

(双月刊)

主管  
安徽省  
石油化工集团有限责任公司

主办  
安徽省化工研究院

协办  
安徽省化工学会  
合肥市化工学会

刊号 ISSN 1008-553X  
CN 34-1114/TQ

广告经营许可证号  
3401004000019

编辑部地址:

合肥市阜阳北路 363 号  
安徽省化工研究院内

邮编: 230041

电话: (0551)65531910  
(0551)65852078

<http://www.ahhg.com.cn>

E-mail: [ahhgzz@163.com](mailto:ahhgzz@163.com)

# 目次

2017 年第 1 期, 总第 205 期  
(第 43 卷, 1975 年创刊)

## ·专论与综述·

- 1 加速结构调整 力求稳中求进  
——迎难而上, 化肥行业进入转型升级的关键时期 / 夏英彪
- 6 生物质发电及其灰渣处理综述  
/ 艾雪竹, 汪婷婷, 李强, 刘路远, 张浩
- 9 粉煤灰制备分子筛研究现状  
/ 林伟, 李广学, 王安顺, 王培根
- 12 全球种业现状及发展趋势分析  
/ 吴金华, 张迟, 耿业朋, 王平
- 15 PET“瓶到瓶”技术发展现状  
/ 张翔, 李佳燕, 刘雄, 张祥, 石教学

## ·科研与开发·

- 19 共沉淀法制备  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MWCNTs}$  复合材料及微波吸收性能  
/ 孙翔, 邢宏龙, 刘振锋, 王磊, 申子瑶
- 23 中药护发凝胶的研制及其功效评价  
/ 叶萍, 杨成, 孙惠惠, 王振侠, 朱岭岭, 孙淑萍
- 26 脱盐废水中钙镁离子脱除技术的研究  
/ 胡洁, 杨玉敏, 臧红霞, 朱亚亭
- 30 粉煤灰制备纳米氧化铝的工艺研究  
/ 王安顺, 李广学, 王震, 林伟, 王培根
- 33 光引发合成阴离子聚丙烯酰胺及其应用  
/ 童甲甲, 聂容春, 孙玉龙, 王典典
- 36 中空微球氧化铁修饰电极的制备及对汞离子的测定  
/ 张唤, 杨树正, 杨周生
- 40 乙醇催化脱氢合成乙醛的工艺研究  
/ 袁晓路, 黄永升, 葛德强, 曾辉, 王佳, 姚洪涛, 李雪
- 43 N, N'-反式-1, 2-环己基-二甘氨酸的合成 / 沈宏, 崔凯
- 45 甲基乙烯基酮的合成工艺 / 田国栋, 吴德玲
- 47 对氨基苯酚的合成方法 / 邢建生, 梁锡臣, 胡玉兵, 韦永飞
- 50 丙硫菌唑中间体的合成优化 / 胡玉兵, 温兰兰, 李文兵

53 鹅毛增白工艺 / 褚维发, 张 静, 朱守诚, 杨宏星

·技术进步·

56 轻烃分子筛脱水工艺计算 / 赵 磊

60 新疆炼焦煤生产一级冶金焦的研究与应用

/ 蒋善勇, 毛志民

·环保与循环经济·

63 涂料行业清洁生产理论与实践探讨 / 胡艺民

66 含环氧氯丙烷生产废水碱性预处理研究 / 孟祥松

·化工设备与自动化·

68 化工设备的工程设计方法 / 范强强

71 液力透平在渣油加氢装置中的应用 / 蔡 学

·分析测试·

74 黏度法测定高聚物分子量实验的改进

/ 张 杰, 马芝静, 李 娜

78 高效液相色谱法确定季戊四醇丙烯酸酯合成反应终点的研究

/ 谭 鹏

83 两种样品前处理方法在原子荧光测汞中的应用比较

/ 刘庆琳

85 热导法测定锆合金中氢含量的不确定度评定

/ 赵 飞, 杨军红, 王 芳

87 气相色谱法测定草铵膦中间体甲基二氯化磷

/ 王红伟, 王 佳, 韦琛鸿, 曾 辉, 黄永升, 濮梦华

89 粉末涂料中挥发性有机化合物(VOC)含量的测定

/ 郭佳佳, 姚帮本, 方文加, 丁媛丽, 赵红艳, 宫雅雪

·化工教改与实践·

92 硝酸铈水解实验的设计与实施 / 张艳红, 甘 颖, 邢宏龙

95 关于高职应用化工技术专业综合试点改革的一点尝试

/ 周玉琴

98 新建地方本科院校转型形势下无机化学实验教学的思考

与探讨 / 王英磊, 葛中巧, 李欣玲, 张 莉

·会 讯·

101 2016 年安徽省化肥工业协会理事长会议顺利召开

·信 息·

70 浙江丰利炭黑粉碎生产线持续热销

主 编: 黄照明

副 主 编: 黄龙峰 王申生

叶蓓蓉

编辑部主任: 叶蓓蓉

编 辑: 徐金霞 王 莉

国内发行

安徽省邮政报刊发行局

邮发代号 26-211

订 阅 处

全国各地邮电局、所

2017 年 2 月出版

年定价: 60 元

印刷: 合肥日新印务有限责任公司

声 明

本刊已被《中国学术期刊(光盘版)》、《中国期刊网》全文数据库、“万方数据数字化期刊群”、《中文科技期刊数据库》(维普网)、《中国化学化工文摘》、美国 CA 等收录。故凡向本刊投稿者,均视为其文稿刊登后可供国内外文摘刊物或数据库收录、转载并上网发行;其作者文章著作权使用费与本刊稿酬一次付清,本刊不再另付其他报酬。如作者不同意文章被收录,请在来稿时注明,本刊将作适当处理。

本刊作者文责自负,对于侵犯他人版权或者其他权利的文字、图片、稿件,本刊概不承担任何连带责任。

# ANHUI CHEMICAL INDUSTRY

(Bimonthly)

Vol.43.No.1 2017(Series No.205) Open Publishing

ISSN 1008-553X  
CN 34-1114/TQ

## MAIN CONTENTS

- 1 Accelerate Structural Adjustment and Strive to Advance Steadily—Meet with difficulties, fertilizer industry entered a critical period of transformation and upgrading *XIA Ying-biao*
- 6 Biomass Power Generation and Ash Treatment *AI Xue-zhu, et al*
- 9 Research Status of Preparation of Molecular Sieves by Fly Ash *LIN Wei, et al*
- 12 The Current Situation and Development Trends of Globe Seed Industry *WU Jin-hua, et al*
- 15 Development Status of PET Bottle to Bottle Technology *ZHANG Shuo, et al*
- 19 Facile Co-precipitation Synthesis  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MWCNTs}$  Composite as a Synergistic Microwave Absorber  
*SUN Xiang, et al*
- 23 Preparation and Study on Efficacy of Hair Car Gel Containing Chinese Medicine *YE Ping, et al*
- 26 Study on the Technology of Removing Calcium and Magnesium Ions in Wastewater Desalination  
*HU Jie, et al*
- 30 The Research on Preparation of Nano Alumina from Fly Ash *WANG An-shun, et al*
- 33 Synthesize of Anionic Polyacrylamide by Light-initiated Polymerization Method *TONG Jia-jia, et al*
- 36 The Preparation of Hollow Iron Oxide Modified Electrodes and the Determination of Mercury Ions  
*ZHANG Huan, et al*
- 40 The Study on Catalytic Dehydrogenation of Ethanol to Aldehyde *YUAN Xiao-lu, et al*
- 43 Synthesis of N,N'-trans-1,2-cyclohexyl-glycine *SHEN Hong, et al*
- 45 Synthesis Process of Methyl Vinyl Ketone *TIAN Guo-dong, et al*
- 47 Synthesis Methods of 4-Aminophenol *XING Jian-sheng, et al*
- 50 Optimization of the Intermediate of Prothioconazole *HU Yu-bing, et al*
- 53 Process Research of Raising Whiteness for Goose Feather *CHU Wei-fa, et al*
- 56 Calculation of Dehydration Process of Light Hydrocarbon Molecular Sieve *ZHAO Lei*
- 60 Research and Application of Xinjiang First Grade Metallurgical Coke in Coking Coal  
*JIANG Shan-yong, et al*
- 63 Theory and Practice Discussion on Cleaner Production in Coatings Industry *HU Yi-min*
- 66 Alkaline Pretreatment of Epichlorohydrin in TGIC Production Wastewater *MENG Xiang-song*
- 68 The Engineering Design Method of Chemical Equipment *FAN Qiang-qiang*
- 71 The Application of Hydraulic Turbine in Residue Oil Hydrogenation Unit *CAI Xue*
- 74 Improvement on the Molecular Weight Determination of the Polymer by Viscosity Method *ZHANG Jie, et al*
- 78 Studies on the Reaction of Pentaerythritol Acrylate by HPLC *TAN Peng*
- 83 Comparison of the Two Pretreatment Methods in Determination of Mercury Using Atomic Fluorescence  
*LIU Qing-lin*
- 85 Evaluation of Uncertainty in the Measurement of Hydroge Content in Zirconium Alloy by Thermal Conductivity Method  
*ZHAO Fei, et al*
- 87 Analysis of Glufosinate-ammonium Intermediate Methylchlorophosphine by GC *WANG Hong-wei, et al*
- 89 Determination of Volatile Organic Compounds(VOC) in Powder Coatings *GUO Jia-jia, et al*
- 92 Design and Implementation of Hydrolysing of Cerium Nitrate *ZHANG Yan-hong, et al*
- 95 An Attempt on the Comprehensive Pilot Reform of Chemical Engineering Specialty in Higher Vocational Colleges  
*ZHOU Yu-qin*
- 98 Reflection and Discussion on Teaching of Inorganic Chemistry Experiment under the Transformation of Newly Local Established Undergraduate Universities *WANG Ying-lei, et al*

·专论与综述·

# 加速结构调整 力求稳中求进

——迎难而上,化肥行业进入转型升级的关键时期

夏英彪

**摘要:**对“十二五”期间化肥行业发展作简要回顾,主要体现在产业结构进一步优化,创新能力不断增强,环保治理、安全管理水平大幅上升,大部分企业通过创新驱动实现了转型升级,通过结构调整走上了可持续发展道路。“十三五”规划围绕农业部提出的化肥“零增长”目标,提出五个方面的设想:一、进一步加深对转型升级必要性和紧迫性的认识;二、切实加速化肥行业转型升级;三、切实抓好“十三五”的开局之年;四、合理做好区域及产业布局;五、加强企业文化建设。

**关键词:**化肥行业;转型升级;可持续发展;企业文化建设

doi: 10.3969/j.issn.1008-553X.2017.01.001

中图分类号:TQ44

文献标识码:A

文章编号:1008-553X(2017)01-0001-05

## 一、“十二·五”期间行业发展的简要回顾

安徽省化肥工业协会现有会员 323 个(包括个人会员),协会分管氮肥、磷肥(含磷铵、普钙、复合肥及新型肥料)、硫酸、化学矿山等四个行业,共 91 个生产企业。在省经信委、省民间组织管理局和国家四个专业协会的指导帮助下,在理事会的领导下,在全体会员单位的大力支持下,经协会全体人员共同努力,为行业的巩固和发展发挥了积极的引领和推动作用。

“十二·五”期间,安徽化肥年递增 3%,其中尿素平均增长 10.8%,磷铵增长 8%,复混肥增长 6.6%,碳铵、低浓度复肥及普钙大幅下降,硫酸及化学矿山生产建设等均有较大发展和进步。“十二·五”期间行业增加值、主营业务收入、经济技术指标都有上乘表现,产业结构进一步优化,创新能力不断增强,环保安全水平大幅提升,大部分企业通过创新驱动实现了转型升级,通过结构调整走上了可持续发展之路。目前我省有三个企业主版上市(六国化工、司尔特公司、金禾实业公司),有四个企业三版上市,两个企业四版上市等。

喜中带忧的是,行业深层次矛盾尚未解决,旧的发展模式依然存在,同时受到国际原油价格腰斩、国内经济趋缓、化肥化工产品供过于求的影响,全行业产能过剩问题突出,两年半来已有八个小氮肥企业停产退出,经济效益严重下滑。目前宏观形势依然十分严峻,相当部分产业产能过剩,国民经济增速放缓,对化肥行业的影响已经显现,总体概括为:产能过剩、市场低迷、政策从严、效益下滑。具体来看涉及到八个方面:①新建产

能猛增,需求增速较缓,市场低迷;②产品同质化严重,广告战、价格战愈演愈烈,技术进步有限,标准滞后产品;③价格成本倒挂,企业各自为战,出口没有形成合力;④技术创新能力不强;⑤企业用工困难,用工成本大幅度提高;⑥企业管理不到位,缺乏严细作风;⑦市场秩序有待改进,假冒伪劣产品仍存在于市场,尤其偷养分现象时有发生,政府相关部门监管不力;⑧国家政策(环保、安全、能源、税收、运价、电价、企业融资等)从严。

