意图

随之再从多晶硅提取硅单晶，目前有二种方法、分述如下。

切克劳斯法 Czochrolski 又称CZ法生长硅单晶，如图8所示，将多晶硅熔于石英坩锅中，以取好晶向的籽晶从熔融的多晶硅中慢慢提拉出单晶硅，要特别注意防止金属沾污，控制氧含量、碳含量和温度分布，并保持稳定的提拉速度；对于需要的杂质引入、也要严格加以控制，以保证单晶硅的电阻率。尽管如此，极少量的石英也会溶解在硅中，导致单晶硅中含有10^7原子/cm^3的氧含量，大多数集成电路是采用这种方法生长的硅单晶，因为微量氧的存在会形成局部的SiO_2淀积物，在IC加工工艺中，能起到杂质的“吸取中心”之作用。

区域法 Float-Zone法 又称FZ单晶生长法，其特点是不用容器熔融多晶硅，如图9所示，它使用感应加热，使多晶硅棒局部加热到单晶生长的温度。在多晶硅棒的末端放一籽晶，边加热，边旋转，致使多晶硅转变，慢

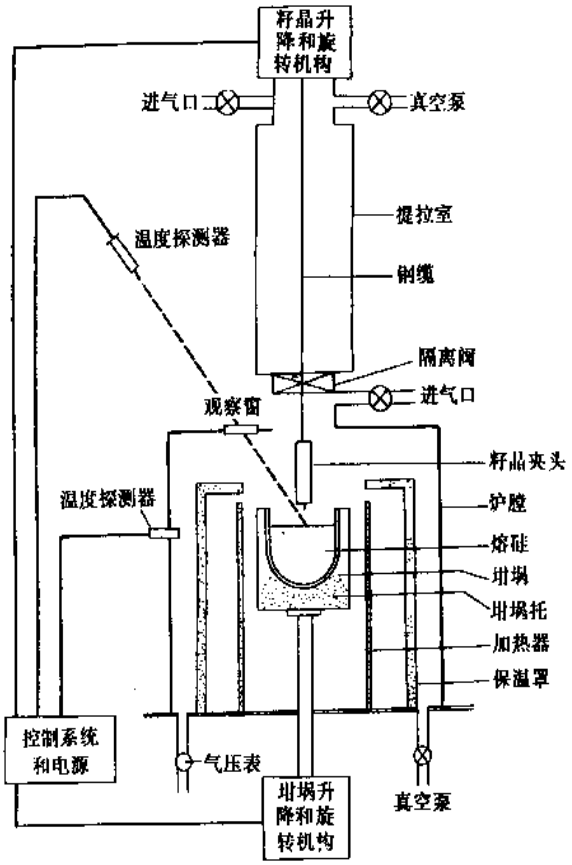


图8　单晶CZ法生产示意图

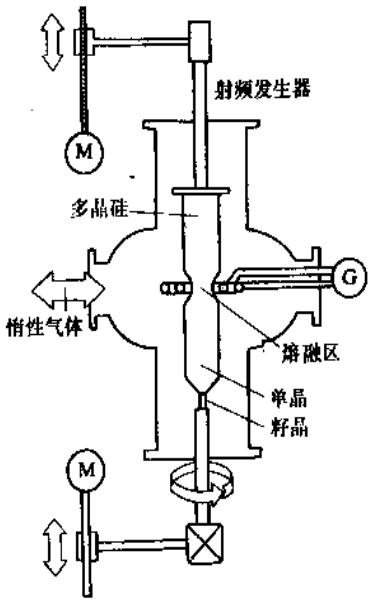


图9　FZ单晶生长装置示意图

慢生长成单晶硅。由于氧含量低，可获得极高电阻率的硅单晶（从mΩ·cm至kΩ·cm），特别是N型掺杂的FZ单晶硅很适合作功率器件的衬底材料。

3.2.　对硅材料的要求

集成电路的发展对单晶硅的内在质量日益提出更高的要求，要严格控制单晶硅中杂质和缺陷的密度与分布，以及其在热加工过程中对电路性能的影响。超大规模集成电路VLSI对单晶硅材料的要求见表7。

表7　VLSI对单晶材料的要求

质　量　参　数	VLSI要求
N型电阻率，Ω·cm	50～500
P型电阻率，Ω·cm	50～500
氧含量，atoms/cm³	均匀可控
碳含量，atoms/cm³	$<1\times10^{16}$
位错（热处理前）	$<1\ cm^{-2}$
重金属杂质，ppba	<0.001
少数载流子寿命，μs	300～1000
硅片弯曲，μm	<5
表面平整度，μm	≤1

通常MOS型集成电路所用硅衬底为（100）晶面，而双极型集成电路所用硅衬底为（111）晶面或（100）晶面。（111）晶面相对（100）晶面具有下列特点：Si-SiO_2界面原子面密度最大，在扩散过程时，杂质原子沿（111）晶向的扩散速度慢，因而易于控制。

3.3.　硅材料的发展

集成电路技术一直沿着增大圆片直径和缩小图形特征尺寸的方向发展。表8中以随机存贮器DRAM为例说明自60年代以来，芯片尺寸和硅圆片尺寸及平整度相应的变化。

表8　DRAM存贮器随年代的发展

年份	DRAM	芯片面积 mm²	圆片直径 mm	圆片平整度 μm
1968	1K	10	50	15
1972	4K	13	75	10
1977	16K	20	75～100	6
1980	64K	25	100～125	4
1985	256K	40	150	1.5
1987	1M	46	200	1.0

3.4.　硅圆片的加工过程

从单晶硅锭到产出合格的硅圆片需要经过6次机械加工、1次化学腐蚀、2次表面抛光以及清洗、检测和许多辅助工序。所有工序对于最终抛光硅圆片的质量都有影响，值得注意的是对硅圆片的外形尺寸和表面质量也

要严格控制，因为它和硅单晶内在质量同等重要。

其工艺流程为：

原始单晶锭——切割分段——晶锭清洗腐蚀——晶锭热处理——滚磨外圆——定位面研磨——晶锭端面打毛——检测分类（包括定位面、直径、划痕、长度、重量、导电类型、电阻率、电阻率均匀性、少数载流子寿命、位错、缺陷等）——晶锭粘接在夹板上备切——切片——清洗——检测——倒角——清洗——检测倒角半径——磨片——清洗——检测——按厚度分类——化学腐蚀——清洗——分类——涂蜡贴片——表面去蜡——抛光——清洗——精抛——清洗——检测厚度、表面质量、电阻率——清洗——装入片架待工艺加工。

4. 集成电路集成制造工艺

不管集成电路复杂程度如何，都是由一系列不同类型工艺相交叉，重复进行而制造成的。如果复杂程度愈高，所经过的工艺种类愈多，交叉愈多。这些基本工艺目前主要包括：薄膜生长工艺（如氧化、外延、沉积、蒸发、溅射等）；光刻工艺；腐蚀工艺；欧姆接触和布线工艺；掺杂工艺。当然集成工艺还在不断发展，已有工艺也在不断改进，充分利用这些工艺不同的排列组合，就可以制造出各种器件结构。再配以不同的IC设计、不同的材料，就会组成成千上万种不同的IC。

4.1. 氧 化

氧化工艺是集成电路制造的最基本工艺，所谓氧化就是使硅圆片表面生成一层氧化层即 SiO_2 层。SiO_2 层在集成电路制造过程中起到关键的作用，它的功能如下。

- 作为杂质选择扩散的掩蔽膜：SiO_2 层能阻挡杂质向半导体硅中扩散，即起到掩蔽作用，利用 SiO_2 这种掩蔽作用就可在硅表面进行有选择性的扩散，即在需要杂质进入的部位，将 SiO_2 层去掉，则杂质就可以扩散到硅片体内，而被 SiO_2 层掩蔽的部位就可以把杂质阻挡住。通过如此选择性扩散就可以在硅片中形成各种导电区域，从而形成各种各样的元件和器件。SiO_2 层还可以作为腐蚀和离子注入的掩蔽层。
- 作为器件表面的保护层。
- 作为集成电路的隔离介质层和绝缘介质。
- 作为MOS电路的绝缘栅介质。
- 作为集成电容元件的介质层。

4.1.1. 物理性质

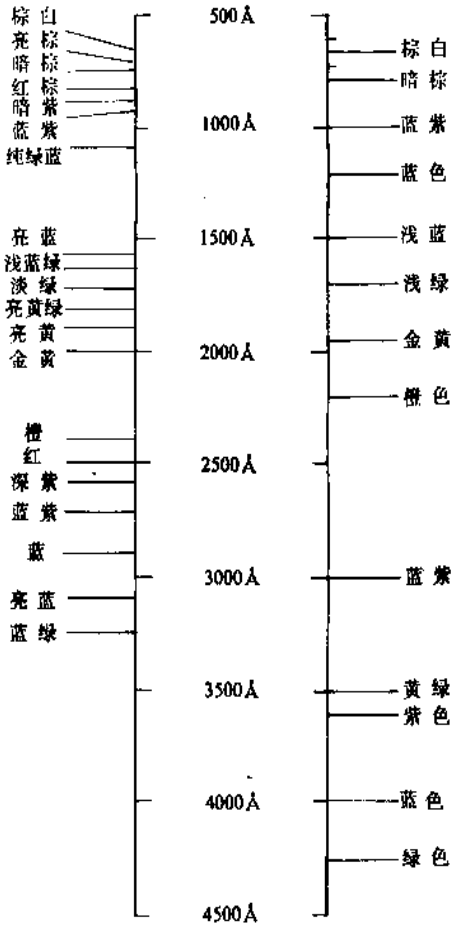
SiO_2 层形成的方法不同，因而其物理性质也各有差异，如表9所示。

氧化层厚度不同时，在白光照射下所显示的干涉色彩不同，借此可大致确定 SiO_2 层的厚度。见表10。

表9 氧化方法不同时的物理性质差异

氧化方法	密度 g/cm³	折射率 λ=546 nm	介电常数
干氧	2.24～2.27	1.460～1.466	3.4（10k Hz）
湿氧	2.18～2.21	1.435～1.458	3.82（1M Hz）
水汽	2.00～2.20	1.452～1.462	3.2（10k Hz）

表10 不同厚度的 SiO_2 薄膜层在白光下所呈现不同颜色对应表



4.1.2. 化学性质

SiO_2 层的化学性质很稳定，对一般的溶液和酸、碱都很抗蚀，为此在集成电路制造工艺中要去除 SiO_2 层，可以利用氢氟酸腐蚀液，其配方为：

氢氟酸（≥40% HF）	3ml
氟化铵（NH_4F）	6g
去离子水（H_2O）	10ml

为了腐蚀掉 SiO_2 层通常用胶作保护膜，因为氢氟酸易于钻蚀，所以要加入 NH_4F 以降低HF酸穿透胶膜的能

力，NH_4F 还可以减少 SiO_2 的侧向腐蚀。这样配制的腐蚀液在30℃下，对 SiO_2 层的腐蚀速度约为每分钟1000Å左右。

4.1.3. 氧化原理

·干氧氧化的生长机理是在高温条件下，氧离子与硅表面的Si原子起反应生成 SiO_2 层，其反应式为 $Si+2O \Rightarrow SiO_2$。新生成的 SiO_2 层阻止氧离子与Si原子直接接触，而氧离子将以扩散方式通过 SiO_2 层到达 SiO_2 与Si的界面与Si原子继续反应再生成新的 SiO_2，从而不断加厚。显然开始阶段与后来的氧化速率是不相同的，一般氧化的温度为1000℃以上，其氧化厚度 d 与氧化时间 t 之间的关系为 $d^2=ct$，见图10，c 为氧化速率常数（在1200℃时为 $c=6.2\times10^{-4}\mu m^2/min$）。

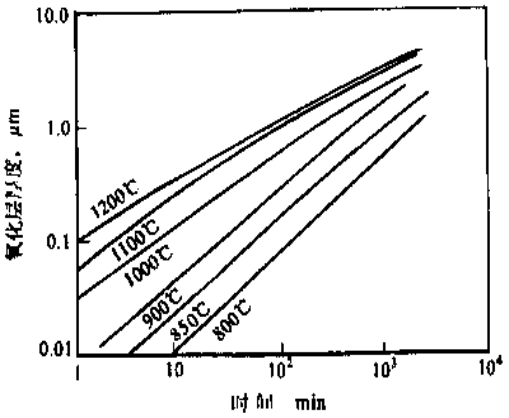


图10　干氧条件下氧化层生长厚度与生长时间的关系

·水汽氧化的生长机理：当高温水汽与Si片接触时，水分子与Si片表面的Si原子反应生成 SiO_2，其反应式为

$$2H_2O+Si \xrightarrow{900\sim1100℃} SiO_2+2H_2\uparrow$$

此后，水汽与硅的反应有二种说法：其一认为水分子透过 SiO_2 层，在氧化层与硅交界面处使硅氧化，使氧化层不断加厚；另一种认为水分子先在表面生成硅烷醇(Si—OH)，硅烷醇再透过氧化层，在交界面处使硅氧化。这二种说法都意味着氧化由扩散速率所制约，实验也证明，在1100℃高温条件下，水汽氧化也符合 $d^2=ct$ 的规律，但 c 系数比在干氧氧化时大得多，见图11。

4.1.4. 氧化技术

通常采用900～1200℃一个大气压条件下湿氧氧化工艺即干氧通过一个水浴再进入氧化管道对硅圆片进行氧化。当温度超过900℃时，由于冷热温差大，要仔细控制工艺，如推入和拉出硅片时要格外仔细避免硅片扭曲和晶体产生位错。湿氧氧化生长的 SiO_2 层致密性略低于

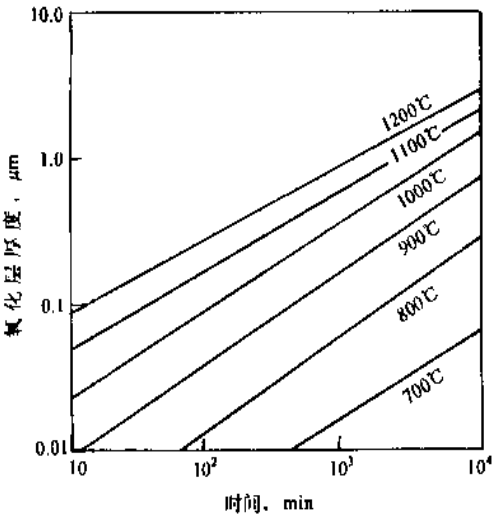


图11　水汽条件下氧化层生长厚度与生长时间关系

干氧氧化生长的 SiO_2 层，但氧化速率快，工艺时间大大缩短，其掩蔽能力和钝化效果还能满足工艺要求，其缺点是在 SiO_2 层表面有硅烷醇存在，使 SiO_2 层与光刻胶粘不牢，在光刻工艺过程中容易浮胶，而且在Si表面上形成的位错和腐蚀坑比较多，在实际制造工艺过程是先进行干氧氧化，湿氧氧化和干氧氧化交替进行以克服上述缺点。也有人利用HCl气体先于氧化工序之前清洗氧化管道以有利于减少层错的产生。还有人利用增大氧气压力，从而降低氧化温度的所谓高压氧化。还有的采用氧气与氢气在氧化管道中直接化合成水汽而对硅片进行氧化。

后来又发展一种新方法称为局部氧化，是指利用 Si_3N_4 膜作掩蔽，进行选择性氧化，在集成工艺中用作隔离介质层，此法可以降低氧化层的台阶高度，便于金属布线并提高集成度。如细分别：

A. 半等平面工艺

a. 在Si片上生长一薄层 SiO_2，起缓冲作用；

b. 在 SiO_2 层上沉积一层 Si_3N_4 膜作为选择氧化的掩蔽层；

c. 对 Si_3N_4 进行光刻，把需要进行场氧化区域上的 Si_3N_4 去掉，其它区域保留；

d. 对场区进行离子注入，以防场区反型；

e. 进行场区氧化，在1000～1200℃高温下湿氧氧化；

f. 除去 Si_3N_4 上的 SiO_2 层，最后去除 Si_3N_4 膜。此种工序获得的厚氧化层台阶约为常规氧化层厚度的一半故称半等平面工艺。

B. 等平面工艺

在氧化工艺进行之前，先把Si层上开槽，其深度为所需氧化层厚度的一半，这样经过高温氧化后可以获得几乎没有氧化层台阶的表面，故称为等平面工艺。

如果开槽的深度大于所需氧化层的厚度，则将形成台面结构，图12中为3种不同的局部氧化隔离的结构。

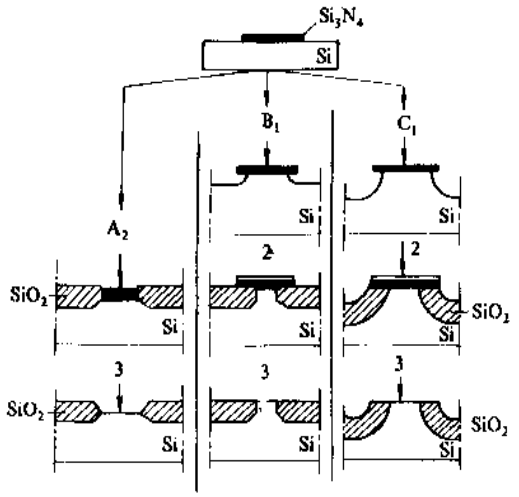


图12 3种不同的局部氧化结构示意图

在集成电路工艺中，局部氧化工艺已广泛地用于元器件之间隔离技术，显著地减少了芯片面积，提高了集成度，比PN结隔离使寄生电容大大减少，从而提高电路工作速度，芯片表面平整，有利金属化布线，提高电路可靠性。

4.2. 光 刻

光刻工艺是集成电路制造过程中的关键工艺，一般要通过6次光刻工序，复杂的VLSI还要多达11～17次之多。光刻工艺很像“印照片”，掩膜版（Mask）上面已印好各种设计好的图案（pattern），即底片；涂好光刻胶的SiO_2层就相当于“相纸”；光刻的作用就是把掩膜版上的图案利用光的作用转换到SiO_2层上，经腐蚀，SiO_2层上就显出同样的图案。

4.2.1. 光刻胶

光刻胶（又称光致抗蚀剂）通常由感光剂、增感剂和环己酮制成。常用的感光剂是聚乙烯醇肉桂酸酯，系一种高分子化合物；是浅黄色的纤维状固体，可溶于丁酮等有机溶剂中；当受到紫外光照射以后，分子量变大，就变为不溶于有机溶剂，且耐酸腐蚀。在感光范围从波长2600Å至4700Å之间通常选用5-硝基苊。它在光照后会产生游离基，可以促使聚乙烯醇肉桂酸酯中的双链迅速打开而聚合，起引发作用。常用的溶剂是环己酮，三者适当配合即成“光刻胶”。上述这种光刻胶其感光的部分不溶于溶剂，而未感光的部分能溶于溶剂，所以被感光的胶膜留存的图案恰与掩膜版Mask的图案相反，故将此种胶称为负性光刻胶。

另外一种属正性光刻胶，也是一种高分子化合物，常用的正性胶是由重氮萘醌磺酸酯，加上酚醛树脂、环氧树脂再溶于乙醇或乙醚中配制而成。正性胶起初不溶于显影液，曝光后聚合物退化变成可溶性的，这种胶光照显影后，胶上留存的图案与掩膜图案一致，故称正性胶。

负性光刻胶的优点是：光刻工艺易于控制，涂层对环境的因素不太敏感，具有较高的感光速度，与SiO_2表面的粘附性好，抗腐蚀能力强，成本低，适于工业化大生产。缺点是：刻蚀的图形分辨率不高，5μm以上线条较为合适。

正性光刻胶的优点是：较高的线条分辨率（1μm），较强的抗干法腐蚀能力，显影时溶胀现象小；此外正性胶涂层可以厚些而不影响分辨率，当前3μm以下的光刻工艺中，正性胶显出优势。缺点是与SiO_2层的粘附性差，抗湿法腐蚀能力差，所以适合于干法腐蚀，自然造价也高。

4.2.2. 曝光方式

目前对于1～5μm线条的光刻曝光方式主要采用光学曝光方式，其它如X射线、电子束等曝光方式也在研究。近年来光学技术的进步延长了光学曝光技术的寿命，有专家估计2000年以前仍能适应生产的需要，在1～4Mb DRAM生产中广泛使用g线光刻（波长为436 nm），下一代将使用i线光刻（波长为365nm）。

光学曝光也在发展不断改进：

a. 接触曝光指掩膜版与涂有光刻胶的硅圆片在曝光工序中直接接触并压得很紧，不免有弯曲变形，影响套刻精度。

b. 接近式指掩膜版与硅圆片涂层有一很小的间距（1.5～25μm），避免接触变形。

c. 投影式指掩膜版与硅圆片涂层完全不接触，利用光学投影方式将掩膜版图形聚焦于光刻胶上使之曝光，减少光散射，延长掩膜版寿命，而且可以1∶1，也可以二次缩小，方便了掩膜版的制造，自然这种光刻设备造价贵。

以上3种方式示意如图13。

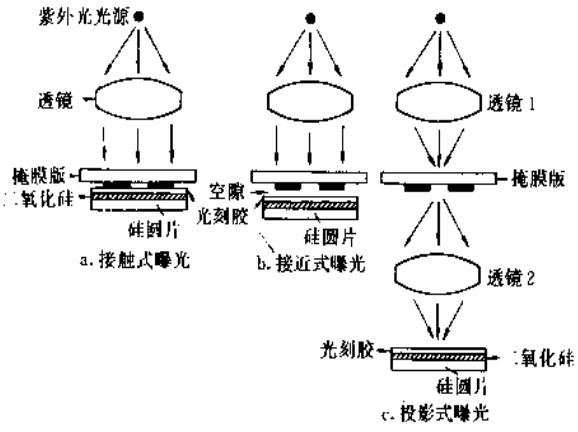


图13 3种曝光方式示意图

d. 直接步进重复曝光 DSW (Direct Step Writting on Wafer)，系用 10 倍掩膜母版直接在硅图片上进行分步重复曝光而无需做 1∶1 的掩膜版，这样相当费时间而且设备昂贵，但是为了提高精度也只能花费代价。

4.2.3. 光刻工序

光刻工序如图 14 示意，并分述之。

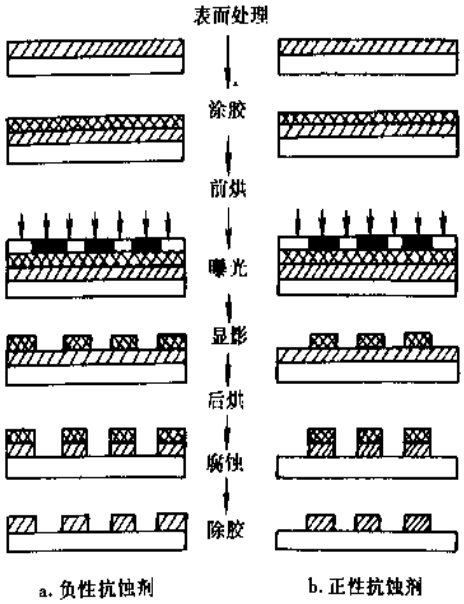


图 14　典型光刻工艺流程

a. 表面处理：SiO_2 层表面的清洁度和平整度对光刻质量有较大影响，清洁干燥的表面能与光刻胶保持良好的粘附性，光刻的线条愈细对硅圆片的平整度要求愈高，曝光时必须保证硅圆片各点都处在成像透镜的集深范围之内。

b. 涂胶：将光刻胶均匀地涂敷在硅圆片表面上，胶膜厚度要符合设计，胶的稠度要合适，保持膜厚均匀，整片误差小于 2～5%，胶层内无针孔、斑点、尘埃、颗粒等。为此工作环境要保持高度清洁、低相对湿度和合适的温度条件。

c. 前烘：前烘干的条件要仔细选取，对光刻胶溶剂的挥发量、粘附性、曝光特性、显影特性以至于最后的线条精度都起着很大作用，负性胶一般采用 90℃、20min 左右。前烘对正性胶的线宽控制影响较大，当温度低于 80℃时，正胶的曝光灵敏度和显影速度会明显提高，但前烘不足，会降低光刻胶抗显影液浸蚀的能力，故选用 90℃、20min 为好。

d. 曝光：用设计不同图案的掩膜版，把前烘后的硅圆片挡住、利用紫外线对硅圆片进行曝光，由于光刻胶的光敏特性，使曝光部分和被掩膜挡住而未被曝光的部分发生不同的变化。

e. 显影：利用显影剂去除未曝光部分的光刻负胶或已曝光部分的光刻正胶，负胶的显影液中含有显影力很强的二甲苯和抑制显影速度的缓冲剂，漂洗液一般使用醋酸丁酯。

f. 后烘：又称坚膜，目的是提高光刻胶的粘附力和抗蚀性，一般负胶采用 150～160℃、30min 后烘，而正胶多采用 120～130℃、30min 后烘。

g. 腐蚀：主要分为二种方式，如表 11 所示。借腐蚀不被胶保护的薄膜层，把掩膜版上的图案转移到薄膜层上。

其一，称为湿法腐蚀，即使用 HF 酸和 NH_4F 的水溶液混合成腐蚀液腐蚀 SiO_2 层；湿法腐蚀的速度与 SiO_2 层的掺杂程度（图 15）、溶液温度以及搅拌方式（表 12）等条件有关，工艺和设备较为简单，但存在各向同性的腐蚀，线条精度受影响。

Si_3N_4 膜可以使用热磷酸进行腐蚀；因为 Si、SiO_2、

表 11　腐蚀技术的分类及性能比较

腐蚀方法			反应粒子或反应种类	方向性	横向加工尺寸下限
湿法化学腐蚀	浸泡法（浸渍法）		化学反应	各向同性	约 5μm
	冲击法				
	喷雾法				
	喷射法				
干法腐蚀	气体腐蚀	HCl 腐蚀	化学反应	各向同性	
		HF 腐蚀	化学反应	各向同性	约 3μm
	等离子腐蚀圆筒形		活化分子	各向同性	约 4μm
	反应离子腐蚀	平行平板形	活化分子与离子	各向异性	约 1μm
		棱柱形	活化分子与离子	各向异性	约 1μm
	物理腐蚀（溅射）		惰性离子	各向异性	

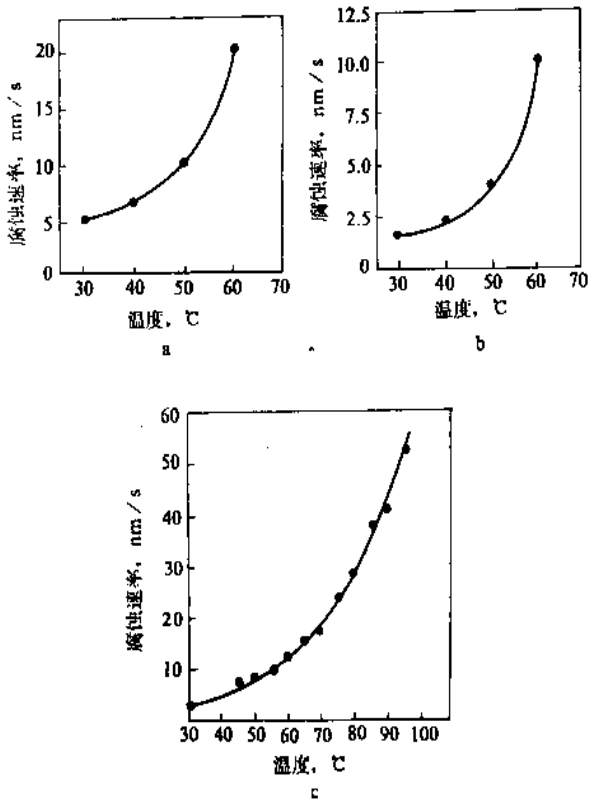


图 15 不同掺杂二氧化硅的腐蚀速率和腐蚀温度的关系
a. 掺磷 SiO_2；b. 掺硼 SiO_2；c. 不掺杂的 SiO_2

表 12 几种腐蚀搅拌方式的性能比较

搅拌方式	腐蚀速率	均匀性	侧向腐蚀
热对流	一般	一般	一般
鼓 泡	快 20%	良好	小
硅片转动	快 25%	好	小
超 声	快两倍	好	大
喷 雾	最快	好	极小

Si_3N_4 在 180℃时热磷酸中的腐蚀速度不同（表 13），可以选择使用。

表 13 Si_3N_4、SiO_2 和 Si 在 180℃磷酸中的腐蚀速率

待腐蚀材料	Si_3N_4	SiO_2	Si
腐蚀速率，nm/min	10	1	0.5

多晶硅膜过去多使用 HF-HNO_3-HAc 混合液进行腐蚀，但由于腐蚀终点难以控制，现已多用干式腐蚀。

Al 膜腐蚀液是由磷酸＋硝酸＋冰醋酸与水组成的，纯 Al 在 40℃上述腐蚀液中腐蚀速率为 230 nm/min。

钝化膜多用氟化铵溶液与醋酸混合溶液进行腐蚀，室温下，磷硅玻璃（PSG）的腐蚀速率为 20nm/s。

从上可以看出湿法腐蚀多使用有毒的和强腐蚀性的化学试剂，不利于安全操作，废液处理也很麻烦。同时侧向腐蚀大，使分辨率和线宽的误差难以控制。

其二为干法腐蚀，即不使用溶液进行薄层的腐蚀，如气体腐蚀、等离子腐蚀、反应离子刻蚀以及反溅射等不同形式。除气体腐蚀外其它几种干法腐蚀都具有各向异性腐蚀功能，不同材料间腐蚀选择比大，均匀性和重复性好，分辨率高，并且易于实现自动化操作等优点，已广泛应用于 VLSI 电路制造工艺。表 14 列出不同方式的比较。

表 14 各种干法腐蚀工艺的比较

类型 / 特点	圆筒等离子体腐蚀	平板等离子体腐蚀	平板反应离子腐蚀	反应离子束刻蚀	离子束铣蚀
压力，Pa	10^2～10	10^2～10	10～10^{-1}	约 10^{-2}	约 10^{-2}
流速，cm^3/min	n×10^2	n×10^2	n×10	n×1	n×1
离子能量，eV	约 0	1～10^2	约 10^2	约 10^2	约 10^2
离子能量的控制	不可控	半可控	半可控	可控	可控
反应物种类	游离基	游离基	活性离子	活性离子	非活性离子
反应机理	化学反应	化学反应	物理/化学	物理/化学	物理反应
选择性	大	大	中	中	大
方向性	各向同性	往往各向同性*	一般各向异性*	各向异性	各向异性
损伤	中(电子的)	中(电子的)	较大	大(原子的)	大(原子的)
钻蚀/侧蚀	中	中		小	小
产 物	挥发的	挥发的	挥发的	挥发的	不挥发

h. 除胶：腐蚀工序完成以后就去除光刻胶，一般采用硫酸加过氧化氢（H_2O_2）去胶，对金属衬底去胶需要专门的有机溶剂，具有润湿、渗透和胀泡几种作用。目前又多选用等离子放电法或紫外线光分解法去除光刻胶。

去胶干净之后再清洗硅片，烘干后转到下一道工序中去。至此光刻工艺完成一个循环。

4.3. 掺 杂

所谓掺杂是将杂质原子掺入硅表面上选定区域而实现的。主要通过扩散方式或离子注入方式。

4.3.1. 扩　散

扩散的基本条件是存在杂质浓度差别即浓度梯度，杂质总是从浓度高的地方向浓度低的地方扩散，浓度差别愈大，扩散愈容易进行。另外扩散的快慢不仅与浓度梯度有关，而且与杂质的类型和扩散的温度有关。通常用扩散系数 D 表示扩散的快慢。

设硅表面处杂质浓度为 N_S，硅体内杂质浓度为 N_O，在高温条件下，表面处的杂质向硅体内扩散，形成如图 16 所示由表面较高杂质浓度逐渐向内的杂质分布。

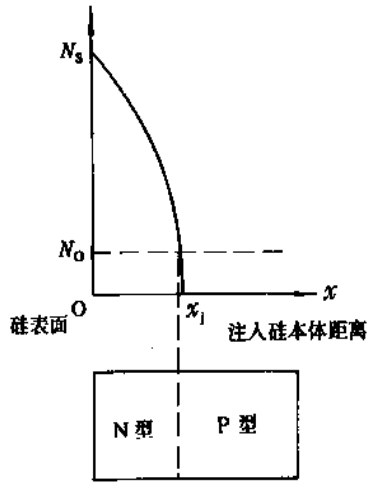


图 16　扩散 PN 结的杂质分布

图 17 表示杂质在不同温度条件在硅中扩散系数。

(1) 实际制造过程中，有二种情况。

其一，称恒定表面浓度扩散：在扩散过程中杂质不断地从外面进入硅表面，而且充分供应，因而硅表面处的杂质浓度始终保持一定。在恒定表面浓度扩散一定时间内，进入硅本体单位面积杂质总量 Q 可以理论推导出

$$Q=2N_S\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

式中 N_S 为硅表面杂质浓度，t 为扩散时间，D 为扩散系数。

只要扩散温度确定，杂质种类确定 N_S 就决定了，同时扩散系数 D 也基本决定了，可变的只是时间 t，时间如果确定则进入硅本体的杂质总量 Q 也就基本决定了。

此方式不足之处是不能方便地获得任意可控的表面浓度。

目前常用的扩散杂质为周期表中Ⅲ和Ⅴ族元素如硼、磷等，因为这些元素原子掺入硅晶体以后能形成受主态和施主态，在高于一定温度时，它们就会离化形成可流动的空穴和电子，从而决定 Si 的导电性质。图 17 为常用杂质在硅材料中的固态溶解度以及随温度而变化的扩散系数。

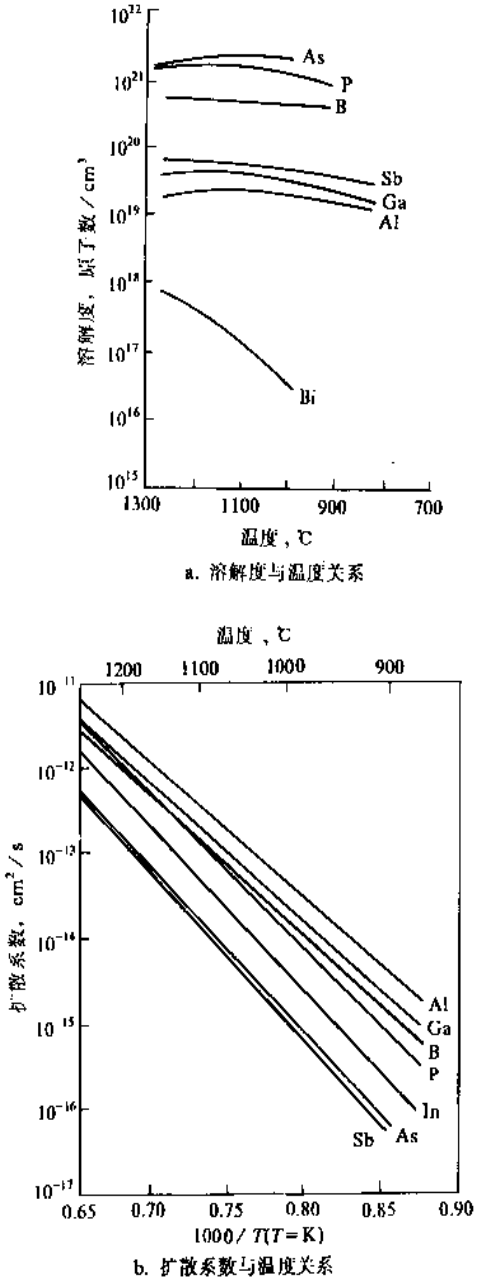


图 17　硅掺杂与温度关系

选择什么样的杂质取决于集成电路制造工艺的流程以及设计的要求，通常使用的受主为硼，施主为磷、砷、锑等。为完成不同的器件结构则要进行不同情况的扩散，如为完成双极型晶体管要进行隔离扩散、埋层扩散、基区扩散和发射区扩散等多次重叠的扩散工序，如图 18 所示。普通 MOS 器件所需扩散工序相对少些如图 19 所示。

其二称为限定源扩散，保持扩散的杂质总量在扩散过程中不变，如此随扩散时间的延长，扩散深度加大，从而改变杂质的分布状况，同时表面浓度 N_S 反而降低。在集成电路基区扩散工序中先进行预沉积，之后就利用限定源扩散再分布，以使基区表面浓度满足设计要求。

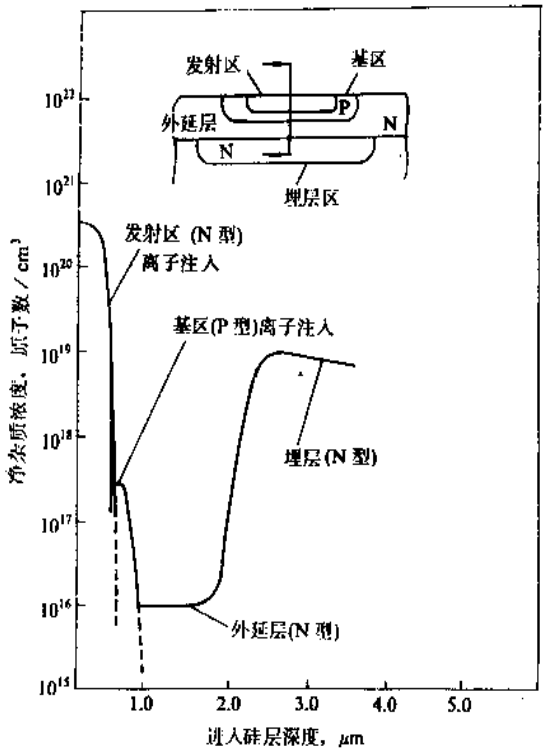


图 18 典型的双极型管的掺杂剖面

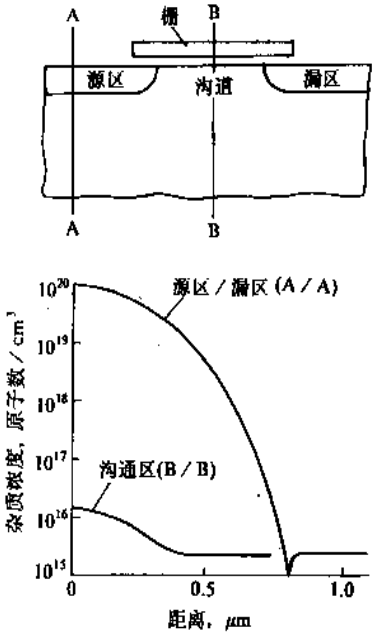


图 19 典型的 *MOS* 管的掺杂剖面

预沉积后在硅本体中杂质总量 $Q=2N_S\sqrt{\frac{D_1t_1}{\pi}}$ 再分布后，

$$N_{S2}=\frac{Q}{\sqrt{\pi D_2t_2}}=\frac{2}{\pi}N_{S1}\sqrt{\frac{D_1t_1}{D_2t_2}}$$

式中 N_S——表面杂质浓度；

D——扩散系数；

t——扩散时间。

因为上述计算过程中假设杂质总量 Q 保持完全不变，但是在实际基区再分布过程中又伴随硅的氧化，有一部分杂质也就聚积在 SiO_2 层，再分布后杂质总量有所减少，所以 N_{S2} 也会小些。实际工艺中利用测试扩散层薄层电阻 R_S 和扩散结深而计算出表面浓度 N_S。

(2) 常用的扩散方法

a. 箱式扩散：一般用石英做成箱体，内放杂质源和硅片，常用杂质源为 B_2O_3 和 SiO_2 的混合物，再松松盖上石英盖，放入高温扩散炉中进行扩散。

b. 气相扩散：将硅片暴露在含有杂质原子的惰性气体中，在高温扩散炉中进行扩散，此法工艺不易控制。

c. 固态扩散：用高纯氮化硼切成薄片与硅片尺寸一样，将 BN 片在高温氧化气氛中处理后与硅片一对一放置在石英船中，通以氮气保护，在扩散炉中进行扩散，此法扩散均匀性好，表面浓度易于控制。

d. 液态源扩散：利用氮气作保护气体，使氮气通过装有杂质源的源瓶，携带杂质源进入高温扩散炉。杂质源在高温条件下热分解与硅片表面起反应并向硅中继续扩散。常用有硼酸三甲酯在高温下热分解：

$$B(CH_3O)_3\xrightarrow{\triangle}CO_2+C+H_2O+B_2O_3。$$

三氧化二硼蒸气就是杂质源。还有三氯氧磷在高温下热分解：

$$POCl_3\xrightarrow{O_2}P_2O_5+Cl_2\uparrow$$

生成的五氧化二磷蒸气就是杂质源。

表 15 表示液态磷扩散时通氧与不通氧的结果。

表 15 液态磷扩散情形

携带气体	流量 ml/min	扩散温度，℃	扩散时间 min	扩散结果	
				R_b，欧/方	X_j，μm
N_2	22	1070	25 通源+5	3.4	1.7
N_2	31	1070	25 通源+5	2.2	1.8
N_2+O_2	40+20	1070	25 通源+1	1.9	1.7
N_2+O_2	40+20	1070	28 通源+2	1.7	2.0

图 20 示意扩散的装置。

4.3.2. 离子注入

近年来，特别是低浓度掺杂工艺已更多地利用离子注入 (implantation) 掺杂工艺。离子注入机的原理如图 21 所示。

在一个真空室中，掺杂原子被离化并被加速，在强磁场中掺杂离子被分选出来，并被继续加速到合适的能量。离子束的直径大约为 1～2mm，藉电场的作用在硅片上扫描，打入硅表面下本体中去。由能量的大小决定注入的深度。其优点是掺杂的浓度、深度、剖面分布比较容易控制，用于做掩膜的材料除 SiO_2 外，氮化硅膜、铝

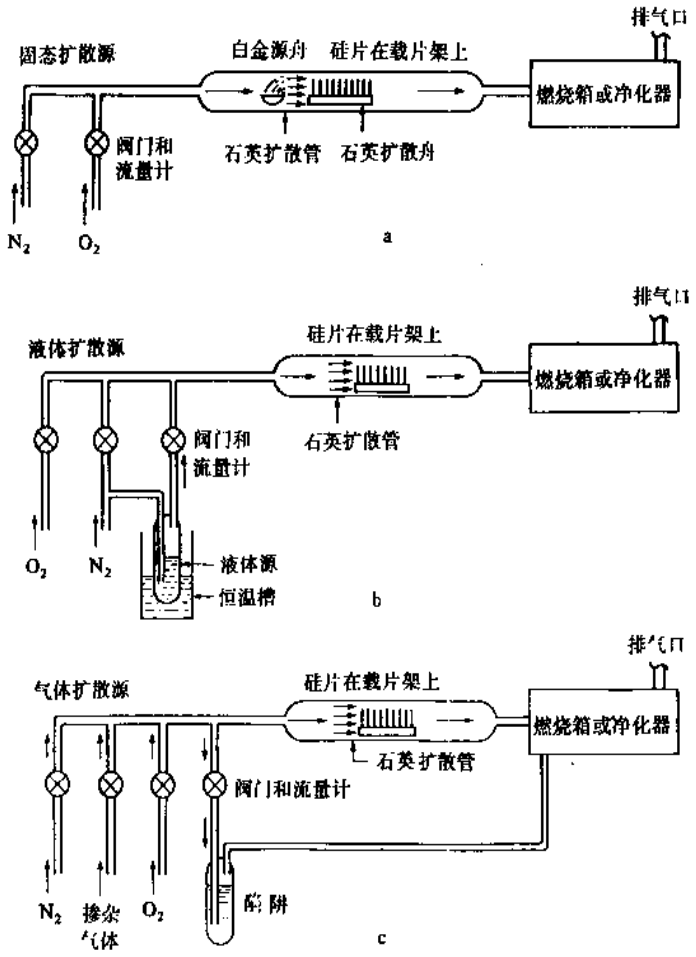


图 20　开管扩散系统图

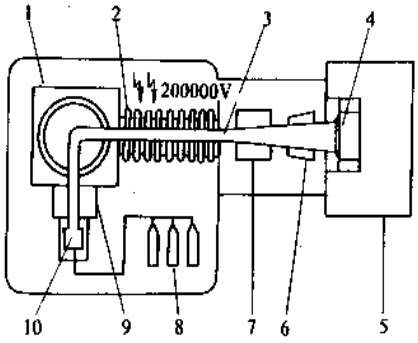


图 21　离子注入机原理图

1—磁场分离器；2—加速器；3—离子束线；4—硅圆片；5—工作台；6—掺杂测量；7—扫描系统；8—掺杂气体供应；9—预加速器；10—离子源

膜甚至光刻胶膜都可以用。其缺点是在高能注入时对硅晶体结构造成损伤。另外是离子动能转化为热能不利于加工。为此已有许多开发工作用于改进工艺。在硅片离子注入时注意热的传导，在离子注入工序之后要在不太高的温度条件下（900～1000℃）在含氮气和氢气气氛中进行退火，使之再结晶。

离子注入技术发展很快，低能离子注入主要用于制造高速 IC 的浅结器件工艺，而高能离子注入可用于 IC 制造中的隔离墙制造工序和双极型 IC 制造中的埋层工序（表 16）。

表 16　不同类型离子注人的工作参数和结果

电压，kV	束流，mA	掺杂，原子数/cm^2
中束流　30…200	0.7…1.7	10^{14}～10^{15}
高束流　30…160	…10	…10^{16}
高能　2000	0.3	10^{13}～10^{14}
低能　5～10	2	10^{15}

4.4.　沉积薄膜

4.4.1.　蒸　发

物理蒸发的办法是一种最早使用沉积薄膜的方法，

它要求在一个高真空蒸发室内（大约10^{-4}Pa），使被蒸发的材料原子有一个大的平均自由路程λ，在与其它分子碰撞之前直接打到衬底而形成一层薄膜。

在真发室中，放置一个钨丝制的加热器，把要蒸发的材料如铝丝或金丝小段挂在钨丝上，钨丝加热使铝丝熔化，并很快从加热器上蒸发出去，并沉积到硅圆片上，操作并不难，但存在着沾污问题，被蒸发的金属成分也不易得到控制。

另一种办法是利用电子束，能量为15keV，代替钨丝加热器，高能量的电子打到金属靶上使之局部熔化，被蒸发反射到硅圆片上形成薄膜。硅圆片放在源的上方夹持器中，硅片随夹持器而旋转，使得蒸发层的薄膜层厚度更均匀些，衬底受到辐射加热也有利于蒸发物质与衬底粘合牢固性。这种蒸发源量充足，蒸发速率也易于控制。有的设备可以用双束双源，可以进行组合成分的蒸发。为减少辐射造成的损伤，可以后接退火工序。

4.4.2. 溅 射

溅射（sputtering）是利用具有潜能的离子，如Ar^+离子轰击靶的表面原子并将其输运到衬底硅圆片上，Al、W、Ti都可以作为直流电源电极，而靶作为阴极。如果要溅射的物质是介质材料则需要一个射频电源，组合材料如Al-Cu-Si合金也可实现溅射，溅射的逆反应就是溅射腐蚀，可用作清洁工艺。

4.4.3. 化学气相淀积

化学气相淀积技术（CVD，chemical vapor deposition）是藉加热、等离子体、紫外线等各种能源，使气态物质经化学反应形成固态物质淀积到某些衬底材料上的方法。它的特点是：淀积温度远比该淀积物质的熔点低；用途广泛；均匀性好；操作方便，不需高真空条件；可控性和重复性好，设备容量大，适于工业化大生产。所以在集成电路制造工艺中大量使用作为纯化膜、掩蔽层、扩散源、绝缘膜、栅极和栅绝缘层和介质膜等。

（1）CVD的主要过程是：

① 把反应气体输运到淀积衬底的上方；

② 反应气体以扩散方式穿过“附面层”（衬底周围有一气体相对静止的滞流层也称附面层），到达衬底表面，并被吸附，此过程一般称为质量传输过程；

③ 反应气体在衬底表面上发生化学反应，生成淀积薄膜；

④ 未反应的气体和化学反应生成物脱离衬底表面，回到主气流中去。

淀积过程的速度由上述过程中最慢的一个过程限定。

反应气体和气态生成物都以扩散方式传输，其扩散速率D与温度T的3/2次方成正比，D与系统总压力成反比，与反应气体组分的分压P_0成正比。还与所用的反应气体性质以及系统的热梯度的性质有关。

对于低压CVD不存在附面层，因而其反应速率不是由质量传输过程决定而是由在衬底表面上的反应速度决定。

（2）CVD的分类：

① 按温度分：可分为低温（200～500℃），中温（500～1000℃）和高温（1000～1300℃）；

② 按压力分：按反应器内压，可分为常压CVD和低压CVD；

③ 按反应器的器壁温度可分为热壁式和冷壁式；

④ 按激活方式可分为热激活和等离子激活。下面举几种常用的CVD技术及其应用情况。

4.4.4. CVD应用

（1）常压CVD：一般分为卧式和立式两种如图22、图23所示。

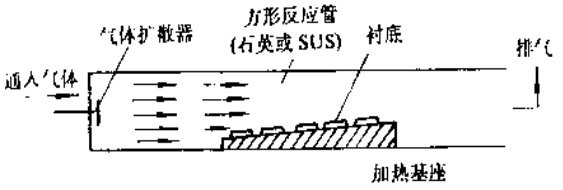


图22 卧式CVD装置图

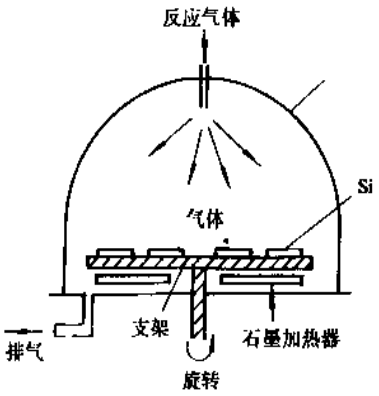


图23 立式CVD装置图

在卧式装置中，为了获得均匀的薄膜，要通入大流量的携带气体，同时，衬底支架要倾斜放置，炉温保持一定的温度梯度。

在立式装置中，采用旋转式加热器，气体的喷嘴设计也很重要，目的在于温度均匀分布，反应气流也很均匀分布在衬底上，从而保持膜的厚度和组分均匀。常压CVD主要用于制备SiO_2膜、磷硅玻璃PSG和硼硅玻璃BSG。其化学反应为$SiH_4+2O_2 \longrightarrow SiO_2+2H_2O$，用$N_2$或$Ar_2$作携带气体，在衬底温度高于300℃时淀积，超过

400℃时，淀积速度反而下降。沉积过程中，在反应气体中掺入磷烷（PH_3）或硼烷（B_2H_6），就能得到磷硅玻璃（PSG）或硼硅玻璃（BSG）。

（2）低压 CVD 技术（LPCVD）：其特点是系统内压力低，衬底垂直方向放置，为此要有一个抽真空的泵。一般反应器内的气压为 0.3 托时，气体的平均自由程为常压（760 托）的 2500 倍，从而加大气体的扩散速度，提高片子处理能力，又因为选用热壁方式，温度均匀使淀积的膜原和组分均匀性好。LPCVD 一次可以处理 200 个硅圆片，膜原分散性在±3%以内，而常压一次只处理几十片乃至十几片，膜原分散性为±10%左右。见图 24。

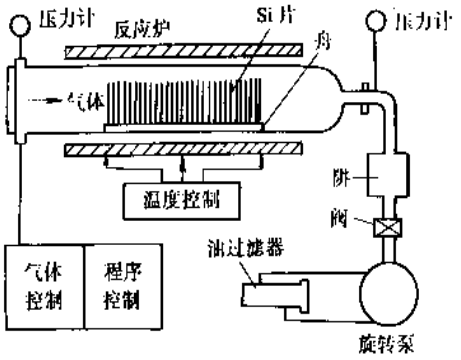


图 24　低压 CVD 装置图[10]

（3）等离子体 CVD 技术（PCVD）：它是在非平衡等离子体中，气态物质被激活，在衬底上发生化学反应，淀积出固态薄膜。市售商品化的 PCVD。如图 25 所示。

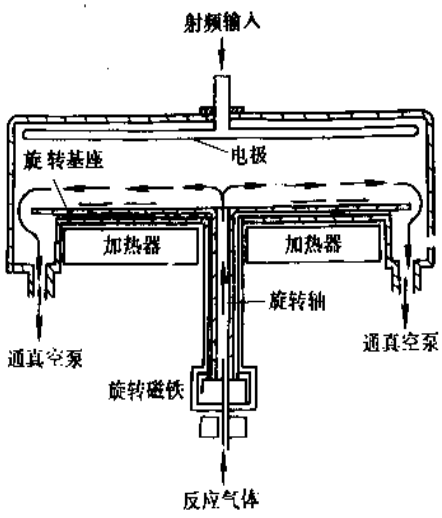


图 25　等离子体 CVD 装置

电极由两个圆板平行放置组成，相距 5cm。上部电极输入射频功率，下部电极接地并作为片子支持架，采用电磁旋转机构使下电极可以旋转并可加热至 400℃。反应气体通过旋转轴心进入室内并扩散到两个电极中间，反应气体生成物和未反应的气体，经外侧由真空泵排出室外，通过调节反应气体入口和电场分布来得到均匀的淀积薄膜。

用 PCVD 技术可以淀积多种薄膜如多晶硅、SiO_2、Al_2O_3 和 Si_3N_4 等。

采用 SiH_4-NH_3-N_2 系统淀积 Si_3N_4 膜其反应式为：

$$3SiH_4+4NH_3 \longrightarrow Si_3N_4\text{（固态）}+12H_2\uparrow$$

NH_3 流速为 206～309 cc/min，射频功率为 400～500W，压力为 0.15～0.25 Torr，温度为 250～310℃，$N_2/SiH_4/NH_3=1000/125/206$（cc/min）。

4.5.　外延生长

将衬底在还原性气氛中加热，并馈送含硅的气体，使之生长出具有与衬底相同晶向的硅单晶，即外延生长。其实也是一种 CVD 技术，特别指出的是生长出的膜是单晶膜，生长的温度相对比较高，在 1000℃以上。目前外延生长用的原料一般有四类：$SiCl_4$、$SiHCl_3$、SiH_2Cl_2 和 SiH_4。其比较列于表 17 中。

表 17　外延生长用的各种原料的比较

性质 \ 气体	$SiCl_4$	$SiHCl_3$	SiH_2Cl_2	SiH_4
在常温常压下的形态	液体	液体	气体	气体
沸点，℃	57.1	31.7	8.2	−112
分子量	169.9	135.5	101.0	32.1
一个分子中的 Si 含量，%	16.5	20.7	27.8	87.5
最佳生长温度，℃	1150～1200	1100～1150	1050～1150	1000～1100
最大生长速度，μm/min	小（3～5）	中（5～10）	大（10～15）	中（5～10）
在空气中的反应	在空气中冒烟，盐酸味	在空气中冒烟，盐酸味	在空气中着火，盐酸味	在空气中着火
在高温下的热分解	小	小	中	大

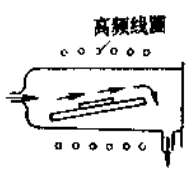
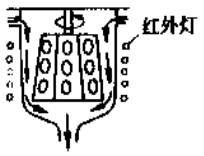
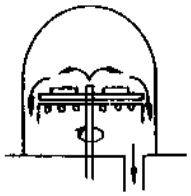
硅外延生长设备大致分为 3 种类型，即卧式、圆盘式和圆筒式，其比较列在表 18 中。

外延工艺要求严格操作，才能保证质量，特别是薄层外延。评价外延层的质量主要是外延层的厚度和外延层的薄层电阻率要均匀，晶体缺陷要少，自掺杂效应控制到最低限度，在双极 IC 中埋层的图形偏移要小等等。

4.6.　腐　蚀

在集成电路制造过程中，使用许多种办法生成不同种类的薄膜，如果有选择地去除这些薄膜就要腐蚀。

表 18　各式炉子的特点和性能

项　目		横卧式炉	圆筒式炉	圆盘式炉	
结　构					
处理晶片能力（最大）	φ2″ φ3″ φ4″	40片 20片 10片	70片 30片 14片	24片 7片 0片	20片 8片
加热方式		高频加热	红外灯加热	高频加热	
反应管形式		方形管(石英)	圆筒形(石英)	金属或石英作的钟罩	
基座形状		长方形	台　形	圆盘形	
晶片膜厚均匀性		<±8%	<±5%	<±4%	<±7%
晶片内电阻率均匀性		<±10%	<±5%	<±5%	<±10%
有代表性的市场出售设备		UNICORP 公司 UNIPAK-X AMT 公司#6000	AMT 社#7600	AMT 公司 AMV1200 国际电气 DC-3200E	国际电气 DC-4200E
优点和缺点		H_2 使用量大 容易维修 结构简单	经济性良好 精度高 维修困难	精度高 维修容易 可使用 SiH_4	

4.6.1.　湿法腐蚀

在 3μm 工艺规范以上，以前多使用湿法腐蚀，根据不同的薄膜组成，选择不同的腐蚀剂，有时要加以搅拌或超声，注意温度控制、时间控制，特别要注意防止沾污。也有用喷射腐蚀 (spray etching)，效果较好；湿法腐蚀的缺点是各向同性，在纵向腐蚀的同时，向图案侧向也同样腐蚀，使光刻后的线条变化大，不利于细线条的成形，如图 26 所示：SiO_2 的剖面与掩蔽图案差别很大。

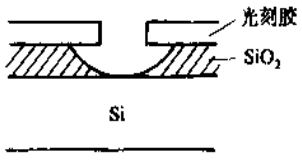


图 26　湿法腐蚀

表 19 列出几种薄膜常用的湿式腐蚀剂。

4.6.2.　干法腐蚀

见图 27，硅圆片上薄膜无需浸入各种腐蚀剂就能去除干净，整个腐蚀过程都处于干态，借助气体介质来腐蚀。它具有各方异性腐蚀特点，避免侧向腐蚀，分辨率高，尺寸公差小等，特别适于精细线条 (<3μm) 的光刻。沾污机率也少，同时也避免腐蚀剂所带来的废液处理问题。干法腐蚀又可分为等离子体腐式、离子束腐蚀和 RIE (plasma) 反应离子刻蚀，但使用最多的是等离子体腐蚀。

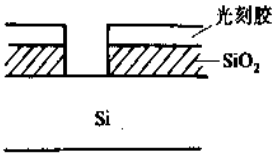


图 27　干法腐蚀

(1) 等离子体腐蚀

一个等离子体腐蚀装置主要包括一个容器、真空系统、反应气体供应、射频电源等，如图 28 所示：一种是筒式，一种是平板式。

等离子体腐蚀是靠高频辉光放电形成的化学活性游离基与被腐蚀的材料发生化学反应的一种选择性腐蚀方法，一般用光刻胶作掩膜，腐蚀工序完成以后立即在同一设备中用氧等离子体进行去胶，使工艺效率提高，质

表 19　常用的湿式腐蚀剂

项　目	腐蚀剂	腐蚀温度,℃	腐蚀速率 Å/min
SiO_2	BOE	室温	700～1000
金属层上 SiO_2 保护膜	醋酸：氟化铵 2：1	室温	1000
铝	磷酸:16 硝酸:1 醋酸:1 水:2	40～50	2000
氮化硅	磷酸	150～180	80
多晶硅	硝酸:50 水:20 HF:3	室温	1000
光刻胶	浓硫酸	BOE 缓冲腐蚀剂 煮冒烟　HF(≥40%) 3ml 10min 以上　NH_4F　6g H_2O　10ml	

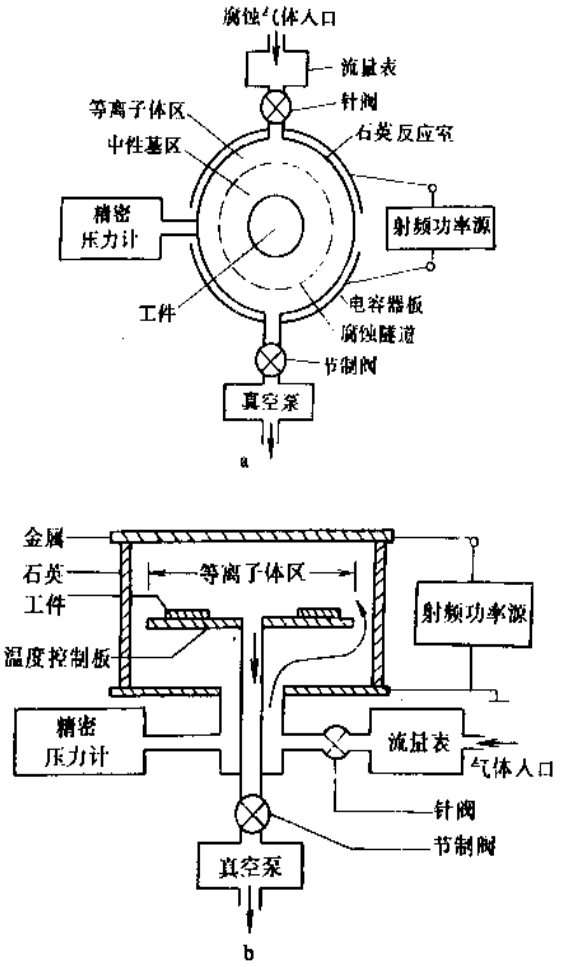


图 28　典型的等离子体腐蚀设备

a. 筒式；b. 平板式

量也易于保证。

集成电路中主要的薄膜材料所常用的腐蚀气体和腐蚀速率可见表 20。

表 20　主要薄膜材料常用的腐蚀气体和腐蚀速率

材　料	腐蚀气体	腐蚀速率 nm/min
干法 SiO_2	CF_4-O_2	10
	C_2F_6-CF_3Cl	30
	C_2F_6-CHF_3	70
磷硅酸盐玻璃	C_2F_6-CHF_3	120
	C_2F_6-CF_3Cl	30
Si_3N_4	CF_4-O_2	70
	C_2F_6-CF_3Cl	30
	C_2F_6-CHF_3	70
等离子体沉积 SiN	CF_4-O_2	150～300
	C_2F_6-CF_3Cl	50
	C_2F_6-CHF_3	70
单晶硅	CF_4-O_2	100
	C_2F_6-CF_3Cl	90
	C_2F_6-CHF_3	10
气相沉积多晶硅	C_2F_6-CHF_3	15
	C_2F_6-CF_3Cl	100
铝	CCl_4-Ar-H_2	100
	CCl_4-Cl_2	100

(2) 离子束腐蚀 (Ion beam etching)

离子束腐蚀与等离子体腐蚀不同，离子束腐蚀是一种物理过程，阴极放出的电子在电场作用下增加动能，与中性气体一般为氩气分子碰撞，从而使氩分子离化成带正电的 Ar^+离子，由多孔栅极引出，在加速系统的作用下，形成一个大面积的、束流密度均匀的大致平行的离子束；而硅圆片放置在接地的极板上，氩离子被吸引到硅圆片上完成动量的转换，从而不断把圆片的暴露部分刻蚀掉。这种腐蚀方式的优点是各向异性，无钻蚀，能达到很高的分辨率 (0.1 μm 以下)，腐蚀剖面也可控制，在真空下进行避免了污染。缺点是选择性差，被溅射掉的材料有可能被重新淀积，并易于造成表面损伤。

(3) 反应离子腐蚀 (reactive ion etching，RIE)

反应离子腐蚀系统综合等离子腐蚀和离子束腐蚀原理，既有物理过程也有化学反应过程，其主要优点在于腐蚀 Si 层上的 SiO_2 层，其选择比高达 35：1，而只用离子体腐蚀也不过 10：1。

4.7.　布线工艺

以上各种工艺过程是用于制造硅器件，为组成整个集成电路，还必须把各单个器件或元件藉布线工艺接连起来。对内部的连接线要求是：其电阻尽量低以减少沿

线的电压降，最小的沿线传输延迟，最小的欧姆接触电阻，并且能长期可靠地工作。

4.7.1. 金属内连接线和欧姆接触

常用的金属内连线材料是金和铝，金比较贵重，在硅体内有非常高的扩散系统，需配以其它如钛、钨等金属组成夹心多层金属层才好使用，而铝是最便宜、最方便制作的材料，其电阻率为 2.7 μΩ·cm，与二氧化硅层有很好的粘附性；铝与 P 型硅（其掺杂水平超过 $10^{16}/cm^3$ 时）可以形成很好的欧姆接触。对于 N 型硅而言，如果 N 型掺杂浓度低（$<10^{17}/cm^3$）时，铝-硅可能形成肖特基势垒，所以必须把 N 型硅的掺杂水平提高成 N^+ 层，铝和硅就可以形成良好的欧姆接触，而不会形成整流效应。铝硅共熔点为 577℃，其合金成分为 Al 占 88.7%，Si 占 11.3%。但是 Al 也存在一些问题，在加工过程中，硅向铝进行扩散而且并不均匀，特别在某些点位置处扩散得快些，使 Al 在硅中形成一些尖峰，这对浅结器件容易造成结短路。如图 29 所示。

另外，铝内连线在常时间流过大的电流密度时还会发生电迁移问题，在铝膜内的一些铝原子发生迁移，使 Al 内连线某些部位形成 Al 空洞导致 Al 条断路，而在另一些部位却形成“晶须”导致短接。研究表明在 Al 中加以 1%的硅有助于尖峰和电迁移现象的改善。也有人利用铝-铜-硅合金（Al：95%，Cu：4%，Si：1%）代替纯铝，其效果更好。

4.7.2. 扩散电阻内连接

具有非常低电阻值的扩散区也可以用来作集成电路中各元器件之间的内连接，其电阻大约为 10～20（Ω/方），当然比金属 Al 要差得多，而且它相当一个分布式阻容结构，也对信号传输延迟有较大影响。一般只在短距离连接时利用之。

4.7.3. 多晶硅内连接

一个薄层的重掺杂的多晶硅层可以用作内连接，其电阻率为 300μΩ·cm。与扩散条电阻相近，也有分布电容，影响信号传输延迟。

4.7.4. 难熔金属及其硅化物内连接

由于 Al 和多晶硅材料作内连接尚有很多不足，近年广泛研究新的材料如难熔金属钼、钨、钽、钨化钛及某些难熔金属硅化物（表 21）。考虑到金属硅化物与多晶硅工艺有一定互换性，用它代替多晶硅不需对工艺过程作大的改变，因此进展较快，但对难熔金属布线也在研究。

表 21 难熔金属及其硅化物与铝和多晶硅薄膜特性的比较

项　目	铝	多晶硅	难熔金属（Mo 或 W）	$MoSi_2$
熔点，℃	600	1400	2600(Mo) 3400(W)	2000
电阻率，Ω·cm	3×10^{-6}（体金属 3×10^{-6}）	1×10^{-3}	1×10^{-5}（体金属 5×10^{-6}）	1×10^{-4}（体金属 3×10^{-5}）
耐化学腐蚀性	弱	好	弱	与硅相同
高温下的氧化速度		慢	快	慢
与 SiO_2 的粘附性	好	好	不好	好

难熔金属硅化物目前研究较多的是 $TiSi_2$，$TaSi_2$、$MoSi_2$和 WSi_2。其电阻率 ρ 在 13～100μΩ·cm 之间比多晶硅 ρ 值 300μΩ·cm 低一个数量级左右。在高温时氧化速度慢，与 SiO_2 膜粘附性良好，而且耐腐蚀，比多晶硅晶粒小，更适于微细图形加工，因此是相当好的内连接线。

硅化物膜可以通过先淀积（900～1000℃，无氧氩气氛），通常是用溅射、蒸发、常压或低压 CVD 办法先淀积硅化物膜。之后在高温 900～1000℃高温下，无氧或无氮，而在含 H_2、Ar 或真空条件下烧结而最后形成硅化物薄膜。

4.7.5. 多层互连技术

对于非常复杂的 VLSI 芯片，光靠单层内连接线还不能完成所需的互连。而必须选用多层互连（图 30）以保证功能的实现以及电源功率的合理分布。提高设计的灵

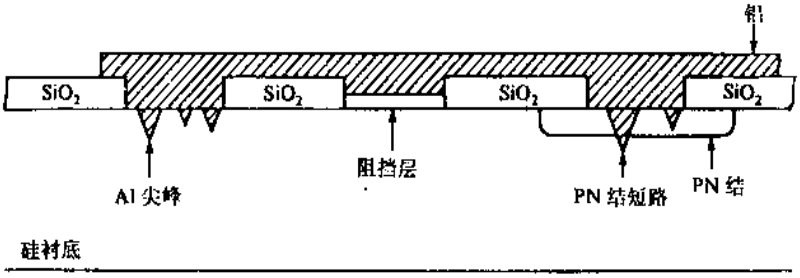


图 29 在铝硅合金过程中出现的铝尖峰的情况

活性，也可减少互连所占的硅片面积，使器件、元件布置得更加紧凑，从而提高 VLSI 的整体性能。

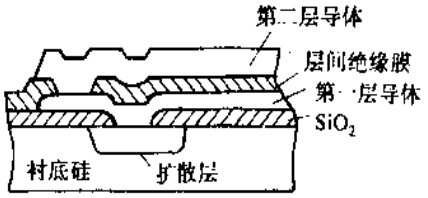


图 30　双层布线结构

在第一层内连接线布好之后，上层要淀积上一层绝缘介质，再开连接孔，再上面另作第二层连线，并与第一层连接通过中间开孔连接起来，就形成二层布线，类似可以形成多层布线。对于多层布线工艺要求很高，除单层布线要求以外还有许多新要求：① 互连孔要刻蚀得非常干净、清洁，没有沾污，以保证层间引线的低阻互连；② 层间绝缘介质膜要完整无针孔，绝缘特性好，而且要平坦化，以利于第二层引线的台阶覆盖。第一层内连接线表面要平滑无任何突出的小丘，与中间介质层之间热匹配良好，台阶形态好，边缘不能过陡，有利通过互连孔的两层连线之间的连接。第二层布线要足够厚以保证不断线。最后还要整体保护膜。

4.8.　掩膜版的制造

掩膜版的制造包括一系列的光绘工艺如图 31 所示，以前都是用手工绘制原图，现在可以在 CAD 设计完成之后把掩膜版的加工数据直接用软盘或磁带转到制掩膜版

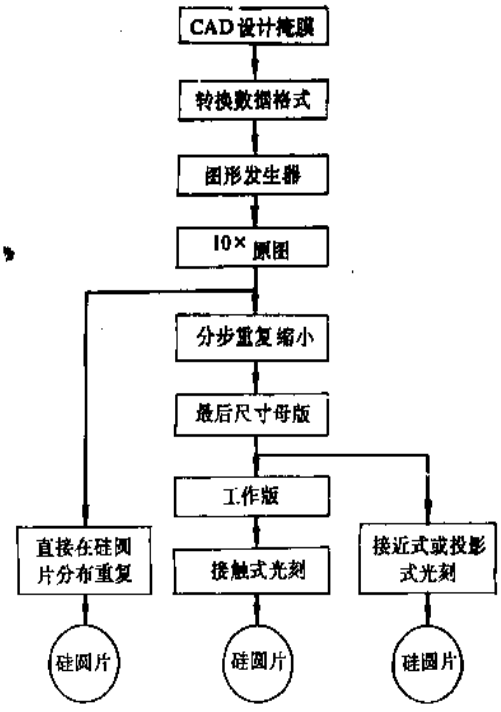


图 31　掩膜版制造工序

的“图形发生器”中，“图形发生器”根据设计好的数据控制闪光灯曝光，把构成掩膜图形分解为成千上万的“矩形图案”分别曝光到“铬版”上，最后仍组成规定的掩膜版图形——原版。

原版的图象比最后的掩膜版尺寸放大 10 倍。之后利用“分步重复照像机”把原版的图象再缩小曝光形成一个二维的图象矩阵，其上图象与光刻实际尺寸一样大，即形成母版（Master）。母版的尺寸跟所要加工的硅圆片相匹配，如加工 5 英寸硅片，每个芯片为 2.5mm×2.5mm，在母板上重复的图形可达 2000 个。一般母版是采用铬版经光刻后制成（铬版是金属铬用蒸发式溅射方法涂敷在玻璃基片上制作而成的）。而工作掩膜版是采用乳胶版，从铬版经复印而形成的。

5.　集成电路设计

根据集成电路应用的要求，进行系统设计；根据系统设计，选定逻辑实现；再选定线路的型式；结合工艺规范的选择，确定掩膜版设计。这 4 个层次就是集成电路设计的内容，见图 32。而广义的设计还包括选择衬底材料、封装设计、热设计、可靠性设计等等。

在集成电路系列中，有一部分集成电路可以采用矩阵式结构，例如只读存贮器，程序可编程逻辑阵列，随机存贮器等。而大部分集成电路属于随机逻辑，其品种繁多，集成度日益提高，人工设计已很难进行，现已广泛采用计算机辅助设计。

近年来市场上销售一种类型计算机称为“设计工作站”。并配上各种“设计工具”和各种检查软件，给设计者提供良好的设计环境。

5.1.　系统设计

包括系统结构设计和系统结构验证。

结构设计是研究如何满足设计规范要求的第一步，结构设计是划分功能块，如算术单元、缓冲寄存器、输入/输出接口、数据存贮器等。这些功能块再向下划分至寄存器级，如双端 RAM、总线、译码器等。结构设计的结果称为系统图。

系统结构验证是测验系统各部分的参数如容量、存贮周期、工作速度等对整个系统的速度、成本、可靠性的影响。为系统设计人员提供基本数据，作为设计方案的选择依据。

至于寄存器级逻辑模拟系统能帮助设计人员在硬件实现之前检查所设计的操作表的正确性，考察各种指令的实际执行速度，研究并行重叠操作的相关性，并由此可以准备出集成电路的测试数据，保证逻辑设计的正确性。

由于当今 VLSI 电路已能在一个芯片上集成上百万乃至上千万个器件，为了适应复杂的设计，最有效的办

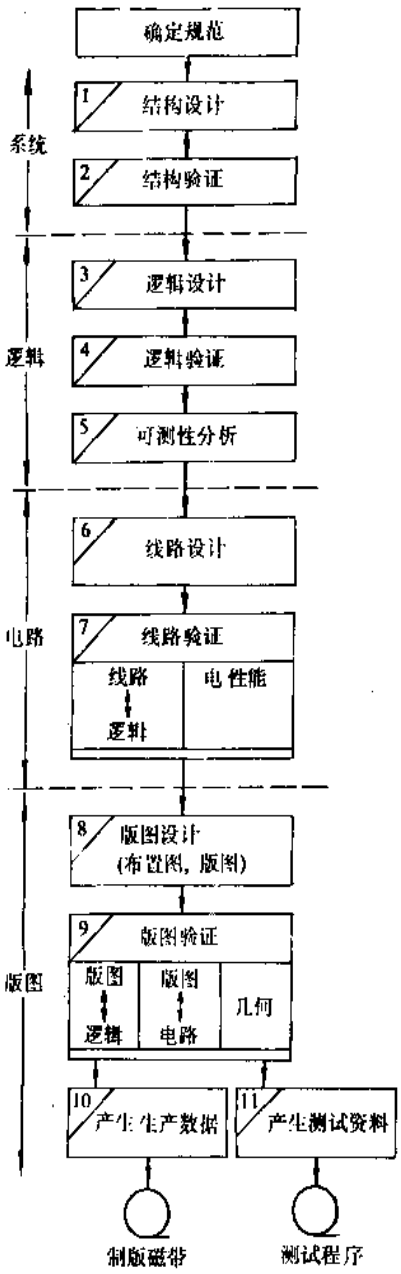


图 32 IC 通常设计过程

法是在设计过程中运用一种具有层次结构的硬件描述语言即 VHDL 语言（Very High Speed Integrated Circuit Hardware Description Langnage），它已成为 IEEE 标准。

5.2. 逻辑设计

它是将结构设计的结果用逻辑元件来实现(如与门、与非门、异或门、触发器、多路开关等逻辑元件)，其结果为逻辑图。按一定功能要求连结起来的逻辑元件称为网表（net list）。

同样在逻辑设计过程中，都要进行逻辑模拟，如果有时间匹配要求时还要做“时序分析”，以检查在最坏、最好、中等条件下逻辑功能是否还正确。在验证过程中，线路的错误、各线路之间相互影响而产生的错误均能显示出来以便及时修正。

在设计过程中还必须强调可测性设计，一则要分析所有端点被观测和被控制的程度，从而估计测试的可能性和测试费用。另外在设计中也可额外设计出一些辅助测试电路，可以进行内部的自测试。

5.3. 电路设计

是将逻辑转成晶体管线路，称为晶体管级表示。这时要根据应用的要求（如速度、功耗和逻辑功能等），决定采用哪一种有源元件和无源元件组成结构、线路的型式以及实现的工艺手段。同样也要预先进行电路模拟来检查电学参数是否符合要求。可以显示线路各点的波形及其变化。

5.4. 版图设计

这层设计与所选用的制造工艺之间关系最为密切，版图尺寸必须十分严格。集成电路制造过程中，往往要经过十几次光刻工序，为此也要求各掩膜之间的尺寸对准也十分精确，套要套中，隔要隔开，不得有误，都要符合工艺规范。

一般通用电路是采用全定制方法实现如 CPU、DRAM 等，而专用电路 ASIC 则要根据不同情况采用门阵列、标准单元等不同方式加以实现。版图设计也要经过验证：①检查版图设计是否符合“设计规则检查规定”(称为 DRC)，通过 DRC 说明 版图的尺寸符合要求；② 从版图中提取电气参数，验证是否有电源、地线短路，栅接电源、栅接地是否正确等，称为电气规则检查(ERC)；③ 将逻辑设计和版图一一对应地检查，以确保版图中逻辑关系的正确，称为 LVS。在设计 MSL 及 LSI 水平的 ASIC 时（几百门到 2000 门左右），一般只要单元库的功能正确，版图中所反映的逻辑关系正确，工艺加工过程参数控制得当，一次投片的成功率是很高的。但是，进入 VLSI、ULSI 阶段，设计近微米或亚微米水平的时候，不但器件的结构和工艺影响电路性能，而且引线分布参数也会影响电路性能，虽然如上述经过一系列的检查包括 DRC、ERC、LVS 的检查，正式投片还会失败，为此还要建立一套完整的，包括理论和实际经验在内的时间功耗检查规则，要求不断完善。

通过上述各项检查以后，将版图设计数据转化为制掩膜版的设备可以识别的代码，并送入制版设备中，自动地制成合格的掩膜版。

5.5. 产生测试数据

在进行逻辑验证的同时已经规定了逻辑模拟所需的激励（stimulns），形成了部分测试矢量，不断增加测试矢量的内容以能达到要求的故障覆盖率。测试矢量（test

pattern）目前已可以自动地生成，作为测试时的输入条件，经测试程序处理该输入数据，并与测试台进行信息交换，回收测试结果，进行故障诊断，最后还可将故障点标显出来。也可把集成电路的电参数和功能特性标示出来，或者把合格的集成电路自动分拣出来。

5.6. 版图设计方法

对于集成电路版图设计，要求最短设计时间，最少的设计成本，设计出芯片利用率最高、内部连线最短、性能最佳的结果，使整个 IC 成本最低。当然同时达到多种要求是困难的，只能根据品种和应用的要求，采取不同的设计方法，有下列几种：

（1）全定制设计方法（full custom design approach）如 Z8000 是完全由随机逻辑网络组成的芯片，含 17500 个晶体管，把芯片设计得最紧凑，速度最高，反复优化，自然开发时间很长，开发成本很高，但制造成本却可节省。全定制设计一般要 1 年至 3 年时间，适于象微处理机这种大量生产的品种。

（2）定制设计方法（custom design approach）　又可分为标准单元法（standard cell method）或称多元胞法（polycell）和通用单元法（general cell method）或称积木块法（building block method），两者通称库单元法，这是因为在设计时根据应用要求从数据库中调出所需的单元和外围单元（通常是把上百种单元早已设计好，放于数据库中），再进行自动布局布线，最后得到掩膜版图，图 33 示意其流程。它的特点是元件得到充分利用，芯片面积较小，设计的灵活性大。适于芯片性能指标高而批量比较大如十万块以上的集成电路，开发时间较长 1 个月到几个月。标准单元法往往采用版图尺寸为等高的，其宽度因单元型式不同而不同，根据其结构电源线保持一条直线，所有外接线都在单元的边缘指定的格点上，如图 34 所示，其排线的方式如图 35 所示。

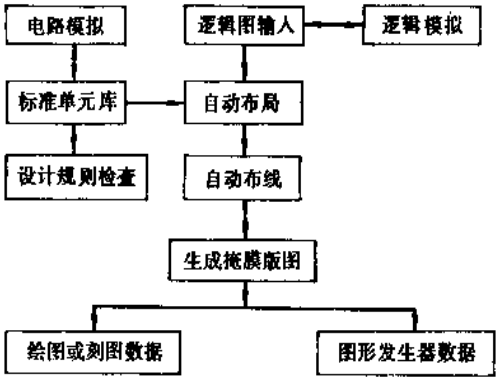


图 33　标准单元法设计流程图

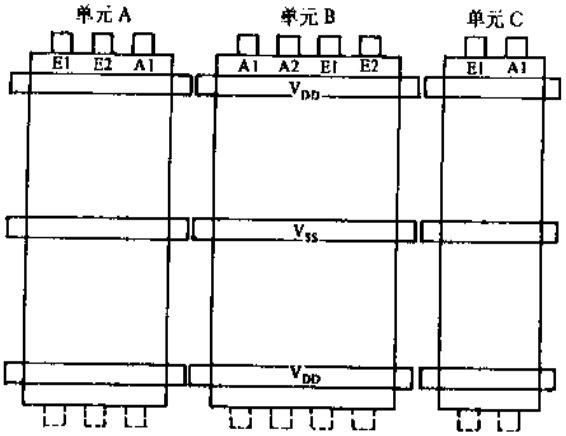


图 34　标准单元的单元图

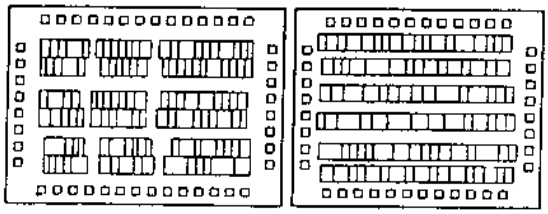


图 35　具有单边和双边连线的标准单元排布方式

积木块法具有单元级设计的最高自由度，在数据库中存放着不同的积木块（已设计好的宏单元），外引线可分布在块的四周，可以自由地布局布线，它突出的特点是许多内连线早已精细地设计完毕，因而通道的布线占用面积大大减少，50%面积可节省下来，如图 36 所示。

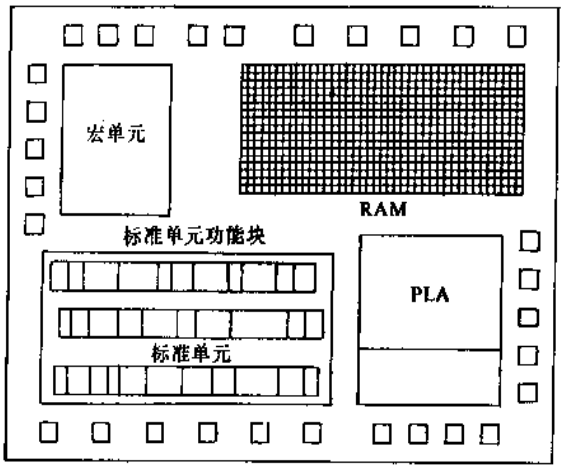


图 36　利用宏单元构成的集成电路结构

（3）半定制设计方法（semi custom design approach）它适于要求设计时间短而生产批量小（如小于 10 万片）的品种。门阵列（gate array）及最近发展起来的门海（sea of gate）（即阵列中间不设通道的门阵列）就属于这

一种。所谓门阵列是一种预先在芯片上已制好，由基本单元（basic cell）组成的门电路，排成阵列。每个基本单元通常包含2或3个晶体管对，围绕着压焊盘，固定排列着输入和输出晶体管，除引线孔和金属内连接线尚没制作以外，前面的IC加工都已完成，即只差门级电路之间的互连，这种芯片的半成品称为母片，如ECL型模块门阵列、CMOS门阵列和CMOS门海（如图37所示，门阵列之间不设通道），在数据库中已预先建立了各种门阵列库如与门、或门、触发器等等备用。设计者只要按IC的应用要求，从数据库中任意调用，再合理布局、布线，并反复对比验证、修改，最后联接成实用的ASIC专用集成电路。使用门阵列方法设计集成电路是一门综合技术，它将逻辑设计、电路设计、工艺规范和测试标准，乃至封装技术溶为一体，其程序流程如图38所示。

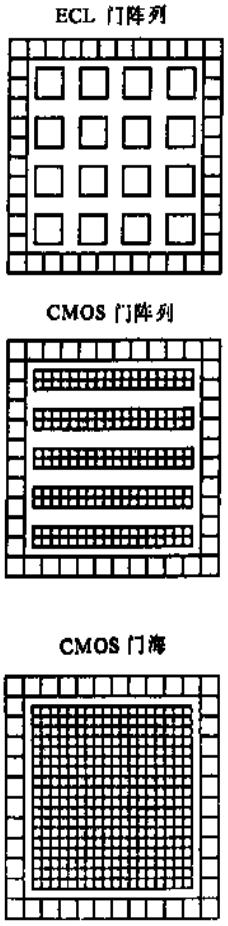


图37 门阵列不同结构的掩膜版图排列

门阵列电路的需求量正与日俱增，因为它设计上灵活，设计周期短，制作周期快，成本比较低，保密性强，在CAD工作站上利用半导体生产厂家提供的门阵数据库，由用户自己完成ASIC设计和模拟等验证，并可自动生成掩膜版图数据和测试程序。只把IC生产厂家当成硅工厂（foundry）可称得上电子产品设计中的一次革命，其

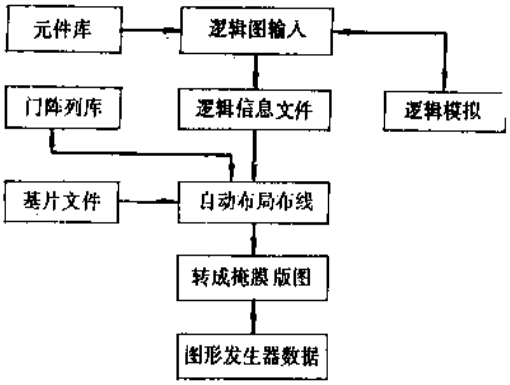


图38 门阵列设计流程图

缺点是已基本制作好的门阵列单元不一定完全用得上，一般利用率达到70%就算可以的了。

（4）可编程逻辑器件（programmable logic device）法

由制造厂家提供通用器件，由设计者通过开发工具在使用现场来改变某些选通通路满足应用要求。包括品种也在不断发展，如可编程逻辑阵列（PLA）、可编程阵列逻辑（PAL）、通用阵列逻辑（GAL）等。

在实际应用中，也可能把几种方法混合使用。Meael提出来的“硅编译”法（Silicon compiler），是一种全自动设计方法，最近也取得一定的进展，但仍没有完全实用化。

6. 集成电路的检测和测试

集成电路的检测和测试是从不同的侧重面考虑的，所谓检测指在整个制造过程中对有关的生产条件、原材料及辅助材料质量的分析，工艺过程的监控，以及集成电路的筛选和可靠性的监测，以保证最终产品的质量、合格率和长期稳定性和可靠性。所谓测试是指，从最后产品特性角度和使用角度，把IC看成一只“黑匣子”，主要测试其功能和参数，即输入输出特性，测试其是否合格，是否满足应用。

6.1. 集成电路的检测

（1）对生产环境的检测

主要测控环境的温度、湿度和空气中尘埃及细菌颗粒的大小和数量。温度一般控制在25±2℃，相对湿度控制在15～50%；因为加工的图形线宽日益精细，与尘埃尺寸可以比拟，因此净化环境要求很高。举例如表22。

表中“洁净度等级”指1立方英尺容积中，所含0.5μm粒经的颗粒数量，如所含颗粒为100个，即为“百级”。1986年国际上又提出Fs 2096标准。增加了控制小于0.5μm粒子的数量，见表23。

（2）对原材料主要检测内容

硅衬底材料：包括少数载流子寿命，材料电阻率、单

表 22　不同种类动态存贮器对制造环境的要求

动态存贮器	加工图形最小线宽，μm	要控制尘埃颗粒直径，μm	洁净度等级
16K DRAM	4	0.4	100～1000级
64K DRAM	3	0.2～0.3	10～100级
256K DRAM	1.5	0.15	1～10级
1M DRAM	0.7～1.2	0.1	1级

表 23　不同级别粒子数量

洁净度级别	尘埃粒径，μm			
	0.1	0.2	0.3	0.5
1	35	7.5	3	1
10	350	70	30	10
100		750	300	100

注：静电<50 V。

晶晶向，缺陷密度，含氧量，含碳量，硅圆片厚度、平行度、光洁度等；

超纯水：其电阻率>18MΩ·cm/25℃，pH=6，杂质含量低于 1ppm 量级以下；

高纯气：纯度 4 个 9 至 6 个 9　99.9999%，水蒸气<5ppm，颗粒<0.3μm；

化学试剂：金属杂质<1ppm，颗粒<0.2μm；

光刻胶：检测其粘度、颗粒度、表面张力；

掩膜板：检测其针孔、斑点、密度、分辨率、最小线宽、线条间对准；

金丝或 Al 丝：直径以及均匀度、缺陷；

引线框架：检查规格尺寸和镀层状况；

塑料封装材料：检测其热膨胀系数，强度，以及是否有气泡等。

(3) 工艺监控

对于稳定工艺条件，检测工艺结果，保证质量十分重要，近年来往往利用在大圆片特定位置设计“检测图形”(test pattern)，利用它的检测结果来反映工艺中的问题。内容十分丰富，举例说明如下。

如外延层厚度、电阻率、载流子浓度、缺陷密度、基盘温度、反应气体流量等；氧化层厚度、稳定度 (C-V) 曲线；

光刻结果和过程检测胶膜厚度、针孔曝光能量、离心甩胶转数等；

扩散工艺检测、温度、时间、反应气体流量，扩散结深、面电阻、剖面杂质分布等；隔离电压、漏电等；

如金属化：检测金属 Al 厚度、电阻、缺陷，粘附力、欧姆接触电阻等；

玻璃保护层：检测厚度、保护特性；

芯片焊接：检测拉力、外形变化状况；

IC 封装：外观尺寸，气密封，细检用质谱仪等。

通过 test pattern，要检测不同结构的电参数，来分析工艺的质量：

如三级管的击穿电压，漏电流，β 放大系数，反向 β，分辨率，对准，线宽容差，基区，夹层、埋层，金属布线，发射区等面电阻；MOS 管的阈值电压，MOS 栅电容；表面轮阀 SiO_2 层相对厚度。

其它如 X 射线检查焊接、粘片质量；SEM 扫描中镜分析、表面状况，光刻线宽变化；红外扫描观察 IC 的热分布，焊接缺陷等。

(4) 筛选试验

为保证集成电路长期可靠工作，往往采取筛选步骤，在有限时间内剔除 IC 的早期失效，特别在重要军用装备更应严格筛选，通用 MIL—STD 883 A 的试验。

① 封盖前目检：主要包括封装，引线键合，芯片粘接，芯片完整性，表面氧化层质量，金属沾污和缺陷等；

② 稳定烘焙试验：150℃，24 小时，起到稳定 IC 的作用；

③ 热冲击试验：100℃5min～0℃5min，转换时间小于 10s，反复 15 次。剔除焊接不良，封装是否匹配，密封是否良好，表面层裂缝；

④ 温度循环试验：−60℃ 10min，+150℃ 10min，中间<5min，循环 10 次，使 IC 表面层断裂隐患、焊接隐患早期暴露；

⑤ 机械冲击试验：取 30000g 0.12 ms 一次性冲击或 1500g 0.5 ms 五次冲击。模拟工作状况；

⑥ 恒定加速试验：取 30000 g 加速，各做 1min，用于暴露机械强度不足的隐患；

⑦ 检漏：用气泡法检粗漏，用氦质谱检细漏，剔除有缺陷的封装；

⑧ 老化试验：取 125℃ 下，额定功率下 240 h，以稳定特性；

⑨ 反偏老化试验：取 150℃，72h，加电寿命试验，加速老化；检验漏电问题。

究竟做哪些试验要视应用情况而有所不同。

6.2. 集成电路的测试

6.2.1. 数字集成电路功能测试

在逻辑集成电路输入端加上设定的电平值，模拟使用状态，同时测试输出端的电平是否复合该电路的逻辑功能。(通称真值表)。对于复杂的集成电路则要针对输入端的各种排列组合，都在输出端获得正确的逻辑结果，各种实际应用条件如都能考虑到，当然是更复杂的问题。

举例说明，图 39 是由双向缓冲器、锁存器、三态缓冲器、译码器和被测集成电路组成的，一个功能测试仪。

当进入测试状态时，计算机发出“选通”信号，使

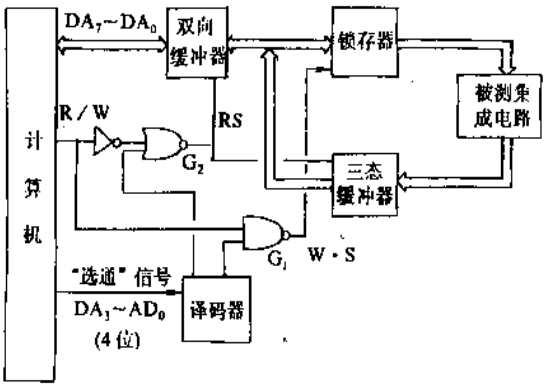


图39 功能测试仪方框图

"译码器"工作，这时"译码器"对地址 AD_0~AD_3 4位译码，16种控制信号。译码器与"写"信号组合输出G信号，控制测试仪的"写"操作 W·S 为高电平，双向缓冲器使数据总线 DA_0~DA_7 八位数据流向"锁存器"暂存起来，并送到被测集成电路的各输入端，从它输出端反应出电平数据并被送入三态缓冲器中。

对于大规模集成电路而言，其元件数目非常多，不可能对每一元件测试其参数是否合格，仅能利用其外引线，测试电路的整体功能是否合格，同时大规模集成电路（LSI）测试仪要完成大量的测试项目，所以测量必须是高速的，例如LSI的管脚48个，除电源、地线、时钟、输出端外，至少也有几十个输入状态的不同排列组合高达 10^{12} 次方，所以这样按照排列组合一一测试是困难的，促使各种测试算法的研究，使供测试的输入模式最小，而概括的失效情况最多。经测试后能保证器件的合格并在应用条件下可靠地工作，当LSI愈来愈复杂向VLSI、ULSI方面发展，测试就更加重要，近来研究表明要在VLSI设计过程中就考虑可测性。

6.2.2. 数字集成电路参数测试

可以把集成电路看成一个黑盒子，测定其外部电学特性，要注意到这些特性随集成电路的使用条件而变化，主要指电源电压、散热状态、环境温度、所加负载大小等。还要注意最坏情况的组合条件下电路的特性测试。这样才能保证电路在应用系统中可靠地工作。

一般直流特性包括：

(1) 电压传输特性：测量时，改变输入端所加电压 V_{in} 的大小，同时测量集成电路输出端电压的变化 V_{out} 的数值大小。

(2) 输入特性：将电压 V_{in} 加在集成电路输入端由小至大变化，测量输入电流相应的变化数值。

(3) 输出特性：在集成电路的输入端加上某一直流电压之后，将直流电压 V_{out} 加于输出端，测量流过输出端的直流电流 I_{out}。即测出输出特性。

(4) 输入电容和输出电容：在规定条件下，测量集成电路输入端之间的电容值 C_{in} 如何随输入电压 V_{in} 而变化；同样测量输出端之间的电容 C_{out} 如何随输出电压 V_{out} 而变化。

(5) 噪声容限：在集成电路输入端，最大容许混入多大的噪声信号，使逻辑运算不会出现误动作，即称为噪声容限。经试验可测出各种条件变化出现最恶劣条件时的噪声容限。

(6) 平均功耗：在规定条件下，测出从电源 V_{cc} 流过的总电流 I_{cc}，$V_{cc}\times I_{cc}=P_{cc}$（总功耗），如果有两个电源可以分别求出，并相加在一起即总功耗。按"1"和"0"两种状态求出功耗，再求平均值即平均功耗。

6.2.3. 数字集成电路开关特性测试

将输入脉冲电压加在被测电路的输入端，观察该电路输出电压变化，就可以测出该电路的上升时间 t_r、下降时间 t_f、传输延迟时间 t_{pd} 和存贮时间 t_s，见图40。

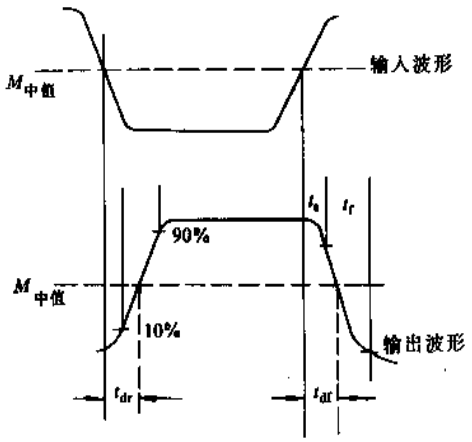


图40 输入和输出波形

图中：t_r 为输出波形的上升时间，从10~90%幅度计算；

t_f 为输出波形下降时间从90%到10%计算；

t_{dr} 为上升传输延迟时间；

t_{df} 为下降传输延迟时间；

$t_{pd}=\frac{t_{dr}+t_{df}}{2}$，为传输延迟时间；

t_s 为存贮时间。

6.2.4. 线性集成电路的特性测试

线性集成电路比数字集成电路的品种多，根据应用领域和用户要求所要测试的内容，指标都不很一样，难以标准化。

(1) 直流特性项目包括：输入特性，输出特性，输入-输出电压传输特性，输入失调电压，输入失调电流，输入偏置电流，输出漂移电流，共模输出电压，直流共模抑制比。

(2) 交流特性项目包括：输入阻抗，输出阻抗，电压增益，最小稳定增益，噪声特性，共模抑制比，失真度，及脉冲波形的测试等。

7. 集成电路的封装

大圆片（wafer）加工完成以后，先经自动测试把电学特性合格的芯片（chip）优选出来，对不合格的芯片，使用磁性墨水打上标记，以便于用磁棒把它吸除掉。经过上述几道工序之后，做成IC产品，再经精细测试及各种筛选试验后正式出厂。主要流程见图41。

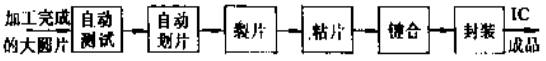


图41　封装的流程

7.1. 划片—裂片—粘片工序

将测试过的大圆片粘贴在一种有良好伸缩性的特制尼龙布上，放在自动划片机的X-Y移动夹物台上，将划片刀（一般是金钢石刀具）对正大圆片表面上的划线区，象划玻璃似的，依XY两方向分别步进把大圆片划出割痕，之后把特制的尼龙布放在一个“绷子”上（类似中国老式手工锈花使用的绷子），用力拉绷，圆片就沿割痕裂开，形成单个芯片。值得注意的是割痕与晶片的晶面有密切关系，与解理面平行就可利用晶体的解理性，使芯片的刀口断裂很整齐。裂片以后剔除电学特性不合格的芯片，把合格的芯片再经100×～200×倍放大镜下进行目检，再把表面有划伤、沾污或不完整边缘的芯片去掉，选出全面合格的芯片。下一步就把合格芯片与封装的外壳粘在一起，称为粘片工序，如何粘片随封装外壳而异，通常采用低共熔合金或低熔点玻璃把芯片粘好。常用的低共熔合金如金硅合金（96.4%Au，3.6% Si），共熔点温度为370℃左右，为防止键合时发生氧化作用，应在惰性气氛或真空中进行。常用的低熔点玻璃，随玻璃成分而异，一般选在450℃左右，特别适用于玻璃外壳或陶瓷外壳基座的封装，成本低，易于操作。但与合金粘合相比较，热阻较大，而且从芯片背面不能引出电极。

7.2. 键　合

粘片之后，就可以使用金属引线（通常是细金丝或硅铝丝 ϕ25～ϕ100μm）把芯片上的焊盘（或称压焊点），连接到外壳的引线柱上，完成电的连通。这道工序对IC的成品率和可靠性影响很大，从细丝的选料，键合的操作，设备的精度，细丝拉力检测，都要精心控制。如金丝不能有毛刺和缺口，劈刀端面成球形，外壳引线柱的电镀质量等等。目前引线焊接机自动化程度很高，精度控制很严，因而价格很贵。主要有热压键合、超声键合、两式混合等，分述如下。

(1) 热压键合法：又分球焊和楔焊二种。

① 球焊法：采用25～75μm直径的金丝作引线，如图42先把外壳加热至150～200℃，金丝穿过空心劈刀，用氢火焰或电火花把露出劈刀端面的金丝烧成金球，劈刀带着金线球下降并压在芯片的焊盘上，持续加压加热一段时间，使键合界面处温升达到280～350℃明显形成Au-Al合金，此时金球被挤压成圆饼状压牢到硅芯片焊盘上，然后移动劈刀带着金丝拉向外壳的接线柱上，同样使金丝与接线柱键合好，把劈刀抬起并把金丝切断，下一步又是成球工序，继续完成全部引线键合。藉表面张力形成金球，其直径大约为金丝直径的两倍半，引线端面的粘结强度比引线的拉伸强度还要大。

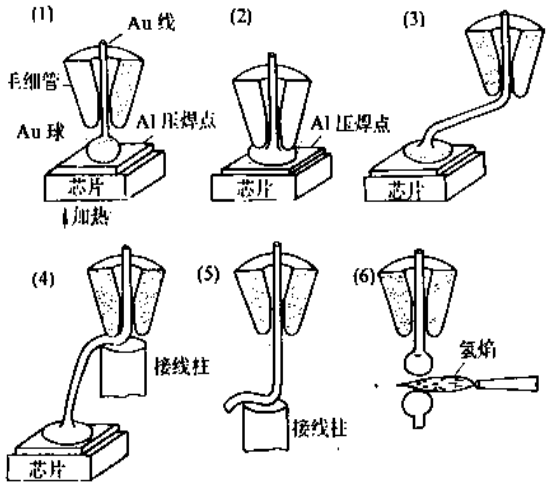


图42　球焊法示意图

② 楔焊法：与球焊不同的只是用实心楔子（通常是碳化钨材料制的），把引线（并不是金球）压在焊盘上，也是靠合适的温度和加压形成焊点，只是压点面积较小，当然键合强度不如金球焊。

金铝键合的缺点是易形成一种过渡金属称“紫斑”或“白斑”，往往造成失效。

(2) 超声键合法：因为通常用Al压焊盘，为避免Au-Al过渡合金的形成，又能使用价格便宜的Al丝，所以开发出超声键合法，藉超声波（20kHz到60 kHz），使压焊头产生机械震动，把引线和压焊点界面清除掉氧化层，保持新鲜铝界面，靠界面原子之间相互移动，产生局部熔解并加以压力而使键合完成。通常变形幅度为细丝直径的1.3～1.5倍。操作和超声设备都要精心安排、维护得当才能保证键合质量。

(3) 热超声键合：即综合超声和热压焊键合两种方式。底盘加热150℃并利用超声。可以形成良好的键合。

(4) 多点同时键合：为了克服单点键合的麻烦并提高可靠性，某些公司开发了多种多点同时键合的工艺。举例如下。

① 倒扣式(flip-chip processing) 首先就在芯片的压焊盘上做成凸点，往往是先涂上一厚层玻璃保护层，经刻蚀以后露出铝压焊盘，再用蒸发法镀上 Cr 层—(Cr-Cu)层—(Cu-Sn)层—(Pb-Sn)膜，经“回流”工艺形成半球状的焊锡凸点，高度约 100μm。在基片上也形成金属化引线焊盘，把芯片倒扣过来，使焊锡凸点与基片上焊盘对接，加温加压一次全部焊接点键合完毕，焊锡球既当电接触又当粘片。借焊锡熔融过程的表面张力，使粘接的错位在某种程度得到自动校正。其缺点是准备锡球工艺比较复杂，对中也很困难，散热也是一个问题。

② 梁式引线法 为解决倒扣法的困难，贝尔实验室研制出一种电镀引线，在硅片上先蒸发 Pt 形成铂硅欧姆接触，再蒸上一层钛增加强度之后再蒸上一层 Pt 形成 Pt-Ti-Pt 结构。之后再镀一层厚度为 10～20μm 的金梁，

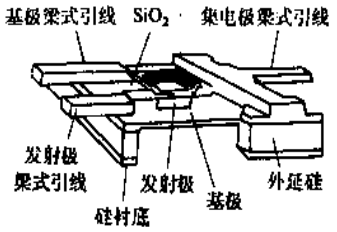


图 43 梁式引线芯片

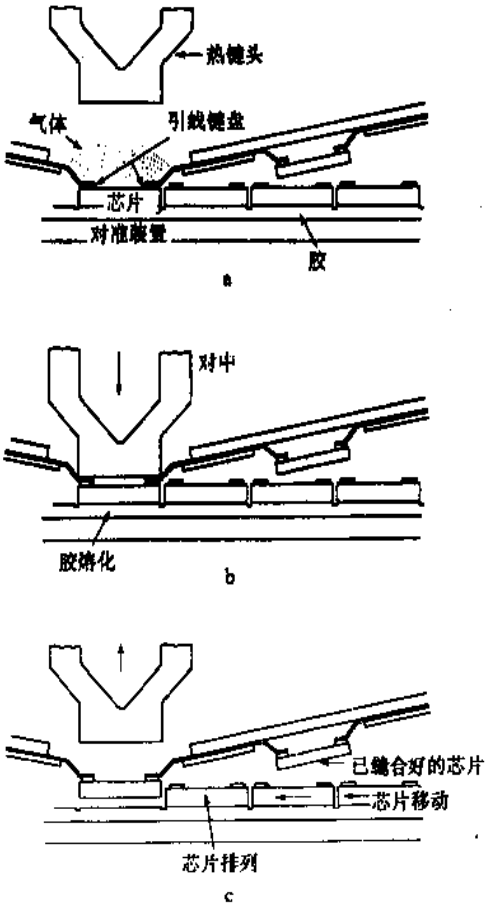


图 44 TAB 法带式焊接顺序

芯片朝下再与基片上的端点同时对中并加热加压键合，见图 43。成本较高只用于特殊部件。

③ TAB 法带式自动焊接 莫托罗拉公司研制出一种价廉的铝箔，用冲制或腐蚀办法做成铝引线网带（卷成像电影胶片带），并在引线端处形成凸点或在芯片压焊盘上也形成铝凸点，两者对中并利用超声法，使每个芯片的全部焊点同时键合好。然后自动移动，再焊下一个 IC，最后卷成带盘，见图 44。

7.3. 封 装

引线键合完成以后，就要密封加盖，使芯片得到保护，以便常期可靠地工作。封装方法随外壳的不同而各异。举例如下：

(1) TO 形封装（见图 45） 管脚由 4 至 48 个，多为可伐合金管脚，与玻璃匹配，在键合以后，把管帽带上，管帽与管座是靠大脉冲电流，阻焊而键合，一般在充氮气的密封箱内进行，对模具质量要求较高。

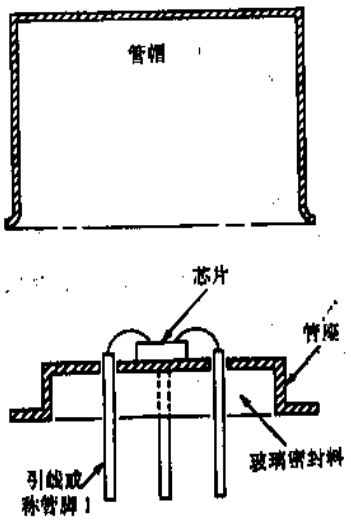


图 45 TO-形封装

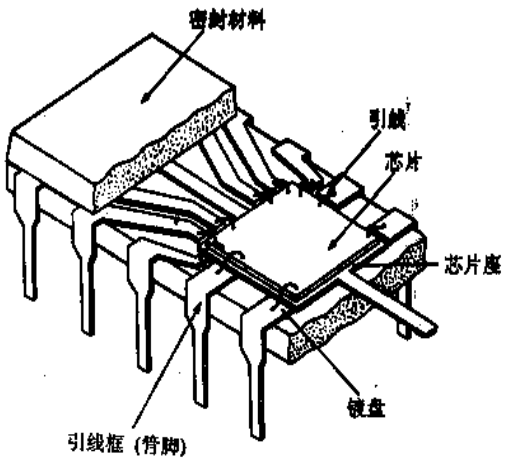


图 46 双阵直插式封装

(2) 双列直插式封装 (见图 46)　塑料和 epoxy DIP 是广泛使用的一种封装，管腿数变化范围很大，有的超过 80 个，塑料或 epoxy 充满管壳使芯片与管壳连在一体。对于陶瓷 DIP，可用陶瓷或金属小片把腔体顶盖密封好，虽然陶瓷 DIP 比塑料 DIP 贵，但其密封性好，使用温度范围广。

(3) 钉头阵列式封装　这种封装形式 (图 47) 是在陶瓷管壳下面，引线钉头不只在四周出线而是排成 X-Y 阵列，可以增加引线的密度，多达几百根。

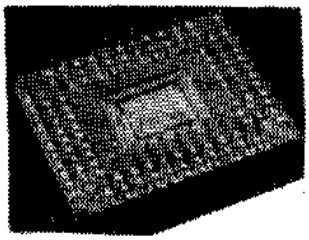
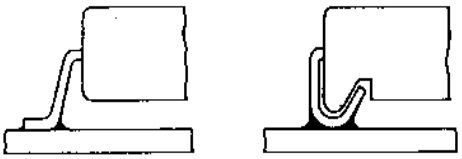


图 47　钉头陈列式封装

(4) 无引线芯片载体　芯片粘在封装外壳的空腔中间，引线键合以后，空腔用金属的、陶瓷的或树脂的顶盖密封好。一种外引线从顶面引出，另一种引线从周边凹槽中引出。

(5) 表面封装　以上所列 TO 型、DIP 型和 PGA 型都需要插入印刷电路板上的金属化洞孔中去才能焊接。而新开发的如图 48 所示的封装，其引线称鸥形 (gall-wing) 和 J 型 (J-lead)，可以直接焊接在印刷电路的表面金属化层上，而 PCB 印刷板毋需打孔。



a. 鸥形引线　　b. J 型引线

图 48　表面封装

8. 集成电路可靠性

可靠性只有定性的含义，为具体描述特引出“置信度” $R(t)$ 概念，即集成电路在特定时间内和规定条件下能正常执行规定的功能而不失效的概率。

另一个概念是失效率 $\lambda(t)$，$\lambda(t)$ 指直到某一时刻 t，尚能正常工作的集成电路中，在以后一单位时间 Δt 内产生百分之几的失效比例。而到某一时刻才尚能正常工作的集成电路中，在以后一单位时间 Δt 内发生的失效次数，即失效几率密度函数为 $f(t)$。则

$$\lambda(t)\equiv f(t)/R(t)$$

失效率的量纲为% /10^3h，即经 1000h 失效数占被测总数的百分数。一般使用的塑料封装的集成电路失效率为 0.01%/1000h，而用于高可靠军用系统，对器件的可靠性要求其高，甚至达到 1 Fit (10^{-9}/h)。

影响集成电路可靠性的因素非常多，为保证高可靠集成电路的实现要经过艰苦的努力，从设计、制造工艺的控制、环境和材料的保证、严格的筛选和测试以及使用条件的保证都要考虑到。

9. 集成电路的未来发展

(1) 硅集成电路还将继续以 3 年 4 倍的集成度向前发展，图形加工尺寸将达到 0.1～0.15 μm，芯片面积达 1500mm，一个芯片可以集成一亿个晶体管，时钟频率可高达 250MHz，在本世纪末将研制出 1000M 位的 DRAM 存贮器；超精细加工技术 (如远紫外和准分子激光光刻技术，同步辐射 X 射线光刻技术)、超薄技术、绝缘衬底上生长单晶硅薄膜技术、超导布线技术、三维集成技术将更多地引入到集成电路制造工艺中来，使集成电路的集成度、工作速度、工作温度、工作电流电压范围都会大幅度地提高和改善，甚至出现整个硅圆片级的系统集成。

(2) 硅集成电路的设计技术、测试技术、封装技术也会不断发展，基于人工智能的自动设计系统将会提供使用，建立在巨单元、模块和功能块的专用集成电路也会有长足的发展，结合计算机体系结构的研究，指令执行速度可望达到 1000MIPS，这样使运行速度更高的、功能更强的微处理器，乃至小巨型机，都可以集成在一个芯片上，大大促进并行计算、多媒体的应用等计算机领域的开拓。另一方面配合传感技术和功率器件的发展，可以互相渗透开发出“智能传感”集成电路和“智能功率”集成电路。

(3) GaAs 等材料的高速集成电路也在研究，进一步把微电子技术用于光电子集成电路开发中去，还会起到硅材料难于起到的作用，预计光电子集成将用于光纤通讯和光计算机中去。由于加工尺寸进一步缩小到毫微米范围，将引起器件的量子效应，这方面的研究也将促进量子效应器件的电路的应用。还有人在研究超导晶体管结构、性能及其集成技术，可望取得突破性进展。

综上所述，集成电路仍在继续发展，将由集成电路向集成系统方向发展，功能也在不断提高。作为信息工业的基础，必将进一步促进计算机、自动控制、数字通信，以及智能机器人的广泛发展和应用，推动人类、社会进一步向前发展。

基本参考文献

1. 中野　文等編，“カラ版最新図解半導体ガイド”，改訂新版，誠文堂新光社，東京都，1989.

2. Moore, Gordon., “VLSI Some fundamental Challenges”, *IEEE*

Spectrum,16(4),30～39(1979).

3. 张建人编著,《MOS集成电路分析与设计》,第1版,电子工业出版社,北京,1987年。
4. Dr. lng, D. Seitzer., "Proceedings of Congress Part 1: Microelectronics", German-Chinese Electronics Week, Beijing, July 2～8。1987, Vde Verlag GmbH, Berlin, 1987.
5. 柳井久義,後川昭雄共編,《集成电路工程》翻译组译,《集成电路工程》,机械工业出版社,北京,1984年。
6. Glaser, A. B., Suark-Sharpe, 黄善焕译,《集成电路工程、设计、制造与应用》,人民邮电出版社,北京,1985年。
7. Richard, C. Jaeger., "Introduction to Microelectronic Fabrication", vol. V, Addison-Wesley publishing Company, Canada, 1988.
8. Peter, Van. Zant., "Microchip Fabrication", 2nd ed., McGraw-Hill pullishing Company, New York, 1990.
9. Sze, S. M., "VLSI technology", 2nd ed., McGraw-Hill Publishing Company, New yurk, 1988.
10. 北田正弘,入戸野修,大坂敏明編著,"薄膜材料工学",初版,日本海文堂出版株式会社,東京都,1989。
11. 渡辺 誠著,"VLSI 工学概説",初版,日本昭晃堂株式会社,東京都,1988。
12. 何华生编著,《大规模和超大规模集成电路基础工艺技术》,电子工业出版社,北京,1985年。
13. 西泽润一著,秦勋、韩伟清译,《超大规模集成电路工艺技术》,国防工业出版社,北京,1983年。
14. Burggraaf. pieter, "Ion Implanters: Major 1986 Trends", *Semiconductor International*, 78～89(Apr., 1986).
15. Elliott, D., "Integrated Circuit Fabrication technology", McGraw-Hill, New York, 1976.
16. 上无19厂、复旦大学41工厂编,《半导体集成电路》,上册,上海人民出版社,上海,1971年。
17. 东光电工厂资料室,"集成电路工艺和质量控制手册",国外电子技术,1978年增刊,(1978年8月)。
18. Christou, A., Unger, B. A., "Semiconductor Device Rebiability", chapt. I、II、III, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1989.
19. 宋屋孝彦等,(日)电子材料,No. 11,72(1979)。
20. 矢元久良等,(日)电子材料,No. 1,78(1981).
21. 沈世钢、黄敞、于风树,"关于热生长 SiO_2 薄膜厚度的测量",物理学报,20(7),654(1964)。
22. Pliskin, W. A, Conrad, E. E., "Nondestructive Determination of Thickness and Refractive Index of Transparent Films", *IBM Journal of Research and Development*, 8, 43～51(January, 1964).
23. Wang, Xiuying, Mo Bang Xian, "The Proceedings of the International Conference On Semiconductor and Integrated Circuit Technology", Beijing, China, 1986, World Scientific Publishing Co., Ltd., Singapore, 1986.
24. 杨之廉著,《超大规模集成电路设计方法导论》,第1版,清华大学出版社,北京,1990年。
25. 唐璞山主编,《VLSI计算机辅助设计理论和方法》,复旦大学出版社,上海,1990年。
26. 徐葭生,"专用集成电路技术的发展",计算机世界,(22),99(1993)。
27. 黄令仪,"ASIC设计中的速度及功耗",计算机世界,(22),123(1993)。
28. 刘慎权、顾元,"计算机辅助设计在研制大型计算机中的应用",计算机研究与发展,20(6),(1983)。
29. 钱民康编著,《集成数字电路原理与应用》,湖北科学技术出版社,武汉,1986年。
30. 易明铣编,《集成运算放大器分析与设计》,科学出版社,北京,1983年。
31. Totla, P. A., Sopher, R. P., "S. L. T. Device Metallurgy and its monolithic Extension", I. B. M. *Journal of Res. and Develop.*, 13, 226(1969).

jiersuan

己二酸　Adipic Acid

王常有　太原工业大学
李　忠　太原工业大学

1. **概述**…… 853
2. **物理性质**…… 854
3. **化学性质**…… 855
3.1. 酯化反应…… 855
3.2. 加氢反应…… 855
3.3. 胺化反应…… 855
3.4. 环化反应…… 855
3.5. 卤代反应…… 856
4. **生产方法**…… 856
4.1. 环己烷氧化生产环己醇和环己酮…… 856
4.1.1. 钴催化氧化…… 858
4.1.2. 硼酸催化氧化…… 860
4.1.3. 过氧化物过程…… 861
4.2. 苯酚加氢生产环己醇…… 861
4.3. 环己醇-环己酮氧化生成己二酸 …… 861
4.3.1. 氧化工艺过程…… 861
4.3.2. 氧化反应机理…… 863
4.4. 其它原料…… 864
4.4.1. 废弃尼龙66的水解 …… 864
4.4.2. 由环己烷氧化…… 864
4.4.3. 由环己烯制己二酸…… 865
4.4.4. 环己酮或KA用分子氧氧化 …… 865
4.4.5. 由丁二烯、1,4-丁二醇、醚或内酯羰基化来制备…… 865
4.4.6. 1,4-双取代的2-丁烯羰基化 …… 865
4.4.7. 由环己基苯(甲)酮来制备…… 866
4.4.8. 丙烯酸酯二聚…… 866
4.5. 国内外生产技术水平及技术经济比较…… 866
5. **衍生物**…… 868
5.1. 己二腈…… 868
5.2. 己二酸盐…… 868
5.3. 酯及聚酯…… 868
5.4. 酐…… 869
5.5. 酰胺…… 869
5.6. 食品添加剂…… 869
6. **用途**…… 872
7. **产品规格和分析方法**…… 872
7.1. 产品规格…… 872
7.2. 分析方法…… 873
8. **经济概况**…… 873
9. **包装、贮藏和运输** …… 874
10. **健康与安全**…… 874
11. **环境影响**…… 874
参考文献…… 875

1. 概　述

己二酸[124-04-9](adipic acid, hexanedioic acid, 1,4-butanedicarboxylic acid),俗称肥酸。分子式　$C_6H_{10}O_4$,结构式　$HOOCCH_2CH_2CH_2CH_2COOH$,分子量　146.14。

己二酸在工业上是最重要的二元羧酸。在自然界,它是甜菜的组成部分。1902年,首先由1,4-二溴丁烷制得。30年代初,在德国的氢化工厂由苯酚合成了己二酸。

1933年W. H. Carothers首先用己二酸与己二胺合成了尼龙66(Nylon 66)。1935年杜邦公司开始生产并推销尼龙66后,己二酸具有了重要商业价值。选择六碳二元羧酸和六碳二胺合成的尼龙66主要原因有二:

(1) 尼龙产品的卓越特性;

(2) 以苯作为基本原料经济且来源充足。

因此集中力量于己二酸工艺的优化和有经济价值的中间体生产的研究。1939年,首先在美国西弗吉尼亚的

贝尔(Belle)成功地进行商业性生产。将苯酚加氢成环己醇，进一步脱氢成环己酮，环己酮在乙酸中用空气氧化得己二酸，大量消费苯酚。西弗吉尼亚的贝尔又建设了环己烷氧化工厂。将苯进行加氢，得环己烷，进而在加压下用空气氧化环己烷得到较满意的产率。

尼龙纤维在第二次世界大战期间的重要性促使美国政府支持建设生产各种尼龙中间体的装置。战后，由于对尼龙需求急剧增加，此项计划得以迅速扩大。

尼龙作为合成纤维的成功也影响到其它领域和国家。1954年，由于孟山都公司和美国粘胶纤维工业公司合作开发了化学缆绳，美国杜邦公司、帝国化学工业公司和德国均进行了尼龙中间体的生产。德国的巴迪氏苯胺和苏打公司在生产己内酰胺的同时也进行己二酸的生产。继而Celanese公司及El Paso产业公司等也在美国进行中间体的生产以满足尼龙66迅速发展的需要[1,2,3]。

由于各种尼龙中间体生产的急剧发展，极大地促进了己二酸产量的不断增加。60年代起我国已开始建厂并进行己二酸和尼龙66的生产。1989和1990年世界己二酸的供需状况以及1995年的预测数据列于表1。

表1　己二酸供需状况及其预测，kt[5]

国家及地区	1989	1990	1995
美国			
国内需要	7230	7300	7780
出口	320	300	150
进口	350	500	500
生产量	7200	7100	7430
生产能力	7850	7850	7850
生产率，%	920	900	950
西欧			
地区需要	6600	6550	6350
贸易量	500	500	450
生产量	7100	7050	6800
生产能力	8350	8350	8350
生产率，%	850	840	810
日本			
国内需要	1050	1110	1240
出口	60	60	100
进口	300	300	340
生产量	810	870	1000
生产能力	890	1040	1040
生产率，%	910	840	960

当今，世界上最大的己二酸生产公司和厂家按其产量依次是美国的杜邦公司、英国的帝国化学工业公司、美国的孟山都公司、法国的罗纳-普朗克化学公司和德国的巴斯夫公司。

由于己二酸生产公司和生产能力主要集中在美国和欧洲，就世界范围的布局而言，极不平衡。基于经济发展和工业需要，亚洲新的己二酸生产力正在形成，特别是东亚和东南亚。例如日本朝日化学株式会社在原有85kt的基础上，于1990年新增生产能力15kt，总生产能力达到100kt；我国辽阳石油化纤公司在原有55kt生产能力的基础上再建一个年生产能力为50kt的己二酸厂和一座年生产能力为220kt的尼龙盐的工厂；新加坡新建的年生产能力为90kt的己二酸厂于1993年开始生产；南朝鲜(Kofan/Rhone-Poulenc)和最近建立的既生卡普隆又生产己二酸的工厂(Hyundai/BASF)已于1991年投入生产；BASF在Ludwigshafen新建一座己二酸厂，基本原料为丁二烯，年生产能力50kt，现已投产。

2. 物理性质

己二酸为单斜晶体，常以白色结晶粉末状态存在，能升华。常见物理性质见表2。

表2　己二酸的物理性质

性　质	数　据	
熔点，℃	153.0～153.1	
蒸气压，Pa（℃）		
固态	9.7 (18.5)	
	19.3 (32.7)	
液态	38.0 (47)	
	1.300 (205.5)	
	2.000 (216.5)	
	6.700 (244.5)	
	13.300 (265.0)	
相对密度		
固态（18℃）	1.344	
液态（170℃）	1.07	
比热容（温度），J/(kg·K)(℃)		
固态	1590	
液态	2430	
气态	1680 (300)	
燃烧热，kJ/mol	2800	
熔化热，kJ/mol	16.7	
汽化热，kJ/mol	80.7	
中和当量	73.07	
离解常数（在水中）	$k_1 \cdot 10^5$	$k_2 \cdot 10^6$
25℃	3.70	3.86
50℃	3.29	3.22
74℃	2.90	2.55
在水中的溶解度，g/100g水		

续表

性　质	数　据
15℃	1.44
34.1℃	3.08
40℃	5.12
50℃	9.24
60℃	17.6
70℃	34.1
87.1℃	94.8
100℃	160
在水及其它溶剂中的分配系数 $\frac{\text{水\%（重量）}}{\text{溶剂\%（重量）}}$	
四氯化碳	>10
苯	>10
氯仿	>10
二异丙酮	4.8
乙酸丁酯	2.9
乙醚	2.2
甲基异丁基酮	1.2
乙酸乙酯	0.91
甲基丙基酮	0.55
甲乙酮	0.50
环己酮	0.32
正丁醇	0.31
闪点（克列夫兰开口杯），℃	210
燃点（克列夫兰开口杯），℃	232
熔融粘度，mPa·s（℃）	
	4.54（160）
	2.64（193）

3. 化学性质

己二酸具有脂肪族二元羧酸的通性，包括成盐、酯化、胺化、酰卤化及成酐等反应。由于它有两个α碳原子的活泼亚甲基，能与双官能团化合物进行缩合反应，这一突出性能导致它具有的应用范围极为广泛。

己二酸的水溶液和含水的己二酸有较强的酸性，其 $pK_{a1}=4.43$，$pK_{a2}=5.41$，并对钢有较强的腐蚀性。要使用特定的合金钢、钛或铝以防止腐蚀和避免产品被沾污。

己二酸在常温常压下很稳定，在许多金属（如钙、钡等）的催化下，加热至230～250℃，则分解脱羧，生成环戊酮 [120-92-3]，沸点131℃，另一反应途径是脱水生成环酐。

己二酸对氧化剂有较大的抗氧化性，即使是硝酸也是如此。仅有很强的氧化剂如铬酸、高锰酸钾才能使之氧化分解。

3.1. 酯化反应

己二酸的单酯和二酯均已进行工业生产[4]。己二酸生产过程中所得到的是己二酸、戊二酸和丁二酸的混合物，混合物进行酯化，生成相应的酯。这些酯减压蒸馏并不分解，为己二酸与其它二元羧酸分离提供了有效的方法[5]。己二酸酯加氢可得1，6-己二醇，是合成己二胺的中间体。酯化反应通常是在酸催化剂催化下进行；若提高反应温度以除去所生成的水，或醇大过量的情况下均可不使用催化剂[6]。己二酸与二元醇反应可以形成聚酯：

$$m\text{HOOC(CH}_2)_4\text{COOH}+m\text{HO(CH}_2)_n\text{OH}\longrightarrow \text{HO}\{\text{OC(CH}_2)_4\text{COO(CH}_2)_n\text{O}\}_m\text{H}+(2m-1)\text{H}_2\text{O}$$

3.2. 加氢反应

己二酸酯在亚铬酸铜催化下，还原可以得到高收率的1，6-己二醇，氢气压力为138～207kPa×10²（2000～3000psi）[7]：

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC(CH}_2)_4\text{COOC}_2\text{H}_5+4\text{H}_2\xrightarrow[255℃]{\text{亚铬酸铜}}\text{HO(CH}_2)_6\text{OH}+2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$$

己二酸可以还原成6-羟基己酸。以己二醇为溶剂，烧结钴为催化剂，210℃和49.7kPa×10²（710psi）下，己二酸加氢可以得到选择性良好的6-羟基己酸[8]。

3.3. 胺化反应

己二酸与氨或胺反应加热后可以得到相应的酰胺。在有氨存在下，加热己二酸二铵盐至200℃，可顺利地生成己二酰胺[9]。在脱水剂存在下，进一步加热，己二酰胺转化己二腈[10]。己二腈催化加氢则得己二胺[11]，它是生产尼龙66的两个主要中间体之一。

$$\text{HOOC(CH}_2)_4\text{COOH}+2\text{NH}_3\xrightarrow[200℃]{}\text{H}_2\text{NOC(CH}_2)_4\text{CONH}_2+2\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{H}_2\text{NOC(CH}_2)_4\text{CONH}_2\xrightarrow[\triangle]{\text{P}_2\text{O}_5}\text{NC(CH}_2)_4\text{CN}+2\text{H}_2\text{O}$$

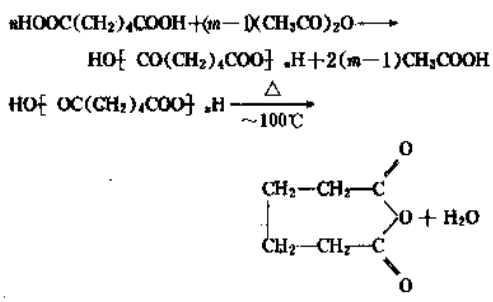
$$\text{NC(CH}_2)_4\text{CN}+4\text{H}_2\longrightarrow\text{H}_2\text{N(CH}_2)_6\text{NH}_2$$

$$m\text{H}_2\text{N(CH}_2)_6\text{NH}_2+m\text{HOOC(CH}_2)_4\text{COOH}\longrightarrow \text{HO}[\text{OC(CH}_2)_4\text{CONH(CH}_2)_6\text{NH}]_m\text{H}+(2m-1)\text{H}_2\text{O}$$

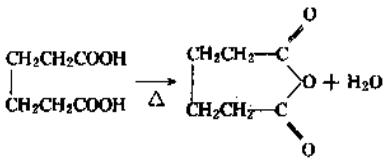
3.4. 环化反应

己二酸受热超过225℃可缓慢分解并环化成环戊酮和二氧化碳。分解反应易受它的碱金属盐或所含金属杂质所促进，即使是纯度很高的己二酸，当加热到熔点时，也可分解环化，常压下受热到沸点（约330℃），迅速分解[12]。但己二酸与戊二酸和丁二酸不同，它在受热时不直接生成环酐，而是在乙酐的作用下，先生成线型聚酐，

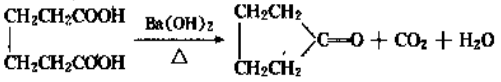
线型聚酐受热或蒸馏时（210℃），转变成环状酐，环状酐不稳定，在100℃时易又转变成线状聚合态：



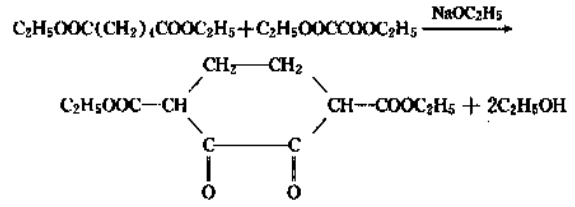
己二酸受热时发生如下反应：



有少量氢氧化钡存在时，则生成环戊酮：

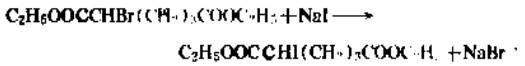


己二酸二甲酯以金属钠处理，可发生酮醇缩合反应，生成β-羟基环己酮，产率达55～57%。酮醇缩合反应的中间产物为醇钠，继续酸化即得β-羟基环己酮[13]。己二酸二乙酯与草酸二乙酯在乙醇和金属钠存在下缩合，可得2,3-二氧环己烷-1,4-二羧酸二乙酯[14]：



3.5. 卤代反应

己二酸与氯化亚砜反应可得己二酰氯[15]。己二酰氯与氯或溴反应，得2-氯或2-溴代物并伴有2,5-二卤衍生物的生成。碘衍生物只有在溴代己二酸二酯与碘化钠作用反应时才能得到：



4. 生产方法

己二酸有多种生产方法，除了以苯为基本原料外，正构烷烃、丁二烯、丁二醇、醚、四氢呋喃等也可用作生产己二酸的原料。尽管有各种各样的实验报导，由表3不难看出，工业生产己二酸的原料主要是环己烷，在美国约有98%的己二酸是以环己烷为原料生产的，在欧洲则占85%。我国主要原料也是环己烷。因为以环己烷为原料生产己二酸可以免去生产苯酚所需的基本原料及设置，从而简化了生产过程和缩小工厂规模，其成本也远远低于使用苯酚工艺，所以当今工业化生产己二酸的原料主要是环己烷，其次是苯酚（见图1）。

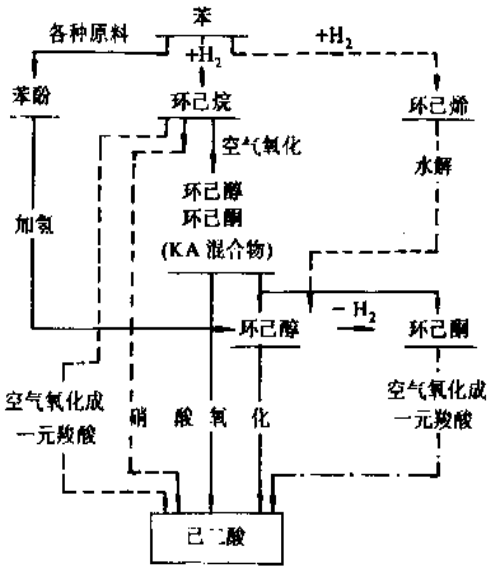


图1　以苯为基本原料生产己二酸的综合示意图[1]

——— 现已工业化
—·— 工业上曾用过
…… 可行但未工业化

4.1. 环己烷氧化生产环己醇和环己酮

工业上采用液相空气氧化环己烷以生产环己醇[108-93-0]-环己酮[108-94-1]（简称KA混合物或KA油）。为了在较为理想的反应速率下进行反应，即使是在催化剂存在下，反应温度也须在120℃以上。操作压力应在7×10^2kPa（100lb/in²，表压）以上，以维持环己烷能在液相进行反应。已对环己烷氧化的动力学和机理进行了研究，并得出相应的反应机理模型，详见图2。

每批环己烷氧化均有诱导期，活性自由基摄取微量氧并诱发链增长。

在没有催化剂或引发剂的条件下，140℃时纯环己烷的诱导期为30min或更长。若以醛或酮为引发剂，可溶性金属盐为催化剂（如环烷酸钴、辛酸钴、锰或环烷酸铬），诱导期可缩短到5min。羰基化合物形成过氧化物并很快引发自由基，金属催化剂则诱发过氧自由基的反应。

表3　环己烷空气氧化工艺条件及所用催化剂

公司或过程	温度 ℃	压力 kPa×10²	滞留时间 min	催化剂或添加剂①	反应器形式	反应步骤	环己烷转化率 mol%	KA的选择性 mol%	参考文献
钴盐法									
BASF	145			Co	罐	3	6	77	17
Du Pont	160～180	10～12		Co	柱	20～25	4～6	77～80	18
Inventa	160～165	10～12	30～50	Co	罐	4	1	89～91	19
Stamicarbon	150～160	8～9		Co	罐	6	3～5	76～78	20
Vicker Zimmer	174	21～25	10	Co	柱	3	4～5	75～83	21
Petrocarbon Dev.	157～162	9.5		Co	柱	16～18		85～89	22
硼酸法									
Halcon	165～170	10		H_3BO_3	罐	3～4	3	87	23
IFP	165	12		H_3BO_3		4	12～13	85～90	24
Stamicarbon	165	9	120	H_3BO_3	罐	批	8～15	82～88	25
过氧化物法									
Du Pont									26
氧化	160～165	10		Co	柱	18	3		
去过氧化	165	6～8		Cr+Co					
Rhone Poulenc									27
氧化	170～180	18		不加		4	4		
去过氧化	150		15～30	V,Ru,Mo	罐	批		84	
Stamicarbon									28
氧化	140～180			不加					
去过氧化	80		15～60	$Cu_XCr_YO_Z$	床				

① 钴多为环烷酸钴或辛酸钴（2-2基己酸钴）；Mn、Cr等多为环烷酸盐。

表4　中间产物的性质及规格

	分子式	分子量	物态	熔点 ℃	沸点 ℃	相对密度 d_4^{20}	闪点 ℃	自燃点 ℃	燃点 ℃	蒸发潜热 kcal/kg	比热容 cal/(g·℃)	与空气混合爆炸极限 %(体积)
环己烷	C_6H_{12} [110-82-7]	84.16	无色透明易挥发易燃易爆液体	6.6	80.7	0.779	−10 (−17.2)	268		85.4 (80.7℃) 93.81 (25℃)	0.508 (0～50℃液体) 0.302 (20℃气体)	1.3～8.3
环己醇	$C_6H_{12}O$ [108-93-0]	100.16	有樟脑气味的油状液体	24.1 (23.9, 25.15)	161	0.9624	97.2 (开口)	440	320	108.2	0.417 (15～18℃液体)	
环己酮	$C_6H_{10}O$ [108-94-1]	98.15	有薄荷气味透明的液体	−45	155.65±0.5	0.9478	44～47	430		109.5	0.431 (15～18℃液体)	3.2～9.0

注：1cal=4.182J。

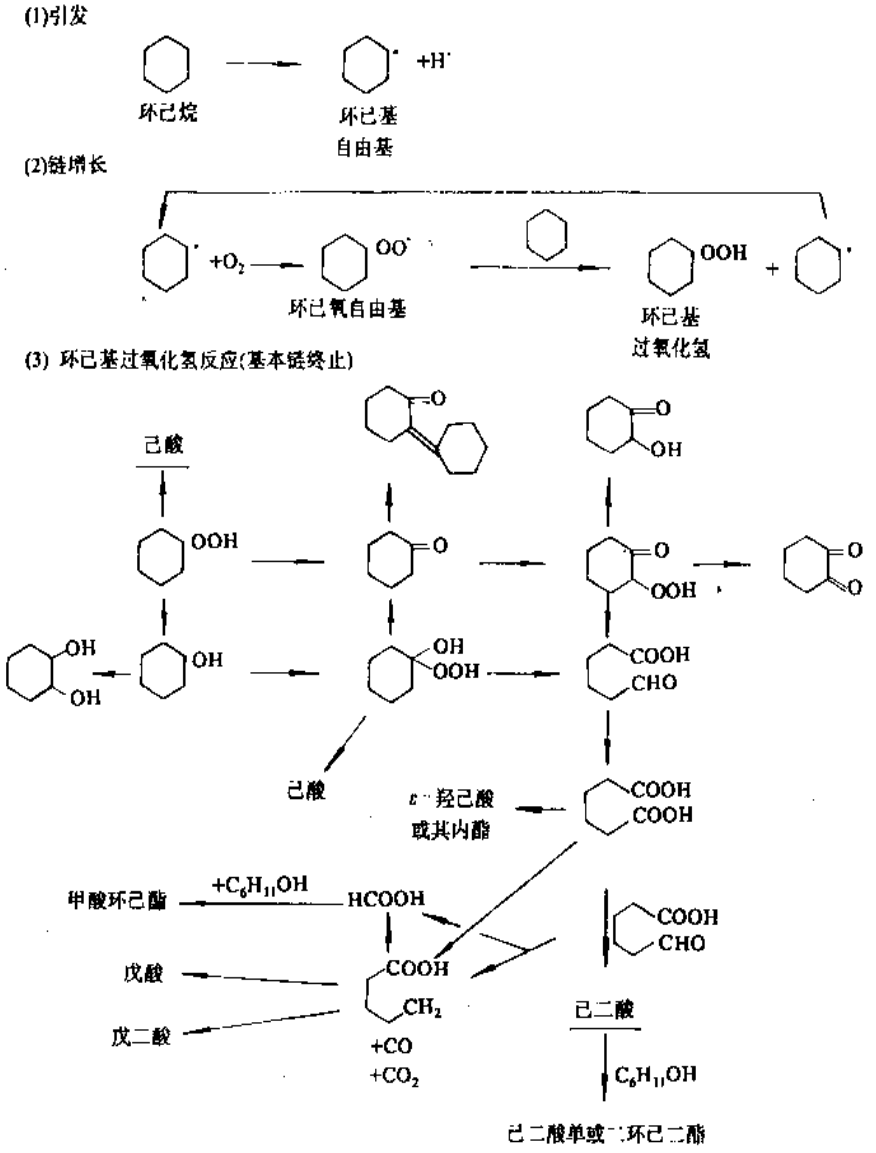


图2　环己烷氧化生产己二酸反应机理

空气氧化环己烷在实际工业生产中占统治地位。

存在两类基本氧化工艺。

① 由杜邦公司于20世纪40年代开发，用可溶性钴为氧化催化剂，采用中等程度的反应温度和压力。一些生产厂家所沿用的钴催化剂及其它催化剂列于表3。

② 60年代开发的，以无钴的硼化合物为催化体系的氧化工艺，提高了环己醇的选择性，也全面提高了KA的产率。

继前两种工艺之后，空气氧化的第三种方法是氧化的第一阶段不用催化剂，最大限度地生成环己基过氧化氢，继之控制分解得到KA混合物。

各中间体的物理性质及规格见表4。

4.1.1.　钴催化氧化

众多的技术资料和书籍就环己烷及其它烃类氧化的化学过程作了讨论。在己二酸的生产历史上曾采用快速间歇氧化，可使环己烷的转化率接近20%。值得注意的是此法的后续步骤过多地消耗生成的KA而产生各种酸、内酯及碳氧化物等。这些都是链终止反应，若不强化反应条件，例如提高温度，氧化反应就难以继续进行下去。环己烷的不断氧化，KA浓度不断增加，所引起的与环己基过氧化氢作用更优先于环己基过氧化氢与环己烷的反应。所以现行的工业生产多采用低于10%的低转化率。图2的氧化机理图也说明了这一点。

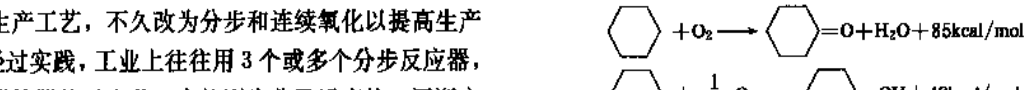
己二酸生产的初级阶段(1942年)，均为环己烷的间

歇氧化生产工艺，不久改为分步和连续氧化以提高生产能力。经过实践，工业上往往用3个或多个分步反应器，多为有搅拌器的反应釜，有的则为分段反应柱，逐渐完善。图3是一个具体化了的代表性工艺流程，也是一个常规的钴催化环己烷氧化体系。

环己烷转化率水平的选择是一个生产能力、投资规模、经济效益、能耗补偿以及环己烷回用的经济平衡综合评价的问题。转化率在6～9%可使环己醇的单耗降低，KA混合物产率可达60～70%。增加环己烷和能量的效率，降低转化率，采用较大能量交换装置以提高产率。工业上常规环己烷氧化转化率多维持在4%的低水平，KA混合物产率可达80%以上。

环己烷钴催化氧化生产KA混合物是当今世界上生产己二酸的最主要的常规的生产过程。己二酸工厂的生产工艺可概括为：

150～160℃和8.8～9.2kPa×10²条件下，用0.5～1.5ppm的环烷酸钴作催化剂，往液相环己烷中通入空气，进行氧化，产物为环己酮和环己醇。



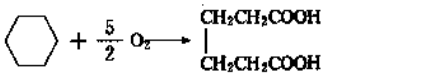
$$\bigcirc + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow \bigcirc\!\!-OH + 48kcal/mol$$

(1cal=4.18J)

为了降低深度氧化，将环己烷的单程转化率控制在5%（摩尔）左右。此反应的生成物环己醇要比环己酮多出约一倍。

该工艺用3个氧化釜连续操作，氧化釜等设备用焦磷酸钠涂壁，采用釜式外循环。第三个氧化釜的氧化深度的控制指标为：环己醇1.5～3.2%，环己酮0.8～1.8%，酸0.4～0.7%，酯0.5～0.8%，过氧化物1.0～1.6%。氧化产物为一复杂的混合物，为达到回收环己烷循环使用、精制环己酮和环己醇的目的，本工艺采用八塔精馏进行分离和提纯。

副反应有：

(1) 

$$\bigcirc + \frac{5}{2}O_2 \longrightarrow \begin{matrix}CH_2CH_2COOH\\ |\\ CH_2CH_2COOH\end{matrix} + H_2O + 85kcal/mol$$

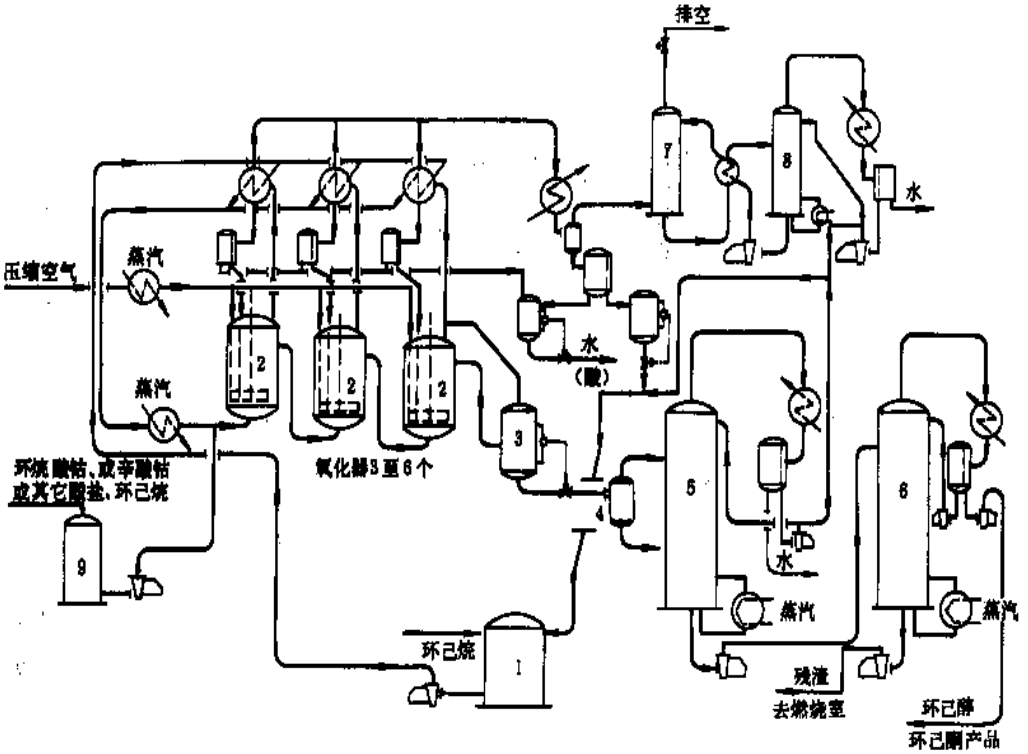
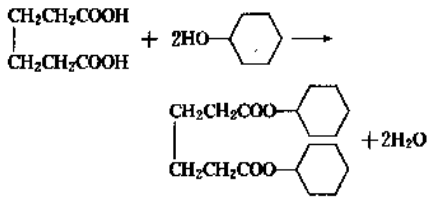


图3　环己烷钴盐催化氧化生产环己醇-环己酮工艺流程[29]

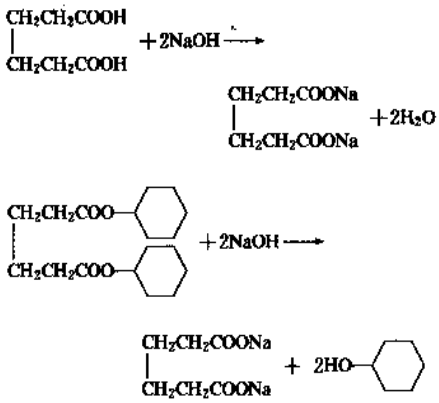
(这是一个基本流程，过程和设备可作相应调整，例如多个氧化器可变更为一个多级氧化塔；回收环己烷，甚至氧化产物可用苛性碱洗涤，以除酸，等等)

1—环己烷贮罐；2—氧化器；3—接受器；4—闪蒸塔；5—汽提塔；6—KA回收塔；7—洗涤塔；8—汽提塔；9—催化剂贮罐

(2) 

己二酸二环己醇酯

(3) 为减轻设备腐蚀和回收环己醇，用10～13% NaOH溶液中和与皂化：



4.1.2. 硼酸催化氧化

在广泛采用钴盐为催化剂催化氧化环己烷生产KA的基础上，各国又进行了新催化剂的开发和工艺上的改进，以提高KA混合物的产率。卓见成效的改进并被广泛采纳的方法之一是用硼酸为催化剂进行环己烷的催化氧化。前苏联曾报导[34]硼酸在高沸点烃氧化中的优越性，Halcon国际公司和法国石油研究所将此项发明应用于环己烷的氧化，见表3。部分脱水的硼酸（HOBO）与环己烷过氧化物中间体作用生成环己基硼酸酯，避免了环己基的进一步氧化。图4为将文献[30～33]提供的工艺归纳成的工艺流程图。

硼酸酯水解成环己醇和硼酸。硼酸经重结晶，脱水后回用。该改进方法的优势是产率可达85%左右，相当于环己烷的转化率为12%。明显的高转化率和高产率优势几乎被所增加的能耗、硼酸-环己烷浆料的输送、硼酸的供给、补充、回收等增加的投资所抵销。在各生产厂家不断改进和完善的过程中，这个方法被普遍重视，并被几个大公司所沿用。

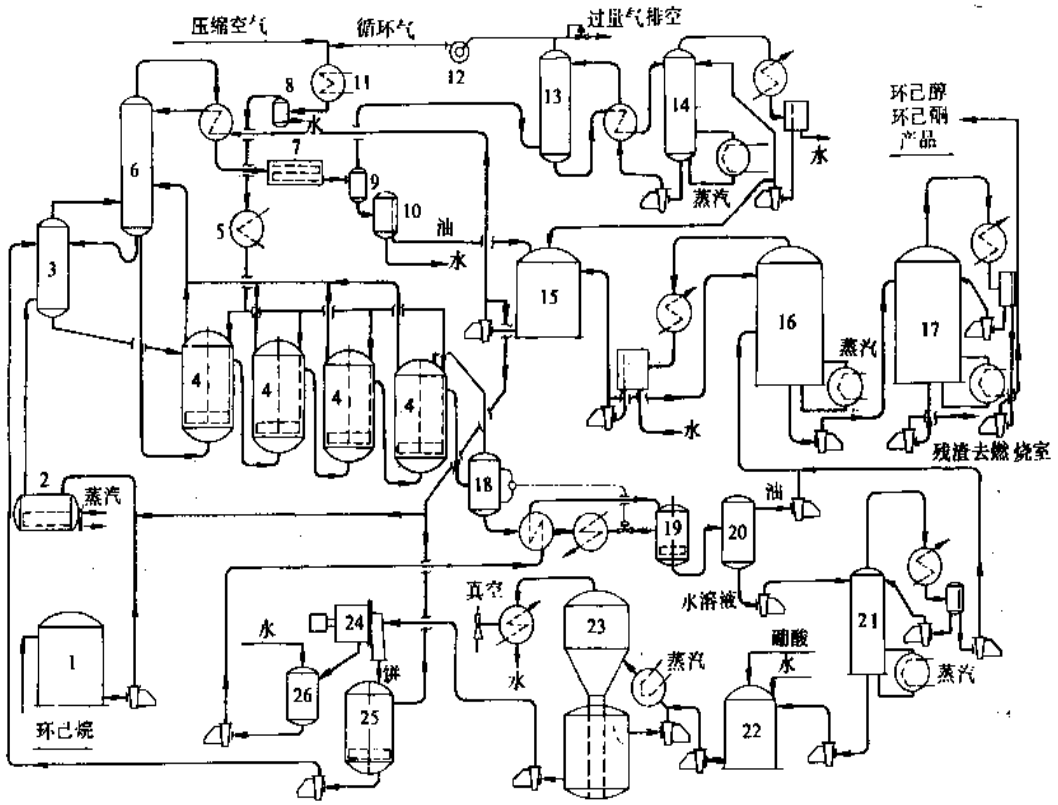


图4　环己烷硼酸催化氧化生产环己醇-环己酮工艺流程

1—环己烷贮罐；2—再沸器；3—硼酸脱水器；4—氧化器；5—蒸汽预热器；6—脱水塔；7—冷却器；8、9、20—分离器；10—滗折器；11—制冷机；12—压缩机；13—高压洗涤塔；14、21—汽提塔；15—循环环己烷；16—环己烷汽提塔；17—KA回收塔；18—接受器；19—水解器；22—硼酸溶液贮罐；23—结晶器；24—离心机；25—浆液贮罐；26—母液

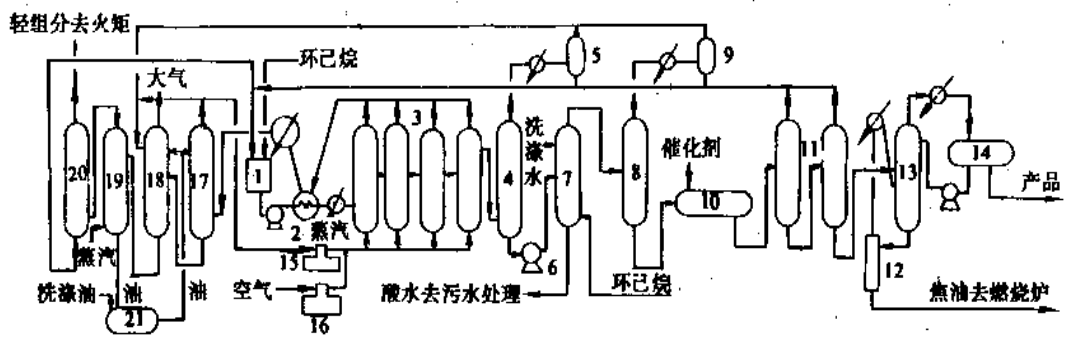


图5　环己醇-环己酮生产过氧化物工艺流程

1—进料槽；2—换热器；3—氧化反应器（4台）；4—闪蒸塔；5、9—分离罐；6—进料泵；7—洗涤塔；8—脱水塔；10—分解反应器；11—脱烷塔（2台）；12—脱焦器；13—精馏塔；14—回流罐；15—循环压缩机；16—空气压缩机；17—高压油洗涤塔；18—低压油洗涤塔；19—解吸塔；20—拔顶塔；21—油循环槽

4.1.3.　过氧化物过程

空气氧化环己烷生产KA混合物，是选择性极高的工艺过程，共有两个步骤。第一步限定环己基过氧化氢的浓度到一定限度，继而在控制下使过氧化物分解以完成反应的全过程。首先氧化反应在无催化剂存在下，在被钝化了的或衬有铝或玻璃的钢反应器中进行，限定转化率在5%以下，而过氧化物在产物中相对比例却可高达40～60%。第二步，在由钴、铬、钒、铜、钌或铝制成的均相或非均相催化剂的催化下，过氧化物于80～165℃下分解。总选择性可达84%[27]。

辽阳石油化纤公司引进法国Rhone-Poulenc公司技术就是这样的工艺。第一步环己烷在没有催化剂的情况下，用空气氧化，得到环己基过氧化氢。第二步用铬酸叔丁酯催化剂分解生成环己醇和环己酮的混合物。

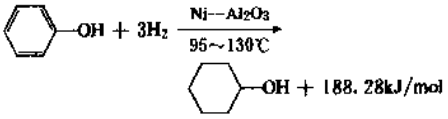
这个工艺是将环己烷经预热后进入氧化反应器，反应温度低于169℃，压力1900kPa下，用空气氧化。出反应器的氧化物经闪蒸分出未反应的环己烷，再入洗涤塔，洗去副产二元羧酸，经脱水后与催化剂混合，在90℃、30kPa下分解成环己醇和环己酮。粗醇酮混合物再经脱烷塔和精馏塔后，即得精制环己醇和环己酮的混合物。年设计生产能力为43kt。工艺流程见图5。

4.2.　苯酚加氢生产环己醇

苯酚加氢是最早生产环己醇或环己酮的工业方法之一，随着石油工业的迅速发展，逐渐被环己烷氧化所取代。

选用适当的催化剂和适宜的反应条件，苯酚加氢既可得到环己醇，也可得到环己酮。对于己二酸，则主要生产环己醇；对于己内酰胺，则主要生产环己酮。

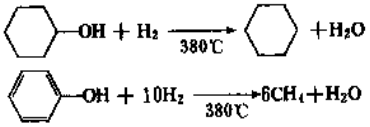
在镍催化下，苯酚进行液相加氢：



0.2～1.8MPa

氢气应过量，摩尔比以1∶10为宜。

这是一个放热和体积缩小的反应，若温度过高，易发生深度加氢生成环己烷、甲烷等副产物，也易积炭和生成焦油状物质，催化剂也易失活。



有效的反应器和足够的滞留时间可以使苯酚的转化率达到99%以上，环己醇的选择性可达97～99%，最大限度地减少了净化装置。

少量杂质一般采用蒸馏的方法除去，即可作为下一步的硝酸氧化工序的原料。离子交换法也可用于精制和少量未反应的苯酚的除去[35]。

动力学表明，反应条件下，催化剂为氢所饱和，往苯环上加第一对氢原子是反应的控制步骤。

为了保证在生产过程中保持催化剂的高活性、高选择性和寿命，除上述各点外，还应注意避免噻吩、氯气、油类、硫化物等有害物质的带入。

4.3.　环己醇-环己酮氧化生成己二酸

4.3.1.　氧化工艺过程

共沸蒸馏或减压蒸馏精制的KA混合物经硝酸氧化可制得己二酸。若用高纯度的KA混合物或环己醇为原料，己二酸产率可达1.35～1.40kg/kgKA（理论产率的92～96%）。主要副产物是戊二酸和丁二酸，它们分别占生成的己二酸的6%和2%。用纯度较低的KA为原料，

则降低己二酸而增加戊二酸和丁二酸的产率[36]。

辽阳石油化纤公司引进法国 Rhone-Poulenc 公司的工艺，在己二酸生产过程中，主要副产的二元羧酸是丁二酸、戊二酸和草酸（二元羧酸产量约为33～34%），每生产 10kt 己二酸则副产 3.4kt 其它二元羧酸。按设计，这些二元羧酸随废液和废渣送废液处理场焚烧，没有回收利用。国外有的厂家回收这些副产的二元羧酸[111]。

欲使环己醇-环己酮氧化生产己二酸的产率达到92%，必须严格遵守工艺规范，使用含有 0.1～0.5%的铜和 0.1～0.2%的钒的催化剂，浓度为 50～60%的硝酸。用这样的硝酸作为氧化剂氧化 KA 混合物反应是很迅速的，70～80℃时约需 5min 反应可达 90%，为使氧化反应顺利进行，硝酸与 KA 混合物的比例是至关重要的。对于这一激烈的放热反应，在反应器内，硝酸与 KA 混合物的比例以保持 40∶1 为宜，这一高比例一直保持在第一个反应器中。硝酸过量，目的在于使反应稳定，易于控制，减少副反应和提高己二酸产量。一般的反应流程见图 6。

常用的反应器是附有搅拌器的釜或附有泵、热交换器和气-液分离装置的循环反应系统。所用反应器的容积和冷却面要足够大，以保证约 90%的反应能在这里完成并移出反应热。反应继续在第二个反应器中进行，温度约为 100℃。反应压力控制在最低限度，以适应气体和液体流动的需要，通常为 1～4kPa×10²。

各项工艺参数因原料、反应器等的不同也各异，详见表 5。

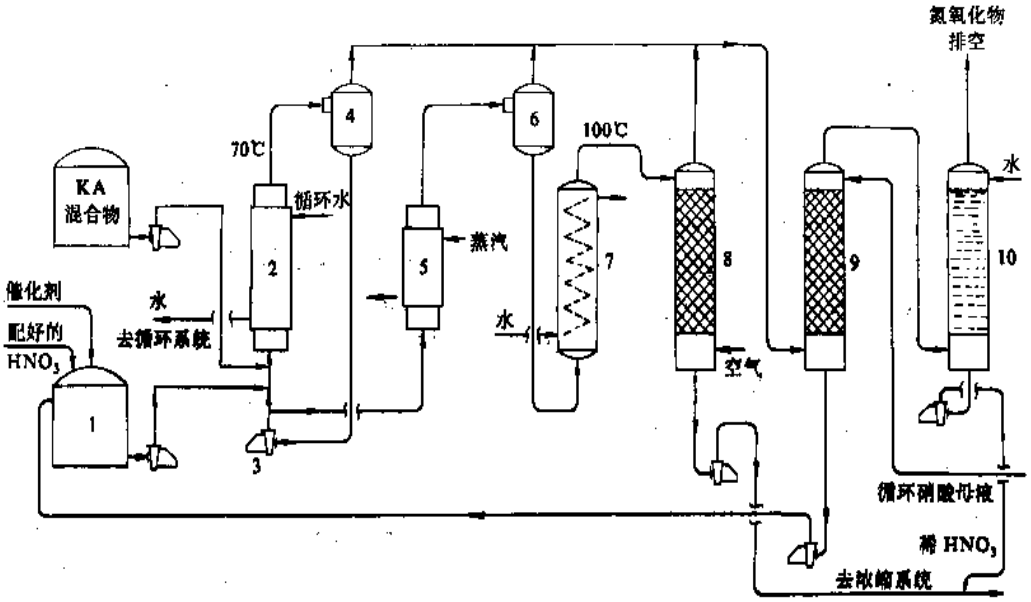


图 6　硝酸氧化 KA 混合物生产己二酸工艺流程
1—硝酸贮罐；2—低温转化塔；3—循环泵；4，6—分离器；5—预热器；
7—高温转化塔；8—脱色塔；9—冷却吸收塔；10—吸收塔

表 5　硝酸氧化 KA 混合物或环己醇的各工艺参数和产物分布

专利所有者	温度 ℃	压力 ×10² kPa	HNO_3 % (重量)	催化剂 V% (重量)	催化剂 Cu% (重量)	$\frac{HNO_3}{KA}$	原料	反应器	产率 己二酸/HNO_3	产率 己二酸/KA	产率 丁二酸/KA	产率 戊二酸/KA	参考文献
BASF	75～80		50～65	0.09	0.11	20	KA			1.37			[37]
BASF	65～75		55～65	0.05	0.17	340	A	釜	0.64	1.39			[38]
Du Pont	75～115	2	50	0.1	0.5	10～15	KA (100%)	釜	1.61	1.35			[39]
ICI	75～80	0.1～1	40～50	0.02	0.2	T	KA	釜		1.31	0.02	0.08	[40]
ICI	73		66	0.11	0.28		CrKA			1.012	0.067	0.099	[41]
Scholven Chemie	60		59	0.21	0.11	9	A			1.38			[42]
U.S.S.R.	60～90		56	0.6	0.1	3～6	KA (70%)		0.83	0.98	0.07	0.17	[36]
Vicker Zimmer	60		30	0.6	0.1	5.5	A	釜	1.02	1.42			[43]

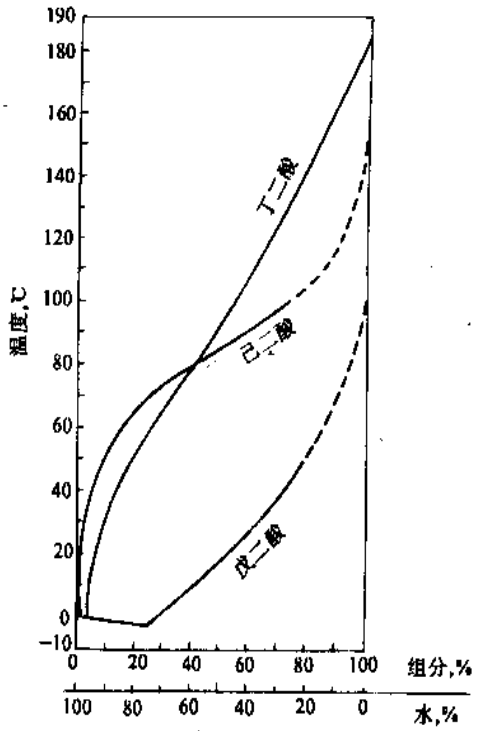


图7　己二酸、戊二酸和丁二酸在水中的溶解度

从氧化反应器中流出的反应液30～70℃时己二酸结晶析出，进行重结晶精制，用作中间体的己二酸多需用水进行重结晶。戊二酸在水中溶解度较大，可有效地与己二酸分离。详见图7。

母液除去戊二酸和丁二酸，减压浓缩循环进入氧化器。

环己酮虽是环己醇氧化的中间产物，但环己酮本身却不易直接进行氧化。氧化温度越高，副反应越严重。铜和钒的硝酸盐作为催化剂，可以抑制副反应、提高己二酸的产率。氧化温度在30℃以下时，反应缓慢，几乎全部生成硝肟己酸。升温后，它分解转化成己二酸，并放出大量热量和气体。

硝酸氧化KA混合物生产己二酸的全过程，可用图8硝酸氧化生产己二酸的循环图概括表示。

4.3.2.　氧化反应机理

由于硝酸氧化KA混合物反应是迅速、复杂、激烈放热（反应热～6276kJ/kgKA）和不可逆的，难用确切的中间体来描述其反应机理。Lindsay提出的几个反应步骤不失为探讨生产己二酸的反应机理的重要依据[44]。反应首先使环己醇氧化生成环己酮，紧接着N_2O_3氧化生成异亚硝基环己酮（即肟基环己酮），由它硝化生成2-硝基-2-亚硝基环己烷-1-酮，水解开环成1-羧基-5-硝基-5-肟基戊烷，它分解生成己二酸并放出N_2O。戊二酸可以通过类似的途径，使肟基环己酮再肟化生成2，6-二肟基环己烷-1-酮，继而水解并开环而得到。环己烷-1，2-二酮和ω-氧基戊酸则是生成己二酸的直接中间体。可概括表示如图9、图10。

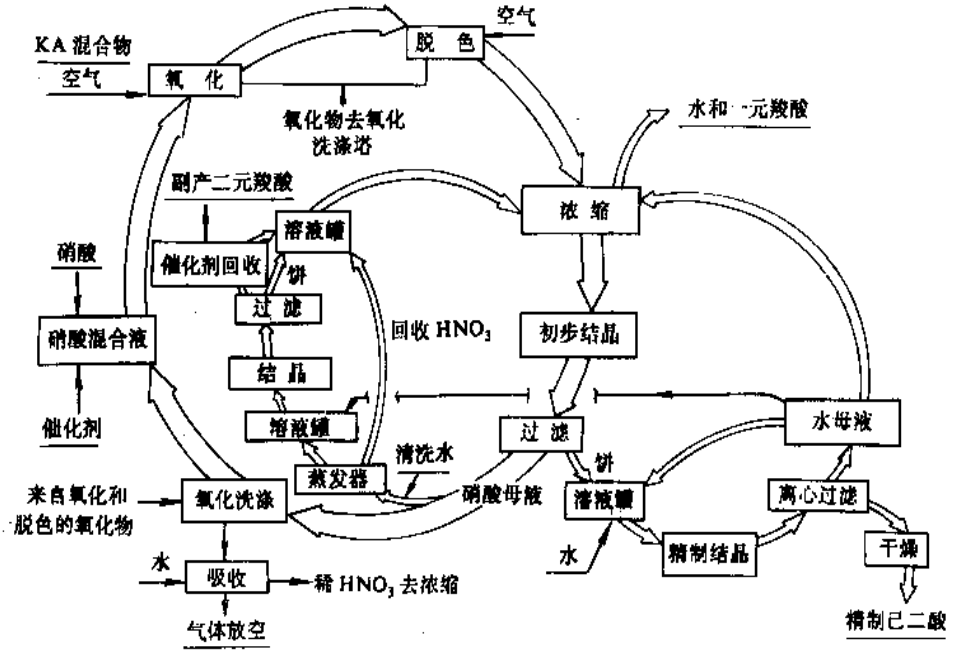
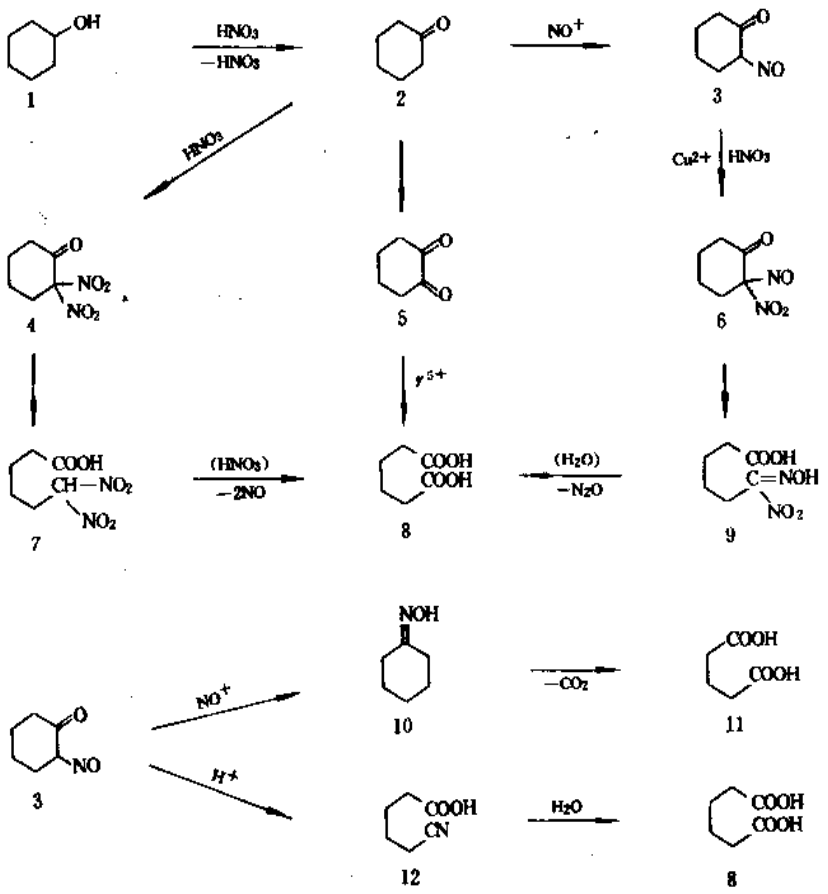


图8　硝酸氧化KA混合物生产己二酸循环示意图



几个基元反应是：$HNO_2+H^+ \rightleftharpoons NO^+ + H_2O$

$3HNO_2 \longrightarrow HNO_3 + 2NO + H_2O$

$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$

图9 环己醇硝酸氧化生产己二酸反应机理

4.4. 其它原料

除环己烷和苯酚可作为主要原料生产己二酸外，还有丁二烯，废弃的尼龙66、环己烯、羰基化（二醇、醚或内酯的）等原料及环己烷一步氧化法等可以用来生产己二酸，其中只有尼龙66法已工业化。

4.4.1. 废弃尼龙66的水解

用两倍重于尼龙66的38.7%的硫酸和18.7%的甲醛，120℃下水解12h。反应液用等体积的2N盐酸稀释，蒸馏以除去水和甲醛直到体积缩小到7～8%。冷却，己二酸析出沉淀。产率约为51%（以尼龙66计）。或者说有86%被回收。产品熔点为151℃（少量用于替代高聚物级的152℃的原料），只可用于生产聚酯和己二酸酯增塑剂。母液中含有己二胺，加入氢氧化钠后可被回收，但收率很低。这是工业上小规模由尼龙66回收己二酸的有效方法[45]。

当今全世界尼龙66废弃量极大，采用这种方法不仅可以有效地处理固体尼龙66废料，还可为工业提供一定数量的己二酸和己二胺，有良好发展前景。

4.4.2. 由环己烷氧化

4.4.2.1. 环己烷一步空气氧化 30年代后期，具有吸引力的生产己二酸的方法是环己烷直接空气氧化。环己烷以乙酸为溶剂，乙酸钴（或铜或锰的乙酸盐）为催化剂，100～120℃下，进行液相空气氧化，反应时间2～6h，己二酸的选择性为70～75%，转化率水平约为50～75%。此法距工业化尚有一段距离[46,47]。Eastman Kodak的专利于1990年2月20日报道称，它实现了环己烷一步空气氧化环己烷生产己二酸的工艺过程。采用乙酸为溶剂，溶有乙酸钴和乙酸锆和/或乙酸铪为催化剂，己二酸/钴/锆的摩尔比＝75.75/3.764/1高氯酸和/或乙

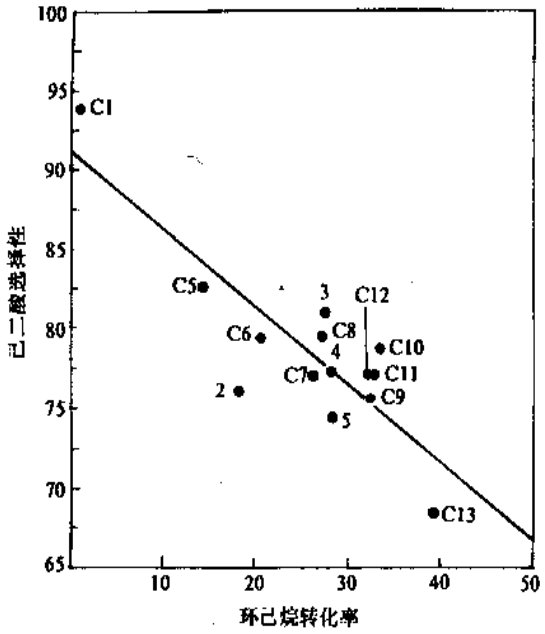


图10　环己烷分子氧一步氧化转化率与选择性关系图[48]

*1、C2、C3、C4四点值太低未列出。

C1、2等均为实验批号

醛为助催化剂。反应温度为80～100℃，压力20×10^2kPa，5h，加入适量NO_x，出口氧浓度≤8%，HAc：C_6H_{12}≃8.10～8.65　$HClO_4$：C_6H_{12}≃0～0.01，CH_3CHO：C_6H_{12}≃0～0.56。催化剂是稳定的，可循环使用。Du Pont和Monsanto也进行了此项工作。更详细的情况参见文献[48]。

4.4.2.2.　硝酸氧化环己烷　在特定的条件下，适宜的催化剂，进行循环氧化，可得高产率的己二酸，副产物为硝基环己烷。这个工艺工业上未被采纳，因为易发生强烈的爆炸[49]。

4.4.3.　由环己烯制己二酸

苯控制加氢或环己烷以Si-Ce氧化物为催化剂，控制氧化均可制得己二酸，用硝酸[50]、臭氧[51]或分子氧氧化它也可得己二酸。

环己烯与硫酸作用形成酯，水解该酯得环己醇，环己醇再经硝酸氧化成己二酸。

以环己烯为原料生产己二酸的工艺至今尚未工业化。

4.4.4.　环己酮或KA用分子氧氧化

用空气或氧气取代硝酸连续氧化环己酮或KA混合物生产己二酸是普遍关注的工艺。Rhone Poulenc已在这方面做了多年工作，并于1983年公开了专利，得到较为满意的结果。反应体系包括乙酸、乙酸锰和一种强有机酸或强无机酸（该公司多数用三氟甲基磺酸），常压下65℃操作，转化成己二酸的选择性还只有75～80%。

近来该公司的专利[52]认为催化分子氧氧化环酮成脂肪族二元羧酸较理想的催化剂是磷、钼、钒体系，对于己二酸用的催化剂是$H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]\cdot 30\sim36H_2O$，60℃时反应4h。用惰性溶剂为稀释剂，常用的是丙烯腈。环己酮有85%转化，而己二酸的选择性是75%。

4.4.5.　由丁二烯、1,4-丁二醇、醛或内酯羰基化来制备

丁二烯、1,4-丁二醇、四氢呋喃或戊内酯羰基化均可得己二酸。在这些原料经羰基化制己二酸的反应中，丁二烯的羰基化最有发展前途。ARCO在低级脂肪醇（主要是甲醇）存在下，以Pd-Li-Cu（的氯化物）体系为催化剂，100℃，137×10^2kPa下进行羰基化反应，得3-己烯-1,6-二酸甲酯，转化率52%，选择性84%，主产物经加氢（13×10^2kPa，50℃，Pd·C为催化剂）得己二酸二甲酯，然后水解得己二酸。该法为两步反应。总产率达79%。而BASF的两步法，则是第一步CO压力为600×10^{-2}kPa，在醋酸钴催化下，130℃进行反应，产率为92%。第二步135×10^2kPa，用含有CO的氢气。170℃下反应，产率达73%。由丁二烯到己二酸甲酯的总产率为67%[53,54]。Shell等公司也进行了与BASF相类似的工作。

ARCO和BASF等的工艺过程可用下列反应来概括：

$$CH_2=CH-CH=CH_2+CO+ROH\longrightarrow CH_3CH=CHCH_2COOR$$

$$CH_3CH=CHCH_2COOR+CO+ROH\longrightarrow ROOCCH_2CH=CHCH_2COOR$$

$$ROOCCH_2CH=CHCH_2COOR+H_2\longrightarrow ROOCCH_2CH_2CH_2CH_2COOR$$

$$ROOCCH_2CH_2CH_2CH_2COOR+H_2O\longrightarrow HOOCCH_2CH_2CH_2CH_2COOH+2ROH$$

$$CH_2-CH-CH-CH_2+2CO+2H_2O\longrightarrow HOOCCH_2CH_2CH_2CH_2COOH$$

其它原料的羰基化反应为：

$$HOC_4H_8OH+2CO\longrightarrow$$

$$\begin{matrix}CH_2 & CH_2\\ | & |\\ CH_2 & CH_2\end{matrix}\!\!\begin{matrix}O\\ \diagdown\ \diagup\\ \\ \\ O\end{matrix} + 2CO+H_2O\longrightarrow$$

$$OC-(CH_2)_4-O + CO+H_2O\longrightarrow$$

$$\longrightarrow HOOC(CH_2)_4COOH$$

4.4.6.　1,4-双取代的2-丁烯羰基化[55]

1986年Monsanto采用1,4-二甲氧基-2-丁烯（含顺式及反式）为原料进行羰基化，转化率达99%，72%3-

己烯二酸二甲酯(和15%5-甲氧基-3-戊烯酸甲酯用来循环使用)，继续加氢并水解，则得己二酸。以氯化钯为催化剂，异丁腈为溶剂，CO压力为200×10^2kPa，100℃时反应20h。

$$CH_3OCH_2CH=CHCH_2OCH_3+2CO\longrightarrow CH_3OOCCH_2CH=CHCH_2COOCH_3$$

$$CH_3OCH_2CH=CHCH_2OCH_3+CO\longrightarrow CH_3OCH_2CH=CHCH_2COOCH_3$$

$$CH_3OOCCH_2CH=CHCH_2OCOCH_3+H_2\longrightarrow CH_3OOCCH_2CH_2CH_2CH_2COOCH_3$$

$$CH_3OOCCH_2CH_2CH_2CH_2COOCH_3+2H_2O\longrightarrow 2HOOCCH_2CH_2CH_2CH_2COOH+2CH_3OH$$

4.4.7. 由环己基苯（甲）酮来制备

由苯甲酸可以制得环己基苯（甲）酮，氧化得己二酸和苯甲酸，后者再加氢得环己基甲酸并进行循环生产己二酸：

$$C_6H_5COOH+3H_2\longrightarrow C_6H_{11}COOH$$

$$C_6H_{11}COOH+C_6H_6\longrightarrow C_6H_{11}COC_6H_5+H_2O$$

$$C_6H_{11}COC_6H_5+2\frac{1}{2}O_2\longrightarrow C_6H_5COOH+HOOC(CH_2)_4COOH$$

环己基乙酮经氧化也可制得己二酸和乙酸。

日本开发了此项技术。

4.4.8. 丙烯酸酯二聚[58]

1989年Rhone-Poulenc实现了丙烯酸酯二聚生产己二酸的工艺：

$$2CH_2=CHCOOCH_3\longrightarrow CH_3OOCCH=CHCH_2CH_2COOCH_3$$

δ-2-二甲基-二氢粘康酸酯

该酯加氢并水解即可得己二酸。

以二亚苄基丙酮（$C_6H_5CH=CH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH=CHC_6H_5$）与钯（非氯化钯）形成的络合物为催化剂，膦为第二组分，四氟硼酸为第三组分，它们的比例是：丙烯酸甲酯：HBF_4：PBu_3：Pd=770：4：2：1。80℃时反应20h，转化率87%，选择性94～96%。有少量副产物δ-3-二甲基-二氢粘康酸酯和2-亚甲基戊二酸二甲酯生成。1990年有少数厂家应用了这一工艺，但价格偏高。

此外，还有几个新的研究成果和工业发展趋势值得重视。

① 杜邦开发的以硝酸为氧化剂得到高纯己二酸的超纯工艺[57]；

② 东京朝日化学工业采用水氧化环己烷生产高产率和高纯度的环己醇工艺[58]；

③ 杜邦的许多下属厂家正致力于以丰富的烯烃为原料以取代环己烷生产己二酸，使用的原料主要有丙烯、丁二烯和$C_{3\sim6}$烃[58,59]。

④ 苯酚/丙酮工艺路线 Mitsui 石油化学工业已在实施[60,61]。以钌/锌催化剂催化苯控制加氢，得环己烯，使之与环己烷和未反应的苯分离，然后催化水合得环己醇。为了得到纯环己烯，必然要增加分离设备和成本，但这个方法在大规模生产环己烷、环己醇和环己酮方面具有良好的发展前景。

综上所述，截止到1989年9月底，世界上最大的己二酸生产厂家美国的杜邦公司，年生产量为490kt。其次是英国的帝国化学工业公司，年生产量为300kt。美国的孟山都公司则居第三位，为270kt。它们及大多数生产厂家生产己二酸的原料是环己烷，只有少数厂家采用苯酚，或两者兼而用之。也有的己二酸是来自己内酰胺工厂。详见表6。

表6 世界己二酸主要生产厂家及其原料路线[62]

厂家名称	国别	生产能力(10kt)	原料路线
杜邦公司	美国	49.0	环己烷
孟山都公司	美国	27.23	环己烷
杜邦加拿大公司	加拿大	12.0	环己烷
比利时联合化学公司费塔尔公司	比利时	2.5	环己烷或苯酚
罗纳普朗克化学公司	法国	26.0	环己烷
巴斯夫公司	联邦德国	20.0	环己烷
拜尔公司	联邦德国	5.5	环己烷
拉迪齐费尔公司	意大利	2.0	苯酚
帝国化学工业公司	英国	30.0	环己烷
旭化成工业公司	日本	8.5	环己烷
辽阳石油化纤公司	中国	5.5	环己烷
罗地雅化工纺织公司	巴西	5.5	

4.5. 国内外生产技术水平及技术经济比较[111]

经过生产水平和技术经济比较，可以得出如下结论：

① 硼酸法环己烷原料消耗量最少。硼酸使反应的选择性和产率提高，原料消耗下降，是该法的最大优点，使成本低于钴盐法和苯酚法。但投资却比无催化氧化法高70%，比苯酚法高50%，较钴盐法高出12.7%。见表7和表8。

表7　己二酸消耗定额，/t（己二酸）

项　目	环己烷氧化			苯酚加氢	
	钴盐法	无催化氧化法	硼酸法	国　外	国　内
环己烷，t	0.829	0.779	0.726		
苯酚，t				0.703	1.089
H_2（标准状态下），m^3				606	2240
硝酸，t	0.91	0.91	0.91	0.733	4.381
NaOH，t	0.067		0.026		
硼酸，t			0.007		
冷却水，t	471.47	248.54	345.64	208.61	
工艺水，t	3.42	0.22	3.84	11.13	
电，kW·h	440.93	741.84	271.20	104.98	
蒸汽，t	7.39	5.41	10.10	3.64	

表8　年产10kt己二酸成本及装备投资，元/t（己二酸）

项　目	环己烷氧化			苯酚加氢
	钴盐法	无催化氧化法	硼酸法	
原料及辅助材料费①	2396.48	2233.60	2137.6	3347.60
水、电、汽费	152.62	144.08	164.11	65.78
人工费	15	15	15	15
车间经费	569.10	380.63	641.12	428.14
车间成本	3133.20	2773.31	2957.83	3856.52
企业管理费	250.65	221.87	236.63	308.52
工厂成本	3383.86	2995.18	3194.46	4165.04
界区投资，万元	3772.00	2522.82	4112.20	2656.37
公用工程投资，万元	605.69	405.10	819.50	637.02
总计②，万元	4377.69	2927.92	4931.70	3293.39

① 所采用的主要原料价格为1987年价格：苯酚4000元/t，环己烷2400元/t，1987年国内己二酸售价约为5500元/t。

② 该投资是根据国外同类型装置投资情况估算而得。

② 无催化氧化法投资最少，成本也最低，原料消耗也较钴盐少。由于氧化阶段未用催化剂，氧化缓和，氧化深度较浅，副产物少，产率高。尽管单程转化率低，可通过增加循环量弥补。在4种工业生产工艺中，它的经济效益最好，见表8。

③ 苯酚法具有流程简单、副产物少、投资省等优点。但苯酚用途广泛，磺化法生产工艺落后；异丙苯法最起码的经济规模是50kt/a苯酚和30kt/a丙酮，后者又要消耗一定量的丙烯。所以苯酚的生产要比环己烷高得多，以此为原料生产己二酸显然是不经济的。

④ 钴盐法投资虽比同等规模的硼酸法低554万元，但成本却比硼酸法高189.4元/t，以10kt计，每年就要高出189万元，3年即可超过投资的节约额。由此可见，此法并不比硼酸法优越。

概括上述4种生产方法，归纳消耗定额、成本、投资及有关技术经济数据于表7～表10。

根据我国当前和今后相当长的时期内的能源、资金状况的国情，发展己二酸的生产应首先考虑采用以环己烷为原料的无催化氧化工艺；在某些有苯酚来源的地区，

表9　生产每吨精己二酸的主要技术经济指标

项　目	主要规格	数　量
主要原料		
工业己二酸，kg		1015
化工原材料		
活性炭，kg		0.57
公用工程		
蒸汽，t	表压 2451.65kPa (25kgf/cm²)	0.29
	表压 441.297kPa (4.5kgf/cm²)	0.56
冷却水，m^3	15℃	15.07
	30℃	26.67
工艺水，m^3		3.23
H_2（标准状态下），m^3	99.9%	43.48
电，kW·h		81.42

表10 生产每吨工业级己二酸的主要技术经济指标

项　目	主要规格	数量	备注
主要原料			
醇酮，kg	最小98.5%	749	
硝酸，kg	65%	910.65	以100%计
化工原材料			
铜，kg	最小99%	0.38	
五氧化二钒，kg	钒（干基）50～54%	0.23	
消泡剂，L	RHODORSIL 414	0.0058	
离子交换树脂，m^3		0.00026	
液氨，kg	99.8%	0.11	
公用工程			
蒸汽，t	表压，2451.65kPa ($25kgf/cm^2$)	0.44	
	表压，441.297kPa ($4.5kgf/cm^2$)	2.38	
冷却水，m^3	15℃	69.0	
	30℃	72.25	
锅炉水，m^3		0.22	
氮气（标准状态）	99.9%	0.52	
电，kW·h		193.94	

价格合理的情况下，可以考虑小规模苯酚法生产己二酸的工艺，但应经过技术经济论证，以保证企业的经济效益。

5. 衍生物

己二酸有多种衍生物，但就其实用价值和重要性而言，当数下列6类。

5.1. 己二腈

己二酸最重要的衍生物是己二腈，也叫1,4-二氰基丁烷 [111-69-3]，分子量108.14，沸点298～300℃ (101.3kPa)，154℃ (1.3kPa)，凝固点2.4℃，n_D^{25}1.4370，d_4^{25}0.9599。

它是生产尼龙66最主要的中间体，由它合成1,6-己二胺，简称己二胺。生产的工艺过程主要由己二酸的铵盐在磷酸或硼-磷催化剂存在下，经气相或液相脱水得己二腈。采用该工艺和采用二醇氨解 Celanese 工艺生产二胺的工厂近年来有些则转向为己二酸加氢生产己二醇。

50年代开始改用丁二烯和丙烯为原料进行生产。从1951年到1983年，杜邦公司使用丁二烯氯化工艺，中间体是1，4-二氯-2-丁烯，经与氰化钠反应生成3-己烯二腈，后者加氢得己二腈。

1965年以来，美国 Monsanto、英国和日本则采用丙烯腈电解偶联的方法（或改进的方法）生产己二腈[63]。

杜邦公司1972年开始用丁二烯直接氢氰化法生产己二腈[64]，美国的杜邦公司与法国的 Rhone-Poulenc 合作，在法国采用丁二烯进行生产。该工艺为两步法氢氰化。第一步，Ni (O) -亚磷酸盐络合物为催化剂，用路易士酸为促进剂[65～67]，得戊烯腈各异构体及甲基丁烯腈各异构体的混合物，使此混合物异构化成3-和4-戊烯腈占优势的中间体[68～70]。第二步紧接着进行反马式加成，氰化氢与戊烯腈加成生成己二腈。

ICI 采用了丙烯腈催化二聚的方法，金属膦或膦酸盐为催化剂，主要得到3-己烯二腈[71～73]，用经典方法加氢可得己二腈。

ICI 也开发了丁二烯卤化铜催化直接氢氰化工艺，所得到的3-戊烯腈[74]进行歧化生成二氰化丁烯（类）和丁烯（类）。二氰化丁烯（类）还可以由丁二烯与氰化氢在有氧和铜催化剂催化下直接制得[75]。二氰化3-丁烯（类）用经典方法加氢以制得己二腈。其它生产己二腈的方法参见文献[76，77]。

辽阳石油化纤公司采用法国 Rhone-Poulenc 公司技术，以工业级己二酸和氨为原料，以磷酸为催化剂，在250～290℃和压力30kPa下进行反应，得己二酸铵，加热脱水得己二腈、半腈和其它副产物。半腈继续脱水，回收己二腈。粗己二腈经精制得精己二腈，年产能力20kt。

5.2. 己二酸盐

己二酸与碱金属、氨（胺）可以生成可溶于水的碱金属盐和铵盐，而碱金属盐只可适度溶解，见表11。

最重要的己二酸盐是由己二酸与己二胺形成的盐，易溶于水，用于生产尼龙66，其化学反应及工艺过程参见文献[78]。

5.3. 酯及聚酯

用于生产己二酸酯所消耗的己二酸量仅次于聚酰胺。约有90%的酯用作增塑剂，约10%用于高效润滑剂。最常用的有己二酸的二（2-乙基己基）酯、二异癸基酯、二异丙基酯、正-辛基-正癸基酯及其它烃基酯。

表11　己二酸盐的溶解度

盐	溶解度，g/100g 水	温度，℃
二铵盐 [3385-41-9]	40	14
二钠盐 [7486-38-6]	59（半水合物）	14
二甲盐 [19147-16-1]	65	15
钙　盐 [22322-28-7]		
钙　盐 [18850-78-7]	.4（一水合物）	13
钙　盐	1（无水）	100
钡　盐 [60178-85-0]	12	12
	7	100

较高碳烃的己二酸酯特别适用为聚氯乙烯及其共聚物的增塑剂、也用作合成天然橡胶、聚苯乙烯及纤维素衍生物的增塑剂。这些酯可用常用的方法较容易地掺至各聚合物中，有很高的混溶性和杰出的低温性能，见表12。

表12　己二酸酯同各种树脂的兼容度①

增　塑　剂	聚氯乙烯②	聚苯乙烯③	乙基纤维素④	醋酸纤维素⑤	硝基纤维素⑥
己二酸二正癸基酯	C⑦	C	C	I	C
己二酸二(2-乙基己基)酯	C				
己二酸二(3,5,5-三甲基己基)酯	C⑦	C	C	I	C
己二酸二正丁基酯	C	I	C	C	C
己二酸二环己基酯	C	C	C	I	C

① C和I分别表示兼容和不兼容，指酯含量。

② 混合塑炼，组成含33.3%增塑剂。

③ 用含有20%高聚物的苯溶液，溶解9.1%的增塑剂和90.9%的聚苯乙烯进行混合浇铸成膜。

④ 以甲苯：乙醇为80：20溶剂溶有15%乙基纤维素的溶液进行混合浇铸成膜。薄膜含13%增塑剂和87%的乙基纤维素。

⑤ 用含20%高聚物的丙酮溶液，溶解20%增塑剂和80%乙酸纤维素进行混合浇铸成膜。

⑥ 用含有20%高聚物的乙酸丁酯溶液，溶解16.7%增塑剂和83.3%的硝基纤维素进行混合浇铸成膜。

⑦ 轻微渗出。

标出的量是指己二酸酯在PVC等的食品袋、膜、电绝缘材料、织物涂层中的用量。多数含己二酸酯的PVC的脆化温度为－41～－54℃[79]，这比用邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯或磷酸三甲苯酯的温度要低得多。己二酸二辛酯与其它增塑剂共同用于丙烯酰胺-乙烯-氯乙烯的共聚，可以生成一种用作非织造纤维素-尼龙掺合物的粘合剂，这种非织造纤维素-尼龙有良好手感和抗折性能(见非织造布)[80]。

透明树脂可由己二酸二烯丙基酯聚合[81]、己二酸二乙烯基酯聚合[82]、己二酸烯丙基乙烯基酯聚合而得[83]。上述各酯与不饱和单脂肪酸酯（例如乙烯基乙酸酯）共聚也可得类似的树脂[84]。

许多己二酸酯是非常重要的合成润滑剂，例如己二酸-2-乙基己基酯、己二酸-2-乙基丁基酯及己二酸-2-丁基辛基酯都是杰出的低温润滑剂。己二酸二辛酯及己二酸二癸酯则是高温润滑剂。己二酸丙二醇酯溶于异丙醇中形成稳定的液压流体并具有良好的润滑性能，且对金属无腐蚀性（见液压流体）。己二酸酯的各项常数见表13。

己二酸的线型聚酯和聚合增塑剂中最重要的一类要数己二酸聚酯[85]，它主要用于聚氨酯高弹体（见聚氨酯）和表面涂料[86,87]。

5.4.　酐

己二酸脱水生成线型聚合态酐[2035-75-8]，蒸馏它得环状单分子酐，很不稳定，容易又转变为线型聚合态酐。

5.5.　酰　胺

己二酰胺 $C_6H_{12}N_2O_2$ [628-94-4]，熔点228℃，不溶于冷水。

己二酸二甲酯与浓氢氧化铵反应，或在氨气中加热己二酸铵盐均可得己二酰胺。

5.6.　食品添加剂

己二酸被美国食品和药物管理局(FDA)规定，可以象常规食品规范一样用作所有的非常规食品的添加剂。它可以用作胶态甜点心、粉状精制果味饮料、瓶装饮料、果酱、果冻、肉冻、蔬菜罐头、糖果、调味品、提取汁、发酵粉等一系列食品的添加剂，用己二酸代替柠檬酸、酒石酸、酒石酸氢钾为食品添加剂的优点是不易吸潮，干燥食品用它，即使是在潮湿环境也可较长时间保存[88]。