总之,化肥行业的严冬已经降临并在深化,竞争将更加激烈、持久,未雨绸缪,须认真对待。

## 二、“十三·五”行业发展规划及安排

中央高度重视农业,加快推进农业现代化的政策,将有力助推化肥行业的转型升级,这也是“十三五”时期确保中国化肥行业可持续发展的重要途径。农业部提出的化肥“零增长”目标是产业升级的关键点。

### (一) 进一步加深对转型升级必要性和紧迫性的认识

中国经济(包括化肥工业)已进入转型升级的关键阶段。主要是两个方面和四个情况发生了变化。这两个方面的条件是:一是市场条件;二是要素成本条件。

从市场条件来看,市场供求关系发生了重要变化,就是由普通的供不应求转向供大于求,产能过剩现象普遍;从要素成本来看,近年来劳动工资水平提高,土地、水资源的价格上升,矿资源的价格上涨,污染排放的代价提高,物流成本上升等,致使企业生产成本不断提高,必然会结束低成本扩张的发展模式。中国创造的几个成本要素价格决定了中国制造原有的竞争优势迅速下降。



另外还有四个方面情况发生了变化:①截止 2016 年 12 月 11 日,中国 WTO 15 年过渡期结束;②“巴黎协定”2016 年 11 月 4 日在中国开始生效;③能源的制约、碳排放的管控、碳税即将开征;④国际政治经济格局及国家相关政策的调整与变化。

从国内行业来看:整体经济放缓的趋势已成必然,支撑经济稳定增长必须依赖加快转型升级。改革开放 37 年来,我省化肥工业持续快速发展,已经创造了奇迹,取得了举世瞩目的成绩。但无论从国际经验,还是从我们自身现实来看,持续快速发展将成为历史,经济增速放缓已成必然。粗放式、低成本的劳动力,不顾生态、环境、能源等因素,已经不复存在。当前经济最大特点是速度“下台阶”、水平(质量、品质)“上台阶”!

从国际来看:油价跌宕,下滑厉害。美国页岩气和中东廉价油气资源的开发利用带来成本压力,要求化肥企业必须加快转型升级。美国“页岩气革命”已对世界能源格局产生重大影响,中东廉价油气资源的利用将对全球石化(包括化肥行业)原料结构、技术结构造成巨大冲击,中外能源信息情报显示:中国页岩气储量不小,但受地质构造、开发技术、水资源等制约,页岩气开发还将经历较长的过程。美国页岩气折人民币每立方米 0.6~1.1 元(我国进口气价 3 元/m<sup>3</sup>,最近可能降到 1.5 元/m<sup>3</sup>)。其尿素、甲醇生产成本仅为我国的 60%左右;中东成本则更低(有的用油田伴生气生产),尿素生产成本只有我国的 40%,甲醇只有 30%。美国一些闲置多年的装置最近正逐步恢复生产,中东一批新建项目也将陆续投产,这对我国化肥工业无疑是巨大挑战。面对国际资源要素带来的成本压力,我国、我省化肥行业只有加快转型升级,加速结构调整,才能求得生存和发展。

以质量取代的战略,由产品主导转向以服务为指导,行业将向集团化和系统整合方向发展。

## (二) 切实加速化肥行业转型升级

行业形势:政策趋于收紧,行业弱势运行,企业顺势转型,行业两极分化。

指导方针:“减少厂点、扩大规模、提高档次、转型升级”“坚持化肥、走出化肥、延伸产品、多种经营”,力求使规划和实际工作实现“精准”;努力实现化肥(至 2020 年)零增长;使产能利用率控制在 85%~90%。

其核心是技术创新的领跑,实现关键“变量”能力的提升。在规划及工作中力求实现“六个精准”:①在供给侧改革“三去一降一补”(去产能、去库存、去杠杆、降成本、补短板)工作中,要结合行业和企业自身实际,实现精准调整;②在环境治理工作中,要配合大气、水、土壤等方面法律法规,实现精准治污;③在市场开拓上,要对

接下游需求,实现精准生产经营;④在创新研发中,要瞄准产业关键技术难点,实现精准研发;⑤在政策方面(根据中国银行业现实),则希望国家能给予精准支持;⑥在“十三五”规划中,则希冀政府、行业、社会、企业能相互衔接,依据政策合理布局,统筹安排,力求精准兑现。

行业目标:未来五年,我省化肥工业(化工、硫酸及化学矿山)要实现布局集约化、产业集群化、产品高值化、生产智能化、管理现代化,逐步完成向化肥工业强省转型;重点打造石油化工、煤化工、盐化工、精细化工和新型材料的产业带;优化调整皖江石化工业带;(配合地方政府和园区)完成相关循环经济园区改造、提升和转型升级,形成“两带两极”产业空间格局,同时要转变由“跟跑型”转向“领跑型”或“跟跑、领跑混合型”。

我省化肥工业在快速发展的同时也存在许多问题,主要表现在产能过剩矛盾突出,产品结构与农化服务不能适应现代农业发展的要求,技术创新能力不强,节能环保和资源综合利用水平不高,磷、硫磺、钾资源等对外依存度高等。

目前,我省化肥行业已进入转型发展的关键时期,只有通过转型升级才能推动行业化解过剩产能,调整产业结构,改善和优化原料结构,推动产品质量升级,提高创新能力,提升节能环保水平,提高核心竞争力,努力实现我省化肥行业由大变强的目标。

我省化肥行业应按照《到 2020 年化肥使用量零增长行动方案》和《土十条》等的要求,调整产品结构,提升创新能力,加强农化服务,切实提升行业质量和效益的提升。

行业举措:加速结构调整,力求稳中求进,要努力实现六个转型:

(1) 产品转型。2015 年我省化肥实物量已达到 1300 万吨,产能过剩问题突出。但目前产能停留在传统基础的化肥层面,而科技含量高的高效肥料、专用肥、水溶肥、有机肥、生物肥等却是短缺的。因此要深化供给侧结构改革,不仅要提高供给产品数量,更在于优化供给侧的结构,提高供给的质量和效率,加速“一带一路”建设,使产品和企业能走出去。

因此要大力调整产品结构,以提高化肥利用率和产品质量为目标,大力发展新型肥料。力争到 2020 年,使我省新型肥料的施用量占总体化肥施用量的比重从目前的不到 10%提升到 30%,氮肥、磷肥企业非肥料产品销售收入比重达到 40%~50%。肥料产品质量进一步提升,复合肥产品水平不断提高,质量更加安全可靠。一是鼓励开发高效、环保新型肥料,重点是掺混肥、硝基复合肥、增效肥料、尿素硝酸铵溶液、缓(控)释肥、水溶肥、液体肥、土壤调理剂、腐植酸、海藻酸、氨基酸等,包括稳定

性肥料所需要的硝化抑制剂、脲酶抑制剂等添加剂和液体复合肥所需要的工业磷酸铵、聚磷酸铵、硝酸钾、磷酸二氢钾等优质原料;二是依托产业优势开发、打造碳一化工、精细磷化工、湿法磷酸精制及深加工等新的产业链条,在发展新型肥料的同时,利用现有资源,加大对煤化工、磷化工、盐化工、钾精细化工等产品的开发力度,拓展产业领域,延伸产业链条,构建化工多联产板块;三是大力拓展工业应用,氮肥方面的重点是建设车用尿素供应网络和销售体系,房地产新政将促进房地产市场回暖,胶粘剂行业需求加速尿素产量增长,开拓尿素下游产品三聚氰胺制三聚氰胺甲醛树脂和蜜胺泡棉用于发展绿色建材,同时扩大合成氨、尿素用于烟气脱硫、脱硝的覆盖面;钾肥方面的重点是推进食品级、医药级氯化钾,以及食品级磷酸二氢钾的加工应用。安徽华沃肥业自主研发生产的核心技术产品“多元素矿物肥”,通过中温提炼和离子置换方法,使钾长石变成含有多种营养元素的新型矿物肥料;四是加大对矿产资源的精准利用(即对硫铁矿、磷矿、钾长石矿等的综合利用)。对这些矿产资源的利用(新桥硫铁矿具有很好的经验),对磷矿资源的开采、中低品位磷矿及磷尾矿开发及利用、磷石膏利用(磷石膏堆存,应利用高密度的聚乙烯膜,防止磷石膏渗透)等全产业链进行深入调研,让硫、磷、钾等资源综合利用更精准。

(2) 管理转型。企业之间的竞争说到底产品的竞争。产品有无竞争力,关键看成本。产品成本的高低,体现在企业管理水平是否精细化。今年是我省化肥行业“提质增效管理年”,目前行业要从能源消耗、资金周转率及全员劳动生产率三个方面进行比较,认真开展对标活动(对标杆、深挖潜),能源消耗对标行业先进水平、资金周转率对标行业平均水平、全员劳动生产率对标跨国公司。找差距,拿“明力”,挖“潜力”,切实抓好计量、测定、考核、兑现工作,实现提质增效、安全环保;将节能目标层层分解、步步落实,对生产系统进行能量平衡测定,找出系统用能不合理并加以改进;新上装置应全部采用节能工艺,从源头降低能耗,并积极采用新技术进行节能改造;企业一方面要对标,另一方面更要争当标杆(如安徽德邦化工纯碱、氯化铵的消耗,新桥硫铁矿的管理等)。对标就要有“拧螺丝”精神,切实做到严细实快。金禾化工各车间严格实行“十项考核”管理指标等,值得借鉴和推广。

(3) 技术转型。加快提升科技创新能力。一是集中力量突破一批制约行业转型升级的重大关键技术与装备。重点是:先进煤气化技术、高效低压合成大型化技术、新型肥料增效技术、生物质肥料生产技术、大型空分

压缩机、大型磷矿浮选装置、精细磷酸盐加工技术、磷石膏预处理及化学法处理技术、难溶性钾资源利用技术等;二是完善节电措施。

由于2016年4月20日优惠电价取消,按大工业用电,对化肥企业影响程度很大,为此降低电耗是降低成本的关键因素之一。首先要从企业自身下功夫,加强节电(水)的技术改造,可采用以下节电措施:①从压缩系统下功夫(该段电耗占总电耗65%~70%),机型合理匹配,余热利用等;②采用先进节能技术(新型高速变换气脱硫塔技术、等温变换、醇烃化或醇烷化精制工艺技术、低压合成技术等);③采用热功、热电制冷联产节电技术;④机泵电机采用变频调速技术;⑤系统优化节电技术(如机械通风冷却塔用水轮机技术)等;⑥按照2015年3月中共中央国务院《关于进一步深化电力体制改革的若干意见》,争取供电市场化,加速企业发电直接交易,使电价趋于合理、公平,以降低电力成本等。组建一批引领行业技术创新的研发合作平台,充分发挥行业协会的作用,依托骨干企业凝聚产学研各方力量,形成有效的行业科技创新体系。培育一批创新型示范企业,以“全面进行大型先进装备和清洁生产技术改造,率先形成‘坚持化肥、走出化肥’的特色产品结构、产品成本和全员劳动生产率达到行业领先水平,具有显著的市场竞争优势和长足的发展后劲”这四项要求作为示范企业标准,带动行业加快科技创新。“实现互联网+”三年行动计划,推动生产制造向“三化”(数字化、网络化、智能化)方向迈进,加速实现工信部推出的“两化”融合步伐。

(4) 发展转型。环境制约是我省煤化工发展面临的巨大挑战,应积极从企业和园区两个层面采取具体措施,以实现产业先进、环境友好、绿色发展成为煤化工发展的重要引擎。着力推进绿色发展:一是严格执行节能减排标准,全面实现节能减排目标。充分认识节能减排任务的长期性和艰巨性,通过严格标准倒逼行业抓紧节能减排工作;积极参与“能效领跑者活动”,为行业树立节能标杆;深入开展测土配方施肥,大力发展新型肥料,把化肥使用量零增长作为推进绿色发展的发力点。二是加大资源回收利用和废弃物综合利用力度,做好磷矿资源中氟、硅、镁、钙、碘等资源的回收利用以及磷石膏制高端石膏产品等。三是开发推广节能减排先进技术,重点是:节能型全循环尿素生产技术、化肥生产废水超低排放及气体深度净化技术、磷石膏无害化预处理及生产新型石膏建材产品技术、改进型磷石膏制硫酸技术、利用磷石膏和钾长石生产钾硅钙肥技术、硫酸低位热能回收技术、曼海姆法硫酸钾装置升级改造技术等,以及行之有效的各种节电、节能技术措施。