6.　用　途

据PERE的1991年1月报道[89]，己二酸在美国的主要用途是用来制造尼龙66（含尼龙66纤维和尼龙66树脂），约占己二酸总量的88%。其次是聚氨酯，约占3%，第三位的是增塑剂，为2.5%。

表 13 己二酸酯类的物理和热力学常数①[91]

己二酸酯名称	CAS 登记号	分子式	分子量	相对密度 d_4^{20}	折光率 n_D^{20}	闪点② ℃	蒸气压 Pa③	沸程 ℃/kPa	熔点 ℃
单甲酯	[627-91-8]	$C_7H_{12}O_4$	160					160/1.6	3
单乙酯	[626-86-8]	$C_8H_{14}O_4$	174	1.081	1.4384			169～170/2.3	28～29
单丙酯	[6939-33-1]	$C_9H_{16}O_4$	188	1.0574	1.4401			146/0.53	
单丁酯	[7529-33-1]	$C_{10}H_{18}O_4$	202	1.0377	1.4418			155.5/0.53	
二甲酯	[627-93-0]	$C_8H_{14}O_4$	174	1.0625	1.4284			110/0.27	8.5
二乙酯	[141-28-6]	$C_{10}H_{18}O_4$	202	1.0261	1.4272		245/101.3	127/1.7	−21.4
二丙酯	[106-19-4]	$C_{12}H_{22}O_4$	230	0.9790	1.4314			155/1.3	−20.3
二异丙酯	[6938-94-9]	$C_{12}H_{22}O_4$	230					136/1.9	
二正丁酯	[105-99-7]	$C_{14}H_{26}O_4$	258	0.9652	1.4369	116	168～170/2.3	145/0.53	−37.5
二异丁酯	[141-04-8]	$C_{14}H_{26}O_4$	258	0.957	1.428^{25}	160	135～147/0.53	282/101.3	−20
二仲丁酯	[38447-22-2]	$C_{14}H_{26}O_4$	258	0.9543	1.4301			153～154/1.3	
二叔丁酯	[20270-53-5]	$C_{14}H_{26}O_4$	258					116/0.20	10
二戊酯(正、异混合物)	[14027-78-2]	$C_{16}H_{30}O_4$	286						−14
二异戊酯	[6624-70-0]	$C_{16}H_{30}O_4$	286	0.9455	1.4343			190/2.0	
二正己酯	[110-33-8]	$C_{18}H_{34}O_4$	314	0.9334^{25}	1.439^{25}			204～206/1.1	−8
二(1,3-二甲基丁基)酯	[55125-22-9]	$C_{18}H_{34}O_4$	314	0.926	1.433^{25}				
二辛酯	[123-79-5]	$C_{22}H_{42}O_4$	371	0.9135	1.4402^{25}			175/0.27	9.7
二(2-乙基己基)酯	[103-23-1]	$C_{22}H_{42}O_4$	371	0.927	1.447	196	320/200℃	214/0.67	−70
二异辛酯(各异构体混合物)	[1330-86-5]	$C_{22}H_{42}O_4$	371	0.928	1.445～	195～210	<6/150℃	205～220/0.53	<−70～
					1.449^{25}				−41
辛基癸基酯	[110-29-2]	$C_{24}H_{46}O_4$	399	0.915～	1.447～	200～230	<5.3/150℃	210～232/0.53	<−60～
				0.924_4^{25}	1.451^{25}			235/0.67	−4
二壬酯	[151-32-6]	$C_{24}H_{46}O_4$	399	0.914_4^{25}	1.445^{25}	202～232		230/0.67	<−60
二(3,5,5-三甲基己基)酯	[20270-50-2]	$C_{24}H_{46}O_4$	399	0.9130_4^{25}	1.4455^{25}			206/0.67	−10

续表

己二酸酯名称	CAS 登记号	分子式	分子量	相对密度 d_4^{20}	折光率 n_D^{20}	闪点[2] ℃	蒸气压 Pa[3]	沸程 ℃/kPa	熔点 ℃
二正癸酯	[105-97-5]	$C_{26}H_{50}O_4$	427	0.896	1.4481^{25}			244/0.67	26
二异癸酯	[27178-16-1]	$C_{26}H_{50}O_4$	427	0.917～	1.4495～	218	2.7/150℃	238～246/0.53	−84～−43
				0.922	1.4510^{25}		77.3/200℃	245/0.67	
二(十三烷基)酯	[16958-92-2]	$C_{32}H_{62}O_4$	511	0.891	1.459^{25}			349/101.3	
二环己基酯	[849-99-0]	$C_{18}H_{30}O_4$	310	1.013_4^{25}	1.4702^{26}			212/1.6	36～38
二(2-甲氧乙基)酯	[106-00-3]	$C_{12}H_{22}O_6$	262	1.075_4^{25}	1.439^{25}			185～190/1.5	−16
二(2-乙氧乙基)酯	[109-44-4]	$C_{14}H_{26}O_6$	290	1.036_4^{25}	1.439^{25}			165/0.53	<−70
二(2-丁氧乙基)酯	[141-18-4]	$C_{18}H_{34}O_6$	346	0.997	1.442^{25}	188	<227/150℃	208～215/0.53	−34
二丁氧乙氧乙基酯	[141-17-3]	$C_{22}H_{42}O_8$	435	1.025_4^{25}	1.447^{25}	166		240～260/	
								0.13～0.40	
二甲基环己基酯	[41544-42-7]	$C_{20}H_{34}O_4$	338	1.007_4^{25}	1.468^{26}	190	260/200℃	190～200/0.40	
二(四氢呋喃基)酯	[105-02-2]	$C_{16}H_{26}O_6$	314					200～207/0.20	5～15
苯基辛基酯	[3089-55-2]	$C_{21}H_{32}O_4$	348	0.998_4^{25}	1.479^{25}	7200		235～255/1.3	
双(2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯)酯	[31869-96-2]	$C_{30}H_{54}O_8$	543	1.0	1.4528^{25}	235		331/101.3	−34

① 参见文献[91]。

② 用 ASTM 的 D 法，克列夫兰开口杯测定闪点，可重现性±17℃。

③ Pa 转换成 mmHg，乘以 0.0075(kPa 则乘以 7.50)。

在西欧，与美国相似，59%的己二酸用于生产尼龙66纤维，18%用来制造尼龙66塑料，15%生产增塑剂，聚酯和聚醇约用8%。

日本，用于生产尼龙66的己二酸占64%，增塑剂用16%，不饱和聚酯则占18%。详见表14。

表14 己二酸各主要下游产品的需求与增长趋势[90]

生产国家（地区）	下游产品	1989	1990	1995	各下游产品的增长率%
美 国	尼龙66纤维	582	582	582	0.0
	尼龙66树脂	83	89	125	7.0
	聚氨酯树脂	23	24	31	5.0
	增塑剂	19	19	22	2.0
	其 它	16	16	18	1.9
	小 计	723	730	778	1.2
西 欧	尼龙66纤维（直接）	240	230	185	−4.2
	尼龙66纤维（经过己二胺）	150	140	100	−6.5
	尼龙树脂	120	128	180	7.0
	增塑剂	100	102	110	1.6
	聚酯聚醇	50	52	60	3.1
	小 计	660	652	635	−0.6
日 本	尼龙66	67	71	78	2.6
	增塑剂	17	17	20	2.8
	不饱和聚酯	19	21	23	3.2
	其它	2	2	3	7.0
	小计	105	111	124	2.9
	总计	1488	1493	1537	1.2

7. 产品规格和分析方法

7.1. 产品规格

己二酸是工业生产的纯化学品之一，是一类重要的食品添加剂。由于己二酸一般采用硝酸氧化醇酮混合物生产，其杂质含量是相似的，主要受醇酮混合物组成和精制过程的影响。工业品己二酸是白色、无嗅、可自由流动的单斜晶体。不同国家和地区，甚至生产厂家都有各自的规格标准。表15为前苏联国家标准，表16为美国Celanese化学公司的规格；表17为中国辽阳石油化纤公司的产品规格；表18为美国食品化学法典中食品级己二酸的标准。

表15 前苏联己二酸标准[92]

指 标 项 目	优 级	一 级
外观	白色结晶	
己二酸，%（重量）≥	99.7	99.6
色泽（Pt—Co）≤	10	20
熔融态色泽，（碘色标）≤	1	1
熔点，℃≥	151.5	151.0
水分，%（重量）≤	0.27	0.3
灰分，%（重量）≤	0.003	0.005
硝酸，%（重量）≤	0.0010	0.008
铁，%（重量）≤	0.0001	0.0003
草酸，%（重量）≤	0.006	0.007

表16 美国Celanese化学公司己二酸规格[93]

指 标 项 目	指 标 值
含量，%（重量）≥	99.8
色泽（Pt—Co），（在20%甲醇中）≤	10
水分，%（重量）≤	0.20
铁，ppm≤	1
闪点（TCC），F	385
凝固点，℃	152
沸点（760mmHg），℃	337.5

表17 中国辽阳石油化纤公司己二酸规格[94]

指 标 项 目	指 标 值
含量，%（重量）≥	99.7
外观	白色结晶
熔点，℃	151.5
灰分，ppm≤	7
水分，%（重量）≤	0.3
硝酸根，ppm≤	13
铁，ppm≤	1

表18 美国食品级己二酸规格[95]

指 标 名 称	指 标 值
含量，%（$C_6H_{10}O_4$的当量）	99.6～101.0
砷（以As计），ppm≤	3
重金属（以Pb计），ppm≤	10
熔程，℃	151.5～154
灰分，%	0.002
水分，%	0.2

7.2. 分析方法

己二酸中的水分、甲醇溶液颜色（APHA）以及铁和其它金属杂质的分析，可采用工业有机酸的分析方法[96]。食品级己二酸的分析方法见文献[97]。

己二酸含量分析采用酸碱滴定法，酚酞作指示剂[98]。水分由卡尔·费舍尔滴定法分析[99]。熔点测定使用毛细管测定法[100]。砷含量测定用二乙基二硫代氨基甲酸银测定[101]。重金属（以 Pb 计）含量测定用硫化物比浊法测定[102]。灰分的测定过程是用 100g 己二酸放在铂盘中，于 850℃灰化后，残留物用重量法分析[98]。非食品级己二酸灰分中的铁含量，由巯基乙酸进行比色分析。APHA 颜色分析是用 20g 己二酸的 100ml 甲醇溶液和标准 APHA 进行比较。酸性杂质采用样品酯化后气相色谱分析或直接液相色谱分析[103]。

8. 经济概况

己二酸是重要的有机化工原料，1989 年全世界生产能力约为 2007kt，其中美国和西欧占总生产能力的 82%，加拿大和日本占总生产能力的 10%，其它地区占总生产能力的 8%（见表 19）[104]。

表 19　世界己二酸的生产能力（1989 年 9 月）

地区和国别	生产能力 10kt	比例，%
美国	77.6	38.7
加拿大	12.0	6.0
西欧	86.0	42.9
英国	30.0	14.9
法国	26.0	13.0
联邦德国	25.5	12.7
比利时	2.5	1.2
意大利	2.0	1.0
东欧	5.4	2.7
前苏联	3.3	1.6
波兰	1.8	0.9
罗马尼亚	0.3	0.1
日本	8.7	4.3
中国	5.5	2.7
巴西	5.5	2.7
合计	200.7	100.0

1989 年世界己二酸的供需情况基本平衡，消费量略高于产量，开工率为 88%，总产量是 1762kt，消费量是 1794kt（表 20）。其中美国产量占世界总产量的 42.2%，消费量占世界总消费量的 39.6%；西欧产量占 43.6%，消费量占 41.4%。可见，美国是世界上己二酸生产和消费大国。

表 20　1988 年世界己二酸生产和消费情况

地区和国别	产量 10kt	比例 %	消费 10kt	比例 %
美　国	74.4	42.2	71.1	39.6
加拿大	8.0	4.5	6.5	3.6
西　欧①	76.9	43.7	74.2	41.4
日　本	7.3	4.1	10.1	5.6
其　它②	9.6	5.4	17.5	9.8
合　计	176.2	99.9	179.4	100.0

① 包括土耳其。

② 包括非洲，澳大利亚，东欧，墨西哥和南美洲。

己二酸和己二胺是制备尼龙 66 的原料。60 年代初期，几乎所有的己二胺是通过己二酸和氨成盐，经脱水生成己二腈，然后加氢生成己二胺来生产的，所以己二酸既作为尼龙 66 的酸组分又作为胺组分。随着新的己二胺合成路线的开发成功和相继投产，使己二酸用于生产己二胺和己二腈的消费量减少。例如，杜邦公司开发成功的丁二烯和氰化氢反应制己二腈工艺路线[104]，孟山都化学公司开发成功的丙烯腈电解偶联制己二腈工艺路线[105]等。1981 年美国终止了己二酸生产己二胺和己二腈的工艺路线。然而由于尼龙 66 树脂、聚氨酯和增塑剂等的需求不断增加，使己二酸的生产和消费稳步上升（表 21 和表 22）。

生产尼龙 66 纤维和树脂的公司几乎垄断了己二酸的生产，美国销售的己二酸仅占总产量的 10～15%（表 17），这一部分基本用于非尼龙用途。1970 年美国己二酸的产量已达 490kt 以上，消费量达 480kt 以上。1979 年产量达 787kt，消费量达 773kt，为历史最高点。1970 年到 1979 年 10 年间产量平均增长率为 6%，消费量年均增长率也为 6%。1980 年到 1982 年 3 年间，由于世界经济衰退，以及小型环己烷路线和苯酚路线生产己二酸工厂的关闭等原因，使己二酸的生产和消费连续下降。1982 年跌至 1971 年以来的最低点。1982 年己二酸产量为 569kt，比 1979 年下降了 28%；消费量为 514.3kt，比 1979 年下降了 34%。1983 年以后产量和消费缓慢增加，到 1988 年，己二酸产量达 744kt，消费量达 711kt。1983 年到 1988 年，产量年均增长率为 3.7%，消费量年均增长率为 2.1%。

近几年内，日本、德国、朝鲜、新加坡和中国等均将有新的生产装置投入运行。所以，就世界范围内而言，

己二酸将供过于求。

表21 美国己二酸历年产量和销售情况（10kt）

年　份	产　量	销售量	年　份	产　量	销售量
1970	49.1	5.8	1980	66.7	
1971	59.2	6.1	1981	62.6	7.1
1972	67.6	6.5	1982	56.9	6.3
1973	71.1	6.9	1983	60.8	8.9
1974	67.1	5.6	1984	63.1	9.1
1975	60.9	4.9	1985	66.0	9.4
1976	68.7	4.6	1986	68.9	10.2
1977	69.7	8.2	1987	72.1	
1978	73.5		1988	74.4	
1979	78.7				

表22 美国己二酸历年消费分布情况（10kt）

年　份	尼龙-66纤维	尼龙-66树脂	聚氨酯	增塑剂	己二腈/己二胺	其它	合计
1976	44.8	4.6	2.8	1.63	12.2	1.95	67.9
1977	49.5	4.6	2.9	1.77	12.6	1.59	73.0
1978	53.5	5.1	3.0	1.81	6.3	1.40	71.1
1979	57.9	5.9	3.1	2.00	6.8	1.59	77.3
1980	50.4	4.6	3.0	1.81	4.1	1.45	65.4
1981	49.9	5.2	3.0	2.00	0	1.36	61.4
1982	41.2	3.7	2.8	1.86	0	1.81	51.4
1983	51.0	5.2	3.0	2.04	0	1.90	63.0
1984	50.8	6.2	3.2	2.27	0	1.81	64.3
1985	47.8	6.3	3.5	2.31	0	1.68	61.6
1986	51.3	7.4	3.5	2.45	0	1.50	66.3
1987	54.9	7.8	3.6	2.63	0	1.63	70.6
1988	54.4	8.6	3.6	2.72	0	1.68	71.1
1993	58.3～59.0	11.6～12.0	4.1～4.3	2.8～3.0	0	2.0～2.1	79.6
1988～1993年年增长率%	1.4～1.6	6～7	2.5～3.5	1～2	0	4～5	2.1～2.5

中国己二酸生产能力约占世界总能力的2.7%，1989年生产能力约为60kt，仅辽阳石油化纤公司生产能力就达55kt。己二酸在中国主要用于制造尼龙66盐，约占总消费量的99.5%以上，其它少量用于尼龙66树脂生产。近年来，由于尼龙66盐生产的不断上升，使国内己二酸市场紧张，需求增加。1990年己二酸的市场需求量为64.4kt，预计1993年需求量达91.8kt[106]。

9. 包装、贮藏和运输

己二酸性质稳定，无毒无味。一般用内衬聚四氟乙烯塑料袋，外套聚丙烯编织袋包装[107]。在贮藏和运输中要防止受潮、雨淋、水浸。不得与碱性物质、金属、有机溶剂接触，以免发生反应、溶解和变质。

10. 健康与安全

己二酸是一种低口服毒性的弱刺激性物质，是美国食品和药物管理局批准的食品添加剂之一。动物新陈代谢和病理学研究结果表明，己二酸和柠檬酸、酒石酸一样安全[108]。小鼠口服半致死剂量LD_{50}为3600mg/kg，兔眼中等刺激量为20mg/24h[109]。己二酸对裸露的粘膜（眼睛、鼻子、呼吸道等）产生刺激作用，应当防止吸入和过多接触。当眼部受到污染后应立即用大量的水长时间冲洗。接触过的皮肤应用水和肥皂进行清洗。吸入己二酸的患者应移到室外呼吸新鲜空气；呼吸困难者给以氧气；不能呼吸者进行人工呼吸。误食己二酸的患者应用水清洗口腔，然后送往医院治疗。

正常情况下使用己二酸无需特殊防护，但应注意个人卫生，避免长时间的和重复的皮肤接触和眼部刺激。和其它有机粉尘一样，应控制粉尘浓度和防止静电火花。己二酸粉尘和空气混合的爆炸极限为：3.94～7.9%[110]。

11. 环境影响

己二酸生产过程中造成的环境污染主要是由于硝酸氧化环己醇或环己醇和环己酮混合物时放出的氧氮气体。主要“三废”排放及处理过程见表23。

表23 己二酸生产过程中“三废”排放及治理

“三废”名称	有害物	含　量	排放口	治　理
氧化尾气	环己烷	0.5%	氧化反应后惰性气出口	
吸收尾气	NO_x	0.03%NO 大量N_2O	吸收塔尾气排放口	加大吸收容量；用碱液吸收；用空气稀释等
稀酸水	HNO_3	0.1%	离心、浓缩	采用闭路循环；增加浓缩量；碱中和
废碱水	NaOH 环己烷等有机物	2～5%NaOH 微量有机物	环己烷氧化反应后皂化处理液	盐酸中和后用轻质油萃取水相中有机物

参考文献

[1] Meketle, J. J., "Encyclopedia of Chemical Processing and Design", Macel Dekker, Inc., vol. 2, pp. 128～146, New York, 1977.

[2] "Kirk Othmer", 3rd ed., vol. 1, pp. 510～530, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1978.

[3] "Ullmann", 5th ed., vol. A1, pp. 269～278, 1985.

[4] Micovic, V. M., et al., "Organic Synthsis" Collective, vol. 2, p. 264 & 277, John Wiley & Sons Inc., New York, 1943.

[5] 同[3]。

[6] Adamov, A. A., et al., *Sov. Chem. Ind.*, 7, 1273(1975); GB 1282927(June 27, 1972), (El Paso Products Co.).

[7] 同[3], p. 325。

[8] JP 72～44204(Nov. 8, 1972), Ishimoto, S. et al., (Teijin Ltd.).

[9] DE 241897(Jan. 11, 1911), Boyer, F. (Farben Fabriken Bayer A. G.).

[10] US 3629316(Dec. 21, 1971), Hatten, J. L., Nauck, K. R. (El Paso Products Co.).

[11] US 2284525(May 26, 1942), Larchar, A. W. (E. I. du Pont de Nemours & Co. Inc.).

[12] 同[4], vol. 1, p. 192。

[13] Sheehan, J. C., O'Neil, R. C., White, M. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 3376(1950).

[14] Broun, A. S., *J. Gen. Chem. USSR.* 6, 612(1936).

[15] 同[3], p. 169。

[16] Berezin, I. V., Denisov, E. T., Emanuel, E. M., "The Oxidation of Cyclohexane", Pergamon, New York, 1966.

[17] US 3917708 (Nov. 4, 1975), Kuessner, A., Herman, G. (Badische Anilin-Und-Soda-Fabrik A. G.).

[18] US 3530185 (Sept. 22, 1970), Pugi, K. (E. I. Du Pont de Nemours & Co., Inc.).

[19] CH 510599 (Sept. 15, 1971), Buck, A., Forrer, H. (Inventa A. G.).

[20] *Hydrocarbon Process.*, 48, 163(1969).

[21] GB 1147286 (Apr. 2, 1969), Gey, W., Haeckel, E., Corsepius, H. (Vicker-Zimmer A. G.).

[22] GB 1025752 (Apr. 14, 1966), (Petrocarbon Developments Ltd.).

[23] US 3932513 (Jan. 13, 1976), Russell, J. L. (Halcon International. Inc.).

[24] Landeghem, H. V., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 13, 317 (1974).

[25] GB 970450 (Sept. 23, 1964), (Stamicarbon N. V.).

[26] BE 827835 (Oct. 13, 1975), (E. I. Du Pont de Nemours & Co., Inc.).

[27] US 3923895 (Dec. 2, 1975), Costantini, M. et al., (Rhone-Poulenc S. A.); US 3925316, 3927105 (Dec. 9 and 16, 1975), Brunie, J. C., Crenne, N. (Rhone-Poulenc S. A.).

[28] US 3941845 (Mar. 2, 1976), Voskuil, W., Vander Donck, J. J. M. (Stamicarbon B. V.).

[29] 同[1], vol. 2 P. 135。

[30] Alagy, J., et al., *Hydrocarbon Process.*, 47(12), 131(1968).

[31] Chauvel, A., *Eur. Chem. News*, (Large Plant Supplement), 43 (Sept. 1965); *Eur. Chem. News*, 32 (June 9, 1967); 30 (July 14, 1967); 34 (Mar. 15, 1968).

[32] BE 626227; US 3234449; 3109864.

[33] Jones, K., Steiner, H., "Symposium on Oxidation in Organic Chemistry", Manchester, March 24, 1963.

[34] Bashkirov, A. N., et al., *Dokl. Akad. Nauk.*, SSSR, 118(1), (1958); Bashkirov, A. N., Kamzolkin, V. V., "Fifth World Petroleum Congress", Section Ⅳ, Paper 15, 1959.

[35] GB 979268 (Jan. 1, 1965), Mather, J. G., Webster F. G. (Imperial Chemical Ind., Ltd.).

[36] SU 396315 (May 22, 1974), Vesel'chakova, T. L. et al.

[37] CA 789040 (July 2, 1968), Haurer, E., Wenner G. (Badische Anilin-Und Soda-Fabrik A. G.).

[38] GB 1092603 (Nov. 29, 1969), Riegelbauer, G., Wegerich, A., Kuerzinger, A., Haarer, E. (Badische Anilin-Und Soda-Fabrik A. G.).

[39] US 3359308 (Dec. 19, 1967), Sampson, O. A. Jr. (E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc.).

[40] US 3754024 (Aug. 21, 1973), Foster, F. L., Hay, P. (Imperial Chemical Industries, Ltd.).

[41] GB 914510 (Jan. 2, 1963), Brierley, C., Robson, N. S., Ruddell, J. C., Webster, F. G. (Imperial Chemical Industrise Ltd.).

[42] NL 6411575 (June 8, 1965), (Scholven-Chemie A. G.).

[43] DE 1518242 (May 15, 1963), Zimmer, H. J. (Verfahrenstrechnik).

[44] Zindsay, A. F., *Chem. Eng. Sci.*, (Special Supplement), 3 (1954).

[45] "Progress Economics Program", pp. 145～147, California, Sept., 1989.

[46] Tanaka, *Chem. Technol.*, 4, 555 (1974); *Hydrocarbon Process*, 53, 114 (1974).

[47] US 3231608 (Jan, 25, 1966), Koller, J. (Gulf Research & Development Co.).

[48] US 4902827 (Feb. 20, 1990) (Eastman Kodak).

[49] US 3654355 (Apr. 4, 1972), Mueller, W. H., Campbell, C. R. (Monsanto Co.).

[50] GB 1462480 (Aug. 6, 1975), (Toray Industries, Inc.).

[51] US 3701804 (Oct. 31, 1972), Knoth, W. H. Jr., Parshall, G. W. (E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc.).

[52] EP 0355075/A2 (Feb. 21, 1990), (Rhone-Poulenc Chimie).

[53] US 4169956 (BASF).

[54] US 4171451 (BASF).

[55] US 4633051 (Dec. 30, 1986), (Monsanto).

[56] US 4889949 (Dec. 26, 1989), (Rhone-Poulenc Chimie).

[57] *Eur. Chem. News*,24(Jan. 15,1990).
[58] Wood,A. ,*Chem. Week*,8(July 25,1990).
[59] *Chem. Week*,6(Mar. 14,1990).
[60] 同[59]。
[61] EP 0316142(May 17,1989),(Mitsui Petrochemical).
[62] 崔月琪、宋冠秦,中国化工信息,14,2～3(1991)。
[63] Baizer,M. M. ,Danly,D. E. ,*Chem. Technol.* ,10,161～164,302～311(1980).
[64] *Eur. Chem. News*,**23**,Feb. 17,1973.
[65] US 3496217(1970),Drinkard,W. ,Kassal,R. (Du Pont).
[66] US 3496218(1970),Drinkard,W. (Du Pont).
[67] US 3766237(1973),Drinkard,W. (Du Pont).
[68] US 3526654(1970),Hildebrand,G. (Du Pont).
[69] US 3536748(1970),Drinkard,W. ,Lindsey,R. (Du Pont).
[70] US 3542847(1970),Drinkard,W. ,Lindsey,R. (Du Pont).
[71] US 4138428(1979), Jennings, J. , Hogan, P. , Kelly,L. (ICI).
[72] US 4316857(1982),Gilbert,A. (ICI).
[73] US 4059542(1977),Jennings,J. ,Kelly,L. (ICI).
[74] US 4210558(1980),Crooks,G. (ICI).
[75] GB 2077260(1981),Waddan,D. (ICI).
[76] US 3954831(1976),Onsager,O. (Halcon).
[77] US 3795694(1974),Onsager,O. (Halcon).
[78] Kohan,M. I. ,"Nylon Plastics",pp. 14～82,J. Wiley & Sons,New York,1973.
[79] Mellan,I. ,"The Behavior of Plastics",Pergamon Press Inc. , New York,1961.
[80] DEQS 2064746(Aug. 12,1971),Graham,P. R. (Monsanto Co.).
[81] US 2311327 (Feb. 16, 1943), Bradley, T. F. (American Cyanamid).
[82] US 2472434(June 7,1949),Pechukas,A. (Pittsburgh Plate Glass Co.).
[83] GB 595061(Nov. 26,1947),(Pittsburgh Plate Glass Co.).
[84] US 2444817(July 6, 1948),Fordyce, R. G. (Monsanto Co.).
[85] *Chem. Eng. News*,**52**,9(Oct. 21,1974).
[86] "Chemical Economics Handbook",p. 608. 5032N, Stanford Research Institute,Menlo Park,Calif. ,Jan. ,1974.
[87] Carmichael,L. A. ,Manno,P. J. ,"Polyurethanes","Stanford Research Institute Report No. 10A" p. 28, Menlo Park, Calif. ,1972.
[88] Danly,D. E. ,Campbell,C. R. ,"Food Grade Adipic Acid", in"Monsanto Technical Bulletin O/FL-6",Monsanto Chemical Intermediates Company,1991.
[89] 同[88]。
[90] 同[88]。
[91] Keller,R. E. in Senll,F. ,Hiltonm,C. (ed.),"Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis",vol. 4,p. 424,Interscience Publishers,a division of John Wiley & Sons, Inc. , New york,1967.
[92] ГОСТ 10558—80。
[93] 化工部标准化研究所编译,《化工产品质量标准汇编(内部资料)》,475页,1985年。
[94] 辽Q190—82。
[95] FCC Ⅲ—81.
[96] 同[91],pp. 408～423。
[97] National Academy of Sciences,"Food Chemicals Codex", 2nd ed. ,pp. 21～22,National Academy Press,Washington,D. C. ,1972.
[98] 同[97],p. 21。
[99] 同[97],p. 977。
[100] 同[97],p. 931。
[101] 同[97],p. 865。
[102] 同[97],p. 920。
[103] Schwarzenbach,R. ,J. *Chromatogr.* ,**251**,339～358(1982).
[104] *Eur. Chem. News*,**23**,17(Feb. 9,1973).
[105] *Eur. Chem. News* (Suppl. 8),**27**,677(Feb. 28,1975).
[106] 韦方,中国化工信息,17,3(1993)。
[107] 化工部科学技术情报所编,《化工产品手册——有机化工原料》,上册,234页,化学工业出版社,北京,1985年。
[108] Horn,H. H. ,Holland,E. G. ,Hazelton,L. N. ,*Agric. Food Chem.* ,5,759(1957).
[109] Lenga,R. E. ,"Safety —— The Sigma-Aldrich Library of Chemicals Safety Data",vol. 1,p. 68,Sigma-Aldrich Corporation,Milwaukee,1988.
[110] 魏文德主编,《有机化工原料大全》,第二卷,633页,化学工业出版社,1989年。
[111] "实践与应用"(内部资料),1992年。

ji'neixian'an

己内酰胺　Caprolactam

施祖培　巴陵石油化工公司研究院

1. 概述…… 877
2. 物理性质…… 878
3. 化学性质…… 879
4. 生产方法…… 879
4.1. 传统法…… 881
4.2. BASF 法 …… 882
4.3. Inventa 法 …… 882
4.4. DSM/HPO 法 …… 882
4.5. PNC 法 …… 883
4.6. Snia 法…… 884
4.7. 其它方法…… 886
4.8. 精制…… 888
5. 规格与分析方法…… 888
5.1. 产品规格…… 888
5.2. 分析方法…… 889
6. 毒性与安全…… 889
7. 包装与贮运…… 889
8. 经济概况…… 890
9. 用途…… 892
参考文献…… 893

1. 概　述[1]

己内酰胺 [105-60-02] (caprolactam, 2-oxohexamethyenimine, hexahydro-2*H*-azepin-2-one)，一般即指ε-己内酰胺，分子量 113.16，分子式 $C_6H_{11}ON$，结构式 $CH_2(CH_2)_4CONH$ 。

德国学者 S. Gabriel 和 T. A. Mass 于 1899 年首次报道由加热ε-氨基己酸获得了己内酰胺。翌年，O. Wallach 利用贝克曼 (Beckmann) 重排 (转位) 反应，在硫酸中加热环己酮肟获得己内酰胺。但限于当时的历史条件未能在工业上得到应用。1937 年，德国 I. G. Farben 公司的 P. Schlack 开创了己内酰胺生产和应用的新纪元，他以氨基己酸盐为催化剂，使己内酰胺开环聚合，聚合体纺得纤维的商品名 Perlon，诞生于 1938 年 1 月。

二次世界大战期间，德国建设了一些工业装置，生产聚酰胺 6 纤维，主要在军事工业上用作降落伞、绳索和各种军用服装等，后又扩大到民用和工业领域。当时采用苯酚为原料，加氢得环己醇，再脱氢得环己酮，环己酮和羟胺硫酸盐反应生成环己酮肟，转位成己内酰胺。

第二次世界大战后，I. G. Farben 公司的技术公开，不少国家的化工公司纷纷建设己内酰胺装置，到 1960 年，世界己内酰胺产量已达到 180kt。50 年代后期，随着石油化学工业的发展，石油苯的产量增加很快，以苯为原料，加氢得环己烷，氧化得环己醇、环己酮的工艺得到应用，从而使环己烷氧化工艺成为生产己内酰胺主要中间体——环己酮的主要方法。

在羟胺合成方面，传统的方法为拉西 (Raschig) 法，最初用亚硝酸钠为原料，后来通常用亚硝酸铵。1965 年 BASF 公司开发的氧化氮 (NO) 加氢还原法工业化，使副产硫酸铵减少。荷兰 DSM 公司开发的将硝酸根离子加氢还原制羟胺磷酸盐，再与环己酮肟化的所谓 HPO (hydroxylamine phosphate oxime 之缩写) 法，于 1971 年实现了工业化，近年来在全世界得到广泛应用。

还有两种生产己内酰胺的技术也取得了成功。一种是日本東洋人造丝 (现为東レ) 开发的环己烷光亚硝化法。该方法为环己烷与氯化亚硝酰反应，一步即生成环己酮肟盐酸盐，已于 1963 年建成工业装置。这是光化学反应在工业上应用的一个重要例子。另一种是意大利 Snia Viscosa 公司 (现为 Societa Chimica del Friuli SPA) 开发的以甲苯为原料生产己内酰胺的环己烷羧酸法，于 1962 年建成工业生产装置。

也曾经在工业上采用过其它一些方法，但都因存在一些问题而停止生产。例如，Du Pont 公司的硝基环己烷法，于 1961 年建成工业生产装置，因收率不高，且有操

作危险，于1966年停止生产。Union Carbide公司的己内酯法，于1966年实现工业化，由于经济效益欠佳，1971年停止生产。

1992年，世界己内酰胺的生产能力约为3.6Mt，其中68%以环己烷为原料，25%以苯酚为原料，5%以甲苯为原料。

90年代初全世界生产己内酰胺最大的5个生产厂家是德国BASF公司，荷兰DSM公司，美国Allied Signal公司，日本宇部興産株式会社和东丽（東レ）公司，合计约占世界总能力的44%，它们在己内酰胺生产中占有重要的地位。

2. 物理性质[2]

己内酰胺在常温下是白色结晶固体，易吸湿，具有特殊气味，非常易溶于水和大多数有机溶剂，微溶于高级脂肪烃。熔融状态的己内酰胺是极性和非极性有机化合物的良溶剂。其物理性质见表1～表4。

表1 己内酰胺的物理性质

项　目	数　据
熔点，℃	69.3
密度，kg/L	1.0135（80℃）
	0.9983（100℃）
	0.9829（120℃）
沸点，℃	266.9（101.3kPa）
	180（6.67kPa）
	150（2.67kPa）
	132（0.67kPa）
折射率	1.4935（40℃）
	1.4965（31℃）
粘度，mPa·s	12.3（70℃）
	9（78℃）
	8.5（80℃）
	6.1（90℃）
临界温度，℃	399
临界压力，MPa	4.77
闪点(闭杯)，℃	125
燃点，℃	140
偏心因子	0.477
熔化热，J/g	108.86
汽化热，J/g	511（80℃）
生成热，J/g	−2840（25℃，液体）
聚合热，J/g	138
比热容，J/(kg·K)	
固体	1380（25℃）
	1340（28.5℃）
	1420（35℃）
液体	2117（70℃）
	2268（80℃）
	2412（110℃）
	2504（140℃）
	2608（178℃）
蒸气	1640（100℃）
燃烧热，J/g	−31900（25℃，液体）
临界密度，g/cm³	0.333
临界Riedel常数	8.1

表2 己内酰胺气体的性质

温度 K	定压热容 J/（kg·K）	粘　度 μPa·s	导热系数 cW/（m·K）
250	1246		
300	1438		
350	1616	8.741	1.49
400	1781	9.943	1.86
450	1935	11.139	2.26
500	2077	12.332	2.68
550	2096	13.520	3.11
600	2328	14.704	3.56
650	2438	15.885	4.02
700	2539	17.078	4.48
750	2631	18.247	4.98
800	2716	19.370	5.44
850	2793	20.454	5.90
900	2863	21.502	6.36
950	2929	22.518	6.78
1000	2985	23.504	7.24

表3 己内酰胺的溶解度，%（重量）

溶　剂	20℃	30℃	40℃	50℃
水	82	86.5	90	93.5
甲苯	26	36.5	51	66.5
环己烷	2	2.5	7	18.5
乙酸乙酯	24.2	33.3	48.5	66.2
甲乙酮	34.6	45.7	59.2	72.9
环己酮	34.6	42.2	54.5	62.2
苯	51.5	60.5	69.0①	78.0

① 于37℃。

表 4　己内酰胺水溶液的沸点，℃

压力	溶液中己内酰胺的含量，%（摩尔）								
kPa	10	20	30	40	50	60	70	80	90
4.0	30.2	31.7	33.7	36.6	41.0	47.8	60.0	75.0	80.0
6.7	41.5	45.0	49.5	55.0	61.0	66.0	71.0	77.0	106.0
10.7	48.5	50.0	52.4	55.9	62.9	68.7	82.0	101.0	131.0
24.0	65.3	67.1	70.0	74.1	79.7	88.3	102.0	121.0	150.0
101.3	102.2	104.4	107.4	111.9	118.0	126.8	140.0	168.8	221.6

水-己内酰胺体系的熔点数据如表 5 所示。

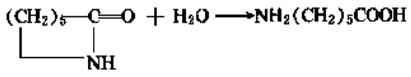
表 5　水-己内酰胺体系的熔点

水含量，%（重量）	熔点，℃	水含量，%（重量）	熔点，℃
0	69.3	34	−18
10	39.5	50	−12
20	11.5	100	0
30	−10		

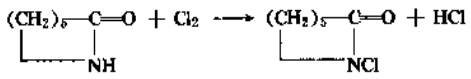
3.　化学性质

己内酰胺是一种环酰胺，可以发生水解、氧化、卤化和其它反应。并易于聚合为高分子量线型高聚物。通过一系列反应，己内酰胺可转化为生物和营养所必需的氨基酸——L-赖氨酸[3]。

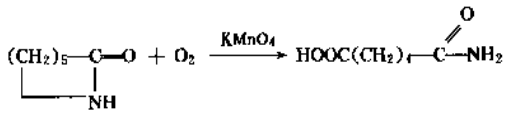
（1）水解反应　己内酰胺在酸性或碱性介质中，在水存在下容易水解而开环，得到氨基己酸：



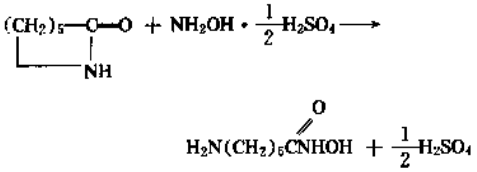
（2）氯化反应　己内酰胺能与氯气反应生成氯代己内酰胺：



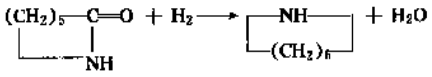
（3）氧化反应　在高锰酸钾存在下，己内酰胺能发生氧化反应生成羧基己酰胺：



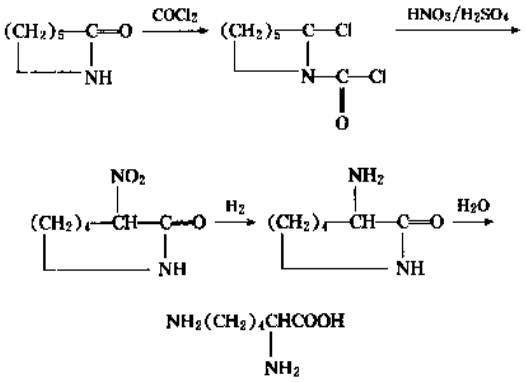
（4）与羟胺作用　己内酰胺与羟胺作用能生成 ε-氨基羟肟酸：



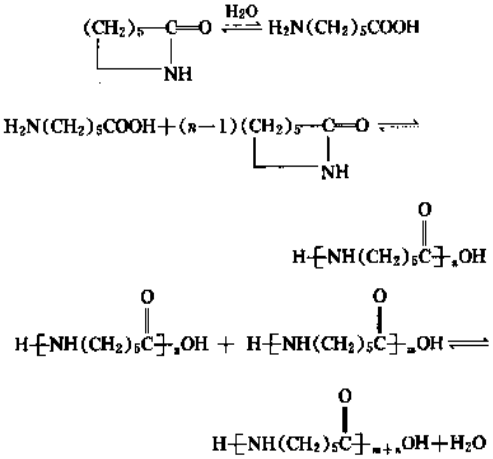
（5）与氢反应　己内酰胺加氢分解生成环己胺：



（6）生成赖氨酸[4]　己内酰胺可与光气反应生成己内酰亚胺酯，硝化生成硝基己内酰胺，加氢还原得到氨基己内酰胺，水解生成赖氨酸：



（7）开环聚合　在有水或催化剂存在下，260～270℃时，己内酰胺开环聚合成聚己内酰胺（聚酰胺 6）：



4.　生产方法[5~8]

己内酰胺的工业生产方法可以归纳为以下 4 类：

（1）环己烷氧化制环己酮，再与羟胺肟化生成环己酮肟，经 Beckmann 重排得己内酰胺。

（2）苯酚加氢制环己酮，经肟化、Beckmann 重排得己内酰胺。

（3）甲苯氧化制苯甲酸，加氢得环己烷羧酸，与亚

硝酰硫酸反应生成己内酰胺。

(4) 环己烷与亚硝酰氯发生光亚硝化反应生成环己酮肟，经 Beckmann 重排得己内酰胺。

还有一些方法在工业上曾经采用或有可能采用，这些方法归纳于图 1。

工业生产己内酰胺的工艺又可分为 7 种：传统法、DSM/HPO 法、BASF 法、Inventa NO 还原法（或（Inventa 新法）、Allied 法（以传统法为基础）、PNC（东丽）法，以及 Snia Viscosa 法。这些方法的主要区别之一是副产硫酸铵的量不同。有些工艺不副产硫酸铵，但尚未工业化。7 种工业方法的主要特征归纳于表 6，表中，方法之下括号内为所用原料。

生产羟胺盐的最早方法称 Raschig 法。采用 Raschig 法的整个己内酰胺生产路线称为传统法，Stamicarbon、Allied 和 Inventa 最初就采用这种方法。上述从环己酮制造己内酰胺的方法都是传统法的改进，DSM/HPO（传统的 Stamicarbon 法的改进）及 BASF 和 Inventa 的 NO 还原法（最初的 Inventa 法的改进）都是进一步的发展。

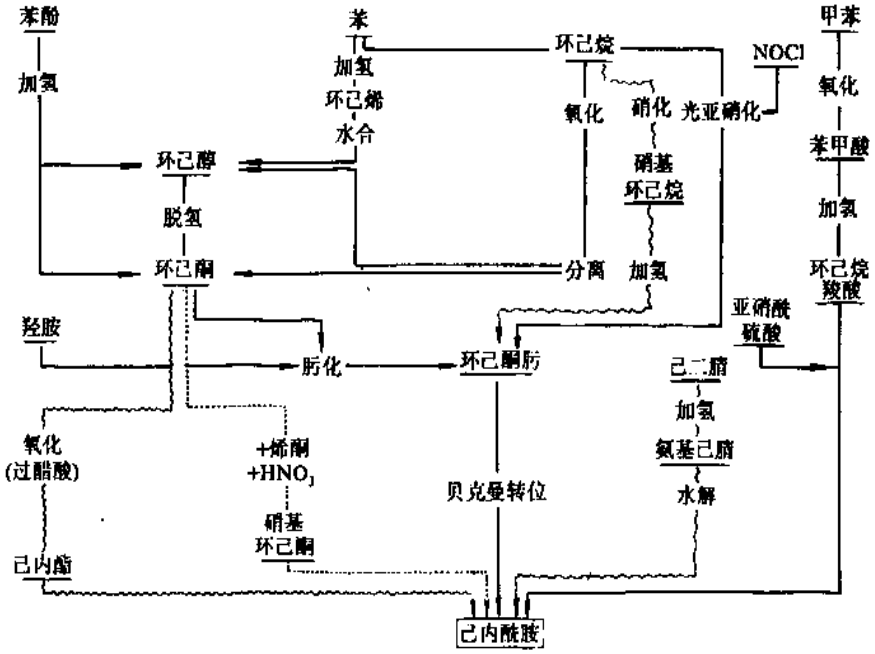


图 1 己内酰胺生产路线

——工业上采用的路线；～～ 工业上曾采用的路线；……工业上有潜在可能的路线

表 6 己内酰胺工业生产方法特征

项 目	传统法	DSM/HPO 法	BASF 法	Inventa 法	Allied 法	Snia 法	PNC 法
	(苯酚或环己烷)	(苯酚或环己烷)	(环己烷)	(环己烷)	(苯酚)	(甲苯)	(环己烷)
副产硫酸铵量(t/t 己内酰胺)							
羟胺生产和肟化	2.8		0.7	0.7	?		
转位	1.7～1.8	1.7～1.8	1.7～1.8	1.7～1.8	1.7～1.8		1.7～1.8
亚硝化						3.1～4.1	
羟胺生产	Raschig 法	NO_3^- 催化加氢	NO 催化加氢	NO 催化加氢			
环己酮生产	①	①	②	②			
环己酮肟生产	肟化	肟化	肟化	肟化	肟化		光亚硝化
转位	③	③	③	③	③	③	③

① 苯酚加氢或环己烷氧化。

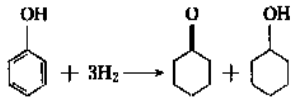
② 环己烷氧化。

③ 在发烟硫酸存在下转位，再用氨中和。

4.1. 传统法[9~16]

传统法是己内酰胺生产方法中最早工业化的方法，它以苯酚为原料，经加氢，环己醇脱氢，环己酮肟化，转位，中和和精制获己内酰胺成品。或以环己烷为原料，经氧化得环己醇和环己酮，后面的步骤同上。苯酚法制己内酰胺生产流程图见图2。制取方法如下。

(1) 环己酮的合成　环己酮可用苯酚为原料制取，苯酚加氢制环己醇和环己酮的反应式如下：



加氢反应可在液相进行，用镍或类似的催化剂，在缓和的氢压下，转化率很高，主要生成环己醇，环己醇再脱氢生成环己酮。也可进行气相加氢。苯酚在气化器中与氢气混合，在130~150℃，0.98~2.45MPa压力下转化成环己醇。生成的气体经冷凝后，进入分离器中与氢气分离，过量氢气循环使用。冷凝液进入精馏塔，除去副反应产物和未转化的苯酚，得粗环己醇，再精馏得精环己醇。精环己醇经气化、脱氢、冷凝、精馏得精环己酮。

Allied化学公司开发并投入使用的苯酚液相催化加氢工艺主要产物是环己酮。苯酚转化率95%，环己酮收率97%，可省去环己醇脱氢工序。

(2) 羟胺的合成　羟胺合成采用传统的Raschig法，即先将氨经空气催化氧化生成的N_2O_3用碳酸铵溶液吸收，生成亚硝酸铵。然后用二氧化硫还原，生成羟胺二磺酸盐，再水解得羟胺硫酸盐溶液，其反应式如下：

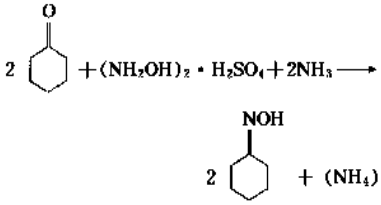
$$N_2O_3+(NH_4)_2CO_3\longrightarrow 2NH_4NO_2+CO_2$$

$$2NH_4NO_2+4SO_2+2NH_3+2H_2O\longrightarrow 2HON(SO_3NH_4)_2$$

$$2HON(SO_3NH_4)_2+4H_2O\longrightarrow$$

$$(NH_2OH)\cdot H_2SO_4+2(NH_4)_2SO_4+H_2SO_4$$

(3) 环己酮肟的合成　将合成的羟胺硫酸盐与环己酮反应，同时加入氨水中和游离出来的硫酸，即同时生成环己酮肟和硫酸铵，该反应也称肟化，反应式如下：



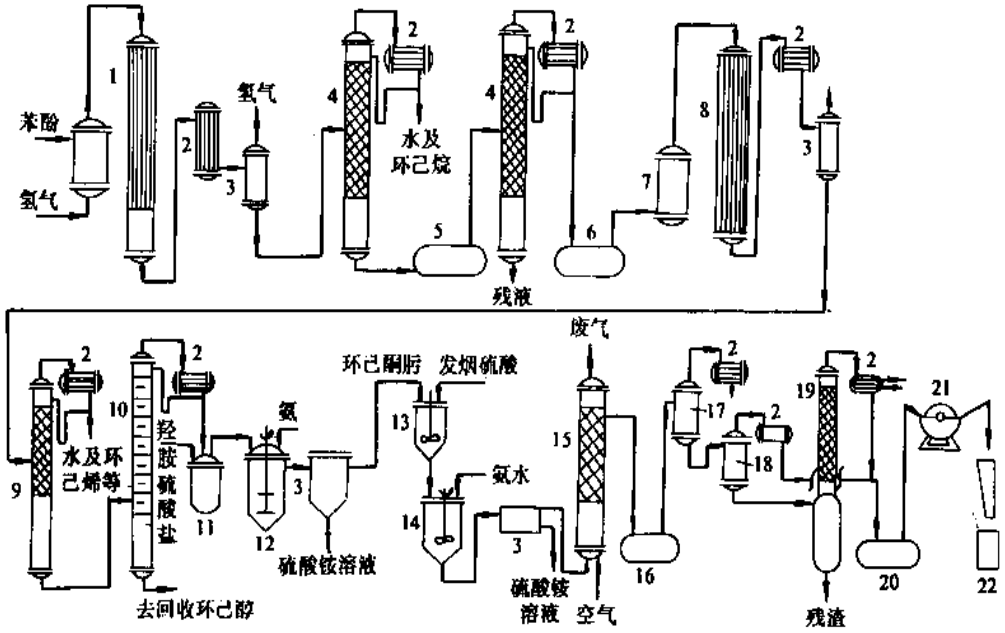
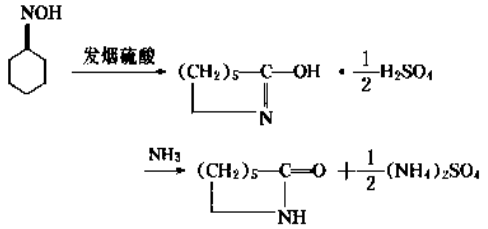


图2　苯酚法制己内酰胺生产流程图

1—氢化器；2—冷凝器；3—分离器；4—精馏塔；5—粗环己醇贮罐；6—精环己醇贮罐；7—气化器；8—脱氢反应器；9—第一精馏塔；10—第二精馏塔；11—预肟化器；12—肟化器；13—转位器；14—中和器；15—吹出塔；16—萃取器；17—前蒸发器；18—后蒸发器；19—蒸馏塔；20—己内酰胺贮槽；21—结片机；22—成品桶

肟化时应控制反应物浓度，使生成熔融的环己酮肟层和饱和的硫酸铵[约40%（重量）]溶液。该反应一般在70～90℃，pH=3～3.5下以间断或连续方式进行，转化率可达100%。工业上常采用两段逆流肟化工艺，在第一段肟化中羟胺过量，使环己酮反应完全，然后在肟分离器中分出环己酮肟，未反应的羟胺和硫酸铵送入第二段肟化。在第二段肟化中环己酮过量，使羟胺完全反应，然后在第二段的分离器中分出硫酸铵溶液，未反应的环己酮和生成的环己酮肟一起送回第一段肟化。在第一段肟化中反应温度70～80℃，pH值2.5～5.0，环己酮与羟胺的摩尔比为1∶4。第二段肟化60～75℃，pH值2.5～5.5，环己酮与羟胺之比为4∶3。在羟胺硫酸盐和环己酮肟生产过程中，每生产1t己内酰胺，副产硫酸铵2.6～2.8t。

（4）己内酰胺的合成　环己酮肟在发烟硫酸作用下于80～110℃发生Beckmann转化反应，再用氨中和，生成己内酰胺和硫酸铵，反应式如下：



转位反应的收率可达100%。所用发烟硫酸一般含三氧化硫20%左右，其目的是为了消耗熔融肟中所含的水。反应产物用氨水中和，得到粗己内酰胺层和饱和的硫酸铵溶液。在此过程中，每吨己内酰胺又副产1.6～1.8t硫酸铵，使副产硫酸铵的总量达到4.2～4.6t/t己内酰胺。己内酰胺和硫酸铵通过精制和结晶回收。

传统法己内酰胺的收率按苯酚计，为理论收率的92%，每消耗1t苯酚，约生产1.11t己内酰胺。以环己烷为原料时，每吨环己烷约生产0.94t己内酰胺。

4.2. BASF法[17～22]

BASF法用环己烷为原料，与传统法的区别主要在于羟胺硫酸盐的制备方法。第一步是在水蒸气存在下用氧气使氨氧化得一氧化氮；第二步是用载于活性炭或石墨上的铂为催化剂使一氧化氮还原。粉末状催化剂悬浮于稀硫酸中，加氢反应温度40～60℃。NO转化率85～95%，羟胺选择性90～98%。副产物为氨（在酸性溶液中为铵盐）和一氧化二氮，反应式如下：

$$2NO+3H_2+H_2SO_4 \longrightarrow (NH_3OH)_2SO_4$$

$$2NO+5H_2+H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4+2H_2O$$

$$2NO+H_2 \longrightarrow N_2O+H_2O$$

制取方法为：用垂直管式反应器或4～8个串联的搅拌釜反应器，连续进行反应。石墨载铂催化剂含铂0.5～1.0%（重量），用量为每升稀酸溶液中加入25～200g。反应时间随反应压力而变化，反应压力为0.1MPa（1atm）时，反应时间约为10h；反应压力为0.9MPa（9atm）时，反应时间不足1h。在4个搅拌釜串联的连续操作中，把4.1～4.5N的硫酸加入第一反应器，同时把NO和H_2的混合物（NO∶H_2的摩尔比约为1∶1.7）平行地加入其余反应器。收集这些反应器的排出气体并送至第一个反应器。在稳定态，各反应器中硫酸的浓度分别保持在3.2N，2.0N，0.95N和0.3N。当所用的反应器超过4个时，最后一个反应器的pH值应控制小于2.0，以减少反应系统中一氧化二氮和硫酸铵的生成量。本方法羟胺合成中硫酸铵的生成量（0.8t/t己内酰胺）明显地少于Raschig法（2.6t/t己内酰胺）。

BASF环己酮肟和己内酰胺的生产均采用传统法，副产硫酸铵的总量为2.3～2.35t/t己内酰胺。己内酰胺的收率约为理论收率的70%，每消耗1t环己烷可生产0.94t己内酰胺。

4.3. Inventa法

Inventa法与BASF法类似，也采用氧化氮氢气还原法制备羟胺硫酸盐，贵金属催化剂悬浮于硫酸中。但与BASF法的区别是反应器结构材质的不同（Inventa装置的机械部件用塑料制作）以及贵金属催化剂的不同（Inventa用钯代替铂）。Inventa法的另一个改进是使硫酸铵分解，回收氨和二氧化硫。然而，这种改进还没有在工业上应用。

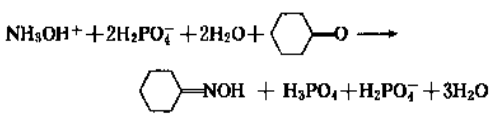
4.4 DSM/HPO法[23～27]

HPO法是70年代由DSM（Stamicarbon）公司开发并工业化的。此法采用硝酸根加氢制备羟胺磷酸盐用于环己酮肟的生产，完全避免了硫酸铵的生成。仅在转位反应后中和硫酸时才有硫酸铵副产。HPO法是己内酰胺工业中的主要生产方法之一。原料既可用环己烷，也可用苯酚。例如，DSM公司在荷兰的生产厂就用苯酚为原料，规模为230kt/a，而采用HPO法的其它生产厂则用环己烷为原料。

羟胺盐合成的主要反应为：

$$2H_3PO_4+NO_3^-+3H_2 \longrightarrow NH_3OH^++2H_2PO_4^-+2H_2O$$

环己酮肟合成的主要反应为：



羟胺盐的合成是在水反应介质中，将硝酸根离子催化加氢生成羟胺磷酸盐。载于活性炭或氧化铝上的钯和氧化钯，选择性高，活性大，是适用于这类加氢的最好

催化剂。DSM 专利中推荐的催化剂有：5～20%Pd（重量）载于活性炭的催化剂以及含 5～10%Pd（重量）和 0.03～2%Pt（重量）载于活性炭上的 Pd/Pt 催化剂。前者活性为 18.7g $HONH_2$/g Pd/h，选择性为 88%，而后者活性更高。例如，含 5%Pd（重量）和 0.03%Pt（重量）者活性为 23.4g $HONH_2$/g（Pd+Pt）/h，此外，用 GeO_2 活化 Pd/Pt 催化剂，活性和选择性均能进一步提高。例如，含 3.8%Pd（重量），0.33%Pt（重量）和 0.04%GeO_2（重量）的活化催化剂，其活性为 120～140g $HONH_2$/g 金属/h，选择性为 89%。

用苯酚为原料的 HPO 法基本参数如表 7 所示。该法生产羟胺和环己酮肟的工艺流程见图 3。

表 7　HPO 法的一些基本参数

项　目	苯酚加氢	硝酸根加氢	环己酮肟化	肟转位
反应条件				
温度，℃	173～156	60	70	95～130
压力，MPa	1	1		常压
时间，h	3	0.5	0.67	0.33
转化率，%				
硝酸铵		75		
环己酮			100	
环己酮肟				100
苯酚	99.6			
选择性，%				
环己醇	1.1			
环己酮	98.5			
环己酮肟			98.5	
己内酰胺				99
羟胺磷酸盐		89		
原料，重量份				
硝酸铵		100		
环己酮			100	
环己酮肟				100
氢气	10.7	6.4		
羟铵磷酸盐			133.5	
发烟硫酸				100
总收率（按苯酚计），%	94.2			

肟化反应由环己酮和羟胺磷酸盐在甲苯存在下，在串联肟化反应器中进行。用缓冲液控制反应液的 pH 值。肟在水中的溶解度较大，加入甲苯可提高收率，且可在较低的温度下反应（肟在低温下比较稳定）。缓冲溶液中羟胺的浓度大约为 0.66mol/kg，pH 值 1.8。反应后因产生磷酸使 pH 值降到 1.0，此时环己酮的转化率只能达到 98%。为了使未反应的环己酮继续反应转变为肟，在中和器中用氨水中和到 pH 值 4.5，并补充少量羟胺，使余

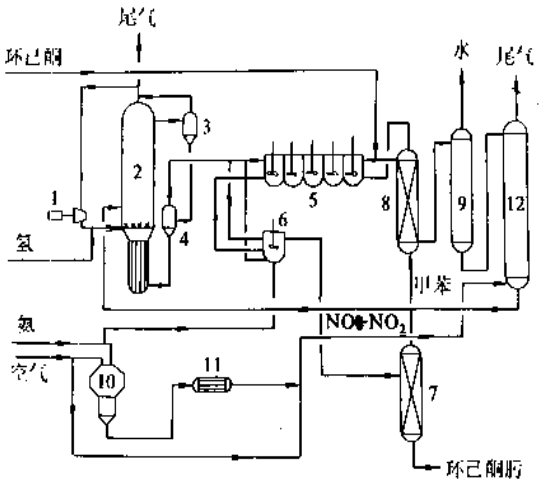


图 3　DSM 公司生产羟胺和环己酮肟的工艺流程图

1—压缩机；2—羟胺反应器；3—分离器；4—过滤器；5—串联肟化反应器；6　中和反应器；7—溶剂蒸馏塔；8—萃取塔；9—甲苯汽提塔；10—氨燃烧炉；11—冷凝器；12—分解吸收塔

下的环己酮几乎全部转化为环己酮肟。将反应得到的环己酮肟甲苯溶液通过减压蒸馏分离，在第一个蒸馏塔蒸出甲苯，塔顶温度约 60℃，在第二个蒸馏塔继续蒸出甲苯，塔底出纯环己酮肟，塔顶温度约 120℃。由肟化工序得到的水相中一般含有约 1%的肟和酮，可在 70℃下用甲苯萃取回收。萃取后的水相在汽提塔中回收少量甲苯。汽提后的水溶液进入吸收塔，同时向吸收塔通入 NO、NO_2 和空气。在吸收塔中发生一系列的化学反应，生成硝酸根离子。从吸收塔底部导出的溶液循环到羟胺合成工序。

其余工艺步骤与传统法相同。每生产 1t 己内酰胺副产硫酸铵 1.8t。用环己烷为原料时，DSM/HPO 法己内酰胺的收率至少为理论收率的 74%，每吨环己烷可生产 1t 己内酰胺。若用苯酚为原料，则约为理论收率的 94%，每吨苯酚可生产 1.12t 己内酰胺。

已经开发了一种改进的 DSM/HPO 法，称为 Stamicarbon bisulfate lactam 法，目的在于减少硫酸的消耗和不生成硫酸铵。这种改良法在转位后，用氨中和己内酰胺-硫酸反应混合物中的硫酸，生成硫酸氢铵和己内酰胺；硫酸氢铵再进行高温分解，生成二氧化硫、氮气和水，二氧化硫再生成硫酸，在工艺中循环使用。此法尚未工业化，而且，由于能耗高，氨损失大，似不经济。

4.5.　PNC 法[28～30]

日本东丽公司开发了环己烷光亚硝化（PNC）法制环己酮肟，用于生产己内酰胺，已实现了工业化。该法的主要过程如下。

(1) 制取亚硝酰硫酸

氨氧化制亚硝气 ($NO+NO_2$)：

$$2NH_3+3O_2 \longrightarrow NO+NO_2+3H_2O$$

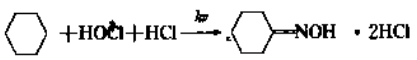
亚硝气和硫酸反应：

$$2H_2SO_4+NO+NO_2 \longrightarrow 2NOHSO_4+H_2O$$

(2) 制取亚硝酰氯：

$$NOHSO_4+HCl \longrightarrow NOCl+H_2SO_4$$

(3) 光化学反应制环己酮肟盐酸盐：



东丽公司用大功率高压水银灯作为光化学反应的光源，灯泡的寿命和电流消耗对本法的经济价值影响很大。

为了使反应温度保持在10～20℃，必须有效地去除反应热和灯的辐射热。在光化学反应器的外部有冷却夹套，内部设有兼作隔板的冷却器。水银灯直接浸入反应液中，其外侧也有冷却装置。为防止焦油状物质附着于灯管冷却器外侧玻璃上妨碍光的透过，可以用硫酸使之成薄膜状沿灯管外侧流下以防止沉积。光化学反应器需用耐腐蚀材料制作。可以用钛、搪瓷或衬聚氯乙烯。

(4) Beckmann 转位，环己酮肟二盐酸盐在发烟硫酸催化下进行 Beckmann 转位反应，用氨中和得到己内酰胺，反应方程式如下：

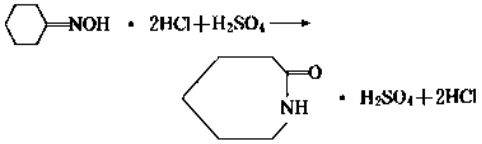


图4为PNC法制己内酰胺的工艺流程。

其具体步骤是：氨和空气进入氨转化器，用铂网作催化剂，反应在700℃下进行。生成的氧化氮气体进入吸收塔，用浓硫酸吸收，生成亚硝酰硫酸。亚硝酰硫酸和氯化氢在亚硝酰氯发生塔反应，得到亚硝酰氯和氯化氢混合气体，然后进入光反应器。光化反应器上部有一平盖板，高压汞灯通过盖板浸入反应器内的环己烷中。反应器内通入亚硝酰氯和氯化氢混合气体，此混合气体与环己烷通过光化反应生成的环己酮肟盐酸盐以油珠状沉于反应器底部，并连续分离出来送转位反应器。未反应的亚硝酰氯从光化反应器中逸出，回收循环使用。

环己酮肟盐酸盐在发烟硫酸作用下，在转位反应器中转位，反应温度80～140℃，得到己内酰胺硫酸溶液，放出的氯化氢回收循环使用。转位反应液进入中和器，用氨中和，经分离器分离得到己内酰胺水溶液和硫酸铵水溶液。后者经浓缩、结晶得到结晶硫酸铵。

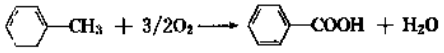
己内酰胺水溶液经萃取、精馏等精制过程后得到精己内酰胺。

PNC法每吨己内酰胺副产硫酸铵1.75t，己内酰胺收率为理论收率的81%，每吨环己烷生产1.09t己内酰胺。日本东丽公司是唯一采用PNC法生产己内酰胺的公司。由于电力消耗高，此法仅在电费低廉的地方才有竞争力。

4.6. Snia 法[31～38]

意大利 Chimica del Friuli（以前称为 Snia Viscosa SPA）于1960年开发了以甲苯为原料生产己内酰胺的方法。Snia法制己内酰胺主要有5个步骤：

(1) 甲苯催化空气氧化为苯甲酸，反应式如下：



甲苯液相空气氧化用钴催化剂，反应温度160～170℃，压力0.8～1MPa。收率为理论收率的90%。氧化反应器排出的尾气主要为甲苯、氮气以及少量氧、二氧化碳和一氧化碳，把尾气冷却至7～8℃，以回收未反应的甲苯（在分离器中除去氧化反应中生成的水后，甲苯返回反应器）。在液相反应产物中，除了甲苯和钴催化剂以外，大约含有30%苯甲酸以及各种中间体和副产物。大部分甲苯用蒸馏法除去，剩下的浓溶液进入精馏塔，低

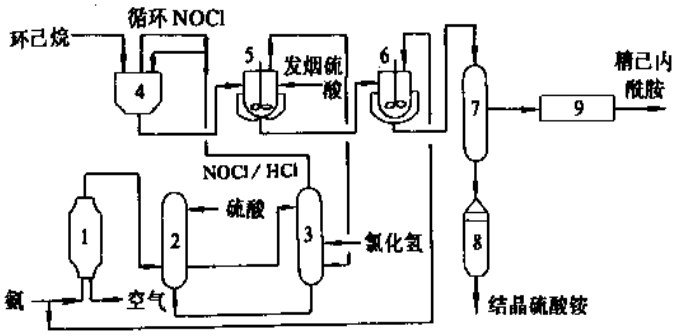
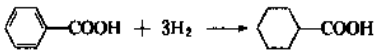


图4　东丽PNC己内酰胺生产工艺流程图

1—氨转化器；2—氧化氮气体吸收塔；3—亚硝酰氯发生塔；4—光化反应器；5—转位反应器；6—中和器；7—分离器；8—硫酸铵结晶器；9—精制系统

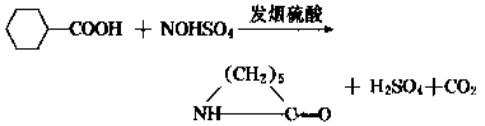
沸点中间体和甲苯从精馏塔侧线蒸出，高沸点副产物作为残渣留在塔底，残渣中含有钴盐，可回收利用。由此得到的苯甲酸可直接用于加氢，不需要进一步精制。

(2) 苯甲酸加氢为环己烷羧酸(六氢苯甲酸)，反应式如下：



苯甲酸液相加氢为环己烷羧酸，催化剂为钯-石墨，用一系列的带搅拌反应器，反应温度约170℃，压力1～1.7MPa，转化率和收率均可达99%以上。催化剂与液体反应产物经离心分离后，与苯甲酸混合，再用于加氢。环己烷羧酸减压蒸馏，残留催化剂进入残渣。

(3) 在发烟硫酸作用下，环己烷羧酸和亚硝酰硫酸反应生成己内酰胺，反应式如下：



环己烷羧酸的亚硝化采用73%亚硝酰硫酸的硫酸溶液，亚硝酰硫酸由亚硝气(由氨燃烧制得)被硫酸或发烟硫酸吸收而得。环己烷羧酸和发烟硫酸在室温下预混，进入多段亚硝化反应器。正确设定环己烷羧酸和亚硝酰硫酸在每一段发生反应的量，可确保亚硝化剂反应完全。环己烷羧酸的转化率可达50%。每产生1mol己内酰胺释放出1mol二氧化碳，以及少量其它气体，诸如氧化氮、一氧化碳、二氧化碳、硫和氮。为了维持反应和撤出反应热，此工艺在沸腾的环己烷中大气压下进行。磺酸是副产物。在反应过程中，每产出1mol己内酰胺消耗3.3mol硫酸。

亚硝化/转位步骤得到的产品在低温下用水水解。再用环己烷萃取未反应的环己烷羧酸，回收的环己烷羧酸返回使用。含过量硫酸的酸性己内酰胺送入中和段，用氨水中和，中和是直接在结晶器中减压下进行的。形成两层液层：一层是饱和的硫酸铵溶液，另一层是浓己内酰胺水溶液。己内酰胺溶液分几步提纯。首先用甲苯萃取使己内酰胺与水溶性副产物分离，再将己内酰胺甲苯溶液用水逆流萃取，可溶于甲苯的副产物留在有机层中。蒸去己内酰胺水溶液中的水，再蒸出纯品己内酰胺。

饱和硫酸铵溶液经结晶得到硫酸铵，每吨己内酰胺副产4.2t硫酸铵。己内酰胺收率约为理论收率的72%，每吨甲苯可生产0.89t己内酰胺。图5为Snia法的工艺流程。

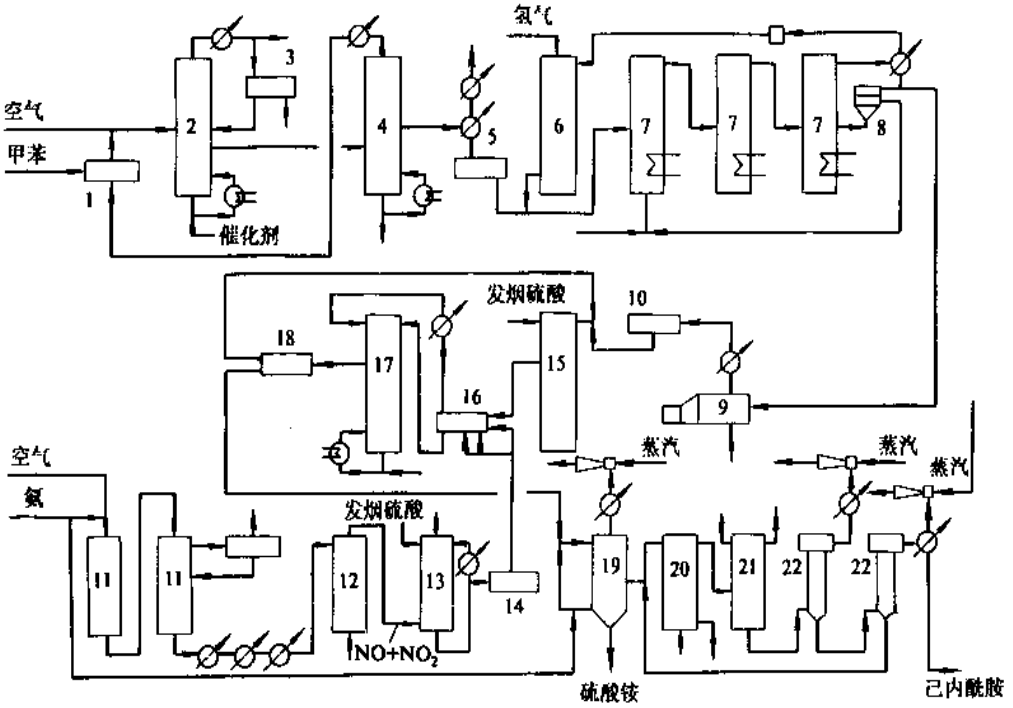


图5　Snia法己内酰胺生产工艺流程

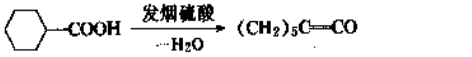
1—甲苯贮槽；2—氧化器；3—分离器；4—精制塔；5—苯甲酸贮槽；6—苯甲酸/氢气混合器；7　苯甲酸加氢反应器；8—催化剂回收器；9—环己烷羧酸蒸馏器；10—环己烷羧酸贮槽；11—氮燃烧器；12—分离器；13—亚硝酰硫酸发生器；14—亚硝酰硫酸贮槽；15—环己烷羧酸/发烟硫酸混合器；16　转位反应器；17—水解反应器；18—环己烷羧酸的环己烷溶液槽；19—中和与硫酸铵回收器；20　溶剂萃取器；21—水萃取器；22—己内酰胺蒸馏塔

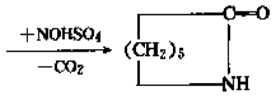
表8为Snia法的一些基本参数。

表8 Snia法的一些基本参数

项　目	甲苯氧化	苯甲酸加氢	环己烷羧酸亚硝化
反应条件			
温度，℃	165	170	72
压力，MPa	0.9	1.1	0.1
停留时间，h	1	10	0.17
单程转化率，%			
甲苯	35		
苯甲酸		99.8	
环己烷羧酸			42.5
单程选择性，%			
苯甲醛	1.0		
苯甲酸	90.0		
苯甲醇	0.8		
苯甲酸苄酯	2.5	0.6	
己内酰胺			97.3
环己烷羧酸		99.4	
二苯基乙烷	5.7		
六氢苯酰胺			0.7
重组分			2.0
己内酰胺总收率（按甲苯计），%	83.7		

为减少硫酸铵的生成量，正致力于以下方法的研究。第一种改良法系将环己烷羧酸用发烟硫酸处理，生成亚戊基烯酮；再将亚戊基烯酮在发烟硫酸存在下亚硝化脱羧，生成己内酰胺。用此路线，每吨己内酰胺副产硫酸铵的量可减少至2t，反应式如下：



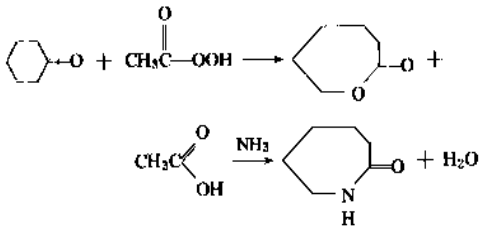


第二种改良法是改进分离过程，使之不副产硫酸铵。环己烷羧酸和亚硝酰硫酸反应后不用氨中和而用水稀释至约含硫酸50%，然后用烷基苯酚萃取，杂质留在硫酸水溶液中，再用碱溶液洗涤萃取液以除去残留的硫酸。己内酰胺的萃取率大于99.5%。硫酸水溶液经浓缩，热裂解产生二氧化硫，再制成硫酸。

Snia法对于甲苯资源丰富，价格较低的地方，有发展前途。

4.7. 其它方法

（1）己内酯法[39~41]　美国Union Carbide公司开发了用己内酯生产己内酰胺的技术，反应式如下：



环己酮与过醋酸在无水介质如丙酮中进行反应，环己酮过量，己内酯的收率约为90%。

环己酮亦可在25~50℃与空气反应，同时引入乙醛生成己内酯。氧化用催化剂为负于载体上的锰、钴、铂、钯、钒和锆盐或其氧化物。氧化过程中生成副产物醋酸可用蒸馏法与己内酯分离，每生产1kg己内酰胺副产醋酸1.1kg。

己内酯与氨生成己内酰胺的反应既可在无水介质也可在水介质中，于350~425℃的温度和增压下进行，采用氨过量。在水介质中己内酯氨解生成的己内酰胺用萃取法分离，总收率为65~70%。

虽然己内酯法不用硫酸和羟胺，但其氨解收率较低，从而经济效益不佳。Union Carbide公司在1966年建成一套20kt/a己内酰胺装置，于1971年停止了该法的生产。

（2）硝基环己烷法[42~45]　一些公司开发了用硝基环己烷作原料生产己内酰胺的方法。该方法是在水相中用氧化银、氧化锌或氧化铬为催化剂将硝基环己烷用氢部分还原转化为环己酮肟。用铅改性的铂和钯催化剂可提高收率。还原反应在100~150℃增压下进行。副产物有环己胺等。1961年Du Pont公司曾以硝基环己烷催化还原生成环己酮肟为基础建了一套己内酰胺生产装置，转位采用传统法，但已于1966年停产。

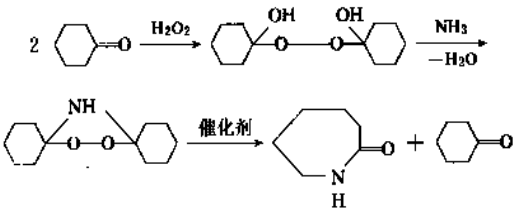
硝基环己烷直接催化转化为己内酰胺是一种改良法，但从未工业化。反应以硼磷酸为催化剂，在150~450℃气相中进行。

（3）过氧化氢法[46~56]　Inventa开发了一种工艺，在催化剂（ⅥB族金属酸的盐）和稳定剂的存在下，用过氧化氢氧化环己胺，生成中间体——1mol环己胺和1mol环己酮肟的加成物，加成物水解得环己胺和环己酮肟，按环己胺计，环己酮肟的收率为98%。

前苏联研究人员在氨水溶液中用过氧化氢把环己酮催化转化为环己酮肟获得成功。日本东亚合成化学工业株式会社开发了以此路线为基础的工艺。反应用过量氨在10~30℃常压进行。用钨和锡化合物作催化剂。环己

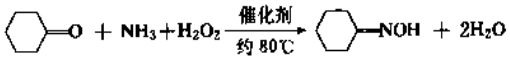
酮肟收率大于90%，用有机溶剂从反应混合物萃取得到产品。催化剂可从水溶液回收约95%，留在溶液中者用炭吸附。在环己酮肟转位过程中，Inventa和东亚合成化学工业株式会社的方法均副产硫酸铵。

另一种过氧化氢法称为1,1′-过氧双环己基胺法，是由BP化学品公司(BP Chemicals Ltd.)和Degussa报道的，该法反应式如下：



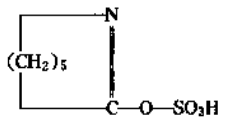
其具体步骤是：环己酮在有机溶剂如甲醇、乙醇或异丙醇中，用乙二胺四乙酸钠作稳定剂，与过氧化氢(摩尔比为2∶1)反应，生成1,1′-二羟基二环己基过氧化物。该过氧化物与氨反应生成1,1′-过氧二环己胺，反应中用有机酸盐作促进剂，反应温度第一阶段为25℃，第二阶段为25～45℃；反应也可一步进行。生成的1,1′-过氧二环己胺用熔融的己内酰胺作溶剂在催化剂卤化锂的作用下转化为己内酰胺和环己酮；反应混合物在100～115℃和1.3～2kPa下蒸馏。环己酮循环使用，己内酰胺按通常方法精制。此工艺无任何副产物形成。

另外，意大利Montedipe公司研究了在催化剂存在下环己酮与NH_3和H_2O_2反应生成环己酮肟的方法，反应式如下：



该反应可以用SiO_2，TiO_2/SiO_2，H-(Al)ZSM-5和H-(Ti)ZSM-5作催化剂，在H-(Ti)ZSM-5上所得结果最好。在液相进行反应时，催化剂的浓度为2%左右，反应物中NH_3∶H_2O_2∶环己酮=1∶1∶0.5(摩尔比)时酮的转化率高达99.9%，肟的选择性为98.2%。Montedipe公司还提出了两步法转位工艺：

第一步，在SO_2和发烟硫酸存在下，于-8℃左右环己酮肟发生反应，生成如下结构的酯：



第二步，上述酯于40～150℃反应，生成己内酰胺硫酸酯。总的转化率是定量的。当发烟硫酸中SO_3的含量为65%时选择性大于99%；SO_3含量为45%时，选择性97～98%。

(4) 2-硝基环己酮法[57～59]　此法以环己酮为原料，不经过肟化和转位，无副产物生成。其具体步骤是在乙烯酮的存在下于140℃，环己酮与过量的醋酸酐反应生成醋酸环己烯酯，催化剂为硫酸或氢碘酸。反应产物在减压下闪蒸与残渣分离。未反应的环己酮和醋酸酐可循环使用。然后在过量醋酸酐和浓硝酸(硝酸乙酰酯)中，于30～50℃，醋酸环己烯酯转化为2-硝基环己酮，这是一个放热反应。将2-硝基环己酮、醋酸酐和生成的醋酸进行分离，醋酸循环到乙烯酮发生器，醋酸酐返回硝化工序。2-硝基环己酮与过量的氨水在40～60℃反应，定量地开环生成ε-硝基己酸的铵盐。将硝基己酸铵的水溶液在100℃和2MPa下以雷尼镍为催化剂进行加氢，即定量转化为氨基己酸。最后，5～25%的ε-氨基己酸水溶液在300℃和10MPa下环化生成己内酰胺。Techni-Chem用此法建立了试验工厂，但未工业化。

日本帝人公司曾提出用2-硝基环己酮制己内酰胺的类似方法，但开环、加氢和环化在一步进行，即在水和氨的存在下于150～300℃，2-硝基环己酮在加氢催化剂的作用下进行加氢反应，生成己内酰胺。

(5) 环己酮异肟法[60～62]　前民主德国VEB Leuna厂报道了用环己酮异肟制造己内酰胺的方法。在与水不能混合的有机溶剂的存在下，于-10～50℃，环己酮在氨水溶液中与次氯酸盐溶液反应，得环己酮异肟。环己酮异肟在有机溶剂中加热至250～350℃，生成己内酰胺。此反应亦可在硫酸中进行。

(6) 己二腈法[63～65]　己二腈在单腈酶(藻朊酸钠)作用下，于22～25℃，0.45MPa催化氢解生成5-氰基戊酰胺，收率98%。然后再于50～75℃，3MPa下，用镍催化剂在液相中加氢，生成6-氨基己酰胺，收率98～99%。以γ-Al_2O_3作催化剂，6-氨基己酰胺环化生成己内酰胺和NH_3。反应温度320℃，压力为0.15～0.20MPa。用薄膜蒸发器精制己内酰胺。收率为96%(摩尔)。

另外，Allied公司用Cu-Cr-Ba/TiO_2作催化剂，在265～271℃使己二腈和氨基己腈混合物与H_2、NH_3及H_2O一起反应，一步合成己内酰胺，转化率85%，选择性91.4%。若用氨基己腈为原料，在相同的环化条件下，反应物的转化率为100%。己内酰胺的选择性为93%，用Porasil A催化剂时，在己二腈存在下，己内酰胺的选择性可达100%。

(7) 从聚酰胺废料回收己内酰胺[66～69]　固体聚酰胺6废料在裂解催化剂和过热蒸汽作用下，可在反应釜内解聚为己内酰胺。蒸汽和己内酰胺的混合物从反应釜进入浓缩塔，在大气压力下冷凝和提浓。再于浓缩液中加入氧化剂，使杂质转化为容易除去的化合物。己内酰胺最后用蒸馏方法精制。

切片萃取所得废水中含有己内酰胺及其齐聚物。可在薄膜蒸发器中预浓缩后分离出齐聚物，然后用与固体

废物相同的方法解聚，所得水溶液用化学法精制，再蒸馏，蒸出水、含低沸点化合物的馏分以及主产品己内酰胺。齐聚物亦可用其它方法解聚，例如，可将切片萃取产生的废水在足够高的温度下浓缩，使齐聚物保持在溶液中。再把含有己内酰胺和齐聚物的溶液加至固定床或流动床反应器中，用特殊的氧化铝作催化剂，在275～350℃使齐聚物解聚。相对于进料中的齐聚物，收率为95%。后按常规方法精制。

4.8. 精　制

由于己内酰胺的生产步骤多，反应复杂，不可避免地产生多种杂质。其中对产品质量影响较大的有：苯胺、环己酮肟、八氢吩嗪、硝基苯、环己酮等。为了尽可能地减少杂质，必须确定合理的工艺条件，严格控制原料及中间产物的质量，以及对粗己内酰胺加以精制。

己内酰胺的精制方法很多，主要有：加碱减压蒸馏精制；以苯、三氯乙烯、水等为溶剂进行溶液萃取；用高锰酸钾或过氧化氢氧化；或采用加压加氢使烯键饱和等化学处理法。此外还有活性炭处理法、离子交换法及溶剂重结晶法。

用单一的方法很难得到合格产品，一般采用两种或两种以上的方法。较多采用的是以减压蒸馏为主，再结合其它方法进行精制。减压蒸馏前常用的预处理方法有：

(1) 溶剂萃取法　这是比较普遍采用的方法。常用的萃取剂是苯、三氯乙烯和水。苯萃取的目的是除去己内酰胺中的水溶性杂质，用苯萃取后可不再用水萃取，简化了精制过程。但是苯易燃且有毒。

用有机溶剂萃取己内酰胺水溶液，或用水萃取己内酰胺有机溶液时，由于己内酰胺在大多数溶剂中有较高的溶解度，因此己内酰胺的损失较大，提纯过程中能耗也较大。

(2) 高锰酸钾氧化法　用高锰酸钾作为氧化剂精制粗己内酰胺，早已用于工业生产。但高锰酸钾于弱碱性条件下被还原为细小颗粒状的二氧化锰，在连续生产过程中，存在不易分离的问题。

(3) 加压加氢法　己内酰胺水溶液，在雷尼镍存在下催化加氢，可使产品质量显著提高。如果加氢在有机溶剂中进行，可选用不发生加氢作用的脂肪烃为溶剂。为了不使催化剂中毒并获得更好的精制效果，一般在加氢前或加氢后用活性炭或离子交换树脂处理己内酰胺。

(4) 离子交换法　用离子交换树脂精制己内酰胺已用于工业生产中。此法系将己内酰胺制成20～30%的水溶液，用三塔或四塔串联，依次通过阴、阳、阴或阳、阴、阳、阴离子交换树脂，树脂失效后可以再生。此法的优点是效果较好，对带色杂质有很好的选择性，树脂再生简单。

(5) 重结晶法　重结晶法可在较低的温度下进行，所使用的溶剂有：水、环己烷、苯、各种醇、酮、氯代烃、脂肪烃及芳香烃等。重结晶法的主要问题在于溶剂回收比较麻烦。

5. 规格与分析方法

5.1. 产品规格

工业己内酰胺的纯度比较高，一般为99.9～99.94%，此外含有0.04～0.1%的水。高纯度是聚合工艺及其下游产品纤维和塑料的质量所要求的。最重要的质量指标是可被高锰酸钾氧化的ppm级的杂质，以及游离碱和挥发性碱。

中国国家标准规定的工业己内酰胺规格列于表9，表10列出BASF和DSM两公司的质量标准，表11列出前苏联国家标准规定的己内酰胺规格。

表9　工业己内酰胺的规格[70]

项　　目		指　标		
		优等品	一等品	合格品
50%水溶液色度，哈森单位（铂-钴号）	≤	3	5	10
结晶点，℃	≥	68.9	68.8	68.5
高锰酸钾吸收值	≤	5	10	20
挥发性碱含量，mmol/kg	≤	0.4	0.8	1.5
290nm波长处吸光度	≤	0.04	0.10	0.20
酸度，mmol/kg	≤	0.10	0.20	
碱度，mmol/kg	≤	0.10	0.20	
铁（Fe）含量，ppm	≤	0.2	0.5	1.0
环己酮肟含量，ppm	≤	20	20	

表10　两家外国公司的产品规格

项　　目		指　标	
		BASF公司	DSM公司
凝固点，℃	≥	69.0	69.0
水分，%（重量）	≤	0.05	0.05
挥发性碱含量，meq/kg	≤	0.5	0.5①
游离碱含量，meq/kg	≤	0.1	0.05①
游离酸含量，meq/kg	≤	0.05	0.05①
50%水溶液色度，哈森单位	≤	5	5
高锰酸钾吸收值	≤	5	
高锰酸钾值（3%水溶液），s	≥		10000
290nm波长处吸光度	≤	0.05	0.05
环己酮肟含量，mg/kg	≤	5	
铁含量，mg/kg	≤	0.5	0.5
灰分，mg/kg	≤	10	10

① 单位为mmol/kg。

表 11　前苏联国家标准规定的己内酰胺规格

(ГОСТ 7805—86)

项　　目	指　标			试验方法
	优等品	一级品	二级品	
高锰酸钾盐指数　≤	4	7	10	ГОСТ 26743.7
50%己内酰胺水溶液色度　≤	3.0	5.0	5.0	ГОСТ 26743.1
挥发性碱含量，mmol/kg　≤	0.4	0.6	0.6	ГОСТ 26743.8
结晶点，℃　≥	68.8	68.8	68.8	ГОСТ 26743.2
铁含量，%　≤	0.000020	0.000020	0.00002	ГОСТ 26743.4
环己酮肟含量，%　≤	0.002	0.002	0.002	ГОСТ 26743.6
己内酰胺水溶液光密度　≤	0.04	0.06	0.08	ГОСТ 26743.3
酸度，mmol/kg　≤	0.10	0.20	0.20	ГОСТ 26743.5
碱度，mmol/kg　≤	0.05	0.05	0.05	ГОСТ 26743.5

5.2. 分析方法

(1) 50%水溶液色度的测定　用分光光度法测定50%己内酰胺水溶液在390nm波长处的吸光度，将其吸光度乘以常数150换算成哈森单位(铂-钴号)的色度。所得结果应表示至整数。

(2) 结晶点的测定　观察熔融的试样在冷却过程中的温度变化。当结晶发生时所观察到的能保持一定时间恒定的最高温度为结晶点。

(3) 高锰酸钾吸收值的测定　将等量高锰酸钾，分别加入于己内酰胺和空白的溶液中。经过一段给定的时间后，测定在420nm波长处的吸光度，再经计算而得。

(4) 高锰酸钾值的测定　高锰酸钾值是在20℃下将一定体积和浓度的高锰酸钾溶液加入一定量的己内酰胺溶液中，测定该溶液颜色与标准溶液相同时所需的时间，以秒表示。

(5) 挥发性碱含量的测定　通常用蒸馏后滴定法测定。

(6) 290nm波长处吸光度的测定　用分光光度法对50%己内酰胺水溶液进行测定。

(7) 酸度和碱度的测定　用酸碱滴定法测定。

(8) 铁含量的测定

方法1：用过氧化氢将溶液中的二价铁离子氧化成三价铁离子，然后在酸性溶液中与硫氰酸盐生成橙红色络合物，于最大吸收波长500nm处，用分光光度法对之进行测定。

方法2：将样品灰化、分解。再将Fe(Ⅲ)还原为Fe(Ⅱ)，在pH值为2～9时，用邻菲咯啉与之生成红色化合物，于波长510nm处用分光光度法进行测定。

(9) 环己酮肟含量的测定　环己酮肟在酸性介质中水解生成的羟胺在过硫酸铵存在下与甲醛生成甲酰氧肟酸(又名甲酰异羟肟酸)，后者与三价铁离子生成红色络合物，于最大吸收波长500nm处，用分光光度法对之进行测定。

国际标准化组织正在试图使己内酰胺的分析方法标准化，已经推荐的方法有：结晶点的测定——ISO 7060—82，在290nm波长处吸光度的测定——ISO 7059-82，高锰酸钾指数值的测定（分光光度法）——ISO 8660—88，挥发碱含量的测定（蒸馏后滴定法）——ISO 8661—88。

6. 毒性与安全[71,72]

己内酰胺的急性中毒毒性比较低，老鼠口服半致死量LD_{50}为1155mg/kg，急性中毒症状是阵发性痉挛。与老鼠相比，兔子和猫对己内酰胺更敏感。用50%己内酰胺的乙醚溶液在豚鼠表皮涂敷10次或用0.1%己内酰胺的生理食盐水溶液作皮下注射不会引起局部发炎，也不会引起皮肤过敏，但其它动物试验表明有轻度过敏现象。在兔眼的结膜囊内反复滴入3～4滴5%或10%己内酰胺溶液不会引起炎症。豚鼠在含有118～261mg/m³的环境中生活7次（每次7h），除了偶然咳嗽外，没有任何其它症状。给怀孕6～15天的老鼠喂服1/10半致死量的己内酰胺（116mg/kg）不会引起怪胎。家鼠食物中含己内酰胺7500和5000ppm，大鼠食物中含3750ppm，喂食两年后未发现致癌作用，仅体重增加受到抑制。

工作人员长期接触己内酰胺可能引起皮肤和眼睛发炎。女工长期在10mg/m³的环境中工作会导致月经失调、怀孕女工感到不适。但是另有报道，认为车间浓度在40～60mg/m³对身体健康没有不利影响。

工业安全数据中美国规定工作环境内己内酰胺粉尘浓度（TLV）1mg/m³，蒸气浓度20mg/m³（5ppm，蒸气TLV）；联邦德国25mg/m³［MAK（工作场所最大允许浓度）］；前苏联10mg/m³。

由于己内酰胺对皮肤有刺激及潜在性过敏作用，因此在装卸己内酰胺时，除了穿戴常用的防护服外，还应带上护目镜及手套。若己内酰胺粉尘在空气中飞扬，则需带上过滤防毒面具。工作间必须有通风排气设备，保证通气良好，确保空气中有害物质的浓度不超过允许限度。

若己内酰胺不慎与皮肤或眼睛接触，必须用大量清水冲洗，必要时去医院就诊。己内酰胺着火时，可用水或泡沫灭火。

7. 包装与贮运[73]

己内酰胺成品能以固体和液体形式供给用户。可根据生产厂的技术条件，用户要求及运输距离的远近等因素决定。采用液体贮存和运输可省掉结片和包装工序，节省包装费用，降低成本。但固体运输方便，技术条件要

求不高，目前仍被广泛采用。

己内酰胺吸湿性能很强，在空气中易被氧化，在光照下易分解变质。为保证运输过程中质量不受影响，必须采用防止己内酰胺吸水的包装。通常情况下，固体己内酰胺采用内衬聚乙烯薄膜，外包多层牛皮纸或聚丙烯编织袋的方法包装。对于高要求的出口包装可由内外袋组成，外袋5层各为：牛皮纸，聚乙烯基材料，高密度聚乙烯编织物，聚乙烯基材料，牛皮纸，逐层相叠成袋，对己内酰胺构成了牢固可靠的外层保护。内袋用0.2mm厚的低密度透明聚乙烯制成。透明的聚乙烯不含抗氧剂，为己内酰胺的最佳保护层。内袋的袋底不与外袋相连，使用户能轻易地拆去外袋，取出干净的内袋。由于内袋透明，很易检查出己内酰胺是否已全部倒出。内袋采用热合封口，外袋采用机械缝纫封口。每袋净重25kg。

经包装的结片己内酰胺，不能露天堆放，应贮存在干燥清洁的库房内，以防吸潮及受热变质。固体己内酰胺在防水、避光和温度低于45℃的条件下，可贮存6个月以上。此外，己内酰胺贮存时，码垛不能太高，否则有可能结块。包装好的己内酰胺可采用汽车或火车运输。远洋运输也可用集装箱装运。在运输过程中应防止受潮日晒及包装袋破损。

液体己内酰胺应贮存在不锈钢材或铝材制成的贮罐中，用热水保温75～90℃。由于己内酰胺对氧很敏感，有强烈的氧化趋势，在有氧存在时，熔融己内酰胺在90℃便开始氧化，生成过氧化物，并且在光照下氧化速度显著加快，因此，贮存液体己内酰胺时，必须隔绝空气，储槽，罐车等容器都要用氮气将空气置换掉。所用的氮气中，氧含量应小于10ppm。液体己内酰胺贮槽的氮封有两种形式，即增压贮存和常压储存。增压贮存是使贮槽内保持5kPa（表压）的氮气压力，以防止空气渗入。常压储存是贮槽内用氮气保持常压，为防止空气渗入，在氮气放空管出口处加一水封。一般推荐采用增压贮存。若在上述储存条件下正确贮存，产品可贮存数周。

液体己内酰胺可用保温管路直接输送，也可用带加热器的汽车或火车槽车运输，抵达使用地点时，温度宜为75～85℃，氮气压力为正压，以排除痕量空气。排料时，须用热水或常压蒸汽将贮槽加热。排空后用户应将空料罐重新充入氮气，并保持正压。

8. 经济概况[74,75]

世界主要国家（地区）的己内酰胺生产能力见表12，1992年末生产能力为3.6Mt，实际产量约3Mt，开工率83%。己内酰胺生产厂见表13和表14。己内酰胺是石油化工产品中比较成熟的商品，但由于产业用纤维、树脂和薄膜用途方面的增长较快，因此其年增长率达3%，需要量每年增加约0.1Mt。世界己内酰胺的供需状况见表15，价格见表16。

表12 世界主要国家（地区）己内酰胺生产能力，kt/a

国家（地区）	1985年	1990年	1991年	1992年	1993年（预测）	1994年（预测）
美国	549	621	645	645	645	692
联邦德国	200	150	235	235	235	235
意大利	198	215	215	215	215	215
英国	45					
荷兰	220	230	230	230	230	230
瑞士	16	16	16	16	16	16
比利时	240	255	300	300	300	300
西班牙	40	45	45	45	45	45
土耳其	25	25	25	25	25	25
前苏联	540	600	600	600	600	610
民主德国	60	75				
捷克斯洛伐克	70	100	100	65	65	65
罗马亚尼	55	55	55	55	55	55
波兰	100	100	105	105	105	105
保加利亚	30	30	30	30	30	30
墨西哥	45	75	75	75	75	75
哥伦比亚	17	25	30	30	30	30
巴西	45	53	53	53	53	53
印度	20	20	70	120	120	120
韩国	40	80	80	80	80	100
中国	10	10	12	14	64	114
中国台湾	100	110	110	110	110	110
日本	466	487	547	547	547	547
合计	3100	3387	3578	3595	3645	3772

表13 生产己内酰胺的主要公司

国家(地区)	公司名	工场	制法	生产开始年份	生产能力,kt/a	
					1991年	备注
美国	Allied-Signal	Hopewll,Va.	Allied(苯酚)	1954	305	315(1994年末,预测)
	BASF Chemicals	Freeport,Tex.	BASF(环己烷)	1962	180	227(1994年末,预测)
	DSM Chemicals	Augusta,Ga.	DSM(环己烷)		160	
德国	BASF	Ludwigshafen	BASF(环己烷)		150	联邦德国
	Leuna Werke	Leuna		1976	85	民主德国

续表

国家(地区)	公司名	工场	制法	生产开始年份	生产能力,kt/a	
					1991年	备注
意大利	Chimica del Friuli	Torviscosa	Snia(甲苯)	1962	20	
	EniChem Agricoltura	Manfredonia	Snia(甲苯)	1972	(95)	已停产
	Montedipe	Porto Marghera	Bayer(苯酚)		100	
荷兰	DSM	Geleen	DSM(苯酚)	1952	230	
			DSM(环己烷)	1964		
比利时	Bayer Antwerpen	Antwerp	Bayer(环己烷)	1971	120	
	BASF Antwerpen	Antwerp	BASF(环己烷)	1968	180	
瑞士	Emser Werke				(16)	已停产
西班牙	Productos-Quimicos del Mediterranéo	Grao de Castellón	Inventa(苯酚)	1969	45	
土耳其	Petkim Petrokimya	Yarimca Izmit	Inventa(环己烷)		25	
前苏联	国营	Kemerovo	DSM(环己烷)	1971	100	
		Grodno		1970	100	
		Novokuibyshevsk		1974	50	
		Chirchik	Snia	1980	80	
		其它			270	
捷克斯洛伐克	Spolana	Neratovice	Zimmer	1968	80	45(1992年末)
罗马尼亚	国营	Savinesti	Zimmer	1969	55	
保加利亚	国营	Stara Zagora	独自开发	1969	30	
匈牙利	国营	Kazincbarcika	Zimmer	1966	(10)	已停产
波兰	Polimex	Tarnow	Snia	1971	65	
	Zaklady Azotowe	Pulawy	Inventa	1976	40	
南斯拉夫	Kemiscna	Moste			(10)	已停产
墨西哥	Univex	Salamanca	DSM(环己烷)	1972	75	
哥伦比亚	Monomeros Colombo de Venezolanos	Barranquilla	DSM(环己烷)	1971	30	
巴西	Nitrocarbono	Camacari,Bahia	DSM	1979	53	68(1993年末)
印度	Gujarat State Fertilizers	Baroda Quiarat	Inventa	1974	20	
	Fertilizers and Chemicals Travancore	Kerala			50	
中国	巴陵石化	岳阳			7	57(1993年末,预测)
	南京东方	南京				50(1993年末,预测)
中国台湾	China Petrochemical Development(中国石化)	Kaohsiung(高雄)	DSM	1976	55	
		Toufen(头份)		1977	55	
	Formosa Plastic(台湾塑胶)	Taoyuan(桃园)				120(1996年末,预测)
韩国	Hankook Caprolactum (韩国カプロラクタム)	Ulsan(蔚山)	DSM	1974	80	100(1994年末,预测)
	Tongyang Nylon (東洋ナイロン)	Ulsan(蔚山)	Zimmer			120(1995年末,预测)
	韩和ラクタム	Yeochon	DSM			70(1995年末,预测)

表 14　日本己内酰胺的生产能力，kt/a

公　司	工厂	1970年	1975年	1980年	1985年	1990年	1991年	1992年
宇部興産	宇部	90	90	80	80	90	90	90
	界	30	90	90	90	90	110	110
三菱化成	黒崎	84	84	84	84	92	110	110
日本ラクタム	新居浜	72	72	72	72	73	78	78
東レ	名古屋	86	86	65	65	65	75	75
	東海		70	70	70	77	84	84
合　計		362	492	461	461	487	547	547

表 15　世界各地区己内酰胺供需状况，kt/a

国家(地区)		1988年	1989年	1990年	1993年(预测)	1995年(预测)
日本	供给	493	469	509	562	562
	需要	347	348	364	390	404
	余额	146	121	145	172	158
亚洲	供给	170	211	219	351	607
	需要	614	574	641	846	947
	余额	−444	−363	−422	−495	−340
西欧	供给	746	720	730	750	750
	需要	520	520	520	520	520
	余额	226	200	210	230	230
前苏联及东欧	供给	750	750	750	800	800
	需要	734	730	760	775	820
	余额	16	20	−10	25	−20
北美	供给	567	572	626	640	660
	需要	514	519	545	570	587
	余额	53	53	81	70	73
南美	供给	135	135	137	154	158
	需要	133	125	130	140	150
	余额	2	10	7	14	8
非洲余额		−14	−14	−14	−15	−20
合计	供给	2861	2857	2971	3257	3537
	需要	2876	2830	2974	3256	3458
	余额	−15	27	−3	1	79

表 16　己内酰胺价格，美分/kg

年份	韩国	中国台湾	美国	联邦德国	日本，日元/kg
1970			54	66	
1975	94	98	106	104	256
1980	170	195	146	172	412
1985	126	135	188	121	386
1990	165	155	172	183	308
1991	165	188	176	183	318
1992	165	177	180	170	293

由表 15 可看出，在相对稳定的世界市场中，亚洲在供给和需求量方面均属快速增长的地区，预计 1995 年需求量将接近 1Mt，而成为世界上最大的己内酰胺消费地区。

9. 用　途

己内酰胺是重要的有机原料之一，但其用途相当集中，绝大部分用于制备聚酰胺 6 纤维，少部分用作聚酰胺塑料和薄膜。己内酰胺还可制备若干有机化合物，或与其它有机单体共聚，制备尼龙 610、612 等（见聚酰胺；聚酰胺纤维）。己内酰胺本身还是一种溶剂。

己内酰胺在高温和引发剂存在下开环聚合得聚己内酰胺，将一定分子量的聚己内酰胺进行熔体纺丝即可制得聚酰胺 6 纤维。聚酰胺 6 纤维的强度较高，耐磨性、弹性和耐疲劳性均好，使它在衣着、家用织物和工业方面得到广泛应用。

聚酰胺塑料是由己内酰胺开环聚合制得符合要求的聚酰胺树脂，再采用注射成型获得。聚酰胺工程塑料具有优良的耐磨性和自润滑性，良好的拉伸强度、耐冲击性能和加工性能，因此可用于汽车、船舶、电子电器、工业机械和日用消费品的构件和组件，以及管材、管体、体育设施等。聚酰胺塑料还可以通过增强、增韧填充、共聚、共混等方法，加入改性剂、弹性体、阻燃剂以及各种助剂，得到具有某些优良特性的新牌号产品，以满足各种特殊需要。单体浇注尼龙，也称 MC 尼龙，是一种在常压下将熔融己内酰胺单体用强碱性物质作催化剂直接注入模具内快速聚合得到的聚酰胺塑料制品，适用于制造大型齿轮、蜗轮、凸轮以及轴承、轴套等机械零件。反应注射成型技术（RIM）是近期开发的成型技术，也采用阴离子型的引发聚合工艺。该成型技术所用聚合物的粘度低，流动性好，易于制造大型薄壁的复杂成型制品，用于制造汽车的防护围杆、车身转盘、车门以及家用电器的壳体材料，而且在制造重型机械装备和农机装备方面具有很大的潜力。

用聚酰胺树脂生产的薄膜具有使用温度范围广，耐化学溶剂等性能，用于包装食品时可直接蒸煮烘烤，使

食品保持更多的香味。己内酰胺、ω-月桂内酰胺和尼龙66盐的三元共聚物可作热熔胶。

此外，还可以用己内酰胺作为生产环己胺及合成赖氨酸的原料。己内酰胺本身是一种溶剂，可用作飞机发动机的清洗剂，清洗发动机缸体中的油泥。

参考文献

[1] Luedeke, V. D., in Meketta, J. J., "Encycl. Chem. Process and Design", vol. 6, p. 72, Marcel Dekker Inc., New York, 1978.

[2] 卢焕章,《石油化工基础数据手册》,834页,化学工业出版社,北京,1982年。

[3] Ottenheym, J. H., *Hydrocarbon Process.*, **47** (11), 176 (1968).

[4] *Eur. Chem. News*, 36 (June 3, 1966).

[5] "Ullmann", 5th ed., vol. A5, p. 31, 1986.

[6] "Kirk-Othmer", 3rd ed., vol. 18, pp. 425～436.

[7] 李兴兴,"己内酰胺",载于《有机化工原料大全》(魏文德主编),第三卷,327页,化学工业出版社,北京,1990年。

[8] 施祖培,"己内酰胺",载于《石油化工规划参考资料(合成纤维)》,92页,中国石油化工总公司发展部,北京,1992年。

[9] US 4164515 (1977), Van Peppen, J. F. et al. (Allied Chemical Co.).

[10] US 4200553 (1980), Van Peppen, J. F. (Allied Chemical Co.).

[11] US 3991115 (1976), Purgason, R. L. (Allied Chemical Co.).

[12] US 3914217 (1975), Smith, J. A. (Allied Chemical Co.).

[13] US 395348 (1976), Smith, J. A. (Allied Chemical Co.).

[14] EP 137124 (1985), Crescentini, L. (Allied Chemical Co.).

[15] Jockers, K., *Nitrogen*, (50), 27 (1967).

[16] 岳阳化工总厂锦纶厂,合成纤维工业,(4),12(1979)。

[17] US 4477424 (1984), Grosskinky, O. A. (BASF).

[18] US 4031139 (1977), Rapp, G. (BASF).

[19] DE 2921649 (1980), Fuchs, H. (BASF).

[20] US 4257950 (1981), Horn, P. (BASF).

[21] US 4301073 (1981), Fuchs, H. (BASF).

[22] US 4154729 (1979), Fuchs, H. (BASF).

[23] GB 1387725 (1975), (Stamicarbon B. V.).

[24] *Nitrogen*, (108), 33 (1977).

[25] GB 1581788 (1980), Thomissen, P. J. H. (Stamicarbon B. V.).

[26] US 4036830 (1977), De Rooij, A. H. (Stamicarbon B. V.).

[27] US 4457807 (1984), Rulkens, P. F. M. (Stamicarbon B. V.).

[28] Turner, G. A., *Chem. Process.* (London), **15**, 4～6 (1969).

[29] *Hydrocarbon Process.*, **62** (11), 85 (1983).

[30] JP 61-27954 (1986), Hiroshi, S. (Toray Industries).

[31] GB 1219453 (1971), Sioli, G. (Snia Viscosa).

[32] GB 1163358 (1969), Ruoti, V. (Snia Viscosa).

[33] GB 1122162 (1968), (Snia Viscosa).

[34] US 4349473 (1982), Rossi, P. P. (Snia Viscosa).

[35] US Serial No. 845122 (1986), Senni, P. (Chimica del Friuli and Snia BPD).

[36] US 4326925 (1982), Senni, P. (Snia Viscosa).

[37] US 4328154 (1982), Senni, P. (Snia Viscosa).

[38] US 3937789 (1976), Donati, L., (Snia Viscosa).

[39] US 3000800 (1959), (Union Carbide Corp.).

[40] US 3025306 (1960), (Union Carbide Corp.).

[41] US 3064008 (1960), (Union Carbide Corp.).

[42] Grundmann, C. et al., *Angew. Chem.*, **62**, 556～560 (1950).

[43] DE-AS 1012910 (1953), (Stamicarbon B. V.).

[44] DE-AS 1037490 (1957), (Du Pont).

[45] US 2634269 (1951), (Du Pont).

[46] DE 939808 (1952), (Inventa AG).

[47] Lebedew, D. L. et al., *J. Gen. Chem. USSR* (*Eng. Transl.*), **30** (92), 1631 (1960).

[48] DE-AS 1274124 (1967), (Toa Gosei Chem. Ind.).

[49] DE-OS 1695503 (1967), (BP Chemicals Ltd.).

[50] DE-OS 1770477 (1968), (BP Chemicals Ltd.).

[51] DE-OS 1803872 (1968), (BP Chemicals Ltd.).

[52] DE-OS 2003269 (1970), (Degussa).

[53] DE OS 2004440 (1970), (Degussa).

[54] EP 208311 (1987), (Montedipe S. P. A.).

[55] EP 347926 (1989), Mario, P. (Montedipe S. P. A.).

[56] EP 282032 (1988), Francesco, C. (Montedipe S. P. A.).

[57] *Eur. Chem. News*, (May 2, 1969).

[58] DE-OS 1940809 (1969), (The Techni-Chem. Co.).

[59] DE-OS 1931121 (1969), (Teijin Ltd.).

[60] DE-OS 1961474 (1969), (VEB Leuna Werke).

[61] DE-OS 1961473 (1969), (VEB Leuna Werke).

[62] DE-OS 2055165 (1970), (VEB Leuna Werke).

[63] 杨杏生,合成纤维工业,**15** (6),42 (1992)。

[64] US 4625023 (1986), Frank, M. (Allied Corp.).

[65] US 4628085 (1986), Frank, M. (Allied Corp.).

[66] Conrad, R., *Chem. Ing. Tech.*, **45**, 1510 (1973).

[67] DE 3030735 (1980), (BASF).

[68] DE 3524394 (1987), (BASF).

[69] 济南化学纤维厂,合成纤维工业,(1),85 (1978)。

[70] GB 13254—91。

[71] 同[5], p. 48.

[72] 堀口博著,刘文宗等译,《公害与毒物,危险物·有机篇》,127页,石油化学工业出版社,北京,1978年。

[73] 《己内酰胺生产及应用》编写组,《己内酰胺生产及应用》,219页,烃加工出版社,北京,1988年。

[74] 高橋信行,化学経済,(3),86 (1992).

[75] 日本化学繊維協会,《繊維ハンドブック》, pp. 158, 355, 1993.

jisuan
己 酸 Caproic Acid 见羧酸。

jiwan
己 烷 Hexanes 见烃。

jihua jishu

计划技术　Planning Techniques

张树柏　化学工业部规划院技术经济研究所
唐丽娟　化学工业部规划院技术经济研究所

1.　概述…… 895
2.　宏观定性分析技术…… 896
2.1.　经济增长速度…… 896
2.2.　外贸平衡…… 896
2.3.　通货膨胀率…… 896
2.4.　三项指标间的相互关系及调整…… 896
2.4.1.　三项指标间的相互关系…… 896
2.4.2.　调整三项经济计划指标的重要手段——利率…… 897
3.　宏观定量分析技术…… 897
3.1.　宏观经济计划调整过程图示法…… 897
3.2.　滚动计划法…… 897
3.3.　国民经济投入产出分析…… 898
3.4.　社会核算矩阵法（SAM法）…… 899
3.5.　相关因素分析…… 899
3.5.1.　纵向相关因素分析…… 899
3.5.2.　横向相关因素分析…… 899
4.　中微观定性分析技术…… 900
4.1.　评分法…… 900
4.2.　加权评分法…… 900
5.　中微观定量分析技术…… 900
5.1.　定额推算法…… 900
5.2.　投入产出分析…… 901
5.2.1.　部门投入产出分析…… 901
5.2.2.　地区投入产出分析…… 901
5.2.3.　企业投入产出分析…… 902
5.3.　数学规划法…… 902
5.3.1.　线性规划法…… 902
5.3.2.　整数规划法…… 903
5.3.3.　目标规划法…… 903
5.3.4.　动态规划法…… 903
5.4.　网络计划技术…… 903
5.4.1.　编制网络图…… 903
5.4.2.　计算网络时间…… 904
5.4.3.　确定关键路线…… 904
5.4.4.　网络计划优化…… 904
5.5.　决策树法…… 904
基本参考文献…… 905

1.　概　述

计划技术是指计划方法，也就是利用传统的或现代的技术手段来编制计划并运用科学的管理方法使计划得以实施。传统的计划技术是指过去计划工作中较常使用的常规方法，一般是在经验推断和逻辑判断的基础上采用初等数学方法进行计算和推导，如调查研究法、会议法、指标推算法（包括定额法、权数法、系数法、比较法、因素分析法、经验趋势法等等）、综合平衡法等。这些传统的计划技术在经济计划中的作用是不容忽视的，但由于传统方法大多侧重于个人的直接经验，不可避免地会产生主观随意性，影响计划的科学性。随着经济日益发展，对计划的科学性要求越来越高，而数学和现代计算技术的发展又为改进计划方法提供了十分有利的条件。这里主要介绍几种现代计划技术。

现代的计划技术是指现代科学方法论（系统论、信息论、控制论、数量经济方法、电子计算机）在计划工作中的运用，主要包括：计量经济学方法、投入产出法、数学规划法、网络分析法、系统分析法等。

计划技术从应用范围上可分为宏观计划技术和中微观计划技术。宏观计划技术是指以国民经济为系统，对宏观经济活动进行调整、控制及预测的手段与方法；中微观计划技术是针对部门、地区和企业系统内的经济活动实施计划管理的手段与方法。从分析方法上可分为定

性分析技术和定量分析技术。定量分析是定性分析的深化和补充，只有在对经济运行及其发展规律进行定性分析的基础上，通过运用现代数学方法对经济运行及规律的描述加以规范化和定量化，才能保证经济运行的有序、经济决策的科学和经济管理的有效。

2. 宏观定性分析技术

宏观定性分析技术主要用于分析三大宏观经济计划指标经济增长速度、外贸平衡及通货膨胀率的变化规律和相互影响关系。

2.1. 经济增长速度

经济增长速度又称净增速度，是反映某种社会经济现象变化程度的指标，它是社会经济现象在某一计算期所达到的水平比基期水平的净增加量对基期水平之比的百分数，表明计算期水平较基期水平增长了多少个百分点或多少倍。由于所用基期不同，经济增长速度可分为环比和定基两种。环比增长速度是以计算期的前一时期作为基期，定基增长速度是以计算期以前某一固定时期作为基期。例如，某国1990～1992年国民生产总值分别为9000、9500和10500货币单位，各年的环比增长速度分别为：

1991年：(9500－9000)/9000×100%＝5.56%；

1992年：(10500－9500)/9500×100%＝10.53%。

若以1990年为固定基期，各年的定基增长速度分别为：

1991年：(9500－9000)/9000×100%＝5.56%；

1992年：(10500－9000)/9000×100%＝16.7%。

2.2. 外贸平衡

对外贸易是国民经济的重要组成部分，保持对外贸易收支平衡是宏观经济调控的一个重要目标。对外贸易收支平衡可以从两方面来实现，一方面是从进口和出口贸易货物在金额数量上的平衡，另一方面是外汇资本输入与输出的平衡。这两个方面可以互为补充。

2.3. 通货膨胀率

通货膨胀率是指与基期相比较的某年或某若干年平均的通货膨胀程度的百分数。通货膨胀是指由于纸币发行量超过商品流通所需要的金属货币量而引起纸币贬值和物价上涨的现象。通常用物价指数的上升和货币购买力的下降表现通货膨胀率。例如，从1970年到1975年，美国的货币流通量增长了33.9%，而工业生产在同期仅增长9.3%，其结果必然引起通货膨胀。若用消费物价指数来表示，1970年到1975年通货膨胀率为38.6%（即消费物价上涨了38.6%），平均每年的通货膨胀率为7.72%。

必须指出，虽然通货膨胀必然引起物价上涨和货币贬值，但是，除了通货膨胀，还有一些其它因素也会影响物价和币值的变化。由于这个原因，通货膨胀率只能相对地、近似地，而不是绝对地由物价上涨和货币贬值的程度表现出来。一般的情形是，在通货膨胀的初期，物价上涨速度低于纸币发行量增长速度；而在通货膨胀的后期，物价上涨速度则要高于纸币发行量增长速度。

2.4. 三项指标间的相互关系及调整

2.4.1. 三项指标间的相互关系

经济增长速度、外贸平衡与通货膨胀三者之间具有相互影响与关联关系。国民经济总收入总支出恒等式[式(1)～(3)]可以帮助我们理解这三项宏观经济指标之间的关系。

$$Y=A-M+X \tag{1}$$

$$Y=A+(X-M) \tag{2}$$

或者

$$(Y-A)=(X-M) \tag{3}$$

式中 Y——国内总产出，也称总供给；

A——国内总消费，也称总需求；

X——总出口；

M——总进口。

式(3)表明，国内总供给与总消费的差额应与总出口与总进口的差额相等。当进出口差额为零时，总需求与总供给相等。

式(1)～(3)中的总需求A，还可进一步分解为对投资货物的需求和对消费货物的需求，即

$$A=C+I \tag{4}$$

式中 C——对消费货物的需求；

I——对投资货物的需求。

借助国民经济总收入与总支出恒等式，可对经济增长速度、外贸平衡和通货膨胀三者之间的关系作如下分析。

(1) 经济增长速度可以体现为总供给Y的增长速度。为了提高增长速度则需要增加投资。由于总需求中包括对消费物资和投资物资的需求，投资增加则引起对投资物资的需求增加。如果投资物资的需求增长过快，出现供不应求，则将引起价格上扬，加大通货膨胀的压力。

(2) 式(3)中如果$A>Y$，说明国内总消费大于国内总供给。国内总供给满足不了国内总需求则要求进口来补充，这时就出现总进口大于总出口的情形。这种贸易不平衡情况的出现对经济增长有不利影响。因为在外贸不平衡的情况下为了维护经济增长只有减少外汇储备或借入外国资本。外汇储备的减少及外债的增加超过一定限度时，将会对长期经济发展产生消极作用。

如果贸易不平衡是由于进出口贸易出现逆差而引起，为了减少逆差，政府可以采用降低本国货币币值以鼓励出口的政策。这样做的结果可能会使出口额增加，但也会对通货膨胀增加压力。因为本国货币相对外国货币贬值后，依靠进口原材料或进口中间产品的生产企业的生产成本将会上升。这种成本的上升往往要转移到最终消费品的价格上去，引起综合价格水平上升。

(3) 从以上分析中已可以看出，经济增长速度、通货膨胀和外贸平衡三者之间的相互关系为：提高经济增长速度（投资增加较快）会增加通货膨胀的压力；外贸不平衡（逆差较大）对增长速度有负影响；政府减少贸易逆差的汇率调整政策也会对通货膨胀增加压力。

2.4.2. 调整三项经济计划指标的重要手段——利率

利率是政府用来调整三大宏观经济计划指标的重要手段。在每一个经济发展计划阶段内，政府对经济增长速度、外贸平衡和通货膨胀率都有一个确定的目标。在经济发展过程中，当上述经济指标与目标值出现偏差时，政府通常利用利率这个重要手段进行干预。具体运作机理是：

当经济出现通货膨胀危机时，为抑制或防止通货膨胀，可以适当提高利率。由于利率提高后将使投资收益减少、从而降低投资规模，减缓投资货物供需矛盾，价格会趋平稳。这样做的代价是经济增长速度有所下降；提高利率也有利于吸收外国资本流入本国，弥补可能由于外贸逆差形成的外汇不足；由于利率的提高，也使本国货币在国际货币市场上的需求增加，可达到使本国货币相对升值的目的。这是因为在货币自由兑换的机制下，人们愿意持有利率高的币种。由于本国货币升值可以使利用进口原材料和中间产品的产品成本下降，起到减缓通货膨胀压力的作用。

反之，为了刺激经济发展，提高增长速度，则降低利率。由于利率减低会使投资收益率增加，进而刺激投资的增加。同时，社会储蓄会下降而对消费品的购买力增加，更有利于经济增长。由于利率下降，在自由货币机制下本国货币在国际货币市场上相对贬值，进一步刺激出口而有利于经济增长速度回升。

3. 宏观定量分析技术

3.1. 宏观经济计划调整过程图示法

宏观经济计划调整的目的是在当经济发展处于不平衡时通过政府干预使之达到平衡。实际调整过程是很复杂的，但可将问题加以抽象简化，用图1所示的方法进行描述。

图1中，直线II是总产出目标值平衡线，处于直线上的点表示该点对应的国内生产总值和汇率是使经济处于内部平衡状态下的目标值。于是，处于II直线上方的点表示该点对应的总产出超过了目标值，反之，处于II直线下方的点表示该点对应的总产出低于目标值；直线EE则是外贸收支平衡线，处于直线上方的点表示外贸盈余，反之，处于下方的点表示贸易透支。A点是经济同时处于内外部平衡状态的最佳点。

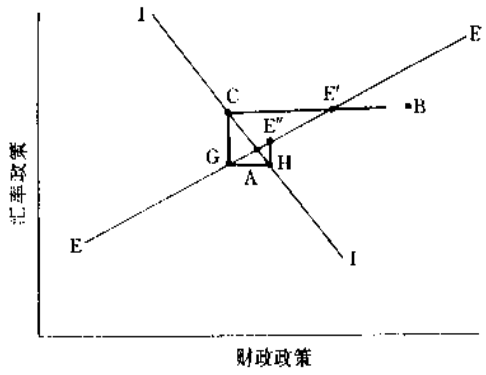


图1 宏观经济计划的调整过程

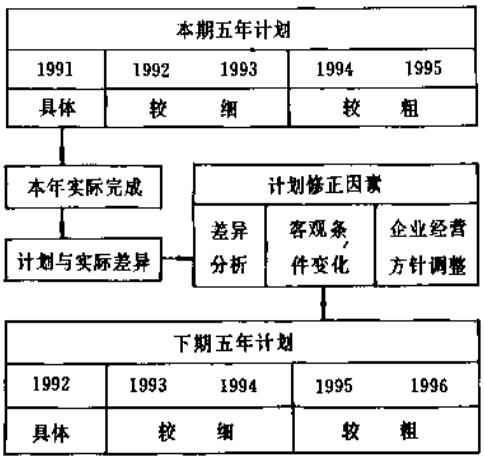
现在假定某国的经济状态处于B点，也就是总产出超过目标值但有贸易透支，此时经济处于不平衡状态而需要调整。如果只单一调整财政政策（汇率维持不变），即减少政府开支或提高利率，则可使总产出水平下降至平衡点C。由于国内需求下降，进口减少，贸易收支将由透支转为盈余。此时虽然总支出达到目标值，但贸易收支尚处于不平衡状态(盈余)。此时可采用降低汇率政策，使本国货币升值，则经济状态将由C点达到G点，此时贸易收支达到平衡，但总产出水平出现新的不平衡（低于目标值）。为提高总产出，政府可采用增加公共开支、降低利率的政策，使总产出水平提高至目标值H，然后再提高汇率，使本国货币贬值，促进出口，使经济达到E″点。这样的调整过程继续下去，最终将使经济状态达到A点。此时经济内、外部均实现平衡，总产出和外贸收支均达到目标值。

3.2. 滚动计划法

它是随着时间的推移，根据计划的执行情况和条件的变化，利用历年统计资料，调整和修订未来的计划，并逐期向前移动，把近期计划和长期计划结合起来的一种计划。在计划编制过程中，特别是时间较长的计划，很难准确地预测影响经济发展的各种因素。因此，可以采取近细远粗的办法，近期订得较细，较具体，而较远时期订得较粗较概略。在一个计划期终了时，根据本期计划执行结果和生产条件、市场需求变化，对原定计划进行必要的调整和修订，并根据同样原则，参照原计划逐期滚动，编制和修改未来各期计划和长期计划。每次制

定或调整计划时，均将计划期顺序向前推进一期，如此不断滚动，不断延伸，故称之为滚动计划。例如，某一国家在1990年底制定了1991～1995年的五年计划，如采用滚动计划，到1991年底，便根据1991年计划的完成情况和客观条件的变化，对原定的五年计划进行必要的调整，在此基础上编制1992～1996年的五年计划，其后依此类推，编制出新的五年计划，见表1。

表1 滚动计划法示例



3.3. 国民经济投入产出分析

国民经济投入产出分析就应用于研究国民经济而言，其主要内容是编制棋盘式的投入产出表并建立部门间联系平衡的关系式（线性代数方程组），构成一个模拟现实的国民经济结构和社会产品再生产过程的经济数学模型进行综合分析。中国式投入产出表见表2。

从基本结构上看，中国式投入产出表由三大部分组成。

（1）第一部分（第Ⅰ象限） 从横向看，“中间使用”各行反映国民经济各部门在本期生产活动所提供的包括国内生产和国外进口在内的各类物质产品和劳务。从纵向看“中间投入”各列反映各部门在进行生产活动中所消耗的物质产品和劳务。

投入产出表的第一部分通过中间投入和中间使用两个方面，反映国民经济各部门之间相互依存和相互制约的技术经济联系。

（2）第二部分（第Ⅱ象限） 包括最终使用部分和其它。“最终使用”反映不参加本期生产活动而为各种最终需求所提供的各类物质产品和劳务。“最终使用”包括“总消费”、“总积累”以及“净出口”。

把Ⅰ、Ⅱ象限连接起来，就可以反映全社会物质产品和劳务在产出方向的分配、使用情况。即：

总产出＝中间使用＋最终使用＋其它

（3）第三部分（第Ⅲ象限） 指“最初投入”部分。这一部分反映国民经济各部门在进行生产活动时，首先

表2 中国式投入产出表（价值型）

产出				中间使用						最终使用							其它	总产出
				物质生产部门			非物质生产部门		中间使用合计	总消费			总积累			最终使用合计		
				第一产业	第二产业	物质生产部门合计	第三产业	非物质生产部门合计		居民总消费	社会总消费	总消费合计	固定资产形成	库存增加	总积累合计	净出口		
投入	中间投入	物质生产部门	第一产业	Ⅰ						Ⅱ								
			第二产业															
			物质生产部门合计															
		非物质生产部门	第三产业															
			非物质生产部门合计															
		中间投入合计																
	最初投入	固定资产折旧		Ⅲ														
		劳动者收入																
		福利基金																
		利润和税金																
		其 它																
		最初投入合计																
总投入																		

所需要的固定资产和劳动的投入。

把Ⅰ、Ⅲ象限连接起来，就可以反映各部门生产和提供的物质产品和劳务在投入方向的价值构成或费用构成。即：

总投入＝中间投入＋最初投入

投入产出表的三大部分相互连接，形成纵横交错的国民经济综合平衡表，从总量和结构上全面而系统地反映生产、分配、交换和使用这一完整的社会再生产过程。

3.4. 社会核算矩阵法（SAM法）

社会核算矩阵法，简称SAM(social accounting matrix)法，是用一种类似矩阵的表格形式来描述一个国家在某一特定时间（年）内的经济结构特征的方法。社会核算矩阵的表格形式有两个主要用途。一是从表格中所含有的有关经济活动的数字上给出某一特定时期内国家宏观经济结构的静态图象；二是以静态数字作为动态分析的基础，依据静态数据建立数学模型，对各种政府干预措施的效果进行模拟分析，从而为制定各种宏观计划服务。

SAM法的原理与收支记帐法类似，它将国民经济的收入支出项目列入一个矩阵表中，表中的收入和支出必须平衡。SAM矩阵的规模及繁简程度可依掌握的数据信息量和使用目的而定。

表3是一个最简单的SAM矩阵实例。

表3　社会核算矩阵简例

项　目		支出					
		1	2	3	4	5	合计
收入	1. 生产要素帐户				11473		11473
	2. 机构帐户	11360	2441		885	97	14783
	3. 盈余或亏损		−425			425	0
	4. 生产帐户		11312		4660	2113	18085
	5. 与世界其余地区往来帐户	113	1455		1067		2635
	6. 合计	11473	14783	0	18085	2635	

3.5. 相关因素分析

相关因素分析用于分析在事物发展过程中影响因素之间的相互关系，供计划工作参考。相关因素分析从方法上可分为纵向分析法和横向分析法。

3.5.1. 纵向相关因素分析

纵向相关因素分析用于分析某些对象在不同时期内的变化规律以及相互关联关系。例如，按1980年不变价计算，从1952年到1989年，某国化学工业年平均增长速度为13.1%，而整个工业增长速度为11.2%。如果将该国化学工业的总产出与社会总产品进行对数关联，可以发现两者间的增长弹性系数为1.33。这表明，社会总产品每增长1%，需要化学工业相应增长1.33%；用同样的办法，将工业总产出与化学工业的总产出进行对数关联，可以得到两者间的增长弹性系数为1.2，说明整个工业每增长1%，要求化学工业相应增长1.2%。表4列出其对数关联分析的结果。

表4　化学工业总产出与工业总产出及社会总产品的关联

变量		系数B	统计值
函数变量	独立变量		
lg(TOC)	lg(TPS)	1.33	14.8
lg(TOC)	lg(TIO)	1.20	18.8

注：TOC——化学工业总产出；TPS——社会总产品；TIO——工业总产出。

3.5.2. 横向相关因素分析

横向相关因素分析法用于对同一时期不同对象发展水平的即时状态进行比较，发现共性，找出差异。

例如将一些发展中国家的化学工业与经济发展的指标进行一下回归分析，可以发现：

(1) 人均国民生产总值愈高，人均化工附加值也愈高，两者呈正向关联关系；

(2) 人均国民生产总值与化学工业附加值占国民生产总值的比重成正比；

(3) 化学工业附加值占整个工业附加值的比重与整个工业附加值占国民生产总值的比重成正比；

(4) 国家愈大，人口愈多，以上的关联关系愈显著。

将上述几种关联关系绘成直线图，可以更直观地看出化学工业发展水平与其它关联变量之间的关系。图2所示为人均化工附加值(Y轴)和人均国民生产总值(X轴)之间的关系。图中直线为1980年一些发展中国家在一定的人均国民生产总值下对应的人均化工附加值。例如在人均国民生产总值为400美元的收入水平上，其对应的人均化工附加值为7美元左右。a点为1980年某国人均国民生产总值对应的人均化工附加值。该国人均国民生产总值为264美元，人均化工附加值已达10.6美元，远远高于发展中国家在相应人均收入水平下的化工发展水平。这说明该国化学工业的发展已超前于该国综合经济发展水平，其进一步发展势必受到国内购买水平的制约，因而开拓国际市场是该国化学工业进一步发展的方向和出路。

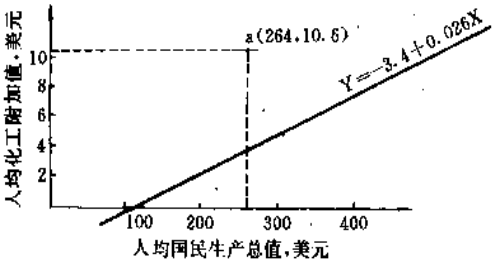


图 2　1980年一些发展中国家人均化工附加值和人均国民生产总值的关系

4. 中微观定性分析技术

4.1. 评分法

评分法是目前应用较广泛的一种综合评价方法。此法是把定量评价和定性评价结合起来汇总成一个总分，来表示整个技术措施的经济效果，从而可以从整体上概括地评价各个技术方案的优劣。

评分法的具体步骤如下。

(1) 正确选定评价项目　任何一类技术方案都有很多具体指标，一般应选择对整个方案的目标影响比较大的综合指标，参加综合评分。

(2) 确定评分标准　将选定的每个评价项目恰当地分等并规定各等级的评分标准和相应的评价分数。评分标准一般可采取五级记分法，即5分为优，1分为差。

(3) 为具体评价项目打分　将所需评价的技术方案，对照选定的评价项目和评价标准打上相应的评定分数。

(4) 编制决策表　把各技术方案对应评价项目的实得分数，用一定的计算方式积加汇总，以其所得总分的高低作为评价该技术方案优劣的依据。

按照汇总评分的计算方式的不同，评分法可分为：加法评分法、连乘评分法、加乘评分法、加权评分法。

4.2. 加权评分法

加权评分法是系统综合评价方法之一。它是按各评价目标(项目、指标或因素)的重要程度分配加权系数，重要的评价目标(项目)给较大的权数。然后以各评价目标的权系数与其评分(评价数值)相乘的积作为此目标的评价结果。将各项目评价结果相加得评价总分。以评价总分的高低来排列各方案的优劣顺序。其数学公式为：

$$S=\sum_{i=1}^{n}S_iW_i \qquad (5)$$

式中　S——某一技术方案的总分；

S_i——某评价项目的评分；

W_i——该评价项目的权重；

i——评价项目，i为1,2,…,n。

例如，开发某一化工产品有3个方案，各方案共同的评价指标有4个，各指标在评价中由于重要程度不同分别确定了权重系数，比较各方案的优劣见表5。

表 5　加权评分法评价方案实例

评价目标	权系数	评价等级	评价标准	方案A		方案B		方案C	
				等级值	得分	等级值	得分	等级值	得分
性能	0.5	好 一般 较差	8～10 4～7 1～3	7	3.5	9	4.5	3	1.5
成本	0.2	低 较低 较高	8～10 4～7 1～3	9	1.8	5	1.0	8	1.6
寿命	0.1	长 一般 较短	8～10 4～7 1～3	8	0.8	6	0.6	10	1
动力消耗	0.2	少 一般 多	8～10 4～7 1～3	10	2	8	1.6	5	1
总分					8.1		7.7		5.1

从表5结果看，方案A最优。

5. 中微观定量分析技术

5.1. 定额推算法

一切事物都是互相联系、互相制约的。我们可以通过选择一些有代表性的调查对象进行详细的调查，找出各相关因素与该预测对象的内在联系，从而近似地推测出总体发展趋势。在工业产品中，对某一部门产品的需求不仅有来自部门内部，还有其它部门的影响，对于外部需求，可通过对该产品的消耗定额来推算。例如，在预测"七五"末期纯碱的需求量时，除了化工内部的需求外，还要对几个纯碱需求量较大的部门如轻工业、建材业、有色金属业等进行调查，了解这些行业的情况。上述3个部门对纯碱需求量的预测采用的是定额推算法，即根据其对纯碱的消耗定额及其生产能力通过计算得出，预计在"七五"末期纯碱的需求量中，轻工业部占30%，建材部占21.9%，有色金属总公司占9.6%，化学工业部占20%，民用碱占6.0%，其它占12.5%。从需求比例可以看出，轻工和建材这两个部门的需求就占了总需求的一半。从中可知纯碱行业的发展与这两个部门的有关行业的发展

有密切关系。

5.2. 投入产出分析

5.2.1. 部门投入产出分析

部门投入产出分析是研究某一部门中各行业之间的经济联系以及该部门与国民经济其它部门之间的相互依存关系。现以中国化学工业为例，其1987年投入产出列于表6，简要阐述一下部门投入产出分析的作用。

从结构上看，表6由3大部分组成。

(1) 第一部分（第Ⅰ象限）　横向看“中间使用”是指在化学工业的生产活动中所消耗掉的化工产品。这部分通过中间投入和中间使用两个角度反映出化学工业内部各行业之间相互依存和相互制约的技术经济联系。

(2) 第二部分（第Ⅱ象限）　包括最终使用和总产出。“最终使用”是指化学工业在一定时期内为国民经济其它部门提供的化工产品。

把投入产出表的第Ⅰ、Ⅱ象限连接起来，就可反映出化工产品在产出方向的分配、使用情况，即：

总产出＝中间使用＋最终使用

(3) 第三部分（第Ⅲ象限）　包括外购投入、最初投入和总投入。外购投入是指在化学工业的生产活动中从国民经济其它部门购入的原材料、设备、燃料、动力和劳务等，最初投入是指化学工业在进行生产活动时，首先所需要的固定资产和劳动的投入。

把Ⅰ、Ⅲ象限连接起来，就可以反映出化学工业投入方向的价值构成或费用构成。即：

总投入＝中间投入＋外购投入＋最初投入

从表6可以分析出：

① 化学工业生产与消费情况；

② 化学工业的产品结构；

③ 化工产品的消费；

④ 化学工业的经济效益。

5.2.2. 地区投入产出分析

地区型投入产出表不仅反映了本地区各部门在生产过程中的技术经济联系，而且还反映了本地区与外地区的技术经济联系，因而它是研究地区经济，预测地区经济发展的有效工具。地区型投入产出表如表7所示。

表7共可划分成6个部分，第Ⅰ部分反映地区生产部门内部的技术经济联系情况；第Ⅱ部分反映本地区产品用于消费、积累和调出等最终产品的使用情况。第Ⅰ、Ⅱ

表6　中国化学工业1987年投入产出表

产出			中间使用			最终使用									总产出
			1 … 13		中间使用合计	生产部门		非生产部门			外部消费合计	总积累		最终使用合计	
			基本化学原料业 … 日用塑料制品业			物质生产部门	非物质生产部门	居民消费		社会消费		固定资产形成	库存增加	总积累合计		
						农业 … 饮食业		农业居民	非农业居民	小计					净出口量	其它	
投入	中间投入	1. 基本化学原料业 ⋮ 13. 日用塑料制品业	Ⅰ			Ⅱ										
		中间投入合计														
	外购投入	物质生产部门	农业 ⋮ 饮食业	Ⅲ												
		非物质生产部门														
		外购投入合计														
	最初投入	固定资产折旧														
		劳动者收入														
		福利基金														
		利润和税金														
		其它														
		最初投入合计														
		总投入														

表 7 地区型投入产出表

项目		中间产品					最终产品				总产品
		部门 1	部门 2	…	部门 n	合计	消费	积累	调出	合计	
生产部门	部门 1 部门 2 … 部门 n	I					II				
	合计										
外地调入产品	产品 1 产品 2 … 产品 n	III					IV				
	合计										
劳动报酬 纯收入		V					VI				
总产值											

部分说明本地区产品的分配去向。第 III 部分说明本地区部门生产中消耗外地产品的情况。第 III、IV 部分说明外地调入产品的分配去向。第 V 部分说明本地区生产中各部门新创造价值的情况。第 I、III、V 部分说明本地区产品的价值构成。

5.2.3. 企业投入产出分析

投入产出分析应用于企业内部时，一般是建立反映产品在车间或工段之间生产联系的投入产出模型。其模型可以是价值型的，类似表 6，只是将部门换成产品，也可以是实物型的。企业价值型产品投入产出表如表 8 所示。

表 8 企业价值型产品投入产出表

项目		中间产品					最终产品			总产品
		产品 1	产品 2	…	产品 n	合计	库存	销售	合计	
本企业产品	产品 1 产品 2 … 产品 n	I					II			
	合计									
外购产品	原材料 燃料 其它	III					IV			
	合计									
固定资产折旧		V					VI			
企业管理费 工资(含奖金) 利税 其它										
总产品										

企业投入产出表一般也可划分成 6 个部分。第 I 部分反映本企业产品作为中间产品在生产过程中的流转和消耗情况。第 II 部分反映本企业产品作为最终产品只用于库存和销售的情况。第 III 部分是本企业产品消耗外购原辅材料、燃料等产品的情况，反映了本厂生产对外地的依赖程度。第 V 部分反映固定资产折旧、企业管理费、工资、利税等在产品价值形成中所占的份量。从纵向看，I、III、V 3 部分反映了各个产品的价值构成。

5.3. 数学规划法

5.3.1. 线性规划法

线性规划是规划论的一个分支，是研究将有限的资源（人力、材料、机器和资金等）如何进行分配，以取得最好的效果。

线性规划是运筹学中理论最完整、应用最广泛的一个分支。它起源于本世纪 40 年代，1939 年苏联学者康托罗维奇（Л. В. Конторович）出版了“生产组织与计划中的数学方法”一书，讨论了机床负荷安排、下料、运输等问题。这是线性规划的首批著作。1947 年丹西格（G. B. Dantzig）及其同事们提出了单纯形法，它是解决线性规划普遍有效的方法。以后又有不少学者提出了对偶理论。从而奠定了线性规划的基础。

线性规划数学模型形式上可以分成两部分：一部分是目标函数，它是决策变量的函数，可以评价各种方案的数量指标的好坏，通常要求目标函数达到最大值或最小值。另一部分是约束条件，是决策变量的限制条件。约束条件常常用一组等式或不等式方程组来表示。

如有 n 个决策变量，m 个约束条件，线性规划数学模型的普遍形式为：

目标函数

$$I=c_1x_1+c_2x_2+\cdots+c_nx_n=\text{最大（或最小）} \tag{6}$$

约束条件

$$a_{i1}x_1+a_{i2}x_2+\cdots+a_{in}x_n\leqslant(=,\geqslant)\ b_i \tag{7}$$

$$(i=1,\ 2,\ \cdots,\ m)$$

$$x_1\geqslant 0,\ x_2\geqslant 0,\ \cdots,\ x_n\geqslant 0 \tag{8}$$

方程 (8) 是对决策变量的非负要求，负值对实际问题是不允许的。

求解规划问题，就是在符合约束条件下找到一个决策值，使目标函数值最优。

目前，线性规划法广泛应用于工业、交通、运输、国

防以及国民经济其它部门，其主要原因有以下几个方面：

（1）在不同领域内存在的多变量问题，能够表示为或近似地表示为线性规性模型。

（2）对线性规划数学模型，求解方法是有效的。

（3）通过线性规划模型，很容易对一些参量的变化进行处理（灵敏度分析）。因此可以确定参量变化以后，决策应作什么样的相应改变。

5.3.2. 整数规划法

在求解线性规划问题时，最优解有时是分数或小数，但某些具体问题，常要求答案必须为整数（称为整数解）。例如，所求解是设备台数、完工的人数或装货的车数，求得分数或小数是不符合实际要求的。为了满足整数解的要求，初看起来，只要把运用线性规划求得的分数或小数最优解经过“四舍五入”就可以了。但实际上是行不通的。因为化整后不一定是可行解，或者是可行解，但不是最优解。因此，对求最优整数解的问题，有必要另行研究，我们称这样的问题为整数规划（integer programming），简称 IP。整数规划是近 20 年来发展起来的规划论中的一个分支。整数规划与线性规划的区别之一，在于整数规划的约束条件增加一项，即变量 X_i（$i=1, \cdots, n$）为整数。如

$$\max f(E)=2X_1+3X_2$$

约束条件

$$12X_1+16X_2\leqslant 71$$
$$4X_1+0X_2\leqslant 13$$
$$0X_1+2X_2\leqslant 7$$
$$X_1, X_2\geqslant 0$$
$$X_1, X_2 \text{ 为整数}$$

即是一个整数规划。

整数规划分为全整数规划、混合整数规划、0-1 规划。

5.3.3. 目标规划法

线性规划标准模型是求单一目标优化问题，如利润最大或费用最小。可是，用单一目标函数不能正确表示许多决策情况。一般，决策者有多个目标，其中有些是互相补充的，另外一些则是互相抵触的，决策者应力求最大可能地满足一些目标的要求，并使其它目标达到满意的水平。

目标规划是线性规划的一种特殊类型，它可用于含有单目标和多目标的决策分析。在目标规划中，决策者的所有目标可在一个或几个函数里加以考虑，然后求最优。这个过程是使这些目标离规定的偏差值最小。目标规划也要考虑绝对优先权来排列各目标顺序，只有在高优先权目标最大可能地得到满足后，才考虑低优先权目标。

目标规划是线性规划的一种特殊类型，线性规划的一切假定也适用于目标规划，线性规划的单纯形法是目标规划计算的基础。两者不同之处在于，目标规划模型试图使目标离规定值的偏差为最小。因此，这些目标必须规定在表达式的约束条件之中，并引进变量以代表这些目标的偏差。偏差变量一定出现在目标函数和相应的问题表达式目标约束条件中。

5.3.4. 动态规划法

动态规划和线性规划一样，也是运筹学的一个分支。在线性规划模型中包括目标函数和约束条件，仅就一个阶段考虑最优决策。而动态规划是解决多阶段决策过程最优的一种方法。它产生于 50 年代。1951 年美国数学家贝尔曼（R. Bellman）等人，开始从事多阶段问题的研究工作，从而创建了解决多阶段最优化问题的一种新方法——动态规划法。

动态规划的求解步骤为：

（1）将整个问题分成若干个阶段，从而成为若干个子问题，这些子问题由阶段的顺序而贯通，形成一项多阶段的过程。

（2）整个问题的求解，可以用回程法，即由最后一个阶段的子问题开始，逐个反向后退回程到第一阶段为止；也可以用前向法，即由第一个阶段子问题开始向前运算到最后一个阶段子问题为止。

（3）于每一阶段求得自以往各阶段至本阶段的最优解，并将此项最优解带入次阶段。

（4）利用递推关系，求出每一个阶段的最优决策，即求出 X_1，X_2，…，X_n。

5.4. 网络计划技术

网络计划法是关键路线法（CPM）和计划评审法（PERT）的综合，是统筹法的重要组成部分。其基本原理是利用网络图的形式表达计划任务的进度安排及其各项活动（工序）之间的相互关系。在此基础上进行网络分析，找出关键路线和关键工序，并利用时差，不断地改善网络计划，求得工期、资源与成本的优化方案。也可以利用计划反馈的各种信息加强管理和控制，取得可能达到的最好效果，是一种有效的科学管理方法。

网络计划技术在应用时，可分为 4 个步骤：编制网络图、计算网络时间、确定关键路线及网络计划优化。

5.4.1. 编制网络图

首先把整个任务根据工艺上与组织上内在联系的需要，把它们分解为若干个工序，并把它们的先后顺序与相互关系确定出来。而后，据此列出工序清单，标明工序代号，并注明各工序的“先行工序”与“后续工序”、“紧前工序”与“紧后工序”。最后，根据工序清单上列

出的工序先后顺序和相互关系，从第一道工序开始，以一条箭线代表一个工序，顺序地依次画下去，直到最后一道工序止，并在箭头和箭尾画上结点。

例如，某一化工建设项目由11道工序组成，它们的名称是A、B、C、D、E、F、G、H、I、J、K，它们之间的逻辑关系是：

A完工后，B、C、G可以同时开工；

B完工后，E、D可同时开工；

C、D完工后，H可开工；

G、H完工后，F、J可同时开工；

F、E完工后，I可以开工；

I、J完工后，K可以开工。

其相应的网络图如图3所示。

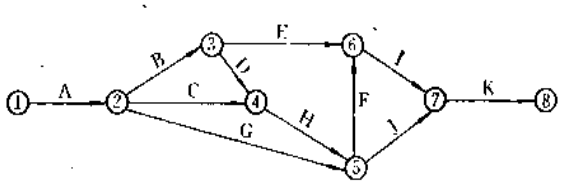


图3 网络图实例

5.4.2. 计算网络时间

计算网络时间包括：

(1) 计算结点最早开始时间 $T_E(i)$ 它是指从该结点开始的各项活动最早可能开始进行的时刻。计算时应从网络起始事项开始，顺着箭头方向，逐个计算直到网络终点事项，其公式为：

$$T_E(i)=\begin{cases}0 & (i\text{为起始事项})\\ \max\limits_{k}[T_E(k)+t(k,i)] & (i\text{不是起始事项})\end{cases} \tag{9}$$

式中 k 代表以 i 事项为完工事项的各工序的开工事项编号。

(2) 计算结点最迟时间 $T_L(i)$ 它是指以该结点为完工事项的各项活动最迟必须完成的时刻。计算时应从网络的终点事项开始逆箭头方向逐个计算，直到网络起点事项，其公式为：

$$T_L(i)=\begin{cases}\min[T_L(k)-t(i,k)] & (i\text{不是终点事项})\\ T_E(i)(\text{或其它工期时限}) & (i\text{是终点事项})\end{cases} \tag{10}$$

式中 k 代表以 i 事项为开工事项的各工序的完工事项编号。

(3) 计算工序的最早开始时间 $T_{ES}(i,j)$

$$T_{ES}(i,j)=T_E(i)$$

工序的最早结束时间 $T_{EF}(i,j)$

$$T_{EF}(i,j)=T_{ES}(i,j)+t(i,j)$$

工序的最迟结束时间 $T_{LF}(i,j)$

$$T_{LF}(i,j)=T_L(j)$$

工序的最迟开始时间 $T_{LS}(i,j)$

$$T_{LS}(i,j)=T_{LF}(i,j)-t(i,j)$$

(4) 计算时差 结点、工序实现时间迟早的差值叫时差，它是因平行开展的作业完工时间参差不齐造成的，分为结点时差 $R(i)$ 及工序总时差 $S(i,j)$，其中：

$$R(i)=T_L(i)-T_E(i)$$

$$\begin{aligned}S(i,j)&=T_{LF}(i,j)-T_{ES}(i,j)-t(i,j)\\&=T_{LF}(i,j)-T_{EF}(i,j)\\&=T_{LS}(i,j)-T_{ES}(i,j)\end{aligned}$$

5.4.3. 确定关键路线

在网络计划中，关键路线是网络图上路径最长的路线，关键路线上各工序时间之和就是工程的工期，它决定整个工程的完工期，是整个工程的关键所在。所以关键路线上任一工序延迟，整个工程完成的日期就会拖延，当然如要缩短工程工期，也只能从关键路线上着手。

利用时差可以方便地找出网络图中的关键路线。常用方法有两种：

(1) 把结点时差为零的事项（关键事项）按箭头方向串联起来，便得到一条从起点事项到终点事项的线路，这就是关键路。

(2) 由工序总时差为零的关键工序所组成的从起点到终点的线路，就是关键路。

5.4.4. 网络计划优化

网络计划优化就是从关键路线着手对工期进行优化和调整，以获得经济效益最好的最短工期的方法。优化的基本原则是向关键路线要时间，向非关键工序要资源。把非关键工序上的人、财、物调整一部分到关键工序上，并尽量多采用平行作业和交叉作业，这些都是缩短工期的有效办法。

网络计划的优化通常包括两项内容，即时间-资源优化和时间-成本优化。

所谓时间-资源优化就是指所得计划方案不仅时间短，而且资源充分利用。它有两种情况，一是在有资源保证的情况下，尽量缩短工期，早日发挥投资效益；另一种情况是当资源不能充分保证时，求得一个资源利用比较合理、时间又较短的方案，使工期与资源相协调。

所谓时间-成本优化就是指所得计划方案不仅时间要短，而且成本要低。它也有两种情况，一是在既定成本下，求得最短时间，另一种是在工期既定的条件下，求得最低成本。

5.5. 决策树法

决策树是一种可用于处理多阶段决策问题的决策图。由于这种图形似树枝，故俗称“决策树”。它由决策点、方案枝、概率点、概率枝顺序延伸而成，见图4，最

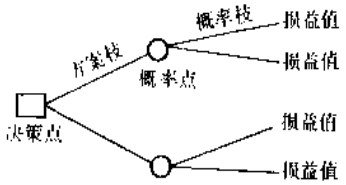


图 4　决策树的结构

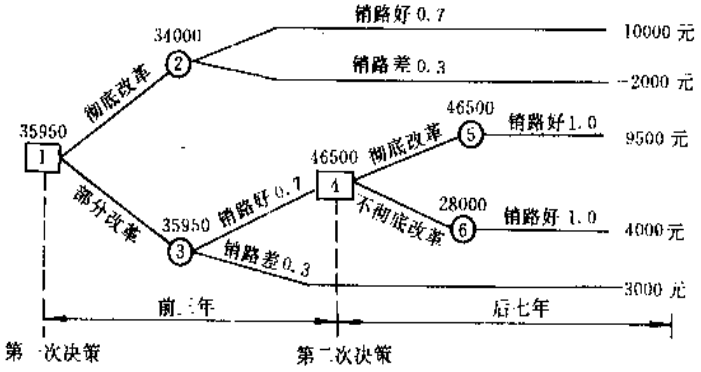


图 5　决策树

右端是损益值。决策时，从右至左，先算出各个概率点的损益期望值，并分别标注在各概率点上。然后比较各损益期望值的大小，选出最佳方案，在舍弃的方案枝上注上修枝号"卄"，表示该方案已经舍弃，然后将所选最佳方案的损益期望值移注在该决策点上，此时，决策就算完成。如果是多阶段决策问题，再依此步骤顺序进行决策。直至最左边（最后）的一个决策点。举例说明如下：

某化工厂欲挖潜改造，一个方案是进行彻底改革，需投资 3 万元，使用期限为 10 年，经估计在此期间该产品销路好的概率为 0.7，差的概率为 0.3。因对产品销量进行长期预测较困难，所以另一方案是：前 3 年先进行部分改革，需投资 1.4 万元。如确实销路好，后 7 年再进行彻底改革，此时需投资 2 万元，彻底改革后每年可盈利 9500 元。其年损益矩阵见表 9。此两个方案中应选哪个方案？

表 9　年损益矩阵

自然状态		销路好	销路差
		0.7	0.3
方案	彻底改革	10000 元	−2000 元
	部分改革	4000 元	3000 元

解：此决策问题的决策树见图 5。

经运算先部分改革，如销路好再进行彻底改革为最优方案。可以看出，决策树不仅反映出整个决策步骤，而且由于它内容形象，思路清晰，便于集体讨论研究，以便作出正确的决策，所以在决策分析中应用甚广。

基本参考文献

1. Kirkpatrick, C., "Marceconomics for Developing Countries", London, 1991.
2. Greenaway, D. (ed.), "Economic Development and International Trade".
3. King, B. B., "What Is a SAM?", The World Bank, 1981.
4. Leontief, W., "Input Output Economics", 2nd ed., Oxford University Press, Inc., 1986.
5. 邓明发主编，《计划经济学教程》，中国经济出版社，北京，1991 年。
6. 傅家骥、仝允恒主编，《工业技术经济学》，清华大学出版社，北京，1986 年。
7. 范家骧、高天虹著，《西方经济学》，吉林人民出版社，长春，1989 年。
8. 李忠尚主编，《现代软科学》，人民出版社，北京，1991 年。
9. 李一智主编，《经济预测技术》，清华大学出版社，北京，1991 年。

jihuashengyu yaowu

计划生育药物　Drugs of Planned Parenthood

李惠庭　国家医药管理局上海医药工业研究院（1.～2.3.）
温荫芬　国家医药管理局上海医药工业研究院（2.4.～6.）

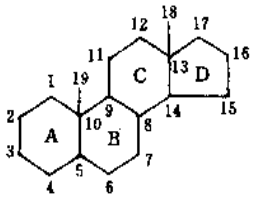
1. **概述**…… 908
2. **甾体避孕药**…… 908
2.1. 排卵抑制剂…… 908
2.1.1. 雌烷类避孕药…… 909
2.1.1.1. 炔诺酮和异炔诺酮…… 909
2.1.1.2. 炔诺酮醋酸酯和炔诺酮庚酸酯…… 910
2.1.1.3. 奎孕醇醋酸酯…… 910
2.1.1.4. 炔诺醇双醋酸酯…… 910
2.1.1.5. 利奈孕酮…… 910
2.1.1.6. 炔诺孕酮和左炔诺孕酮…… 910
2.1.1.7. 诺孕烯酮和孕三烯酮…… 912
2.1.1.8. 地美炔酮…… 912
2.1.1.9. 去氧孕烯…… 913
2.1.1.10. 孕二烯酮…… 913
2.1.1.11. 诺孕酯…… 913
2.1.2. 孕酮类避孕药…… 914
2.1.2.1. 17α-羟基黄体酮衍生物…… 914
2.1.2.2. 醋苯阿尔孕酮…… 914
2.1.2.3. 甲羟孕酮醋酸酯和甲地孕酮醋酸酯…… 914
2.1.3. 避孕药制剂…… 915
2.1.3.1. 复合避孕片…… 915
2.1.3.2. 序贯避孕片…… 915
2.1.3.3. 多相型口服避孕片…… 915
2.1.3.4. 纯孕激素口服避孕片…… 917
2.1.3.5. 长效避孕针…… 917
2.1.3.6. 孕激素皮下埋植避孕剂…… 918
2.1.3.7. 释放甾体避孕药的阴道环…… 918
2.2. 事后避孕药…… 918
2.2.1. 雌激素用作事后药…… 918
2.2.2. 复合片用作事后药…… 919
2.2.3. 孕激素用作事后药…… 919
2.3. 抗早孕药物…… 919
2.3.1. 3β-羟甾脱氢酶抑制剂…… 920
2.3.2. 抗孕激素类…… 920
2.4. 精子生成抑制剂…… 921
2.4.1. 达那唑…… 922
2.4.2. 环丙孕酮醋酸酯…… 922
2.4.3. 睾酮及其酯类…… 922
2.5. 甾体避孕药的生产和资源…… 922
3. **前列腺素**…… 923
3.1. 基本的前列腺素…… 924
3.2. 前列腺素类似物…… 924
3.3. 合成路线概要…… 925
4. **多肽类**…… 927
4.1. LHRH 类似物…… 927
4.2. 免疫避孕…… 928
5. **植物药**…… 929
5.1. 概况…… 929
5.2. 芫花酯甲…… 930
5.3. 结晶天花粉蛋白…… 930
5.4. 棉酚…… 930
6. **其它避孕药物**…… 930
6.1. 含铜宫内节育器…… 931
6.2. 杀精子剂…… 931
6.3. 非手术女性绝育…… 932
参考文献…… 935
基本参考文献…… 938

1. 概 述

本节所述计划生育药物系指避孕药物 (contraceptive drugs)。最早使用的避孕药为阴道避孕剂，也即外用杀精子剂。这类药物在20世纪30年代进入药品市场，经多年来不断改进现在仍然用于避孕。自1960年女用甾体口服避孕药正式进入市场以来，避孕药的研究和生产均有很大发展，目前全世界已有5500万名育龄妇女在使用这类甾体口服避孕药[1]。现今用作避孕药的化合物除了甾体激素外，还有前列腺素、多肽和表面活性剂。据世界卫生组织 (WHO) 报道[2]，全世界有50%的育龄夫妇已采用某种避孕措施以节育，而其中1/6的已婚育龄妇女所采用的节育措施为避孕药物。这些药物的作用机理有抑制排卵、抗受精卵着床、终止妊娠、抑制精子生成和杀精子等。可供使用的药物剂型有口服、注射剂、植入剂和外用剂型。

2. 甾体避孕药

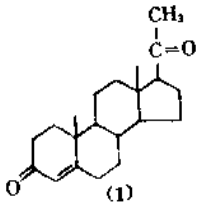
甾体在化学上是一类具有A、B、C、D 4个骈接环化合物的名称，结构和碳原子编号如图所示。得自自然界的甾体化合物常显示生物活性，因而在医药上有重要意义，至今在医药工业中已成为一大类药物，总称甾体药物，而具有这类基本结构的避孕药统称甾体避孕药。



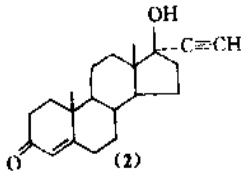
2.1. 排卵抑制剂

本世纪初时已经知道，黄体提取物在实验动物中有抑制排卵作用。其后的研究导致从黄体中分离和鉴定了黄体酮 (progesterone) (1)。1937年Makepeace等[3]报道，当黄体酮 (1) 注入兔中可观察到有抑制排卵作用。其后在妇女试验中也得到同样结果。这一实验发现促进了甾体口服避孕药的发展。

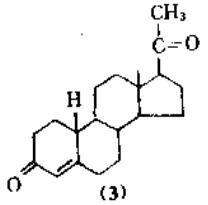
黄体酮为孕激素，具有重要的生殖生理作用。可阻止着床胚胎自动堕胎，故可维持妊娠；同时又有抑制排卵作用，而可用于避孕。但是这一甾体化合物在口服时只有微弱的活性，从而限制了其本身作为口服避孕药的应用。通过对黄体酮化学结构的改变而希望得到有高的口服活性孕激素的努力是始于本世纪30年代中期，而炔孕酮 (17α-乙炔睾酮，ethisterone) (2) 的合成是这种努力的结果[4]。从化学结构上看 (2) 虽不属黄体酮类，而归于雄酮类，但却比黄体酮 (1) 有更强的口服孕激素活性，可用于抑制排卵。然而由于 (2) 所具有的雄激素副作用未能用作口服避孕药。炔孕酮 (2) 作为治疗月经不规则的药物，于1941年进入欧洲市场。



(1)



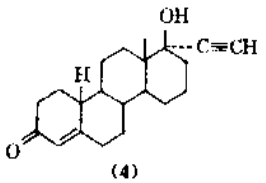
(2)



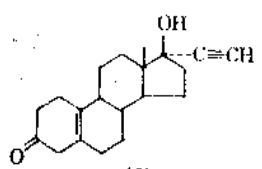
(3)

1944年Ehrenstein[5]由强心甙毒毛旋花子甙元(strophanthidin) 制得19-去甲基黄体酮 (19-norprogesterone) (3)。当时虽仅得粗品，但动物实验表明，该化合物以注射方式给药时具有与天然黄体酮相当的孕激素活性。

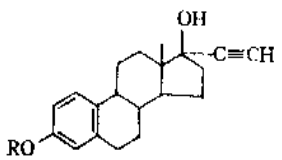
炔孕酮具有口服孕激素活性和19-去甲基黄体酮 (3) 具有孕激素活性这两个发现，使化学家从这2种结构特征去研究合成新的孕激素。经多年研究由Djerassi[6]和Colton[7]分别合成了口服有较强孕激素活性的化合物炔诺酮 (norethisterone) (4) 和异炔诺酮 (norethynodrel) (5)。这两个化合物当分别与少量雌激素乙炔雌二醇 (ethynylestradiol) (6) 或美雌醇 (乙炔雌二醇-3 甲醚，mestranol) (7) 配伍后即为口服避孕药。用法为妇女每月服药3周，停药1周使有撤退性出血，接着服用第二周期药物，方法同上。口服避孕药于50年代后期进入临床，1960年美国食品和药物管理局 (FDA) 正式批准。这类药物由于效果肯定，已在全世界推广使用，国际市场每年增长率为7～8%。1990年销售额为17.7亿美元。国



(4)



(5)



(6) R=H
(7) R=CH3

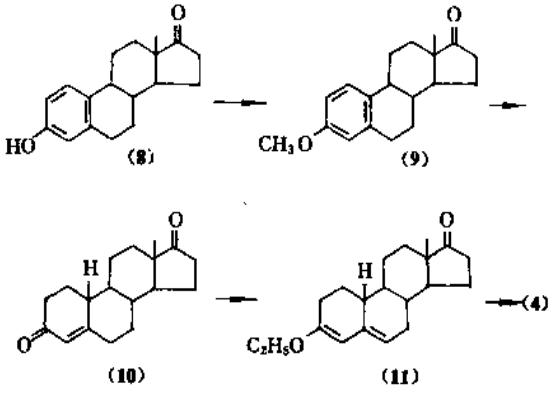
际上口服避孕药的主要生产厂为 Wyeth、Ortho、Schering 和 Organon 4 家公司。1990 年的销售额分别为 5.25 亿、4.4 亿、4.2 亿和 2.25 亿美元[8]。

60 年代起的甾体化学结构改造研究导致市场上出现一系列更新型的甾体口服避孕药产品。现将这类药物及临床研究改进分述于后。

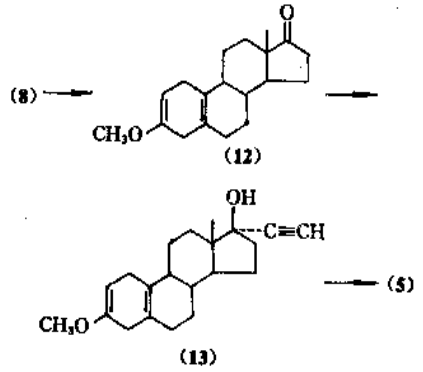
2.1.1. 雌烷类避孕药

炔诺酮（4）和异炔诺酮（5）在化学上均属 19-去甲基甾烷，是雌烷化合物。60 年代以来对炔诺酮进行了大量的构效研究工作。现已证实，炔诺酮分子进行酯化、烯醇醚化、去酮、引入双键和 18 位引入甲基等结构改变后，大多可保留或提高其生物活性，其中以 18 位甲基的引入使生物活性有较大提高。由此而发展的雌烷类避孕药已有十余个品种，已成为口服避孕药中的全部孕激素组分。现将各品种及合成方法分述于下。

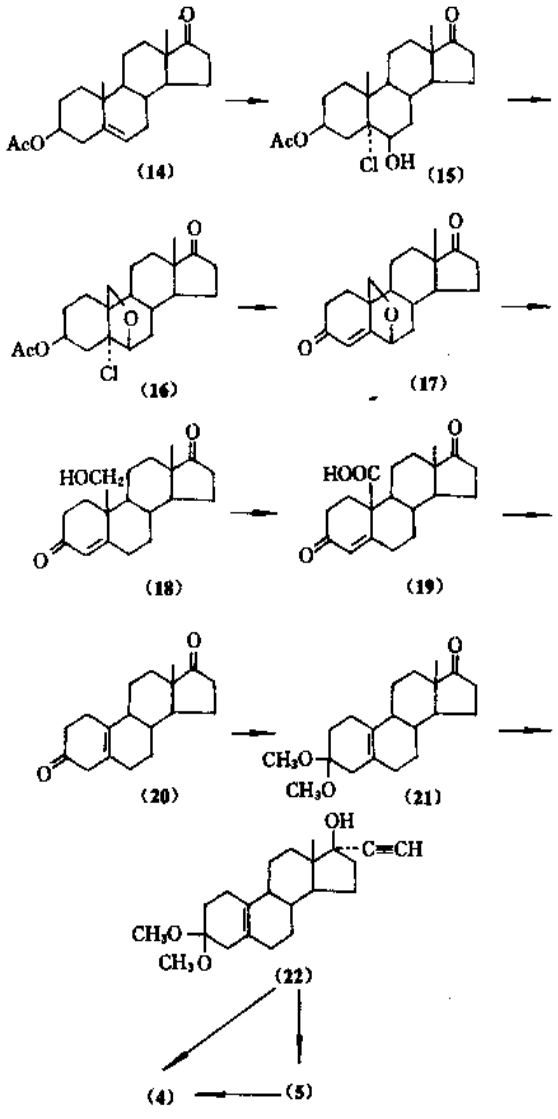
2.1.1.1. 炔诺酮和异炔诺酮　这是早期口服避孕药的二种孕激素成分，系以雌酮（8）为原料，经甲基化和 Birch 还原得 19-去甲基雄甾-4-烯-3,17-二酮（10）。（10）以原甲酸三乙酯法保护 3 位酮基后得（11），再在 17 位酮基进行乙炔化而成目的物（4）[6]。



异炔诺酮（5）是炔诺酮（4）的双键异构体，它的双键在 5，10 位。以雌酮（8）为原料，在甲基化、Birch 还原和 Oppenauer 氧化后所得化合物（12），先乙炔化生成 3-甲氧基-17α-乙炔基雌甾-2,5(10)-双烯-17-醇（13），再以醋酸与甲醇温和水解得（5）[7]。



上述两个化合物的合成方法均是利用雌酮化学结构上不具 19 位甲基的特征，改造以生成 19-去甲基雄甾化合物。1963 年瑞士 Ciba 公司报道了不用雌酮的合成方法，该方法是利用角甲基内分子自由基反应以除去甾体化合物分子中的 19 位甲基，从而合成了（4）和（5）[9]。此合成方法系以醋酸去氢表雄酮（dehydroepiansterone acetate）（14）为原料，先用次氯酸与 4，5-双键加成得氯醇化合物（15），接着以碘和四醋酸铅对 19 位甲基进行角甲基内分子自由基反应生成 6，19-环氧物（16）。经水解、氧化和脱氯化氢反应将（16）转变成 4-烯-3-酮结构（17），然后用锌粉开环成 19-羟基物（18）。（18）氧化成酸（19），当用碱性脱羧可得 5,10-双键化合物（20），若用酸性脱羧则生成 4-烯-3-酮化合物（10）。（20）以甲醇和酸选择性保护3-位酮得化合物（21），接着乙炔化得（22）。在温和条件下水解（22）的保护基可得异炔诺酮（5）；若以盐酸水解则生成炔诺酮（4）。（5）在矿酸条件下处理也可转变为（4）。

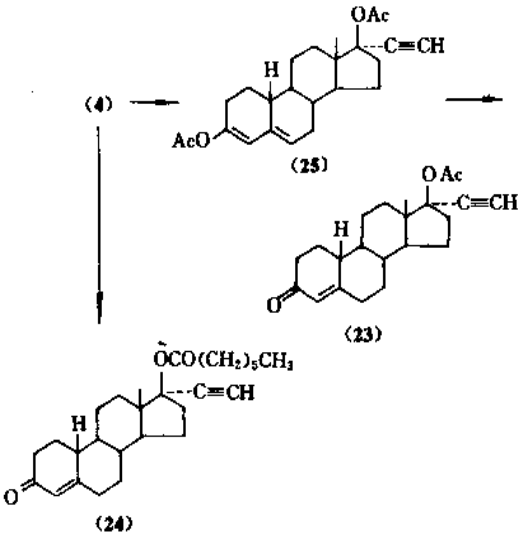


Schulze 等[10]以金属钾制成乙炔钾，在不保护 4-烯-3-酮系统的 3 位酮基的情况下，选择性地在 17 位酮基加上乙炔基而合成炔诺酮（4）。此方法以后又进一步改为用氢氧化钾粉末与乙炔反应制成乙炔钾-氢氧化钾试剂而用于（4）的合成[11]。

炔诺酮和异炔诺酮活性相仿。炔诺酮是口服避孕药中广为应用的孕激素组分，也是中国推广应用的 I 号口服避孕药中孕激素成分。异炔诺酮是 Enovid（商品名）的组分。

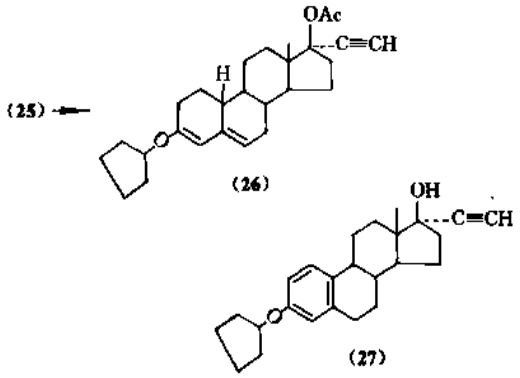
对炔诺酮的构效关系研究表明，可改变某些结构部分而仍保留其生物活性，甚至可提高其作为避孕药的活性。

2.1.1.2. 炔诺酮醋酸酯和炔诺酮庚酸酯 酯化炔诺酮 17-位羟基后常可提高生物活性或延长作用时间。17-位醋酸酯为炔诺酮醋酸酯（norethisterone acetate）（23）。合成方法是以醋酐酰化炔诺酮生成双酯（25），接着选择性水解而得成品[12]。该化合物为口服避孕药制剂 Anovlas，Norlestrin（商品名）等的孕激素组分。

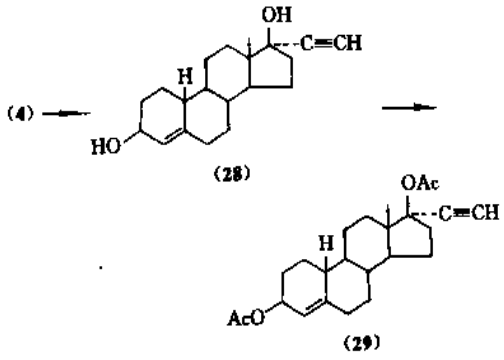


炔诺酮庚酸酯（norethisterone enanthate）（24）用作长效避孕注射剂[13]，商品名 Noristerat。合成是以炔诺酮与庚酸直接反应[14]。

2.1.1.3. 奎孕醇醋酸酯 炔诺酮醋酸酯（23）的 4-烯-3-酮结构改变为 3,5-烯醇环戊醚后即为奎孕醇醋酸酯（醋炔醚）（quingestanol acetate）（26），此化合物抗生育活性大于炔诺酮，为口服避孕制剂 Riglovis（商品名）的孕激素成分，曾在墨西哥销售。（26）与一长效雌激素炔雌醚（quinestrol）（27）配伍，则是长效口服避孕药，每四周服用一次，曾在南美国家使用。中国探亲避孕药甲醚抗孕丸中奎孕醇醋酸酯也是组分之一。（26）的合成可用化合物（25）作原料，在对甲苯磺酸催化下与环戊醇交换而成[15]。



2.1.1.4. 炔诺醇双醋酸酯（29） 炔诺酮醋酸酯（23）的 3-位酮基被乙酰氧基取代即为炔诺醇双醋酸酯（ethynodiol diacetate）（29）。该化合物除有较强的孕激素活性外，还显示微弱的雌激素活性，为 Ovulen 等口服避孕制剂的孕激素组分。合成可由炔诺酮（4）开始，经三叔丁基氢化锂铝还原得炔诺醇（28），然后酰化得目的物（29）[16]。

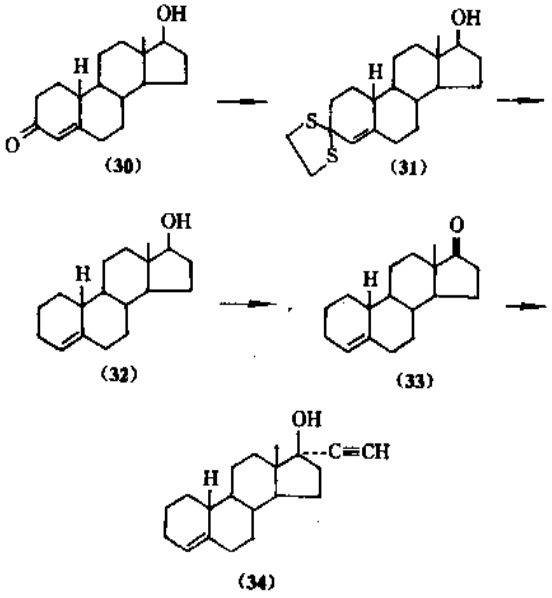


2.1.1.5. 利奈孕酮 炔诺酮（4）的 3 位酮基的除去并未使所生成化合物的活性消失。此化合物即为利奈孕酮（去氧炔诺酮，lynestrenol）（34）。（34）与雌激素配伍后，以商品名 lyndiol 作为口服避孕药制剂在市场销售。合成系以 19-去甲基睾酮（30）为原料，先用乙二硫醇保护 3 位酮基生成硫代缩酮（31），钠氨还原可除去此硫代缩酮基而得（32），然后经氧化得（33），再乙炔化而生成目的物（34）[17]。

奎孕醇醋酸酯（26），双醋炔诺醇（29）和利奈孕酮（34）3 种孕激素在结构上虽有差异，但研究表明，三者在体内代谢均可转化为炔诺酮（4），因此三者在人体内有相似生物活性[18,19]。

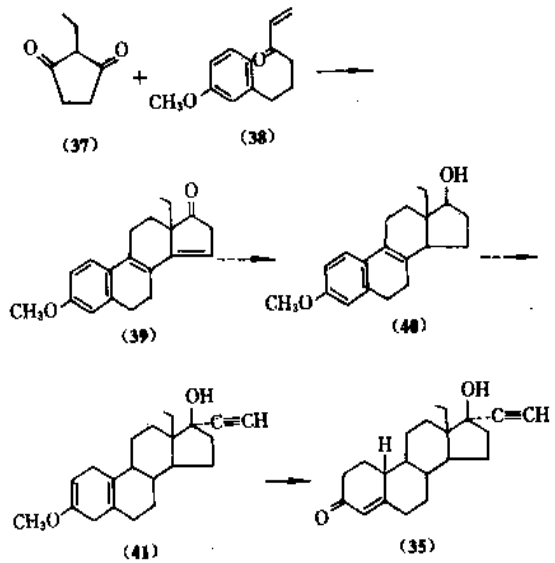
2.1.1.6. 炔诺孕酮和左炔诺孕酮 在炔诺酮（4）的 18-位碳原子上引入一个甲基即成炔诺孕酮（18-甲基炔诺酮，norgestrel）（35），其抑制排卵作用强于炔诺酮。该化合物于 1968 年进入市场成为避孕药制剂的孕激素组分。商品名有 Ovrette，Eugynon 等。中国同类产品为复

方18-甲基炔诺酮。

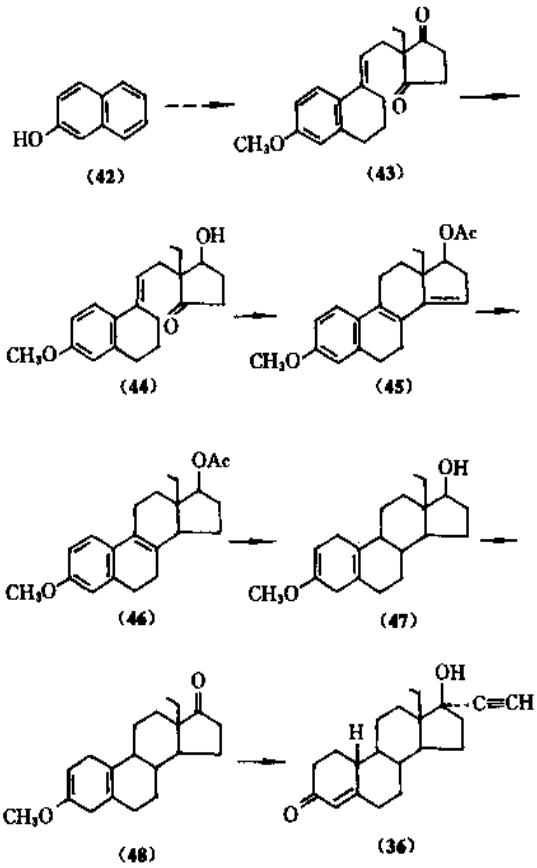


一般而言，在18位引入甲基后的甾体化合物，其生物活性要比相应母体化合物为强。18位甲基的甾体化合物是近年来发展新的避孕药在化学上的重要结构特征。天然甾体原料无18-甲基的结构，故这类化合物均得自全合成。全合成所得的消旋体即称炔诺孕酮（18-甲基炔诺酮），而光学活性体则称为左炔诺孕酮（左旋18-甲基炔诺酮，levonorgestrel）（36），活性为消旋体的一倍。

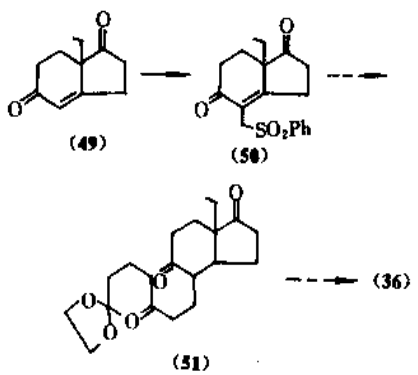
炔诺孕酮（35）最初由Smith等所合成[20]，系以2-乙基环戊烷-1，3-二酮（37）作起始原料与6-间甲氧基苯基己-1-烯-3-酮（38）缩合，生成具有甾体骨架的消旋化合物（39），再经氢化、锂氨还原和乙炔化等反应经由化合物（40）和（41）而得（35）。如分别应用具有（－）型或（＋）型的中间体进行上述反应，则也可得相应的光学异构体。



左炔诺孕酮（36）可由二种方法合成。一种是从AB环开始。用β-萘酚（42）作原料先合成至三环二酮结构化合物（43），然后以生物转化还原可得光学异构体的17β-醇（44），再经环合得（45），氢化生成（46），锂氨还原得2，5-二烯物（47），氧化成17-酮（48）后经乙炔化和水解反应生成目的物（36）[21,22]。

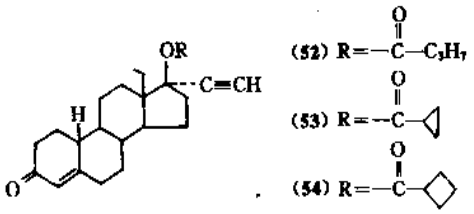


第二种方法是从CD环开始，以光学活性的二环二酮化合物（49）作原料，用图示合成路线经（50）和（51）而至目的物[23]。

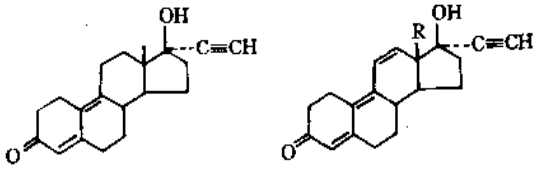


WHO曾主持国际合作，以研究左炔诺孕酮作为避孕

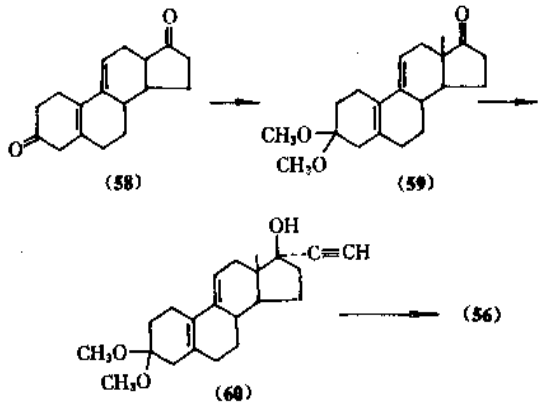
药的长效作用。结果显示有3个化合物在相同剂量情况下，其长效作用优于现有长效注射剂。这3个化合物为左炔诺孕酮的丁酸酯（52），环丙烷甲酸酯（53）和环丁烷甲酸酯（54）[24,25]



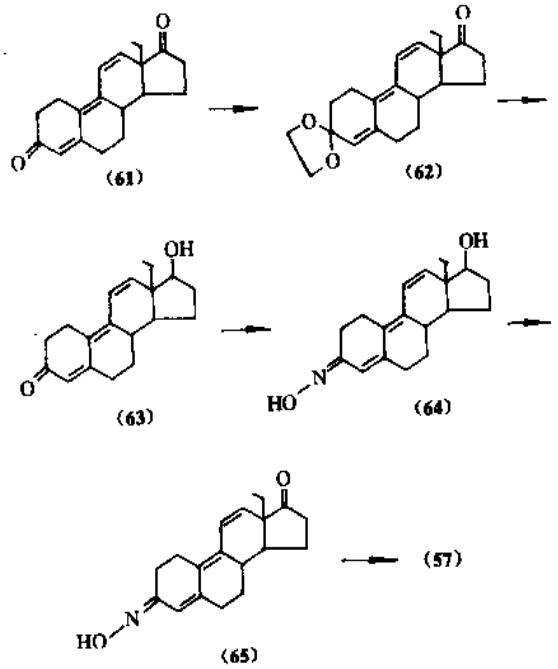
2.1.1.7. 诺孕烯酮和孕三烯酮 在炔诺酮（4）分子中引入双键，以扩展4-烯-3-酮结构的共轭系统，所得化合物 Δ^9-炔诺酮（55）[26]和诺孕烯酮（双烯炔诺酮，norgestrienone）（56），其抗生育活性均高于母体炔诺酮（4）。诺孕烯酮（56）代号R2010，为口服避孕药Planor（商品名）的孕激素组分，该商品在欧洲销售。化合物（56）的18-甲基衍生物为孕三烯酮（18-甲基双烯炔诺酮，gestrinone）（57）代号R2323，曾在临床用作每周一次的避孕药[27]。



诺孕烯酮（56）的合成由雌甾-5（10），9（11）-二烯-3，17-二酮（58）作原料，以甲醇选择性保护3位酮基生成（59），然后在17-位酮基乙炔化得（60），再用二氯二氰苯醌脱氢生成（56）[28]。

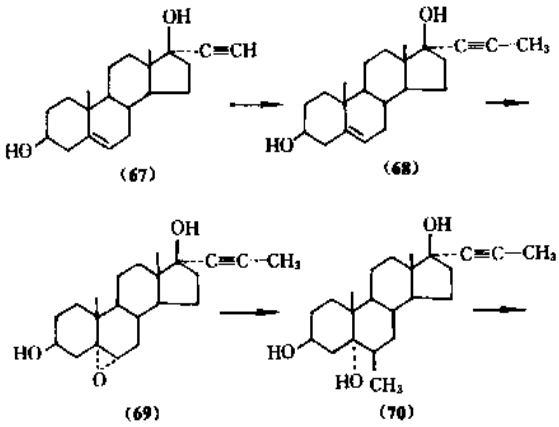


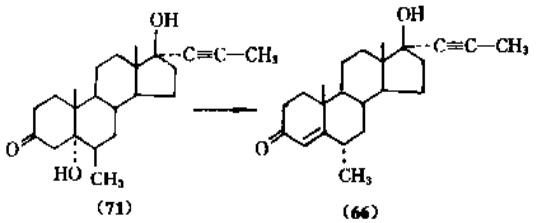
孕三烯酮（57）可用18-甲基雌甾-4,9,11-三烯-3,17-二酮（61）为原料来合成。采用选择性保护3位酮基的方法先生成（62），还原17-酮得（63），再经3位保护成（64），然后氧化成17-酮（65），经乙炔化而得（57）[29]。



合成也可应用光学活性中间体（47），经溴化和脱溴化氢及二氯二氰苯醌方法引入双键，最终得到光学活性的孕三烯酮[22]。化合物（57）与孕酮受体有很强的结合作用。由于它所显示的抗孕激素活性，法国UCLAF公司已将此化合物开发成子宫内膜异位症治疗剂，在中国销售的商品名为内美通。

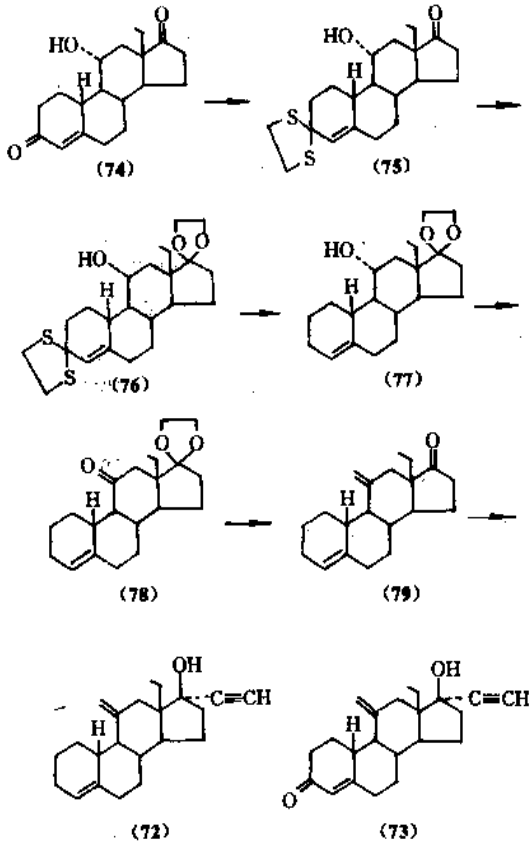
2.1.1.8. 地美炔酮 在炔诺酮的bα，10和21位引入3个甲基后即为地美炔酮（二甲基妊娠素，dimethisterone）（66）。该化合物为一强效孕激素，曾用作序贯片Oracon（商品名）的孕激素组分。合成方法是用17α-乙炔雄甾-5-烯-3，17-二醇（67）为原料[30]，在保护羟基后进行甲基化反应得17α-丙炔化合物（68）。68与过酸反应生成5α、6α-环氧物（69），经格氏反应得（70），氧化后生成6β-甲基物（71），最后以酸催化脱水，同时6β-甲基转型而生成（66）。



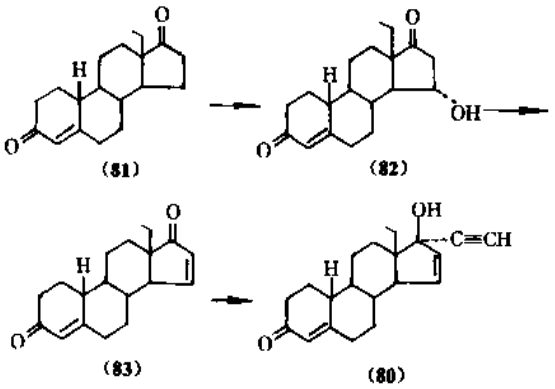


2.1.1.9. 去氧孕烯　左炔诺孕酮(36)的11位引入次甲基和除去3位酮基成为去氧孕烯(地索高诺酮，desogestrel)(72)。经药理和临床研究，该化合物显示很强的抑制排卵作用[31]，且对人体脂代谢无明显影响[32]，认为是理想的口服避孕药孕激素成分。1981年由荷兰Organon公司上市，商品名有Marvelon和Ovidol等。去氧孕烯的活性代谢产物为11-次甲基-左炔诺孕酮(73)，正研究用于避孕药埋植剂。

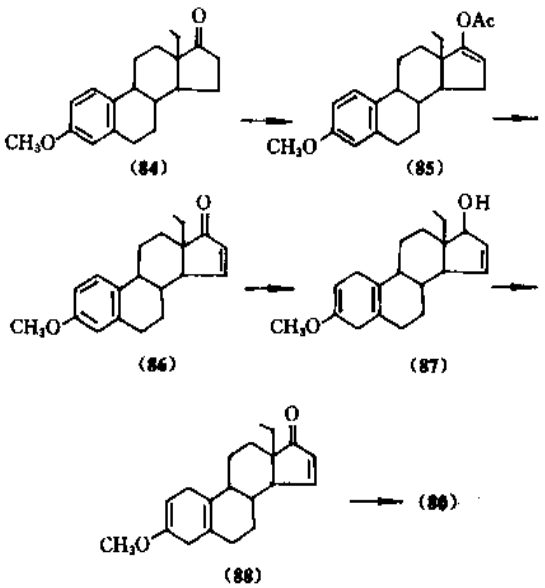
合成方法是以18-甲基雌甾-4-烯-11α-醇-3,17-二酮(74)为原料[33]，先用硫代乙二醇保护3位酮基成(75)，再以乙二醇保护17位酮基得(76)，经钠氨还原得3-去酮化合物(77)。11位羟基经氧化后生成(78)，然后经Wittig反应生成11-次甲基化合物(79)。最后经乙炔化而成去氧孕烯(72)。



2.1.1.10. 孕二烯酮　左炔诺孕酮(36)的15位引入双键后即为孕二烯酮(Δ^{15}-18-甲基炔诺酮，gestodene)(80)。此药物由联邦德国Schering公司研制[34]。由于15位双键的引入使生物活性提高，其抑制垂体促性腺激素分泌作用比左炔诺孕酮更显著[35]，有效的避孕剂量为75μg，与30μg雌激素配伍成口服避孕药应用[36]，商品名有Femodene等。(80)本身具有生物活性，而不似去氧孕烯(72)需在体内转化为具有活性的代谢产物[37]。合成可由18-甲基雌甾-4-烯-3,17-二酮(81)作原料[38]，先由生物转化法在15α-位引入羟基得(82)，接着以消除反应引入Δ^{15}得(83)，最后进行乙炔化而得目的物(80)。

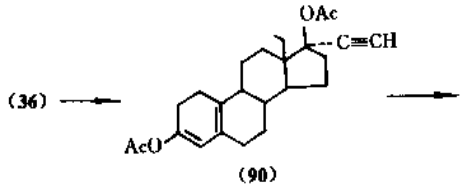


上述合成方法需用生物转化法引入羟基，当以18-甲基雌酮-3-甲醚(84)为原料，则可免去生物转化这一步骤[39]。合成路线如图所示，(84)经烯醇酯化得(85)，然后脱氢引入Δ^{15}双键成(86)，还原得17-醇(87)，再经Birch还原而生成(88)，炔化得目的物(80)。

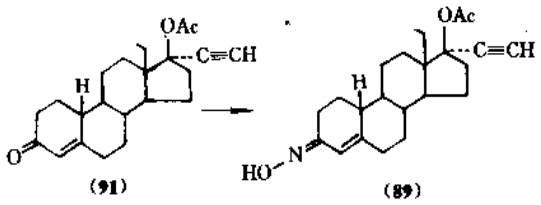


2.1.1.11. 诺孕酯　左炔诺孕酮(36)的3位酮成为肟及17位醋酸酯为诺孕酯(左旋-18-甲基醋炔诺酮肟，norgestimate)(89)。该化合物之口服孕激素作用虽较弱，然其抑制排卵作用甚强[40]，代谢产物为左炔诺孕酮及其相应代谢产物，已成为口服避孕药的孕激素组分。在欧洲市场销售的商品名为Cilest。在美国销售商品名为Ortho-Cyclen[41]。合成以左炔诺孕酮(36)为原料，通过双

醋酸酯（90）而得左旋-18-甲基醋炔诺酮（91），再经与盐酸羟胺反应而得目的物（89）[42]。



(90)



(91) (89)

常用口服避孕药中孕激素组分的活性比较见表1[43]。

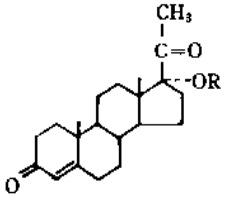
表1 甾体避孕药的孕激素活性

化合物	抑制排卵所需剂量 mg/d	改变子宫内膜的剂量 mg/d	孕酮受体结合 %
黄体酮（1）	300		100
炔诺酮（4）	0.5	100～150	305
左炔诺孕酮（38）	0.05～0.1	5～6	628
去氧孕烯（72）	0.06	2.5	11
孕二烯酮（80）	0.04	2～3	
诺孕酯（89）	0.25	5～10	400～500

2.1.2. 孕酮类避孕药

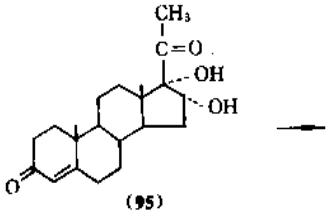
这是以黄体酮（1）为母体经过结构改变而产生的一系列避孕药，具有较强的孕激素活性。20世纪60年代这类化合物曾用作口服避孕药中的孕激素成分，以后在实验动物中观察到有良性乳腺结节发生，此情况虽未在人体内得到证实，1970年起产品已在国外市场上撤销[44]。这类药物现主要用于长效避孕制剂，而中国的Ⅱ号口服避孕药仍应用这类孕激素。