(5) 营销转型。一是鼓励行业协会、化肥生产、流通企业联合建立电子商务平台,积极开展“互联网+农资”活动,提供农化服务信息,进行在线展示展销和推广,利用农资电商等新型业态和商业新模式促进行业发展。二是推动行业大数据应用,进一步加强行业协会经济运行监测,促进信息共享和数据开放,推动大数据在企业经营决策中的应用,实现产品、市场和效益的动态监控及预测预警,提高行业管理水平和企业科学决策水平。三是建立健全行业监督及产品追溯系统,采用物联网、射频识别、物品编码等信息技术,建立产品追溯数据库,杜绝假冒伪劣,提升企业品牌效益。四是建好智能工厂示范工程,围绕生产管控、设备管理、安全环保、能源管理、供应链管理、辅助决策等方面开展智能化应用,提高企业劳动生产率、安全运行能力、应急响应能力、风险防范能力和科学决策能力。五是加快大型化肥企业能源管理中心建设,通过对化肥企业能源生产、输配和消耗实施动态监控和管理,优化化肥企业能源管理流程,提升能源管理水平,实现企业节能降耗,绿色发展。六是认真定位出口业务,加强国际队伍人才建设。

(6) 农化服务转型。适应发展现代农业要求,开展“互联网+”。一是加快转变经营理念。要适应农业深化改革和集约发展的新要求,化肥企业经营理念必须从产品制造向服务制造转变,通过农企对接、贴心服务,拓展新的发展空间。二是推进专业化农化服务体系建设。整合企业农化服务专职队伍,提高服务科技含量,构建集测土配方施肥、套餐肥配送、科学施肥技术指导、农技知识咨询培训、示范推广及信息服务等为一体的农化服务网络体系。三是创新农化服务模式。围绕现代农业发展,根据作物种类、种植方式、耕种群体的变化,分别推出现场配制、大户定制、大配方小调整等不同的商业服务模式,并通过电商平台开展跟踪服务,赢得信誉。要以“横向到边、纵向到底”的方式推进农化服务。构建以化肥企业为主,从供肥、施肥、植保到技术、研发、信息、培训,为农民提供全面配套专业化服务链条,保证农化服务得到真正落实。

进一步提高并完善相关企业在农化服务上的经验,如中盐红四方、司尔特公司、六国化工、帝元公司、蒙城云峰公司、莱姆佳、文胜肥业、凤阳金星、六安宝瑞达公司、昊源化工、天享肥业、淮化UAN新型水溶液、辉隆五禾公司等,总之要使在“绿色生态、环境修护”上作出新的业绩,着力服务国家生态文化建设,推动创新驱动发展战略和建设美丽中国。

部分化肥企业应利用土地扭转而承包的一些土地,将其打造成都市生态农业,突出“三生功能”:第一种是

生产功能,生产农作物,即重点发展休闲观光农业、特色水果、花卉苗木等三个特色产业和优质粮油、优质蔬菜、优质茶叶、特色畜牧业、生产渔业 5 个优势产业。第二种是生活功能,比如体验农业。推进“农旅融合”,突出农业观光、农业休闲、农事体验、瓜果采摘、民俗体验等特点,大力发展乡村休闲旅游业,成为养老、养身、养心的“三养”休闲胜地。第三种是生态功能。一方面是栽树、种草皮,另外栽种绿色蔬菜、水果、苗木。生态农业首先是农产品品质,要想保证品质就要集约化,工厂种植和养殖是农业集约化未来的发展方向。

### (三) 切实抓好“十三·五”的开局之年

进入“十三五”,我国经济发展仍处于大有作为和重要战略机遇期,经济有望保持中高档增长,但形势严峻及变数较大的情况仍然存在。党的十八届五中全会提出“创新、协调、绿色、开放、共享”的五大发展理念,是实现“十三五”经济发展目标、破解难题的重大理论指导。

面对经济形势带来的新挑战,如何寻求新的经济增长点,行业的机遇和稳增长之动力从哪里来?只能从改革中来,从调整中来,从产业升级中来,从创新中来!当前中国经济进入深度调整期,化肥行业面临严重的产能过剩问题,加之投资放缓、出口受阻、市场低迷、效益下滑,许多化企开工率不足,企业微利,甚至亏损。企业竞争进入比拼综合实力和管理内功的时代。我省各化肥企业积极应对国际油价下跌,能源利用多元化,煤化工产业将受到影响,这些都是新常态。化肥行业“新常态”主要表现在以下四个方面:一是行业增速由高速向中速转变;二是企业的要素成本刚性上升;三是产业升级、创新驱动将成为未来发展的主要动力;四是政府宏观调控更加尊重市场规律。另外,2016年12月11日加入世贸十五年过渡期业已结束。

我省是一个农业大省,面对化肥产能过剩,国外化肥市场的竞争加剧,国家相关政策要求日益严格,调控力度将进一步加大的严峻形势,企业应切实理清思路,找准自身定位,明确发展方向,这是我协会及全行业目前的主要工作内容。

古人云“穷则变,变则通,通则达”,此语道破了创新的真正含义。当下机遇和挑战并存,风云变幻,最需要的是战略定力;竞争激烈,最重要的是激流勇进,最本质要求是转型创新。创新是企业充满活力的灵魂。转变发展方式,进一步促进产业转型升级是我省化肥行业下一步发展必须面临的艰巨任务(转型包括业务板块、治理结构、股权结构、品牌建设、企业文化等方面)。近年来,我们越来越强烈地意识到,盲目扩能只会永远处在产业链的最低端,只会使企业陷入惨痛的恶性竞争!因此积极

调整产业结构(实现资产重组、加强合作、互利互惠、实现双赢),努力转变发展方式已经成为我省化肥、化工企业的自觉行动。如何带领全省化肥行业走出发展困境是协会的当务之急。我们认为,我省化肥行业必须加快三个方面的转变:

(1) 要从发展基础化工、化肥原料向发展高端、新型化工、新型肥料的产品方向转变,减少化学肥料用量,增加有机肥和中微量主导肥料在农业生产中的施用比重,是推动农业可持续发展的有效经验。特别是新型功能性肥料如缓控释肥、水溶性肥、UAN 液体肥、测土配方肥、有机肥将成为未来发展的热点。2020 年使化肥使用量实现零增长,主要农作物肥料利用率提高到 40%。

(2) 要从以规模化、同质化入手发展初级化工产品向差异化、精细化方向转变,切实加强品牌建设,以科技创新为动力,不断增强并培育品牌的实力和活力,向高利润市场提升。

(3) 要从粗放型生产向资源节约、环境友好、绿色化工生产方面转变。尽快解决落后产能中的“三高”问题,即高污染、高排放、高耗能。切实提高化肥的使用效率,实现绿色生态用肥。

安徽金禾实业股份有限公司是一家主要从事精细化工产品的国家高新技术企业,拥有 20 余项国家专利和一系列的非专利技术,在自主创新、专利技术方面均处于国内领先地位。公司精细化工产品主要包括安赛蜜、甲基麦芽酚、乙基麦芽酚、MCP 等食品添加剂;基础化工产品主要包括液氨、硝酸、硫酸、甲醛、三聚氰胺、季戊四醇、新戊二醇、双乙烯酮、乙醛、双氧水、无纺布、新能源、新材料、水泥和房地产开发等。在精细化工领域,目前,该公司是全球最大的安赛蜜和甲、乙基麦芽酚生产商,三氯蔗糖研发投产等进入新阶段。在基础化工领域,公司凭借产业链延伸优势、区位优势、技术优势等在华东地区占据了重要的市场地位。金禾实业凭借领先的核心技术优势、先进的管理方法、过硬的产品质量、资本运作的理念、舒适的生产环境及领跑行业的循环经济发展模式得到了社会各界的充分肯定,已快速成长为食品添加剂细分行业中最具规模、最具竞争力的企业之一。该企业 2015 年销售收入 44 亿元。

在“转方式、调结构”中除了我省化肥企业自身加大产学研的力度外,另一方面,我协会要支持和配合各协作单位、科研院所新产品、新技术、新工艺、新材料、新设备在我省化肥企业的推广和应用,要在“创新和服务”上加大力度,重点要在节能、降耗、减污、增效上体现出成效!

化肥工业要与农业、土壤改良紧密结合起来,一、二、三产业融合渗透和交叉重组为路径,以产业链延伸、

产业范围拓展、产业功能转型为表征,以产业发展和发展方式转变为结果,通过形成新技术、新业务、新商业模式,带动资源、要素、技术、市场需求在农村的整合集成和优化重组,甚至农村产业空间布局的调整。

#### (四) 合理做好区域及产业布局

积极协助省、市政府及相关园区做好规划和产业布局,充分发挥国家产业政策、地方资源资产、长三角的交通及区位优势而进行合理布局,统筹规划。要逐步形成:以合肥、滁州的煤化工、盐化工、精细化工基地;阜阳、芜湖、淮南、淮北的煤化工、精细化工基地;安庆的石油化工和新型材料基地;亳州、蚌埠、宿州的新型肥料基地;铜陵、宣城的硫、磷化工和精细化工基地等。

#### (五) 加强企业文化建设

努力实现“中国梦”“振兴安徽”“发展行业”之梦,有梦想就有天地,有梦想就有自信,树立好企业文化这面大旗引领航程。干部要转变作风,“实干兴企,苦干兴邦”“跟上靠下抓自己”“认真做事,追求卓越”“用心爱岗、用情敬业”,认真开展“三讲五心”活动(三讲:讲感恩、讲服从、讲奋斗;五心:忠诚心、责任心、上进心、团结心、奉献心),行业和企业均要树立自己的典型(讲好中国故事,讲好企业故事),使人能看得着、信得过。认真学习中共“十八大”会议精神,学习社团有关法规及政策,以法办会。真正树立起行业品牌、企业品牌(包括产品品牌)等。

2016 年是“十三五”规划的开局之年,也是推进结构性改革的攻坚之年。而突破口就是能源结构调整和产能过剩。无论是来自国际还是国内的压力,煤化工(包括化肥企业)都是一个重要的着力点。五年之后,可能有一批煤化工(化肥)企业会被淘汰,但真正的煤化工产业将会发展起来,充满活力,前途无量。

我们要牢固树立并切实贯彻创新、协调、绿色、开放、共享的发展理念,以结构性改革为主线,以创新发展为动力,以提高经济发展质量和效益为目标,在强化供给侧改革上推出新举措,在补强“短板”上采取新思路,在转变发展方式上释放新动能,坚定信心,主动作为,努力开创我省化肥工业“十三五”发展的良好开局。

天时人事日相催,冬至阳生春又来。值此一元复始、万象更新之际,我们的规划与实践应立足于早,立足于快,立足于精准。

让我们紧密团结在以习近平同志为核心的党中央周围,高举中国特色社会主义伟大旗帜,精心谋划,坚持不懈地推动我省化肥工业提质增效、转型升级,以主动的作为、务实的作风再创新优势、实现新跨越,为实现“十三五”的目标作出新贡献! □

二〇一六年十二月一日

# 生物质发电及其灰渣处理综述

艾雪竹,汪婷婷,李强,刘路远,张浩

(合肥工业大学化学与化工学院,安徽 合肥 230009)

**摘要:**介绍了生物质发电的意义、现状、工艺,分析测试了安徽某生物质发电厂灰渣的主要成分,探讨了灰渣处理方法和发展趋势,并采用柠檬酸为活化剂开展了探索性试验。

**关键词:**生物质发电;可再生资源;灰渣;钾肥

**doi:**10.3969/j.issn.1008-553X.2017.01.002

**中图分类号:**TM619      **文献标识码:**A      **文章编号:**1008-553X(2017)01-0006-03

生物质发电是利用生物质所具有的生物质能进行的发电,即将生物质能转换为电能,是一种可再生能源发电<sup>[1]</sup>。早在工业革命前,生物质资源就是支撑人类社会发展的主要能源。因为化石的出现,生物质能利用量不足;但是随着日益突出的资源和环境矛盾,人类又将重新选择生物质能源<sup>[2]</sup>。

## 1 生物质发电的意义及现状

### 1.1 生物质发电的意义

(1) 充分利用闲置的秸秆资源发电,既能有效缓解秸秆禁烧难题,又避免了秸秆资源的浪费。

(2) 秸秆是一种低碳燃料,对大气和环境质量的影响较小,是一种较为“清洁”的可再生能源,在我国清洁能源中占有越来越高的比重<sup>[3]</sup>。

(3) 生物质的含硫量仅为煤炭的四分之一。通过生物质代替煤炭发电,可显著减少二氧化硫的排放量<sup>[2]</sup>。

(4) 利用秸秆等资源燃烧发电后剩下的草木灰(渣),含有丰富的钾、钙、镁等矿物质,可以还田作为农作物的肥料<sup>[4]</sup>。

(5) 利用秸秆资源发电可增加就业岗位,提高就业率<sup>[5]</sup>。

(6) 利用秸秆资源发电可以增加电量,缓解部分地区电力紧张。

总之,开发利用生物质发电对我国能源安全、生态环境和社会可持续发展都有重要意义<sup>[6]</sup>。

### 1.2 生物质发电现状

#### (1) 国外现状

生物质发电产业备受世界各国关注。资料显示,目

前在丹麦、芬兰、瑞典、荷兰等国家,以农林生物质为燃料的发电厂有300多座。另外,东南亚国家在以稻壳、甘蔗渣等为原料的生物质直接燃烧方面也取得了一定的发展<sup>[7]</sup>。截至到2012年,美国生物质发电的装机容量已经超过1万兆瓦,并计划到2050年全美的生物质发电比例提升到能源产出的50%;德国制定了到2030年使全国16%的电力、10%的供暖和15%的汽车动力都来自生物质发电供能的目标<sup>[8]</sup>。