2.1.2.1. 17α-羟基黄体酮衍生物 在黄体酮（1）的17位引入羟基后得羟孕酮（17α-羟基黄体酮，17α-hydroxyprogesterone）（92），该化合物不具口服孕激素活性。但在对（92）乙酰后生成17α-乙酰氧基黄体酮（93），此化合物有口服孕激素活性。对（92）酰化成己酸酯即为羟孕酮己酸酯（己酸孕酮，17α-hydroxyprogesterone caproate）（94）。羟孕酮己酸酯肌内注射有长效作用，为每月使用一次之长效避孕注射剂[45]，商品名Delalutin。中国商品名复方己酸孕酮避孕针，也称避孕针Ⅰ号。

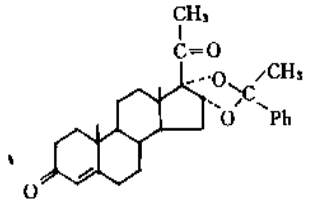


（92）R=H
（93）R=CH_3CO
（94）R=$C_5H_{11}CO$

2.1.2.2. 醋苯阿尔孕酮 在黄体酮的16α和17α均引入羟基得化合物（95），实验结果表明（95）的孕激素活性并未增强。然将此两个羟基在酸催化下与苯乙酮缩合生成二氧戊环化合物（96）时，不仅孕激素活性提高，且作用时间也可延长。醋苯阿尔孕酮（苯甲孕酮，algestone acetophenide）（96），为长效避孕注射剂Deladroxate（商品名）的孕激素组分[46]。中国同类商品名为复方苯甲孕酮。



(95)



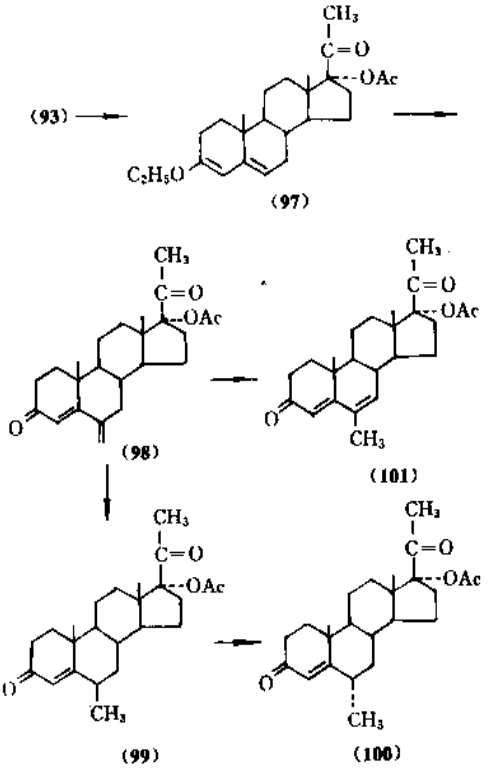
(96)

2.1.2.3. 甲羟孕酮醋酸酯和甲地孕酮醋酸酯 黄体酮结构中的6，16α和17α位引入甲基均可提高化合物孕激素样活性[47,48]。在17α-乙酰氧基黄体酮（93）的6α位引入甲基后为具口服高效的孕激素甲羟孕酮醋酸酯（甲孕酮安宫黄体酮，medroxyprogesterone acetate）（100）[49]。曾用作口服避孕药Provest（商品名）的孕激素组分，现在主要用于长效避孕注射剂。

在（100）的6位引入双键为甲地孕酮醋酸酯（megestrol acetate）（101）[50]，在动物实验中其孕激素活性为炔诺酮（4）的12倍。曾为英国B. D. H. 公司生产的口服避孕药Volidan（商品名）的组分，也是中国Ⅱ号口服避孕药的孕激素组分。

合成方法以17α-乙酰氧基黄体酮（93）作原料，在3位酮基形成烯醇醚（97）后进行Vilsmeier反应而制得6-次甲基-17α-乙酰氧基黄体酮（98）[51]。（98）以Pd/C催化转位得甲地孕酮醋酸酯（101）。如增加质子受体环己烯用量，则生成6β-甲基-17α-乙酰氧基黄体酮（99），酸

性转型成 6α-甲基即甲羟孕酮醋酸酯[52]。



上述合成路线中的 6-次甲基化合物（98）也可由 Mannich 反应合成[53]。1983 年文献报道用（93）为原料一步反应即可合成甲地孕酮醋酸酯[54]。

2.1.3. 避孕药制剂

2.1.3.1. 复合避孕片　雌激素或孕激素对育龄妇女均有抑制排卵的作用，然而当两者合并成复合制剂时，则抑制排卵所需孕激素剂量可大为降低，同时维持着良好的撤退性出血，这就是第一代甾体口服避孕药。服用方法是在月经周期第五天开始，每天服 1 片，连服 20～21 天。停药后数天内有撤退性出血，依此计算下一周期，只要不漏服药则效果是肯定的。近年来的研究表明，连续服药六周的用法效果也完全相同[55]。这类药物的作用是抑制排卵，同时药物还有改变子宫内膜以阻止着床的作用。复合避孕片中的孕激素尚可使子宫颈粘液变稠。复合片的妊娠率通常低于 0.2%妇女年[56]。

这类口服避孕药的应用始于 1960 年。当时所用复合片中雌激素剂量是 150μg，孕激素为 10mg。英国的研究表明这类避孕片有增加妇女患血栓的可能，且雌激素为导致这类危险的主要因素，于是进行了减剂量的研究。60 年代后期避孕片中雌激素剂量降至 100μg，此剂量已使妇女发生血栓的危险显著降低。以后又有含 80μg 雌激素的避孕片进入市场，这种药的孕激素剂量也相应减少。1973 年出现了含 50μg 雌激素的复合片，至 80 年代国际上进一步推广只含 30μg 雌激素的复合片。中国在 70 年代初即推广应用含 35μg 雌激素的复合避孕片。这些减剂量的避孕片也同样有效。

现在所用雌激素仅乙炔雌二醇（6）与美雌醇（7）两种，孕激素有炔诺酮（4），异炔诺酮（5），炔诺酮醋酸酯（23），炔诺醇双醋酸酯（29），利奈孕酮（34），炔诺孕酮（35）及其左旋体（36），诺孕烯酮（56），去氧孕烯（72），孕二烯酮（80）和诺孕酯（89）11 种。

中国推广使用的复合片制剂有四种，列于表 2[57]。这类复合片在国外的商品名称、组分和生产公司列于表 3。

表 2　中国推广的复合避孕片

商品名称	孕激素组分和剂量，mg	雌激素组分和剂量，μg
复方炔诺酮片（口服避孕片 1 号）	炔诺酮　0.6	乙炔雌二醇　35
复方甲地孕酮片（口服避孕片Ⅱ号）	甲地孕酮醋酸酯　1	乙炔雌二醇　35
口服避孕片 0 号	炔诺酮　0.3 甲地孕酮醋酸酯　0.5	乙炔雌二醇　35
复方 18-甲基炔诺酮片	炔诺孕酮　0.3	乙炔雌二醇　30

2.1.3.2. 序贯避孕片　正常妇女在每一月经周期开始时，由于卵泡刺激素(FSH)的作用使体内雌激素分泌是逐步增加。至月经中期分泌达到高峰，排卵后形成黄体而使黄体酮分泌量增加。避孕药的使用在一定程度上干扰了妇女自身内分泌水平，由此带来某些副作用。为减少避孕药可能产生的副作用，而设计模拟妇女正常内分泌变化以便使用药物。即在周期的 15～17 天只服用雌激素，接下去的 5～7 天服用复合制剂。这种方法称序贯疗法，这类避孕制剂即为序贯避孕片。

序贯片有两类。一类如 Syntex 公司的产品 Norquen，先使用美雌醇(7)15 天，每天剂量 80μg。接下去的 7 天使用相同雌激素加炔诺酮(4)2mg 的复合制剂。另一类是先用雌激素 7 天，再用复合制剂 15 天。

在序贯片中前期为单独使用雌激素，其剂量不能少于抑制排卵所需之量，约为 80μg。因此，在一个周期中所服用的雌激素总量要高于相应复合避孕片的雌激素总量，从而限制了序贯片的发展，目前使用较少。

2.1.3.3. 多相型口服避孕片　多相型口服避孕药含有孕激素和雌激素，为复合避孕片之一种。多相片在整个周期中每日所用剂量不是恒定的，故有别于整个周期中日恒量的复合避孕片，后者又称单相片。

70 年代所使用的多相片在周期的前 10～11 天所用孕激素量要低于后 10～11 天的量，但雌激素的剂量在整个周期中恒定，这类制剂通称双相片。三相片则是在整个服药周期将药物的剂量分 3 个阶段。孕激素剂量改变的理论依据是模拟妇女自然孕酮水平的周期变化，并保持

表3 甾体口服避孕药复合片商品

商品名称	孕激素		雌激素		生产公司	商品名称	孕激素		雌激素		生产公司
	组分	剂量 mg	组分	剂量 μg			组分	剂量 mg	组分	剂量 μg	
Anacyclin	34	1	6	50	Ciba	Nordette 50	36	0.125	6	50	Wyeth
Anovial	23	4	6	50	Schering	Nordiol	36	0.25	6	50	Wyeth
Anovlar 1mg	23	1	6	50	Schering	Norimin	4	1	6	35	Syntex
Anovlar 3mg	23	3	6	50	Schering	Norinyl 1+35	4	1	6	35	Syntex
Anovlar 4mg	23	4	6	50	Schering	Norinyl 1+50	4	1	7	50	Syntex
Anovlar mite	23	3	6	50	Schering	Norinyl 1+80	4	1	7	80	Syntex
Brevicon	4	0.5	6	35	Syntex	Norinyl 2mg	4	2	7	100	Syntex
Brevinor	4	0.5	6	35	Syntex	Norlestrin 1/50	23	1	6	50	Parke Davis
Cilest	89	0.15	6	35	Berlex	Norlestrin 2.5/50	23	2.5	6	50	Parke Davis
Conova 30	29	2	6	30	Gold Cross	Norquest	4	1	6	35	Syntex
Demulen 1/35	29	1	6	35	Searle	Novogyn	36	0.25	6	50	Schering
Demulen 1/50	29	1	6	50	Searle	Ologyn micro	36	0.15	6	30	Labatec
Enovid	5	5	7	75	Searle	Orlest	23	1	6	50	Parke Davis
Enovid E	5	2.5	7	100	Searle	Ortho-Novin 1/50	4	1	7	50	Ortho
Etalontin	23	2.5	6	50	Parke Davis	Ortho-Novum 1/35	4	1	6	35	Ortho
Eugynon 30	36	0.25	6	30	Schering	Ortho-Novum 1/50	4	1	7	50	Ortho
Eugynon 50	35	0.5	6	50	Schering	Ortho-Novum 1/80	4	1	7	80	Ortho
Femodene	80	0.075	6	30	Schering	Ortho-Novum 2mg	4	2	7	100	Ortho
Genora 1/35	4	1	6	35	Rugby	Ovariostat	34	2.5	7	75	Organon
Genora 1/50	4	1	7	50	Rugby	Ovcon-35	4	0.4	6	35	Mead Johnson
Gentrol	35	0.5	6	50	Wyeth	Ovcon-50	4	1	6	50	Mead Johnson
Gynovlane	23	2	6	50	Schering	Ovoresta	34	2.5	6	50	Organon
Gynovlar	23	2	6	50	Schering	Ovostat	34	1	7	100	Organon
Levlen	36	0.15	6	30	Berlex	Ovostat 22	34	1	6	50	Organon
Loestrin 1/20	23	1	6	20	Parke Davis	Ovostat 1375	34	1	6	37.5	Organon
Loestrin 1.5/30	23	1.5	6	30	Parke Davis	Ovral	35	0.5	6	50	Wyeth
Lo-Femenal	36	0.15	6	30	Wyeth	Ovran	35	0.5	6	50	Wyeth
Lo/Ovral	35	0.3	6	30	Wyeth	Ovran 30	35	0.5	6	30	Wyeth
Lyndiol	34	2.5	6	50	Organon	Ovranette	36	0.15	6	30	Wyeth
Marvelon	72	0.15	6	30	Organon	Ovulen	29	1	7	100	Searle
Mercilon	72	0.15	6	20	Organon	Ovulen 50	29	1	6	50	Searle
Microdiol	72	0.15	6	30	Organon	Ovulen 0.5/50	29	0.5	6	50	Searle
Microgynon 30	36	0.15	6	30	Schering	Ovysmen 0.5/35	4	0.5	6	35	Ortho-Cilag
Microgynon 50	36	0.125	6	50	Schering	Ovysmen 1/35	4	1	6	35	Cilag
Milli-Anovlar	23	1	6	50	Schering	Planor	56	2	7	100	Roussel-Uclaf
Minilyn	34	2.5	6	50	Organon	Pregnon	34	1	6	50	Nourpharma
Minovlar	23	1	6	50	Schering	Profinix	23	3	6	50	Schering
Minulet	80	0.075	6	30	Wyeth	Riglovis	26	0.5	6	50	Warner-Lambert
Modicon	4	0.5	6	35	Ortho	Stediril 30	36	0.15	6	30	Wyeth
Neocon 1/35	4	1	6	35	Ortho-Cilag	Synphasic	4	0.5	6	35	Syntex
Neogynon	36	0.25	6	50	Schering	Yermonil	34	2	6	40	Ciba
Neorlest	23	0.6	6	30	Parke Davis	Zorane 1+20	23	1	6	20	Lederle
Neo-Stediril	36	0.125	6	50	Wyeth	Zorane 1+50	23	1	6	50	Lederle
Nordette	36	0.15	6	30	Wyeth	Zorane 1.5+30	23	1.5	6	30	Lederle

略低于大多数单相片中孕激素的周期总剂量。雌激素剂量确定是依据周期需要和孕激素的特性而定。三相片与单相片一样有效[58]，但对人体代谢的影响似较小，因此应用日趋增多。1987年统计，在加拿大和瑞典等国家三相避孕片的使用已占全部口服避孕药销售额的一半以上[59]。美国有400万育龄妇女在应用多相型口服避孕药[60]。所有双相及三相制剂中，雌激素均为乙炔雌二醇(6)，孕激素则大多用左炔诺孕酮（36）和炔诺酮(4)[61,62]。多相片的商品名称和组分见表4。

表4　多相口服避孕片商品

商品名称	孕激素		雌激素		片数	生产公司
	组分	剂量 mg	组分	剂量 μg		
Binovum	4	0.5	6	35	7	Ortho
	4	1	6	35	14	
Logynon	36	0.05	6	30	6	Schering
	36	0.075	6	40	5	
	36	0.125	6	30	10	
Ortho-Novum	4	0.5	6	35	7	Ortho
7/7/7	4	0.75	6	35	7	
	4	1	6	35	7	
Ortho-Novum	4	0.5	6	35	10	Ortho
10/11-21	4	1	6	35	11	
Perikursal 21	36	0.05	6	50	11	Wyeth
	36	0.125	6	50	10	
Sequilar	36	0.05	6	50	11	Schering
	36	0.125	6	50	10	
Sinovula	23	1	6	50	11	Asche
	23	2	6	50	10	
Synfase	4	0.5	6	35	7	Astra Syntex
	4	1	6	35	9	
	4	0.5	6	35	5	
Synphase	4	0.5	6	35	7	Syntex
	4	1	6	35	9	
	4	0.5	6	35	5	
Tri-Levlen	36	0.05	6	30	6	Berlex
	36	0.075	6	40	5	
	36	0.125	6	30	10	
Trinordiol	36	0.05	6	30	6	Wyeth
	36	0.075	6	40	5	
	36	0.125	6	30	10	
Tri-Norinyl	4	0.5	6	35	7	Syntex
	4	1	6	35	9	
	4	0.5	6	35	5	
Tri-Novum	4	0.5	6	35	7	Ortho
	4	0.75	6	35	7	
	4	1	6	35	7	
Triphasil	36	0.05	6	30	6	Wyeth
	36	0.075	6	40	5	
	36	0.125	6	30	10	

2.1.3.4.　纯孕激素口服避孕片　单独以孕激素作为口服避孕药称为纯孕激素口服避孕药。由于所用孕激素剂量较低，故这类药又称低剂量纯孕激素片。此低剂量孕激素不足以完全抑制妇女排卵，其避孕作用还在于孕激素组分引起子宫内膜和宫颈粘液的改变，但避孕有效率略低于复合片。此类药物对服药妇女产生不规则出血率高于复合片，但因可适用于对雌激素禁忌的妇女，国外仍有产品在市场销售。所用孕激素有炔诺酮（4），利奈孕酮（34），炔诺醇双醋酸酯（29），炔诺孕酮（35）及其光学活性体（36）5种。临床研究显示炔诺酮等的Pearl指数为每100妇女年0.2[63]。已经研究过这类药物对代谢的影响[64]。商品名称及其组分剂量见表5。

表5　纯孕激素口服避孕药商品

商品名称	组分	剂量 μg	生产公司
Exluton	34	500	Organon
Femulen	29	500	Gold Cross
Microlut	36	30	Schering
Microluton	36	30	Schering
Micronor	4	350	Ortho
Micronovum	4	350	Cilag
Microval	36	30	Wyeth
Neogest	35	75	Schering
Norgeston	36	30	Schering
Noriday	4	350	Syntex
Nor-QD	4	350	Syntex
Ovrette	35	75	Wyeth

2.1.3.5.　长效避孕针　以孕激素的混悬液或孕激素酯类的油溶液制成的注射剂用作长效避孕针的研究，是始于本世纪60年代。当时想法是让药物在肌内缓慢释出而发挥作用。这方面较为成功的有两种产品。一为Depo-Provera，每针为含甲羟孕酮醋酸酯（100）150mg的水混悬液，3个月注射1次，由美国Upjohn公司生产。另一种是Noristerat，每针为含炔诺酮庚酸酯（24）200mg的油溶液，2个月注射1次。这两种制剂效果肯定，副作用为不规则出血。Depo-Provera已在85个国家中用作避孕剂，Noristerat则在40余个国家中注册。全世界有700万妇女在使用这类避孕剂[2]。

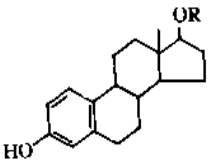
另一类长效避孕针为孕激素和雌激素的复合注射剂，系每月注射1次。因其中激素剂量是经过选择的，故有可能使不规则出血发生率降低。WHO主持的研究表明，应用避孕药引起不规则出血而在一年内停药的比例，使用Depo-Provera等孕激素注射剂者为13～15%，而使用复合注射剂者为6～7%。国外复合注射剂的名称和组分列于表6。正在研究中的尚有用天然黄体酮（1）和雌二醇（estradio）（102）作为每月一针的避孕制剂[65]。此

外，尚有雌二醇庚酸酯（estradiol 17-enanthate）（**103**）及雌二醇环戊烷丙酸酯（estradiol 17-cypionate）（**104**）。

表 6 复合避孕注射剂

商品名称	孕激素		雌激素	
	组分	剂量，mg	组分	剂量，mg
Cyclofem	100	25	104	5
Deladroxate	96	150	103	10
Mesigyna	24	50	105	5

中国推广使用的1号避孕针，又称复方己酸孕酮避孕针，为含羟孕酮己酸酯（**94**）250mg和雌二醇戊酸酯（estradiol valerate）（**105**）5mg的油溶液注射剂，每月注射1次。中国有100多万妇女在使用这一针剂，有效率按国际妇女年计算为98.7%。



（**102**）R=H
（**103**）R=CH_3—$(CH_2)_5$—CO—
（**104**）R=—CH_2CH_2CO—
（**105**）R=CH_3—$(CH_2)_3$—CO—

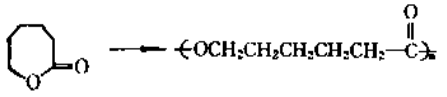
使用长效注射剂还有一个待解决的问题，就是注射部位贮药，它的药物释放率尚不够恒定。正在发展一种新型制剂，系由生物可降解聚合物与避孕激素制成微球或微囊，悬浮于无菌液中用于肌内注射，这一改进有可能解决恒定释药的问题。临床研究单次注入可避孕一月至数月，现使用的有含65mg和100mg炔诺酮（**4**）微球注射液和含50mg炔诺孕酮（**35**）微球注射液。其中45mg炔诺酮微球注射液已得到美国FDA认可[66]。

2.1.3.6. 孕激素皮下埋植避孕剂 皮下埋植避孕剂为将甾体避孕药与载体一起植入妇女上臂或前臂内侧，药物通过载体缓慢而接近恒速释放，从而维持长效避孕作用。由左炔诺孕酮（**36**）与聚二甲基硅氧烷（polydimethylsiloxane）制成的制剂商品名为Norplant，一次植入，可避孕5年。这类高分子载体具有良好的稳定性，对人体无害。通常所指Norplant系为Norplant Ⅰ，是长34mm和外径2.4mm的硅橡胶管，内填装左炔诺孕酮36mg，每6支管为一组。每组在人体内日释药量30μg。另一种Norplant Ⅱ是这种高分子材料与左炔诺孕酮均匀混和制成的实心棒，每枚长44mm含药70mg，2枚为一组。每组在人体内日释药量50μg[67]。自1974年以来Norplant已在41个国家的5万余名妇女中进行临床研究，现有13个国家用于避孕[68]。1983年最早在芬兰获准生产和使用[69]，现已在瑞典、中国、泰国和哥伦比亚等10多个国家中注册[70]。

11-次甲基左炔诺孕酮（**73**）为去氧孕烯的活性代谢产物，因有较强孕激素活性，而对雄激素受体亲和力要小于左炔诺孕酮，正研究其用作皮下埋植剂中的避孕药组分[71,72]。

植入皮下之Norplant在药物释放完毕后需藉手术取出，而生物降解材料的应用可望解决这一问题。这项研究始于1973年，至今已进入临床研究的有生物降解材料聚ε-己酸内酯（poly ε-caprolactone）。用该材料与左炔诺孕酮制成之皮下埋植剂名为Capronor[73]。Capronor中高分子材料的降解时间为甾体药物释放时间的2倍。Capronor日释左炔诺孕酮50～100μg，临床研究显示有抑制排卵作用[74,75]。

聚ε-己酸内酯的制备是以ε-己酸内酯为原料，在有机亚锡试剂催化下140℃开环聚合而成。熔点63℃。



2.1.3.7. 释放甾体避孕药的阴道环 本世纪50年代的研究表明孕激素可以通过阴道而被人体吸收[76]。60年代的研究显示甾体化合物可以通过高分子硅橡胶恒速释放[77]。这两个实验结果促进了释放激素阴道环用于避孕的研究。最初，以甲羟孕酮醋酸酯和硅橡胶制成直径70～80mm的均相环用于临床，证实确有抑制排卵作用[78]。以后为解决妇女在使用中出现不规则出血问题，研究了孕激素与乙炔雌二醇在环中的合并使用。对孕激素用作阴道环的组分研究包括黄体酮（**1**），炔诺酮（**4**），炔诺孕酮（**35**）等。WHO主持的合作研究，所选用的阴道环为直径55.5mm，重量11g，日释左炔诺孕酮（**36**）20μg。此环持续使用时间为3个月。1990年2月Roussel实验室已获准在英国生产这种环[79]。

另一种正在研究的阴道环是日释11-次甲基左炔诺孕酮（**73**）15μg，据测定其排卵抑制率为90%，而当日释量增至30μg时，则排卵抑制率可达100%[80]。

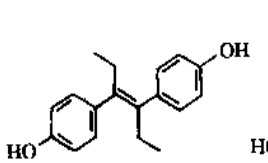
2.2. 事后避孕药

事后避孕药简称事后药，是指在性交之后女性服用的一种避孕药。由于药物的使用仅和性生活有关，有的放矢，故在理论上是较为理想的避孕方法。这类药物的作用通常认为是干扰受精卵着床。

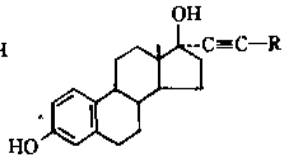
2.2.1. 雌激素用作事后药

由于高剂量的雌激素可阻止妇女受精卵着床，最初是以雌激素作为事后药[81]。临床应用的雌激素有己烯雌酚（乙芪酚，diethylstilbestrol）（**106**），乙炔雌二醇（**6**）和Premarin。雌激素在受精卵着床后抗生育无效，因此必须在性交后24小时内服用才可避孕，且须连续服用5天。大剂量服用雌激素虽效果肯定，但会引起恶心呕吐等副

作用，故此法仅适于作应急措施[82]。试图通过雌激素的化学结构改变以分化雌激素和抗着床的活性，其中乙炔雌二醇（6）的炔基上氢原子被乙炔基或三氟甲基取代后所得化合物（107）和（108），药理学研究显示能明显地将雌激素和抗着床的作用分开[83]。

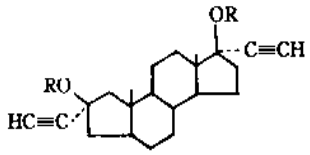


（106）



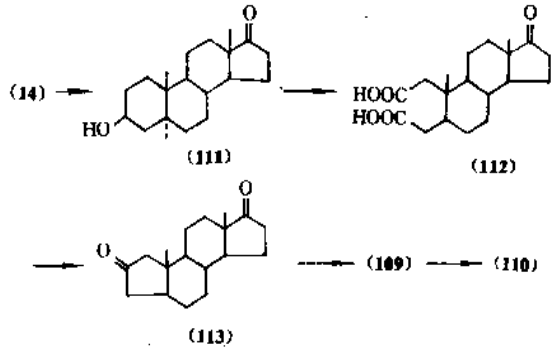
（107）R=CH≡C
（108）R=CF_3

A环失碳化合物虽非A环芳香化的雌激素，但A-失碳-2α，17α-双乙炔雄甾-2β，17β-二醇（109）在动物实验中有明显的抗着床作用[84]。（109）的双丙酸酯名为双炔失碳酯（anorethindrane dipropionate）（110），动物实验中测定雌激素活性相当于乙炔雌二醇的2.8%，然具明显的抗生育作用[85]。在中国用作探亲避孕药，制剂名为"53"号探亲避孕片。每片含双炔失碳酯7.5mg，系肠溶制剂。



（109）R=H
（110）R=C_2H_5CO

合成以醋酸去氢表雄酮（14）为原料，经氢化和水解得表雄酮（epiandrosterore）（111），然后以铬酸氧化生成2，3-双羧酸（112）。（112）在醋酐中脱羧环合而得A-失碳雄甾-2，17-二酮（113），炔化生成（109），再酰化得双炔失碳酯（110）[86]。



（113）

2.2.2. 复合片用作事后药

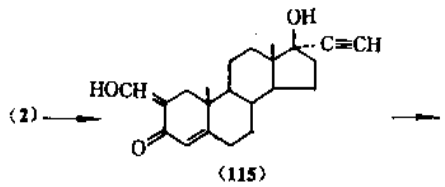
在口服避孕药的研究中，观察到单次给予妇女0.5mg炔诺孕酮（35）和50μg乙炔雌二醇（6）的复合片即可引起子宫内膜明显的变化。这种变化已可阻止受精卵着床。临床研究表明，在性交后分次服用总剂量为2mg炔诺孕酮和200μg乙炔雌二醇的复合片，其抗生育效果可与高剂量雌激素相仿，然副作用明显降低。炔诺孕酮的复合制剂已在临床用作事后避孕药[87~89]。

2.2.3. 孕激素用作事后药

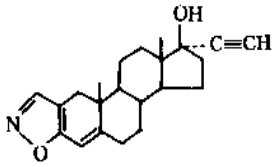
孕激素有改变子宫内膜的作用，可干扰受精卵着床。理论上也是可以用作事后药。本世纪70年代南美国家即以左炔诺孕酮（36）作为事后药用于临床。以后WHO主持了多中心临床研究，证实在性交后单次使用0.75mg左炔诺孕酮，有明显的抗生育作用[90]。中国以孕激素作为探亲片，这也属事后避孕范畴，如单次服用炔诺酮（4）3~5mg，连续用药10~14天，避孕效果也是肯定的[91]。

达那唑（danazol）（114）为妇科治疗药。曾试用作男性避孕药[92]。由于该化合物有强的孕激素作用也研究用于事后避孕。据报道当用作事后药时，剂量为800mg的有效率是97.5%，而剂量提高至1.2g的有效率上升至99.1%[93]。达那唑使用中所发生的恶心呕吐副作用比复合片的发生率更低。

达那唑的合成是以炔孕酮（2）作原料，先在2位引入羟次甲基得化合物（115）[94]，接着与盐酸羟胺反应生成目的物（114）[95]。



（115）



（114）

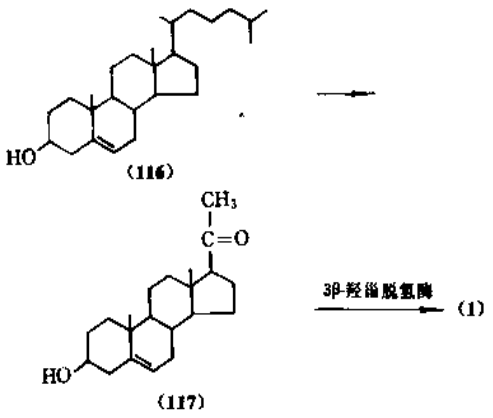
2.3. 抗早孕药物

据统计全世界每天有91万名育龄妇女受孕，其中至少有1/4不希望生育，因此估计每年有3600万~5300万名妇女堕胎，占整个育龄妇女的3.2~4.6%[96]。过去堕胎主要是用外科手术，近年来开始应用药物堕胎。用于终止早期妊娠的药物称为抗早孕药物。

鉴于由卵巢分泌的黄体酮是妇女维持妊娠所必需的，因此任何能对抗黄体酮的物质在理论上均有可能终止早期妊娠。按抗黄体酮的作用途径，已有黄体酮生物合成抑制剂和黄体酮受体阻断剂这二类化合物在临床上显示有抗早孕作用。

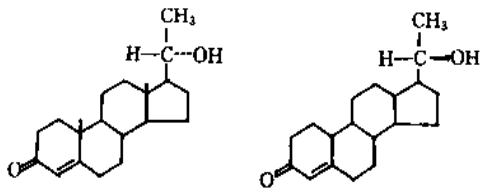
2.3.1. 3β-羟甾脱氢酶抑制剂

黄体酮的生物合成是由胆甾醇（116）经过孕甾烯醇酮（117），再在3β-羟甾脱氢酶作用下转化而成。因此3β-羟甾脱氢酶的抑制剂可以阻断黄体酮的生物合成。



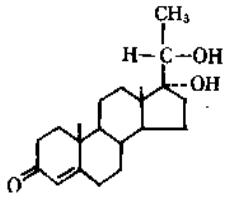
(116)　　(117)

黄体酮的某些代谢产物有抗黄体酮的作用，其中孕甾-4-烯-20α-醇-3-酮（118）和相应20β-醇（119）在人体胎盘组织中可抑制（117）转化为黄体酮。（119）的活性为（118）活性的50%，而引入17α-羟基后之化合物（120），其抑制3β-羟甾脱氢酶的活性仅为（118）活性的20%[97]。



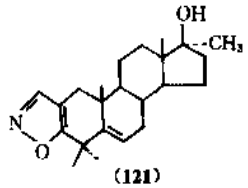
(118)

(119)

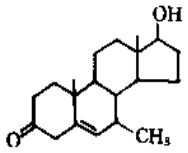


(120)

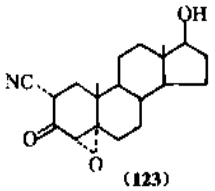
迄今在动物实验中显示能抑制黄体酮生物合成，且具有终止妊娠作用的化合物有阿扎斯丁（azastene）（121）[98,99]，RMI 12936（122）[100]和曲洛司坦（trilostane）（123）[101]。曲洛司坦是4，5-氧桥-2-腈结构的甾体化合物，经构效关系研究这类化合物中以环氧司坦（epostane）（124）的活性最强[102]。环氧司坦在实验动物中抑制卵巢或胎盘3β-羟甾脱氢酶的作用强于对肾上腺的作用[103]。对早孕妇女当给予日口服量200mg×4，连续服用7天，完全流产率为84%[104,105]。而当日口服600mg，连续用药5天，再合并使用前列腺素，则可以达到全部中止妊娠[106]。



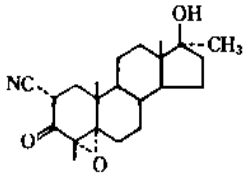
(121)



(122)

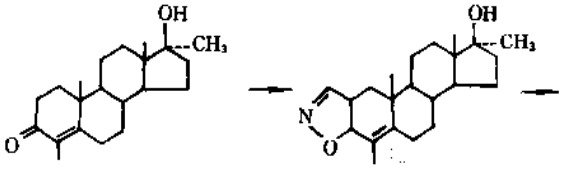


(123)

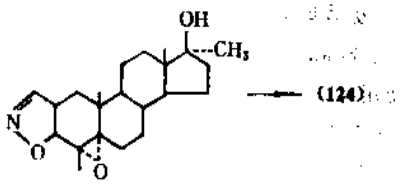


(124)

环氧司坦的合成以4，17α-二甲基睾酮（125）为原料，先在A环引入[2，3α]-异噁唑得（126），接着以间氯过苯甲酸在4，5双键引上4α，5α-氧桥（127），最后用甲醇钠开环而成目的物[102]。



(125)　　(126)

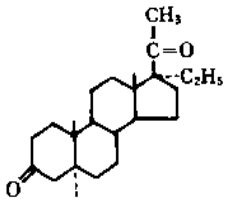


(127)

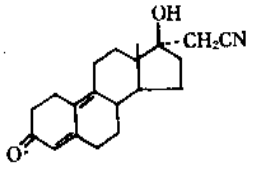
2.3.2. 抗孕激素类

抗孕激素剂是指该化合物可与细胞黄体酮受体竞争性结合以阻断黄体酮的作用，从而期望用于终止妊娠。17α-乙基-5α-孕甾-3，20-二酮（128）能很强地与黄体酮受体结合，但在动物实验中并无终止妊娠作用[107]。STS 557（129）具抗孕激素作用，在动物试验中也有明显抗生育作用[108]，但最终仍未能用于临床。要成为药物尚与化合物本身所具激素性质有关。这一领域的突破性进展是本世纪80年代法国Roussel-uclaf公司的工作。该公司发现11β-芳基取代甾体化合物具有良好的抗孕激素和抗糖皮质激素活性。接着Roussel-uclaf和联邦德国Schering公司研究了数百种11β-芳基取代甾体化合物，其中有3个化合物在实验动物中有显著的终止妊娠作用。

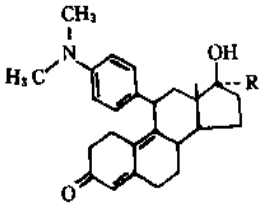
这 3 个化合物为米非司酮 (mifepristone) (130)，代号 RU 486，利洛司酮 (lilopristone) (131)，代号 ZK 98734 和奥那司酮 (onapristone) (132)，代号 ZK 98299。



(128)



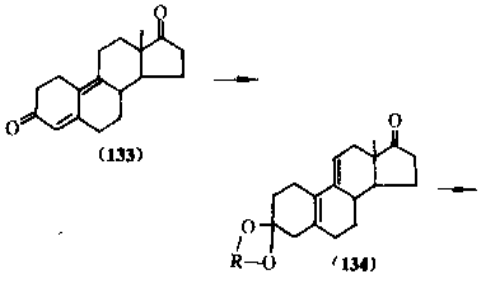
(129)



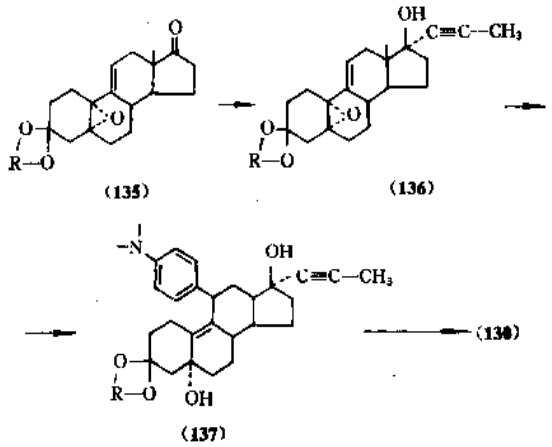
(130) R=—C≡C—CH_3
(131) R=—CH=CH—CH_2OH
(132) R=—$CH_2CH_2CH_2OH$

米非司酮 (130) 可在受体水平抗孕激素和糖皮质激素，而对其它甾体受体亲和力很小[109]。临床研究表明对受孕 8 周以内的妇女，米非司酮终止妊娠有效率为 63%，当与前列腺素硫前列酮 (噻普酮) (sulprostone) 或吉美前列素 (前列甲酯，gemeprost) 合并使用时，则有效率可提高至 95%[110]。法国和中国在 1988 年批准米非司酮用于终止妇女早期妊娠，并建议与前列腺素组合用药。在法国的产品名 Mifegyne，每片 200mg 制剂的商品名 Cervagene。使用方法是单次 600mg，48 小时后给予前列腺素制剂。在法国批准使用的第一年就为 4 万名妇女用于终止妊娠，占法国全年人工流产数的 1/3[12]。

米非司酮的合成以雌甾-4，9-双烯-3，17-二酮 (133) 作原料，选择性保护 3 位酮基得 (134)，然后，引入 5α，10α-氧桥生成环氧化合物 (135)，接着以丙炔直接炔化得 17α-丙炔化合物 (136)，然后用格氏反应引入 11β 位芳基得 (137)，在除去 3 位保护基后再脱水即成目的物[111,112]。



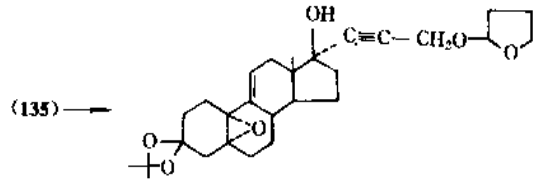
(133)　(134)



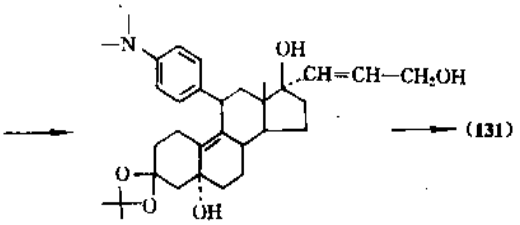
(135)　(136)　(137)　(130)

中国专利以氢氰酸先保护(133)的 17 位酮基，再合成 3 位缩酮[113]。此法可避免选择性保护的放大及生产问题。

利洛司酮(131)的抗孕激素活性与米非司酮(130)相仿，但抗糖皮质激素活性低于米非司酮[114]，其抗早孕的性能有可能优于米非司酮，现已开始进入临床研究阶段。合成系以中间体(135)作原料，在 17 位引入保护的丙炔醇基得(138)。(138)以格氏反应在 11 位引入 β 位芳基后选择性氢化将炔基叁键转变成双键物(139)，最后除去保护基和脱水生成(131)[115]。



(135)　(138)



(139)　(131)

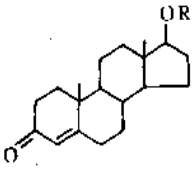
甾体避孕药的 CAS 登录号和物理性质见附表。

2.4. 精子生成抑制剂

根据垂体促性腺激素反馈调节机理，男性使用甾体激素与妇女服用口服避孕药一样也能抑制垂体前叶分泌促性腺激素，从而抑制精子生成，不过男子的精子产生和成熟过程较为复杂，抑制精子产生后常伴有丧失性欲、影响性功能和第二性征等副作用，如使用具有抗促性腺激素作用的甾体雄激素则可避免此类情况，如使用大剂量的雄激素也达到协同抑制精子生成的作用[116]。

2.4.1. 达那唑

达那唑(114)是用于治疗子宫内膜炎的甾体药物，由于无雌激素作用，曾试评价其女用口服避孕药的作用[117]。其化学结构是17α-乙炔雄甾烯衍生物的甾核A环与异噁唑环稠合在一起。其合成方法见2.2.3. 孕激素用作事后药。(114)用作精子生成抑制剂如单独使用，男子每日口服600mg，可产生轻度和不同程度的降低精子浓度，和同样降低血清促黄体生成激素(LH)和睾酮(140)浓度。如服用(114)的同时，每周3次肌注睾酮丙酸酯(141)10mg，精子计数可不断减少至精子缺乏水平。如每日口服(114)并每月一次肌注睾酮庚酸酯(142)100mg，更加强协同抑制精子生成的作用，两个月内精子计数可降至每ml低于100万[92]。

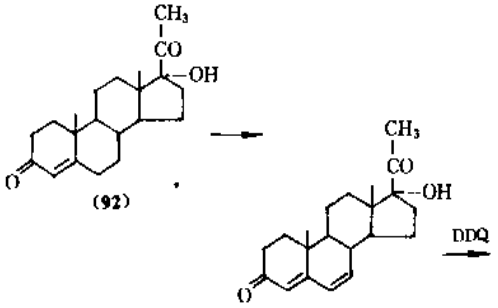


(140) R=H
(141) R=C_2H_5CO
(142) R=$CH_3(CH_2)_5CO$
(143) R=$CH_3(CH_2)_9CO$

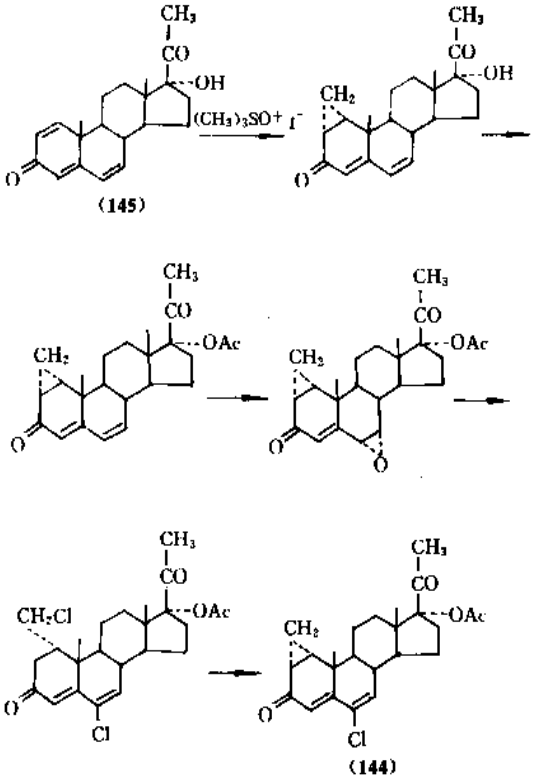
2.4.2. 环丙孕酮醋酸酯

环丙孕酮醋酸酯(cyproterone acetate)(144)，是具有抗雄激素作用的孕激素，有较强的抗雄激素活性和孕激素活性。(144)曾作为男性抗生育药物进行研究[118]，动物试验表明：雄大鼠每日给予(144)20mg/kg，5周后生育力极度降低，虽睾酮(140)水平明显增高，但观察到睾丸和附睾的重量减少、性欲丧失以及贮精囊萎缩。健康男子每日服用(144)10mg和20mg，可发现精子计数减少并伴有睾酮水平下降[119]，且服药者的精子不能穿透宫颈粘液。

环丙孕酮醋酸酯的化学结构去除1α,2α-次甲基即为强效孕激素氯地孕酮，故又名环丙氯地孕酮。其合成方法[120]可以羟孕酮(17α-羟基黄体酮，hydroxyprogesterone)(92)为原料，分别经四氯苯醌和二氯二氰苯醌(DDQ)脱氢，引入C-1和C-6双键得(145)，再利用1,2-双键和6,7-双键分别引入1α,2α-次甲基和C_6-Cl，得(144)。



(92)



(145)

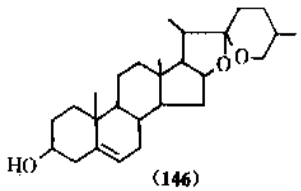
(144)

2.4.3. 睾酮及其酯类

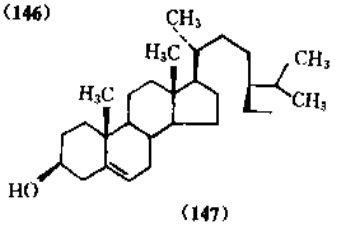
由于雄激素能抑制促卵泡成熟激素(FSH)和促黄体生成激素(LH)的水平，睾酮及其酯类也作为男性避孕药进行研究，在保持睾酮外周血浆水平稳定的情况下，可避免性欲和性功能的抑制。睾酮(140)外周血浆浓度一致，阻止大量释放LH和FSH，结果抑制(140)的合成，削减精子的生成[121,122]。临床试验表明健康男子每日注射(140)，数月后精子缺乏但不丧失性欲和性功能。每周注射大剂量(200～300mg)庚酸睾酮(142)有50～60%的男子精液中无精子，或偶见少许精子[123]。从实验数据提示，精子减少至一定水平即可达到避孕的目的，不必达到完全无精。长效的睾酮十一酸酯(143)以及有关的17α-取代睾酮也作为精子生成抑制剂试用于临床，但长期使用大剂量的雄激素，能引起肝功能不良或胆汁郁积，刺激副性腺发育等不良反应。

2.5. 甾体避孕药的生产和资源

工业生产甾体避孕药中孕激素和雌激素组分是用半合成或全合成方法。各种药物的具体合成路线已作介绍。半合成方法的起始原料来自动、植物界，如动物天然甾体资源有胆酸、胆甾醇(116)等；植物来源的原料则有薯蓣科植物块根提取的薯蓣皂甙元(diosgenin)(146)，龙舌兰科植物剑麻的麻渣中提取的剑麻皂甙元(tigogenin)，以及谷甾醇(β-sitosterol)(147)等。全合成的原料来自矿物燃料——煤或石油[124]。

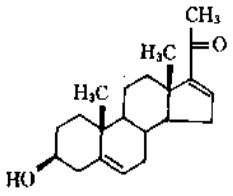


(146)

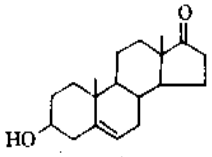


(147)

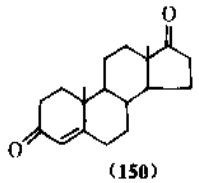
以皂甙元(sapogenin)为起始原料的半合成方法所得中间体或成品为单一的光学异构体。薯蓣皂甙元(146)降解边链后得到关键中间体16-去氢孕甾烯醇酮(双烯醇酮,dehydropregnenolone)(148)[125]。(148)经部分氢化和氧化即可得黄体酮(1)。(148)经肟化、重排和水解等反应可得到去氢表雄酮(149)。(149)经乙炔化再氧化即得炔孕酮(2)。(149)经各种反应可合成炔诺酮(4)、异炔诺酮(5)以及许多结构有关的化合物。最早合成19-去甲基化合物的原料——雌酮(8)也是以(149)制备的,所以(149)是制备口服避孕药十分重要的中间体。将(149)C-3位羟基氧化,双键即移位成雄烯二酮(雄甾-4-烯-3,17-二酮,androstenedione)(150)。(150)结构中2个酮基的反应性不同,使反应有区域选择性,例如(150)在催化量的对甲苯磺酸存在下与原甲酸三乙酯反应,仅C-3酮基参与反应生成烯醇醚,然后还原C-17酮基并以酸水解烯醇醚即得到睾酮(140)。



(148)



(149)



(150)

全合成方法与半合成的不同之处是所制备的甾体化合物或中间体为外消旋体,需在合成过程的某一步骤用手性试剂进行拆分,除去不需要的对映体。Torgov-Smith[127]最先以全合成方法得到C-13乙基甾体化合物,从而合成了*dl*-炔诺孕酮(35),再采用手性试剂选择性的与中间体(或底物)反应,得到的光学活性产物主要为所需要的构型(见2.1.1.6.)。已开发许多有效的微生物和手性试剂[21,128,129],使不对称合成已成为生产光学活性甾体化合物的实用方法(见*光学活性药物*)。

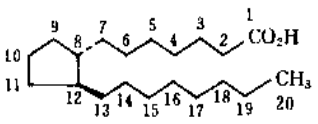
到现在为止,生产甾体避孕药物的主要原料基本上仍为薯蓣皂甙元(146),世界上薯蓣资源最丰富的国家是墨西哥,产量占世界总产量的1/3以上。为了就地取材,有些制药公司甚至在墨西哥设有中间体工厂加工半成品。墨西哥将薯蓣皂甙元价格一再提高以后,近年来,在寻找新的原料资源方面,做了很多工作以摆脱困境。尤其是以来源丰富的大豆甾醇(soya sterol)、谷甾醇(147)和胆甾醇(116)等的微生物发酵方法进展可喜(见*发酵*)。(147)和(116)经微生物发酵能专一性地除去C-17边链制备(150)[126],国外已能采用此发酵工艺制备避孕药。同时用全合成方法成本低廉,不仅可制备C-13乙基化合物,如左炔诺孕酮(36),并可合成C-13甲基的甾体化合物。因此甾醇发酵法和全合成法终将与薯蓣皂甙元为原料的方法相竞争,甚至有时采用发酵和全合成制备的甾体化合物,价格可较用薯蓣皂甙元降低30~60%[124]。

中国疆土辽阔,薯蓣资源比较丰富,品种也较多,产量仅次于墨西哥,故目前生产甾体避孕药的原料绝大部分为(146)。但薯蓣科植物为多年生野生植物,经30多年来甾体激素和避孕药大量生产使用后,野生植物资源已逐渐枯竭,故亟待开发利用其它天然资源如甾醇的微生物发酵等以满足避孕药生产的需要。

3. 前列腺素

前列腺素(PG)(见*前列腺素*)是另一类内源性生理活性物质,对其在生殖方面的作用已进行广泛的研究。早在1930年已知存在于人类精液中,认为可能来源于前列腺,故命名为前列腺素,后发现人体其它组织均有产生,命名延用未改。至1957年明确其结构为长链、加氧的不饱和脂肪酸[130]。

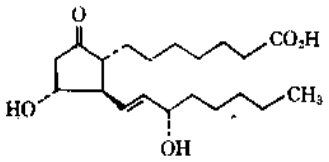
前列腺素的基本骨架是含20个碳原子的化合物——前列腺烷酸(151),分子内含一五元环,在环的邻近碳原子上连接二条侧链。前列腺烷酸为脂溶性物质,似同胆甾醇(116),分子中主要部分是强亲脂性的,分子的一端连接一个亲水性基团。胆甾醇的亲水性基团是羟基而前列腺烷酸为羧基。

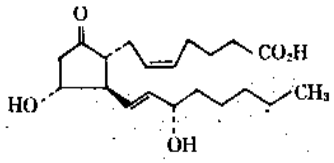


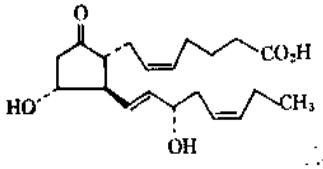
(151)

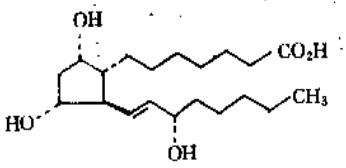
3.1. 基本的前列腺素

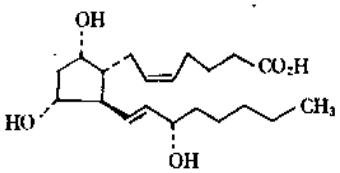
6个基本的前列腺素是 PGE_1 (152)，PGE_2 (153)，PGE_3 (154)，$PGF_{1\alpha}$ (155)，$PGF_{2\alpha}$ (156)，和 $PGF_{3\alpha}$ (157)，均是 (151) 氧化和引入一个或多个双键的衍生物。

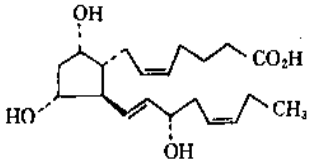

(152)


(153)


(154)


(155)


(156)


(157)

PGE 系列的结构，在前列腺烷酸的 C-9 位氧功能团为酮基，而 PGF 系列的 C-9 位是羟基。两者均在 C-11 位和 C-15 位增加 2 个羟基。连接 2 条侧链的 C-8 和 C-12 位为手性中心。PGF 系列分子中有 5 个手性中心，因此 2^5 即有 32 个主体异构体，其 α 是指 C-9 羟基的构型。

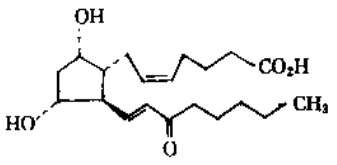
X 光衍射和光谱的研究观察，示意活性前列腺素的构象与一发夹相似[131]。Rannwell 和 Kury[132]将有生物活性的天然前列腺素比作一个向右转动的楔，其活性和右旋手性有联系。在楔的两端各含一亲水性基团，在楔的一侧是一些亲水性基团，另一侧为多个疏水性基团。

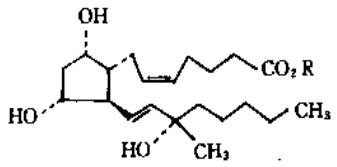
基本的前列腺素对平滑肌有强烈收缩作用，与腺苷酸环化酶相互作用可调整激素活性。$PGF_{2\alpha}$ (156) 一度认为它是造成黄体转化的天然子宫溶黄体因子[132]，因发现 (156) 及很多前列腺素能使几种亚灵长类动物的黄体退化[134]，但对人类和其它灵长类，(156) 是否产生溶黄体作用报道上有分歧[135]。

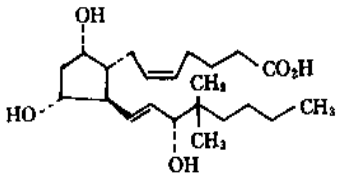
Karim 的早期研究指出 PGE_2 (153) 和 $PGF_{2\alpha}$ (156) 均能在分娩时刻引起阵痛而催产[136]，随后的观察肯定此结果，PGE_2，名为地诺前列酮 (dinoprostone) 作为引产药上市，$PGF_{2\alpha}$，地诺前列素氨丁三醇 (dinoprost tromethamine)，也上市，但临床上的应用限于中期引产。

3.2. 前列腺素类似物

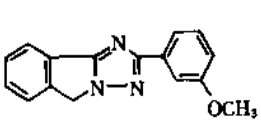
天然前列腺素因具有多种生理活性，对治疗应用诸多不便，因其它生理活性会引起副反应，70年代以来努力开展 PG 类似物的合成和研究，以期开发的产品能较大程度地分离其生物活性，使之能影响生殖系统而对心血管、肺、胃肠道和中枢神经系统不产生严重后果。天然前列腺素在体内降解迅速，很易失活，主要是 C-15 位仲羟基易被前列腺素-15-羟基脱氢酶 (PGDH) 转化为酮基，如 $PGF_{2\alpha}$ (156) 的代谢物为 15-酮基 $PGF_{2\alpha}$ (158)。人工合成 PG 类似物可在 C-15 位引入甲基，使 C-15 仲羟基成为叔羟基而避免氧化成酮基，如15-甲基 $PGF_{2\alpha}$ (159)。另一方法是 C-16 位烷基化，使在 C-15 周围造成空间位阻[137]，干扰 PG 底物与 PGDH 结合，使 PG 的作用时间延长，如 16,16-二甲基 $PGF_{2\alpha}$ (160)。


(158)

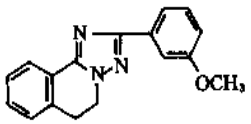

(a)R=H
(b)R=CH_3
(159)


(160)

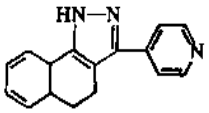
由于前列腺素-15-羟基脱氢酶（PGDH）催化PG的氧化，抑制PGDH酶已作为用于延长内源性前列腺素作用时间的方法。杂环化合物2-(3-甲氧苯基)-5H-S-三唑并[5,1-a]异吲哚（161）和2-（3-甲氧苯基）-5，6-二氢-S-三唑并［5，1-a］异喹啉（162）有抑制PGDH酶的作用[138,139]，大鼠和田鼠交配后服用（161）、（162）的终止妊娠作用均为100%，恒河猴及狒狒在妊娠两个月时使用（161）和（162）均导致流产。某些稠合的吡唑类化合物如（163），结构与三唑异喹啉衍生物相似，动物试验也有期望的生理活性[140]。



(161)

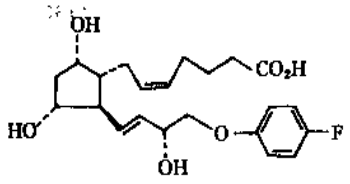


(162)

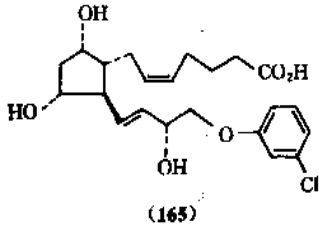


(163)

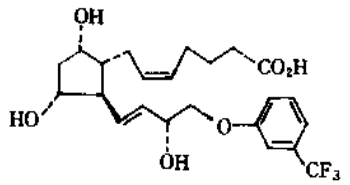
通过对前列腺素结构的系统性改造，开发的一系列生理活性很强的新的类似物[141]，是在天然前列腺素的下侧链接上芳氧基，特别是在苯环上的对氟代（164）、间氯代（165）和间三氟甲基（166）衍生物，田鼠皮下注射该3个化合物其终止妊娠作用较（156）强100～200倍。



(164)



(165)



(166)

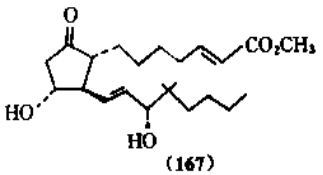
经动物试验研究表明，抗生育生理活性较强和已供临床使用的前列腺素类似物已有多种。

氯前列醇（cloprostenol，ICI 80996）（165），口服效果较$PGF_{2\alpha}$强，已用作诱发母牛同步发情的兽药。

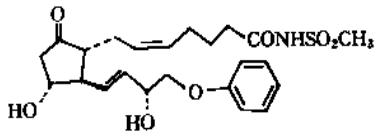
氟前列醇（fluprostenol，ICI 81008）（166），毒性低，临床上以阴道凝胶从宫颈一次注入宫内400μg，作妇女催经止孕用，成功率93%，为有希望的抗早孕药物[142]。兽用可诱发牛、马同步发情，治疗马不育。

卡前列素（carboprost）15（S）-15-甲基$PGF_{2\alpha}$（159a）及其甲酯（159b），宫内或阴道给药用于中期引产，中国采用15-甲基$PGF_{2\alpha}$混旋体作中期引产，成功率也很高[143]。

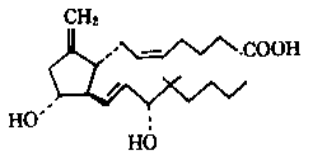
吉美前列素（前列甲酯，gemeprost ONO-802）（167）[144]为PGE_2类似物，阴道给药用于早、中期妊娠引产，效果好，副作用少，与米非司酮（RU486）（130）合用，终止妊娠的有效率更高。



(167)



(168)



(169)

硫前列酮（噻普酮，sulprostone）（168），主要作用是引起子宫平滑肌收缩而终止妊娠。其特点是对子宫平滑肌的收缩作用较胃肠道、血管、支气管等平滑肌为强，选择性较高，副作用小，无论肌注、静注或宫内给药均能终止早、中期妊娠。用米非司酮（130）抗早孕时第四天肌注（168）0.25mg，可明显提高完全流产率[145]。

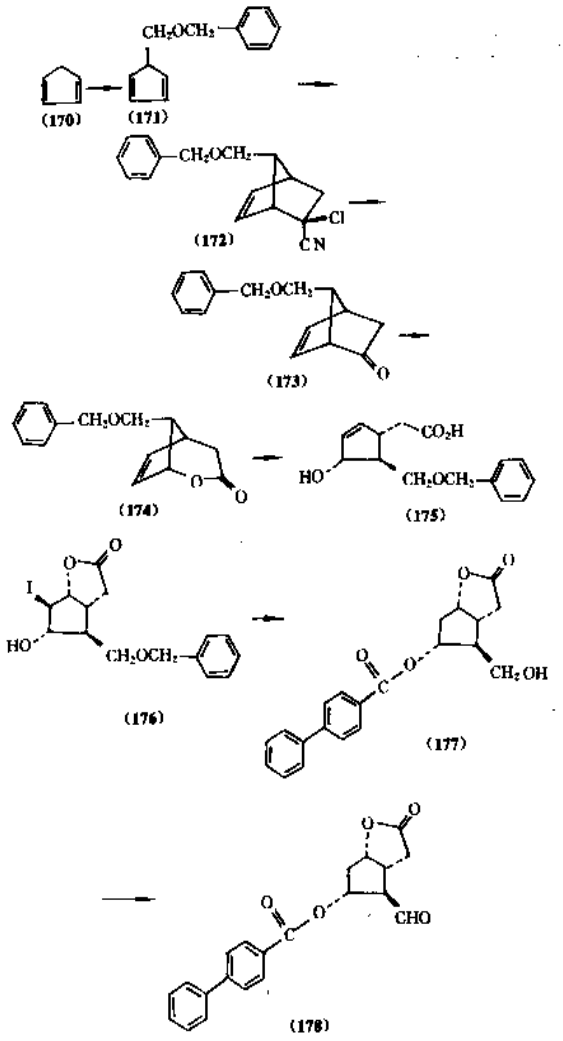
甲烯前列素（metaneprost），9-去氧-9-亚甲基-16，16-二甲基PGE_2（169），用于催经、扩张子宫颈及人工流产[146]。

3.3. 合成路线概要

70年代初Corey等[147]对制备前列腺素的全合成方法作了重大突破，因合成路线中的关键中间体之一是内酯醛，它的4个手性中心完全与天然前列腺素的定向相

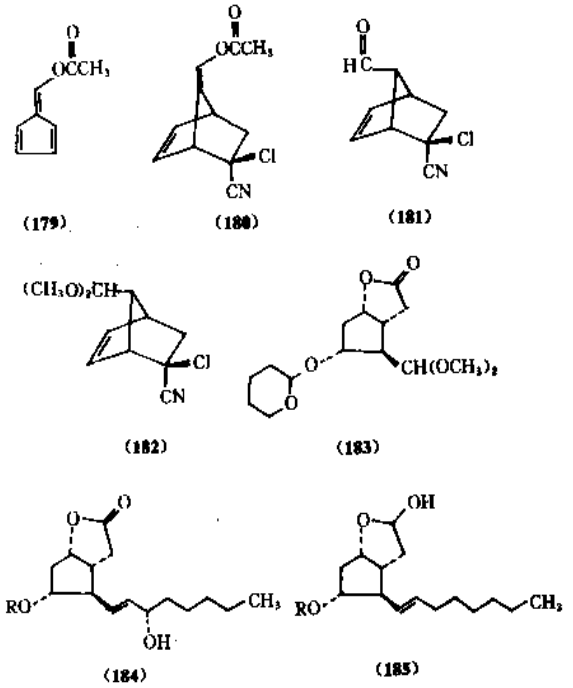
同。

以氯甲基苄醚与环戊二烯（170）的铵盐烷基化，得到的（171）与2-氯丙烯腈缩合可得双环〔2.2.1〕庚烯衍生物（172）。在碱存在下（172）的氯和腈基被取代而得到双环酮（173）。再以 Baeyer-Villiger 氧化（173），使成内酯（174）。裂解（174）提供了相应的羟基酸，并拆分成旋光对映体（175）。碘内酯化（175）得到（176），将其羟基以对苯基苯甲酰氯酰化后，再分别以氢化三丁基锡（tributyltin hydride）和催化氢化还原、除去碘和苄基得到醇（177），醇以 Collins 试剂氧化即得内酯醛（178）。

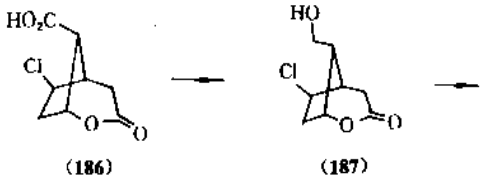


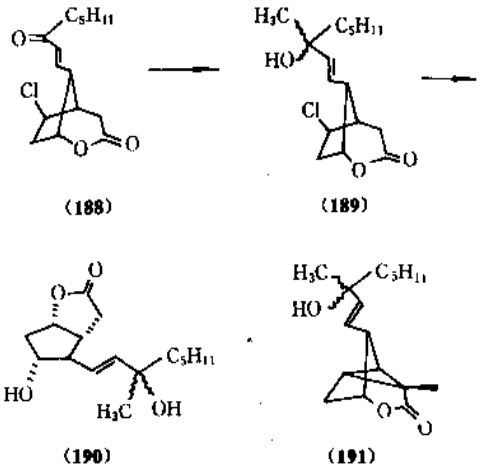
英国 ICI 公司 Brown 等[148]改进了 Corey 的合成方法，也以环戊二烯为原料，先后经甲酰化和乙酰化合成乙酰氧基亚甲基环戊二烯（179），再与2-氯丙烯腈进行 Diels-Alder 反应获得双环庚烯衍生物（180），水解（180）的烯醇-乙酸酯得醛（181），将醛保护成为醛缩二甲醇（182）。将（182）转变成内酯（183）可使用与 Corey 等合成（178）类似的步骤告成。内酯（178）和（183）均是十分有用的中间体，两者已用来合成 PGE 和 F 系列的各种各样的天然或光学活性的前列腺素。

在环戊二烯环上连接2条侧链是在醛基上以适当的磷鎓或膦酸盐试剂取得。连接上侧链是用 Wittig 试剂，如内酯（184）先采用氢化二异丁基铝（diisobutylaluminum hydride）使转变成邻位羟基内醚（lactol）（185），（185）是一隐蔽的醛，极易进行 Wittig 反应。



中国已先后合成了前列腺素及其类似物如 PGE_2、15-甲基 PGE_2 及其甲酯、$PGF_{2\alpha}$、15-甲基 $PGF_{2\alpha}$ 及其甲酯、15（S）-15-甲基 $PGF_{2\alpha}$ 及其甲酯（159a，b）及硫前列酮（168）等供临床试验及研究。在探索适合工业生产的工艺路线，合成方法亦作了改进，如15-甲基-$PGF_{2\alpha}$的合成，以降冰片二烯为原料，改良原 Corey 路线，即在较早合成阶段引入 C_{12} 侧链，这样可避免 C_{11} 位羟基用保护基团[149]。降冰片二烯可按已知方法制得双环内酯酸（186），（186）与氯化亚砜反应后直接用硼氢化四丁基胺（Bu_4NBH_4）还原得到（187），用 Collins 试剂氧化（187）再使 Wittig-Horner 缩合得（188），以甲基溴化镁试剂进行格氏反应引入甲基得（189），再在过氧化氢存在下用氢氧化钠处理得已知的15（R，S）γ-内酯（190），然后按已知法转化为15（R，S）甲基 $PGF_{2\alpha}$。从（188）至（190）制备过程中有副产物（191）产生。





(188)　(189)

(190)　(191)

目前已投产的有15（S）-15-甲基$PGF_{2\alpha}$甲酯（159b），商品名卡前列甲酯，并制成栓剂，另有15（R，S）-15-甲基$PGF_{2\alpha}$，商品名卡前列素，含S构型和R构型的粗品，纯化后，产品中S构型的含量可达90%以上。

硫前列酮（168）由于剂量小，副作用较小，已扩大临床试验。

4. 多肽类

多肽是两种或两种以上的氨基酸以肽键连接的化合物，如黄体生成释放激素（LHRH）或称促性腺释放激素（GnRH）就是一个十肽化合物，1971年Shallg和Guillemin等[150]从猪的下丘脑分离到此化合物，阐明其结构并人工合成，其氨基酸排列顺序为（Pyro）Glu^1（焦谷）-His^2（组）-Trp^3（色）-Ser^4（丝）-Tyr^5（酪）-Gly^6（甘）-Leu^7（亮）-Arg^8（精）-Pro^9（脯）-Gly^{10}（甘）-NH_2。LHRH能刺激垂体前叶释放促黄体生成激素（LH）和促卵泡激素（FSH），从而调节性腺功能。

最初试图用LHRH来治疗因缺乏LHRH而引起的下丘脑性闭经和不孕症，后发现LHRH在体内，其Gly^6-Leu^7和Pro^9-Gly^{10}之间的肽键极易被肽裂解酶分解而失活，因此进行类似物的研究，以期寻找比LHRH更有效和长效的药物。但临床工作表明，反复给予大剂量的LHRH或其类似物不仅不能使促性腺激素低下的患者恢复垂体功能，反而导致正常性腺功能的抑制，因此转而进行抗生育作用的研究，这为人类控制生育又提供了另一途径。

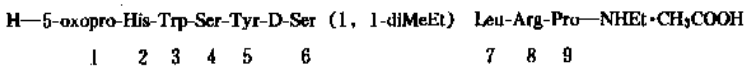
4.1. LHRH类似物

对LHRH分子的每个氨基酸残基进行修改，可获得各种类似物。已合成的数以千计的类似物，经广泛的实验和药理学研究表明，其中某些为激动剂，活性较天然LHRH强，另一种为拮抗剂。两者均已研究其作为控制生育药物的可能性。

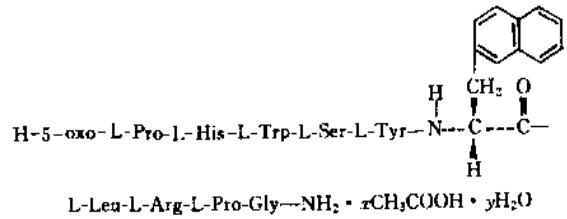
LHRH激动剂的活性强于LHRH，或是由于它与垂体受体有较大的亲和力或是因其半寿期可能较LHRH长，据报道LHRH的半寿期约4min[151]。LHRH激动剂对雌性的抗生育作用：灵长类和人的月经周期由于给药时间和方法不同，有各种不同的作用。LHRH激动剂有促进LH和FSH分泌和诱发排卵作用，但在月经开始时连续每天给药可抑制排卵；如排卵后开始每天给药可引起黄体不足；在黄体中期给药可引起溶黄体；如早孕时给药在某些灵长类动物可引起流产[152]。LHRH激动剂对雄性的抗生育作用明显抑制男性促性腺激素和睾酮的分泌，动物反复给予LHRH激动剂，可使垂体敏感性降低，大剂量可抑制精子生成并导致性欲减退和交配能力丧失，如以LHRH激动剂作为男性节育药物，有必要使用雄性激素作补充治疗[153]。

LHRH拮抗剂在垂体水平能竞争机体自身产生的LHRH以阻断LH和FSH的分泌，它与激动剂的作用机制不同，即由于拮抗剂占据了内源性LHRH或外源性给予的激动剂所必须的结合位，而使垂体LH和FSH分泌受到抑制，排卵和生精作用被阻止，性激素分泌减少从而控制生育。

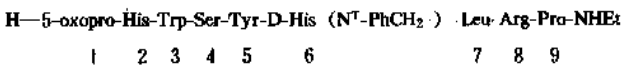
LHRH类似物的制备一般采用固相肽合成技术，合成强效激动剂是在LHRH的十肽中极易被酶水解的肽键进行修饰，方法之一是以D-氨基酸取代6位的L-甘氨酸，这样阻断了酶的降解作用，增强了稳定性；同时D-氨基酸取代了L-甘氨酸，结构的改变对其与受体的相互作用也产生很大影响。由于降解缓慢，与受体结合更紧密，使合成的激动剂的作用不仅持久而且活性增强[154]。Fujino等发现的另一个方法是去掉10位甘氨酸，在9位脯氨酸上接乙基酰胺（ethylamide），如强效激动剂之一[D-Ala^6-des-Gly^{10}-Pro^9-NHEt]-LHRH，即是6位甘氨酸以D-丙氨酸取代，10位甘氨酸去掉，C-末端换上乙基酰胺，此激动剂对在动情前期使用过氟奋乃静二盐酸盐的大鼠，其促排卵作用较LHRH约强36倍，对间情期大鼠的提前排卵作用要强50至80倍，其抗生育作用认为是过早诱发排卵的结果[155]。合成的各种LHRH激动剂，其结构多数是在6位和10位稍事改变即获得更有效而排列与10肽相似的衍生物。已有商品临床试验用于计划生育的激动剂如布舍瑞林（buserelin）（192）[D-Ser（Bu^t）^{6}-des-Gly^{10}-Pro^9-NHEt]-LHRH[156]月经正常的妇女，在月经第一天开始鼻内给药，每天给以200μg或400μg，连续6个月后排卵受到抑制，血清孕酮水平明显下降，停药后可恢复排卵，副作用为月经减少和闭经；那法瑞林（nafarelin）（193）[D-Nal（2）^{6}]-LHRH[157]连续3个月或6个月鼻内给药，每天250μg能够抑制排卵和黄体功能，避孕效果好，副作用小，主要副作用为热潮红，停药后能很快恢复排卵。开发中临床Ⅱ期的LHRH激动剂有组氨瑞林（histrelin）[D-His（Bzl）^{6}-des-Gly^{10}-Pro^9-NHEt]-LHRH（194），注射或皮下植入本品能可逆性地抑制精子



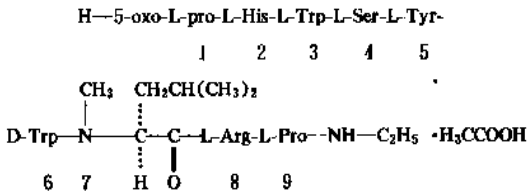
(192)



(193)



(194)



(195)

的生成，但伴有减少睾酮的生成和性欲降低的副作用[153]；黄体瑞林(lutrelin)[D-Trp⁶-MeLeu⁷-des-Gly¹⁰-pro⁹-NHEt]-LHRH (195)，对妊娠11天的大鼠每天用本品5～10μg，48h 内即可诱发流产，本品能抑制黄体酮的生成，因此可引发流产[158]。

LHRH 拮抗剂的研究几乎与激动剂同时开始，但需作广泛的修饰才能获得活性较强的拮抗剂，加之具有释放组胺的副作用，因而进展比较缓慢。1972年 Vale 等[159]合成第一个拮抗剂 [des-His²] -LHRH，虽拮抗活性很弱，但改变十肽中第2位是合成拮抗剂的关键，以后又证明在 LHRH 十肽中引入 D-氨基酸就可得到拮抗剂如 [D-Ala²] -LHRH[160]，由此很快找到第一个抑制大鼠排卵的 LHRH 拮抗剂 [D-Phe²-D-Ala⁶] -LHRH (Wy-18185) 在动情前期给药可100%抑制排卵[161]。其后又以2个或3个 D-芳香族氨基酸分别取代2，6位或2，3，6位的 L-氨基酸，以及 *N*-末端乙酰化等拮抗剂大量合成。获得的高活性 LHRH 拮抗剂，分子中有6个位置与 LHRH 十肽中的相应位置不同，而且引入很多非天然氨基酸形成复合物的构型很少类似 LHRH 的本来面目，较激动剂只有1、2个位置取代要复杂得多。目前还没有一个拮抗剂已达到高级的临床试验阶段，发展临床研究的关键问题是解决适合于 LHRH 拮抗剂发挥作用的剂型提高药效，作为抗生育药物它可避免现行甾体避孕药的副作用。

4.2. 免疫避孕

用免疫学方法控制生育，近年来取得较大进展，如果免疫接种能抗生育则有很多优点：作用较持久、可逆和简便、既无月经失调或其它与激素有关的副作用，而且接受性好，生产成本低廉[162]。

(1)抗hCG免疫避孕 人绒毛膜促性腺激素(human chorionic gonadotrophin，hCG) 是由胎盘滋养层合体细胞所分泌的一种糖蛋白，孕妇头3个月内尿中有大量排出，可提取得到。hCG 能刺激和维持黄体功能，促使其合成和分泌早期妊娠时所必需的黄体酮，因此如以抗 hCG 抗体中和 hCG 活性，阻止黄体形成，则可终止妊娠。

hCG 由一个 α-和一个 β-亚单位组成，其 α-亚单位的氨基酸顺序与人促黄体生成激素(hLH)的 α-亚单位几乎相同，而 β-亚单位则为 hCG 所特有，其羧基端约有30个氨基酸残基链而在 hLH 的 β-亚单位上没有，这一点就是设想用抗 hCG 免疫控制生育的依据，WHO 正集中力量发展这个部位的 hCG 分子制成 hCG 疫苗，希望以此排除抗体和 hLH 的交叉反应[162]。

现常用的一种抗原是以免疫-吸收技术经处理纯化的 hCG-β-亚单位 (processed β-Subunit of hCG)，简称 Pr-β-hCG，最早由 Talwar 等制备[163]，Pr-β-hCG 等 β-亚单位本身无足够的抗原性，故以破伤风或白喉类毒素为其载体以加强免疫反应。它与纯化的破伤风类毒素 (tetanus toxoid，TT) 结合，生成的“Pr-β-hCG-TT”在各种品系

中发现是抗原性的，因此结合物免疫接种，可产生抗 hCG 和抗 TT 两个抗体。抗 hCG 抗体与 hCG-β-亚单位和完整的 hCG 两者都能反应，研究证明 hCG 的生理活性为抗体中和，与人的其它激素如 LH 和 FSH 的交叉反应不明显。经过一定的时间抗体滴度可下降，说明结合抗原的应答是可逆的。在抗体滴度下降期间重复注射结合物则产生加强应答。小鼠、猫、家兔和猴的毒性试验表明 Pr-β-hCG-TT 是安全物质[164]，曾在印度和欧洲及拉丁美洲的一些国家临床试验。

抗 Pr-β-hCG 抗血清与 hLH 仍有少量的交叉反应，原因是未完全清除 β-hCG 上与 β-LH 相同的氨基酸顺序。采用 β-hCG 羧基端肽链（β-hCG-CTP）则可除去与 hLH 的交叉反应。β-hCG-CTP 可用各种蛋白水解酶消化 β-hCG，纯化水解片段而得，也可用人工合成方法得到，CTP 的长度与抗血清的中和能力有密切关系，一般少于30个氨基酸的 CTP 的抗血清无中和作用[165]。β-hCG-CTP 抗原性弱，即使与 TT 等大分子物质结合也不能达到满意的免疫效果，所以免疫时需用强有力的免疫刺激剂。

原型抗生育疫苗（prototype antifertility vaccine）就是以一个 hCG 分子的合成片段（相应于 hCG-β-亚单位羧基末端区的第109至145个氨基酸顺序的低聚肽）与蛋白质载体——白喉类毒素（diphtheria toxoid，DT）联接的结合免疫原和一个根据胞壁酰基二肽合成的免疫刺激剂组成。将结合免疫原和免疫刺激剂悬浮于乳化赋形剂中作为注射剂，该疫苗在完成临床前毒理和安全性试验后，于1986～1988年在不育妇女中进行 I 期临床试验，评价其安全性，为保证疫苗不使胎儿产生任何异常，1990～1991年用大鼠和家兔进行畸胎试验，结果表明对妊娠动物与胎仔均无不利作用。目前进行 II 期临床试验，以评价其免疫有效性，不足之处是隔数周注射1次至少注射2次，免疫应答仅维持3～6个月。注射1次能持久1年以上的高级原型疫苗正在开发之中[166,167]。

（2）精子抗原　精子具有特异的分化抗原，在男性可引起自身免疫，在女性可引起同种免疫反应，所以精子抗原有可能男女性均可应用。天然存在的特异性精子抗原与不育相关。避孕疫苗是以一种纯化的精子抗原形式进行免疫，以阻断生育。由精子抗原疫苗引起的免疫反应可在精子产生和成熟期间以及女性生殖道中精卵相互作用期间干扰生育。已知少数精子特异性抗原的特征，如鱼精蛋白、乳酸脱氢酶同功酶（LDH-C_4）及顶体素（精虫头粒蛋白，acrosin）等。一些实验室已发展了精子不同抗原的单克隆抗体，并用于避孕疫苗。标化最佳的精子抗原为 LDH-C_4，仅在雄性生殖细胞内发现。其含量丰富，可纯化为结晶匀质。其氨基酸顺序已明确，根据其分子多肽片段制备的疫苗同样能抑制生育，现研究直接向合成肽类发展，已获得 LDH-C_4的单克隆抗体。动物试验表明，其抗体通过造成精子凝集而抑制生育，免疫作用不影响排卵，亦无其它副反应。缺点是免疫作用未能达到95%以上的避孕水平[168]。另一种来源于精母细胞的生殖细胞抗原（GA-1）对雌性动物进行主动免疫也有效地抑制生殖[167]。

（3）透明带抗原　1977年 Shivers 等发现某些不明原因的不孕妇女的血清中存在抗卵泡透明带的自身抗体，可能是不育的一个原因[169]。以后相继有用透明带在不同种动物作了体内的主动和被动的免疫实验研究，大多数可见到阻止生育作用。透明带（ZP）是包裹在完全成熟的哺乳类动物卵细胞浆膜外面的一层半透明、非细胞性膜，主要由糖蛋白组成。在受精及胚胎发育早期具有重要作用，是免疫抑制生育的最佳部位。有报道[170]小鼠透明带含有三种糖蛋白：ZP_1、ZP_2、ZP_3，均由卵子分泌。已知 ZP_3在没有受精的卵中起精子受体作用，受精发生时，ZP_3糖蛋白立即发生结构变化并失活，防止多个精子进入卵细胞。小鼠的 ZP_3糖蛋白极为稳定，已通过基因工程培育 ZP_3基因克隆以生产糖蛋白。抗透明带抗体体外试验可抑制精子与透明带的相互作用如精子卵子的结合与穿透等，但用透明带进行主动免疫，有影响正常卵巢功能的可能。

其它如胚胎抗原、滋养层抗原、胎盘抗原等尚需建立有关的动物模型进行有效性研究。

5. 植物药

由于激素类避孕药尚有不同程度的副作用，除在 LHRH 类似物、免疫等方面寻找有效的方法外，从植物界探索抗生育药物更是研究计划生育药物的一个重要途径。

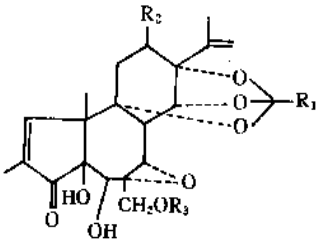
5.1. 概　况

国外按民间传说和传统经验用于生育调节的药用植物中具有避孕和流产作用的已有225种。经实验动物筛选有抗生育活性的植物，属于57个科，145种，分离出活性物质的化学成分有萜类、生物碱、甙、酚（氢醌）化合物和其它活性化学物质[171]。含萜类的如印度马兜铃的果实中分离到的倍半萜烯，能导致小鼠流产；生物碱如麦角生物碱、秋水仙碱等；含酚（氢醌）类衍生物较多，如野生豌豆、野生紫草都含有二甲苯氢醌，马兜铃的根中分离到 α-香豆酸，其它如矾松素、鬼臼毒素、木素酮等[172,173]，动物试验均有一定的终止妊娠等抗生育作用。

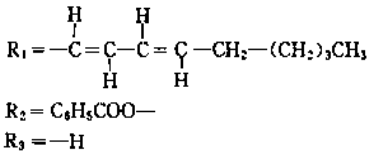
中国的中医、中药在节制生育方面积累了更丰富的经验，除医药书籍中载有绝嗣和断产方外，民间流传的单方和验方据不完全统计约有1000种[172]，60年代以来已开发一些有效药物，总的来说植物药仅少数进行临床观察应用，绝大部分缺乏全面的药理学鉴定，尚处于动物实验阶段。

5.2. 芫花酯甲

芫花萜是从芫花根中提取的中性二萜类化合物，其有效成分芫花酯甲（196）已应用于临床，为中国创制的中期引产药[174]，其作用可能由于蜕膜细胞变性坏死，释放大量内源性前列腺素引起宫缩而导致流产。临床使用羊膜腔或宫腔一次注射70～80μg，平均引产时间约76h，胎儿娩出后可给予催产素防止产后出血，中期妊娠引产一次成功率约97%。



(196)



R_1 = —C(H)=C(H)—C(H)=C(H)—CH_2—$(CH_2)_3CH_3$

R_2 = C_6H_5COO—

R_3 = —H

5.3. 结晶天花粉蛋白

天花粉是从葫芦科植物栝楼（瓜蒌）的块根中提取而得，本草纲目曾记载栝楼的块根“其根作粉，洁白如霜，故谓之天花粉”。原是民间沿用的中期妊娠引产验方的“七味方”成分之一，60年代初步研究整理，取其中天花粉和牙皂二味药名为“天皂合剂”，以阴道给药作中期引产药临床试验，效果显著但副反应较大。此复方经化学、药理分析和临床试验，证明其引产有效成分是天花粉中的一种蛋白质，从而制成天花粉蛋白针剂，使效果提高，副反应减轻，对中期妊娠（3～6个月）引产成功率达98%[175]，但易引起过敏反应。后又采用结晶方法纯化天花粉蛋白，获得高活性的结晶天花粉蛋白(crystalline trichosanthin)。

结晶天花粉蛋白由234个氨基酸残基组成：$Ala_{28}Arg_{13}$ Asn_{17} Asp_9 Gln_8 Glu_{10} Gly_{12} His_1 Ile_{15} Leu_{27} Lys_8 $Met_4Phe_9Pro_9Ser_{24}Thr_{15}Trp_1Tyr_{18}Val_{12}$

为19种氨基酸，分子量24000，是仅在C-端有些不同的2个同系多肽混合物，其中之一的C-端为-Met-OH，另一个的C-端为-Met-Ala-OH[176]。

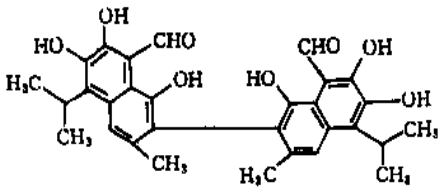
结晶天花粉蛋白是从中国医学遗产中发掘的独创计划生育药物，其作用是专一性地破坏胎盘滋养层细胞而引起胎盘绒毛的坏死导致流产。结晶天花粉蛋白注射液已于1987年生产，作引产用，每人次1支为1.2mg，其优点是成功率高，引产过程自然，孕妇痛苦少，出血量小，价格低廉；缺点是引产时间较长，易引起过敏反应。现正研制抗天花粉蛋白的过敏药物（一种混悬针剂）以克服过敏反应问题。

5.4. 棉 酚

棉酚（gossypol）（197）是从锦葵科植物草棉、树棉等成熟种子、根皮中提取得到的一种二聚倍半萜（见萜和萜类化合物）。其避孕作用是从调查中国有些地区民间食用棉籽油引起不育症而发掘出来的。

棉酚亦是一种多元酚类物质，研究证实能抑制精子发生和精子活力，作用部位在睾丸生精上皮，以精子细胞和精母细胞最为敏感。由于破坏了生精上皮从而导致精子畸形、死亡，直至无精子。临床试验：男性服药4月后均出现无精子或极少精子，且不活动。停药后药效可持续3～5周，以后逐渐恢复功能，已作为男用避孕药。片剂：每片含醋酸棉酚20mg，每日口服一次20mg，连服2个月后改为每周一次40mg或一次20mg，每周2次，连服4周。

在实际使用中发现棉酚会引起低血钾和长期服用可能难以恢复生育力的副作用。如英国曾有4000例男性使用，避孕有效率达95%，但因有上述副作用而停止使用[178]。由于男用避孕药不可多得，期望能得到强效而安全的男用避孕药，故对棉酚进行了大量研究。Matlin等发现棉酚是一光学活性化合物，存在二种对映异构体，用含有氨基酸的硅胶柱进行高分辨的液相色谱分离，成功地分离到左旋棉酚[179]消旋棉酚、醋酸棉酚和左旋棉酚，动物抗生育试验结果表明，醋酸棉酚似比消旋棉酚更有效，作用开始时间早，持续时间较长，但毒性也较大。左旋棉酚的效力约为消旋棉酚的2倍[180]。左旋棉酚抑制生精作用强，而对体外睾丸间质细胞释放睾酮的抑制作用，左、右旋异构体是相同的[181]。消旋、左、右旋棉酚的体外杀精子试验结果，三者都有相等的杀精子效力，而左旋棉酚的杀精子效力稍逊于消旋和右旋棉酚，因在3min试验中前者在2min使精子失去游动性，而后两者只需1min就可使试验的全部精子失去游动性[182]。故认为棉酚可作为廉价的阴道杀精剂。

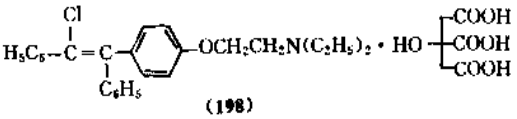


(197)

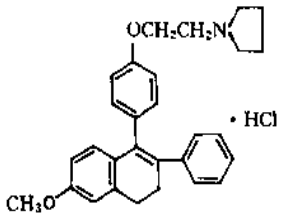
6. 其它避孕药物

面对世界严峻的人口问题，目前正采取各种各样的方法加以控制。至今使用的避孕药或是事后药和催经止

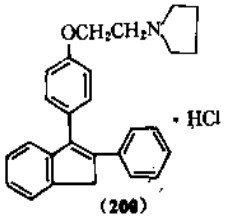
孕药，绝大部分是甾体类化合物，而非甾体避孕药虽早已研究但进展较慢。曾合成了许多二苯乙烯和二苄基的衍生物，其中三苯乙烯类化合物氯米芬枸橼酸盐（氯芪酚胺枸橼酸盐，clomiphene citrate）(198)，起初用于啮齿类动物试验，有事后抗生育作用，但对猴无效，后成为促排卵药物[182]。这一类的类似化合物还有U-11，100A (199)、U-11，555A (200)[183]和西替考马(centehroman) (201)[184]等，亦有事后抗生育活性，(199) 和 (200) 未见商品，(201) 作为事后避孕药于1991年印度有商品上市[185]，据报道不干扰下丘脑-垂体-卵巢轴的功能，其作用是加速卵子运行、刺激形成胚胎和延迟透明带脱落。又如意大利的DL-111-IT (202) 动物试验有抗早孕作用[186]已受到关注。



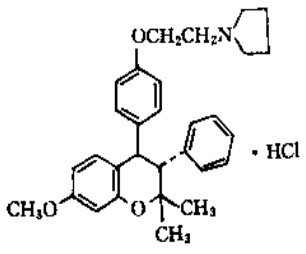
(198)



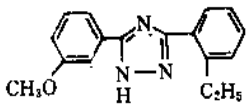
(199)



(200)



(201)



(202)

其它与药物有关的抗生育措施有含药物的宫内节育器，外用阴道杀精子剂及非手术的女性绝育等均取得一定成效。

6.1. 含铜宫内节育器

宫内节育器 (intrauterine devices，IUDs) 作为调节生育的方法已广泛使用了30多年，由于安全、有效，目前估计全世界约有6000万妇女选用此法避孕。早期临床使用的主要是惰性IUDs (Inert IUDs，I-IUDs) 如不锈钢环和塑料节育器，为了提高避孕效果、减轻不良反应，70年代开展研制活性IUD或称生物活性IUD (active IUDs，A-IUDs或bioactive IUDs，B-IUDs)，主要有释放铜离子IUD (Cu-IUD) 和缓慢恒速释放药物IUD (Medicated IUDs，M-IUDs)，药物包括甾体药物、抗纤溶药物及前列腺素合成酶抑制剂等，文献中亦将Cu-IUD归为M-IUDs。

IUDs的作用机制至今尚不确切了解，惰性IUD多数研究认为IUD可改变子宫内膜腔细胞和生化环境，使胚胎在着床期死亡而达到避孕目的，而M-IUD的作用机制更为复杂，可能对精子活动和排卵机制的干扰而起作用[187]。

目前临床最常用的活性IUDs，主要是含左炔诺孕酮IUD (levonorgestrel-IUD，LNG-IUD) 和含铜IUD，前者避孕效果与释放药物剂量有明显关系，LNG-2-IUD和LNG-20-IUD使用1年时妊娠率分别为2.3%和0.3%[188]现已证实日释放LNG-2μg的IUD异位妊娠发生率高，达不到安全有效的避孕目的[189]，现常用的LNG-IUD日释放量为10～30μg。含甾体药物的IUD不仅有局部作用而且还可能通过反馈途径影响生殖轴的功能。

含铜T形IUD问世以来，发展迅速。Cu-IUD是将铜丝绕于或铜套套于支架上，其优点不仅释放的Cu^{2+}具有改变生殖道内环境和配子质量的特殊作用，而支架本身也具有惰性IUD的机械避孕作用，故带器妊娠率较低，避孕效果好，续用率高[190]。Cu-IUD除早期常用的TCu200、Cu7外已出现很多品种。有不同形状的：凡符合宫腔形状的为多荷型 (multiload，ML) 如ML-250和ML-375，效果较好；伞型如伞型380 (umbrella380)。加银芯的：银可减缓和降低铜丝的腐蚀和消耗，如NovaT和TCu380Ag。不同铜表面积的：铜表面积大，作用效果较强，如TCu380即铜表面积为380mm²，纵臂绕314mm²铜丝，两侧横臂各套33mm²铜套；临床研究表明TCu380A或TCu380Ag的避孕效果都显示比TCu200和TCu220C更佳[189]，TCu380A的商品名为Paragard。另一种新型的Cu-IUD是用尼龙线穿有6个小铜管，铜的总面积为330mm²，小铜管是不连接的，由于无支架，节育器可揉曲，须置于宫腔角顶端的肌层中，已在比利时临床试验，380名妇女使用3年，仅2名怀孕，妊娠率为0.6%，商品名为Flexigard[191]。

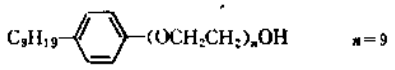
Cu-IUD的不足之处是在宫腔内放置一定时间后，表面有钙质沉积且铜丝本身也会发生腐蚀和断裂，从而因铜溶蚀量减少而影响避孕效果，据计算含100mg的Cu-IUD的有效时间最长为7年[192]，故使用期较短，而不锈钢环和塑料节育器在子宫内10～20年不受干扰[189]。

6.2. 杀精子剂

杀精子剂主要用作阴道药物避孕，是人类古老的避孕方法，在广泛应用口服避孕药和改进的宫内节育器之前，用奎宁、醋酸苯汞等作杀精子剂较为普及。它具有安

全、副反应小等优点，作用机制认为是使精子损伤或制动失活。

近年来较常用的新型杀精子剂是壬苯醇醚-9（壬苯昔醇，nonoxinol），化学名 nonylphenoxypolyethoxy-ethanol（203），通用名 nonoxynol-9。（203）是壬基苯酚聚乙二醇醚混合物，属非离子型表面活性剂，可破坏精子表面脂质层，降低精子表面张力，由于渗透压的不平衡，精子随之失去活动力[193]。



（203）

杀精子剂作为外用避孕药，主要需由杀精子剂和惰性基质二部分组成。避孕效果既取决于杀精子剂作用强弱，也决定于基质运载活性成分，在阴道内形成屏障能力和持续药效时间等作用。以（203）为主药的剂型很多，有膜剂、胶冻、乳剂、泡沫片、栓剂及海绵等。据报道以含（203）的栓剂、泡沫片和胶冻三者作体外杀精试验，结果栓剂含主药的量（76mg/栓）最少，但避孕效果最好[194]。中国已于1989年生产此类避孕栓，是采用水溶性聚乙二醇并辅以发泡剂的泡腾基质，具有很高扩散性，当与体液接触后迅速崩解，产生大量泡沫同时释放（203）杀精子剂。体内杀精试验证明这种杀精效果超过一般外用避孕药。

（203）膜剂和海绵也是常用剂型。外用避孕药膜（C-膜）由（203）和聚乙烯醇（PVA）为载体制成的水溶性膜，国外使用甚广。将膜折叠，一次送入阴道后迅速溶解，形成粘稠的胶状，能阻止精子运动并发挥杀精子作用。中国在1988年开始生产，商品名为乐乐迷避孕膜，避孕效果可保持2h，有效率95%以上。美国生产的阴道避孕海绵，商品名为 To-day，由含1g（203）的软性聚乌拉坦聚氨基甲酸乙酯，polyurethane）泡沫胶组成。海绵呈圆盘状，外缘附有便于取出的聚酯纤维带。放置前需先将海绵润湿，置入方法与阴道隔膜相同，可起屏障作用，持效为24h，平均释放（203）125mg，于事后6h 取出，在美国估计约有125万人使用。从 III 期临床试验证明，其一年续用的有效率达89.9%，续用二年有效率可达96.7%[195]。

与（203）同一类型的杀精子剂尚有壬苯醇醚-10、壬苯醇醚-11和辛苯醇醚等。其它如氯化苄烷铵为阳离子表面活性剂，和聚乙烯做成避孕塞临床试验，据报道精子与该药接触后可在数秒钟内立即停止活动后死亡，但死精子不溶解[196]。治疗心血管疾病的心得安，体外试验能抑制精子活动，也作为杀精子剂进行研究[197]。棉酚与聚乙烯吡咯烷酮（PVP）结合成水溶性物质[198]进行动物阴道内杀精试验，可减低精子活动力。

6.3. 非手术女性绝育

应用硝酸银、苯酚等腐蚀剂阻塞输卵管以控制生育的方法已有100多年历史，至70年代由于对甾体口服避孕药的某些副作用和使用禁忌症有顾虑，才对药物堵塞输卵管的绝育方法又开展研究。

（1）高分子材料　Corfman 等[199]以组织粘合剂甲基氰基丙烯酸（MCA）经阴道、宫颈注入宫角，能使家兔输卵管闭塞。我国以医用粘合剂 α-氰基丙烯酸酯，经家兔试验结果，短期内有效，观察2年则发现粘合剂未能有机的同组织粘合，时久后粘合剂老化脱落，使管腔恢复通畅[200]。

（2）阿的平　Zipper 等在试用2%甲醛乙醇溶液的基础上，发现抗疟药阿的平（atebrin），水溶性好，对上皮有选择性作用，作为输卵管阻塞药物避孕效果为68.5%[201]。

（3）复方苯酚糊剂　由苯酚、阿的平和胆影酸（adipiodone）配制而成的复方苯酚糊剂[202]能破坏家兔输卵管粘膜上皮，引起化学性炎症，肉芽组织增生，最后组织纤维化，形成疤痕使输卵管闭塞，达到绝育目的，成功率99%左右。由于生产时粘度不稳定，为解决粘度问题，将复方苯酚糊剂配方略作改进，增加辅料制成 SIPI-8410 糊剂[203]。临床成功率不变，此绝育法操作技术要求较高，影响推广。

附表　甾体和其它避孕药

结构式编号	通用名称	分子式	CAS 登录号	物理性质
(1)	黄体酮 progesterone	$C_{21}H_{30}O_2$	[57-83-0]	mp 121～122℃ mp 127～131℃ $[\alpha]_D^{20}$+192°（c=2，二噁烷）
(2)	炔孕酮 ethisterone	$C_{21}H_{28}O_2$	[434 03 7]	mp 270～272℃ $[\alpha]_D^{20}$+22.5°（二噁烷） $[\alpha]_D$+21°（$CHCl_3$）
(4)	炔诺酮 norethistérone	$C_{20}H_{26}O_2$	[68-22-4]	mp 203～204℃ $[\alpha]_D^{20}$−31.7°（$CHCl_3$）

续表

结构式编号	通用名称	分子式	CAS登录号	物理性质
(5)	异炔诺酮 norethynodrel	$C_{20}H_{26}O_2$	[68-23-5]	mp 169～170℃ $[\alpha]_D$+108°（c=1，$CHCl_3$） +122°（二噁烷）
(6)	炔雌醇 ethinylestradiol	$C_{20}H_{24}O_2$	[57-63-6]	mp 145～146℃ $[\alpha]_D$+1°（二噁烷）
(7)	美雌醇 mestranol	$C_{21}H_{26}O_2$	[72-33-3]	mp 150～151℃
(23)	炔诺酮醋酸酯 norethisterone acetate	$C_{22}H_{28}O_3$	[51-98-9]	mp 161～163℃ $[\alpha]_D$−33°（$CHCl_3$）
(24)	炔诺酮庚酸酯 norethisterone enanthate	$C_{27}H_{38}O_3$	[3836-23-5]	mp 68～71℃
(26)	奎孕醇醋酸酯 quingestanol acetate	$C_{27}H_{36}O_3$	[3000-39-3]	mp 182～184℃ $[\alpha]_D$−215°（二噁烷）
(27)	炔雌醚 quinestrol	$C_{25}H_{32}O_2$	[152-43-2]	mp 107～108℃ $[\alpha]_D^{25}$+5°（c=0.5，二噁烷）
(29)	炔诺醇双醋酸酯 ethynodiol diacetate	$C_{24}H_{32}O_4$	[297 76 7]	mp 126～127℃ $[\alpha]_D$−72.5°（$CHCl_3$）
(34)	利奈孕酮 lynestrenol	$C_{20}H_{28}O$	[52-76-6]	mp 162～164℃ $[\alpha]_D$−13°（$CHCl_3$）， −11°（c=5.0，二噁烷）
(35)	炔诺孕酮 norgestrel	$C_{21}H_{28}O_2$	[6533-00-2]	mp 205～207℃
(36)	左炔诺孕酮 levonorgestrel	$C_{21}H_{28}O_2$	[797-63 7]	mp 238～242℃ $[\alpha]_D$−32.4°（c=0.5，$CHCl_3$）
(56)	诺孕烯酮 norgestrienone	$C_{20}H_{22}O_2$	[848-21-5]	mp 168℃ $[\alpha]_D^{20}$+63°（c=0.5，EtOH）
(57)	孕三烯酮 gestrinone	$C_{21}H_{24}O_2$	[16320-04 0]	mp 154℃ $[\alpha]_D$+84.6°（c=0.41，EtOH）
(66)	地美炔酮 dimethisterone	$C_{23}H_{32}O_2$	[79-64-1]	mp 102℃ $[\alpha]_D^{20}$+10°（$CHCl_3$）
(72)	去氧孕烯 desogestrel	$C_{22}H_{30}O$	[54024-22-5]	mp 109～110℃ $[\alpha]_D^{20}$+55°（$CHCl_3$）
(80)	孕二烯酮 gestodene	$C_{21}H_{26}O_2$	[60282-87-3]	mp 198℃ $[\alpha]_D^{25}$−185.7°（c=0.5，$CHCl_3$）
(89)	诺孕酯 norgestimate	$C_{23}H_{31}NO_3$	[35189-28-7]	mp 214～218℃ $[\alpha]_D^{25}$+41°
(94)	羟孕酮己酸酯 17α-hydroxyprogesterone caproate	$C_{27}H_{40}O_4$	[630-56-8]	mp 119～121℃ $[\alpha]_D^{25}$（c=1，$CHCl_3$）
(98)	醋苯阿尔孕酮 algestone acetophenide	$C_{29}H_{36}O_4$	[24356-94-3]	mp 150～151℃ $[\alpha]_D^{25}$+51°（$CHCl_3$）
(100)	甲羟孕酮醋酸酯 medroxyprogesterone acetate	$C_{24}H_{34}O_4$	[71-58-9]	mp 207～209℃ $[\alpha]_D$+61°（$CHCl_3$）
(101)	甲地孕酮 megestrol acetate	$C_{24}H_{32}O_4$	[595-33-5]	mp 214～216℃ $[\alpha]_D^{24}$+5°（c=0.43，$CHCl_3$）
(102)	雌二醇 estradiol	$C_{18}H_{24}O_2$	[50-28-2]	mp 178℃ $[\alpha]_D^{25}$+78°（EtOH）
(103)	雌二醇庚酸酯 estradiol 17-enanthate	$C_{25}H_{36}O_3$	[4956-37-0]	mp 94～96℃

续表

结构式编号	通用名称	分子式	CAS登录号	物理性质
(104)	雌二醇环戊烷丙酸酯 estradiol 17-cypionate	$C_{26}H_{36}O_3$	[313-06-4]	mp 151～152℃ $[\alpha]_D^{25}$+45°（$CHCl_3$）
(105)	雌二醇戊酸酯 estradiol 17 valerate	$C_{23}H_{32}O_3$	[979-32-8]	mp 144～145℃
(110)	双炔失碳酯 anorethindrane dipropionate	$C_{28}H_{38}O_4$	[56470-64-5]	mp 153～155℃ $[\alpha]_D^{20}$−34.5°
(114)	达那唑 danazol	$C_{22}H_{27}NO_2$	[17230-88-5]	mp 224.4～226.8℃ $[\alpha]_D$+21.9°（$CHCl_3$） +7.5°（EtOH）
(121)	阿扎斯丁 azastene	$C_{23}H_{33}NO_2$	[13074-00-5]	mp 177～180℃ $[\alpha]_D^{25}$−66.9°（c=0.03，EtOH）
(123)	曲洛司坦 trilostane	$C_{20}H_{27}NO_3$	[13647-35-3]	mp 258～270℃（分解） $[\alpha]_D$+137.4°（吡啶）
(124)	环氧司坦 epostane	$C_{22}H_{31}NO_3$	[80471-63-2]	mp 191～194℃
(130)	米非司酮 mifepristone	$C_{29}H_{35}NO_2$	[84371-65-3]	mp 150°，mp183.5～184.5° $[\alpha]_D^{20}$+138.5°（c=0.5，$CHCl_3$）
(131)	利洛司酮 lilopristone	$C_{29}H_{37}NO_3$	[97747-88-1]	$[\alpha]_D$+203.5°（$CHCl_3$）
(140)	睾酮 testosterone	$C_{19}H_{28}O_2$	[58-22-0]	mp 155℃ $[\alpha]_D^{24}$+109°（EtOH）
(141)	睾酮丙酸酯 testosterone propionate	$C_{22}H_{32}O_3$	[57-85-2]	mp 118～122℃ $[\alpha]_D^{25}$+83°～+90°（二噁烷）
(142)	睾酮庚酸酯 testosterone enanthate	$C_{26}H_{40}O_3$	[315-37-7]	mp 36～37.5℃
(143)	睾酮十一酸酯 testosterone undecanoate	$C_{30}H_{48}O_3$	[5949-44-0]	
(144)	环丙孕酮醋酸酯 cyproterone acetate	$C_{24}H_{29}ClO_4$	[427-51-0]	mp 200～201℃
(152)	前列腺素 E_1 PGE_1	$C_{20}H_{34}O_5$	[745-65-3]	mp 115～116℃ $[\alpha]_{578}$−61.6°（c=0.56，THF）
(153)	前列腺素 E_2 PGE_2	$C_{20}H_{32}O_5$	[363-24-6]	mp 66～68℃ $[\alpha]_D^{26}$−61°（c=1，THF）
(154)	前列腺素 E_3 PGE_3		[802-31-3]	
(155)	前列腺素 $F_{1\alpha}$ $PGF_{1\alpha}$		[745-62-0]	
(156)	前列腺素 $F_{2\alpha}$ $PGF_{2\alpha}$	$C_{20}H_{34}O_5$	[551-11-1]	mp 25～35℃ $[\alpha]_D^{25}$+23.5°（c=1，THF）
(157)	前列腺素 $F_{3\alpha}$ $PGF_{3\alpha}$		[745-64-2]	
(158a)	15-甲基-前列腺素 $F_{2\alpha}$（卡前列素） 15-methyl-$PGF_{2\alpha}$（carboprost）	$C_{21}H_{36}O_5$	[35700-23-3]	
(158b)	15-甲基-前列腺素 $F_{2\alpha}$甲酯 15-methyl-$PGF_{2\alpha}$-methylester	$C_{22}H_{38}O_5$	[35700-21-1]	mp 55～56℃ $[\alpha]_D$+24°（c=0.81，EtOH）
(160)	16，16-二甲基-前列腺素 $F_{2\alpha}$ 16，16-dimethyl-$PGF_{2\alpha}$		[39746-23-1]	

续表

结构式编号	通用名称	分子式	CAS登录号	物理性质
(165)	氯前列醇 Cloprostenol	$C_{22}H_{29}ClO_6$	[40665-92-7]	
(166)	氟前列醇 fluprostenol	$C_{23}H_{29}F_3O_6$	[55028-71-2]	
(167)	吉美前列素 gemeprost	$C_{23}H_{38}O_5$	[64318-79 2]	
(168)	硫前列酮 sulprostone	$C_{25}H_{31}NO_7S$	[60325-46-4]	
(169)	甲烯前列素 meteneprost	$C_{23}H_{38}O_4$	[61263-35-2]	
(192)	布舍瑞林 buserelin	$C_{60}H_{88}N_{16}O_{13}$	[57982-77-1]	$[\alpha]_D^{20}$ -40.4° (c=1, DMF)
(193)	那法瑞林 nafarelin	$C_{66}H_{83}N_{17}O_{13}$	[76932-56-4]	
(197)	棉酚 gossypol	$C_{30}H_{30}O_8$	[303 45 7]	mp 184℃ (乙醚) 199℃ ($CHCl_3$) 214℃ (里格罗因)
(198)	氯米酚枸橼酸盐 clomiphene citrate	$C_{26}H_{28}ClNO$ ·$C_6H_8O_7$	[50 41 9]	mp 116.5～118℃
(201)	西替考马 centchroman	$C_{30}H_{35}NO_3$ ·HCl	[31477-60-8]	
(203)	壬苯醇醚-9 nonoxynol-9	$C_{15}H_{24}O$ (C_2H_4O)$_a$ $a\approx9$	[26027-38-3]	

参考文献

[1] *Progress in Human Reproduction Research*, **14**, 1 (1990).

[2] World Health Organization, "Special Programme of Research, Development and Research Training in Human Reproduction. Biennial Report 1988～1989", World Health Organization, Geneva, Switzerland, 1990.

[3] Makepeace, A. W., Weinstein, G. L., Friedman, M. H., *Am. J. Physiol.*, **119**, 512 (1937).

[4] Inhoffen, H. H., Logemann, W., Hohlweg, W., Serini, A., *Ber.*, **71**, 1024 (1938).

[5] Ehrenstein, M., *J. Org. Chem.*, **9**, 435 (1944).

[6] Djerassi, C., Miramontes, L., Rosenkranz, G., Sondheimer, F., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4092 (1954).

[7] US 2655518 (1953), Colton, F. B. (G. D. Searle & Co.). US 2691028 (1954), Colton, F. B. (G. D. Searle & Co.).

[8] *Mkt. L.*, **17** (44), 24 (1990).

[9] Ueberwasser, H. et al., *Helv. Chim Acta*, **46**, 344 (1963).

[10] DE 1096354 (1961), Schulze, P. E., Pfeiffer, H. (Schering Akt-Ges).

[11] 李瑞麟等, 医药工业, **18** (10), 433 (1987)。

[12] Iriarte, J., Djerassi, C., Rengold, H. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 436 (1959).

[13] Toppozada, M., in Zatuchni, G. I. et al. (eds), "Long-Acting Contraceptive Delivery System", pp. 502～514, Harper & Row, Publishers, Philadelphia, 1984.

[14] Lal, K., Kole, P. L., Ray, S., *Indian J. Chem. Sect. B.*, **21**, 682 (1982).

[15] US 3159620 (1964), Ercoli, A., Gardi, R. (Francesco Vismara Societa per Azioni).

[16] Klimstra, P. D., Colton, F. B., *Steroids*, **10**, 411 (1967).

[17] DeWinter, M. S., Siegmann, C. M., Szpilfogel, S. A., *Chem. Ind. (London)*, 905 (1959).

[18] Cook, C. E. et al., *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, **185**, 696 (1973).

[19] Mazaheri, A., Fotherby, K., Chapman, J. R., *J. Endocrinol.*, **47**, 251 (1970).

[20] Smith, H. et al., *J. Chem. Soc.*, 4472 (1964).

[21] Rufer, C. et al., *Liebigs Ann. Chem.*, **702**, 141 (1967).

[22] 甾族激素组, 化学学报, **37**, 1 (1979)。

[23] Sauer, G. et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **14**, 417 (1975).

[24] Crabbe, P. et al., *Steroids*, **41**, 243 (1983).

[25] Hall, P. E., Bialy, G., Blye, R. P., Crabbe, P., in Zatuchni, G. I. et al. (eds), "Long-Acting Contraceptive Delivery System" pp. 190～198, Harper & Row, Publishers, Philadelphia, 1984.

[26] Perelman, M. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2402 (1960).
[27] Sakiz, E. et al., *Contraception*, **14**, 275 (1976).
[28] NL 6517141 (1966), (Roussel-UCLAF).
[29] GB 1069709 (1967), Nomine, G. et al. (Roussel-UCLAF).
[30] Barton, S. P. et al., *J. Chem. Soc.*, 1957 (1959).
[31] De jager, E., Bergink, E. W., in Van der Molen, H. J. et al. (eds), "Hormonal Factors in Fertility, Infertility and Contraception", pp. 122～131, Excerpta Medica, Amsterdam, 1982.
[32] Pinkerton, S. M., *Drugs of Today*, **19**, 569 (1983).
[33] Van den Broek, A. J., Van B okhoven, C., Hobbelen, P. M. J., Leemhuis, J., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **94**, 35 (1975).
[34] DE 2546062 (1977), Hofmeister, H. et al. (Schering AG).
[35] Eyong, E., Elstein, M., *Advances in Contraception*, **2**, 236 (1986).
[36] Dusterberg, B., Brill, K., *Advances in Contraception*, **6**, Suppl. 37 (1990).
[37] Hoppe, G., *Contraception*, **37**, 493 (1988).
[38] Hofmeister, H. et al., *Arzneim-Forsch.*, **36** (I), 781 (1986).
[39] DE 3710728 (1988), Rolf, B. et al. (Schering AG).
[40] Hahn, D. W., Allen, G. O., McGuire, J. L., *Contraception*, **16**, 541 (1977).
[41] *Contraceptive Technology Update*, **11** (7), 108 (1990).
[42] DE 2633210 (1977), Schroff, A. P. (Ortho).
[43] Rebar, R. W., Zeserson, K., *Contraception*, **44**, 1 (1991).
[44] Daniel, G. R., *Brit. Med. J.*, **I**, 252, 303 (1970).
[45] Siegel, I., *Obstet. Gynecol.*, **21**, 666 (1963).
[46] Keifer, W. S., Lee, A. F., Scott, J. C., *Am. J. Obstet. Gynecol.*, **107**, 400 (1970).
[47] Deghenghi, R., Revesz, C., Gaudry, R., *J. Med. Chem.*, **6**, 301 (1963).
[48] Graber, R. P. et al., *J. Med. Chem.*, **7**, 540 (1964).
[49] Babcock, J. C. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2904 (1958).
[50] Ringold, H. J., Ruelas, J. P., Batres, E., Djerassi, C., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3721 (1959).
[51] Burn, D. et al., *Tetrahedron*, **20**, 597 (1964).
[52] Burn, D., Kirk, D. N., Petrow, V., *Tetrahedron*, **21**, 1619 (1965).
[53] DE 2055895 (1971), Van Rheenen, V. H. (Upjohn).
[54] Annen, K., Hofmeister, H., Laurent, H., Wiechert, R., *Liebigs Ann., Chem.*, 712 (1983).
[55] Kornaat, H., Geerdink, M. H., Klitsie, J. W., *Contraception*, **45**, 119 (1992).
[56] Vessey, M. P. et al., *J. Biosoc. Sci.*, **8**, 373 (1976).
[57] 《中国医学百科全书·计划生育》，26～28页，上海科学技术出版社，上海，1983。
[58] *Out Look*, **8** (2), 2 (1990).
[59] Ketting, E., *Contraception*, **37**, 343 (1988).
[60] Grims, D. A., Hughes, J. M., *Obstet. Gynecol.*, **73**, 1037 (1989).
[61] Van der Vange, N. et al., *Contraception*, **41**, 345 (1990).
[62] Ball, M. J. et al., *Contraception*, **41**, 363 (1990).
[63] Broome, M., *Contraception*, **42**, 489 (1990).
[64] Ball, M. J., Ashwell, E., Gillmer, M. D. G., *Contraception*, **44**, 223 (1991).
[65] Garza-Flores, J. et al., *Contraception*, **44**, 45 (1991).
[66] *Population Reports*, K66 (1987).
[67] Olsson, S., Odlind, V., Johansson, E. D. B., Nordstrom, M., *Contraception*, **35**, 215 (1987).
[68] Lippes, J., *Contraception Technology Update*, **11** (1), 1, (1990).
[69] *Out Look*, **2** (1), 2 (1984).
[70] World Health Organization, "Special Programme of Research, Development and Research Training in Human Reproduction. Biennial Report 1986～1987", World Health Organization, Geneva, Switzerland, 1988.
[71] Olsson, S., Odland, V., Johansson, E., *Contraception*, **42**, 1 (1990).
[72] Diaz, S. et al., *Contraception*, **44**, 393 (1991).
[73] Pitt, C. G., Schindler, A., in Zatuchni, G. I. et al. (eds), "Long-Acting Contraceptive Delivery System", pp. 48～63, Harper & Row, Publishers, Philadelphia, 1984.
[74] Daney, P. D., *Am. J. Obstet. Gynecol.*, **160**, 1292 (1989).
[75] Dhall, G. I. et al., *Contraception*, **44**, 409 (1991).
[76] Greenblatt, R. B., *J. Clin. Endocrinol.*, **14**, 1564 (1954).
[77] Dziuk, P. J., Cook, B., *Endocrinology*, **78**, 208 (1966).
[78] Mishell, D. R., Talas, M., Parlow, A. F., Moyer, D. L., *Am. J. Obstet. Gynecol.*, **107**, 100 (1970).
[79] *Out Look*, **8** (2), 7 (1990).
[80] Jackson, R., Hickling, D., Assendorp, R., Elstein, M., *Advances in Contraception*, **6**, 169 (1990).
[81] Morris, J. M., Van Wagenen, G., *Am. J. Obstet. Gynecol.*, **115**, 101 (1973).
[82] Kuchera, L. K., *Contraception*, **10**, 47 (1974).
[83] Bennett, J. P. et al., *Acta Endocrinol.*, **53**, 443 (1966).
[84] pincus, G., Banik, U. K., Jacques, J., *Steroids*, **4**, 657 (1964).
[85] 顾芝禅等，中国科学，229 (1975)。
[86] 上海第十九制药厂等，化学学报，**34**，301 (1976)。
[87] Yuzpe, A. A. et al., *Fertil Steril*, **28**, 932 (1977).

[88] Van Santen, M. R. et al., *Fertil Steril*, **43**, 206(1982).
[89] *The Medical Letter*, **31** (803), 93 (1989).
[90] WHO Task Force on Post-ovulatory Methods for Fertility, *Contraception*, **36**, 275 (1987).
[91] Song, S. et al., *Contraception*, **34**, 269 (1986).
[92] Skoglund, R. D., Paulsen, C. A., *Contraception*, **7**, 357 (1973).
[93] Van Look, P. F. A., *Out Look*, **8** (3), 2 (1990).
[94] Clinton, R. D. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1478 (1961).
[95] Manson, A. J. et al., *J. Med. Chem.*, **6**, 1 (1963).
[96] Reproductive Health, "A Key To A Bright Future. Biennial Report 1990 ~ 1991", World Health Organization, Geneva, Switzerland, 1992.
[97] Wiener, M., Allen, S. H. G., *Steroids*, **12**, 262(1968).
[98] Csapo, A. I., Resch, B., *J. Steroid Biochem.*, **11**, 963 (1979).
[99] Shane, H. P., Greange, J. E., Anzalone, A. J., Potts, G. O., *Fertil. Steril.*, **30**, 343 (1978).
[100] Kendle, K. E., *J. Reprod. Fertil.*, **52**, 373 (1978).
[101] Shane, H. P., Potts, G. O., Greange, J. E., *Fertil. Steril.*, **32**, 464 (1979).
[102] Christiansen, R. G. et al., *J. Med. Chem.*, **27**, 928 (1984).
[103] Taylor, M. J. et al., *J. Endocrinol.*, **113**, 489(1987).
[104] Birgerson, L. et al., *Contraception*, **35**, 111 (1987).
[105] Crooij, M. J. et al., *New Eng. J. of Medicine*, **319**, 813 (1988).
[106] Webster, M. A. et al., *Brit. J. Obstet. Gynecol.*, **92**, 963 (1985).
[107] Kanojia, R. M. et al., *J. Med. Chem.*, **18**, 1143 (1975).
[108] Oettel, M. et al., *Contraception*, **21**, 537 (1980).
[109] Birgerson, L., Odlind, V., *Fertil. Steril.*, **48**, 565 (1987).
[110] Van Look, P. F. A., Bygdeman, M., *Bulletin of the World Health Organization*, **67**, 567 (1989).
[111] FR 2497807 (1982), Teutsch, J. G. et al. (Roussel-UCLAF).
[112] DE 3231827 (1984), Neef, G. et al. (Schering AG).
[113] CN-ZL 861025024 (1986), 李瑞麟等。
[114] Pollow, K. et al., *Contraception*, **40**, 213 (1989).
[115] DE 3347126(1985), Rohde, R. et al. (Schering AG).
[116] Coutinho, E. M. et al., *Contraception*, **8**, 207 (1973).
[117] Lauersen, N. H. et al., *Obstet. Gynecol.*, **50**, 91 (1977); *Fertil. Steril.*, **28**, 289 (1977).
[118] Back, D. J. et al., *J. Reprod. Fertil.*, **49**, 237 (1977).
[119] Bremmer, W. J. et al., *New Eng. J. Med.*, **295**, 1111 (1976).
[120] US 3234093 (1965; 1966) Wiechert (Schering AG); Shapiro E. L. et al., *J. Med. Chem.* **12**, 631 (1969); 中国科学院上海有机化学研究所甾族激素组, 医药工业, (8~9), 8 (1977)。
[121] Reddy, P. R. K. et al., *Contraception*, **5**, 295(1972).
[122] Mauss, J. et al., *Acta Endocrinol*; **78**, 373 (1975).
[123] Matsumoto, A. M. et al., *Fertil. Steril*; **50**, 324 (1988); *Contraceptive Technology Update*, (10), 142 (1989).
[124] Djerassi, C., *Proc. R. Soc. London B*, **195**, 175(1976).
[125] Marker, R. E. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2167 (1947).
[126] Marsheck, W. J. et al.; *Appl. Microbiol.*, **23**, 72 (1972); US 3684657 (Aug. 6, 1972), Kraychy, S. et al. G D Searle & Co); US 3487907 (Jan. 6, 1970), Van der Waard W. F. (Koninklijke Nederlandsche Gist-En Spiritusfabriek, N. V. Netherlands)
[127] Ananchenko, S. N. et al., *Tetrahedron Lett*, 1553(1963).
[128] Micheli, R. A. et al., *J. Org. Chem.*, **40**, 675(1975)
[129] Cohen, N, *Acct. Chem. Res.*, **9**, 412 (1976); Scott, J. W. et al., *Science* **184**, 943 (1974).
[130] Bergström, S. et al., *Acta Chem. Scand.*, **11**, 1086 (1957); **14**, 1693 (1960); Bergström, S., *Science*, **157**, 382 (1967).
[131] Detitta, G. T., *Science*, **191**, 1271(1976); Leovey, E. M. K. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 4148(1975).
[132] Ramwell, F. W. et al., "Abstr. Seminar in Prostaglandins, INSERM, Fondation Royaumont (France)", p. 11, 1973, cited in P. Crabbé, *Chem. Ber.*, **11**, 132 (1975).
[133] Pharris, B. B., *Rec. Prog. Horm. Res.* **28**, 51 (1972); Pharris, B. B., *Prospective Biol. Med.*, **13**, 434 (1970); McCracken, J. A. et al., *nature*, **288**, 129(1973).
[134] McCracken, J. A., *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, **30**, 544 (1970).
[135] Kirton, K. T. et al., *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **133**, 314 (1970); Wentz, A. C. et al., *obstet. Gynecol.*, **42**, 172 (1973); Turksoy, R. N. et al., *Fertil. Steril.*, **26**, 63 (1975).
[136] Karim, S. M. M. et al., *Lancet*, 1, 157 (1970); Kanm, S. M. M. et al., *Brit. Med. J.*, **3**, 198 (1970); Tredway, D. R. et al., *Am. J. Obstet. Gynecol.*, **116**, 795 (1973).
[137] Schaaf, T. K., *Ann. Rep. Med. Chem.*, **11**, 80(1976).
[138] Lerner, L. J. et al., *Nature*, **256**, 130 (1975).
[139] Lerner, L. J., *Fertil. Steril.*, **28**, 290 (1977).
[140] Coombs, R. et al., "15th National Medicinal Chemistry Symp", Salt Lake City, Utah, 1976.
[141] Crossley, N. C., *Prostaglandins*, **10**, 5 (1975); Binder, D. et al., *Prostaglandins*, **6**, 87 (1974).
[142] Csapo, A. I. et al., *Prostaglandins*, **12**, 455 (1976).

[143] Puri, C. P. et al., *Prostaglandins*, **13**, 363 (1977); 上海市15-甲基前列腺素协作组,《全国催经止孕科研会议资料》, 1979年。
[144] DE 2700021 (1977), Hayashi, M. et al.; Suga, H. et al., *Prostaglandins*, 15, 407 (1978).
[145] DE 2355540, Bindra, J. et al.; *CA*81, 49330u(1974).
[146] Bydeman, M. et al., *Lancet*, I 1136 (1977).
[147] Corey, E. J. et al., *J Am Chem Soc.*, **93**, 1489, 1490, 1491 (1971).
[148] Brown, E. D. et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 642 (1974).
[149] 刘志煜等, 科学通报, (14), 859 (1981)。
[150] Schally, A. V., *Am. J. Obstet. Gynecol.*, **125**, 1142 (1976); *Science*, **202**, 18 (1978); Burgus, R. et al., *Compt Rend Acad. Sci. D.*, **273**, 1611 (1971); Guillemins, R., *Science*, **202**, 390 (1978).
[151] Kastin, et al., *Int. J. Feril.*, **19**, 202 (1974); Keye, W. R. et al., *Obstet. Gynecol. Survey*, **31**, 635 (1976); Redding, T. W. et al., *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, **37**, 626 (1973).
[152] Thau, R. B. et al., *Contraception*, **29**, 143 (1984).
[153] Sundaram, K., *Contraception*, **29**, 271 (1984); **29**, 163 (1984).
[154] Perrin, M. H. et al., *Mol. Pharmacol.*, **23**, 44(1982).
[155] Fujino, M. et al., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **60**, 406 (1974); **57**, 1248 (1974).
[156] Brogden, R. N. et al., *Drugs*, **39** (3), 399 (1990); Michel, E. et al., *Clin. Endocrinol.*, **23**, 663 (1985).
[157] Gudmundsson, J. A. et al., *Fertil. Steril.*, **45**, 817 (1986).
[158] *Drugs Fut.*, **12** (4), 404 (1987).
[159] Vale, W. et al., *Science*, **176**, 933 (1972).
[160] Monahan, M. W. et al., *Biochemistry*, **12**, 4616(1973); Monahan, M. W. et al., "Program of the 55th Annual Meeting of the Endocrine Society", Chicago IL, pA-145 (Abstract) 1973.
[161] Corbin, A. et al., *Endocr Res. Commun*, **2**, 1 (1975).
[162] 同 [2], p. 27.
[163] Talwar, G. P., *Contraception*, **13**, 131 (1976).
[164] Talwar, G. P. et al., *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **73**, 218 (1976).
[165] Ohashi, M. et al., *Endocrinolgy*, **107**, 2034 (1980).
[166] *Progress in Human Reproduction Research*, **22**, 4 (1992).
[167] Ada, G. L. et al., *Nature*, **317**, 288 (1985).
[168] Anderson, D. J. et al., *Fertil. Steril.*, **40**, 557(1983).
[169] Shivers, C. A. et al., *Science*, **197**, 1082 (1977).
[170] Bleil, J. D. et al., *Dev. Biol.*, **76**(1), 185(1980).
[171] Farnsworth, N. R. et al., *J. Pharm. Sci.*, **64** (4), 55 (1975).
[172] 吴寿金, 国外医学参考资料, 计划生育分册, **2** (3), 87 (1975)。
[173] Корхов, В. В. et al., Акуш и гин, **11**, 8 (1983).
[174] 陈新谦等,《新编药物学》, 第十三版, 332页, 人民卫生出版社, 北京, 1992年。
[175] 金善炜等, 化学学报, **39**, 917 (1981)。
[176] Wang, Y. et al., *Pure & Appl. Chem.*, **58**, 789(1986).
[177] 同 [174] 395页。
[178] Wu, F. C. W., *Clin. Endocrino.*, **129**, 443 (1988).
[179] Matlin, S. A. et al., *New Scientist*, **104**, 1435(1984).
[180] Matlin, S. A. et al., *Contraception*, **31**, 141 (1985).
[181] Sufi, S. B. et al., *Contraception*, **31**, 159 (1985).
[182] Thomson, J. L., *J. Repro. Fertil.*, **16**, 363 (1968); Chang, M. C., Fertil. Steril., **15**, 97 (1964); Morris U. M. et al., *Fertil. Steril.*, **18**, 18 (1967).
[183] Duncan, G. W. et al., *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **112**, 439 (1963); **109**, 163 (1962).
[184] Imam, S. K. et al., *Contraception*, **11**, 309 (1975).
[185] *Drugs of Today*, **28** (4), 227 (1992).
[186] *Drugs of The Future*, 7 (12), 875 (1992).
[187] Videla-Rivero, L. et al., *Contraception*, **36**, 217(1987).
[188] Reinprayoon, D. et al., *Contraception*, **35**, 363 (1987).
[189] Sivin, I. et al., *Contraception*, **36**, 55 (1987).
[190] 刘梦梅, 国外医学 —— 计划生育分册, (2), 65 (1989)。
[191] 同 [2], p. 26.
[192] Kosonen, A., *Fertil. Steril.*, **30**, 59 (1978).
[193] Barwin, N., *Contracept. Deliv. Syst.*, **4**(4), 331(1983).
[194] Sergio, C., *Am. J. Fertil. Obstet. Gynecol.*, **133**, 635 (1979).
[195] North, B. B. et al., *Int. J. Fertil.*, **30**, 81 (1985).
[196] Erny, R, *Contracept. Deliv. Syst.*, **4** (4), 61 (1983).
[197] Pearson, R. M. et al., *Advances in Contraception*, 1(1), 103 (1985).
[198] Póso, H., *Lancet*, **1**, 85 (1980).
[199] Corfman, P. A., *Science*, **148**, 134 (1965).
[200] 上海市非手术绝育科研协作组, 中华妇产科杂志, **4** (2), 87 (1979)。
[201] Zipper, J., *Am. J. Obstet. Gynecol.*, **101**, 971(1968).
[202] 上海市非手术绝育协作组, 避孕药科研参考资料, **3**, 4 (1976)。
[203] 曹采频等, 医药工业, **16**, 262 (1985)。

基本参考文献

1. Lednicer, D. (ed.), "Contraception: The Chemical Control of Fertility", Marcel Dekker, Inc., New York, 1969.
2. Bennett, J. P., "Chemical Contraception", Columbia University Press, New York, 1974.
3. Briggs, M. H., Briggs, M., "Biochemical Contraception", Academic Press, Inc., New York, 1976.
4. Diczfalusy, E., Diczfalusy, A. (eds), "Research on the

Regulation of Human Fertility", Scriptor, Copenhagen, 1983.

5. M. J. K. 哈珀著，杨以谦译，《节育技术展望》，人民卫生出版社，北京，1987年。

6. Mastroianni, L., Jr., Donaldson, P. J., Kane, T. T. (eds), "Developing New Contraceptives", National Academy Press, Washington, D. C., 1990.

jisuanji fuzhu guanli

计算机辅助管理　Computer-Aided Management

成思危　化学工业部

1. **概述**…… 941
1.1. 信息在企业系统中的作用…… 942
1.2. 计算机辅助管理的主要类型…… 942
1.3. 计算机辅助管理的主要发展阶段…… 942
1.4. 计算机辅助管理系统的开发步骤…… 943
2. **电子数据处理系统**…… 943
2.1. 物资管理数据处理系统…… 943
2.1.1. 物资存贮数据处理…… 943
2.1.2. 物资供应数据处理…… 944
2.1.3. 物资分配数据处理…… 944
2.2. 市场销售数据处理系统…… 944
2.2.1. 市场预测基础数据处理…… 944
2.2.2. 市场分销数据处理…… 944
2.2.3. 促销数据处理…… 944
2.2.4. 销售数据处理…… 945
2.3. 生产管理数据处理系统…… 945
2.3.1. 生产计划数据处理…… 945
2.3.2. 生产过程数据处理…… 945
2.4. 生产技术管理数据处理系统…… 945
2.5. 财务管理数据处理系统…… 946
2.5.1. 会计凭证数据处理…… 946
2.5.2. 成本管理数据处理…… 946
2.5.3. 财务计划数据处理…… 947
2.6. 人事管理数据处理系统…… 947
2.6.1. 职工档案数据处理…… 947
2.6.2. 人事计划数据处理…… 947
2.6.3. 劳动管理数据处理…… 947
2.6.4. 劳动报酬数据处理…… 947
3. **管理信息系统**…… 947
3.1. 管理信息系统的结构…… 948
3.2. 管理信息系统的开发方法…… 948
4. **决策支持系统**…… 948
4.1. 决策支持系统的结构…… 949
4.1.1. 数据子系统…… 949
4.1.2. 模型子系统…… 949
4.1.3. 知识子系统…… 949
4.1.4. 方法子系统…… 949
4.1.5. 文字子系统…… 950
4.1.6. 对话子系统…… 950
4.2. 决策支持系统的开发方法…… 950
5. **计算机集成管理系统**…… 950
5.1. 计算机集成管理系统的结构…… 951
5.2. 计算机集成管理系统的开发要点…… 951
基本参考文献…… 951

1. 概　述

管理是人们为了共同的目标而协调其行动的活动，是随着人类社会的形成而产生的一种组织社会活动的基本手段。

许多世纪以来，人们一直是靠自己的经验、直觉及主观判断来进行管理。直到本世纪初，才进入了按科学的程序、标准及制度，并采用经济手段来进行管理的“科学管理”阶段。这就促使管理逐渐成为一门科学，其理论及方法取得了迅速的发展。近数十年来，由于系统工程的推广应用，人们已趋向于将管理对象看成是一个受多种因素影响的社会-经济-技术系统，并对其进行综合的分析研究。与此同时，在管理思想、管理组织、管理人才、管理方法及管理手段等方面出现了不少改进和创新。

管理通常可以分为宏观管理及微观管理两大范畴，前者是从总体（例如国家、行业、地区等）的角度来进行管理，着重于战略、规划及政策的制定与实施，而后者则是从个体（例如企业、事业单位等）的角度来进行管理，着重于对其活动进行计划、组织、指挥、协调和

控制。

无论是宏观管理，还是微观管理，都需要大量的信息，因而也就需要使用计算机这一现代化的信息处理手段。近年来，计算机在管理中的应用迅速扩展，特别是在企业管理方面，计算机已成为不可缺少的管理手段。因此，"计算机辅助管理"这一术语在目前主要是指计算机在企业管理中的各种应用，包括与管理有关的数据处理及信息管理，以及对各级各类的决策提供支持等。

1.1. 信息在企业系统中的作用

信息是企业系统中一种关键的经营要素。在企业中的信息流不断地反映着其它经营要素（如人、财、物等）的流动情况，以及外部环境的变化，而企业的管理人员也需要通过信息流来控制其它经营要素的流动。从某种意义上说，决策就是将信息转换为行动的过程，因此可以认为企业的管理系统是由信息系统、经营系统及决策系统所组成的。

信息在企业系统中的流动大体上可以分为3个阶段。

(1) 信息的收集 通过各种方式由企业内部及外部收集各种有关的数据，并对这些数据进行处理（如摄取、校核、分类、排序、汇总、计算、存贮、检索、复制、传递等），使其转化为信息。这类信息通常称为原始信息。

(2) 信息的评价 将原始信息与企业管理人员预先设定的标准相比较，并找出其偏差。这样就将原始信息转化为评价信息。

(3) 信息的发送 管理人员根据所得到的评价信息，找出减少偏差的各种方法，并预测每种方法可能产生的结果，从中选择最优的方法，确定系统应当采取的行动。这时管理人员发出的信息称为指令信息。

1.2. 计算机辅助管理的主要类型

根据服务对象的不同，可将计算机辅助管理分为以下3种类型：

(1) 计算机辅助战略管理 战略管理是企业内高层次的管理，其主要任务是对企业的内部资源及外部环境进行分析，并在此基础上确定企业的发展目标及主要的战略措施。这类管理工作需要全面而系统的信息，包括当前信息和历史信息，还要求对从企业内部及外部取得的信息进行汇总、浓缩、筛选等比较复杂的处理。在软件设计上，要特别注意面向对象，能够处理结构化程度较差的信息，并建立对用户十分友好的人机界面。

(2) 计算机辅助战术管理 战术管理是企业内中层次的管理，其主要任务是根据企业的总目标来制定本单位（如职能部门、制造厂等）的分目标，制定实施计划，定期检查计划的执行情况并采取相应的调整措施。这类管理工作需要及时而明确的信息，主要是内部信息，其结构化程度较好，格式比较固定。

(3) 计算机辅助运营管理 运营管理是企业中低层次的管理，其主要任务是管理日常的运营操作，努力完成既定的计划。这类管理工作需要大量而精确的信息，绝大部分是当前的内部信息，其结构化程度很好，有一定的格式，但其处理较频繁。

1.3. 计算机辅助管理的主要发展阶段

计算机辅助管理的发展过程大体上可以分为4个阶段，或者说有4个层次。

第一个阶段是电子数据处理（electronic data processing，简称EDP）阶段，其特点是用计算机来处理某一管理职能的某些特定类型的数据，如人事档案、工资表、日记帐及财务报表、操作记录等。它主要供一般管理人员用于处理日常事务，可以生成有关的文字报表，以及简要的书面报告。近年来由于硬件容量的增大及处理速度的加快，以及联机操作系统、扩充数据通道、智能终端等的出现，使得电子数据处理这一层次成为顺利且更有效地进行事务处理的手段。

第二个阶段是管理信息系统（management information system，简称MIS）阶段，其特点是用计算机来集成整个企业系统的信息。其作用主要是向中上层管理人员提供日常决策所需的信息。管理信息系统通常由数据库及对用户友好的人机界面组成，可供使用者查询并可向使用者提供书面报告。近年来，随着硬件功能的提高及价格的降低，以及软件开发技术的进步，管理信息系统已成为国外大多数中上层人员所不可缺少的工具。

第三个阶段是决策支持系统(decision support system，简称DSS)阶段，其特点是用计算机来对各种日常的及长远的管理决策提供支持。决策支持系统不仅向决策者提供必要的信息，还可通过运用预测、评价、优化等系统工程方法，向决策者提供有关的建议。它主要是为各职能部门及整个企业的高层领导服务的，同时也可以起到在纵向（不同层次）及横向（相同层次）的决策者之间进行联络及协调的作用。由于从广义上说管理信息系统的最终目标是通过信息技术的应用来提高企业中脑力劳动者的工作绩效，因此也可以认为决策支持系统是管理信息系统的高级形式。

第四个阶段是计算机集成管理系统（computer integrated management system，简称CIMS）阶段，其主要特点是将企业中的各种信息流都用计算机集成起来，并用信息流控制物料流，再用决策点来控制信息流，最终实现企业管理的自动化。目前CIMS主要应用在企业中所有与制造过程有关的方面，因此通常称为计算机集成制造系统（computer integrated manufacturing system）。但今后CIMS的范畴肯定会不断扩展；将计划、财务、销售、

采购、研究及开发等方面都包括进去。

1.4. 计算机辅助管理系统的开发步骤

一个优良的计算机辅助管理系统应当具备系统性、简明性、易维护性、可靠性等性能。实践证明，计算机辅助管理系统的开发应当采用软件工程的方法。

所谓软件工程就是用系统工程的方法来开发软件产品。它大体上包括以下5个步骤。

(1) 需求分析 需求分析的目的是弄清用户所要求解决的问题，即分析用户对系统的需求，包括对系统功能及性能的要求。为此需要弄清用户的现状、提出问题的背景及预期达到的目标，经分析后提出“需求分析报告”。

(2) 可行性研究 可行性研究的目的是确定在用户现有的条件下，是否能在技术、经济、操作、法律及进度等方面达到预期的目标。为此需要分析并评价各种解决问题的方案，选定其中一种，拟定初步的开发计划，提出可行性研究报告。

(3) 系统设计 系统设计的目的是建立能达到预期目标的系统的物理模型。为此需要确定系统的层次结构、功能结构、数据流程、输入及输出的文件格式等，并进行成本/效益分析，最后提出系统设计报告。

(4) 系统实施 系统实施的目的是将系统的物理模型转化为可以实际运行的系统。为此需要创设系统的硬件环境（购置或制造必要的设备）及软件环境（编制或购买所需的软件）、进行调试及系统联调，然后投入使用。

(5) 系统评价 系统评价的目的是确定已建立的系统是否达到了预期的目标。为此需要在系统运行一段时间后，对系统的功能进行测试，并评价系统的性能、可靠性及经济性等。

2. 电子数据处理系统

电子数据处理系统是用计算机来处理某项管理职能的某些特定类型数据的系统，也可称为单项职能的管理信息系统。其主要作用是供该项职能的管理人员处理日常事务，并向有关管理人员提供与该项职能有关的信息。其硬件环境一般都用微机，配上一些简单的外围设备，软件环境中操作系统多为DOS，偶而有用CP/M或UNIX者，而应用软件则通常是买来商品软件（如dBASE、FOXBASE等）进行二次开发，很少有完全靠自己独立开发的。这类系统通常只包括一个专用的数据库及简单的人-机界面，开发难度不大。

管理职能是指为达到企业的目标而必须做的管理工作，包括综合经营、研究开发、生产、市场销售、人事、法律事务等等。这些管理职能都可以用计算机来辅助实施，即进行计划、执行及控制。为此企业的管理人员可根据需要及可能选定一种或几种职能先建立电子数据处理系统，选择的标准通常包括紧迫性、实施的难易、经济效益，以及先决条件是否具备等。有时还可以在某项职能中先选定一种或几种业务建立电子数据处理系统，以后再逐步扩充。

2.1. 物资管理数据处理系统

物资管理职能包括物资的供应、存贮及分配等。企业中的物资种类繁多，大体上可以分为原材料、零部件、在制品及产成品4大类，而每种物资的数量又经常发生变化。为了及时处理这些数量庞大而又迅速变化的数据，以便向管理人员提供准确的信息，采用计算机是最有效的办法。因此物资管理数据处理系统通常是企业中最先实现的计算机辅助管理系统。这一系统主要包括以下3大部分。

2.1.1. 物资存贮数据处理

物资存贮数据主要包括库存的物资品种、每种物资的数量、单价、贮存费用及订货费用、每次进库或出库的时间及数量等。对这些数据进行处理后可以达到以下目的：

(1) 随时了解每种物资的库存情况。每发生一次进货或出货所造成的库存量的变化可以立即反映出来。

(2) 可随时或定期（以日、周、月、季度、年为单位）对库存的单项物资或全部物资进行盘点。即作出每种物资在一定时期内的库存平衡：

本期库存量＝上期库存量＋本期累计入库量－本期累计出库量

(3) 对库存物资进行分类管理。通常可根据物资的价值分为A、B、C 3类，A类为高价值物资，其品种通常只占全部库存物资品种的10～20%，但其总价值却可占到整个库存价值的70～80%；B类为中等价值物资，其品种及总价值分别占总库存的30～40%及10～20%；C类为低价值物资，其品种及总价值分别占总库存的40～60%及5～20%。正确地划分这3类物资，并对其采取不同的库存管理方法，通常称为“ABC管理法”。

(4) 确定每种原材料及零部件的最优订货数量。库存费用通常包括订货费用（包括采购费、运输费等）及保管费用（包括占用资金利息、库房及仓库设施的折旧、仓库管理人员工资等）。一般说来，如果每批订货量大，订货次数减少，则订货费用小，但保管费用会增大；反之，如果每批订货量小，订货次数频繁，则订货费用增大，而保管费用减少。为了在订货费用与保管费用之间找到一个适当的平衡，使库存费用最低，就需要确定出一个最优的订货数量。根据库存论的原理（见决策技术），利用计算机辅助，可以迅速地算出每种原材料及零部件的最优订货数量。

2.1.2. 物资供应数据处理

物资供应数据主要包括所需要的原材料及零部件的品种、规格、数量及单价，以及其备货时间（即从办理订货开始直至货物入库所需的时间）等。对这些数据进行处理后可以达到以下目的：

(1) 确定各个时期（通常以周为单位）内所需物资的数量。通常是根据生产计划所确定的本期要生产的产品品种及数量，再根据每种产品的单位物资消耗，来计算出本期内所需物资的数量。

(2) 确定各时期内应到货的物资品种及数量。为了保证生产的正常进行，所需的各种物资在各个时期内都应保持一个最低限度的库存量，称为安全库存量，通常可按15～30天的需要量来确定。为此可按下式确定每种物资在各个时期内的应到货量：

本期应到货量≥本期需要量－上期库存量＋安全库存量

(3) 确定每种物资应办理订货的时间及数量。通常可根据每种物资的备货时间及最优订货数量来确定。但为了保证生产计划的完成，避免因停工待料而造成的重大损失，订货数量可以适当增大，这样虽然会增大库存费用，但总体上看来还是合算的。

2.1.3. 物资分配数据处理

企业内部物资分配数据主要包括各部门(如分厂、车间等）所需要的物资品种及数量，以及要求收到的时间等。物资分配数据处理的目的就在于确定企业内部的物资分配计划，保证将各部门所需的物资按时、按质、按量得到供应。当物资供应不足时，要根据运筹学的原理确定最优分配方案（见决策技术），制定分配计划。

在设计物资管理数据处理系统时最重要的一点是合理地确定各种库存物资的编码，以便管理人员能迅速地根据不同的检索主题查到有关某种物资的综合信息或特定信息。这种编码系统应当尽量规范化，且易于修改及扩充。

2.2. 市场销售数据处理系统

市场销售管理职能包括市场预测、分销、促销、销售等，由于它实际上包括了产品从企业流至顾客手中这一全过程的管理，故也可以称为市场经营管理。

在市场经济体制下，顾客是企业服务的对象，市场是企业生存的前提，竞争是企业发展的动力，而市场情况却是千变万化的。用计算机来处理市场销售数据，不仅可及时而准确地掌握市场的变化及产品的销售情况，还可以帮助管理人员制定相应的分销及促销策略，这就促使许多企业建立了市场销售数据处理系统，它通常包括以下4个部分。

2.2.1. 市场预测基础数据处理

市场预测是在市场调查及分析的基础上进行的，所采用的方法主要取决于预测时期的长短和所要求的深度（见市场及行销研究）。这时所需的基础数据不仅包括某一产品在过去若干个时期内的销售情况，如销售量、价格、消费比重（每种用途的消费量与总消费量之比）、消费系数（每种用途的单位产品所需本产品的数量）等，这些数据统称为历史数据；还包括抽样调查及专家咨询的结果。对这些数据进行处理后可以达到以下目的：

(1) 估计未来的需求形势。大体上可分为平稳、上升、下降及季节性波动4种类型，把握这一趋势对企业领导决策是至关重要的。

(2) 预测未来若干时期内的销售量。这种预测可分为最短期（1周以内）、短期（1年以内）、中期（5年以内）、长期（5年以上）4种类型，其所用的模型各不相同。

(3) 估量本企业的市场竞争能力。通常用本企业产品的市场占有率来表示。某一产品的市场占有率是指本企业的销售量与总销售量之比。

2.2.2. 市场分销数据处理

分销是指市场销售的分配渠道。除了企业直接销售给消费者这一渠道以外，还可以通过代理商、批发商、零售商等中间商组合成各种类型的分配渠道。而分配渠道的选择则取决于产品特点、市场条件及本企业的实力。在分配渠道选定以后，企业还要对分配渠道进行管理。这就需要掌握市场分销数据，包括某一产品在不同地区的销售价格、销售量、由产地到销售地区的运输费用、销售地区内的短途运输费用、订货费用、保管费用及其它销售费用，以及各中间商的销售情况等。对这些数据进行处理后可以达到以下目的：

(1) 确定产品的调配计划。主要是用运筹学的方法（见决策技术）确定某一产品由一个或多个产地分配到不同销售地区的数量，以便使销售成本达到最低。

(2) 评价各中间商的销售实绩，以便作为调整分配渠道及更换中间商的依据。

2.2.3. 促销数据处理

促销是指通过各种手段扩大产品的销路。这些手段通常包括广告、宣传、上门推销、展销、减价销售等等。促销数据主要包括与这些手段有关的数据，而促销数据处理的目的主要是从经济上判断采用某些促销手段是否合理。例如，要根据广告费用支出与销售量增长的关系来确定合理的广告费支出，根据推销费用支出与上门推销收入增长的关系来确定应当用什么条件来聘用多少代销人员等。

2.2.4. 销售数据处理

销售数据主要包括各个顾客订货的品种、数量、价格、预付款、订货日期、要求交货的日期、实际交货日期、其它有关事项，以及该顾客的基本情况等等。对这些数据进行处理后可以达到以下目的：

(1) 对订货单据进行编辑、统计及汇总，得到每个时期应交货的品种及数量，作为制定生产计划及分销计划的依据。

(2) 建立顾客数据库，以便随时查阅顾客的基本情况及订货情况，加强与顾客的联系，并向顾客提供有关的服务。

(3) 对销售情况进行统计分析，可以按产品、按销售地区、按顾客统计销售量及销售额，以及全企业的销售总额。还可以对这些数据的变化进行分析并找出其原因。

2.3. 生产管理数据处理系统

生产管理职能主要包括生产计划的制定、生产过程的监控、作业调整等等，其目的是以尽可能低的成本及合理的效率(包括人员、设备、原材料的利用效率等)来生产合乎质量要求的产品。由于生产管理是企业经营中的一项重要业务活动，故从60年代初开始就不断有人研究用计算机来处理有关生产管理的数据，并用运筹学的方法(见决策技术)来辅助进行生产管理决策，进而根据本企业的特点建立生产管理数据处理系统。它通常包括以下两个部分。

2.3.1. 生产计划数据处理

生产计划是在市场预测的基础上，结合本企业的能力而制定的。通常是先制定出年度计划，而逐步分解为季、月及周的作业计划，进而制定按日、按班(通常为8小时)及按小时的作业进度计划。这时所涉及的数据包括各个时期内对各种产品的需求量、各种产品所需要的原材料种类、规格及单位耗用量、各台设备的生产能力、每个生产系统(生产线)的可靠性(该系统在一定时间内和给定允许偏差的条件下实现其功能的概率)、操作人员的配备，等等。对这些数据进行处理后可以达到以下目的：

(1) 根据市场需求、设备能力、人员配备、原材料供应、流动资金周转等等约束条件制定年度生产计划，包括要生产的产品品种及数量。

(2) 根据各季、各月及各周的市场需求预测及各种约束条件，将年度生产计划分解为按季、按月及按周的作业计划。

(3) 根据作业计划制定按日、按班及按小时的作业进度计划，对于多品种的间歇生产过程，还需要用运筹学的方法进行排程(scheduling)。

2.3.2. 生产过程数据处理

生产过程数据包括工艺流程、操作条件、技术经济指标、质量检验等方面的数据。对这些数据进行处理后可以达到以下目的：

(1) 进行作业统计及分析，及时反映原料投入量、中间产品及最终产品的数量与质量、操作条件、原材料消耗等情况，以确定生产过程是否在正常进行。若与流程模拟技术相配合，还可以及时了解每股物流的数量及组成、每台设备的运行现况等，进而实现生产过程的优化(见化工系统工程)。

(2) 当生产过程中出现不正常情况时，能及时发出警告信息，并能迅速找出不正常的原因，以便操作人员及管理人员能采取相应的措施来使生产过程恢复正常运行。

(3) 当造成生产过程不正常的原因难以在短时间内消除时(例如原料供应中断、设备发生重大故障等)，可以及时调整作业计划，以便尽量减少停工损失。

2.4. 生产技术管理数据处理系统

生产技术管理职能主要包括技术信息的收集及分析、研究与开发项目管理、产品设计管理、生产工艺管理等。在市场经济体制下，企业的竞争力在相当大的程度上要取决于其技术实力。一个没有研究开发能力及产品设计能力、只能按现成的设计来制造产品的企业是没有发展前途的。近年来，生产技术管理在企业中日益受到重视，但由于生产技术管理中不确定的因素较多，且有些因素难以数量化，故建立计算机化的生产技术管理数据处理系统还有一定的困难，不少企业中还没有建立这种系统。这种系统通常包括以下4个部分。

(1) 技术信息管理 在科学技术迅速发展的今天，及时收集并分析技术信息，可以为企业引进技术及进行研究开发提供极有价值的借鉴。在进行技术信息管理时，应当尽量利用已有的情报检索技术及设施(见信息及检索系统)，并结合本企业的需要建立数据库(包括外部的技术信息及内部的技术档案)及人机界面。

(2) 研究与开发管理数据处理 企业中的研究与开发活动主要集中在工艺改进及应用开发(包括技术服务)，只有实力强大的企业才有可能投入大量资金进行工艺开发及产品开发。企业中的研究与开发管理数据主要涉及生产工艺、技术条件、质量标准、仪器设备、人员等方面，其数据处理的目的主要是便于管理人员查询有关情况(见研究与开发的管理)

(3) 产品设计管理数据处理 产品设计主要是将产品生产的工艺流程及有关的技术数据用文字及图纸的方式表达出来。采用计算机可以迅速而准确地完成这一工

作（见计算机辅助设计）。产品设计管理数据处理的目的是监控设计过程的进度及质量，并向管理人员提供各种产品设计的有关信息。

（4）生产工艺管理数据处理 生产工艺管理数据涉及工艺过程、工艺操作条件、安全操作要求、产品检验方法等方面。处理这些数据的目的是编制工艺操作规程及其它有关的生产工艺文件。目前这一工作主要是靠人工完成的，计算机通常只是作为文字处理的工具。

2.5. 财务管理数据处理系统

财务管理职能主要包括会计及财务两大方面，会计职能主要是核算各种费用（例如工资、成本、销售收入、利润等）并编制各种反映财务状况的报告，而财务职能则主要是编制财务计划、提出筹集资金及运用资金的方案，并进行财务控制及审核。由于财务管理控制着企业的资金流，集中反映着企业经济业务活动的状况，受到企业高层管理人员的重视，故在许多企业中都建立了计算机化的财务管理数据处理系统。它主要包括以下3个部分。

2.5.1. 会计凭证数据处理

会计凭证是证明每项发生的经济业务已经完成的书面文件，包括购买物品的发票、现金收入凭证、材料领用单、工资表等等。它们大体上可分为收款凭证、付款凭证及转帐凭证3类。对这些凭证中的数据进行处理后可以达到以下目的。

（1）产生记帐凭证：记帐凭证是会计人员记帐的依据。当会计人员将原始会计凭证中的数据输入计算机中的原始凭证数据库后，即可自动生成并打印出记帐凭证，经有关人员签字后，附上原始凭证归入财务档案中。

（2）登录日记帐：日记帐有普通日记帐与特种日记帐两类。前者系按各项凭证记入的先后顺序登录的，俗称流水帐；而后者则是专门登录同类经济业务的专用日记帐，如现金日记帐、购货日记帐、销货日记帐等。这两类日记帐都可由计算机根据输入的原始凭证数据自动生成，并定期或在需要时打印出来。

（3）产生明细分类帐及总分类帐：根据记帐凭证及日记帐记录，将其应借应贷金额分别记入分类帐中各有关帐户，从而产生明细分类帐及总分类帐，这项工作俗称过帐。它们可由计算机根据输入的原始凭证数据自动生成，并定期或在需要时打印出来。

（4）编制会计报表：会计报表是根据日常会计核算资料汇总整理、旨在反映企业财务状况和经营成果的总结性书面文件，包括资产负债表、损益表（利润表）、财务状况变动表（或现金流量表），以及有关附表（如成本表、固定资产明细表、存货明细表、费用明细表、销售利润明细表、营业外收支明细表等），须根据分类帐按月、季度、年进行编报。这项工作可以利用计算机先根据各帐户期末余额进行试算，以便测试帐户中的记录是否有重叠、遗漏或错误，借贷双方是否平衡，然后进行调整、结帐、编出工作底稿，经核对无误后，再正式生成并打印出各种会计报表。

（5）进行财务分析：财务分析是根据财务报表及有关资料，对企业的财务状况和经营成果进行分析和评估，以便作为企业管理人员决策的依据。财务分析常用的方法有比较分析（将各期中相同项目的数据进行比较）、趋势分析（将连续多期的数据按时间顺序排列而指出其趋势）及比率分析（将同一时期中有关项目的数据算成各种比率，如存货周转率、负债-资产比、销货-存货比、投资盈利率等）。上述分析都可用计算机迅速完成，并用数字及图形显示或打印出来，供企业管理人员参考。

2.5.2. 成本管理数据处理

降低成本是企业取得经济效益的重要手段，成本管理的目的是测定标准成本与实际成本之间的差异，并对其进行分析评价，找出产生差异的原因，以便管理人员采取相应的措施来尽量减小这种差异。成本管理所涉及的数据大体上可分为与原材料及动力有关的数据（如原料、主要材料、辅助材料、燃料、动力等的消耗量及单价等）、与劳务有关的数据（如有关生产及管理人员的工资及工资附加费、职工福利基金、有关的管理费用等），以及与资金有关的数据（如折旧费、大修理费、固定资产投资及流动资金的贷款利息等）。对这些数据进行处理后可以达到以下目的：

（1）制定标准成本：企业的全部成本可以按成本习性分为变动成本（成本总额与业务量增减成正比例变动者）与固定成本（成本总额不受业务量增减影响者）两大类。在制定标准成本时，应将与这两类成本有关的各项数据及计算方法（如折旧费的计算方法、材料库存的计价方法等）输入计算机，即可产生相应的标准成本。有时也可以按不同的方案产生几种标准成本，供管理人员分析参考。

（2）计算实际成本：实际成本系按照各成本项的实际发生费用及统一规定的会计制度算出的成本。它可在用计算机处理原始会计凭证数据的过程中生成。

（3）进行成本差异分析：用计算机将各成本项的实际数额与标准数额进行对比，找出其差异，并辨明它是有利差异（实际数额低于标准数额）还是不利差异（实际数额高于标准数额），进而按照一定的程序辨明其产生的原因（如机械设备故障、市场销售量减少、材料供应不足等）。

（4）产生成本分析报告：成本分析报告系根据成本分析的结果而形成的书面文件，供管理人员分析及决策用。这种报告可以用计算机按照一定的格式自动生成并

打印出来。

2.5.3. 财务计划数据处理

财务计划包括生产预算、销售预算、资金使用计划、资金筹措计划等。它们所涉及的数据包括生产、技术、物资、销售、人事等职能管理部门所提出的计划及预算、投资对象及筹资对象的情况，以及下一计划期的各种目标等。对这些数据进行处理后可以达到以下目的：

(1) 编制生产预算：输入下一计划期内各种原材料及动力等的预计单价及其在各种产品中的预计单耗后，即可由计算机算出每种产品的计划成本（即下一计划期内的标准成本），再输入下一计划期内各种产品的计划产量，即可编制出下一计划期的生产预算。

(2) 编制销售预算：根据下一计划期的生产预算，以及销售部门预测的各种产品的销售价格及各种促销费用，即可用计算机编制出下一计划期的销售预算。

(3) 编制资金平衡计划：这时首先要确定下一计划期的目标及各项目标的优先顺序，然后在各方面的资金需要量及可能筹措到的资金量之间进行平衡。这时可以利用运筹学的方法（见决策技术）在计算机上反复计算及调整，直至得到满意的结果为止。

2.6. 人事管理数据处理系统

人事管理职能主要包括人员的招募、安排、培训、报酬及劳动管理等。由于人才是企业中最宝贵的资源，是企业竞争实力的重要基础，因此现代企业中人事管理的核心是人才资源的管理。为此而建立的人事管理数据处理系统主要包括以下4个部分。

2.6.1. 职工档案数据处理

职工档案是企业中各个职工的基本信息的记录，包括姓名、性别、出生年月日、民族、家庭住址、电话号码、文化程度、职务、职称、基本工资、学历、工作经历、工作部门、受奖励或受处分的情况等。对这些数据进行处理后可以随时了解每个职工的情况，作为对其进行考核、培养、使用、奖惩、调动等时的参考。还可以按照不同的要求检索或统计出有关的人事数据，例如职工年龄分布状况及平均年龄、大学毕业以上文化程度的女职工人数、工龄少于1年的职工名单、基本工资在100元以下的职工人数占职工总人数的百分比等。

2.6.2. 人事计划数据处理

人事计划主要包括人员的招募、安排及培训的计划。其所涉及的数据主要包括企业中各个岗位对人员数量及质量的要求。对这些数据进行处理后可以达到以下目的：

(1) 制定人员招募计划。根据各个岗位对人员数量及质量的要求，对照企业内现有职工的情况，可以确定各个岗位需要招募的人员数量及要求。

(2) 制定人员安排计划。根据企业的总目标合理安排现有的人才资源，力求将每个职工安排到其最合适的岗位上，以便尽量发挥其作用。

(3) 制定人员培训计划。根据目前及将来各岗位对人员质量的要求，对照企业内现有人员的情况，确定需要培训的各种人员的数量及要求，并制定出拟培训人选的名单。

2.6.3. 劳动管理数据处理

劳动管理所涉及的数据主要包括在一定时期内的产值、产量、全体职工人数、全体生产工人人数、总劳动工时数、各部门因从事生产劳动而发生的安全事故情况等。处理这些数据的目的主要是定期统计企业的劳动生产率及所发生的劳动生产安全事故。

2.6.4. 劳动报酬数据处理

劳动报酬数据主要包括职工的基本工资数据（如计时工资标准或计件工资标准及超额计算方法等）、奖金计算方法及标准、各种津贴（如夜班津贴、保健津贴、生活津贴、职务津贴等）的计算方法及标准等。对这些数据进行处理后可以确定各个职工在一定时期（通常为1个月）内应得的报酬，作为编制工资表的依据。

3. 管理信息系统

一个企业的管理信息系统是对该企业中与管理有关的数据和信息进行收集、传送、加工、使用和保存的集成化的人-机系统。它与前述的电子数据处理系统（或称为单项管理职能的管理信息系统）的最大区别就在于它的集成性。管理信息系统是在统一的计划下将企业的管理信息资源集中起来，实现各部门的信息系统的联合，从而使各管理部门的信息系统中所使用的同一数据项保持同一定义并具有同一数值，且对该数据项的任何一次更新都会导致在所有各部门的信息系统中实现同样的更新。

管理信息系统是以计算机为基础的人-机系统，它需要通过计算机和用户之间的一系列交互作用来发挥其效能。其主要作用是及时地向中、上层管理人员提供日常决策所需的信息，可供用户查询或向用户提供书面报告。

管理信息系统通常由公用的数据库及对用户友好的人-机界面所组成，其硬件环境通常是小型机或高档微机，软件环境中系统软件多半是与硬件配套购置的，而应用软件则通常要根据本企业的具体情况进行开发，有时也可购入通用化的程序软件包进行二次开发。

在企业中建立管理信息系统，可以向管理人员提供及时、准确、全面、系统的信息，使企业主管人员能更好地掌握全面情况，提高决策的有效性，也可使中下层

管理人员摆脱不少繁琐的事务性工作，提高工作效率。因此，管理信息系统的建立将能大大地提高企业的管理水平，有力地促进企业管理现代化。

3.1. 管理信息系统的结构

管理信息系统的雏型是在60年代中期形成的。初期的结构是职能式结构，即将生产、销售、技术、物资、财务、人事等单项职能的数据处理系统平行发展成单项的管理信息系统，再简单地联合起来。这种结构的缺点是各个分系统的目标与系统总目标不尽一致，各种职能的优化往往不能导致全系统的优化，而且由于信息系统与组织结构的关系过于紧密，当组织结构变化时会与信息系统产生失调。因此近年来管理信息系统多半采用横向综合结构，即将同一管理层次上各个职能部门的数据和信息加以综合。也有采用纵向综合结构者，即将同一职能部门中不同管理层次的数据和信息加以综合。当然，最理想的结构是在横向及纵向上都加以综合的矩阵式结构，但目前还难以实现。

管理信息系统的横向综合结构可以分为以下3个层次。

(1) 运营控制层次 运营控制的目的是确保日常运营操作能够有效地得到实施，努力完成既定的计划。在这一层次上所处理的是大量、重复、且有规则的内部数据及信息，其处理方法和程序也是相对固定的。其处理活动通常包括日常事务处理、编制书面报告和查询，主要要求是迅速及准确。在这一层次上的综合往往是由各职能部门的业务人员将本部门的数据输入公用的数据库中，并从该数据库上调用与本部门有关的数据。各部门之间共享的数据为数不多，但所有数据项的编码和定义是完全统一的。

(2) 管理控制层次 管理控制的目的是衡量各部门的绩效，确定实际绩效与预期绩效之间的偏差，找出产生偏差的原因，并采取适当的措施尽量减小这种偏差。在这一层次上所需要的多半是经过加工的、综合性的数据及信息，包括计划、标准、预算等数据。这些数据中绝大部分是内部的，但有时也需要少量外部数据供对比分析用。其处理方法及程序不太固定，处理活动通常是编制书面报告及查询，主要要求是灵敏性和正确性。在这一层次上的综合主要是各部门的主要管理人员之间通过计算机保持密切联系、相互沟通情况、及时发现问题并共同解决问题。

(3) 战略计划层次 战略计划的目的是根据外部环境（如宏观经济形势、市场竞争态势等）及内部资源（如人才、资金、物资、设备、技术等）的情况制定企业的战略目标，并提出达到这些目标的主要措施。在这一层次上所需要的是经过加工的、来源广泛的数据及信息，还需要相当数量的外部数据。其处理方法及程序因具体情况而异，而且往往要用不同的方法对不同的方案进行分析。其处理活动通常是编制书面报告，主要要求系统性及客观性。在这一层次上的综合主要是企业主管人员与各部门主管人员通过计算机联系沟通，使各部门的目标服从企业的总目标，并采取协调一致的行动来实现这些目标。

3.2. 管理信息系统的开发方法

经过多年的实践，已经基本上形成了管理信息系统的开发程序，即需求分析—可行性研究—系统设计—系统实施—系统评价5大步骤（参见1.4.）。在开发方法上也积累了不少经验，主要有以下3点。

(1) 自上而下的开发与自下而上的开发相结合 自上而下的开发方法强调由整体到局部，先建立整个企业的信息流的模型，再设计适合于这一模型的信息系统。这种方法的逻辑性很强，但难度较大。自下而上的开发方法则强调由局部到整体，先从一个部门的具体应用开始开发，再逐步扩展到整个系统。这种方法难度较小，但在开发过程中要不断调整和修改已有的模块。因此应当将这两种方法结合起来，即先利用自上而下的方法作出总体设计，再利用自下而上的方法先选择一个子系统进行开发，然后逐步扩展。

(2) 系统开发人员与企业管理人员相结合 管理信息系统的服务对象是企业管理人员，在系统开发的全过程中都应当坚持系统开发人员与企业管理人员相结合。系统开发人员不仅应在管理人员的密切配合下对企业管理业务的现状（包括系统环境、管理条件、人才及设备条件、用户结构、管理业务流程等）作详细的调查，还应在每一步骤完成后认真征求管理人员的意见，并将根据这些意见修改后的书面文件送交企业主管人员审批。在系统实施过程中，系统开发人员要与管理人员一起对系统作试运行，根据管理人员的意见作必要的修改，并使管理人员能熟练地运行已建成的系统。

(3) 高度重视数据的收集与分析 数据是管理信息系统的基础，在开发过程中必须高度重视数据的收集及分析，保证输入的数据适时、正确及准确。应当在绘出数据流程图的基础上，认真分析各数据项的属性（包括数据项的名称、数值范围、意义、字长、与其它数据的逻辑关系、处理频率、保密要求等），编制出数据字典，并对数据进行分类，制定统一的数据代码。此外，还应详细分析数据流程图中每一个处理所要求的数据处理功能（包括运算、数据存取、逻辑判断等），并弄清各功能模块的数据处理要求。

4. 决策支持系统

决策支持系统是以现代信息技术及管理科学为手段，针对各类决策问题，对管理者作出正确决策提供支

持的、高度集成化的人-机系统。

随着现代信息技术及管理科学的发展，面对着迅速变化的社会-经济-技术环境，企业主管人员已越来越不满足于仅从信息系统中获得所需的信息，而是要求能对其决策作出支持。这种支持可以通过提供背景材料、协助明确问题、选择适当模型、介绍成功经验、列举可能方案、进行分析比较等方式来实现。它特别适用于解决结构化程度较差的决策问题。

决策支持系统是高度集成化的，它将数据、模型、知识、方法溶合在一起，根据特定的问题进行综合分析，用文字及图形向用户提供决策支持。同时它也可以起到在纵向（不同层次）及横向（相同层次）的决策者之间进行沟通联络及协调的作用。

决策支持系统并不像管理信息系统那样去分析实际的企业系统，而是分析决策者在实际系统中发现的问题，并将有关的决策支持意见提供给决策者，由决策者作出决策后输入实际系统中。在分析问题并形成决策支持意见的过程中要频繁地进行人-机对话。因此可以认为决策支持系统是以决策者为中心的人-机系统。

4.1. 决策支持系统的结构

决策支持系统的概念是由美国哈佛大学的斯考特·莫顿 (Scott Morton) 教授于 1971 年首次提出来的，他当时称决策支持系统为管理决策系统，是以计算机为基础对决策进行支持的系统。最初的决策支持系统只由数据库、模型库和人-机界面所组成，经过 20 年来的发展，可以认为目前最完备的决策支持系统是包括人-机界面与数据库、模型库、知识库、方法库、文字库的五库系统。现分别将这 6 个组成部分（子系统）简要说明如下。

4.1.1. 数据子系统

数据子系统由数据库（计算机贮存的数据集合）与数据库管理系统（用来对数据库进行生成、维护、存取、更新及保护的计算机程序的集合）所组成，它是建立决策支持系统的先决条件，也是决策支持系统的一个重要组成部分。其主要作用是提供决策支持所必需的数据，它不仅包括原始数据，还包括由原始数据经过各种处理而得到的衍生数据。

对决策支持系统的数据子系统的基本要求是数据完备可靠、尽可能不重复（即冗余度最小）、数据的存放尽可能独立于其应用程序，使多个应用程序可以共享数据资源，数据的维护、变更、增删及检索应尽可能方便等。

对于规模较大的决策支持系统，可以建立 3 个层次的数据库，即基础数据库（主要用于支持日常事务决策）、战术数据库（主要用于支持战术决策）及战略数据库（主要用于支持战略决策）。

4.1.2. 模型子系统

模型子系统由模型库（计算机贮存的模型集合）与模型库管理系统（用来对模型库进行贮存、处理及运行的计算机程序的集合）所组成，它是决策支持系统的另一个重要组成部分，可以说正是由于引入了模型，才使管理信息系统转变为决策支持系统。

模型子系统的主要作用是提供决策支持所必需的数学模型，包括从简单的数学运算直到复杂的数学规划之间的各种数学模型。

对决策支持系统的模型子系统的基本要求是模型完备（包括永久性的模型、特设的模型、使用者自己临时建立的模型以及成套的模型等）且有效、可以方便地进行模型的生成、重构及更新，并且能够按需要以各种方式（如孤立式、联立式、串联式、迭代式等等）来运行各种模型，并能以使用者容易理解的形式显示模型运行的结果等。

在较大的模型库中通常要具备 3 类模型，即操作模型（主要用于支持日常事务决策）、战术模型（主要用于支持战术决策）及战略模型（主要用于支持战略决策），以满足不同层次的使用者的需求。

4.1.3. 知识子系统

知识子系统由知识库（计算机贮存的事实与规则的集合）与知识库管理系统（用来对知识库进行生成、维护、检索、更新及保护的计算机程序的集合），它是使决策支持系统智能化的必要条件。其主要作用是提供决策支持所必需的知识，以便根据专家的经验来处理那些结构化程度差、难以进行定量分析的问题。因此独立使用的知识子系统通常称为专家系统。

对决策支持系统的知识子系统的基本要求是知识丰富且可信度高；能够根据使用者提供的信息理解使用者的问题；能够根据使用者提出的问题和所提供的事实，在一定的控制策略指导下搜索知识库，得到推理的结果；能对推理的结果作出解释；能利用模糊集合论等方法计算目标结论的可信度；能根据推理结果及可信度计算，产生输出的结果；能通过自学习功能对知识库进行修改及补充等。

4.1.4. 方法子系统

方法子系统由方法库（计算机贮存的算法程序模块及数据模型的集合）与方法库管理系统（用来对方法库进行控制、联接、文件管理及处理的计算机程序的集合），它的引入能大大增强决策支持系统适应变化的能力，使对数据及模型的处理过程标准化。其主要作用是提供决策支持所需的方法，例如帮助使用者选用合适的模型、对已选定的模型提供合适的算法等。

对决策支持系统的方法子系统的基本要求是能把特定应用的要求转换成相应的系统程序；容易在方法库中加入新的组件（程序或方法）；能够容纳多种语言编制的程序及方法；能和多种数据库相联等。

4.1.5. 文字子系统

文字子系统由文字库（计算机贮存的文字模块的集合）与文字库管理系统（对文字库进行生成、存取、代换、修改及组合的计算机程序的集合），它是使决策支持系统与办公自动化相结合的重要手段。其主要作用是提高决策支持系统对使用者需求的理解能力及对运行结果的解释能力，它可以对决策者以自然语言或过程式语言输入的信息进行处理，将文字信息转化为相应的过程信息，在完成数据查询、模型运算、知识推理等运行功能后，能够以符合决策者要求的格式输出规范化的书面报告，决策者可直接将其分发给有关的人员阅读使用。

4.1.6. 对话子系统

对话子系统由对话知识库（计算机贮存的供使用者与系统对话所必需的知识的集合）与对话产生及管理系统所组成，它是决策支持系统的人-机界面。其主要作用是使决策者能在人-机交互的环境下顺利地运行决策支持系统，并得到比较满意的结果。

对决策支持系统的对话子系统的基本要求是能用交互方式引导使用者进行对话；能用求助指令帮助用户；能提供多种对话方式（如问答式、指令式、菜单式、填空式等），并能随使用者的选择由一种形式转换为另一种形式；能够接收使用者输入的信息并产生有关的指令；能将输出的结果提供给使用者；能存储输入及输出数据等。

由于方法库及文字库的开发技术目前还不够成熟，故现已建立的决策支持系统多半是二库及三库系统，至今尚未见到已经实用的完整的五库式决策支持系统。

4.2. 决策支持系统的开发方法

决策支持系统的开发虽然已有20年的历史，积累了不少经验，但至今尚未形成一套成熟的方法。远不仅是由于决策过程的复杂性及多样性，而且还由于决策支持系统的开发者与决策者之间往往缺乏相互交流及了解，此外，在硬件及软件方面也还存在着一些技术上的困难。因此只能对决策支持系统的开发方法作一些初步的探讨。

(1) 需求分析 弄清需求是系统开发的先决条件。决策者对决策支持系统的需求不仅仅是提供信息，更重要的是提供解决问题的方案，而这些方案的产生是与决策过程紧密相关的。因此在进行需求分析时不仅要弄清决策者需要哪些结果，还要弄清决策者在作决策过程中所采取的各个步骤。有人建议在进行需求分析时先分析决策者用什么表示方法来使问题概念化，再看他如何在这些表示方法的基础上进行决策，然后再看他需要哪些辅助记忆手段及控制机制。这种方法简称为ROMC方法，目前使用得较普遍。此外，在弄清需求的同时还应评价系统能满足这些需求的程度，以及由此而带来的效益。

(2) 迭代式开发 决策支持系统的开发要求开发者与使用者之间的紧密配合，从小到大，稳步前进。因此不能照搬软件工程中通常采用的4阶段法（分析、设计、构筑、实施），而是要将这4个步骤合为一步，并进行迭代式的开发。即先从一个小而重要的子问题着手开发（子问题的选择应由开发者与决策者共同商定），在使用中经反复评价与修改后，再逐步进行扩充，直至形成一个相对稳定且比较完整的决策支持系统为止。

(3) 经常维护 决策支持系统的维护不仅是要经常更新数据，更重要的是要不断改进及扩充，以便适应迅速变化的环境及决策者更高更多的要求。同时开发者也应当认识到，决策者通常是“在困惑的状态下来处理复杂的问题”，决策支持系统可以帮助决策者改进其有效性，但永远不能完全解决决策者的问题。

5. 计算机集成管理系统

计算机集成管理系统是在现代信息技术、控制技术、管理技术及制造技术的基础上，通过计算机将企业的全部活动所涉及的信息有机地集成起来、能适应不确定的生产环境及多变的市场的人-机系统，是使企业的活动达到并保持最优的先进管理手段。目前它主要应用在企业中所有与制造过程有关的方面，通常称为计算机集成制造系统。

按照系统工程的观点，企业系统中的各个子系统应当相互间密切联系，协同配合，以求使总系统保持在最优的状态下运行。现代企业最优状态的标志应当是质量高（产品的内在及外在质量均好、交货及时、技术服务周到、功能-价格比高）、效益好（经济效益和社会效益均好）、灵活性大（能随着市场的变化迅速改变产品品种调整产量）。计算机集成管理系统就是实现企业系统的综合集成，使其达到并保持最优状态的最重要手段。这种综合集成是全面的、全程的和全员的，企业中的各种信息流都通过计算机集成起来，用信息流控制物料流，用决策点控制信息流，并引入了人工智能技术（如模式识别、专家系统、机器人等），从而可以取代绝大部分操作工人及基层管理人员的工作，最终可以实现企业自动化。

实现企业自动化后并不是不要管理人员，而是对管理人员的素质提出了更高的要求。管理人员应将管理、决策、操作、控制等功能溶为一体，在战术及战略层次上通过结构化的人-机对话指挥企业的运行。

计算机集成管理系统的硬件环境包括中型或小型计

算机、通讯网络、分布式控制机、传感器、仪表等，而软件环境中除系统软件外，还应当有分布式工程数据库、标准通信协议，以及有关的数据库、模型库、知识库、方法库、图形库、文字库等。

5.1. 计算机集成管理系统的结构

计算机集成管理系统目前还处于发展阶段，已有的应用主要集中在加工装配式的机电工业方面，在处理物流的过程工业中应用较少，尚未取得比较成熟的经验。在目前的认识水平上，可以认为计算机集成管理系统大体上包括以下5个子系统。

(1) 优化子系统　包括设备级、单元级、工段级及装置级的局部优化（如在线闭环优化控制、离线模拟优化、统计优化、模式识别优化等），以及工厂级及企业级的全局优化（如大系统综合优化、多级目标规划优化等）。

(2) 集成控制子系统　主要是将众多孤立的单回路数字控制系统有机地集成起来，实现集中监控，如协调控制、全程控制、容错控制、质量控制等。

(3) 生产管理子系统　主要是将生产计划、生产调度、质量控制、销售计划、物资管理、安全管理（如故障诊断与分析、报警系统）等与生产过程有关的职能的数据、模型、知识、方法等综合而成的子系统。为了管理多品种、小批量的间歇生产过程，通常还要引入柔性制造系统（flexible manufacturing system，简称FMS）的技术。

(4) 研究与开发子系统　主要是将与企业中研究及开发职能有关的内部及外部信息、模型、知识、方法等综合而成的子系统。

(5) 经营及财务子系统　主要是将与企业中经营及财务有关的数据及信息、模型、知识、方法等综合而成的子系统。

目前国外在过程工业中已建立的计算机集成管理系统最多只包括前3个子系统，在工厂级上实现了全局优化，可以说达到了工厂自动化的水平，故通常称为计算机集成生产/过程系统（computer integrated production/process system，简称CIPS）。只有包括全部5个子系统，并在企业级上实现了全局优化后，才可算是真正建立了计算机集成管理系统，达到了企业自动化的水平。

5.2. 计算机集成管理系统的开发要点

计算机集成管理系统是一个庞大而复杂的系统，目前尚无成熟的开发方法，只能简要地指出在开发过程中在技术及组织管理两方面应当研究解决的一些问题。

(1) 在技术方面应当研究解决的主要问题：

① 大系统综合集成的理论及方法；

② 建模理论及技术；

③ 高等控制技术；

④ 优化控制及智能化决策；

⑤ 故障诊断理论及技术；

⑥ 计算机辅助设计和仿真；

⑦ 新型和智能型检测技术及方法。

(2) 在组织管理方面应当研究解决的主要问题：

① 人才培养。需要培养既精通生产技术、又掌握计算机应用技术、并具有经营头脑的人才。

② 向用户收集信息，特别要注意收集战略信息。

③ 组织变革。要从便于信息集成的角度来调整组织结构。例如为了要促进计算机辅助设计（CAD）与计算机辅助制造（CAM）的结合，可将企业的设计部门并入制造部门中。

④ 明确评价标准。建立计算机集成管理系统固然可以使生产合理化并节约人力，但也需要大量投资。因此单用投资回报率这一标准来评价往往是不合适的。这时应从提高企业竞争力的战略高度来进行评价，才能得出正确的结论。

⑤ 全面规划，稳步实施，不断总结经验。

基本参考文献

1. Duffy, N. M., Assad, M. G., "Information Management, An Executive Approach", Oxford University Press, 1980.
2. Fitz Gerald, J., Fitz Gerald, A. F., Stallings, W. D., Jr., "Fundamentals of System Analysis", John Wiley & Sons, Inc., 1981.
3. Murdick, R. G., "MIS Concepts and Design", 1980.
4. Davis, G. B., Olson, M. H., "Management Information Systems: Conceptual Foundations, Structure, and Development", McGraw-Hill Book Co., 1985.
5. 黄梯云主编，《管理信息系统导论》，机械工业出版社，北京，1986年。
6. 俞新昌、王勇领著，《电子计算机与企业管理》，知识出版社，北京，1984年。
7. Sprague, R. H., Jr., Carlson, E. D., "Building Effective Decisio Support Systems", Prentice-Hall Inc., 1982.
8. Bodily, S. E., "Modern Decision Making: A Guide to Modeling with Decision Support Systems", McGraw Hill Inc., 1985.
9. 刘晶珠主编，《决策支持系统导论》，哈尔滨工业大学出版社，哈尔滨，1990年。

jisuanji fuzhu sheji

计算机辅助设计　Computer-Aided Design，CAD

万学达　中国寰球化学工程公司

1. **概述**…… 953
1.1. 发展概况…… 953
1.2. 几类计算机辅助设计（CAD）系统…… 954
2. **计算机辅助化工过程设计**…… 954
2.1. 化工流程模拟…… 955
2.1.1. ASPEN PLUS（带 Model Manager）…… 955
2.1.2. PRO/Ⅱ …… 956
2.1.3. DESIGN Ⅱ …… 956
2.1.4. SPEEDUP …… 957
2.2. 换热网络综合…… 957
2.3. 化工过程动态模拟…… 958
3. **计算机辅助过程控制设计**…… 959
3.1. 控制系统分析与设计…… 959
3.2. 自控工程设计…… 959
4. **计算机辅助化工装置设计**…… 960
4.1. 概述…… 960
4.2. 流程图及设备布置设计…… 962
4.3. 建筑结构设计…… 965
4.4. 管道设计、轴测图及材料汇总…… 965
4.5. 其它专业设计…… 967
5. **发展趋势**…… 967
5.1. 采用功能强的工作站和网络技术…… 968
5.2. 发展工程数据库系统…… 968
5.3. 应用人工智能和专家系统技术…… 969
5.4. 形成集成化的计算机辅助化工设计系统 …… 970
参考文献…… 970

1. 概　述

1.1. 发展概况

设计部门的工作是运用各种技术、经济、工程、法规、环境方面的知识，通过有组织的、有创造性的集体脑力劳动，完成有关工程项目的各种设计文件和工程图纸，作为订货、备料、制作、安装、施工、试运和投产等工程建设工作的基本依据，是国民经济建设中具有决定意义的一个重要环节。

纵观设计工作的发展过程，大体上可以划分为4个阶段（见表1）。

计算机于1946年问世后，便以其快速、精确运算能力而成为一种新的、有力的设计工具，首先应用于各项工艺计算和工程分析，后来随着计算机系统在数值计算和逻辑处理，数据存储和数据库管理，图形生成、显示和处理，以及数据通信网络等方面能力的迅速增强，计算机在化工设计中的应用近来已几乎贯穿于工程设计的全过程和设计工作的各个方面。80年代初，世界上一些大型工程公司已较普遍地采用计算机辅助设计(CAD)系统，到80年代后期，中国若干先行的设计单位也开始应

表1　设计工作发展阶段

世代	时　期	设计对象	设计组织	设计工具
第一代	中世纪至18世纪	手工业作坊	工匠、技师	笔、纸
第二代	18世纪至19世纪末	工厂	设计所、营造所	计算尺、绘图板
第三代	20世纪初至40年代	大型工厂	工程设计公司	计算器、绘图仪
第四代	20世纪50年代(一)50年代至70年代(二)80年代以后	现代化工厂	新型工程公司	计算机、绘图机 计算机辅助设计系统

用CAD系统来完成某些工程项目设计，并在设计工具、方法和组织、管理上进行相应的变革，而进入一个新的发展时期[1~5]。

1.2. 几类计算机辅助设计（CAD）系统

关于“计算机辅助设计”的定义，在上海交通大学主编的《机电词典》里是这样叙述的：“用计算机系统对某项工程设计进行构思、分析和修改工作，或做最优化设计的一项专门技术。其输入是设计的有关数据信息，输出是设计图纸或资料，其过程是由计算机根据输入的数据和程序，在系统中检索出有关数据并作运算而得出结果。较完善的系统是利用图形显示技术和人的设计经验以人机对话方式对设计过程和结果不断干预修改，借助于计算机程序，经过综合分析与优化评价，最终由计算机绘出所需要的设计图纸或印出有关资料”[6]。

简言之，计算机辅助设计系统就是用来帮助人们完成设计工作的一类计算机系统。它一般由硬件和软件两部分组成。

计算机辅助设计系统的硬件主要有如下一些：

- 处理器（processor）
- 存储器（memory）
- 软盘机（floppy disk driver）
- 硬盘机（hard disk driver）
- 图形显示器（graphic display）
- 字符显示器（alphanumeric display）
- 键盘（keyboard）
- 鼠标器（mouse）
- 数字化输入板（digitizing tablet）
- 打印机（printer）
- 笔式绘图仪（pen plotter）
- 静电绘图仪（electrostatic plotter）

计算机辅助设计系统的软件主要有如下一些：

- 操作系统（operating system）
- 编译器（compiler）
- 图形软件（graphics software）
- 数据库管理系统（data base management system）
- CAD支撑系统（CAD supporting system）
- CAD应用软件（CAD applications software）
- CAD用户开发语言（CAD user language for development）

根据应用场合的需求和系统构成的规模，大体上可将计算机辅助设计（CAD）系统分为微机CAD系统、工作站CAD系统、小型机CAD系统和主干机CAD系统4类。

（1）微机CAD系统[7] 这是一些以微机（microcomputer）为基础的CAD系统。采用的微机多为IBM PC及PS/2、Apple Macintosh或其它类似兼容的机型，其内存容量较小，运算速度较低，所配外存容量也不大，输入/输出设备也较简易，而系统价格也较低廉，适用于小项目，单专业完成二维（two-dimensional，2-D）设计绘图。

（2）工作站CAD系统 这是一些以工作站（workstation）为基础的CAD系统。工作站是指供用户独自使用的交互式图形输入输出能力较强的计算机，其内存容量较大，运算速度也较快，有的还带有加速图形处理的专门硬件，它无需借助于主机（host computer）便能完成设计绘图任务。这类系统目前正发展成CAD系统的主流，从一般工作站、高级工作站到超级工作站，其性能覆盖面宽，几乎可满足各领域计算机辅助设计工作的需要。目前较常使用的工作站有：HP/Apollo 9000、IBM RS 6000、SGI Indigo、SPARC station、DEC station、VAX station等系列产品。

（3）小型机CAD系统 这是一些以小型机（minicomputer，含超级小型机superminicomputer）为基础的CAD系统，是70年代和80年代里较流行的中等规模的CAD系统，它将小型机的处理能力和图形终端（graphical terminal）的图形能力结合起来，以一台小型机带若干台（通常为4～12台）图形终端，形成一定规模的CAD系统。较常采用的小型机有VAX系列、Prime系列、DG系列等。至于图形终端（或图形处理器graphics processor、图形工作站graphics workstation）则多为厂家开发的专门产品。

（4）主干机CAD系统 这是一些以主干机（main frame computer）为基础的CAD系统，是70年代和80年代里采用的大规模的CAD系统，以满足某些计算机辅助设计任务多的大型公司的需要，利用大中型主干计算机的强大能力（如IBM370系列和43XX系列、CDC Cyber180系列等）来支持大型计算机辅助设计软件和大规模的数据库管理系统（database management system），所用的图形工作站也是一些专门产品。

当前微电子技术发展迅速，工作站的能力增强，覆盖面拓宽，正发展成为CAD系统的主流工具，高档微机与一般工作站的界限愈显模糊，由服务器承担小型机或主干机的对文件和资源的支持作用，正在逐渐发展成为统一模式的客户机-服务器（client-server）分布式计算机辅助设计网络系统（distributed CAD network system）。

2. 计算机辅助化工过程设计

化工过程设计是化工装置设计的出发点、基础和核心部分，因而计算机辅助化工过程设计（computer-aided process design，CAPD）一直为化工界人士所瞩目和关注。美国化学工程师学会（american institute of chemical engineers，AIChE）的计算机应用与系统技术专业委员会（computer application and system techniques division，CAST）曾就“计算机辅助化工过程设计”这个主题召开

过3次国际性学术会议，交流经验和看法，探讨主要技术、方法和工具，促进科研和应用[8~10]。

2.1. 化工流程模拟

化工过程的工艺设计一般是从化工工艺流程的物料平衡和热量平衡着手的。计算机的化工应用在早期就着重在这方面。在60年代初期，有的大学或公司就已经开发了化工流程模拟程序，例如美国Honston大学的CHESS程序和Kellogg公司的GFS程序。中国也在70年代末期由化工系统的设计单位和高等院校联合开发了化工流程模拟系统，例如有PFS-121等程序。其后陆续推出许多流程模拟软件，在性能上有不同程度的扩展、改进和提高。目前国内外各单位在进行化工过程设计时，都普遍地采用化工流程模拟软件来完成物料平衡和热量平衡，并作方案选择和优化。现就当前使用较广、功能较全的几种流程模拟软件简要地介绍如下。

2.1.1. ASPEN PLUS（带Model Manager）[12]

ASPEN PLUS是美国Aspen Tech公司的流程模拟软件。它是在麻省理工学院于1976～1981年在能源部的资助和55个高校和公司的协作下开发出的ASPEN (advanced systen for process engineering) 软件的基础上推出的商业化软件，提供应用服务，并不断扩展功能，更新版本。

ASPEN PLUS的新版本配有Model Manager用户接口软件，提供多窗口交互式工作环境。用户可用符号和图标来构造流程图，可在专家指导系统（expert guidance system）的帮助下建立模型，还有在线帮助、提示、教导等手段，便于用户较快地掌握、使用该软件。用户在交互式地完成模拟时，可建立输入及模型文档、即时按模拟结果绘出各种曲线，产生并输出工艺流程图（process flowsheet diagram，PFD）和物流的热量及物料平衡表。

ASPEN PLUS具有丰富可靠的物性数据库（physical property data banks）和大批有效的物性计算模型（physical property models）。在纯组分物性方面有：

- ASPEN纯组分库（ASPENPCD），包括500个组分
- Barin库，包括2400个无机和有机物质
- DIPPR库，包括1117个组分
- 燃烧（combustion）库，包括59个组分和基团
- 固体（solid）库，包括121种固体
- 水溶液电解质（aqueous-electrolyte）库，包括262种离子及分子溶质

在二元参数方面有61种物质在水溶液中求亨利常数的参数以及各种状态方程用的二元交互作用参数。此外，还备有接口可访问包含25万组汽-液平衡（VLE）和液-液平衡（LLE）数据。

至于热力学和物性计算模型则备有状态方程、逸度系数、活度系数、摩尔体积、焓/自由能/熵、蒸汽压、汽-液平衡比值，亨利常数、固体密度、固体焓、热导率、表面张力、粘度、扩散系数等方面共95种模型。其适应面很宽广，特别是能处理固体物料和电解质的物理性质。

ASPEN PLUS有多种单元操作模型，功能强，计有混合与分割、闪蒸、换热、多级分离、反应、泵与压缩机、固体处理、物流操纵等方面共50种模型。其多级分离模型采用由里向外双层结构（inside-out two tier architecture），结合联立方程求解与同伦法（homotopy method），它无需初估值，适应范围宽，结果可靠。如RADFRAC模型可严格模拟各类多级汽-液分离操作，MULTIFRAC模型可有效地解算若干个多级精馏单元互联的系统。这些模型还能处理汽-液-液三相平衡问题。其反应器方面的模型也比较齐全，如：

RYIELD，基于产率的反应器
RSTOIC，化学计量反应器
RCSTR，连续搅拌槽反应器
RPLUG，柱塞流反应器
REQUIL，两相化学平衡反应器
RGIBBS，相平衡及化学平衡通用反应器
RBATCH，间歇反应器

此外，用户还可为其专有技术建立专门的单元操作模型与ASPEN PLUS系统连在一起使用。

ASPEN PLUS备有多种收敛算法，可同时收敛多股断裂物流和多项设计规定，且收敛迅速而可靠。

ASPEN PLUS还具备优化技术，它对约束条件或决策变量的数目没有限制，并可同时对优化和模拟进行收敛，求得满足优化目标的有关条件。

ASPEN PLUS的Costing费用估算系统可以作为一个独立的系统来使用，也可以与流程模拟连成一体使用。在独立使用时，须知道设备尺寸或其估价；而在与流程模拟联用时，则从模拟结果检索计算设备尺寸用的信息，然后计算设备尺寸、设备费用，并估算出装备的投资。

带有Model Manager的ASPENPLUS可以在从高档微机、工作站、主干计算机直到巨型计算机（supercomputer）宽广的硬件平台上运行，其软件功能基本上相同，但运行速度和效率会受系统能力和资源的限制。