总之,目前国外的生物质能技术和装置已达到商业化应用程度,实现了规模化产业经营<sup>[9]</sup>。

#### (2) 国内现状

与水电、核电、风电及光伏发电等新能源发电形式相比,我国生物质发电产业起步较晚,市场化程度较低,属于能源领域的新兴产业。从2006年《可再生能源法》颁布实施以来,我国生物质发电产业得到了迅速发展,年装机增长量达到了30%以上。根据我国《可再生能源中长期发展规划》,到2020年,我国生物质发电装机量预计达到3000万千瓦<sup>[10]</sup>。

## 2 生物质发电工艺

### 2.1 生物质发电种类

#### (1) 直燃发电

生物质直燃发电,就是将生物质直接作为燃料进行燃烧,用于发电或者热电联产,是在传统的内燃机发电技术上设备进行设备改型而实现的技术,该技术基本成熟并得到规模化商品运用,是生物质发电的主要方式<sup>[10]</sup>。

#### (2) 混合发电

生物质还可以与煤混合作为燃料发电,称为生物质

收稿日期:2016-10-08

基金项目:合肥工业大学暑期创新实践团队训练项目(2016cxsj20)

作者简介:艾雪竹(1996-),女,合肥工业大学化学工程与工艺专业本科生,18255125581,69039280@qq.com。

混合燃烧发电技术。混合燃烧方式主要有两种:一种是生物质直接与煤混合后投入燃烧;另一种是生物质气化产生的燃气与煤混合燃烧<sup>[10]</sup>。

### (3) 气化发电

生物质气化发电技术是生物质通过热化学转化为气体燃料,将净化后的气体燃料直接送入锅炉、内燃发电机、燃气机的燃烧室中燃烧来发电<sup>[7]</sup>。气化发电的关键技术之一是燃气净化,气化出来的燃气都含有一定的杂质,包括灰分、焦炭和焦油等,需经过净化系统除去杂质,以保证发电设备正常运行。该技术目前尚不成熟,有待于商品化<sup>[10]</sup>。

在这三类生物质发电技术中,生物质直燃发电工艺较为成熟,是当前全球范围内使用最多的一种生物质发电技术。目前此技术已被广泛运用在各工业系统中<sup>[11]</sup>。整套装置可以稳定而连续地运行,可以高效率、大规模地处理多种废弃生物质,并且原料易于就地收集,且运营维护成本相对较低,因此非常适合在我国进行大规模推广。

## 2.2 生物质燃烧发电工艺

秸秆直燃发电原理流程如图 1 所示<sup>[12]</sup>。生物质燃料需要经过预处理压块成型,经过预处理的生物质与过量空气在锅炉中燃烧,产生出的高温高压蒸汽通过汽轮机带动发电机发电<sup>[13]</sup>。

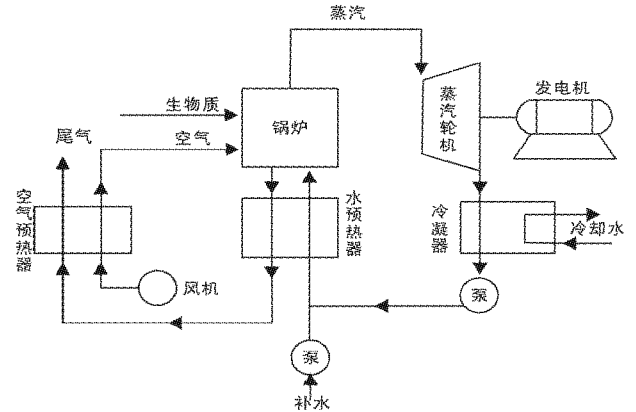


图 1 生物质直燃发电流程

燃烧生成的高温烟气,沿着锅炉的烟道依次流过炉膛、水冷壁管、过热器、省煤器、空气预热器,逐步将烟气的热能传给工质以及空气,自身变成低温烟气,经除尘器净化后再排入大气。秸秆等燃料燃烧剩余物中密度大的部分从燃烧炉的下口收集得到渣;密度低的部分从燃烧炉的上口收集得到灰<sup>[14]</sup>。

## 3 生物质发电厂灰渣及其处理方法

### 3.1 生物质发电灰渣

生物质发电的同时产生大量灰渣。由于使用的燃料为秸秆,因此排出的灰渣属于草木灰系列,含有大量的硅酸盐、钙、钾、铁、镁等化合物<sup>[4]</sup>。表 1 和表 2 为安徽某秸秆发电厂灰、渣成分<sup>[15]</sup>。

表 1 安徽某秸秆发电厂秸秆灰主要成分

组分	SiO <sub>2</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZnO
含量 /%	41.85	16.08	14.16	9.89	3.36	1.07	0.42

表 2 安徽某秸秆发电厂秸秆渣主要成分

组分	SiO <sub>2</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZnO
含量 /%	40.37	20.85	12.79	11.66	4.05	1.07	0.17

### 3.2 生物质发电灰渣处理与发展

目前灰渣被生物质发电厂视为固体废弃物,对电厂及其周边环境造成污染,在一定程度上制约着秸秆发电的发展,同时引发技术人员积极开展灰渣处理或利用技术研究。目前主要处理方法有:

(1) 堆放或用于筑路、填埋等初级处理,但这样粗放的处理方式不但没有任何经济效益,还占用土地资源和产生环境污染<sup>[16]</sup>。

(2) 用于改善酸性土壤的活性或修复土壤结构。灰渣因为呈碱性,且营养成分丰富,施用于土壤可以提高土壤 pH 及营养成分的浓度,适用于遭受酸化的土壤<sup>[17]</sup>。但灰渣中的营养成分水溶性不高。本文测试表明,安徽

某秸秆发电厂灰中水溶性钾、钙、镁含量分别是 27.63%、2.36%、3.59%;渣中水溶性钾、钙、镁含量分别是 1.22%、0.07%、2.43%。因此,若秸秆发电厂灰渣直接施用于土壤,则其中的养分利用率不高。

(3) 灰渣经加工成化肥或土壤调理剂。我国南方山区的土壤退化严重,其中西南地区退化土壤面积为 1.36 万平方千米,占该区总面积的 14.3%<sup>[4]</sup>。将秸秆发电厂灰渣中营养元素活化后施用于土壤,能够很好地调理土壤养分平衡。廖奇<sup>[18]</sup>等采用无机酸作为活化剂在 80℃ 下处理灰渣,能使灰渣中钾的水溶性提高到近 90%。本文采用柠檬酸作为活化剂,在常温下处理灰渣,能使灰渣中钾的水溶性接近 50%。

我国农田缺钾日益严重,每年急需补充约千万吨标准钾肥以维持土壤的钾素平衡。将秸秆发电所产生的灰渣用于缺钾农田,既可以降低处理缺钾农田所需的费用,还可以使生物质发电厂的灰渣得到很好利用,并产生一定的经济效益。

#### 4 结论

秸秆发电厂产生的灰渣在农业生产上可以作为钾肥施用,具有促进作物茎秆健壮和增强作物抗逆性等多方面作用,且不会对土壤产生不良影响,有利于农业生态环境的改善<sup>[9]</sup>。可见,生物质发电产生的秸秆灰渣利用的有效方法是制作化肥或土壤调理剂,变废为宝,既可减轻因施用化肥造成的农业生态环境破坏,促进农业生产的良性循环;同时还可以增加农产品产量和改善农产品的品质。

#### 参考文献

- [1] 陈柳钦.中国生物质发电问题探讨[J].全球科技经济瞭望,2012,27(3):47-54.
- [2] 李邵霞.关于生物质发电产业现状及建议的思考[J].速读(上旬),2015(5):266-267.
- [3] 汪新民,丁会.生物质发电环境影响评价要点分析[J].绿色科技,2015(2):210-211.
- [4] 黄容.生物质灰渣对退化土壤修复作用研究[D].重庆:西南大学,2015:6-9.
- [5] 张锦.生物质发电产业现状分析及完善策略研究[J].科技风,2015(13):206.
- [6] 吴创之,周肇秋,马隆龙,等.生物质发电技术分析比较[J].可再生能源,2008,26(3):34-37.
- [7] 王侃宏,罗景辉,刘欢,等.我国生物质发电行业现状比较及发展建议[J].节能,2014(1):8-10.
- [8] 闫庆友,陶杰.中国生物质发电产业效率评价[J].运筹与管理,2015,24(1):173-178,208.
- [9] 宋艳苹.生物质发电技术经济分析[D].郑州:河南农业大学,2010:14.
- [10] 陈柳钦.中国生物质能发电何去何从? [J]. 经济研究参考,2013(51):38-44.
- [11] 钱磊.生物质直燃锅炉燃烧控制系统设计及优化[D].北京:华北电力大学,2015:2-3.
- [12] 张卫杰,关海滨,姜建国,等.我国秸秆发电技术的应用及前景[J].农机化研究,2009(5):10-13.
- [13] 王浩,韩秋喜,贺悦科,等.生物质能源及发电技术研究[J].环境工程,2012(S2):461-464,469.
- [14] 吕游,蒋大龙,赵文杰,等.生物质直燃发电技术与燃烧分析研究[J].电站系统工程,2011,27(4):4-7.
- [15] 张浩.秸秆发电厂灰(渣)利用技术研究[D].合肥:合肥工业大学,2016:29-30.
- [16] 沈明忠,王新雷.我国生物质发电的发展环境分析[J].能源技术经济,2011,23(1):41-45.
- [17] 韩宗娜.生物质燃烧电厂灰渣特性及其利用的研究[D].南京:东南大学,2012:11-12.
- [18] 廖奇.新型缓释与促释肥料制备方法探讨[D].合肥:合肥工业大学,2013:31-36.
- [19] 谢宏波.秸秆生物质发电环境影响问题的分析[J].湖南农机,2014,41(11):106-108.□

### Biomass Power Generation and Ash Treatment

AI Xue-zhu, WANG Ting-ting, LI Qiang, LIU Lu-yuan, ZHANG Hao

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** This paper introduced the significance, status quo, and process of biomass power generation. Also, the status quo of solid waste (ash) generated in the process of biomass power generation was investigated. The main components of ash in a certain factory of Anhui province were detected. What is more, the treatment status and development tendency of ash were discussed. Finally, some trial experiments were conducted with the citric acid as activator.