最近，Aspen Tech公司又针对广大化工专业人员日常工作的需要而推出了MAX[13]微机过程模拟程序，它是在Aspen Tech经多年大量化工及石油化工模拟考验的建模技术的核心部分的基础上建立起来的，对于从简单的烃类闪蒸到难度大的恒沸蒸馏，从单个单元计算到全流程模拟，MAX都能得到可信赖的结果。MAX和ASPEN PLUS一样也采用Model Manager作为用户接口，因此由MAX往上向ASPEN PLUS过渡也比较方便。

2.1.2. PRO/II[14]

Simulation Sciences Inc. 是美国一家专门开发和经营石油化工流程模拟软件的公司。它于1974年推出第一代软件产品 SSI/100流程模拟程序。于1979年演变为第二代产品 PROCESS 流程模拟程序，基本功能与 ASPEN PLUS 软件类似，由于其实用性强，历经工程考验，多年来已为石油化工部门较普遍地采用。1988年便推出了第三代产品 PRO/Ⅱ模拟程序。

PRO/Ⅱ除保有原来 PROCESS 久经考验的技术和性能外，又增加了窗口技术（X-window）、绘图（PFD 及各类曲线）和专家系统（expert system）等软件新技术，使其功能得到进一步扩充和增强，这主要表现为：

·采用新的模块式开放结构
·围绕数据库的概念来建立系统
·引入窗口、菜单、图形交互式处理功能
·增加了固体和电解质的物性数据
·充实了石油化工方面的应用技术和经验
·备有热力学专家系统
·容易作出与其它软件的接口

PRO/Ⅱ拥有丰富可靠的物性数据库，如：

·纯组分数据库，含1500多种纯组分
·电解质数据库
·固体数据库
·油品虚拟组分
·特殊数据包，有醇、甘醇、酸水、酚、胺、羧酸等数据包
·DIPPR 库
·用户库
·混合物在线回归二元参数，3000多对
·二元交互作用参数 K_{ij}
·亨利常数库
·恒沸数据库，2200对

PRO/Ⅱ热力学专家系统所包含的热力学模型分为炼油及石油化工两组。石油化工这一组所包含的热力学模型除一般常用状态方程外有：

·UNIFAC（VLE、LLE 及 VLLE）和 UFT1/2/3
·UNIWAALS
·UNIQUAC 二、四系数
·NRTL 三、五、六、八系数
·Wilson
·Van Laar
·Margules
·正规溶液模型
·Flory-Huggins
·酸二聚
·Henry 定律，不凝物用
·Henry 定律，稀水溶液体系
·混合热
·Hayden-O'Connell
·电解质模型

PRO/Ⅱ的单元操作模型包括一般、蒸馏、换热、反应、固体处理等方面共45种以上模型。

在蒸馏方面的模型有：

·内/外双层算法（inside/out）
·稳妥算法（SURE）
·CHEMDIST 算法（非理想系统蒸馏）
·4种初估值产生器
·电解质
·反应蒸馏
·简捷模型
·液液萃取器
·填料塔（Norton 公司和 Sulzer 公司计算方法）及板式塔尺寸设计和核算
·BATCHSIM

在反应器模型方面有：

·转化率/平衡反应器
·柱塞流反应器
·连续搅拌槽反应器
·反应动力学模型（直接插入 FORTRAN 语句）
·Gibbs 自由能最小化
·变换和甲烷化反应器

PRO/Ⅱ还具有很强的系统控制功能，它可以自动识别循环物流，自动排列单元计算顺序，加速收敛，作多案例计算和按用户规定的目标函数自动寻找优化结果。

PRO/Ⅱ可在个人计算机、工作站到超级计算机所有硬件平台上运行。此软件可在不同机型间移植，而各种版本的运行结果是一致的。

PC PRO/Ⅱ是它的微机版本，可在386系列微机上运行（内存4MB 以上，硬盘40MB 以上，带协处理器及彩色监视器），灵活可靠，使用简便。

2.1.3. DESIGN Ⅱ[15]

Chem Share 公司也是美国一家专门开发和经营流程模拟软件的公司，它成立于1969年。其70年代的产品 DESIGN/2000已较广泛地应用于化工流程模拟。到80年代中期又推出其新一代软件产品 DESIGN Ⅱ。它备有闪蒸、吸收、蒸出、简捷及严格蒸馏、反应、换热、压缩、膨胀、反馈及前馈控制等30多种单元操作模型；热力学模型则有：CS、RK、SRK、PR、BWRS、KVAL、UNIFAC、UNIQUAC、Renon、Wilson 等约30种。DESIGN Ⅱ所需物性数据由 CHEMTRAN 系统提供。该系统备有1000多种化合物的物性数据，对于非理想物系，CHEMTRAN 能对汽-液平衡数据进行回归处理，得出 K 值供模拟计算用。近

来，它在高压非理想物系、电解质、UNIFAC 方法上又有些新的改进。

为进一步扩展计算机在工艺设计中的应用，Chem Share 又为 DESIGN Ⅱ开发了功能很强的用户接口软件 Design Master 系统，它是个一体化的计算机辅助工程设计（computer aided engineering design）系统，它以数据库为中心，协调流程模拟计算、工艺流程图绘制、作数据表、设备表和进行设备设计等项工作。Design Master 由下列模块组成：

Design BOOK	存储应用数据
Design SPEC	作数据表
Design DRAWING	绘工艺设备图
Design PFD	绘工艺流程图
Design THERMO	与热力学数据系统的接口
Design TRANSFER	与其它数据库的接口
Design EQUIPMENT	计算换热器和塔器尺寸

DESIGN Ⅱ可在各种档次的计算机上运行，其微机版本是 DESIGN Ⅱ 386。为了运用窗口技术，便于一般用户迅速掌握使用 DESIGN Ⅱ，还开发了用户接口软件 DESIGN Ⅱ for windows。

除 ASPEN PLUS、PRO/Ⅱ和 DESIGN Ⅱ外，还有一些较好的流程模拟软件在流传应用，如英国 ICI 公司的 FLOWPACK Ⅱ[16]、美国 Monsanto 公司的 FLOWTRAN[17] 和加拿大 Hyprotech 公司的 HYSIM[18]。中国青岛化工学院于1987年开发出 ECSS 工程化学模拟系统[19]，效果很好，目前已有几十个用户在使用这个软件。

上面这些流程模拟软件都是基于序贯模块法（sequential modular method）的稳态（steady state）流程模拟程序。序贯模块法用单元模块代表单元过程，按流程序贯连接，来模拟整个化工过程；它与一般工程思维接近，且可利用大量的单元模块方便地构成流程系统，解算时收敛性较可靠，但运算较费时间，对于设计和优化问题不够灵活。

另外一类是基于方程的联立方程法。它是用一组方程来描述所模拟的化工过程，其优点是解算起来快速有效，对于规定设计约束条件和处理优化问题灵活、方便，但缺点是与实际流程的直观联系差，解算中出现问题时查找分析较麻烦困难，建立和调试全流程模型的工作也很费时间和精力。多年来，这类方法主要是在一些大学里进行探索研究，目前能够向用户提供和服务的，仅有由英国 Imperial College 开发，由 Prosys Technology 公司经销服务的 SPEEDUP 软件[20]。

2.1.4. SPEEDUP

英国 Imperial College 从1958年就着手开发 SPEEDUP，开始时还是面向过程（procedure-oriented）的。于1965年改为面向方程（equation-oriented）的。于1972年转为交互式处理，于1977年发展成为面向方程及过程的、批处理或交互式处理的稳态及动态过程模拟程序，它可用于稳态过程设计、过程优化、过程控制设计、事故分析和操作研究。

SPEEDUP 软件系统包括5个主要部分。

·翻译器（translator）：它翻译工程师的说明，生成一个包含全部模型及解算规定的 FORTRAN 程序。

·交互式执行程序（interactive executive）：便于用户设置和变更问题说明和模型，并观看结果的表格或图形。

·模型库（model library）：是一组对包括闪蒸槽、泵、阀及蒸馏塔等标准单元所作的 SPEEDUP 说明。还可用 MACRO 功能由简单元件组成复杂模型；其它模型的传统子程序可作为过程（PROCEDURE）并入流程中去。

·运行库（run-time library）：解算大型代数及微分方程组的算法，及受约束目标函数的优化算法。

·数据库（datastore）：存储与特定模拟有关的信息，包括输入及结果，便于变更情况重新处理。

用户要为模拟问题准备的信息有如下几方面：

·流程（FLOWSHEET）：指明流程中各单元之间的连接关系。

·模型（MODEL）：流程中各类单元的描述方程。

·单元（UNIT）：对单元或过程物流的设计规定。

·操作（OPERATION）。

包含上述内容的模拟问题的 SPEEDUP 说明，在 SPEEDUP 系统 RUNEDIT 程序的支持下，由翻译器将其转换成 FORTRAN 程序，再经编译和链接后，便可作模拟运行。

由于描述过程的大型代数及微分方程组往往是非线性的、稀疏的和刚性的，要求解算快速、准确和可靠，还需在算法上加以研究和改进。

2.2. 换热网络综合

以往在设计化工装置时，通常是先作化工过程的工艺流程设计，再作公用动力系统设计，这样虽能作出满足产品生产能力及配套动力需要的设计，但在能量利用上往往并非合理、优化。在70年代出现能源危机后，人们日益关注节能问题。在这方面，英国 Manchester 大学 Linhoff 教授提出的挟点技术（pinch technology）[21]很快地就在换热网络和动力系统的设计中广为应用。

(1) ADVENT[22] ADVENT 是 Aspen Tech 公司应用挟点技术而开发的一个过程综合系统（process synthesis system），该公司还为用户提供 ASPEN PLUS/ADVENT 接口，可将过程模拟与能量优化联系起来设计出节能合理的化工过程。

ADVENT 能解决的过程综合问题有：

·换热器网络设计

·热能和动力系统设计

·灵活性分析

·蒸馏系统（分离节能）集成

联合应用 ASPEN PLUS 及 ADVENT 对化工过程进行一体化设计的步骤大致如下：

·用 ASPEN PLUS 作基准案例模拟；

·由接口从模拟结果抽取数据以产生 ADVENT 问题说明；

·规定优化目标，计算投资及操作费用；

·变更方案，重新计算，作 ADVENT 分析，选择优化设计；

·变化各种条件，作灵敏度分析；

·用 ADVENT 设计能满足最终目标的实际换热器网络；

·用 ADVENT 就各种操作条件及不确定性对网络作模拟和灵敏度分析，评价其性能。

（2）HEXTRAN[23] HEXTRAN 是 Simsci 公司的一个综合的过程换热软件包。自1980年以后，HEXTRAN 采用了先进的挟点技术，可对过程进行热量综合分析，各类换热器设计或核算，换热器网络综合和分析，进行综合的热量及动力循环评价。

HEXTRAN 的优化目标为：回收热量、需用的公用工程、传热面积、投资费用、操作费用和回收率。在进行综合设计时，用户可规定温度约束，选择物流参数和作某些设计规定。它还可按经济回收率对不同区域的传热面积分配进行优化。

HEXTRAN 拥有庞大的数据库（与 PRO/Ⅱ软件中数据库相同），除对过程系统和换热器网络进行综合与分析外，还可对单个换热器（如管壳式换热器、双管式换热器、翅片式换热器及空气冷却器）作详细的热分析计算，选择其型式和尺寸。此外，HEXTRAN 还可对换热器进行污垢分析计算，对换热器的结垢情况进行监察，以确定适宜的清垢方法和周期。

HEXTRAN 备有与 PRO/Ⅱ软件的接口，还有与美国 HTRI、英国 HTFS 换热器软件的接口。

此外，中国清华大学、石化系统等单位也开发了换热网络软件。

2.3. 化工过程动态模拟

化工过程在开车、停车、增减负荷或经受各种扰动变化时，经常是处在动态状况下。要使所设计的化工过程能很好地适应各种可能的工况，必须研究弄清化工过程，特别是反应器、蒸馏塔、压缩机及有关控制系统的动态性能，这就需要应用计算机和动态模拟（dynamic simulation）技术。

在50年代和60年代初期，主要用模拟式计算机（analog computer）来作动态模拟试验研究工作。到60年代中期就转而用数字式计算机（digital computer）来作动态模拟，于是出现了一批模拟语言（simulation language），如 MIMIC[24]、CSMP[25]和 DSL[26]等。这些模拟语言也是面向方程的，它们不包含过程单元子程序。要由用户来准备各种过程单元程序，因不便使用，后来就很少有人使用了。

前面介绍过的 SPEEDUP[20]是个面向方程的过程模拟软件，它不仅可作稳态模拟和过程优化，同样也可作动态模拟；又如由英国 CAD Centre 和日本 JUSE（科技联盟）共同开发的 DPS[27]也是个可提供经销和服务的面向过程的动态模拟软件。

（1）DPS（dynamic process simulator） DPS 软件主要包括两个程序，即模型处理程序（model processor）和问题处理程序（problem processor）。用户可用任意组合的代数及非线性微分方程来定义模型，对模型的定义包括说明、参考引用数据、变量及函数等方面的内容。DPS 模型库（model library）包含80多种模型，如闪蒸槽、换热器、反应器、蒸馏塔、调节器、调节阀等，还可由若干元件组成某种单元。DPS 对所有方程联立求解，自动对方程组进行分割和断裂。

问题处理程序分3个级别进行处理。第一是问题级，是有关全局的一般信息，包括问题数据（标题、日期、单位制、模型及变量的输出级别），组分及物性数据、流程结构数据（设备、物流、单组分物流、热流、信息流）。第二是案例级，包括结果输出频度、输出变量、方程解法和变量规定。第三是事件级，由用户规定期望发生事件的次序。

对问题作动态研究时需输入的信息有：反应及反应速率、进料、加热介质、冷却介质、各单元过程参数、各调节器参数以及各步骤操作。

此外，也有采用面向模块（Module-Oriented）的方法进行动态模拟的程序，例如美国 Du Pont 公司于1971年开发的 DYFLO[28]。该程序包主要包含一些普通的单元操作模块，还配有积分方法和物性推算方法，功能较简单，还需由用户编写执行程序。

（2）MODYS[29] 日本三井东压公司于1977年开发了 MODYS动态模拟程序[29]。MODYS 可以说是在 DPS 基础上开发出来的。它是个面向模块的动态模拟程序，而其模块的推导又和面向方程的模型一样容易。该系统由3个部分组成，即：面向问题的数据库，MODYS 基本部分和 MODYS 子系统。

面向问题的数据库由用户提供有关问题的信息，这包括模型数据，操作数据和初始条件数据。MODYS 基本（核心）部分包括模型建立程序、操作预编译程序和 MODYS 执行程序。MODYS 子系统是针对应用领域而准备的结构单元库（block library）和模块库（module library），结构单元供建模程序用来建立模型，而模块经链接便可执行。供化工领域使用的 MODYS 子系统被命

名为 CHEMIC，它包含约50个结构单元(如混合器、闪蒸槽、换热器、蒸馏塔、调节器、调节阀、函数发生器等)。

(3) DYSPEN-1[30] 北京化工学院、浙江大学、华东化工学院、化工部计算中心和寰球化学工程公司于1983～1985年共同开发出 DYSPEN-1动态流程模拟系统，是一个面向模块的动态模拟程序。

DYSPEN-1主要由下列几部分组成：

·数据输入/输出系统：输入方式可为人机会话输入或数据文件输入；输出形式可为各种报表、图形或数据文件。

·单元模块库：包括15种化工单元操作模块(如精馏塔、固定床反应器、连续搅拌槽反应器、吸收塔、换热器、压缩机等)，4种控制单元模块(如 PID 调节器、调节阀、变送器、函数发生器)。

·物性数据库：包含近98种组分的基础物性数据，Chao-Seader 和 Peng-Robinson 状态方程热力学性质计算程序以及活度系数、蒸发潜热、液体比热、粘度的推算程序。

·数学解算包：包括常微分方程组数值积分算法包(3类13种)、非线性方程组解算包(3类30多种)以及超越方程求根程序包(2类7种)。

3. 计算机辅助过程控制设计

过程控制设计工作大体上可以分为两个方面，即过程控制系统设计和工程项目自控设计。过程控制系统设计是按照过程对象特性及操作控制要求，结合控制理论分析和实际经验，设计控制系统的结构并确定其主要参数。而工程项目的自控设计则是按照工程项目的工艺条件和控制要求，确定控制原则和策略，设计出需采用各项检测和控制装置，完成该项目自控设计的各种说明书、数据表、计算书、材料表、原理图、系统图和安装图，以满足该项目的订货、安装和试车、运行等方面的要求。

3.1. 控制系统分析与设计

迄今许多化工过程的控制系统主要(90%以上)是一些简单的(单回路)控制系统。长久以来，这些简单控制系统多是结合经典控制理论和实际经验作定性分析而设计的，对某些重要参数进行简单的计算[31]。

随着现代控制理论的发展和计算机在科研和设计中应用的扩展，到60年代初期便逐渐形成了以现代控制理论为依据的控制系统计算机辅助设计(control system computer-aided design，CSCAD)。例如英国 Manchester 大学以 H. H. Rosenbrock 教授为首的小组便在这方面进行了多年的研究工作，并于1974年总结编写了《计算机辅助控制系统设计》一书[32]。该书讨论了系统模型，提出了系统矩阵理论，将频率法扩充到多变量控制系统；还提出了逆 Nyquist 图法，用来设计单变量控制系统；又提出了"对角优势"概念，以及用伪对角化来实现对角优势的方法；还列出了压送式集流箱、蒸汽锅炉、压气机和不稳定批量生产过程的控制等4个设计实例。

从1983年开始，由中国自然科学基金资助，在中国自动化学会推动下，全国15个高等院校和科研单位联合开发了中国控制系统计算机辅助设计(Chinese control system computer-aided design，CCSCAD)软件包，经过3年的努力于1986年完成了第1版[33]。

CCSCAD 软件包[34]由1个调度管理程序、16个功能模块和2个数学程序库组成；此外，还带有3个计算机辅助教学(computer aided teaching，CAT)软件。它的16个功能模块如下。

·TSAMFP：时间序列分析、建模及预测

·IDENSP：系统辨识及参数估计

·APSUBP：自适应系统预估

·SISOSP：单变量系统分析与综合

·HANSSP：高精度高速度伺服控制系统设计

·LQGDSP：多变量系统分析与综合(使用二次性能判据)

·STATSP：多变量系统分析与综合(带有系统噪声和测量噪声)

·MVSAAS：多变量系统分析与综合(使用多种系统稳定性分析判据)

·MPOLSP：多项式矩阵法动态补偿器设计

·MFCADP：频域法多变量控制系统设计

·OCPACK：非线性系统开环优化控制

·SMPACK：系统仿真

·ASCDSP：单变量自整定控制系统设计

·AMCDSP：多变量自整定控制系统设计

·AMRCSP：单变量模型参比自适应控制系统设计

·PCJDSP：单摄动法复杂控制系统设计

它的两个数学程序库是：

·BLINAL：线性代数计算程序库

·OPPACK：优化计算基本程序库

它附带的3个数学用软件如下。

·CSCCAT：经典控制理论方法分析和设计线性单变量控制系统

·CSFCAT：频域法分析和设计单变量及多变量控制系统

·CSSCAT：状态空间法分析和设计单变量及多变量控制系统

该软件包已在某些锅炉、加热炉、液压驱动及工业机器人等控制系统设计中采用。

3.2. 自控工程设计

随着 CAD 技术在工程设计中逐渐得到较广泛的应用，工程项目自控设计中的计算、制表、统计、绘图、文

件编辑等工作愈来愈多地由计算机辅助来完成。一般是采用一些通用微机软件(如文字编辑 Wordstar、电子制表 Lotus 1-2-3、数据库 dBASE、计算机辅助绘图 Auto CAD)来分别完成有关工作。它已能对提高效率、保证质量发挥相当好的作用。

1988年由化工部自控设计技术中心站组织化工方面8个设计院联合开发化工自控计算机辅助设计软件包(chemical instrumentation computer aided design, CICAD)[35]。1991年完成第1版后,即在各化工设计院使用。

CICAD 是一个智能化、集成化、系统化的规模较大的 CAD 软件包,可在286以上的微机上运行。它能系统地管理自控设计的全过程,完成绝大部分自控设计文件和图纸。

CICAD 由36个模块组成,通过总体管理模块引导用户进行按序设计(按设计工作顺序,逐步运行各分模块生成相应的设计文件)、专项设计(单独运行某些计算、绘图模块完成相应工作),或者进行库目管理(对所有关键数据库进行管理)。其它各模块则完成如下几方面的功能:

·设计准备:如作出自控设计规定,编写自控图纸目录,输入工艺条件数据

·仪表选型:如电动回路组成、气动回路组成、仪表数据表、仪表汇总表、仪表数据表索引、仪表索引

·图纸绘制:如仪表盘正面布置图、架装仪表布置图、闪光报警器及灯屏正面布置总图、铭牌注字一览表

·电动仪表回路图:如供电箱接线图、端子布置分线及电缆选型、仪表回路接线图及索引、闪光报警器回路接线图及系统接线图、仪表盘背面接线图

·气动仪表回路图:如空气分配器接管图、仪表盘穿板接头布置、分管及管缆选型、仪表回路接管图及索引

·自控计算:如节流装置计算、调节阀计算选型

·安装材料统计:如电缆表、管缆表、电气设备材料表、仪表安装图索引、测量管线表、仪表及管线绝热伴热保温表、综合材料表

如此,自控专业设计工作量的70～80%都可由CICAD软件包来完成。其它诸如管道仪表流程图(PID)和电缆槽架敷设(cable raceway)另有专门的软件来完成。

4. 计算机辅助化工装置设计

4.1. 概 述

1992年全世界在建大中型石化项目共2923个,当年新上项目379个[36]。在当前资源、能源、资金都较紧张的形势下,要求化工装置设计效率高、速度快、质量高、差错少,于是计算机辅助设计(CAD)技术便日益普遍地得到应用。

早在1982年,为适应和促进计算机辅助化工装置设计(computer-aided process plant design)工作开展的需要,美国 Gulf 出版公司曾出专书[37],全面而详实地论述了与此有关的各方面的情况和技术。

目前,各国使用较多的化工装置计算机辅助设计软件有:PDMS、PDS、PASCE、DDM、CADDS 和 Micro Station、Auto PLANT;前5个在工程工作站或主机系统上运行,后两个则在高档微机上运行。

(1) PDMS[38] PDMS (plant design management system) 是英国 CAD Centre 与 ISOPIPE 和荷兰的 AKZO 协作开发的,针对化工装置计算机辅助设计的软件。第1版发行于1977年,多年来为西欧、美国、日本许多工程公司采用,而 CAD Centre 也在不断地改进、充实、完善 PDMS 的功能。其工作平台也从过去的超级小型机系统(如 PRIME、VAX)转为目前的高档工作站(如 DFS Station、SGI Indigo)。

PDMS 可完成大型复杂化工装置的计算机辅助设计,它有较强的建库、校核、管理和数据转送功能,完备的三维建模、干扰检查功能,丰富的绘图标注功能,高效完成轴测图和材料表的功能,以及消除隐藏线、光照和渲染等功能。PDMS 还备有可编程宏语言(PML)、用户接口实用化(UIC)和数据存取例程(DARs),能照顾到用户的一些特殊需要,便利于与其它应用程序联用。

PDMS 可用来完成设备布置、钢结构布置和设计、管道布置和设计、电缆槽架、暖通风道等方面的设计。

近年来 CAD Centre 又推出 REVIEW 软件。它利用 SGI 高性能工作站的快速图形性能,从 PDMS 的数据库取出装置或其某个部分的计算机模型,以渲染的三维图象动态地显示,还可设"模型人"在模型中穿行,可用来审查设计模型,可即时作某些修改,并即时看到修改的效果。

(2) PDS[39] 美国 Intergraph 公司于1978年在交互式图形设计系统(interactive graphics design system, IGDS)和数据管理检索系统(data management & retrieval system, DMRS)的基础上,首先推出轴测图软件包,以后陆续开发了各专业的应用软件包,从而形成了较完整的装置设计系统(plant design system, PDS),并在欧美许多工程公司得到应用。

PDS 的有关软件可完成工艺及仪表流程图、仪表索引、仪表回路图、设备数据表、设备布置、建筑结构三维模型、管道三维模型、管道轴测图及材料表、暖通空调风道及电缆槽架等方面的设计。

PDS 也具有消除隐藏线和干扰检查功能。它支持三级数据库,即工程参考数据库(RDB)、激活设计数据库(TDB)和主数据库(MDB)。它使用符号定义语言(SDL)和元件定义语言(CDL)。此外,它还备有各种接口与 ISOGEN、COMPIPE、ASPEN 及 Rand Micas 等软件联合运行。

PDS 也推出了 Plant View 软件，用来检阅所作出的装置设计模型。

(3) PASCE[40] PASCE (plant applications and systems from combustion engineering) 是由美国 Combustion Engineering 公司 PASCE 集团开发的装置设计应用系统。PASCE 集团于1984年成立，系由美 CE 公司、英 ICI 公司和美Duke动力公司共同创办，并得到CE下属的Lummus Crest 公司和 Impell 公司的具体支持。它们从70年代初期起便在工程设计中应用 CAD 技术，这样便将 ICI 的工业装置设计 CAD 软件技术与 CE 和 Duke 的应用 CAD 软件的经验结合起来，去开发一套适合于装置设计的 CAD 软件。经过4年的努力，于1988年完成并推出将三维装置建模与多用户多功能工程数据库结合起来，适合于动力和化工装置 CAE/CAD/CAM 各项要求的 PASCE 软件包。

PASCE 软件包的主要组成如下所示。

·PLANT SCHEMA (装置图表)：二维建模程序，用来产生并存贮管道及电气系统的基本工程数据，绘制管道仪表流程图、电气单线图及其它系统图。

·PLANT VIEW (装置视图)：三维建模程序，用来建立管道、钢结构、机械及电气设备的物理模型，可存贮多达数吉字节 (GB) 的大型装置模型，还可作硬、软碰撞干扰快速检查。

·PLANT DRAFT(装置绘图)：全功能二维/三维绘图系统，用来从三维模型作出施工图纸，并具有丰富的标注尺寸和注释功能。

·PLANT PIPE (装置管道)：管道应力分析程序，与 PLANT VIEW 的三维几何模型相联，完成局部静力和动力分析。

·PLANT STEEL (装置钢结构)：结构框架分析程序，与 PLANT VIEW 的三维几何模型相联，完成局部静力及动力分析。

(4) DDM/DIMENSION Ⅲ[41] DDM/DIMENSION Ⅲ是美国Calma(原为GECalma公司，现为PRIME/COMPUTERVISION 公司的一部分)的三维 CAD 软件。该软件功能较强，系统开放，扩展灵活，它提供的设计分析语言 (design analysis language，DAL) 便于用户化和进行二次开发工作，为国内外许多工程公司所采用。

1991年年末发行的 DIMENSION Ⅲ第8版，包括2个新的基本软件产品和7个新的组合软件产品，如下。

·二维 AEC 基本软件 (2D AEC Base)：它将基本的二维建模和绘图功能结合起来，能管理与合并来自不同模型文件的数据，储存和检索在外部数据库中的非图形数据，并且无需进入图形作业便可存取模型数据。

·三维 AEC 基本软件 (3D AEC Base)：它是个三维设计系统 (含二维 AEC 基本软件)，提供线框设计能力、全套制图工具、截面分析、用户及预定的三维坐标系统、参量部件建模、隐藏线消除、设备配置以及与干扰检查实用程序的接口。它是各项装置设计应用软件的基础。

·装置设计 (Plant Design) 软件包：这是为了完成装置设计而将三维 AEC 基本软件与有关各专业应用软件模块结合而形成的单一用户软件包。

·工艺设计(P & ID)软件包：它包括二维 AEC 基本软件和 P & ID Ⅱ 软件，主要用来完成工艺及仪表流程图。

·管道设计 (piping) 软件包：它包括三维 AEC 基本软件及与管道设计有关的一些软件模块，用来进行管道布置和管道详细设计。有两种不同的管道设计软件包，一种带 ISOGEN 模块及其接口；另一种则不带。带 ISOGEN 的这一种软件包能够自动生成管道轴测图 (isometrics)。

·结构设计 (structural) 软件包：它包括三维 AEC 基本软件及与结构设计 (含钢结构及混凝土结构) 有关的一些软件模块，用来完成结构布置设计和详细设计。

·土木工程 (civil engineering/site) 软件包：它包括三维 AEC 基本软件和各项土木工程应用软件模块，用来完成地形、地质、总图、建筑及结构设计。

·DIMENSION Ⅱ 启动软件包：它包括三维 AEC 基本软件、管道设计应用软件模块、干扰检查处理程序以及 DAL、DAL/Fortran 编程工具，供用户启动三维 CAD 的工程设计应用和二次开发工作。

于1993年中期推出的 DIMENSION Ⅲ第9版，运行在 HP 9000/700系列机器上 (PA-RISC 技术) 并转向标准的操作系统 (UNIX/HP-UX) 和用户界面 (Motif/HP-VUE)。

(5) CADDS[42] CADDS (computervision automated design and drafting system) 是美国 Computervision 公司为工程界开发的三维 CAD 软件，也为一些工程公司所采用。它在三维建模基本软件和一体化的 CADDS 数据库的支持下，开发了一系列的工程应用软件产品，如：

·场地工程 (site engineering) 软件包：它可绘制地形图、定义新的轮廓线及高程，作总图布置，计算挖/填方量，作地层剖面图等。

结构工程 (structural engineering) 软件包：它可完成钢结构布置与设计、混凝土结构布置与设计以及薄壳结构设计，并可进行结构分析、材料统计、完成设计详图及设计文件。

·装置设计 (plant design)/管道设计 (piping) 软件包：它可绘制流程图，布置设备、建三维管件库，进行管路敷设，绘制配管图和轴测图，出材料表及各种报告，还可进行干扰碰撞检查，并通过接口运行应力分析程序。

·电气工程 (electrical engineering) 软件包：它可生成电气元件符号，通过接口进行布线分析计算，生成并编辑布线图，作出电线电缆表、连接表和材料表，还可作三维电缆槽架设计。

·机械工程 (mechanical engineering) 软件包：它可完成暖通及空调 (HVAC) 设计，计算热负荷，选择风管，进行风道布置设计。

此外，为增强CADDS的功能，又开发了一些关联的软件，如下所示。

·CADDS Information：它允许关系数据库管理软件使用非图形CADDS信息，还可从CADDS访问关系表中的数据。

·CADDS Control：它在CADDS中提供并行工程设计环境，以便在多专业的大项目中管理好设计变更。

·CADDS EDM (engineering data management) 工程数据管理系统：它对全部工程项目数据（不仅对设计数据）进行总的监管，它对项目进行跟踪，管理签字和批准。它对采购、供货和整个项目管理都有帮助。

·CV PVS (project visualization system) 项目巡视系统：它可在工程设计的任何阶段，迅速而方便地观察已作出的CAD模型，早期发现可能的干扰和碰撞，及时作出调整和修改。这对保证质量、缩短建设周期、节约建设费用都有好处。CV公司的这一软件，不仅可用于CADDS 5的三维模型，由于使用了完全通用的图形文件格式，它还可将来自DIMENSION Ⅱ、MEDUSA和System 9的三维模型合并起来一起“观看”。

此外，还有可编程宏语言CVMAC和数据抽取Data Extract以供用户编制程序满足工程之需要。

(6) Microstation[43] Microstation是美国Intergraph公司（由其子公司Bentley系统公司具体开发）的可在微机上独立运行的CADD软件包(有3种版本，可分别在PC机、Mac机或UNIX工作站上运行)。

Microstation与Intergraph原先的核心图形软件IGDS兼容，在图形数据的交互式产生、操作、显示和输出上是一样的。，Microstation具有较好的二维/三维绘图、自动标注尺寸、数字化、动态显示、投影与旋转等功能，其图形用户接口 (GUI) 便于使用，可与Oracle或dBASE Ⅳ PLUS/Ⅳ关系数据库联用，还备有开发语言 (microstation development language，MDL) 可供用户进行开发工作，增强其应用软件。

Microstation将Intergraph多年的装置计算机辅助设计技术与经验和迅速发展的微机硬软件技术结合起来，在高档微机平台上推出廉价、性能较好、使用方便的化工装置微机辅助设计软件，有利于在中小化工装置设计中推广采用CAD技术。

(7) Auto PLANT[44] Auto PLANT是美国EDA (Engineering Design Automation) 公司在Auto CAD软件的基础上开发的装置设计计算机辅助软件，EDA与Auto Desk (开发经销Auto CAD的软件公司) 有密切的伙伴合作关系，使Auto PLANT能及时采纳Auto CAD的扩展、更新功能，而EDA的开发人员又大都具有化工装置CAD技术的应用和开发经验，这就使得Auto PLANT成为目前较好的化工装置微机辅助设计软件，近年来逐渐得到较多的应用。

Auto PLANT有管道 (piping)、结构 (structural)、容器 (vessels)、仪表 (instumentation)、电气 (electrical) 等应用软件包，分别供这些有关专业计算机辅助设计之用。

管道 (piping) 软件包是Auto PLANT的主要部分，它完成装置管道设计的大量工作，如下所示。

·P & ID：绘制工艺流程图 (PFD) 及管道仪表流程图 (P & ID)。

·DESIGNER：作三维管道布置，绘制配管图。

·ISOMETRICS：绘制管段图。

·ISOGEN：自动生成管道轴测图。

·Auto PIPE：作管道系统的静力和动力分析。

此外，Auto PLANT还有DATA数据双向传送程序，它可在Auto CAD文件与dBASE、Lotus 123、Oracle及Paradox数据管理程序之间作数据双向传送。

4.2. 流程图及设备布置设计

化工工艺设计是化工装置设计的基础，而工艺流程图 (process flow diagram，PFD) 和管道仪表流程图 (piping & instrument diagram，P & ID) 集中体现了工艺过程的主要信息（物流、设备、操作条件、管线及仪表信息等），是开展其它各专业设计工作的主要依据之一。

P & ID软件包[45]就是为了完成管道仪表流程图而开发的一个应用软件包，它依托于二维AEC基本软件，备有设备、阀门、管件和仪表符号库。在绘制管道仪表流程图时，选取相应的设备符号，布置在图中适当的位置，按流程在设备之间配置相应等级和尺寸的管线，并在管线及设备上适宜的地方插入阀门、管件和仪表元件，再标注清楚设备位号及名称、管线编号和元件标号、物料流向及有关说明，便完成P & ID。

P & ID软件包除完成P & ID外，还可统计输出设备表、管线表、阀门表、仪表元件及特殊元件（如导凝、放空等）表。此外，还可按P & ID对管道轴测图进行校核。

图1为由P & ID软件包完成的P & ID样图。

设备布置软件包[46]用来建立设备布置模型。通常是分两步来完成的，首先生成单个设备模型，然后建立装置（或分区的）设备布置模型。有13种标准的设备模型（空冷器、压缩机、发电机、换热器、卧式加热器、立式加热器、发动机、卧式泵、立式管道泵、立式罐泵、透平、卧式容器、立式容器）可供用户调用。此外，还可由用户定义设备模型。各种设备模型可由9种基本“形”(shape) 组合而成，这些基本形是：方块、圆环、圆锥、圆柱、管嘴、棱锥、鞍座、球、罐。

当各种设备模型都已齐全时，即可按设备布置草图分区建立设备布置模型，并标明非定型设备的管口方位，

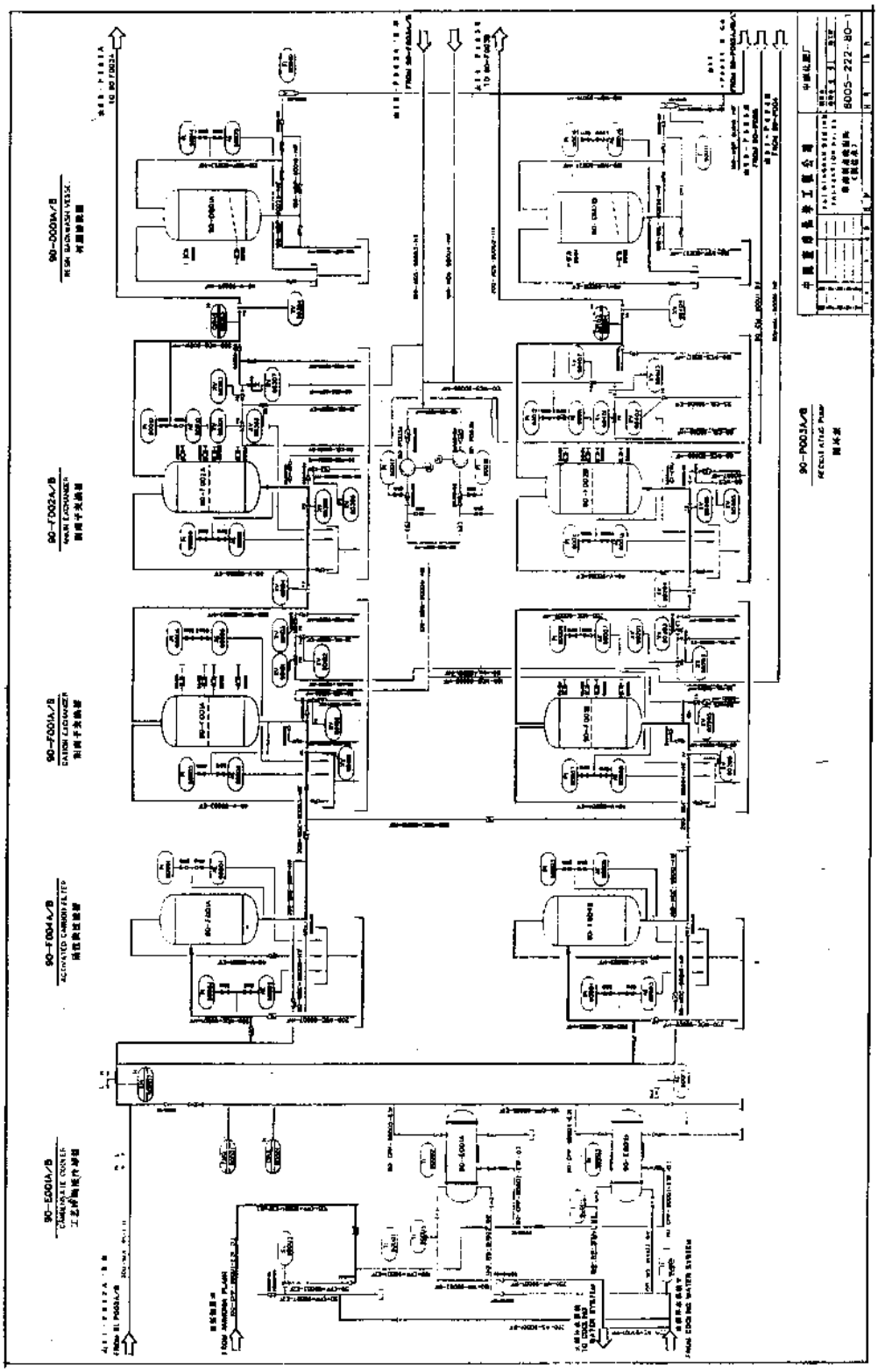


图1 P&ID样图

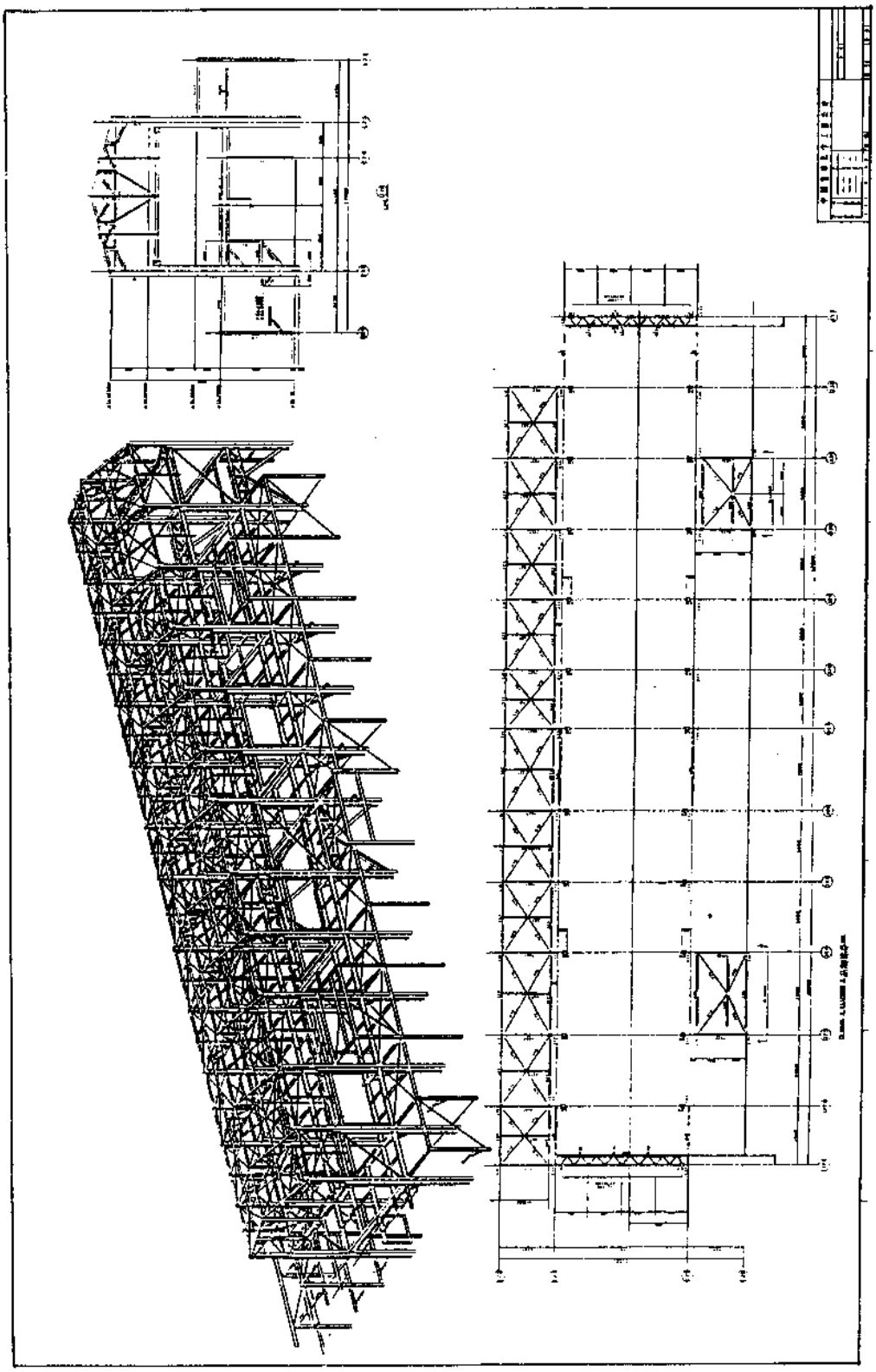


图 2 压缩厂房钢结构图

然后将所有分区模型拼合成全装置的设备布置模型，标明并核对支座、支耳、管口的方位和标高。在得到正确的设备布置模型后，可进图模式，选择所需窗口，调入图内进行图面布置，加注必要的尺寸和标记，即成设备布置图，可作为图文件贮存或由绘图机输出。

4.3. 建筑结构设计

SL & D 软件包[47]是用来进行钢结构布置和设计的一个应用软件包。它使用的钢结构元件有圆管、圆棒、矩形管、矩形棒、工字钢、角钢、槽钢、T 形钢、底板等九类；此外，还可根据需要形成组合元件。结构元件还按功能分别对桁架、柱子、主梁、次梁、斜撑、底板、扶手等标识编码。材料特性库的数据文件记录有各种型钢的截面尺寸、材料密度、单位长度重量、拉伸模量、剪切模量、泊松比、热膨胀系数，以及抗张、抗压、抗剪切应力极限、极限强度和屈服限。

设计时根据模型简图，在坐标空间选点布置结构元件；使用各种编辑命令对几何项进行移动、旋转、删除、复制、消去、重显或检验；还可将预先建立的模型当作子模型合并到当前模型中。模型构造好后，可以将各种必要的尺寸、标注加到各个视图上，并将视图布置在图上，作为图文件贮存起来或由绘图仪输出。

SL & D 设计模型通过执行 SLFEM 命令进行前处理产生 NASTRAN 或 STRUDL 有限元分析程序的输入文件，分析结果通过执行 SLPOSTPRO 命令进行后处理产生分析报告和结构变形图。根据分析结果可对结构模型作必要的修改。

与此类似的还有混凝土结构布置和设计 (CL & D) 软件包。

由 SL & D 软件包完成的压缩厂房钢结构图见图2。

4.4. 管道设计、轴测图及材料汇总

管道设计和施工在化工装置设计和施工工作量中占较大的比重，管道布置与设计 (PL & D) 软件包[48]也就成为普遍关注和广泛应用的一个 A-E-C 应用软件包。

首先要为工程项目建立管道等级库、管道元件库和材料库，其内容大部分可从公司固有的相应数据库调入，再根据工程项目的需要进行修改和补充，供本工程项目使用。如该工程项目还使用一些管道特殊件和组合件(由标准件集成)，也要建立相应的文件以便检索应用。

配管是在设备布置模型的基础上进行的。一般从设备管口或一指定点开始配管，按管道布置研究图及配管原则逐根管线进行配置，并沿管线在适当地点插入所需的阀门、管件、特殊件、组合件或仪表元件。当装置较大时，一般先分区建立管道模型，再拼合成全装置的管道布置模型。所建立的管道模型可与结构、暖通、电缆槽架等三维模型进行干扰碰撞检查。此外还可对照 P & ID 来核查管线表。

从建好的管道模型，可以抽取管道平、立、剖面图，加上必要的尺寸和标注后，便可得到管道平面布置图等配管图。此外，还可从管道模型抽取管道轴测图和管道材料表以便备料、制作和施工。

图3、图4、图5分别为管道三维、管道平面布置和管道轴侧面的样图。

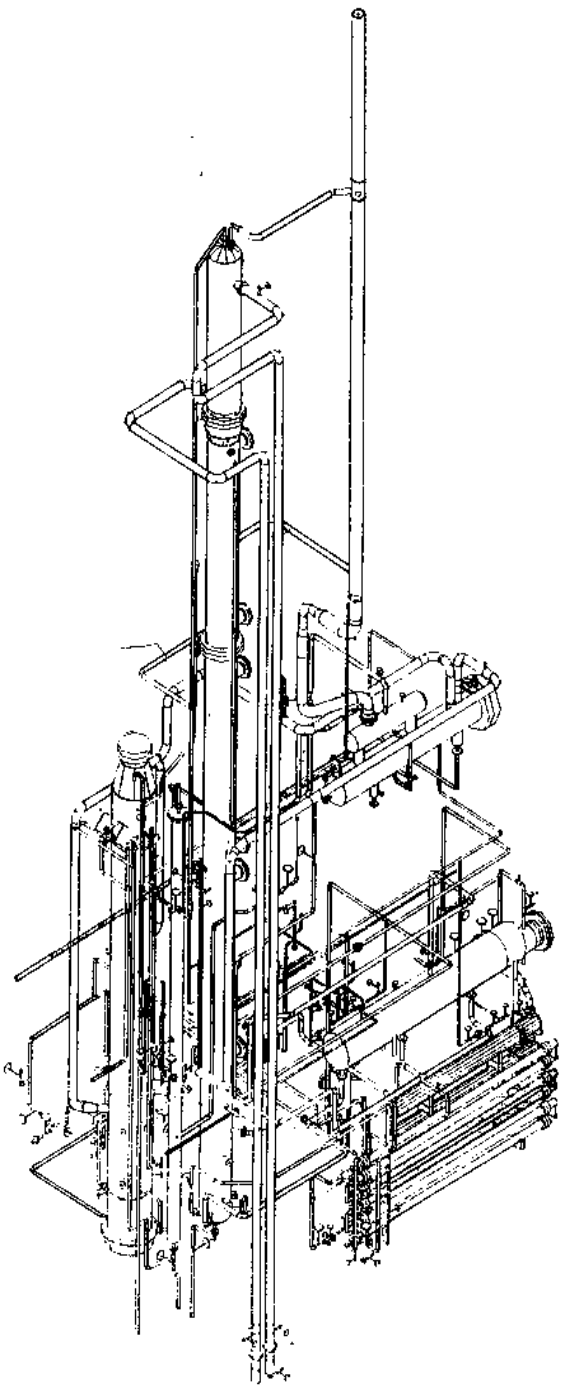


图 3 脱碳装置设备及管道三维模型样图

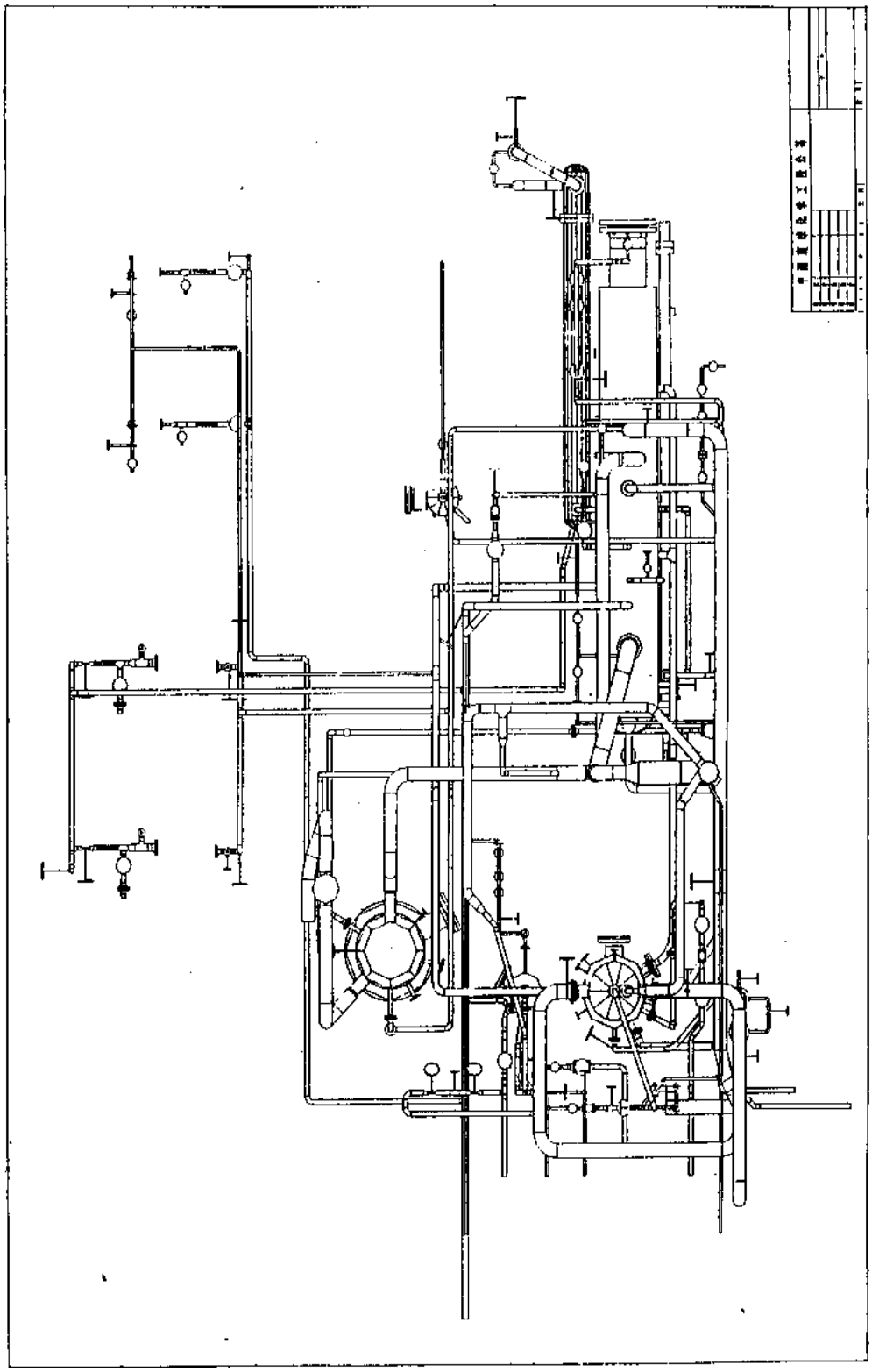


图4 管道平面布置样图

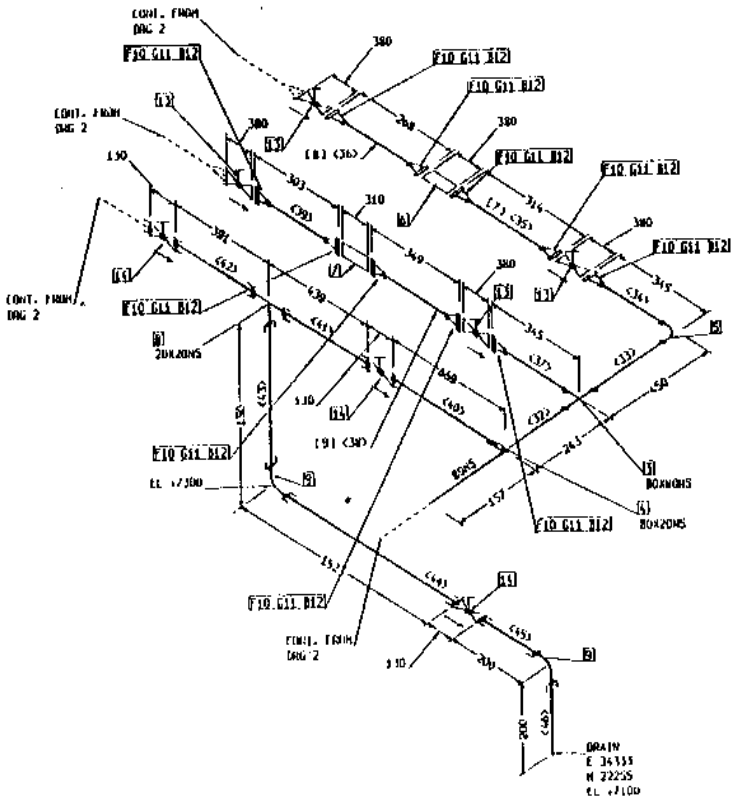


图 5　管道轴侧面样图

4.5.　其它专业设计

暖通空调（heating ventilation and air conditioning，HVAC）专业的风道设计与管道专业设计有许多相似之处，主要的不同在于风道的介质只是空气，工作条件都是常温常压，毋须划分为许多不同的等级。另外，所用风道的形状不同，有矩形、圆形、偏椭圆形和圆角矩形。

暖通风道布置与设计软件包[49]带有暖通元件目录，其中载有各种元件的几何与物理性质数据，一些常用的暖通设备（如风机、加热器、冷却器、除尘器、增湿器等）的主要数据也包括在此元件数据库内。

进行暖通风道布置设计时，在三维空间定点定走向布置有关元件（风管、配件、阀门或暖通设备），其设计方法和使用的命令、函数的功能也与管道设计的很相似。

暖通模型完成后，还可与设备、管道、建筑结构模型进行干扰碰撞检查。得到正确的模型后，便可从模型抽取所需的暖通设计图和材料表。

电缆桥架布置与设计软件包[50]供电气及自控专业进行电气和仪表的电缆托盘、槽架和保护管的布置设计用，其功能与暖通风道布置设计大体相同。

该软件包对各种电缆托盘、槽架、保护管和各种配件进行编码标识，并在数据库的指定单元存放这些元件的正文或数据信息，选用时通过公用区进行访问。对于保护管配件、接线盒、照明元件、控制器件和电气设备则按参数定义元件（parametrically defined element，PDE）处理，先为各类元件建立定义文件，使用时再以相应参数来定义具体对象。

一般先建立电气设备（开关柜、控制站、电动机等）模型，再在这些设备之间布置有关的电缆桥架元件，在设计过程中可对模型进行增、删、修改和检验。完成的模型还可与设备管道、建筑结构、和暖通风道等模型进行干扰碰撞检查。最后再从正确的模型抽取所需设计图纸和材料表。

此外，地形测量、工程地质、场地准备和总图设计等方面也都有相应的计算机辅助设计（CAD）软件包。

5.　发展趋势

进入90年代，微电子技术、信息科学、计算机科学、软件工程、计算机图形学、数据库技术、CAD 技术、网络技术、模拟技术、优化技术、人工智能和专家系统等新技术都在高速发展，计算机、工程工作站和各种计算机辅助设计软件在化工过程和化工装置的设计中也逐渐得到更加普遍和广泛的应用。从当前的势头，可以展望今后10年化工装置计算机辅助设计的发展趋势。

5.1. 采用功能强的工作站和网络技术

当前，微电子和计算机技术发展很快，其动向可从下面几个方面窥见一些：

(1) 缩小化（小型化，downsizing）运动 目前，超大规模集成电路（very large scale integration，VLSI）的线路宽度仅0.2μm，芯片密度达几千万个元件，已出现了256兆位的存储器芯片，微处理器的速度达到了每秒钟几千万条指令。美国FTS公司1990年预测CAD系统所采用机种的发展趋势如表2所示。

表2 CAD系统采用机种比例，%

机 种	1988年（实际）	1993年（大约）
工作站	25.5	40.1
微 机	25.4	35.6
大型机	25.4	9.8
小型机	18.1	9.9

这意味着以大中型主机（含超级小型机）为依托的CAD系统所占比重将大为减小，而由工作站和微机组成的CAD系统所占比重将增大。

(2) 向开放系统（open system）发展 较早推出的CAD系统多为专有系统，既束缚用户，又限制厂家，到头来对双方都不利，因而近几年都趋向于发展开放系统。所谓开放系统是指根据标准考虑设施的兼容性，许多厂家共同遵循，对用户开放的系统。

开放系统的标准化工作主要由开放系统基金会（Open System Foundation，OSF）和美国电气及电子工程师协会（Institute of Electrical and Electronic Engineers，IEEE）组织进行。OSF提出的标准有：OSF/1操作系统、OSF/Motif图形用户接口、OSF/DCE分布式计算环境和OSF/DME分布式管理环境。IEEE提出的标准有：OSI开放系统互联、X/Open开放式X窗口、POSIX可移植操作系统接口。

当前真正的开放系统（具有交互工作能力、可移植性而又独立于厂家）尚未完整地出现。一些厂家只是在标准化的操作系统、客户机/服务器的系统结构和面向对象的多平台开发工具等方面做了些工作，但向开放系统发展仍将是大势所趋。

(3) 精简指令集计算机（RISC）发展迅速 据美国"Trends"报道（1991年），通过对10家厂商119种工作站进行调查，精简指令集（RISC）结构的占73.8%，复杂指令集（CISC）结构的占26.2%。1992年RISC微处理器交货量增长3倍，达410万片，RISC系统总销售额增长45%。

RISC微处理器指令集小（约100条左右），且指令简单，执行时间短，其执行速度要比CISC结构的高许多（例如美国DEC公司1992年发表的α-RISC芯片，速度高达400MIPS，即每秒钟执行4亿条指令）[51]。

此外，在处理器结构上还可采用超标量（super scalar）技术（即在处理器中包含整数、浮点、分转等多个执行单元）和超流水线（super pipeline）技术（即平行地分取码、译码、执行、回写等步执行几条指令）以提高其工作性能。

(4) 增强图形功能 建立和处理大型复杂装置的三维模型，需要增强系统的图形功能。不同图形显示功能所需的计算能力如表3所示。

表3 不同图形显示功能所需的计算能力[52]

图形显示功能	所需的计算能力（相对值）	
	增量倍数	总 倍 数
二维静态		X
二维动态	10	10X
三维动态线框	4	40X
三维动态渲染表面	50	2000X
三维动态实体模型	10	20000X
最高真实感	10	200000X

例如美国SGI公司的4D/50超级图形工作站就设置有17个几何机（geometry engine）组成流水线来处理对象的旋转、移动和缩放。在流水线的两端设有几何加速器（geometry accelerator）提供缓冲和浮点转换。还有一个图形管理器（graphics manager）对图形任务进行分配处理、解释命令、管理数据流。

(5) 客户机/服务器系统与分布式网络环境 随着微处理器处理能力的增强和网络通信传输速率的提高，近来CAD系统（乃至一般的计算机系统）逐渐趋向于采取客户机（client）/服务器（server）的系统结构形式。服务器主要管理系统的设备资源（存储器、打印机、绘图机等），支持客户机对资源的需求。客户机具有足够的处理能力和所需的基本资源，通过网络系统形成分布式计算环境和管理环境，使系统运行灵活而有效。

5.2. 发展工程数据库系统

化工装置设计特点之一是有大量复杂的工程数据在设计的各阶段和各专业之间进行传递和处理。这些数据的数量很大（一个中型化工项目就有好几百万项数据[53]），而且数据类型较多，数据之间的关系也较复杂，与一般商用数据有较大的差异，因而在化工界CAE领域有人提出要开发工程数据库管理系统（engineering data base management system，EDBMS）[54]。

美国Stenley与Anderson提出了设计工程数据库的

12条标准[55]：

(1) 支持多种工程应用程序
(2) 支持动态模式的修改和扩充
(3) 支持设计和反复试探性
(4) 支持在数据库中嵌入语义信息
(5) 支持贮存和管理设计的版本
(6) 支持复杂的抽象层次表示
(7) 支持多重处理器分布式处理环境
(8) 支持建立暂时存取的数据库
(9) 支持多种表示处理
(10) 支持用户非过程的存取数据
(11) 支持宿主语言的接口
(12) 支持工程事务处理

英国PROSYS公司的PRODABAS(process engineering database management system)[56]就是一个针对化工过程的需要而开发的工程数据库管理系统。PRODABAS的功能结构如图6所示。

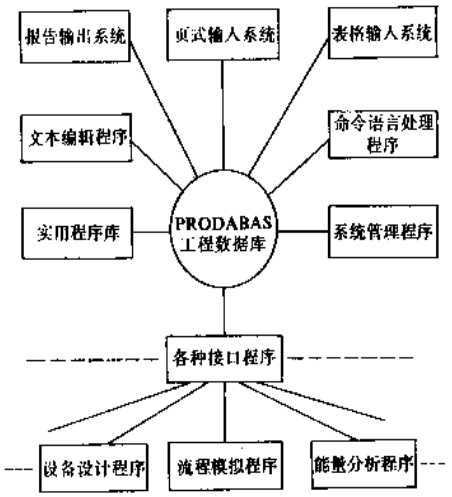


图6　PRODABAS功能结构框图

PRODABAS虽然在80年代中期就已推出，但到目前为止，还只是在Exxon等少数大型石化公司内试用，其前景如何还需拭目以待。

总之，工程数据库还处在发展的初期，到其适用和成熟还要有一定的过程。但是因为有实际需要，它总会发展成熟的。从关联技术来看，其发展趋势大体上是多样化(图形的和非图形的)、对象化（面向对象的)、分布化、集成化、动态化和智能化。

5.3. 应用人工智能和专家系统技术

在化工过程和化工装置的设计中，往往还需要设计人员凭其丰富的知识、经验和智慧对设计中的某些问题作出正确合理的判断、选择和决策。在这方面，人工智能和专家系统技术将会大有用武之地[57]。

例如，中国科学院化工冶金研究所开发的基于知识的有机物性数据系统（knowledge-based organic physical property data system，KB-OPDS)[58]，就是利用该领域的专门知识（如化合物结构、化合物分类、集团加合方法等）而提出化工专用有机化合物编码（OCSCE）法，寓有机结构信息于编码之中，便于KB-OPDS对其进一步作分析处理。

又如，北京化工学院开发了分离过程综合专家系统(separation process synthesis expert system，SEPSES)[59]。它将分离过程的综合问题归纳为选择型及系统合成型两类。对于选择型问题用层次结构模型来表达与分类有关的知识，而用对象-特性关系模型来表达与选择对象的有关知识。对于系统合成型问题，推荐用探试法作分离点排序，采用模糊集方法解决规则并列冲突问题。此外，还在分离流程调优中引入调优规则限用判据以减少调优量。

浙江大学杨双华对工业过程控制系统结构综合理论以及工业控制系统结构自动生成进行了较深入的研究，并开发出用于控制系统结构设计的雏形[60]。当然，要达到实用化，还需做许多工作。

工程设计往往需要用到许多规范、标准、手册和资料、数据。为提高这方面设计质量和效率，近十余年来国外出现了一些用于结构设计的专家系统[61]。BTEX-PERT桥梁桁架专家系统便是其中的一个例子，其结构框图如图7所示。

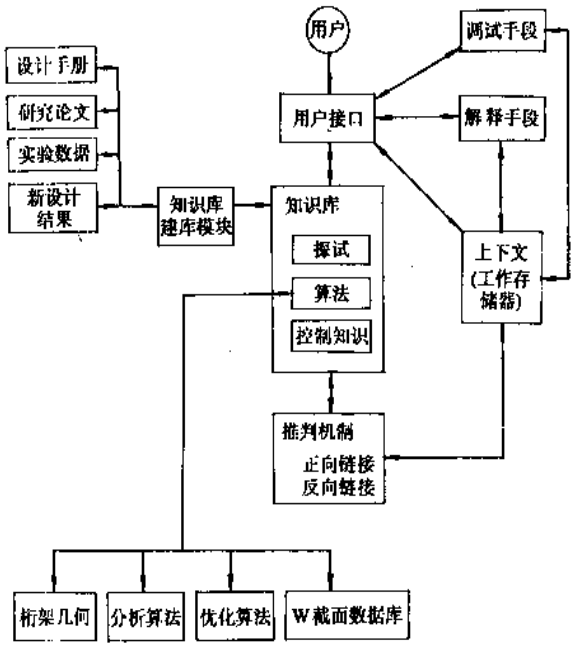


图7　BTEXPERT结构框图

5.4. 形成集成化的计算机辅助化工设计系统

机电行业的计算机应用已由CAD、CAE、CAM进到CIM (computer integrated manufacturing，计算机集成化制造)，即从设计、工程分析到制造都由计算机辅助进行。近来，CIM的概念(实质上是指全面应用计算机)也已传播到化工行业中来。例如1991年春美国化学工程师学会全国会议就有文章提到“过程装置的CIM系统”[62]，而1989年英国化学工程学会也曾专门召开过“计算机集成化过程工程(computer integrated process engineering, CIPE)”学术会议[63]。不过，CIPE还可理解为计算机集成化项目设计(computer integrated project engineering)，一个是针对化工过程，一个是针对项目设计；当然，也可以理解为两者兼含并蓄，既指化工过程，又指项目设计。

对于项目设计的集成化系统，要适应项目执行的各个阶段、各有关专业设计人员准备数据、研究方案、进行设计、绘制图纸、编辑文档等项工作的需要。重要的是要正确、有效地在各专业之间传送设计数据、图形和文本信息，使有关专业的三维设计模型协调合理地配置而不发生碰撞干扰；设备材料的规格、数据表、统计表要与设备订货、材料采购相一致。此外，该系统还要满足工程项目的进度控制、费用控制和质量控制的要求。这样的计算机集成化化工设计系统可在适当规模的客户机/服务器网络系统上建立，具有标准的开放式操作系统、分布式管理环境、分布式计算/处理环境、面向对象的分布式数据库管理系统、各种应用软件包和相应的接口。

这样的系统一般都比较庞大、复杂，而且各单位的需要、内情、习惯做法会有不少差别。看来主要以本部的力量为主，根据需要和可能，逐步地开发、使用、修改、充实、提高。当然，在某些局部方面可以采用外界的个别产品、工具、方法和经验。

此外，工程项目的三维模型还可供施工安装时参考使用，并可根据施工变更修改模型，根据改正的模型，可得竣工图。此模型和竣工图还可移交建设单位，供将来技术改造或扩建时参考。而项目的设备(包括备件)数据库，也可供工厂进行设备管理和组织检修工作使用。

设计工艺过程和设备所用的数学模型，一般可用于生产中对过程操作进行核算分析和离线调优，如再与现场实时数据信息系统相联，经过必要的整编，还可形成在线优化操作，乃至管理与控制相结合的计算机集成化过程管理系统。

参考文献

[1] 万学达，现代化工，5 (1)，56～60 (1985)。

[2] 万学达，化工电子计算，(1)，8～11 (1986)。

[3] 万学达，化工进展，(3)，16～21 (1987)。

[4] 凌秋明等编，《电子计算机在化学工业中的应用》，72～87页，化学工业出版社，北京，1987年。

[5] Kerridge, A. E., *Hydrocarbon Processing*, 70 (3), 107～115 (1991); 70 (4), 85～105 (1991).

[6] 上海交通大学主编，《机电词典》，133页，机械工业出版社，北京，1991年。

[7] Goetsch, D. L., “MICROCADD —— Computer-Aided Design and Drafting on Microcomputers”, Prentice Hall, 1988.

[8] Mah, R. S. H., Seider, W. D., “Foundations of Computer Aided Chemical Process Design”, United Engineering Trustees, 1981.

[9] Westerberg, A. W., Chien, H. H., “Proceedings of the Second International Conference on Foundations of Computer Aided Process Design (FOCAPD'83)”, CACHE, 1984.

[10] Siirola, J. J., Grossmann, I. E., Stephanopoulos, G., “Proceedings of the Third International Conference on Foundations of Computer-Aided Process Design (FOCAPD'89)”, CACHE/Elsevier, 1990.

[11] 麻德贤、万学达，计算机与应用化学，1 (1)，18～25 (1984)。

[12] AspenTech, “ASPEN PLUS with ModelManager”, Aspen Technology, Inc..

[13] AspenTech, “MAX”, Aspen Technology, Inc..

[14] SimSci, “PRO/ II The Next Generation of Process Simulators”, Simulation Sciences, Inc., 1991.

[15] ChemShare, “DESIGN II User Manual”, ChemShare Corporation.

[16] Berger, Perris, in “Proc. EFCE Conference, CACE'79”, April 1979, Montreux, Switzerland.

[17] Seader, I. D., Seider, W. D., Pauls, A. C., “FLOWTRAN Simulation —— An Introduction”, 2nd ed., CACHE Corporation, 1977.

[18] Hyprotech, “HYSIM The New Standard”, Hyprotech Ltd.

[19] 青岛化工学院，《ECSS工程化学模拟系统用户手册》上、下册，青岛化工学院化学工程研究室，1987年。

[20] Prosys, “SPEEDUP, The Equation Based Flowsheeting System”, Prosys Technology, 1986.

[21] Linhoff, B., Flower, J. R., *AIChE J.*, 24, 633～642 (1978).

[22] AspenTech, “ADVENT”, Aspen Technology, 1993.

[23] SimSci, “HEXTRAN, Comprehensive Process Heat Transfer Solutions”, Simulation Sciences, Inc., 1987.

[24] Peterson, H. E., Sansom, F. J., Warshawsky, L. M., “MIMIC —— A Digital Simulation Program”, SESCA Internal Memo 65—12, Wright-Patterson Air Force Base, Ohio, USA, May 1965.

[25] Brennan, R. D., “Proc, IFIP Work. Conf. Simulation Programming Languages”, pp. 371～396, North Holland, 1968.

[26] Chu, Y. H., “Digital Simulation of Continuous Systems”,

pp. 345～417, McGraw-Hill, 1969.

[27] CADCentre, "DPS, Dynamic Process Simulator", CADCentre Ltd., 1983.

[28] Franks, R. G. E., "Modeling and Simulation in Chemical Engineering", Wiley-Interscience, 1972.

[29] Oguchi, G., Okano, K., "Dynamic Simulators", in Leesley, M. E. (ed.), "Computer-Aided Process Plant Design", pp. 695～709, Gulf, 1982.

[30] 北京化工学院等,《DYSPEN-1动态流程模拟系统使用说明》, 北京化工学院, 北京, 1985年。

[31] 王永初、任秀珍,《工业过程控制系统设计范例》, 科学出版社, 北京, 1986年。

[32] [英] H. H. 卢森布劳克著, 周文忠译,《计算机辅助控制系统设计》, 科学出版社, 北京, 1983年。

[33] 叶庆凯编著,《控制系统计算机辅助设计》, 3页, 北京大学出版社, 北京, 1990年。

[34] Chen, Z. Y. et al (陈振宇等), "The Structure and Functions of CCSCAD Package", in Chen, Z. Y. (ed.), "Computer Aided Design in Control Systems 1988", pp. 157～162, Pergamon, 1989.

[35] 化工自控CICAD联合开发组,《化工自控计算机辅助设计软件包 (CICAD) 用户操作手册》, V1.0版, 化工部自控设计技术中心站, 1991年。

[36] *Hydrocarbon Processing*, (Oct. 1992); HPI Construction Boxscore/HP Catalog Section, (1992).

[37] Leesley, M. E (ed.), "Computer-Aided Process Plant Design", Gulf, 1982.

[38] CADCentre, "Plant Design Management System User Bulletin 10.2.1", CAD Centre Ltd., 1991.

[39] Intergraph, "Intergraph Plant Design 10th Anniversar", Intergraph Corporation, 1988.

[40] The PASCE Group, "Industrial Plant Design and Facilitates Management System", *A-E-C Automation Newsletter*, January 1988.

[41] DIMENSION Ⅱ特刊, "COMPUTERVISION 快讯", 美国CV (中国公司) 中国代表处, 1993年5月。

[42] CV, "CADDS AEC Products Integrated and Complete", Computervision Corporation, 1992.

[43] BSI, "Microstation PC User's Guide, V4.0", Intergraph Corporation, 1991.

[44] EDA, "AutoPLANT —— 3D Piping and Plant Design Software for AutoCAD", Engineering Design Automation, 1991.

[45] Calma, "A-E-C P&ID User's Manual", Calma Company, 1985.

[46] Calma, "A-E-C Equipment Arrangement User's Manual", Calma Company, 1985.

[47] Calma, "A-E-C Steel Layout & Design User's Manual", Calma Company, 1985.

[48] Calma, "A-E-C Piping Layout & Design User's Manual", Calma Company, 1985.

[49] Calma, "HVAC Layout and Design User Manual", Calma Company, 1986.

[50] Calma, "Raceway Layout and Design User Manual", Calma Company, 1988.

[51] "DEC副总裁谈α-RISC芯片", 计算机世界, 第15期, 47页, 1992年。

[52] Witwer, J. G., "IRIS超级工作站在制造业方面的应用", 视算通讯, 第三期, 1989.2.15。

[53] Waligura, C. L., Motard, R. L., "Data Management on Engineering and Construction Projects", CEP December 1977.

[54] Blaha, M. R., Yamashita, Y., Motard, R. L., "Database Management Systems for the Process Engineer", CEP September 1985.

[55] 宛延, "工程数据库的现状与前景", 计算机世界, 第31期, 1988年。

[56] Prosys, "PRODABAS —— Process Engineering Database Management System", Prosys Technology Ltd.

[57] Mavrovouniotis, M. L. (ed.), "Artificial Intelligence in Process Engineering", Academic Press, 1990.

[58] Xu, Z. H. et al., "The Knowledge-Based Organic Physical Property Data System (KB-OPDS)", *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **30**, (3), (1990).

[59] 杨冀宏, 《人工智能技术在分离过程综合中的应用研究》, 博士论文, 北京化工学院, 北京, 1990年。

[60] 杨双华,《工业过程控制系统结构自动生成及综合的应用理论研究》, 博士论文, 浙江大学, 杭州, 1991年。

[61] Adeli, H., "Expert Systems in Construction and Structural Engineering", Chapman & Hall, 1988.

[62] Mehta, C., "A Distributed CIM System for Process Plants", AIChE 1991 Spring National Meeting & Petrochemical & Refining Exposition, Houston, Texas April 7～11, 1991.

[63] Goltz, G. E. (ed.), "Computer Integrated Process Engineering (CIPE'89)", I. Ch. E. /Hemisphere, 1989.

jisuanji jishu

计算机技术　Computer Technology

罗晓沛　中国科学院研究生院

1. **概述** …… 974
2. **计算机技术的发展** …… 974
2.1. 计算机的发展 …… 974
2.2. 冯·诺依曼结构 …… 974
2.3. 计算机发展的划代 …… 975
3. **计算机系统** …… 976
3.1. 计算机系统构成 …… 976
3.2. 指令系统 …… 976
3.3. 系统的功能层次 …… 976
4. **计算机硬件技术** …… 976
4.1. 计算机硬件基本结构 …… 976
4.1.1. 中央处理器 …… 977
4.1.2. 存储器 …… 977
4.1.3. 输入输出设备 …… 978
4.1.4. 输入输出接口 …… 978
4.1.5. 总线 …… 978
4.2. 计算机存储设备 …… 978
4.2.1. 存储器 …… 978
4.2.2. 主存储器的基本结构 …… 978
4.2.3. 存储器的种类 …… 978
4.2.4. 存储层次 …… 979
4.2.5. 虚拟存储 …… 979
4.2.6. 高速缓冲存储 …… 980
4.3. 计算机体系结构 …… 980
4.3.1. 计算机体系结构的发展 …… 980
4.3.2. 计算机体系结构的分类 …… 980
4.4. 常规计算机体系结构及其发展 …… 981
4.4.1. 以中央处理器为中心的结构 …… 981
4.4.2. 面向外围的结构 …… 981
4.4.3. 以存储器为中心的结构 …… 981
4.4.4. 堆栈机结构 …… 981
4.5. 流水线结构 …… 981
4.6. 并行处理结构 …… 982
4.7. 多处理机结构 …… 982
4.8. 精减指令集计算机 …… 983
4.9. 数据流计算机 …… 983
4.10. 智能计算机 …… 984
5. **计算机软件技术** …… 985
5.1. 计算机软件 …… 985
5.2. 计算机软件的分类 …… 985
5.3. 计算机软件发展过程 …… 986
5.4. 程序设计语言 …… 987
5.5. 操作系统 …… 987
5.5.1. 操作系统的概念 …… 987
5.5.2. 操作系统的功能 …… 987
5.5.3. 操作系统的类型 …… 988
5.5.4. 操作系统的发展 …… 989
5.6. 语言处理技术 …… 989
5.6.1. 语言处理程序 …… 989
5.6.2. 编译程序的功能 …… 990
5.6.3. 编译程序的结构 …… 990
5.6.4. 编译程序的生成 …… 990
5.7. 数据库技术 …… 991
5.7.1. 数据库与数据库系统 …… 991
5.7.2. 3种数据模型 …… 991
5.7.3. 数据库技术的发展 …… 992
5.7.4. 数据库管理系统 …… 992
5.7.5. 关系数据理论 …… 992
5.7.6. 数据库设计 …… 993
6. **计算机应用技术** …… 993
6.1. 科学计算 …… 993
6.1.1. 数值计算方法 …… 993
6.1.2. 数学软件包 …… 994
6.2. 信息管理 …… 994
6.2.1. 信息管理的发展 …… 994
6.2.2. 计算机信息系统研究内容 …… 994
6.2.3. 计算机信息系统的划分 …… 995
6.3. 辅助设计 …… 995
6.3.1. CAD技术的发展 …… 995
6.3.2. CAD工程数据库 …… 996

6.3.3. CAD应用系统 …… 996
6.3.4. CAD系统的划分 …… 996
6.3.5. CAD工作站 …… 996
6.4. 过程控制 …… 996
6.4.1. 实时处理系统的结构和组成 …… 996
6.4.2. 实时处理系统的特点和要求 …… 997
6.4.3. 实时处理用计算机系统 …… 997
基本参考文献 …… 998

1. 概 述

按广义的理解，计算机是机械式计算机、机电式计算机、模拟式计算机、数字式计算机等的统称，它们都是能进行某种分析、运算的机器。但当今，如不加说明，通常所说的计算机却专指通用电子数字计算机，或称电子数字计算机，即computer。

电子数字计算机是以数字化编码形式的信息作为加工对象，一种无需人的直接干预，就能按预定程序自动完成各种算术和逻辑运算的快速电子计算工具。

计算机由计算机硬件和计算机软件两部分构成。按其运算速度、字长、存储容量等主要性能指标，可大体上将计算机划分为巨型机、大型机、中型机、小型机和微型机5大类。尽管不同类型的计算机在性能上有很大的差别，但其功能却可归纳为：科学与工程计算，数据与事务处理，数据检测与过程控制以及辅助设计与辅助制造等。

快速、通用、准确和逻辑性是现代计算机的主要特性：现代计算机硬件的高速高集成度的半导体器件与程序存储原理相结合，使得计算机具有运算高速的特性；现代计算机所提供的指令操作，能把被分解为大量的基本算术和逻辑操作的复杂信息处理任务组合成各种灵活、可变的计算机控制流程，从而使计算机具有通用的特性；数字化编码技术不仅提供了计算机程序加工对象的多样性，可以加工数值、字符、图形、图象和声音等类型数据，而且数字化还保证了运算和控制的极高准确性；数字化也是计算机获得逻辑判断和逻辑运算能力的基础。

计算机的快速性、通用性、准确性和逻辑性是计算机的外部特性，而这些外部特性又是由计算机的高速高集成器件、程序存储与控制方式、数字化信息编码技术和逻辑判断能力等内部特性所决定的。

无疑，电子数字计算机是20世纪人类最伟大的技术成就，它已经成为现代人类活动的不可缺少的工具。计算机的普及和应用已成为现代科学技术和生产力发展的重要标志。其应用已经渗透到包括化学、化工等应用领域在内的社会各行各业和各种学科，掌握计算机技术和应用技术已经成为科学技术和工程人才必须具备的基本素质和要求。

概括地划分，计算机技术可包括3个主要的方面，即计算机硬件技术、计算机软件技术和计算机应用技术。或者将前两者合并称为计算机系统技术。那么，计算机技术即由计算机系统技术和计算机应用技术两部分组成。

2. 计算机技术的发展

2.1. 计算机的发展

世界上第一台电子计算机ENIAC（electronic numerical integrator and calculator），即电子数字积分计算机诞生于1945年2月，1946年2月交付使用。但ENIAC还不是一台存储程序式计算机。它的计算程序要利用外部线路连接形成。世界上首次设计的存储程序式计算机是EDVAC（the electronic discrete variable calculator），即电子离散变量计算机，但最先实现的存储程序式计算机却是EDSAC（the electronic delay storage automatic calculator），即电子延迟存储自动计算机。

在计算机技术近50年的发展史上，最重要的代表人物是英国科学家艾兰·图灵（Alan Mathison Turing，1912～1954）和匈牙利科学家冯·诺依曼（John Von Neumann，1903～1957），他们的杰出贡献为现代计算机科学和技术的发展奠定了基础。

艾兰·图灵是一位数学家，同时也是电子技术专家，他对现代计算机技术的贡献有两方面：一是建立图灵机（Turing machine—TM）理论模型；二是提出定义机器智能的图灵测试（Turing test）。前者奠定了数字计算机的理论基础，后者奠定了人工智能科学的基础。美国计算机协会（ACM）设立的图灵奖是计算机科学与技术的最高荣誉奖。

匈牙利数学家冯·诺依曼是计算机存储程序原理的创始人。1946年，他明确提出在计算机中象存储数据一样存储程序，并提出了一个完整的现代计算机的雏型。近50年来，计算机及计算机技术虽经历重大变革，性能有惊人的提高，但至今冯·诺依曼计算机体系结构仍占据主流地位。冯·诺依曼本人介入了ENIAC的研制，并直接参加了EDVAC的设计和制造，EDVAC较ENIAC的主要改进是：为充分发挥电子元件的高速性能而采用了二进计数制；同时把指令和数据都存储在计算机里，而使机器能自动地去执行程序。

2.2. 冯·诺依曼结构

冯·诺依曼计算机由运算器（ALU）、控制器（CU）、

存储器（MEM）和输入/输出设备（IN/OUT）组成，其结构如图1所示。

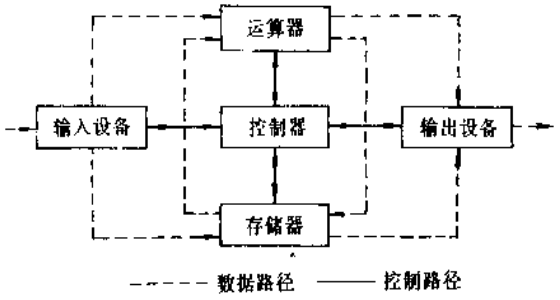


图1　冯·诺依曼型机器的结构

存储程序原理的基点是指令驱动。而程序由指令组成，程序和数据同时存放在计算机的存储器中，计算机按照程序规定的逻辑顺序自动完成由程序规定的处理。冯·诺依曼计算机的主要特征可概括如下：

(1) 计算机以运算器为中心，输入/输出设备与存储器间的数据传送经由运算器完成。

(2) 运算器、存储器、输入/输出设备的操作和相互间的联系由控制器集中管理。

(3) 程序按组成的指令在存储器间的存放顺序执行，程序的分支由转移指令实现。

(4) 存储器是定字长、线性编址的，提供可按地址访问的一级地址空间，地址唯一定义。

(5) 指令、数据由二进制编码表示，采用二进制运算。指令由操作码和地址码两部分组成。

(6) 计算机由指令形成的低级语言驱动。

冯·诺依曼结构和原理，奠定了计算机发展的基础，但有其局限性，从当前计算机应用发展的角度其局限性主要表现在以下方面：

(1) 冯·诺依曼结构以数值计算为主要应用。而对非数值应用，如对自然语言、图形、图象和符号处理能力弱。

(2) 其顺序型的程序算法，限制了并行操作能力的发挥，从而限制了计算机运算速度的提高。

(3) 基于冯·诺依曼计算机发展的软件系统复杂，正确性保证困难，生产率低。

(4) 硬件投资多，可靠性低。

(5) 要求应用人员有较高的程序设计水平和能力。

2.3. 计算机发展的划代

近50年来，计算机技术经历了几次重大变革，而在影响计算机技术发展的诸多因素中，电子器件和计算机体系结构的发展起着主导作用，而电子器件的发展则起到决定的作用。根据计算机所采用的物理器件的不同，可将计算机、计算机技术发展划分为几代。

(1) 第一代计算机　约发展于1946年至1955年期间，是计算机技术发展的早期阶段。采用电子管作为逻辑元件，用阴级射线管或汞延迟线作为主存储器，外存储器主要使用纸带、卡片。其运算速度一般只达到每秒几千次最多至几万次。由专门的程序人员使用机器语言或汇编语言编制程序。国际商业机器公司，即IBM公司的IBM-701是第一代计算机的代表。

(2) 第二代计算机　约发展于1956年至1963年期间。采用晶体管作为逻辑元件，用铁淦氧磁芯体作为主存储器，外存储器主要使用磁带、磁盘，其运行速度每秒可达到几十万次。发展了高级程序设计语言，如FORTRAN、COBOL、ALGOL及其编译系统，并建立了管理程序和简单的操作系统。IBM-7094和美国控制数据公司，即CDC公司的CDC 1604是第二代计算机的代表。

(3) 第三代计算机　约发展于1964年至1971年期间，其特征是用中、小规模集成电路代替了分立元件晶体管，集成电路技术可以在几平方毫米的单晶硅片上集成几十个至百个由电子器件组成的逻辑电路。用半导体存储器逐渐代替铁淦氧磁芯存储器。运算速度已经提高到每秒几十万次到几百万次。在软件方面，形成了较完善的操作系统，为解决软件的兼容而发展了系列机，即在系列内各种型号机器间的软件是兼容的。即一种机型上运行的程序可以在系列内另一种机型上不加修改地运行。IBM-360，IBM-370，CDC-CYBER计算机系列，以及美国数据设备公司，即DEC公司的PDP-11，VAX机等都是系列机，它们是第三代计算机的代表。

(4) 第四代计算机　约发展于1972年至1990年期间，其主要特征是以大规模集成电路（LSI）为主要功能部件，高集成度半导体存储器作为主存储器，计算速度可高达每秒几百万次乃至几亿次。在计算机系统结构方面发展了并行处理技术、分布式系统和网络技术。在软件方面发展了分布式操作系统、数据库管理系统以及高效率的高级语言及其编译系统。

以大规模集成电路LSI为基础的微处理器和微型计算机的发展是第四代计算机的另一重要特征。微型计算机因其体积小、功耗低、价格低廉，性能价格比优于其它类型计算机，而使其应用、推广迅速。微处理器及微型机的出现使计算机技术能迅速地渗透到社会生活的各个领域，从而使计算机的应用真正地得到普及。

(5) 新一代计算机　80年代以来，新一代计算机的研究取得进展，与传统的顺序执行的控制流计算机相比有了本质的变化。新一代计算机，也称为未来计算机。从特征上讲，包括了：高度并行的计算机系统，非冯·诺依曼计算机系统和智能计算机系统。当然，也有人将智能计算机称为未来计算机或新一代计算机，也叫第五代计算机。

新一代计算机的研制中，涉及到人工智能技术、并

行处理技术、知识处理技术、程序语言以及智能接口技术。当前兴起的多媒体计算机技术，无疑也是新一代计算机技术的重要研究内容。

3. 计算机系统

3.1. 计算机系统构成

现代计算机系统由计算机硬件和计算机软件两个基本部分组成。其系统构成如图2所示。

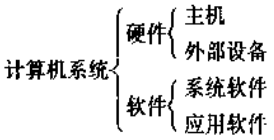


图2　现代计算机系统

计算机硬件是计算机系统中的实际装置，是系统的基础和核心。软件是指挥硬件系统有效运行的所有程序的集合。二者有机结合而构成一个可正常运行的计算机系统。软件又是介于用户和硬件之间的界面，用户必须通过软件来使用硬件，其关系如图3所示。

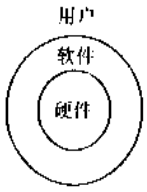


图3　硬件、软件、用户关系示意图

3.2. 指令系统

指令是要计算机执行某种操作的命令，指令系统则是计算机所有指令的集合。它表征了计算机的基本功能，又是计算机硬件的语言系统。指令系统是计算机硬、软件的主要交界面，是计算机体系结构设计中应该研究的重要内容，设计指令系统时，要对指令格式、类型以及操作功能给予充分的考虑。

不同的计算机，指令的格式也是不一样的。要使机器能够识别并能执行不同的操作，指令应该是二进制编码形式。指令长度一般为计算机的一个字长，在该指令中包含有操作码、地址码、各种特征信息。

不同的计算机有各种不同的指令，每种机器的指令数亦不同。但为了满足常规的运算，各类计算机都应具有某些共同类型的指令：

(1) 运算指令　执行算术运算和逻辑运算的指令。

(2) 传送指令　执行存储器与寄存器之间、存储器内地址间传送数据的指令。

(3) 控制指令　执行程序时，根据对相应条件的判断来控制各种动作的指令。

(4) 输入输出指令　驱动输入输出设备，使其完成规定动作的指令。

(5) 特殊指令　针对机器特定功能要求而设置的指令，它随机器的不同而各有特点。

指令由操作码和地址码两部分组成。

操作码	地址码

以算术运算指令格式为例，其中操作码部分指定运算类型，地址码部分指定操作数地址和运算结果地址。

由于程序和数据都存储于存储器中，因此将如何确定数据地址或转移指令地址称为指令的寻址方式。每条指令的寻址方式由指令本身来确定，或按某些预先约定的规则进行。如按地址访问、按堆栈访问、按内容访问等方式，还可在指令中直接表示数据，即立即数。与指令系统一样，不同的计算机的寻址方式也是各不相同的。

计算机内存放的指令的长度应为字节的整数倍，即操作码与地址码长度之和应是字节的整数倍。

3.3. 系统的功能层次

用多级虚拟计算机概念来对计算机系统进行描述，可明确地反映计算机系统的功能层次。每一级虚拟机只对相应层次的观察者而存在。他们只需通过相应层次的语言来理解和使用计算机，并不必关心内层的功能和细节。功能层次结构描述如图4所示。

图4中，第0级和第1级是实现机器指令功能的中央控制部分。从第2级开始面向计算机程序人员，第2级提供了一套可编程的机器指令，第3级加上了操作系统外壳，第4级和第5级分别提供了汇编语言和高级语言界面，第6级则进入计算机应用系统范围，使非计算机专业人员能直接使用计算机，用户通过键盘或其它方式请求提供服务。而更高层次则是整个应用系统的分析与设计，它从问题的需求和规范出发来建立计算机应用系统的模型和系统配置，设计算法，作为应用系统开发的基础。

4. 计算机硬件技术

4.1. 计算机硬件基本结构

由于系统的多样性，计算机硬件结构的差别较大。图5给出一般计算机硬件结构框图。它由中央处理器(CPU)、存储器(MEM)、输入/输出(I/O)接口、外部设备、总线等组成。

计算机硬件的基本功能是正确执行用机器语言表达的指令。

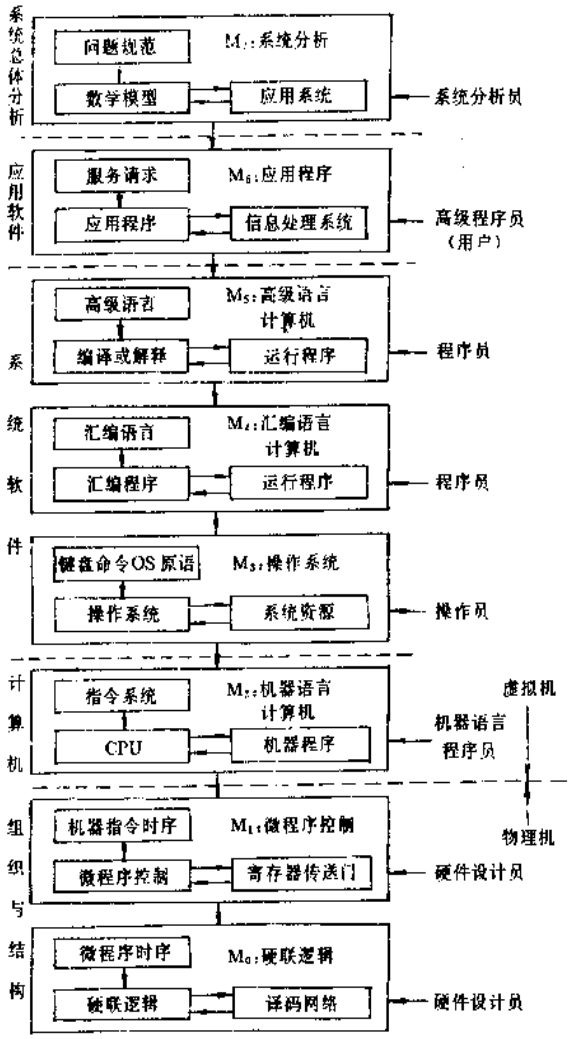


图4　计算机系统的功能层次

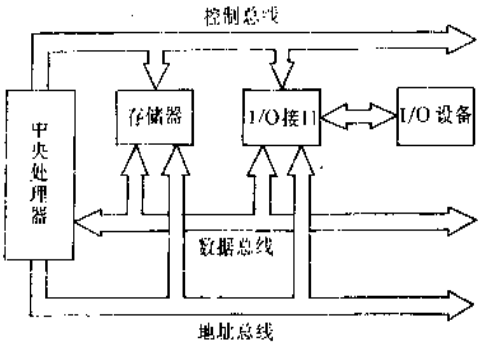


图5　计算机硬件结构框图

4.1.1.　中央处理器

中央处理器（CPU）是计算机硬件的核心部分，它具有运算和控制功能，由控制器、运算器和寄存器组成，也称为处理器。

处理器的功能是取指令、解释指令并执行指令。由控制器从存储器中取出指令，并确定指令类型，对指令进行译码，再控制完成各种操作；运算器提供计算与逻辑功能，即根据指令完成算术运算或逻辑判断；寄存器是处理器内部的存储单元，用于保存程序运行中的状态，存储当前指令的信息，将执行的指令的地址以及保存要进行运算和比较的数据及其结果。

中央处理器由以下主要部件组成，其关系如图6所示。

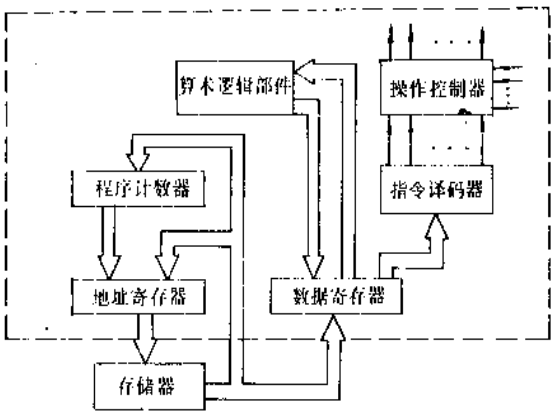


图6　中央处理器结构框图

(a) 算术与逻辑部件　实施各种算术和逻辑运算，主要构成部分是加法器、进位线路和移位线路。

(b) 数据寄存器　暂时存放即将参加操作的数据。

(c) 程序计数器　或称地址寄数器，存放当前要执行指令的地址。

(d) 地址寄存器　将可执行指令的地址、算术和逻辑运算及其它指令所涉及的操作数发往地址总线。

(e) 指令译码器　将要执行的指令的编码译成相应操作控制信号，为执行并完成相应指令做好准备。

(f) 操作控制器　根据指令译码器及相应的信号去完成指定指令的动作，为完成不同指令的功能，要对每条指令的动作和步骤进行组合，产生实现所有指令所需要的全部动作的控制信号。