**Key words:** biomass power generation; renewable resources; ash; potassium

向本刊投稿可直接发至编辑部邮箱 [ahhgzz@163.com](mailto:ahhgzz@163.com) 并注明作者

联系方式;征订、联系广告可拨打编辑部电话:

0551-65531910 65852078

《安徽化工》编辑部



## 粉煤灰制备分子筛研究现状

林伟,李广学,王安顺,王培根  
(安徽理工大学化学工程学院,安徽 淮南 232001)

**摘要:**介绍了目前国内以粉煤灰为原料制备分子筛的种类及各种分子筛的制备工艺,并对近些年制备分子筛工艺的优缺点进行了分析和比较。

**关键词:**粉煤灰;分子筛;工艺

**doi:**10.3969/j.issn.1008-553X.2017.01.003

**中图分类号:**TQ424.25      **文献标识码:**A      **文章编号:**1008-553X(2017)01-0009-04

分子筛是一类具有均匀微孔,主要由硅、铝、氧及其他一些金属阳离子构成的吸附剂或薄膜类物质,其孔径与一般分子大小相当,可根据其有效孔径来筛分各种流体分子。分子筛在石油化工、环保、食品工业、生物工程、医药化工等领域都有着广泛的应用。

粉煤灰和分子筛在组成上非常接近,为粉煤灰转化成分子筛提供了可能。以粉煤灰为原料,既解决了粉煤灰污染环境的问题,又提高了低成本高价值产品的经济和社会效益。

以粉煤灰为原料,目前合成的分子筛有 4A/A 型、X/13X 型、NaY/Y 型、P/NaP 型、ZSM-5 型等。每种分子筛的元素组成、性能和制备方法都不同。

### 1 4A/A 型分子筛

张晶等<sup>[1]</sup>采用碱熔融水热法制备 4A 分子筛,酸洗预处理过的粉煤灰与助溶剂混合放入箱式电阻炉中,以一定速度升温至不同温度下保温,将粉煤灰熟料与蒸馏水混合搅拌放在干燥箱内,调节不同的温度进行不同时间的晶化,经过滤、洗涤至中性,烘干即得分子筛。该法对反应混合物的均匀度要求较高,时间、温度和碱灰比等因素对产品有一定影响,需要考查最优条件才能得到好的产品。

陈双莉等<sup>[2]</sup>采用碱浸法制备 4A 分子筛,预处理的粉煤灰烘干,再与  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  混合焙烧,碱浸、晶化、过滤、洗涤、烘干即得分子筛。该法比较简单,成本较低,具有一定的市场潜力,但焙烧有一定能耗,除铁增白和工业化生产还需进一步研究。

杨林等<sup>[3]</sup>利用酸溶粉煤灰后残渣制备 4A 型分子筛,先利用  $\text{NaOH}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  和  $\text{H}_2\text{O}$  制备晶种导向剂,

然后在  $\text{HCl}$  与粉煤灰反应制备的  $\text{FeCl}_3$  残渣中加入  $\text{NaOH}$  焙烧熔融,熟料加  $\text{NaOH}$  调碱度,加  $\text{Al}(\text{OH})_3$  调硅铝比,再加入晶种导向剂,经陈化、晶化、过滤、洗涤、烘干即得分子筛。该法反应体系的碱度不仅决定酸溶粉煤灰残渣在液相中形成硅铝前驱物的速度,而且还控制分子筛的纯度。晶化比陈化更能有效地改善制品的结晶度。延长陈化时间与晶化时间,有利于分子筛晶粒的长大,以及提高结晶度。

张景峰等<sup>[4]</sup>采用两步水热法制备 4A 分子筛,按配比为  $m(\text{粉煤灰}) : m(\text{纯碱}) : m(\text{氢氧化铝}) = 2 : 1.5 : 0.13$ ,将混合物料在一定温度下高温煅烧,烧结物粉碎后按 1 : 10 或者 1.5 : 10 进行两步水热合成,洗涤、干燥、活化即得分子筛。该法调节硅铝比更有利于制备分子筛,高温煅烧可使其中的  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NaAlO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  充分反应,制备的分子筛对  $\text{Zn}^{2+}$  有良好的吸附性能。

陈泉水<sup>[5]</sup>将粉煤灰、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  以 10 : 1 : 15 的配比混合焙烧,加水浸出调碱度,晶化、过滤、洗涤、烘干制得 4A 分子筛。该法对粉煤灰中铝、硅的回收率较高,产品质量较好,但设备能耗较大。有关生产工艺设计以及除铁增白等工作还有待于进一步改善。

钱一石等<sup>[6]</sup>采用超声波法制备 4A 分子筛,粉煤灰进行研磨、筛分、煅烧等预处理,浸泡浮选,抽滤干燥研碎后放入  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中酸化,过滤洗涤调节 pH,加  $\text{NaOH}$  反应后,降温至一定温度,加  $\text{NaAlO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  放入超声波中晶化反应,过滤、洗涤、烘干即得分子筛。该法搅拌强度、反应温度、超声波功率不仅影响结晶反应时间,也影响分子筛的粒径及形貌。超声波外场的晶化反应能使分子筛晶形为类球型,孔径达到纳米级,粒度均匀,可满足特殊



领域的需求。

崔杏雨等<sup>[7]</sup>采用碱熔融水热法合成 4A 分子筛,粉煤灰和 NaOH 混合均匀焙烧,熟料磨碎后加入不同体积的 H<sub>2</sub>O 使 NaOH 浓度维持在一定范围,然后陈化、晶化、过滤、洗涤、烘干即得分子筛。该法无需外加硅铝组分,通过合理控制合成条件,可合成晶相单一且晶型完整的 4A 分子筛,具有良好的应用前景。

李智专等<sup>[8]</sup>采用水热合成法合成 A 型分子筛,将 HCl 处理的粉煤灰加入 NaOH 焙烧,然后再和 H<sub>2</sub>O 以 10 : 1 的液固比中加入 NaAlO<sub>2</sub> 晶化、陈化、洗涤、干燥即得分子筛。该法酸溶处理可除去影响灰分中硅和铝的析出率和产品色度的可溶性 Fe(II、III)、Ca、Mg 等金属离子杂质,焙烧处理可除去粉煤灰中未燃尽的炭和挥发性杂质。

## 2 X/13X 型分子筛

王震等<sup>[9]</sup>采用水热晶化法制备 X 型分子筛,过筛除杂后的粉煤灰、NaOH、H<sub>2</sub>O 按一定配比混合搅拌均匀形成水凝胶,老化、晶化、洗涤、过滤、烘干即得分子筛。该法过程简单,不需高温处理,节约能源,反应时间短,反应温度低,易于控制和实现工业化。

王冠伟<sup>[10]</sup>和田冬等<sup>[11]</sup>利用碱熔融水热法制备 13X 型分子筛,机械磨细、筛分、酸处理等预处理后的粉煤灰与 NaOH 按一定比例混合煅烧,熟料加去离子水于室温下搅拌一定时间,混合液置于不锈钢反应釜里一定温度下晶化一定时间,洗涤烘干即得分子筛。该法酸洗可降低可溶性 Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 等金属离子含量,加碱煅烧处理,能起到活化和除杂作用,有利于提高产品的白度,但耗能较大,产物不纯。

侯新刚等<sup>[12]</sup>和章西焕等<sup>[13]</sup>采用水热法合成 13X 分子筛,细磨过筛的粉煤灰采用 Montgomery 法焙烧除去其中的有机质,以提高产品白度,Na<sub>2</sub>O、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 以 10 : 1 : 8 : 300 摩尔比的化学计量比制备晶种,然后晶化、陈化、洗涤干燥得分子筛。该法晶化时间是影响分子筛合成的重要因素之一,工艺简单易行,产品纯度较高,具有优良的稳定性。

## 3 NaY/Y 型分子筛

范培培<sup>[14]</sup>利用超声辅助碱熔融水热法制备 NaY 型纳米分子筛,粉煤灰和 NaOH 按一定比例混合煅烧,熟料研磨加去离子水,一定温度下搅拌一段时间,使用超声波超声一段时间,在反应釜中一定温度下晶化一段时间,之后用离心机洗涤至 pH=8~9,干燥得分子筛。该法超声辐射产生的局部高温和高压,促进了硅源和铝源的溶解,晶核数量增多,易于形成粒度小而均匀分子筛晶体,从而在较短的时间内晶化完全,且合成分子筛的

孔径分布均匀。

王群等<sup>[15]</sup>利用水热合成法合成 NaY 型分子筛,称取一定量 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>O 以 1 : 14 : 6 : 250 的组成且经粉磨、强磁选、焙烧、酸溶等预处理过的粉煤灰、硅溶胶和水玻璃搅拌直至成溶胶,老化一段时间后倒入反应釜内,放入干燥箱 100℃ 下反应一段时间,冷却后用去离子水漂洗至中性,烘干即得分子筛。该法主要杂质基本清除,粉煤灰预处理样品颗粒细化,结构松散,裂隙和孔隙发育良好,合成的分子筛具有优异的性能。

徐芳芳<sup>[16]</sup>利用碱熔-水热-晶化法制得 Y 型分子筛,经研磨、磁选、HCl 等预处理后的粉煤灰与 NaOH 混合焙烧,按所要求以一定比例添加 NaAlO<sub>2</sub> 或 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O,研磨并加蒸馏水搅拌,之后放入高压釜于一定温度和时间下形成凝胶,晶化、洗涤、调 pH、过滤、烘干即得分子筛。该法碱溶具有活化作用,可促使粉煤灰中的玻璃体溶解,破坏石英和莫来石的晶相结构,释放出无定型的 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,有利于分子筛的合成。

## 4 P/NaP 型分子筛

王天翔等<sup>[17]</sup>采用水热合成法制备 P 型分子筛,粉煤灰、NaOH 及 H<sub>2</sub>O 置于反应釜中混合搅拌均匀凝胶老化,晶化、过滤、洗涤、干燥即得分子筛。该法制备工艺简单易行,不需要高温焙烧,易于工业化生产。

郝喜红等<sup>[18]</sup>采用水热法合成 P 型分子筛,粉煤灰与 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 混合均匀后焙烧,然后加 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 浸取,过滤后成胶,晶化、过滤、洗涤、烘干即得分子筛。该法总碱度对分子筛的产率和质量都有很大影响,过程简单,易于实现工业化,为 P 型分子筛的制备提供了一种新的方法。

陈彦广等<sup>[19]</sup>利用水热合成法制备了 NaP 型分子筛,水洗过的粉煤灰与活化剂 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 混合均匀后焙烧,冷却后加入一定量的 HCl,反应一定时间后离心分离得 AlCl<sub>3</sub>、FeCl<sub>3</sub> 溶液和粗 H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 沉淀,粗 H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 用 5mol/L 的 NaOH 加热至沉淀完全溶解后过滤,得到 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液。用 5mol/L 的 NaOH 调节粗 AlCl<sub>3</sub> 溶液的 pH 值至 12.2,过滤去除 Fe(OH)<sub>3</sub>,再通入 CO<sub>2</sub>(由 NaHCO<sub>3</sub> 制备)至 pH 值为 7.5,得到 Al(OH)<sub>3</sub> 沉淀,再滴加 5mol/L 的 NaOH 至沉淀完全溶解,得到 NaAlO<sub>2</sub> 溶液,Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>、NaOH、H<sub>2</sub>O 混合搅拌至澄清,加入 NaAlO<sub>2</sub> 凝胶,在反应釜中晶化、离心分离、洗涤、烘干即得分子筛。该法分级处理获得硅铝组分 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 和 NaAlO<sub>2</sub>,合成的分子筛粒径较小且具有较大的孔容,对 Ni<sup>2+</sup> 去除率较高。

郝培亮等<sup>[20]</sup>和石泽华等<sup>[21]</sup>采用水热合成法制备出 X、P 型分子筛,采用循环流化床粉煤灰除杂后与 NaOH、水玻璃及蒸馏水混合,经老化、晶化、洗涤、过滤、烘干即

得分子筛。该法粉煤灰活性很高,不需要高温处理,能耗低,但相对结晶度不是很高,有待进一步改进。

## 5 ZSM-5 分子筛

郭红彦等<sup>[2]</sup>采用两种方案制备出了 ZSM-5 分子筛。HCl 预处理的粉煤灰与 NaOH 在马弗炉中熔融,冷却过筛加入去离子水中混合成泥浆状,一定温度下搅拌一定时间,离心分离得上清液硅铝源。方案一:取一定量的上清液,以四丙基氢氧化铵(TPAOH)为模板剂,  $\text{NH}_4\text{F}$  为矿化剂,按照  $n(\text{TPAOH}) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{NH}_4\text{F}) = 0.2 : 1 : 25 : 0.2$  的摩尔比在三口烧瓶中反应一段时间,置于聚四氟乙烯反应釜中晶化后,冷却、洗涤、烘干,于马弗炉中以  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  速率程序升温焙烧,得到白色粉末,记作样品 Z-1;方案二:取一定量的上述上清液,以四丙基氢氧化铵(TPAOH)为模板剂,无水乙醇为导向剂,按照  $n(\text{TPAOH}) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{EtOH}) = 1 : 5 : 500 : 20$  的摩尔比,按方案一同样的反应步骤进行,得到白色粉末,记作样品 Z-2。此法通过一步法提取硅铝源,分别以  $\text{NH}_4\text{F}$ 、无水乙醇为导向剂合成的 ZSM-5 分子筛形貌有较大差别,沸石材料的尺寸和形貌会直接影响沸石分子筛的催化、吸附和离子交换等性能,其多样的形貌和骨架结构可以为工业催化等方面提供特殊用途。

陆佳<sup>[23]</sup>采用两步法制备 ZSM-5 型分子筛,粉煤灰经研磨筛分、高温焙烧、水洗、酸处理等预处理和硅铝分离提纯后,得到  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  与  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,根据物料摩尔比  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{TPAOH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : (0.01\sim 0.02) : 0.25 : (10\sim 100)$  称取一定量由粉煤灰制备的  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  溶液与  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,加入到聚四氟乙烯的套筒中,加少量水搅拌均匀,再加入四丙基氢氧化铵(TPAOH),搅拌后,将聚四氟乙烯的套筒放到不锈钢高压釜中密封。将制备好的凝胶状晶化液装入高压水热反应釜里,在一定温度下晶化一段时间,洗涤、过滤、烘干得到分子筛半成品。焙烧,除去模板剂后,即得到分子筛成品。此法  $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$  的量影响合成体系的碱度。碱度越低,合成分子筛产品的粒径越大。温度对合成分子筛的形貌影响较大,温度越高,合成的分子筛的形貌越规则。合成时间对合成分子筛形貌有较大影响。温度越高,所需晶化时间越短;温度越低,所需晶化时间越长。