4.1.2.　存储器

存储器（MEM）是计算机用于存储程序和数据的部分。由指令组成的程序是计算机操作的依据，数据是机器操作的对象。

存储器可分为5个部分。

(a) 存储体　存储信息的介质。存储体划分为单元，并按顺序编号，称为存储单元的地址。单元长度，即含二进位数的个数称为字长。

(b) 地址译码器　对指令的地址码进行翻译，使能确定与地址码所对应的存储单元。

(c) 读写控制线路 确定交换信息的读或写的方式，并按规定方式具体地实现相应操作。

4.1.3. 输入输出设备

简称I/O设备，是实现人机对话的设备。输入设备将计算机要处理的数字、字符、文字、图形、图象、语言以及程序自身各种形式的信息，转换成数字化的计算机编码形式，并存入存储器。输出设备将计算机处理后的结果或中间结果，以预定的形式，如印刷、显示、绘图、语言等提供给用户。现代计算机系统往往带有各种输入设备和输出设备。

4.1.4. 输入输出接口

简称I/O接口，是外部设备与CPU的缓冲部件。I/O设备通过I/O接口与CPU及存储器相连。I/O接口用以解决外部设备的工作速度与CPU和存储器的直接匹配以及信息格式的中间转换。

4.1.5. 总 线

按传递信息的作用分为3种类型：

(1) 数据总线 部件间传递信息的通道，宽度一般随字长而定。数据总线能双向传递信息。

(2) 地址总线 传送存储器、I/O接口地址的通道，其宽度随CPU直接寻址范围而定。

(3) 控制总线 部件间为传递信息所需控制信号的通道。控制信号有从CPU发出，也有送向CPU的。

4.2. 计算机存储设备

计算机存储器是具有记忆功能的设备。存储器的作用是存放二进制数表示的程序和数据。计算机依赖于存储器的内容自动连续地工作。

4.2.1. 存 储 器

用具有两种稳态的物理器件表示二进制数码0和1，称该器件为记忆单元。物理器件可以是磁芯、半导体触发器、LSI-MOS电路中的电容器等，它表示二进制数的一位。位是二进制数的基本单位，也是存储器存储信息的最小单位。一个二进制数由若干位组成，一个整体存入或取出的数称为存储字。若干个记忆单元组成一个存储单元，一个存储单元可以存放一个存储字。大量存储单元的集合构成存储体MB (memory bank)。程序和数据存放在存储体内，它是存储器的核心部分。存储单元被逐一编号，称为地址 (address)，是存储单元唯一标志。

存储体和它周围的逻辑控制线路组成存储器。

存储容量、存储周期、可靠性和性能价格比是存储器的主要技术指标。存储容量是存储器可容纳的信息量的表征，存储周期是存储器工作速度的表征，可靠性以存储器的平均无故障时间表示，性能价格比是存储器的综合评价指标。

4.2.2. 主存储器的基本结构

主存储器的组成框图如图7所示。存储体是信息的存储介质。为了能随机选定任意一个存储单元进行读或写操作，还配有外围电路，由地址译码驱动线路接收CPU发来的地址，转换成电位信号驱动指定存储体中的存储单元。而选中单元输入信息或从中取出信息送上数据总线则由读写控制和I/O电路完成。

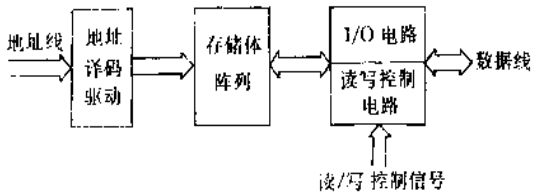


图7 主存储器基本组成

4.2.3. 存储器的种类

存储器可按所用存储信息的介质和所用的存取方式来分类。

(1) 按存储介质分类 早期的存储介质是机械式存储元件、继电器、电子管或水银延迟线以及磁芯存储器。随着技术的发展上述存储器已被磁表面器件、半导体大规模集成电路器件所代替。由于超导技术、激光技术的发展，当前又出现了超导体存储器、光存储器等新型存储器件。

目前绝大多数计算机存储器主要还是半导体存储器、磁表面存储器。

(a) 半导体存储器 半导体存储器件具有集成度高、容量大、体积小，速度快、功耗低、价廉和易维护等优点。60年代半导体存储器件进入计算机主存储器领域。到70年代初，随着大规模集成电路的发展，制造工艺的自动化和低成本，使其取代了磁芯存储器件。半导体存储器按制造工艺可划分为两类，即晶体管双极型和场效应MOS型。半导体存储器与磁芯存储器相比，信息易挥发 (volatility)。多数半导体存储器在掉电时，信息随之消失，故应设计掉电保护，其次是抗干扰性差。

(b) 磁表面存储器 磁盘、磁带、磁卡都是磁表面存储器。磁表面存储器是用非磁性金属或塑料作载体，表面均匀喷涂一层高导磁硬磁材料作磁层制作而成。根据磁盘载体材料不同，磁盘分为软盘和硬盘两大类。用塑料做载体的磁盘称为软磁盘。硬盘的载体是合金材料，硬盘根据其可换性，有可卸、活动硬盘和不可卸、固定硬盘。

(c) 光盘存储器 激光存储技术是70年代的重大

科技发明，当前在计算机存储器的应用上已进入实用阶段。光盘存储器的出现在解决存储容量问题上有重大突破。

应用于计算机存储系统的光盘主要有3种：只读型光盘CD-ROM，一次写入型光盘WORM以及可擦写型光盘EOD。光盘系统由光盘驱动器和盘片两部分构成。它是一种大容量的存储设备。单片光盘的容量可达数百兆。

CD-ROM（compact disk read only memory）是在制作时由厂家一次性写入信息并永久保存的光盘。它适合于存储大信息量的存储对象，如百科全书、图书文献目录、技术资料等。

不可重写光盘一般采用丙烯树脂作片基，在片基上喷涂碲合金薄膜或其它介质。

WORM（write once read many disk）是可由用户写入一次，写入后不能修改的光盘，即是一次写入、多次读出型光盘。WORM适用于保存不允许随意更改文档的应用领域，如图书资料、银行帐册、指纹图象、人事档案等。

EOD（erasable optical disk）是能够重写的光盘。可擦光盘有3种主要类型：磁光型、相变型和染料聚合物型，最先实用的是磁光型光盘。

人们估计，在90年代可擦写型光盘系统必须在性能和价格上作出极大的努力，才能与当前流行的硬、软磁盘系统形成竞争势态。

(d) 特殊固态存储器　半导体存储器属于固态存储器。磁泡存储器、电荷耦合存储器、电子束寄存储器等也都是固态存储器。

磁泡存储器MBM（magnetic bubble memory）是一种非易失性的、固态的、读写存储器，具有密度高、体积小、重量轻、功耗低、坚固等特点，它已经做成集成电路芯片。

常规磁泡存储技术的原理是利用磁泡材料在某一位置的有泡或无泡来表示二进制的1或0。通过电子驱动线路，可使磁泡移动，从而将信息记录，再使用电子探测线路则可读出信息。

磁泡具有其自身的优点，其非易失性优于半导体RAM，易读写性优于半导体ROM、PROM、EPROM等，体积、非机械、坚固、抗恶劣环境、易维护等又优于磁盘和磁带。其重要应用是在军事与航空、航天、通信、工业及仪器仪表领域。

电荷耦合存储器的电荷耦合器件CCD（charge coupled device）是一种集成半导体器件，它利用MOS器件中的电荷来存储数据。

电荷耦合器件是由金属-氧化物-半导体（metal-oxide-semiconductor）组成，所以它是MOS器件。

电子束存储器EBAM（electron beam addressed memory）利用电子束在MOS器件表面写入和读出数据，MOS表面有正电荷代表1，无正电荷代表0。EBAM有可能成为大容量、高速度的存储器，但目前价格还比较贵。

(2) 按工作方式分类　根据存储器的不同工作方式和使用功能，可分为随机存储器RAM（random access memory）、只读存储器ROM（read only memory）、顺序存取存储器SAM（serial access memory）和直接存取存储器DAM（direct access memory）。

(a) 随机存储器RAM　RAM可以随机地对指定地址向存储单元存入或取出或修改信息，且向任何地址进行读写操作所需时间相等。RAM主要用于存放各种输入输出的程序、数据、中间运算结果以及与外界交换的信息和作堆栈用。大部分半导体存储器都是随机存储器。

(b) 只读存储器ROM　ROM可以随机地读出存储内容，但不能写入新的内容。ROM通过特殊线路预先写入存储内容，并能长期保存。也有可由用户一次性读入的ROM-PROM和可擦除和可编程ROM-EPROM，能多次读写。ROM电路较简单、集成度高、成本低，且为非易失性存储器。常把管理、监控程序放在ROM中。

(c) 顺序存取存储器SAM　SAM的典型是磁带，磁带信息按带的顺序存放，信息读取时只能沿带顺序查找。SAM读取时间与信息在磁带的相对位置有关。一般SAM的容量大、速度慢，常用做外存储器。

(d) 直接存取存储器DAM　DAM的典型是磁盘存储器，磁盘的存取方式介于顺序存取与立即存取之间，其对磁道的查找是随机的，而对磁道内的信息查找却是顺序的。磁盘容量大，速度较SAM快，价格便宜，是较理想的外存储器。

4.2.4. 存储层次

存储层次是在综合考虑各种类型的存储器的容量、速度、价格后，建立的有机存储组合，以便满足计算机系统对存储器在性能与价格两方面的要求。典型的存储层次如图8所示。它包括高速缓冲存储器（cache memory）、主存储器（primary memory）、辅助存储器（secondary storage）和海量存储器（mass storage），也叫后备存储器。通常把前二者称为内（主）存储器，把后二者称为外（辅）存储器。

在存储器的系统结构上，通过软硬结合把主存和辅存统一成一个整体。从整体看，其速度接近快速的主存，其容量却相当于辅存，而价格却接近廉价的辅存。做到这一点，就算是形成了存储层次。

4.2.5. 虚拟存储

存储层次的形成，提高了存储系统的性能价格比。在此基础上进一步形成了广泛使用的虚拟存储系统。在虚拟存储环境下，编程可使用的存储空间为主辅存储层次存储容量，该空间比主存实际空间大得多，程序可在该

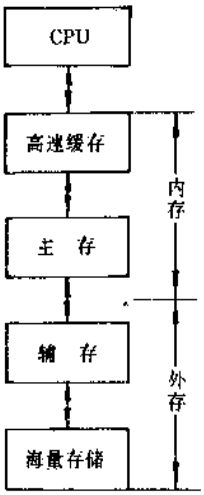


图 8 存储层次

虚拟空间内统一编址。这种指令地址称为虚地址或逻辑地址，对应存储容量为虚存容量。

虚拟存储器是存储层次概念的发展，它属于存储层次，而存储层次却并非必须有虚拟存储器。虚拟存储系统与非虚拟存储系统的差别是：前者允许用户用比主存大得多的地址空间来访问主存，但每次访问都必须进行虚、实地址转换。而后者程序只能以主存地址空间或分配的部分主存地址空间为访问对象，且无须地址变换。

4.2.6. 高速缓冲存储

高速缓冲存储方式是在 CPU 和主存中间构成高速缓冲——主存层次（cache）。Cache 在速度上能与 CPU 相匹配，在容量上能存储在一定时间内 CPU 所要处理的程序和数据。同时要求 cache 地址与主存地址的自动变换、地址映象和调度。

高速缓冲存储方式和虚拟存储方式在原理上是相通的，但前者要求高速度，因而实现中采用了全硬件技术，而后者用软、硬结合技术来实现。

4.3. 计算机体系结构

计算机体系结构被抽象地定义为：程序设计者所看到的一个计算机系统的属性，即概念性结构和功能特性。计算机体系结构作为一门学科，主要研究硬件、软件功能分配和对硬件、软件界面的确定。

4.3.1. 计算机体系结构的发展

当前的大多数计算机系统虽然还是以存储程序原理为基础的冯·诺依曼结构，但仍然有了许多重大的变化：

(a) 计算机体系结构从基于串行算法的结构改变为适应于并行算法的结构。向量计算机系统、并行计算机系统和多处理机系统都属于这种结构。

(b) 计算机体系结构从传统的指令驱动型结构改变为数据驱动型和需求驱动型结构。数据流计算机系统和归约计算机系统都属于这种结构。

(c) 计算机体系结构从面向机器语言改变为面向高级语言。使高级语言与机器语言的语义距离缩小。高级语言计算机系统是这种结构的代表。

(d) 适应于操作系统和数据库管理系统软件的计算机硬件体系结构。操作系统计算机和数据库计算机是这种结构的代表。

(e) 从集中式改变为功能分散化、专业化的功能分布式系统结构。

(f) 从处理数值信息的计算机体系结构改变为处理非数值信息的智能计算机体系结构。

其中高度并行计算机适应于大规模的数值计算和知识处理。数据流计算机，归约计算机，函数计算机都突破了冯·诺依曼系统结构，属于非冯·诺依曼计算机。智能计算机是新一代计算机的代表，是一类依靠知识进行逻辑推理，利用经验性知识对不确定的事实进行非精确性推理的计算机系统。

4.3.2. 计算机体系结构的分类

对现有计算机系统结构有多种分类方法。目前流行的分类方法有：Flynn 分类法（1966 年）和冯泽云分类法（1972 年）。科学的分类方法有利于对计算机体系结构和组成特点的认识，有助于对计算机工作原理和性能的理解。

(1) Flynn 分类法 Flynn 于 1966 年提出按照指令流和数据流的多倍性概念对计算机系统进行分类。其基本依据是，计算机基本工作过程就是对指令流的执行和对数据流的处理。指令流是机器执行的指令序列，数据流是由指令流调用的数据序列。而多倍性是指在系统最受限制的元件上，同时处理同一执行阶段的指令或数据的最大可能的个数。

按照指令流和数据流的不同组织方式，Flynn 把计算机体系结构分为 4 类：

单指令流单数据流 SISD

单指令流多数据流 SIMD

多指令流单数据流 MISD

多指令流多数据流 MIMD

SISD 是传统的顺序处理计算机。SIMD 的代表是阵列处理机或并行处理机。MISD 属于一种理论分类结果。多数多处理机系统都属于 MIMD 类型。

(2) 冯泽云分类法 冯泽云于 1972 年提出按照最大并行度对计算机体系结构分类。将最大并行度定义为：计算机体系在单位时间内能够处理的最大二进制位数。同时将最大并行度的计算转化为字宽（n 位），即在一个

字中同时处理的二进位数与位片宽度（m 位），即在一个位片中能同时处理的字数的乘积。

根据上述最大并行度概念，可得出4类不同处理方法的计算机体系结构：

字串行、位串行 WSBS

字串行、位并行 WSBP

字并行、位串行 WPBS

字并行、位并行 WPBP

上述4种划分都能找到其对应的机器，其中 WSBS 是计算机发展初期的纯串行计算机，WPBP 则为全并行处理的计算机系统。而有相当多的计算机则为 WPBS 类。

上述分类法属于结构分类。

(3) IEEE 分类法　1989年 IEEE 的专门委员会，根据计算机的演变和发展，又将计算机分为6类：

大型计算机，或称为主机（mainframe），包括目前的大、中型机；

小型计算机（minicomputer）；

微型计算机（microcomputer），与其相当的有个人计算机（personal computer），高档微机在向着超级微机方向发展，低档微机在向便携式、笔记本式个人计算机发展；

工作站（workstation），一类具有处理特殊业务能力的高档次微机，如图形、图象处理、辅助设计等，它有大屏幕、高分辨的显示器和大容量内、外存储器；

巨型计算机（super computer），或称为超级计算机；

小巨型计算机（mini supercomputer），或称为小型超级计算机。

新的分类更反映了现代计算机的特征和相应类型计算机的应用领域。

4.4. 常规计算机体系结构及其发展

常规体系结构是指基于冯·诺依曼结构的体系结构及其相应发展。

4.4.1. 以中央处理器为中心的结构

它是典型的冯·诺依曼结构。中央处理器是由运算器、控制器和寄存器组成的。其系统运行具有以下特点：

机器以运算器为中心，部件操作由控制器集中控制；

程序和数据同在主存储器中存放；

存储器按地址访问；

指令执行顺序由指令计数器决定；

指令由操作码和地址码组成；

指令和数据都是二进制编码并不加区别。

由于这种结构的所有操作都由 CPU 控制，故称为以 CPU 为中心的结构。

4.4.2. 面向外围的结构

为了提高 CPU 与外部设备交换的速度，有些计算机系统在 I/O 的控制上采用了 I/O 处理机方式，它属于面向外围的体系结构。它又包含 I/O 通道方式和外围处理机方式。

(1) I/O 通道方式　通道是信息进出机器的通路。机器通过通道与外围设备相连接。通道的方式有多种形式：字节多路通道、数组多路通道和选择通道。它们与各种速度的外围设备构成数据流量平均的 I/O 子系统。

(2) 外围处理机方式　通道工作方式依赖于 CPU，使整个系统效率将受影响。采用外围处理机方式，外围处理机有自己独立的指令系统，可以独立执行有关外围处理程序。外围处理机与主机构成一个完整的高速计算机系统。用外围机指令所编制的外围处理程序存放在主存储器，可随时调用来管理外设，中央处理机不直接与 I/O 通道发生联系。

上述两种方式有利于提高中央处理机与外围设备的并行度，从而提高系统效率。

4.4.3. 以存储器为中心的结构

主存储器通过总线与多台 CPU 和多台输入输出处理机连接，构成以存储器为中心的结构。各个处理机在存储控制器的排队线路和总线分配的统一控制下，并行地实现与主存的信息传送。

4.4.4. 堆栈机结构

计算机系统在控制上采用了与逆波兰表示法相适应的堆栈结构，在指令格式中取消了地址部分，又称零地址方式。

这种采用后进先出堆栈结构的计算机系统，不需要存取中间结果，节省指令执行时间，缩短了指令长度，从而节省存储空间，更为编译技术提供了方便。

4.5. 流水线结构

流水线技术将一个重复的时序过程分解成为若干个子过程，而每个子过程都可有效地在其专用功能段上与其它子过程同时执行。

一条指令的解释过程就可以根据整个过程进一步细分为若干子过程。如可把指令解析过程分解成“取指令”，“译码”，“取操作数”和“执行”4个子过程，并分别由各自独立的部件来实现。显然，子过程的尽可能的同时执行比顺序执行提高了指令执行的并行性。

流水线技术的特点：

(a) 流水线可分成若干个互有联系的子过程或称子过程功能段。

(b) 实现子过程的功能段所需时间尽可能相同，避免产生处理瓶颈，使流水线断流。

(c) 形成流水处理，需要有准备时间，才能使流水过程稳定。

(d) 当指令流不能顺利执行时，会使流水过程中断，再形成流水过程时，还需要准备时间，将影响效率。

流水线结构不仅用于指令的解释过程，而且可以应用于各种大量重复的时序过程，广泛用于计算机结构的其它方面，因此就有按不同结构和不同方式的分类。

(1) 按完成功能分类

(a) 单功能流水线 完成一种固定功能的流水线，如实现浮点加法、减法或乘法。

(b) 多功能流水线 一个流水线有多种联接方式，实现多种功能。

(2) 按联接方式分类

(a) 静态流水线 在同一时间内，流水线的各段只能按同一种功能的联接方式工作。

(b) 动态流水线 在同一时间内，流水线的各段可按不同功能的联接方式工作。

(3) 按流水的级别分类

(a) 部件级流水线 处理机的算术逻辑部件的分段，使各种数据类型能进行流水操作，也称为运算操作流水线。

(b) 处理机级流水线 指令解释过程中功能段的划分，按流水方式组织，也称为指令流水线。

(c) 处理机间流水线 两台以上的处理机串行处理同一数据流，每台完成一个任务，也称为异构型多处理机系统。

(4) 按数据表示分类

(a) 标量流水处理机 对标量数据进行流水处理。

(b) 向量流水处理机 对向量各元素进行流水处理。

流水线的主要性能指标是：吞吐率、加速比和效率。

(1) 吞吐率 单位时间内流水线所能处理的任务数或指令数或流水线能输出的结果数量。它是衡量流水线速度的主要性能指标。

(2) 加速比 m 段流水线的速度与等效的非流水线的速度之比。流水线的段数越多，则加速比越高。

(3) 效率 流水线的各段有通过时间和排空时间，其比为设备的利用率，即效率。

流水线的效率与吞吐率之间一般为正比关系。

采用流水结构的高性能单机系统，属于单指令流多数据流 (SIMD) 计算机。它采用时间重迭技术来提高机器的并行性。

4.6. 并行处理结构

并行处理技术利用重复设置多个同样的处理单元，按照一定的方式相互连接，在统一的控制部件作用下，各自对分配来的数据并行地完成同一条指令所规定的操作，从而实现操作级的并行处理，达到提高系统速度的目的。

并行处理机的典型结构有两种：

(1) 具有分布存储器的并行处理机结构 这种结构有两类存储器，一类存储器附属于主处理机。主处理机主要实现整个并行处理机系统的管理功能。操作系统常驻于附属存储器。另一类存储器分布在各个处理单元，用来存放程序和数据。处理单元的数量与存储器数量相等，处理单元仅与自己的存储器直接相连。为了有效进行高速运算，数据应合理分配，使各处理单元尽可能地使用自己存储器中的数据进行运算。各处理单元间采用互连网络实现数据交换。

(2) 具有共享存储器的并行处理机结构 这种结构由若干个存储器构成统一的并行处理机存储器，通过互连网络为整个系统的所有处理单元共享。为了克服存储器的冲突，不产生数据传输时的瓶颈现象，应尽量合理分配数据，使被处理的数据来自不同的存储器。

并行处理技术的特点：

(a) 资源重复 多处理单元对向量包含的各分量同时进行运算，要提高并行处理速度，主要靠增多处理单元的资源来获得。

(b) 连接模式 处理单元间通过互联网络通讯，不同连接模式确定并行处理结构。

(c) 算法联系 结构与一定算法相联系，在设计上必须把体系结构与算法研究紧密结合，因而系统具有专用性。

(d) 复合结构 多处理单元组成阵列并行地处理向量；控制部件由一台标量机完成；系统管理由高性能处理机担负。因此，并行结构是多机复合系统结构。

阵列机系统是并行处理机最常见的结构，它由一定数量的处理机按一定规则的几何形式构成阵列。阵列机属于单指令流多数据流 (SIMD) 形式，最适合作向量数组运算。每个处理单元相当一个向量数组元素的运算器，包括完成定点和浮点的多种运算操作。

4.7. 多处理机结构

多处理机技术利用多台处理机组成系统。每台处理机有自己的控制部件，可执行独立的程序。处理机共享公共的主存储器和所有的外部设备。

(1) 多处理机的构成

(a) 异构型多处理机系统 由多个不同类型，至少有担负不同功能的处理机组成的系统。它按照作业要求顺序，依次对多个任务进行加工，各自完成规定的功能动作。

(b) 同构型多处理机系统 由多个同类型，至少有担负相同功能的处理机组成的系统。它同时处理同一作业中能并行执行的多个任务。

(c) 分布式处理系统 若干台具有独立功能的处理机相互连接的系统，在分布式操作系统统一控制下协调

工作，且最少依赖于集中的程序、数据和硬件系统。

使用高速多处理机的主要目的是利用多台处理机并发地执行一个作业，使得执行速度比单处理机快。但在某些应用中，使用多处理机的主要目的却是为了高可靠性而不仅是高性能。当某台处理机出现故障时，它的任务可由系统中的其它处理机来完成。当然，这两类多处理机系统的设计原理是不相同的。

当多处理机系统的多台处理机同时运行时，要求所有的处理机都应协同地工作，无一处于空闲状态，从而达到理想的峰值运行状态。实际上，峰值性能却是很难达到的。引起性能下降的原因可归结为：

(a) 处理机间的通讯将产生延迟；

(b) 处理机间的同步开销；

(c) 任务不足时将出现处理机空闲；

(d) 系统控制和调度所需要的开销。

(2) 多处理机的性能　多处理机的性能在很大程度上依赖于 R/C 值，其中 R 代表程序的执行时间，C 代表用于通信的开销，该比值表示每一单位计算的开销。当 R/C 值很小，则开发并行性优越性小。当 R/C 值很大，则开发并行性优越性大。

R/C 比值是衡量任务粒度（task granularity）大小的尺度。在粗粒度（coarse grain）并行情况下，R/C 比值比较大，每个单位计算只需要少量的通信。在细粒度（fine grain）并行情况下，R/C 比值比较小，每个单位计算有很大的通信量和其它开销。通常，细粒度并行性需要使用许多台处理机，而粗粒度并行性只需要较少台处理机。

一般为了获得最高性能，总是设法把一个问题分成尽可能小的粒度，以便获得最大并行性。但是如果同时带来了最大的开销，则最大并行性就不一定是最佳解决方案。因而长期以来系统结构设计人员一直在为获得粗、细粒度之间的合理分界线进行着讨论和研究。

多处理机系统属于多指令流多数据流（MIMD）计算机，它可以实现任务、作业级的并行处理，而开销和有效并行性是它要解决的两个最重要的问题。

4.8. 精减指令集计算机

传统的计算机一般遵循冯·诺依曼结构。为了适应计算机应用的多种需求，它们被引入了各种具有复杂功能的指令，从而使得指令系统复杂化。精减指令集计算机 RISC (reduced instruction set computer) 正是针对这类传统的复杂指令集计算机 CISC（complex instruction set computer）而发展起来的一种新型体系结构。

对 CISC 的研究发现，CISC 的各种指令的使用频度相差悬殊。约在 80% 的运行时间里仅执行指令系统中的 20% 的指令，约 80% 的指令较少使用，而很少使用的指令却又是较为复杂的指令。计算机为了实现这些指令的功能，使其体系结构变得复杂化，运行速度降低，并难以有效地利用 VLSI 技术。同时也增加了计算机设计的时间与成本。

1975 年开始，对计算机指令系统的合理性进行了研究，并逐步形成了 RISC 技术。虽然 RISC 结构在本质上还有冯·诺依曼结构的特征，但在自身结构和技术上却有了很多变化和特点。

(1) RISC 的设计原则　要使计算机系统设计达到最高的有效速度，只将能对系统性能产生净增益的功能用硬件来实现，而其它的则由软件实现。

排除实现复杂功能的指令，仅保留确能提高机器性能的指令，以达到精简指令集的目的。通常指令在 30～120 条左右。

采用优化编译，充分考虑对高级语言的支持度，将编译器作为机器的基本功能。

(2) RISC 的技术特点　并行处理技术是 RISC 的显著技术特点，而多处理技术也是 RISC 的发展趋势。

为了使 RISC 的正常指令流能在一个机器周期内完成，多数 RISC 机器都采用流水线结构。

采用多级 cache 存储器结构，以保证 cache 的一致性，即送数指令返回结果与最近取数指令给出的相同地址结果的一致性问题。

采用对称多处理（SMP）技术，即集成多个相同的 RISC 处理器于同一芯片，各处理器有自有存储器，并共享公共主存、外部设备和操作系统。处理器间通过共享取数指令进行信息交换。

4.9. 数据流计算机

数据流机体系结构突破了冯·诺依曼结构，是一种非冯·诺依曼结构计算机。数据流机里没有指令计数器，指令的执行由数据来驱动，把控制流变为数据流，程序顺序性仅受指令内部数据相关性控制。数据流机没有常规的变量概念和所有操作都具有函数性。

(1) 数据流计算机结构　按照对数据记号的处理方法的不同，可分为静态和动态两种数据流机。

(a) 静态数据流机　数据记号沿数据流程序图的有向分支线到达操作符结点。当所有操作数据都出现在输入分支线上，且输出分支线上没有数据记号时，开始执行结点操作。任何一个节拍内任何一条分支线上只允许传送一个数据记号。记号不作标号，记号在结点之间传递由控制记号来定时同步。

(b) 动态数据流机　数据记号可带标志，即带标志记号。数据记号在数据流程序图的有向分支线上移动时，一条分支线上可同时存在几个带标志的记号。标志是每一个记号的附加标号，它唯一确定记号的状态。

动态数据流计算机可以最大限度地开发程序的并行性。

(c) 普遍化的数据流计算机组织 静态或动态数据流计算机都是环形流水线结构，可以抽象为一种如图9所示的普遍结构。

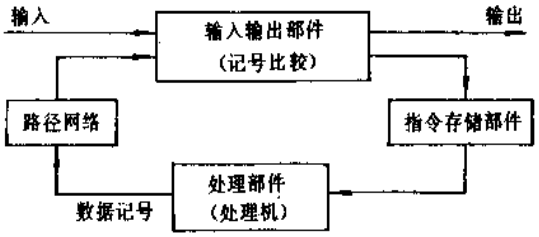


图9 数据流机普遍结构

流水线环内有4个资源部件：指令存储部件存放指令序列；处理部件并行执行可执行指令；路径网络传送数据记号，将记号中所含操作数送入需要的指令中；输入输出部分是数据流机与外界的接口。

当前，大部分数据流机还只做为冯·诺依曼计算机的后端机使用。由主机完成程序的编辑、编译及各种输入输出功能，后端数据流机仅完成函数计算。但人们最终目标是要设计出能独立工作的数据流计算机，而一台能实用的数据流计算机要由多个如图9所示的数据流环组成，由基本模型加以扩充和改进，不同的扩充和改进方案就形成了多种数据流计算机。

(2) 数据流计算机性能 数据流驱动计算的设想可追溯到70年代初，但可供实用的结构模型的建立却是80年代后、90年代初的研究成果。数据流计算机在许多方面的性能优于冯·诺依曼型计算机，但也有许多潜在问题和不足。

数据流计算机的优点可归纳为：操作的高度并行性；适应于VLSI技术；有利提高软件生产率。缺点为：操作开销过大；难于利用传统计算机的研究成果。

4.10. 智能计算机

智能计算机是新一代计算机的代表。它是一类为适应智能信息处理的需要而研究的，不同于传统计算机系统的新的计算机系统。人们为它设定的目标可归纳为：

(a) 增强计算机智能，提供更友好的用户界面；

(b) 支持多媒体信息的输入、处理和输出；

(c) 提供用自然语言对话方式进行的信息处理能力；

(d) 具有保存和处理知识的能力，配备有管理知识的知识库系统；

(e) 能够自学和推理，积累和扩展知识。

日本的新一代计算机技术研究所 (ICOT) 为智能计算机设计的基本结构如图10所示，包括以下几部分：

(a) 知识库 (KB)、知识库计算机 (KBM) 和知识库管理系统 (KBMS)；

(b) 问题求解和推理机；

(c) 智能接口系统；

(d) 应用系统。

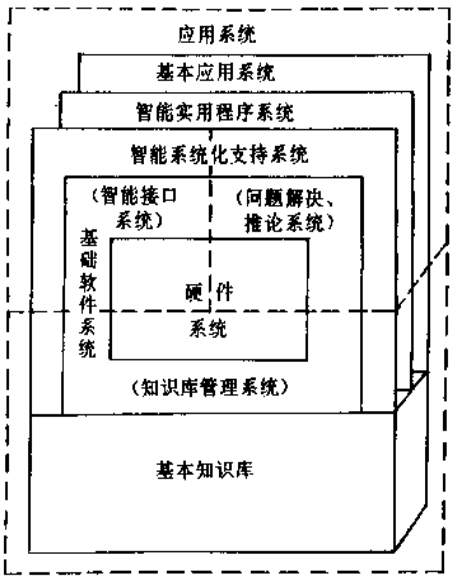


图10 智能计算机系统的基本结构

智能计算机的软件和硬件系统提供3种基本功能，即智能接口，知识库管理以及解题和推理功能。智能接口支持人机对话，其会话方式包括：语音、图形、图象、文字以及用自然语言进行交互。知识库管理功能，可以在几秒钟内取出推理所需要的一个知识库，实现这一功能的主数据库估计需要100～1000GB的容量。解题和推理相当传统计算机的中央处理器的功能，它的最大性能指标是每秒钟完成100M到1G个逻辑推理动作。

图11显示了智能计算机的层次结构。

(1) 基本应用系统 主要应用领域是以知识库为基础的各种专家系统。应用系统包含着3个子系统，即交互作用子系统、处理子系统和管理子系统。其中，交互作用子系统将获得的语言或图象知识转换成对问题的描述；处理子系统将运用与解题有关的知识，完善问题描述，并给出问题解答。管理子系统是管理知识库，回答查询要求，并提供处理子系统所需要的各种知识数据。

(2) 基本软件系统 直接反映应用系统结构。基本软件系统包含着3个子系统，即智能接口、解题和推理以及知识管理系统。智能接口子系统包括各种基本接口软件，支持通过多种媒体形式使用计算机。并提供程序和数据转移，智能故障诊断、恢复、维护功能。解题和

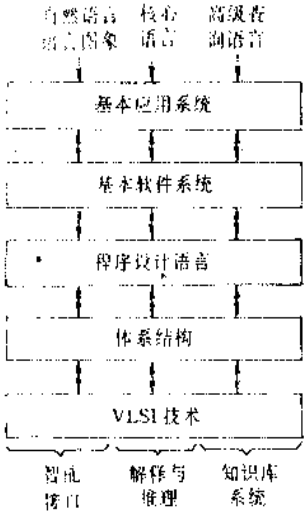


图 11 智能计算机的系统层次

推理系统包含各种解题和推理策略选定、方法生成等方面的软件。知识库管理系统提供了知识库的各种基本管理功能。

(3) 程序设计语言 智能计算机将提供 3 类程序设计语言：自然语言、语音和图象的交互使用；基于知识库的高级查询语言；联系于解题和推理系统的核心语言。基于谓词逻辑的 PROLOG 语言是智能机的核心语言，它被视为智能机的机器语言。解题推理机和知识库机使用面向逻辑的程序设计语言，使用这种语言给智能机编制应用程序，以支持逻辑推理和知识描述。

(4) 计算机体系结构 智能计算机系统应该由 3 种机器构成一个整体，即智能接口机、解题和推理机和知识库管理机。解题与推理机的基础是执行数据流的逻辑编程机；知识库管理机的基础是相关数据库机和相关代数机的集合；智能接口机是以专用的 VLSI 处理器为基础、用于语言处理和信号处理。

(5) VLSI 技术 大规模集成电路 VLSI 技术的应用是智能计算机高性能的基本保证。为了充分利用 VLSI 技术，需要使智能计算机结构和算法适应于 VLSI 的开发，以及提供完善的辅助开发手段。VLSI 技术更广泛地应用于计算机技术，无疑对计算机未来发展有着重大意义。

智能计算机是正在开发的新一代计算机系统，目前的典型机器有日本第五代计算机计划的 ICOT 开发的顺序推理机 SIM 以及并行推理机 PIM；美国南加州大学的面向语义网络知识表示的多机系统 SNAP；美国 MIT 的神经元网络的多处理机系统 CM 等。

除上述智能计算机外，人们认为，光计算机或者超导计算机也可能是新一代的计算机。

5. 计算机软件技术

5.1. 计算机软件

计算机软件是计算机系统的组成部分。它和硬件一起，相互配合构成了一个完整的、可以正常运行的计算机系统。

软件是计算机系统中供使用的所有程序的总称。一般将软件按其功能划分为两大类，即系统软件和应用软件。

系统软件的主要功能是对整个计算机系统，也包括软件系统本身，进行服务、管理、调度及监视。它包括计算机操作系统、计算机各种管理程序、监控程序、调试程序、编辑程序、各种程序设计语言的编译或解释程序以及数据库管理系统等。

应用软件是为计算机在各种业务领域中的具体应用而设计的多种多样的程序。应用软件又可以分为通用型的应用软件和专用型的应用软件。如一般的文字处理软件、通用的财务软件和某些工具型软件都可以划分成通用型应用软件。而针对具体业务需求而开发的应用软件，如企业管理软件、生产过程控制软件等都认为是专用型应用软件。

一般而言，系统软件是面向所有的计算机用户的。而应用软件的设计却有很强的针对性。计算机用户利用系统软件做为工具，再根据具体的应用需求开发出专用的应用软件系统。为一项专门的应用开发的软件是无法或不能用到另一项应用上去的，即使它们的业务其为近似也是如此。

软件与程序是两个有密切联系而又有差别的概念。从宏观的观点看，软件是所有程序的全体。而从微观的观点看，软件是具体程序并加上所有对该程序的说明材料，通常称为文档的总称。

5.2. 计算机软件的分类

现代计算机系统的软件分类如图 12 所示。在系统软

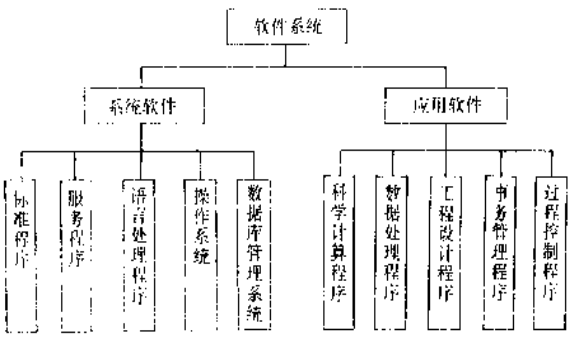


图 12 现代计算机系统软件分类

件和应用软件的下层尚可细分为若干类型。由于计算机技术的发展和应用的演变，系统软件与应用软件的界限亦在发生变化。甚至计算机硬件与软件的界限也在发生变化。如早期把数据库管理软件——数据库管理系统划分在应用软件类，而现在都认为它属于系统软件的范畴。为了实现某些功能，可以用软件来完成也可以用硬件来完成。软件硬化是经常采用的一种技术手段，即所谓固件技术。随着对计算机性能的要求和硬件技术，特别是大规模集成电路技术的发展，软件硬化已经成为一种趋势，它有助于提高计算机系统的性能。

计算机系统软件一般包括下述内容。

(1) 标准程序库　标准程序是按标准格式编写的、供开发应用程序时使用的常用程序。如在数值计算中，计算初等函数、数值积分、方程求根，乃至线性代数方程组数值解法、微分方程数值解法的计算程序等，它们都属于常用程序。

标准程序是经过精心加工，在算法和程序技巧上都经过反复推敲，并按标准格式编写的程序。每个程序都提供详细的使用说明，用户可按需要选择使用。一般标准程序都集中存放形成标准程序库，通常存放在辅助存储器中，当使用时调入内存储器。

(2) 语言处理程序　早期的计算机应用使用的是机器语言，现代计算机系统的应用都以高级语言为主要编程工具，必要时才会使用较低级的汇编语言。

汇编语言和高级语言程序，计算机都不能直接执行，需要经过翻译和解释，即需要经过转换。实施将程序设计语言转换成可执行代码的程序，统称为语言处理程序。

(3) 服务程序　服务程序即实用程序 (utility program)，它为应用程序的开发提供各种服务，其主要功能包括：用户程序的装入、连接、编辑、查错和纠错；硬件故障诊断；数制转换；数据和文件的复制和整理。

装入程序 (loader)　将程序和数据经由外部设备装入内存储器。

连接程序 (linker)　将分别编译的程序模块连接成一个程序整体。

编辑程序 (editor)　为源程序的编制提供编辑手段，可以修改、删除或插入。

查错和纠错程序 (debugger)　辅助对程序进行调试和排除错误。

诊断程序 (diagnostic program)　用来检查硬件故障和确定故障元件位置。

数制转换程序　可使程序编制者直接用十进制数输入，由计算机自动转换成机内二进制数。

(4) 操作系统　操作系统 OS (operating system) 是控制和管理计算机硬件和软件资源，合理组织计算机工作流程以及方便用户使用计算机资源的程序和数据的总体。

(5) 数据库管理系统　数据库管理系统 DBMS (database management system) 是操纵和管理数据库的软件。它支持多个用户共享数据库资源，即建立、修改和查询数据库。

计算机应用软件按应用领域分类，大致可划分成5种类型：科学计算软件、数据处理软件、工程设计软件、事务管理软件和过程控制软件。

(1) 科学计算　科学计算是以计算机为运算工具，用数值方法求解科学研究中所出现的数学问题的应用，通常也称为数值计算。它是早期计算机应用的唯一领域。进行数值计算也是早期计算机设计与生产的主要目的。伴随着计算机技术的发展形成了一门完整的数学学科，即计算数学。而计算机在其它学科中的应用又为学科的发展注入新的内容，如计算物理、计算化学等。

(2) 数据处理　数据处理是计算机应用的主要领域，它以数据的收集、整理、存储、统计为目的。充分地利用了计算机的快速性和准确性。实验数据的处理、测量数据的处理、统计数据的处理等都是计算机数值处理的具体应用。同时数据处理又与科学计算和事务管理具有相关性，数据往往是科学计算的对象和事务管理的依据。

(3) 工程设计　工程设计与数值计算密切相关，以数值计算结果代替模拟试验结果是工程设计中经常采用的方法。计算机在工程设计中另一种重要的应用是计算机辅助设计技术，即 CAD 技术。计算机辅助设计技术的延伸，可以发展为计算机辅助制造，即 CAM 和计算机辅助课堂示范教学，即 CAI 等，它们可以统称为计算机辅助系统。

(4) 事务管理　事务管理是计算机在管理领域中的应用。它是当前计算机的主要应用领域。它包括计算机管理信息系统 (MIS)、决策支持系统 (DSS) 和办公自动化系统 (OA) 等。现代事务管理或称事务处理系统大多是建立在数据库系统基础上的计算机应用系统。数据库技术成为建立系统的核心技术。

(5) 过程控制　过程控制，特别是实时控制是计算机在自动控制领域中的重要应用。它涉及数据的采集和处理技术，包括传感器及测量技术、数据转换、数据处理以及自动化技术。计算机也是现代测量与控制系统的核心部分，它除了需要硬件技术支持外，软件技术的支持也是重要的。如实时操作系统、汇编语言程序设计等，都在过程控制中起着重要作用。

5.3. 计算机软件发展过程

随着计算机应用发展，软件技术跨越了5个阶段：50年代的程序设计初级阶段；60年代的系统软件完善阶段；70年代的应用软件发展阶段；80年代的软件蓬勃发展阶段。展望90年代，计算机软件作为世界上发展最快

的高新技术，将在国际标准化和应用多样化道路上继续得到发展。并在集成化，实用化，可重用性，可移植性等方面取得更大的进展。在新技术的应用，如多窗口技术、面向对象的技术和多媒体技术等方面取得更瞩目的进展。在软件工程方法和计算机辅助软件工程(CASE)工具等方面有更系统、更完备的方法和更实用的工具得到普及和推广应用。

5.4. 程序设计语言

程序设计语言也称为计算机语言，是计算机用户在计算机上完成某些具体任务时用以书写程序的语言，它是一种人工语言。程序设计语言依其与计算机的相关程度不同可分为：机器语言、汇编语言和高级语言。高级语言也称为算法语言。

一个程序设计语言有它完整的用于描述计算过程的符号系统。它有严格的语法规则和相应的语义定义。语义定义说明程序语言中各种成分的意义。程序设计语言是一种可以直接或间接在计算机上有效地实现的语言。

(1) 机器语言　机器语言 (machine language) 是一种可以由某种机器的硬件直接执行的二进制代码形式的语言。机器语言由一组机器可执行的指令组成。机器语言是一种与机器密切相关的语言，是计算机早期使用的一种低级语言。

(2) 汇编语言　汇编语言 (assembler language) 也是一类面向具体计算机的语言。其指令的大部分与机器指令相对应，但采用了符号形式。即采用符号形式的命令名，并可以符号名变量作为命令的操作对象。有的汇编语言还提供用户定义抽象指令的宏 (macro) 指令。提供宏指令功能的汇编语言称为宏汇编语言，它是汇编语言的一种功能扩展。

(3) 高级语言　高级语言 (high-level language) 是一大类具有完全符号形式表示的且完全独立于具体机器的程序设计语言。常见的语言大多是高级语言。高级语言是一种过程化的语言。用高级语言编写程序，不必了解计算机的内部逻辑，只需考虑解题、算法的逻辑和过程的描述，把解决问题的执行步骤通过语言表达出来。

一般地，将机器语言称为计算机的第一代语言，汇编语言称为第二代语言，高级语言称为第三代语言。而近年来，相继出现了第四代、第五代语言。

第四代语言是非过程语言。使用这种语言，不用对问题解法和处理过程进行描述，只要说明所要完成的加工和条件，指明输入数据和输出形式，即可得到问题的结果。而其它的工作由系统自动处理。关系数据库中的结构化查询语言 SQL 具有第四代语言的特征。

第五代语言是智能性语言。它具有第四代语言的特征，而且具有更完善的、智能性的功能。它广泛应用于抽象问题求解、数据逻辑、公式处理、自然语言理解、专家系统和人工智能等领域。PROLOG 语言具有第五代语言特征。

高级语言按其描述计算过程的出发点不同又可分为过程式语言(procedural language，如 FORTRAN，PASCAL，Ada)，函数式语言 (functional language，如 LISP) 和逻辑式语言 (logical programming language，如 PROLOG)。

程序设计语言的研究是计算机科学中最活跃的领域。几十年来，设计和实现过的程序设计语言在千种以上。而真正得到应用推广的却只有 10～20 种。但至今对语言机制的研究一直还是人们所关注的、活跃的研究领域。并行程序设计语言、面向对象的程序设计语言是近年来语言研究的热点。前者是适应并行处理机的需要用于设计并行计算程序的语言，并发程序设计语言也是一类并行语言(如并发 PASCAL，Ada)。后者是一类支持面向对象的描述机制的语言 (如 Smalltalk，C++)。

5.5. 操作系统

操作系统是一个大型系统软件，是计算机系统与用户间的界面，用户通过操作系统来使用计算机。

5.5.1. 操作系统的概念

操作系统是紧密结合硬件层的系统软件，由一组分层次的控制和管理程序组成。它是控制和管理硬件和软件资源，合理组织计算机工作流程以及方便用户使用计算机资源的程序和数据的集合。

5.5.2. 操作系统的功能

操作系统对计算机的资源、设备、作业、数据以及安全与保护进行管理和控制。其中资源管理包括硬件资源，即处理机和存储设备以及软件资源的管理。

处理机管理　为一个或多个用户合理、有效地分配 CPU 资源。通过对程序进程的管理和调度有效地提高处理机的工作效率，以实现程序的并行执行或资源的共享。

存储管理　合理、有效地分配和使用系统中的存储资源。存储管理要在内存储器、高速缓冲存储器和外存储器三者之间合理地组织程序和数据，实现由逻辑地址空间到物理地址空间的映射。除使系统运行效率提高外，并提供必要的保护措施。存储管理中的页段管理技术和虚拟存储管理技术都是操作系统的关键技术。它们有利于提高时空效率。

数据管理　也称为文件管理或信息管理。数据以多种文件的形式存放在辅助存储器上，如系统文件、用户方件、目录文件等。数据管理负责数据文件在存储器中的存放和检索，并做到合理组织、使用方便、快速检索和易于修改。文件的组织形式包括：树型结构、索引结构和链式结构等组织形式。数据的安全保护措施是数据管理的重要内容。对文件和目录采取存取控制措施，以

保证对数据存取的合法性。数据管理直接面向用户。文件组织结构以及检索技术是数据管理中的关键技术内容。

设备管理 负责管理和分配各种输入和输出设备。处理用户或程序对设备的使用申请，完成输入或输出操作。操作系统通过建立设备状态或控制表来管理设备，并通过程序的申请要求和设备的优先级顺序来处理输入或输出请求，并通过输入输出设备驱动程序来完成实际的设备操作。

作业管理 作业是用户请求计算机完成的一个任务。它由用户程序及其所需的数据组成。作业管理负责系统中所有作业从提交到完成期间的组织和调度。一个作业被提交后，按一定规则进行排队，赋以一定优先级别，根据作业状态和相应规则来决定运行作业的选择，即进行合理调度。作业调度算法的研究是提高合理性的重要内容。作业调度的内容包括：作业的调进调出、排队、管理和调度。

安全与保护 操作系统为保障系统正常运行，防止系统资源被破坏所采取的技术措施。安全措施为了防止非法用户进入系统或程序。保护措施是控制用户及程序对系统或用户资源存取所采取的技术措施。如制定用户权限级别，提供保密口令等。

5.5.3. 操作系统的类型

操作系统技术的发展经历了3个阶段：手工操作、管理程序和操作系统。随着硬件和软件技术的发展，操作系统的功能随着发生变化，并日臻完善。

操作系统按其系统功能、运行环境和服务对象的不同，可以归纳成几种类型：

(a) 单用户操作系统 在一个计算机系统内，一次只能支持一个用户程序运行的操作系统。很多微型计算机上运行的操作系统是单用户操作系统。如CP/M和PC-DOS的多数版本是单用户操作系统。

(b) 批处理操作系统 批处理系统以提高系统处理能力，即作业吞吐量为设计目标。系统将用户作业的提交到作业完成划分为4步，即作业准备或作业提交，包括程序、数据以及操作说明；作业收容，系统将一批提交后的作业存放到系统的存储设备上等待执行；作业执行，系统从存储设备中，挑选作业送入处理机执行作业；作业完成，作业执行结束，输出执行结果，系统收回资源。

一个作业执行完毕，系统根据当时资源情况选择后备的作业继续执行，直至作业全部执行完毕。

批处理系统实现了作业流程的自动化，能提高系统效率。但用户在程序执行时完全失去了对程序的控制而带来了不便。同时，由于处理是以批量为对象，会延误单个作业得到处理结果的时间。

(c) 分时操作系统 分时是指两个或两个以上的程序按时间划分轮流使用计算机系统资源。多个用户分时地使用同一计算机称为分时系统。在分时系统中，分时的时间单位称为时间片。分时操作系统将时间片分给各个用户程序，从而达到轮流地处理各个用户程序的目的。

一个在分时操作系统管理和控制下的分时计算机系统，一般都连接多台终端设备。每个用户在其所控制的终端上使用计算机，控制其程序的运行。

分时系统具有同时性，即多个用户可同时使用计算机系统；独占性，即用户似独占计算机系统资源而不感觉有其他用户存在；及时性，用户请求能在较短时间内得到响应；交互性，用户能与系统进行人机对话。

调进调出是实现分时系统的一种主要方式。系统按时间片轮流将要执行的程序实现主辅存之间的调进和调出。调进主存时执行，调出主存时等待。实现在多个终端用户中的轮转。

响应时间是衡量分时系统性能的重要指标。响应时间是终端用户向系统发出请求到得到系统回答的时间。而响应时间与用户数目和时间片的大小有关。因此，当给定合理响应时间时，用户数目和时间片大小应适当地限定。美国Bell实验室研制的UNIX操作系统是广泛流传的分时操作系统。

(d) 实时操作系统 实时系统可以分为两类：实时控制系统和实时处理系统。

实时控制系统是将计算机用于过程控制。计算机从被控制过程中定时获得输入数据，例如化学反应过程中的温度、压力、流量等，然后计算出保持过程正常工作的响应值，并实施相应的响应，从而使被控制过程始终能按预定要求进行工作。

实时处理系统是将计算机用于信息处理，并能立即获得信息反馈。例如飞机订票、数据通信、银行业务等。它是指在容许的延迟时间内，系统响应外部事件的请求，完成对该事件的处理，并控制所有的实时设备和实时任务的协调运行。

实时系统大都具有专用性，其种类繁多且用途各不相同。它是很少需要人工干预的监督和控制系统，其基本特征是事件驱动设计，即当接收了某些外部信息后，由系统选择某一程序去执行，完成相应实时任务。

(e) 网络操作系统 功能完善的计算机网是共享资源的计算机网。它把分散各地的计算机用通信线路连接起来构成一个整体。网中用户可以使用网中的任何资源。由于网中的主机和操作系统可以是相同的也可以是不同的，所以任何的计算机网络必须制定全网共同遵守的协议，以实现系统间的通讯。

网络操作系统应具备通常操作系统的功能，同时提供网络管理模块。即提供通讯软件和网络控制软件。网络管理提供的高效、可靠的网络通讯功能，它支持主机

和终端、主机和主机以及用户间的通讯，并对异常事件具有处理能力；多种网络服务功能，它支持远地作业录入、批处理，分时系统服务，文件传输服务和数据处理服务。从而达到充分利用整个网络系统中的各种软、硬件资源。VAX 机上的 VMS 操作系统是在 DEC net 网络环境下，支持分时、实时为主兼有批量处理的网络操作系统。

(f) 分布式操作系统　分布式系统是由多台计算机组成的，具有以下特点的计算机网络：系统中各计算机高度自治，而又相互配合；系统中所有资源为用户共享；系统可以并行地运行分布式程序。

分布式系统的优点是：资源共享，性能价格比高，可靠性强，易于扩充，系统利用率高等。

用于管理分布式系统资源的操作系统称为分布式操作系统。分布式操作系统在通信控制、资源管理和系统结构等 3 个方面都有别于单机环境下的集中式操作系统。

(g) 并行操作系统　并行计算机系统的并行性有赖于并行操作系统的有效支持。并行操作系统在资源的调度与管理、进程同步与通讯等方面都较串行操作系统具有更强的功能。当前，基于单处理机串行操作系统，如 UNIX 系统的改造而实现并行操作是继承已有软件研究成果的有效做法。人们预言，UNIX 不仅是单机系统的主力操作系统，也会成为多机系统的主力操作系统。

5.5.4. 操作系统的发展

60 年代末到 70 年代是操作系统技术成熟和理论化的阶段。进入 80 年代操作系统得到了新的发展，它表现在：

(a) 微型机操作系统的发展　CP/M 是第一个广泛使用的微型计算机操作系统，它是 8 位微机操作系统的代表。IBM-PC 机的主操作系统是 PC-DOS 或称 MS-DOS，简称 DOS，它是 16 位微机操作系统的代表。DOS 拥有最多的用户，至今已正式发表了 10 个版本，其中 DOS 4.00 和 DOS 5.00 支持多任务的并发功能，其余为单用户单任务版本。当前 DOS 3.10 和 DOS 3.30 是人们开发应用软件使用最多的版本。32 位微机的操作系统有 OS/2，它是 IBM PS/2 机上的多任务操作系统。Microsoft 公司的 XENIX 操作系统是微型机的 UNIX 多用户版本。而目前 WINDOWS 又成为高档微型机的新的操作系统。PC-DOS 4.00 版与 WINDOWS 3.00 结合，形成了微型计算机新的操作系统版本。

(b) 并行操作系统的发展　并行处理技术是解决复杂数值计算、非数值信息处理、人工智能应用的有效技术。并行计算机做为一种新的计算机系统结构已是计算机技术的重要内容。按照计算机系统采用的并行技术层次，并行计算机可分为：流水线计算机、阵列机和多处理机。

为了发挥并行计算机的性能，并行操作系统是其软件基础和保证。人们为并行操作系统的开发和研究进行了大量的工作。

当前，并行操作系统的研制成果有：斯坦福大学在网络互连的 Sun 工作站环境下的分布式操作系统内核 V-kernel；卡莱基-梅隆大学的多机操作系统 Mach；贝尔实验室的多机操作系统 Meglos。

(c) 操作系统的标准化　UNIX 操作系统的成功与广泛应用，促进了操作系统标准化的进程。国际上已有数个 UNIX 标准化的组织。其中 AT & T 在 1984 年宣布 UNIX System V 为其标准版本，1985 年公布了 SVID (System V Interface Definition) 标准；IEEE 1003.1 委员会，1986 年公布了 IEEE/ISO 国际标准，POSIX 规范 (portable operating system for computer environment)。通过这些标准的制定，UNIX 将成为计算机操作系统的工业标准。1988 年以后又成立的有 AT&T 参加的组织 UI (UNIX International) 和有 IBM 参加的 OSF (open softwafe foundation)，都在分头致力于 UNIX 和操作系统标准化的工作，但统一的 UNIX 标准将是一种发展趋势。UNIX 系统的广泛使用，也使世界上许多国家在进行 UNIX 本地化的工作。UNIX 系统的汉化和中文 UNIX 系统的研究开发亦将是必然的趋势。

5.6. 语言处理技术

语言处理或语言处理程序，是编译程序、解释程序和汇编程序的总称。编译理论和技术是计算机科学领域发展最迅速、最成熟的分支之一，是语言处理的主要内容，已形成了比较系统化的理论与方法。

5.6.1. 语言处理程序

用程序设计语言，一般称为源语言，编写的程序，包括汇编语言程序和高级语言程序称为源程序。经翻译后的可执行的机器语言程序称为目标程序。翻译汇编语言的程序称为汇编程序 (assembler)，翻译高级语言的程序称为编译程序 (compiler)，解释执行高级语言的程序称为解释程序 (interpreter)。不同的程序设计语言有不同的翻译程序。

编译程序是一个具有规模的、复杂的系统软件。编译程序由编译子系统和运行子系统两部分组成。通常还包括支持程序员开发的一套编辑、排错、跟踪、维护的支持系统。还包括一个相当规模的应用子程序库和一个支持目标系统运行的子系统。

解释程序用解释方式执行用某种高级程序设计语言编制的程序。它不把源程序翻译为可执行代码，而是依照程序中语句和控制所指定的内容直接进行对处理对象的加工。解释执行有两种方式：直接在源程序上解释执

行和将源程序转换成对应的内部表示再解释执行。

汇编程序将用汇编语言书写的符号程序翻译成可执行的机器语言代码程序。其实现技术较编译和解释程序简单。

5.6.2. 编译程序的功能

编译程序的整个工作过程可划分为5个阶段：词法分析、语法分析、中间代码生成、优化和目标代码生成。

(1) 词法分析 输入源程序，对组成源程序的字符串进行扫描和分解，识别每个单词，如基本字、标识符、常数、算符和界符（标点符号、左右括号等）。单词是语言的基本组成成分，是人们理解和编写程序的基本要素。识别单词是翻译的基础。词法分析所依据的是语言的构词规则。

(2) 语法分析 根据语言的语法规则，把单词符号串分解成各类语法单位，如短语、子句、句子、程序段和程序。通过语法分解，确定整个输入串是否构成一个语法上正确的程序。语法分析所依据的是语言的语法规则。

(3) 中间代码生成 中间代码是一种结构简单、含义明确且独立于硬件的符号系统。它接近或易于转换成计算机的机器指令。按语言的语义将各类不同语法范畴翻译成对应的中间代码，即中间代码生成。中间代码生成所依据的是语言的语义规则。

(4) 优化 对产生的中间代码进行加工变换，使之能产生节省时间和空间的高效目标代码。一般包括：公共子表达式的提取、循环优化、算符归约等。优化所依据的是程序的等价变换规则。

(5) 目标代码生成 把优化后的中间代码变换成特定机器上的指令代码或汇编指令代码，以实现最后的翻译。目标代码生成将依据硬件系统结构和机器指令含义。

5.6.3. 编译程序的结构

编译程序的5个阶段的任务可以确定编译程序的结构。其结构设计可从图13所示的总框开始。图13中的词法分析器、语法分析器、中间代码生成器、优化段和目标代码生成器分别完成上述5阶段的编译任务。每阶段的输出都做为下一阶段的输入。第一阶段的输入是源程序，最后阶段的输出是目标代码程序。而编译过程的每一阶段都与表格管理与出错处理等内容有关。

(1) 词法分析器 输入源程序，进行词法分析，输出单词符号。

(2) 语法分析器 对单词符号串进行语法分析，输出语法单位构成的语法树，判断输入串是否构成语法上正确的程序。

(3) 中间代码生成器 按语义规则把语法分析器归纳出或推导出的语法单位翻译成一定形式的中间代码，如四元式。

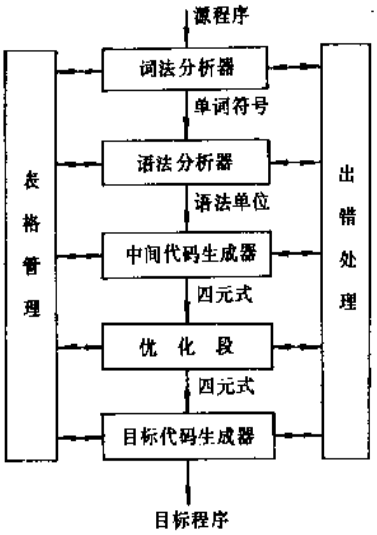


图13 编译程序总框

(4) 优化段 对中间代码进行优化处理。

(5) 目标代码生成器 把中间代码翻译成目标程序。

(6) 表格管理 表格保留编译过程中源程序的各种信息。编译各阶段都涉及构造、查找或更新表格信息，并提供表格管理程序。

(7) 出错处理 出错处理程序发现源程序中的错误，并指出错误性质和出错位置。

编译程序结构复杂且规模较大。由于受到具体机器主存容量限制，实际处理时往往将编译的几个阶段相结合构成遍（pass）。按遍进行内外存交换，使全部编译过程得以顺利进行。一个编译程序分遍的多少应视具体机器来确定。

5.6.4. 编译程序的生成

为了充分发挥硬件系统的效率，人们曾经以机器语言或汇编语言做为构造编译程序的工具。而使用高级语言来构造编译程序可以得到易于阅读、修改和移植的程序，且可以节省系统开发时间。

现在已经建立了多种编制部分编译程序或全部编译程序的有效工具。有的能用于自动产生词法分析器，有的可自动产生语法分析器，甚至可自动产生整个编译程序。

构造编译程序的工具有：编译程序的编译程序、编译程序产生器、翻译程序书写系统。它们按照对源语言和目标语言的形式描述而自动产生编译程序。

自编译方式也是产生编译程序的一种方式。其做法是，先对语言的内核部分构造一个小的编译程序，它可

以用手工来编制。再以它为工具构造一个能编译更多语言成分的较大的编译程序。如此往下扩展，最后形成所期望的整个编译程序。

5.7. 数据库技术

数据库技术是60年代后期形成的计算机数据管理技术。其发展背景是：计算机用于管理的规模更大、更广，数据量急剧增长，数据结构更复杂；操作系统提供的文件系统管理方式，其数据冗余度大，且数据过份依赖于程序，因而缺乏数据与程序的独立性；大容量存储技术的成熟，支持发展数据库技术的硬件条件得到保证。

5.7.1. 数据库与数据库系统

数据库是在企业或部门中，运行于计算机上的，为多个用户服务、有结构的、共享的数据集合。数据库系统是由计算机硬件、软件、数据和人员组合而成，并为用户提供信息服务的系统。其中软件主要是指通用的数据库管理软件，即数据库管理系统 DBMS（date base management system）。

用数据库技术对数据进行管理具有下述特点：

（1）支持复杂数据结构　支持面向全局应用的复杂数据结构。数据库的组织，不仅考虑单个应用程序的数据结构，而且要考虑整个组织的数据结构。描述数据时不仅要描述数据的本身，而且还要描述数据之间的联系。

（2）减少数据冗余　数据的组织面向整体应用，而不再面向单个应用。这可以减小数据的冗余度，达到节省存储空间，避免数据间的不相容性和不一致性。

（3）有较高的数据独立性　数据库管理系统提供的映象功能，即数据存储结构与逻辑结构间的映象和数据的总体逻辑结构与面向应用的局部逻辑结构间的映象。前一种映象使得当数据的存储结构改变时，逻辑结构可以不变，从而应用程序可以不变。即保持数据和程序的物理独立性，简称数据的物理独立性。后一种映象使得当总体逻辑结构改变时，局部逻辑结构可以不变，从而使根据局部逻辑结构编写的应用程序可以不变。即保持数据和程序的逻辑独立性，简称数据的逻辑独立性。数据的物理独立性和逻辑独立性统称为数据独立性。

（4）统一的数据控制　为了达到资源共享，并发操作，数据库系统具有统一的数据控制功能。包括：数据安全性（security）控制，以防止数据的不合法使用，避免造成泄密和破坏；数据完整性（integrity）控制，以保证数据的正确性、有效性与相容性；并发（concurrency）控制，协调多个用户对数据库的同时存取和修改，对多用户的并发操作加以控制和协调。

（5）最小存取数据单位　可存取一个记录或一组记录，也可以存取某一个数据项或一组数据项。实现数据最小单位的存取。

数据库是通用化的综合性的数据集合。它供各种用户共享且具有最小的冗余度和较高的数据独立性。由于多种程序并发使用数据库，为了能有效地、及时地处理数据，并提供安全性和完整性，必须有数据库管理系统（DBMS）在建立、运行和维护时对数据库进行统一控制。图14给出了数据库系统示意图。

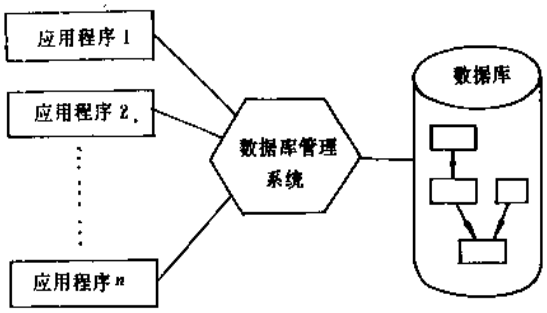


图14　数据库系统示意图

5.7.2. 3种数据模型

数据模型是数据库系统中的重要概念，它表示现实世界中的实体与实体间的联系。在数据库系统中，常用的数据模型有3种：

（1）层次模型　用树状结构来表示实体与实体之间联系的模型。树是由结点与连线组成。结点表示实体集，连线表示相连两实体之间的关系。结点由父结点和子结点组成，它们具有一对多的关系。树的最高结点称为根，它没有父结点。没有子结点的结点称为叶，它在分支的末端。即层次模型有且仅有一个结点无父结点，其它结点有且仅有一个父结点。

层次模型是数据库系统中最常见的数据模型之一，它属于格式化数据模型。

（2）网络模型　用网状结构来表示实体与实体之间联系的模型。网状模型可以有一个以上的结点无父结点，但至少有一个结点有多于一个结点的父结点。它可以表示多对多的关系。

网状模型也是数据库系统中最常见的数据模型之一，它也属于格式化数据模型。

（3）关系模型　用表格结构来表示实体与实体之间联系的模型。关系模型把数据看成二维表中的元素，表就是关系。表中的行称为元组，列称为属性，属性的取值范围称为域。

关系模型具有下列特征。

（a）概念单一　实体及实体间的联系都由关系表示。关系模型中用户看到的数据的逻辑结构就是二维表。概念单一、清晰。

（b）关系规范化　关系模型中，每一个关系模式要求满足规范条件，即关系的规范化。

(c) 表操作 用户对数据的检索归结为从原有表中得到新的表。即用户以同一种数据结构——二维表，进行集合操作，在存取路径隐蔽的情况下完成对数据库的检索。

关系模型是3种数据模型中最重要的模型。它的概念简单、清晰，且有严格的数学基础。关系数据模型已经建立了系统的关系数据理论。现代的数据库管理系统几乎都是以关系模型为基础的系统。

5.7.3. 数据库技术的发展

数据库技术萌芽于60年代中期，到60年代末70年代初得到了发展，并出现了标志着数据库技术日益成熟的重要里程碑。

(a) 1969年IBM公司推出商品化数据库管理系统IMS (information management system)。IMS是层次数据模型的数据库管理系统。

(b) 60年代末、70年代初，美国数据系统语言协商会CODASYL (Conference On Data System Language) 所属数据库任务组DBTG(Data Base Task Group)提出了DBTG报告。DBTG报告就数据库的概念、方法和技术进行了系统的阐述。DBTG报告确定了网状数据模型的数据库管理系统的概念、结构和方法，成为数据库网状数据模型的典型代表。

(c) 1970年IBM公司San Jose研究实验室的E. F. Codd提出了数据库的关系模型，开创了数据库关系方法和理论的研究，为数据库的理论研究奠定了基础。

70年代是数据库技术大发展的年代。数据库技术从研究进入了商品化的阶段。出现了一定数量的基于层次和网状模型的数据库管理系统；商用数据库系统广泛地应用于企业管理、交通运输、情报检索、军事指挥、政府管理等领域，使数据库技术成为信息系统建设的基础；关系方法的理论研究和软件产品取得成果。关系数据库实验系统System R获得成功。1981年IBM公司又推出具有全部System R特征的数据库管理软件产品SQL/DS。同时，美国加州大学柏克利分校研制成功INGRES关系数据库实验系统和商用INGRES系统。80年代，几乎所有的新开发系统都是关系型系统，微型计算机关系型数据库管理系统也得到发展。系统的功能和性能都有很大的提高。90年代商用数据库管理系统软件流行的系统有：ORACLE、INGRES、Sybase和INFORNEX以及运行于微型机上的FoxBASE系统和Foxpro等。

数据库技术的应用研究在近十几年里在诸多领域中得到发展。它们包括：分布式数据库、知识库、工程数据库、统计数据库、模糊数据库以及近期兴起的有关面向对象的数据库技术和多媒体数据库技术的研究。它们从不同的应用需要出发，将数据库技术与实际应用背景密切结合，从而出现了数据库技术的新鲜研究内容。

当前，数据库的管理对象已经超出了传统的结构化数据。它已经扩展到对图、文、声、象等非结构化的数据的管理。数据库技术与多媒体技术的结合，产生了数据库的新的技术内容，即多媒体数据库技术。它将成为今后数据库的重要研究内容和发展方向。数据库的数据管理对象也从传统的事务数据扩展到广泛的数据对象，如图象数据、地理信息、工程数据、知识信息、视频信息、音频信息等。

20多年来，数据库已成为计算机信息处理的重要内容和基础。数据库技术也已成为信息处理技术的核心技术。

5.7.4. 数据库管理系统

数据库管理系统是介于用户和操作系统之间的一组软件，它实现对共享数据的有效组织、管理和存取。

数据库管理系统的基本功能是：

数据库定义 数据库结构的描述，包括外模式（用户视图）、模式（全体数据的逻辑结构和特性描述）、内模式（数据的物理结构和存储方式描述）；数据库完整性定义；安全保密定义；存取路径定义。它们由数据库管理系统提供的数据定义语言（DDL）来描述。

数据库操作 提供用户对数据库的操纵功能，实现对数据库数据的检索、插入、修改和删除。数据库管理系统提供数据操作语言（DML）。数据操作语言分为宿主型和自含型两类。前者不能独立而需嵌入某种主语言使用，后者可独立使用，通常供终端用户交互使用。

数据库运行管理 运行控制和管理功能。包括并发控制、安全性检查和存取权限控制、完整性检查和执行、运行日志管理、事务管理和恢复等。

数据组织、存储和管理 对各类数据的组织、存储和管理，包括系统目录、用户数据、存取路径等。

数据库的建立和维护 数据库的初始建立、数据的转换、数据库的转储和恢复、数据库的重组和重构以及性能监测分析等。

5.7.5. 关系数据理论

关系数据理论是关系数据库的理论基础。它是研究关系模型中的数据依赖和规范化的理论。关系数据理论对数据库的设计具有指导意义，也称为关系数据库设计理论。

数据依赖是关系模型中描述数据间联系的一类完整性约束条件。数据依赖包含有：函数依赖、多值依赖、连接依赖等。数据依赖是现实世界实体属性间相互联系的抽象，是数据内在的性质和数据语义的体现，是数据库逻辑模式设计的关键。

函数依赖是关系中各属性或属性组之间的相互依赖关系。在关系模式中属性是实体特性的抽象或实体间联

系的抽象，属性间的对应关系反应了现实世界中的某些约束。

多值依赖是更复杂的数据依赖。多值依赖是一个（或几个）属性决定了另一个（或几个）属性的一个值集合，而这个集合可能包含多个值，这是与函数依赖所不同的。

规范化理论是研究如何用更单纯、结构更规律的关系来逐步取代原有的具有某些不合适性质的关系的理论。通常按属性间依赖情况来区分关系规范化的程度为第一范式（1NF）、第二范式（2NF）、第三范式（3NF）和第四范式（4NF）等。按照规范化理论的要求，关系必须是规范化（normalization）的，即每一个分量必须是不可分的数据项。但这只满足最低的1NF的条件，因此只满足了最基本的规范化要求。并非所有这样的规范化的关系都能很好地描述现实世界。因此必须作进一步的分析，以确定如何设计一个好的、反映现实世界的模式。规范化的理论就是解决和指导这一过程实现的理论。规范化理论是E. F. Codd在1971年就提出，并已取得很大发展的理论。

5.7.6. 数据库设计

根据数据库用户的应用需求，根据关系数据库设计理论的要求，来定义一个数据库结构的过程称为数据库设计。图15表示数据库设计过程。数据库设计是数据库应用技术的重要组成。设计过程需要数据库设计人员具有理论和实践两方面的知识。



图15 数据库设计过程

图15中，信息需求包括数据库系统的设计目标说明、数据元素的定义以及企业组织中数据元素的使用描述。处理要求包括每个应用所要求的数据项、数据量和处理频率。在设计过程中还要掌握：数据库管理系统、操作系统和计算机配置信息以及数据库系统的性能要求。诸如响应时间、安全性和完整性约束。数据库设计过程的主要结果是完整的数据库结构以及应用程序开发中应遵从的规定。

数据库设计过程可划分为若干步骤。图16表示基本设计步骤。

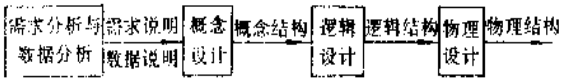


图16 数据库设计步骤

需求分析是向所有数据库用户收集信息内容和处理要求。概念设计是对用户信息需求的综合归纳，形成一个不依赖于具体数据库管理系统的信息结构，从而得到数据库的概念结构。逻辑设计得到的数据库结构是与所选用的数据库管理系统所支持的数据模型相符合的结构，通常称为数据库的逻辑结构。物理设计是给一个数据库的逻辑结构选取适合的应用环境的物理结构的过程。物理结构是指数据库在物理设备上的存储结构和存取方法，它们与具体的计算机系统密切相关。

数据库设计的4阶段方法，一般称它为新奥尔良（New Orleans）方法。另外还有诸如基于实体-联系（entity-relationship）模型的数据库设计方法，基于第三范式（3NF）的设计方法和基于抽象语法规范的设计方法等。

6. 计算机应用技术

6.1. 科学计算

科学计算或称数值计算是计算机最早的应用领域。用计算机解决科学计算问题一般经历的过程可归结为：提出实际问题，建立相应的数学模型，确定合适的数值算法，进行程序设计和在计算机上运行该程序，并求得相应的计算结果。

6.1.1. 数值计算方法

通常把建立实际问题的数学模型这一过程归结为应用数学的任务。而把对数学模型的数值求解算法的设计直到程序编制、上机运算归结为计算数学的任务。

电子数字计算机的诞生和发展促进了计算数学的发展，并形成了数学的一个重要分支。计算数学就是研究用计算机求解数学问题的方法和理论。它的内容包括函数的数值逼近、数值微分与数值积分、非线性方程的数值解法、线代数方程组数值解法以及常微分方程和偏微分方程的数值解法等。

科学计算所形成的是计算机与数学方法的完美结合，从而形成了一门内容丰富，研究方法系统，并有自身理论体系的学科。

以计算机为工具，用于解决科学计算中所提出的数学问题的方法，通常称为数值方法或数值计算，有其自身的特点：

(a) 将数学方法面向计算机。要根据计算机的运算要求提供各种有效的算法。这些算法应该是只包含基本的算术运算和逻辑运算，使它能由计算机直接处理。

(b) 所提供的方法应尽可能地有可靠的理论分析，能逼近到足够的精度要求。对近似算法要保证算法的收敛性和数值的稳定性，应能进行必要的误差分析。

(c) 要使算法有好的计算复杂性。计算复杂性包括

时间复杂性和空间复杂性。时间复杂性好是指能节省计算机的运行时间，空间复杂性好是指能节省计算机的存储空间。

(d) 对理论证明不够严格的方法，数值实验是可以运用的手段。可用实际计算，对比分析等方法来证明算法的有效性。

数值方法的建立途径，可以归结为两种类型。一类是针对含有非有理函数或未知函数的问题，如积分计算、微分方程求解等。建立其数值算法可先利用函数的数值逼近或离散化而将原有问题化为近似问题，再去计算或求解近似问题，从而得到原有问题的近似值或近似解。例如数值积分公式就可以利用对被积函数的逼近多项式的积分而得到。另一类是针对包括线性代数方程组的求解和矩阵特征值问题的计算在内的代数问题的求解。它们能够直接建立数值算法而不必先化为近似表示。

数值方法或称数值计算方法中的不少方法是传统的。它们在一、两个世纪以前就已经建立。但如果没有现代计算机的问世，将不可能有现代的已成为数学中独立分支的数值计算方法的出现。现代大型电子数学计算机的出现为大量的数值计算的实践和理论验证提供了条件。计算机的高速运算，计算机算法语言的出现为计算机在数值计算领域中的应用提供了有利的条件和工具。FORTRAN、C、PASCAL 等语言是常用的面向科学计算的计算机语言。现今的很多通用的数值计算的算法都已被编制成标准的算法语言程序并形成标准程序库。

6.1.2. 数学软件包

数学软件是计算数学中标准算法程序的总称。每个数学软件都是实现一个特定的数值方法的程序，它由一个或几个标准子程序构成。

由大量数学软件组成的软件库称为数学软件库或软件包。

数学软件是和计算机一起发展起来的，并随着计算机和计算数学的进一步发展得到扩充和更新。到目前已形成许多通用和专用的数学软件包，它们涉及到计算方法的各个分支，比较知名的有：

IMSL 综合数学和统计软件包
FUNPACK 函数计算软件包
QUADPACK 数值积分软件包
NAG 综合性数值分析软件包
LINPACK 线性代数软件包
ITPACK 线性方程迭代解法软件包
EISPACK 特征值问题解法软件包
SPARSPACK 稀疏矩阵问题软件包
MINPACK 优化问题软件包
SPSS 统计计算软件包
STYB 综合性数学方法软件包
SASD 概率统计计算软件包
……

数学软件有其广泛的共享性，经常被反复调用。因此对软件的正确性、健壮性和运行效率有比其它软件更高的要求。为了确保数学软件的可读性和可移植性，一般都采用标准高级语言写成，并配有完整的文字资料，对计算方法的实用范围、准确度、稳定性和计算量以及调用方式都给予确切说明。

6.2. 信息管理

信息管理是面向管理的计算机应用。计算机信息系统的建立是这一应用的具体内容。它是计算机应用的最广泛的领域。

6.2.1. 信息管理的发展

从50年代开始，计算机在管理领域中的应用经历了电子数据处理 (EDP)、事务处理系统 (TPS)、管理信息系统 (MIS)、决策支持系统 (DSS)、办公自动化系统 (OAS) 直到集成的办公信息系统 (OIS) 的发展过程。现今都概括地称它们为计算机信息系统(CIS)，它包含着信息的收集、存储、处理和传播的全部功能。

计算机信息系统的建立是管理科学、行为科学和计算机技术的密切结合。计算机作为信息的加工和存储的工具而成为现代信息系统的重要组成部分。它能为政府、企业、部门提供从基础数据的收集、处理，局部事务处理，全局信息处理，经营、管理辅助决策、办公自动化等从基层到中层直至高层管理的计算机辅助管理和决策服务。

6.2.2. 计算机信息系统研究内容

计算机信息系统是一个人机系统。开发大型的计算机信息系统是复杂的社会和技术系统工程。开发中必须研究系统的开发策略、方法论、系统组成与结构、应用及社会影响。其具体内容包括：

(1) 可行性研究 确定系统目标，功能和性能要求以及限制条件。从技术可行性、经济可行性和社会可行性3方面对系统建设的必要性和可能性进行论证，并得出明确结论。

(2) 系统开发策略的制定 制定系统开发中应采取的行动方针和遵从的准则。针对具体对象明确回答下列问题：总体规划在系统建设中的重要性；全局规划与局部设计的结合方式；高层管理人员的参与程度和意义以及系统规模、人员组织、信息中心在部门中的地位等。

(3) 开发队伍的组成 专业开发队伍的组成方式、人员层次、业务人员与计算机技术人员合理比例、系统分析员的人选。部门最高领导介入系统的程度和方式都应在开发队伍组成中得到体现。

(4) 系统开发方法学的选择 根据系统的特点和目标，选择合适的开发方法。系统的特点主要反映在系统规模的大小，管理对象数据的结构化程度，用户对系统功能、性能的要求以及业务人员的知识结构和素质。结构化方法和原型化方法都是信息系统开发的有效方法，在方法的选择中亦应考虑到开发人员自身的经验以及对某种方法的熟悉程度，方法的工具支持等方面。

(5) 系统开发计划的制定 确定系统总目标，使主管人员对资源、成本、进度进行合理估算。系统开发计划应包括：项目分析、投资估算、进度安排等。

(6) 软件开发环境和工具的选择 软件开发是计算机信息系统开发的主要工作，其质量和进度在很大程度上影响着系统的质量和进度。必须以自动化的手段并以软件工程方法为指导来开发计算机信息系统中的软件系统。

(7) 数据库管理软件的选择 现代计算机信息系统都是基于数据库系统的。数据库管理系统的选择应根据系统功能要求、硬件环境、系统可能的扩充以及系统性能要求来选择。

(8) 数学模型的选择 根据信息系统要解决的决策问题，熟悉决策对象的规律和掌握必要的决策信息来建立必要的数学模型。

(9) 计算机硬件配置和网络 根据信息系统的规模，包括功能、性能、数据量，地理位置，信息收集方式来选择合适的计算机硬件系统和必要的网络支持，并包括必要的软件支持。

6.2.3. 计算机信息系统的划分

管理信息系统 (MIS)、决策支持系统 (DSS) 和办公自动化系统(OAS)是计算机信息系统的习惯划分和主体内容。MIS 支持企业的计算机管理，OAS 支持办公事务的计算机管理，DSS 为高层管理人员决策提供支持。

MIS 是一类建立在部门事务处理系统 (TPS) 之上，由人员、计算机等组成对企业内外管理信息进行收集、存储、加工和使用的企业管理信息系统。MIS 具有以下功能：收集企业运行信息；对信息进行统计、分析；利用信息控制企业行为；有效组织生产和销售等。TPS 在于提高数据处理的效率，减轻人员劳动强度。MIS 着重于整体信息的收集、分析以支持宏观管理和必要的决策辅助。

企业 MIS 一般应按职能划分为若干子系统。诸如：销售子系统、生产子系统、人事子系统、财会子系统等。它们分别处理部门事务，同时通过管理中的信息将各子系统联系起来构成一个完整的管理信息系统。

DSS 是一类支持企业高层人员正确决策的信息系统。DSS 是决策支持的工具，决策者在决策过程中通过人机交互从计算机中获取信息，并选择方案。DSS 支持决策而不能代替决策；处理非结构化问题或半结构化问题；具有人机交互特色。即 DSS 强调运用科学的方法论，将决策理论和计算机技术有效结合，从而得到一个支持决策的人机交互环境。

OAS 将现代技术设备、科学管理思想、行为科学有机结合，为提高办公效率和质量提供支持，并将独立的办公职能一体化。OAS 的研究内容包括各种办公理论和实现技术与方法等。

OAS 一般包括 6 种要素：办公人员、组织机构、办公制度与规程、技术工具、办公信息和办公环境。OAS 应为它们的有机结合。

OAS 由硬件、基本软件和专用软件组成。硬件包括计算机、通信部件、终端设备和其他专用设备。专用软件将包括文件处理软件、表格处理、语言处理、图形和图象处理、电子邮件、决策支持等各项软件。

信息管理的对象是数据或信息，工具是基于数据库系统的集中式或分布式计算机系统，而管理人员是信息的直接用户，计算机信息系统的效益是通过对信息的有效利用来产生的。

6.3. 辅助设计

辅助设计是计算机应用技术中最有发展前景的技术之一。计算机辅助系统是一种更广泛的概念。它包含辅助设计 (CAD)、辅助制造 (CAM)、辅助测试 (CAT) 以及辅助教学 (CAI) 等。计算机集成制造系统 (CIMS) 就是一种计算机辅助系统的集成系统。

6.3.1. CAD 技术的发展

计算机辅助设计技术的发展与计算机图形学及图形处理技术的发展密切相关。60 年代出现了由计算机驱动 CRT 显示图形，并用光笔对屏幕图形直接操作的 CAD 交互图形系统。70 年代 CAD 技术应用于集成电路的设计与生产。80 年代出现了 16 位微处理机及光栅显示器，并开发出 CAD 软件包，CAD 技术得到迅速发展。当今，CAD 技术正向着集成化系统发展，把产品设计、分析、制图、工艺流程、数控、仿真、检测、成本、计划、机器人技术组合成一体，形成集成化的 CAD 系统。

CAD 系统由硬件和软件两部分组成，并辅以某些针对工程和工艺要求的专用硬件和软件。常规的 CAD 系统的硬件设备应包括：计算机、大容量存储器、图形显示器、图形输入输出设备以及通讯设备。其中图形设备是 CAD 系统的特殊设备。

图形显示器是 CAD 系统的交互操作窗口。而光栅扫描式显示器是最常用的显示器。显示器分为单色显示器和彩色显示器两类。显示器的性能以分辨率为主要指标。

CAD 系统的软件设备除系统软件外，主要的软件是图形软件包、数据管理软件以及计算分析软件。后者属于数学软件的范畴。

图形软件包的基本功能是：

(1) 绘制基本图素。如直线、字符、圆、弧和坐标轴等。

(2) 处理基本图素的几何属性。如颜色、亮度、线型、线宽、字符大小、方位、阴影线等。

(3) 定义窗口、视口、映象变换等。

(4) 接受图形输入信息，存储文件。

(5) 对图形进行编辑和加工。

图形软件在硬件的支持下，为在CAD系统的设计、制造、模拟中对图形的大量编辑、修改、标注提供手段。

图形数据库为图形的存取和管理提供支持。图形数据存放结构与图形软件显示速度有关。图形存放有基于向量和基于光栅两种方式。现有的CAD系统大多采用向量存储方式，它能节省存储空间、灵活和易于移置。

6.3.2. CAD工程数据库

CAD数据管理软件随着集成化系统的发展，逐步形成CAD工程数据库及其管理系统的较完整的技术。CAD工程数据库与传统数据库有其共同特征，但也有更多的自身特征：

(a) CAD数据库系统必须能管理多种复杂数据类型的数据。特别是对图形数据的管理能力要强。且有较快的响应速度。

(b) 支持试探性和交互性的设计过程，以支持设计过程中的逐步改进。

(c) 数据库管理系统提供简便的模式描述语言，使设计者能方便地定义所需要的数据类型、结构和数据库模式。

(d) 提供多视图描述方式，支持多个设计者在特定步骤中设计同一客体，并保证同一客体在不同方面数据间的一致性。

6.3.3. CAD应用系统

CAD系统及其应用软件系统构成一个完整的CAD应用系统，其主要目标是将先进的CAD技术复合到业已庞大的设计、制造过程中去。为此应对已有的系统进行调查、分析、改进并将CAD技术应用到工程的各个环节。

CAD应用软件系统的总体设计是在：设计流程及制造流程的分析；设计计算、规程规范的整理及设计技术的归纳与分析；产品图形制图标准化、注标规范化的基础上进行的。CAD技术不可能代替设计人员的创造性、开拓性劳动，但它为设计人员提供了一个良好的工作环境和先进的设计工具。

6.3.4. CAD系统的划分

CAD系统从其总体功能和规模可划分为大、小、微型系统。从结构上大型、小型系统又有集中式和分布式两种类型。微型CAD系统是一类以微型计算机，主要是以PC机为硬件支持的系统。Auto Desk公司的Auto CAD是有影响的微型CAD系统。Auto CAD提供了下列功能：

(1) 绘制电子、电气、化工、建筑、机械零件图；

(2) 绘制工艺美术图画；

(3) 绘制工艺流程图及工程结构图；

(4) 绘制复杂的数学函数图形。

Auto CAD提供了诸如直线、弧、线条、文字等多种类型图元。允许分层、着色，并提供标准线型和自定义线型，是应用广泛的系统。

6.3.5. CAD工作站

80年代一种高档微型机，即工作站(workstation)已成为CAD系统的主要硬件。一般工作站是由32位微处理器，128K或640K字节内存储器，大容量硬盘外存储器以及键盘、鼠标器构成的一个独立系统。显示器以彩色光栅型为多，并配有各种软件包，易于对图形进行编辑和操作。工作站也可作为图形终端与大、中型计算机连网以达到资源共享，加速处理。工作站也可作为专用CAD系统的硬件环境。

当前，随着CAD集成化系统的发展，促进了集成化CAD工程数据库技术的发展。工作站的发展促进了CAD系统的网络化。分布式CAD系统利用网络技术、分布式数据库技术以达到系统内的软、硬资源共享。而在CAD系统中人工智能技术、专家系统技术、智能数据库技术的应用将使CAD技术向高智能系统发展。

6.4. 过程控制

过程控制是一个广泛的技术领域。计算机在过程控制领域中的应用主要集中在实时处理。实时处理是在数据或信息产生的同时即进行处理，而处理的结果又可以立即影响或控制进行中的过程。它通常包括实时的数据采集、处理和实时控制两方面的技术。飞机订票系统、生产过程控制系统就是实时处理系统的实例。

6.4.1. 实时处理系统的结构和组成

实时处理系统可以分为开环控制和闭环控制。开环控制系统通常包括控制对象、执行器和调节器3个部分。在开环控制系统中，系统的输出量对系统的控制量没有影响。通常开环控制精度不高。

闭环控制系统中主通道上跟开环控制系统一样包含控制对象、执行器和调节器。系统中增加了带有测量环节的反馈通道和比较器，输入量跟反馈信号比较后产生误差，误差信号经过调节器、执行器作用到控制对象，改变输出量。输出量被反馈到输入端与输入量比较。在闭环控制系统中，系统的输出量对系统的控制量有直接的影响。闭环控制系统如图17所示。

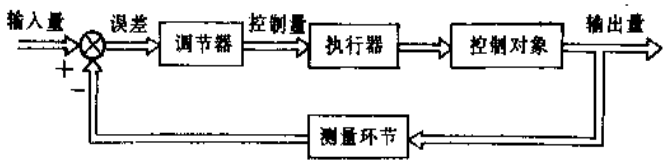


图 17　闭环控制系统

当闭环控制系统中的调节器由计算机实现时，则典型的实时控制系统是由：控制对象、测量环节、多路开关、采样保持器、模数转换器、数字计算机、数模转换器、保持器和执行器所组成。其中控制对象是指所要控制的机器或设备。图 18 是典型的实时控制系统示意图。

多路开关、采样保持器、模数转换器、数字计算机、数模转换器和保持器可统称为数字调节器。控制对象的输出经过模数转换器以数字量的形式输入计算机。数字计算机输出的数字量经过数模转换器、保持器，以模拟量的形式输送给执行器，改变控制对象的输出。

数字调节器根据输入量与反馈量之差或误差，依照一定的控制策略，经过运算，发出控制信号，使控制对象的输出接近要求的数值。

执行器是根据控制信号的大小和方向，改变控制对象的输出。

闭环控制是利用负反馈作用，发出控制信号，减少系统误差。闭环控制系统是负反馈控制系统。

6.4.2.　实时处理系统的特点和要求

实时处理系统是需要快速处理、及时控制的一类系统。在现代化连续性生产的工厂，其连续化生产的实时检测和控制系统的性能和质量直接影响到生产产品的质量和数量、操作和效益。因此对实时处理系统应该有严格要求。

(a) 高可靠性　采取必要措施，促使平均无故障时间和平均修复时间达到允许范围。

(b) 强适应性　抗恶劣环境。如强电场、强磁场，腐蚀性气体、液体，高温、高湿等恶劣环境。

(c) 实时性强　有完善的中断系统，能迅速响应中断请求和快速交换信息。

(d) 完善的通道设备　完备的输入、输出通道。完善的输入、输出和控制操作指令。

(e) 较强的人机交互功能　能适时地修改和审定参数，及时处理意外事故、设备故障和控制失灵。

(f) 具有辨识系统和建立数学模型的能力　能建立精确的数学模型，使达到最好的控制效果。

(g) 完善的计算机系统　具有合适的硬件系统和完善的软件系统。

6.4.3.　实时处理用计算机系统

计算机是实时处理系统中的重要组成。它是保证系统实时性、进行数据的收集和处理的关键设备。

实时处理系统中，早期多采用八位单板计算机。随着硬件技术的发展，现今实时处理系统亦采用了高性能的计算机，单片机和 16 位乃至 32 位微型计算机都是可供选择的对象。

数据采集和实时控制用计算机经常配备有多种外部设备，如软磁盘存储器、硬磁盘存储器、操作控制台、打印机、报警单元等。为了完成控制功能，还必须配备齐全的外围设备，如模拟量、开关量、脉冲量和数字量的输入、输出通道，以完成实时数据采集、处理和控制的功能，进行系统辨识，建立数学模型，实现控制算法、工程量转换、显示和打印等，如图 19 所示。

实时处理计算机应具有高可靠性，良好的适应环境的能力，很强的实时响应功能，并且具备有完善的软件系统。除了常规的系统软件外，其应用软件一般包括：过程监视程序，含巡回检测程序、数据处理程序、上下限检查及报警程序、操作台服务程序；过程控制程序，含判断程序、过程分析程序、开环控制程序、闭环控制程序、事故处理程序；公用程序，含制表打印程序和服务子程序库等。

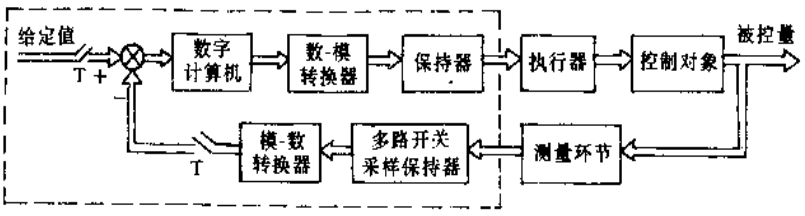


图 18　典型的实时控制系统

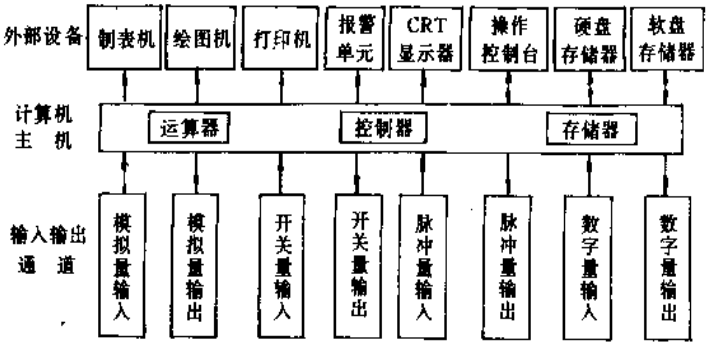


图 19 实时处理用计算机系统

基本参考文献

1. 严允中等编著,《计算机系统结构基础》,清华大学出版社,北京,1993年。
2. 刘瑞挺编著,《计算机系统导论》,高等教育出版社,北京,1993年。
3. 陈火旺等编著,《程序设计语言编译原理》,第二版,国防工业出版社,北京,1984年。
4. 郑纬民编,《计算机系统结构》,清华大学出版社,北京,1992年。
5. 侯炳辉主编,《计算机原理与系统结构》,清华大学出版社,北京,1992年。
6. 徐甲同编著,《操作系统教程》,西安电子科技大学出版社,西安,1992年。
7. 罗晓沛等主编,《系统分析员教程》,清华大学出版社,北京,1992年。
8. 萨师煊等,《数据库系统概论》,第二版,高等教育出版社,北京,1991年。
9. 邹海明等编,《计算机组织与结构》,电子工业出版社,北京,1986年。
10. 梁瑩等编著,《计算机文化基础》,清华大学出版社,北京,1993年。
11. 罗晓沛主编,《计算机综合应用知识》,清华大学出版社,北京,1993年。
12. 白英彩等编著,《分布式处理系统》,科学出版社,北京,1987年。
13. 崔俊芝等著,《软件工程方法》,科学出版社,北京,1992年。
14. 关治等,《数值计算方法》,清华大学出版社,北京,1990年。
15. 何志忠等,《计算机控制系统分析与设计》,清华大学出版社,北京,1990年。
16. 冯玉方,《数据库系统基础》,第二版,华中理工大学出版社,武汉,1992年。

凡　例

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

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

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

例如：金属离子与生物大分子生成的螯合物起着重要作用（见配位化合物）。

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

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

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

染料条目涉及染料名称时注出染料索引号 CI，用圆括号标出。

例如：硫化橙 1（CI 53050）[1326-49-4]

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

用于构成十进倍数和分数单位的词头

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

常见非法定计量单位和换算系数

单位名称	符号	换成法定计量单位的换算系数	备注
长度			
英寸	in	0.025 4m	
英尺	ft	0.304 8m	12in
英里	mile	1 609.344m	1.609km
密耳	(mil)	25.4×10^{-6}m	10^{-3}in
埃	Å	10^{-10}m	0.1nm
面积			
平方英寸	in^2	$6.451\ 6\times10^{-4}m^2$	$144in^2$
平方英尺	ft^2	$0.092\ 903m^2$	
平方英里	$mile^2$	$2.589\ 99\times10^{6}m^2$	$2.590km^2$
体积			
立方英寸	in^3	$1.638\ 71\times10^{-5}m^3$	
立方英尺	ft^3	$0.028\ 316\ 8m^3$	$1\ 728in^3$
英加仑	UK gal	$4.546\ 09dm^3$	
美加仑	US gal	$3.785\ 41dm^3$	
石油桶	bbl	$158.987dm^3$	42US gal
温度			
华氏度	F	$x\text{F}=\frac{5}{9}(x-32)℃$	
质量、重量			
磅	lb	0.453 592 37kg	
短吨		907.185kg	2000 lb
长吨		1016.05kg	2240 lb
线密度			
旦尼尔，旦	(den)	1/9 tex	1 tex=1g/km
力、重力			
达因	dyn	10^{-5}N	$1\ g\cdot cm/s^2$

续表

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

续表

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

常见缩略语

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

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

专利文献中的国家、地区和组织缩写

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

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

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

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