## 6 结束语

以粉煤灰为原料可制备多种分子筛,其制备方法以水热法为主,或在水热法基础上添加熔融、超声辅助、溶出等工艺过程。某些制备方法存在一定缺点,如工艺复杂、能耗大、结晶度不高。因此,今后应进一步研究制备

工艺,降低能耗,提高产品质量。

### 参考文献

- [1] 张晶,王兴辰,陈涛,等.粉煤灰分子筛的制备与性能研究[J].天津城市建设学院学报,2013,19(4):284-289.
- [2] 陈双莉,白光辉,田占宾.粉煤灰制备 4A 分子筛的利用现状[J].山西能源与节能,2008(1):41-42.
- [3] 杨林,李贺军,曹建新.酸溶粉煤灰残渣制备 4A 分子筛[J].武汉理工大学学报,2012,34(9):31-35.
- [4] 张景峰,王许云,郭庆杰.粉煤灰基分子筛的制备及吸附和再生性能的研究[J].山东化工,2013,42(2):44-47.
- [5] 陈泉水.粉煤灰制备 4A 分子筛工艺研究[J].化工矿物与加工,2001(1):9-11.
- [6] 钱一石,孙侨南,张媛媛.粉煤灰制备 4A 分子筛研究[J].应用化工,2010,39(10):100-102.
- [7] 崔杏雨,张徐宁,陈树伟,等.利用粉煤灰合成 4A 沸石分子筛的研究[J].太原理工大学学报,2012,43(5):539-543.
- [8] 李智专,薛鹏,李伟芳,等.利用粉煤灰合成 A 型沸石分子筛的实验研究[J].中国资源综合利用,2011,29(1):43-45.
- [9] 王霞,郝培亮,李晓峰,等.利用粉煤灰合成分子筛及其脱除高浓度氨氮的研究 [C].分子筛催化与纳米技术:分子筛协作组 2006 年学术年会论文集,2006:238-240.
- [10] 王冠伟. NaX 型分子筛的合成及对  $\text{Cr}^{6+}$  离子的吸附研究[J].科技资讯,2013(11):112-113.
- [11] 田冬,鲍霞,胡云虎,等.粉煤灰合成 NaX 型和 NaSOD 型沸石的试验研究[J].煤炭科学技术,2010,38(10):121-123.
- [12] 侯新刚,薛彩红,赵毅霞.粉煤灰合成 13X 型沸石的实验研究[J].化工矿物与加工,2007,36(4):24-26.
- [13] 章西焕,马鸿文,杨静,等.利用粉煤灰合成 13X 沸石分子筛的实验研究[J].中国非金属矿工业导刊,2003(2):23-25.
- [14] 范培培. NaY 型纳米分子筛的制备及其对铀、镉、铈吸附性能的研究[D].东华理工大学,2012.
- [15] 王群,成岳,刘芳.利用粉煤灰制备 NaY 分子筛及吸附性能研究[J].陶瓷学报,2009,30(3):345-348.
- [16] 徐芳芳.由粉煤灰制备型沸石分子筛的研究[D].东北大学,2014.
- [17] 王天翔,王增长.粉煤灰制备 P 型分子筛的研究[J].矿产综合利用,2009(1):40-42.
- [18] 郝喜红,姚燕燕,赵鹏,等.粉煤灰制备 P 型分子筛工艺研究[J].化工矿物与加工,2004,33(9):12-13,31.
- [19] 陈彦广,解聪浩,韩洪晶,等.利用粉煤灰合成低硅铝比 NaP 分子筛[J].高等学校化学学报,2015,36(2):229-235.
- [20] 郝培亮,石泽华,李晓峰,等.粉煤灰合成分子筛及处理含氟废水的研究[J].环境污染与防治,2007,29(11):832-836.
- [21] 石泽华,王增长,王永红.利用流化床粉煤灰合成分子筛的研究[J].山西煤炭,2007,27(2):14-16.
- [22] 郭红彦,赵星.低成本 ZSM-5 型沸石分子筛的合成及其吸附性能[J].巢湖学院学报,2014,16(3):53-58.
- [23] 陆佳.以粉煤灰为原料采用两步法制备 ZSM-5 分子筛的研究[D].东北石油大学,2014.□

(下转第 14 页)

# 全球种业现状及发展趋势分析

吴金华,张迟,耿业朋,王平  
(安徽省化工设计院,安徽 合肥 230009)

**摘要:**简单论述了全球种业的现状。北美自由贸易区是种业最发达的地区,市场集中度高,知识产权保护力度强。我国种业市场集中度低,法律、政策等还有待完善。

**关键词:**种业;现状;发展趋势

doi:10.3969/j.issn.1008-553X.2017.01.004

中图分类号:S324 文献标识码:A 文章编号:1008-553X(2017)01-0012-03

种子是农业生产中不可替代、最基础的生产资料。种子行业位于整个农业产业链起点,是提高农业综合生产能力、增加农民收入、确保粮食安全、关系国计民生的基础性、战略性产业。当今世界各国都把加强种子科技研究,推动种子产业发展列为促进农业发展的重要举措。2014年,全球种业已超过400亿美元的规模(不含自留种部分)。2004~2014年,传统种业年均增长水平为4.1%,而同期转基因种业为46.3%。预计2020年全球种业市场规模将达到561亿美元。由于转基因作物种植面积的增速下降,最近三年,转基因种业增长水平降为每年7%,而传统种业基本保持了近十年来的平均速度,为4.9%。2004~2020年全球种业市场情况见图1。

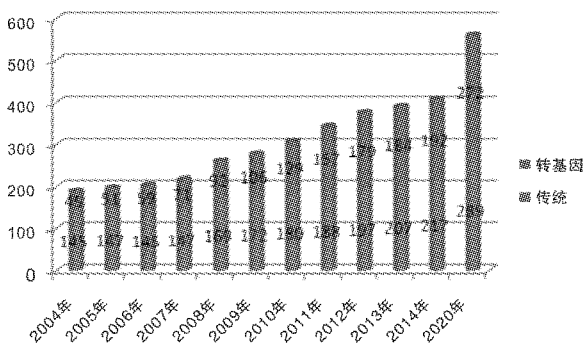


图1 2004~2020年全球种业市场情况(单位:亿美元)

北美自由贸易区是全球种业最发达的地区,约占全球种业市场份额的34%,见图2,其中美国是全球最大的种子市场,美国国内市场基本被六大综合性农业企业垄断,特点是市场集中度高,知识产权保护力度强;南美洲受转基因作物种植面积快速上涨的影响,市场份额不断扩大;亚洲种子市场以中国为主,是世界第二大种子

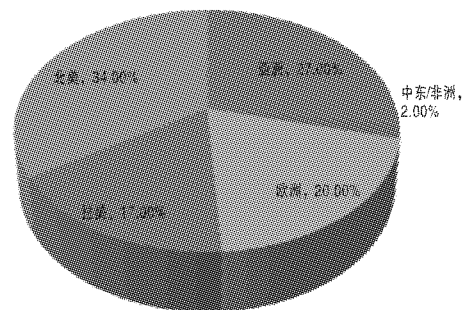


图2 当前全球种业市场地区分布情况

市场,市场集中度低,法律、政策等还有待完善。

## 1 目前国外种业的发展状况及特点<sup>[1-3]</sup>

目前,全球前六大种子公司占据全球2/3的种子市场,而这六大公司中有四个是大型农化公司。全球玉米和大豆种子主要集中在孟山都、杜邦先锋和先正达等公司(两种作物上三家企业总和均超过60%);棉花种子主要集中在孟山都和拜耳两家公司;蔬菜种子集中在孟山都和利马格兰。孟山都、杜邦、先正达、陶氏益农、巴斯夫和拜耳之间存在广泛的种子性状的交叉授权。

以孟山都、杜邦先锋、先正达等为代表的几大公司,几乎垄断了除亚洲外的全球大部分市场。

全球前六大种子公司种业历年营收情况见图3。

全球70%以上的商品种集中在20个国家,其中美国排在第一位,超过130亿美元,占22%;中国排在第二位,约100亿美元,占17%。2010年全球销售超过1亿美元的企业有18家。前5家占全球市场份额30%以上。

当前全球种业企业主要分为创新型和农民合作社型,创新型企业主要以六大农化公司为代表,以研发为

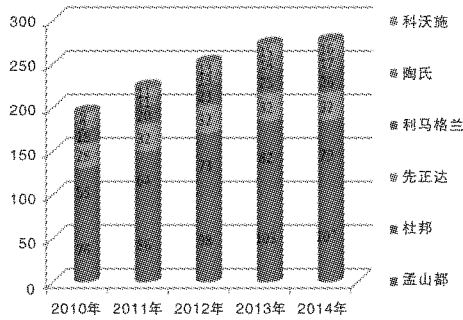


图3 全球六大种子企业历年营收情况 (单位:亿美元)

万吨,见图5。

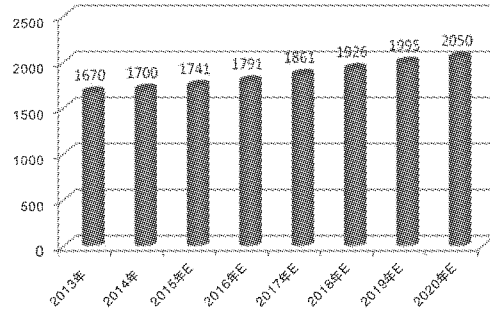


图5 2013~2020年种子行业需求量统计及预测分析 (单位:万吨)

主导,同时覆盖种子及农药领域;农民合作社型以利马格兰和蓝多湖为代表,以农民作为合作社成员,已通过并购进入转基因领域,并向下整合入种植业和食品制造领域。世界种业的变化趋势主要表现为集中度升高、转基因的快速发展和技术的垄断化。

当前种业市场发展潜力巨大,传统农化行业进军种子行业的主要方式是“借鸡生蛋”,通过并购种子企业完成横向扩张。杜邦公司通过与先锋种业合并成功转型;陶氏化学通过与其他种子企业共同创建 Dow Elanco 公司,再进行全资收购后更名为陶氏益农,来开拓种子处理业务;先正达公司 2000 年成立,在 2004 年通过收购 3 家全球种业巨头来拓宽相关业务。孟山都公司和陶氏益农公司仍然是近几年全球种子行业兼并收购的风云企业,拜耳与先正达公司后来居上。

## 2 目前国内种业的发展概况<sup>[4-7]</sup>

2007 年,我国商业种子市场规模达到 147 亿元,到 2009 年达到 222 亿元,2014 年约为 463 亿元左右,预计到 2020 年中国商业种子市场潜在规模将超过 1000 亿元,具体见图 4。

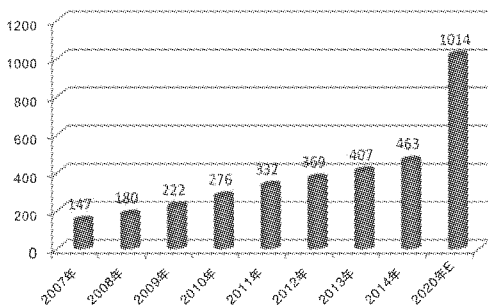


图4 2007~2020年我国商业种子市场规模统计及预测 (单位:亿元)

根据相关数据统计,2013 年国内种子产量已达到 1670 万吨。随着国内种子市场规模的扩张、市场需求的增长、政策推动等因素,未来几年种子产量呈现稳定增长趋势。预计到 2020 年,我国种子需求量将达到 2000

中国耕地面积约 18 亿亩以上,种植面积约 24 亿亩。从产品结构来看,水稻种子约占种植规模的 21%,玉米种子占 33%,蔬菜种子占 31%,棉花种子占 8%,油菜种子占 3%,瓜果及其他种子占 4%。

近年来,中国种子出口规模不断扩大,种子年出口总额已超过 3 亿美元。中国种业的龙头企业如袁隆平农业高科技股份有限公司已在海外搭建包含研发、种植、销售等多个环节在内的完整产业链。北京地区种子进出口交易额也不断增长,2013 年全市种子进出口额为 5922 万美元,占全国种子进出口总额的 18%。

2014 年 1 月 19 日,中国发布了一份发展现代种业的高级别农业文件,即《国务院办公厅关于深化种业体制改革提高创新能力的意见》(国办发[2013]109 号),可见政府将加大在加强种业、培育具有独立研发能力的育繁推一体化种子企业方面的力度。根据农业部公布资料,至 2014 年 5 月,中国的种子企业已由 2011 年的 8700 家减少为 5200 家,并希望将来进一步减少。

当前,我国种业产业基础特点如下:

(1) 行业集中度较低,目前正逐步提高,持证企业逐步减少(从 8700 家减少到 5600 家左右)。

(2) 实行选育、生产、经营相结合的前几名企业规模有所增长,但涨幅有限,行业寡头尚未出现。

(3) 种业重组速度加快,较大企业加快了对科技资源的抢占力度。

(4) 种子企业研发能力有所提高,自主选育新品种的比重有所提高。

(5) 种子生产成本持续走高,种子价格连年上升,年增幅约 10%~15%。

(6) 未来种子商品化率增速加快。

## 3 我国种业发展机会分析

农业部 2015 年 2 月 17 日发布《到 2020 年化肥使用量零增长行动方案》和《到 2020 年农药使用量零增长

行动方案》,有利于推进农业发展方式转变,有效控制农药使用量,保障农业生产安全、农产品质量和生态环境安全,促进农业可持续发展。另外,我国政府目前正积极推进种业供给侧结构性改革,对种子品种选育、生产、示范推广、种质资源保护、种子储备以及制种大县给予扶持。国家鼓励推广使用高效、安全制种采种技术和先进适用的制种采种机械,将先进适用的制种采种机械纳入农机具购置补贴范围,国家积极引导社会资金投入种业。这些政策都将有利于我国种业的发展。

国际种业发展经验表明,只有牢牢把握种业的控制权,才能牢牢把握农业发展的主动权。当前我国拥有世界第二大种业市场,却还没有一家世界前 20 强的种子企业。未来在经济全球化和种业市场化进程中,守住中国种业安全的底线,培育一批“育繁推一体化”种业集团成为必然选择。我国政府已出台《全国现代农作物种业发展规划(2012-2020年)》《国务院办公厅关于深化种业体制改革提高创新能力的意见》(国办发[2013]109号)等多项政策支持国内种子企业发展。农化总公司可在“十三五”期间,依托当前国家对种业的政策支持及央企中国化工的先天优势,选择合适的契机,积极并购 1~2 家国内种子企业,熟悉种子业务之后再根据市场发

展情况,逐步并购 1~2 家国际知名种子企业,引入国际先进种业生产工艺及管理技术,逐步做大做强种子业务,打造种业—植保链状产业模式。

未来十年,中国种子产业将迎来高速增长期,国内种子市场规模增长也将是世界种子市场增长的主要引擎。国内种子企业在立足国内发展的同时,随着国家“一带一路”政策的实施,种子企业将有机会大幅度拓展东南亚、西亚、中非、南非的种植业市场。

#### 参考文献

- [1] 方华,宋洪远.国际种业发展格局演变及其趋势研究[J]. 农业世界,2014(7):1-6.
- [2] 王富胜,潘晓春.国际种业发展趋势与中国种业未来发展策略[J]. 世界农业,2012(9):110-114.
- [3] 来源:中国化肥网.全球种业的发展特点及其趋势[J]. 农业科技信息,2013(24):25-27.
- [4] 王磊,刘丽军,宋敏.基于种业市场份额的中国种业国际竞争力分析[J]. 中国农业科学,2014,47(4):796-805.
- [5] 施骥,刘延武.我国种业发展现状及趋势分析[J]. 农业科技与装备,2013(4):79-80.
- [6] 孟淑春,马连平,宋顺华.从国际种子研究现状看中国种子科技与种业发展[J]. 世界农业,2015(8):182-185.□

## The Current Situation and Development Trends of Globe Seed Industry

WU Jin-hua, ZHANG Chi, GENG Ye-peng, WANG Ping

(Anhui Design Institute of Chemical Industry, Hefei 230009, China)

**Abstract:** The current situation of global seed industry was simply discussed in this paper. North American Free Trade Area (NAFTA) is the most developed region of seed industry. It is characterized by high market concentration, strong intellectual property protection. But, market concentration is low in our seed industry, and laws and policies need to be improved.

**Key words:** seed industry; current situation; development trends

(上接第 11 页)

## Research Status of Preparation of Molecular Sieves by Fly Ash

LIN Wei, LI Guang-xue, WANG An-shun, WANG Pei-gen

(School of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

**Abstract:** The types of molecular sieves prepared by using fly ash as raw material and the preparation technology of various molecular sieves were introduced. The advantages and disadvantages of the preparation of molecular sieves were analyzed and compared in the past years.

**Key words:** fly ash; molecular sieve; technology

# PET“瓶到瓶”技术发展现状

张朔,李佳燕,刘雄,张祥,石教学  
(浙江绿宇环保股份有限公司,浙江 绍兴 312071)

**摘要:**从 PET 瓶回收的技术角度——物理法、化学法介绍了“瓶到瓶”的发展现状,对比分析“瓶到瓶”技术物理法与化学法的利弊,以及“瓶到瓶”技术存在的瓶颈。

**关键词:**瓶到瓶;PET;再生;回收

**doi:** 10.3969/j.issn.1008-553X.2017.01.005

**中图分类号:** X705      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1008-553X(2017)01-0015-04

1970 年美国杜邦公司成功研制出聚酯瓶。1976 年日本 PET 瓶第一次被用于酱油的包装,实现了工业化生产。由于具有重量轻、耐冲击、保存性佳等特点,PET 瓶已成为全球最主要的饮料包装形式。

但 PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)瓶大多为一次性的包装制品,数量庞大的废弃 PET 瓶无处安置,造成环境污染;另一方面,PET 的合成原料来源于不可再生的石化资源,PET 这种热塑性聚酯具备回收利用的可能性。截至 2015 年底,我国 PET 聚酯瓶片的产量为 576 万吨,回收再生聚酯瓶片产量为 300 万吨。目前,已有 22 个国家允许再生 PET 用于食品包装。国际上 PET 瓶再生利用的技术已经比较成熟,主要分为物理法、化学法、半化学法。

## 1 化学法“瓶到瓶”技术

PET 的合成包含两个特定反应:① PTA(精对苯二

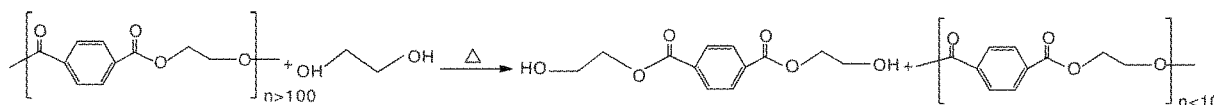


图 1 PET 糖解化学反应式(链节长度 n 为平均值,下同)

BHET 为蜡状固体,且具有较高的熔点,因此难以通过蒸馏的方法提纯。通常采用一定压力下溶解过滤的方法除去 BHET 中的杂质,然后再用活性炭吸收能引起着色的不纯物及氧化降解的物质。

**优点:**糖解工艺可与传统的 PET 工艺相结合,且生

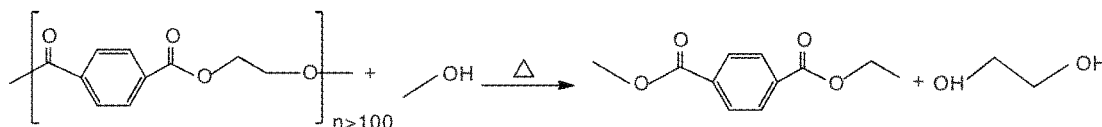


图 2 PET 甲醇醇解反应方程

甲酸)与 EG(乙二醇)反应,或是 DMT(对苯二甲酸二甲酯)与 EG 的酯交换反应,此反应在低压下进行,产物为 BHET(对苯二甲酸双羟乙酯);② 在真空下,二元酯之间相互缩聚形成 PET 并产生乙二醇<sup>[1]</sup>。

“瓶到瓶”技术最早是从 PET 的解聚开始,PET 瓶经化学回收,可通过纯化单体或低聚物的方法除去键合在聚合物链上的污染物。化学回收既可产生解聚的单体,又可以产生部分降解的低聚物,再通过聚合将其制成瓶级 PET 切片,其主要工艺有糖解、醇解、水解、二元醇醇解等。

### 1.1 糖解

研究 PET 的糖解动力学发现,在 190℃~240℃ 的温度范围内,糖解反应是一个关于 EG 的二级反应,EG 既作为反应物质,又作为催化剂。

在 180℃~220℃ 之间,PET 糖解的反应式为:

产的 BHET 可与纯 BHET 混合;缺点:糖解不能分离着色剂,不易被分离纯化,对原料的质量要求较高,不适合分离低含量的聚合物。

### 1.2 醇解

甲醇分解是简单的 PET 醇解,其反应式为:

该过程分为两个步骤:首先 PET 被溶解和糖解,随后在 180℃~280℃的高温 and 2~4MPa 高压下,甲醇分解产生 DMT 和 EG。产生的 DMT 通过结晶和蒸馏被纯化。通过采用超临界甲醇流体,从而提高生产率,缩短反应时间。

优点:DMT 品质较好,甲醇和乙二醇都容易回收,

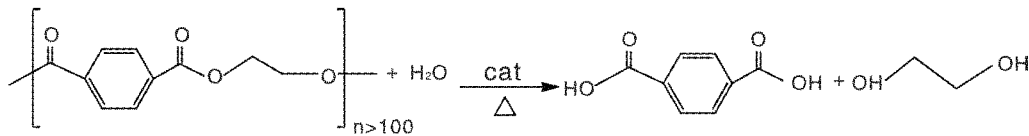


图 3 PET 水解反应方程式

水解可以分为酸性条件下水解、碱性条件下水解以及中性条件下水解。

### 1.3.1 酸性水解

PET 的水解作用可以用硝酸或硫酸作为催化剂进行。在 190℃~240℃的高温 and 0.1~0.6MPa 压力的作用下,利用浓硫酸(大于 14.5mol/L)作为催化剂,反应 2~3h,即可得到 PTA(精对苯二甲酸)和 EG(乙二醇),反应后,溶于氨水(5mol/L),PTA 可以与未反应的 PET 分离开来。也可将 PET 瓶浸泡在硝酸水中(浓度 7~13mol/L),温度在 70℃~100℃范围内,常压下反应 72h,得到 PTA 和 EG,与此同时 EG 部分氧化成价值更高的草酸,提高产品的附加值。

酸性条件下水解工艺对原料的纯度要求不高,即使有 40%杂质,也能实现回收,但是酸性水解后需回收大量的浓硫酸以及提纯 EG,生产成本低,且会产生大量的废水和无机盐,同时浓酸对设备的腐蚀性较大。

### 1.3.2 碱性水解

PET 碱催化水解,可以通过加入水溶性的氢氧化钠(最佳浓度 27.5mol/L),在 200℃~250℃,1.4~2.0MPa 的条件下,反应 3~5h,得到对苯二甲酸盐和 EG。EG 可通过减压回收,也可以加入 O<sub>2</sub>,EG 被氧化成草酸和 CO<sub>2</sub>,此过程形成的对苯二甲酸盐是耐氧化的,因此 PTA 的纯度仍为 100%。此过程也可产生最大浓度为 60.7%的草酸。氧化可以去掉 PET 中的绿色颜料,因此回收绿色 PET 瓶,也能形成白色的产品。

碱催化水解工艺可以纯化高度污染的 PET,降解彻底,产物纯净,且生产工艺简单,成本低,但需及时处理反应后的碱液,避免造成污染。

### 1.3.3 中性水解

PET 瓶在 200℃~280℃的温度下,水解产生 EG 和 PTA,反应后的混合物冷却到 70℃~100℃后过滤,通过蒸馏,回收得到纯度较高的 EG;滤浆与水加热至 310℃

对原料的要求也更加低;缺点:成本高,反应过程不能有水。目前用 DMT 生产 PET 装置少,DMT 作为原料失去了市场。

### 1.3 水解

PET 在高温高压下降解的反应式为:

~370℃,冷却后得到较高纯度的 PTA,用于生产 PET 瓶。

Michalski<sup>[2]</sup>研究发现,酯交换催化剂能加速水解反应。Campanelli<sup>[3]</sup>研究发现,PET 在熔融状态下水解速度明显高于固体状态。因此,中性水解最好的反应条件是在 245℃以上的高温下,采用酯交换催化剂。

中性水解不会产生处理困难的无机盐,因此其更加环保。对于经济效益来讲,中性水解不存在浓酸、浓碱对设备的腐蚀,可以延长设备的使用寿命,但是 PET 中的杂质被残留在 PTA 中,产物的纯度较差。若要提高纯度,则需增加回收成本,设计复杂的提纯工艺。

### 1.4 复合降解法(糖解—水解)

复合降解法是一种非常优越的方法,即糖解和水解配合使用,有效地回收了所有混杂在 PET 中的杂质,Renew<sup>[4]</sup>回收废旧 PET 瓶工艺如下:

将清洗后的 PET 溶解于 EG(乙二醇)中,在 190℃~240℃温度和 0.1~0.6MPa 压力下进行解聚反应,生成 BHET(对苯二甲酸双羟乙酯)。再经过滤、出渣,加入添加剂,与甲醇反应,在甲醇的沸点温度和 0.1MPa 压力下,反应生成 DMT 和 EG,蒸馏后,将 DMT 和 EG 分离。重结晶后,精制 DMT,再通过蒸馏,精制 EG。在此过程中,甲醇可以循环使用,DMT 和 EG 纯度达到 99.99%<sup>[5]</sup>,如图 4。

该法也是日本帝人公司采用的方法,日本帝人以连续工艺为目标,以固液态探索出反应参数、运转控制等反应最佳条件,成功地确立了 DMT 加水分解成 PTA 的工艺技术,实现了 PET 瓶到 PET 瓶的完全循环型化学回收再生技术。帝人公司将整个技术称为“新原料回收再生技术”加上高度 DMT→PTA 化学反应控制技术和高等级 PET 瓶用树脂生产技术相融合的世界最高水平的技术,如图 5 所示<sup>[6]</sup>。

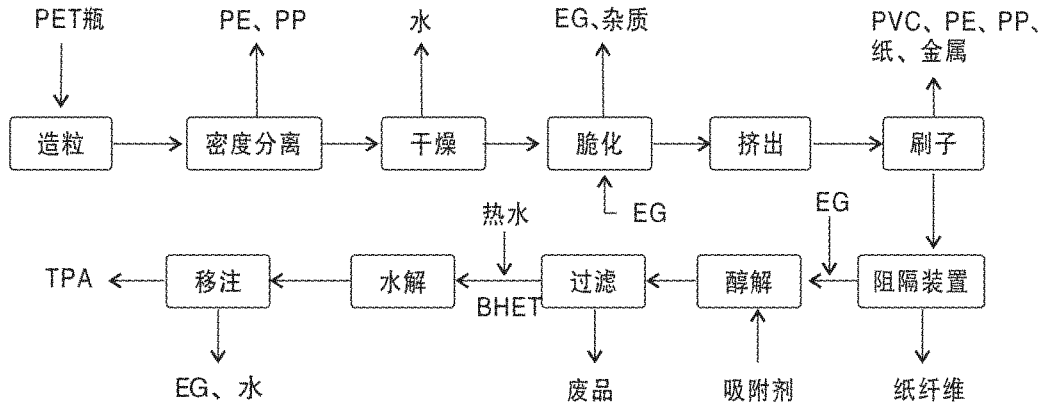


图4 Renew 回收废旧 PET 瓶工艺流程

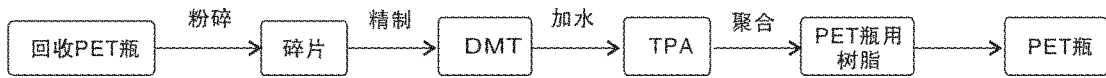


图5 帝人化学法回收工艺流程

该技术实现了从低品质瓶回收,通过再生、成型技术生产耐热压 PET 瓶,打破了“再生品质降低”的观念,实现了商业价值的创造。

虽然化学法“瓶到瓶”技术得到的 PET 瓶级切片可以完全替代原料,且可以实现无限循环,然而生产成本过高,目前使用的公司极少。出于商业化考虑,物理法回收“瓶到瓶”技术被更多制造商使用,且技术更为成熟。该技术的基本原理就是通过机械回收法除去废弃 PET 瓶中的杂质,进行熔融造粒。

## 2 物理法“瓶到瓶”技术

物理回收(机械回收)再生 PET 瓶,通用工艺主要包括四个过程:①原料回收打包;②清洗或漂洗;③挤出塑化造粒;④固相缩聚、增粘。其关键工序可分为三大类:原料系统回收、深度清洗和深度净化。原料系统回收过程分为解包、标签分离、预洗和分选;深度清洗过程分为破碎、清洗、漂洗和干燥;深度净化过程分为造粒、固相缩聚、增粘。按不同的工艺设计,上述过程的顺序也可做一些调整。

### 2.1 解包

解包即将压缩成堆的 PET 瓶解散成一个个散瓶。为节约运输成本,回收的废弃 PET 瓶都被压成扁型,扎装成瓶砖。为方便后续清洗瓶体污染物,需在清洗前进行解包。主要解包方式有立式解包和卧式解包,有些也可直接使用预洗装置翻搅,进行无方向性的解包。

### 2.2 预洗

为保证最终 PET 瓶片的质量,降低生产成本,在破碎前对瓶子进行预洗是较为重要的一步。预洗主机可分为清洗段和分离段,清洗段利用瓶内药剂水翻滚互相摩

擦达到清洗效果;分离段利用重力,药剂水从分离筒体的网板上带走一些标签以及其他污染物。表面洁净的整瓶,可提高分选效率,延长后续工艺设备的使用寿命。

### 2.3 分选

分选塑料瓶主要是识别和分离 PET、PVC、PP、PE 等,此过程可采取人工分离和自动分离,但因人工费用逐渐增加以及效率较低,一般采取自动分离。自动分离可以使用以下几种方法:手工分离、密度分离法、光分离、分光镜分离、X 射线荧光分离、静电分离、熔点分离等。有些公司会在自动分离后加一道人工辨别程序,以剔除自动分离无法分离的问题 PET 瓶,确保原料的纯度。

塑料分拣机分为挑瓶机和挑片机,其工作原理是基于 NIR(近红外)和可见光技术鉴别不同颜色或材质的塑料,通过高压空气将需要的物料(正选)或不需要的物料喷射出来(负选)。

### 2.4 破碎

破碎机(粉碎机)采用动刀和定刀的相对运动对塑料瓶进行剪切,机体底部安装一定尺寸分网板。经过多次剪切后,小于网板孔的物料将通过网板输送到下一道工序。特殊设计的破碎机可在粉碎过程中加水,从而让瓶片进行一道摩擦清洗,同时降低粉碎室内温度和刀具的磨损,降低了粉末的产生。

### 2.5 标签分离

脱标是回收 PET 瓶极为重要的一步,可借助脱标机对整瓶进行脱标,也可在粉碎后进行脱标。粉碎后脱标,一般与分选一起进行。

### 2.6 清洗、漂洗、干燥



为了降低最终产品的杂质,对粉碎后的瓶片进行二次清洗是很有必要的。清洗装置由热水清洗、涡轮摩擦清洗、水媒介分离配套的自动药剂水过滤系统和自动加药系统组成,合理搭配,可以有效地去除瓶盖、瓶圈、残留在瓶内的油和饮料、外部的黏胶和其他杂质。

瓶片经过前道清洗,会在表面残留药剂,此时需通过连续清水漂洗,将其 pH 值进行中和,同时除去残留的悬浮物。

高速搅拌是清洗和漂洗过程的关键步骤,可以通过碎片之间的相互摩擦刮除塑料表面残留的胶黏剂,确保瓶片的洁净度和透明度。

在挤出及热塑成型等高温生产过程中,残余的水分会导致 PET 水解,因此漂洗结束后,还要利用螺杆挤出机对碎片进行干燥处理。该过程采用真空抽吸,能更高效地达到脱水脱挥的目的。

## 2.7 造粒和固相缩聚、增粘

最后 PET 碎片经塑化造粒、固相缩聚、增粘成为 PET 切片,热塑成型变成再生 PET 瓶,但在挤出加工过程中,PET 瓶片引发断链、特性黏度值降低。而注射吹塑加工所需的特性黏度值约为 0.74dl/g 或者更大,因此需要通过固相缩聚或液相增粘,增大分子量,以提高 PET 切片的特性黏度,从而达到吹瓶的要求。

## 3 半化学法“瓶到瓶”技术

鉴于化学法虽能得到与原料质量一样的 PET 瓶级切片,但生产成本过高,而物理法得到的 PET 瓶片纯度不高、粘度降低等问题,URRC 公司研发了一种半化学法“瓶到瓶”技术<sup>[1]</sup>,该技术是目前世界上最成功的半化学法“瓶到瓶”技术,主要由 5 个阶段组成:①将 PET 瓶分类和破碎;②对其进行预清洗;③加入氢氧化钠(NaOH)进行反应,去除 PET 表面的污染物,并与一些 PET 生产 EG 和对苯二甲酸钠;④在低雾点和 150℃~210℃的条件下,干燥加热 4h,完成后清洗,去除产生的挥发性污染物,且强化其物理性质;⑤剔除有色瓶和金属。该方法的优点是对原料质量的要求较低,且得到了主要饮料公司的认可;缺点是 PET 的损耗超过 5%。

可口可乐、百事可乐等大型饮料商和 M&S、Tesco 等零售企业巨头都逐渐将绿色环保理念引入到包装上,从自身发展需要出发,积极响应全球节能、减少碳排放

和环保理念,纷纷提出了再生 PET 回收利用的具体目标。在终端使用商的大力推动下,该技术的发展更加迅猛,尤其是欧美、日本等企业已逐步发展成全民参与的回收体系。

## 4 我国 PET“瓶到瓶”技术的发展现状

目前我国 PET 塑料饮料瓶的消费量很高,废弃 PET 饮料瓶的再生利用,不但可以减少环境污染,而且可以变废为宝。2000 年以后,我国废弃 PET 瓶回收率成为世界第一,但目前国内再生 PET 回收后 90%以上主要是循环再造成纤维、填充棉等化纤。虽然这也是对环境的一种保护,然而此做法大大降低了 PET 瓶的使用价值,且超高的回收利用率的背后,折射的是我国数量庞大的廉价劳动力。随着我国人均生活水平的提高,该回收现状将无法持续下去,改变将是刻不容缓的事。

目前国内“瓶到瓶”技术发展的瓶颈:首先,政策层面对使用再生 PET 切片尚没有明确的支持,还只是停留在鼓励使用阶段,并未有硬性规定;其次,技术方面对国外依赖大,自身技术无法达到食品级的要求,增加成本;最后,原料的采购竞争激烈,导致最终产品销售时没有价格优势。

国内企业需要不断改进工艺,提高“瓶到瓶”技术的水平,建立健全废弃塑料瓶的回收体系,从而减少废弃塑料瓶的污染和资源的浪费。

### 参考文献

- [1] 约翰·沙拉恩.聚合物回收——科学、技术与应用[M].北京:北京工业出版社,2004:87.
- [2] Michalski A. Hydrolysis of Poly (ethylene terephthalate) Waste to Obtain Terephthalic Acid[J]. Wl Chem,1987,49:144.
- [3] Campanelli J R, Cooper D G. Catalyzed Hydrolysis of Polyethylene Terephthalate Melts[J]. J Appl Polym Sci,1994,53(8):985-991.
- [4] 谭亦武.瓶到瓶(BTB)技术和市场研究(一)[J].合成纤维,2009,38(10):10-18.
- [5] 王德诚.帝人聚酯产品资源循环型化学回收再生技术[J].聚酯工业,2006,19(3):8-12.
- [6] 谭亦武.瓶到瓶(BTB)技术和市场研究(二)[J].合成纤维,2009,38(11):1-5.
- [7] 林世东,谭亦武.发达国家再生 PET 行业发展现状和进展[J].合成纤维,2009,38(1):1-5.□

《安徽化工》2016 年荣获首届

“安徽省科技期刊编校质量奖”优秀奖!

·科研与开发·

## 共沉淀法制备 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ 复合材料及微波吸收性能

孙翔,邢宏龙,刘振锋,王磊,申子瑶  
(安徽理工大学化学工程学院,安徽淮南 232001)

**摘要:** 通过一步共沉淀方法制备  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MWCNTs}$  复合材料。研究了  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MWCNTs}$  在石蜡不同质量比时吸波性能的差异及原因分析。借助 X 射线衍射仪、透射电镜和矢量网络分析仪对产物的组成、结构、形貌和电磁参数能进行了表征。结果表明:尖晶石型  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  粒子均一覆盖在碳纳米管表面且粒径在 30nm 左右。在 2 到 18GHz 范围内探讨了  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MWCNTs}$  复合材料的微波吸收性能,与石蜡质量比为 1:1 的情况下,在频率为 8.88GHz,厚度为 2mm 时, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MWCNTs}$  的最大吸收值达 -32.5dB,低于 -10dB 的频宽为 2.4GHz。

**关键词:** 多壁碳纳米管;钴铁氧体;吸波性能;共沉淀法

doi: 10.3969/j.issn.1008-553X.2017.01.006

中图分类号:TQ132.4 文献标识码:A 文章编号:1008-553X(2017)01-0019-04

碳纳米管拥有优良的热、力、电学性能,是一种具有广阔前景的一维碳材料<sup>[1]</sup>,同时也是军用吸波隐身技术和民用电磁防护领域的重要材料之一<sup>[2]</sup>。研究发现,碳纳米管作为隐身技术材料的特点是吸波频谱范围广、吸收强度大、质量轻。由于碳纳米管本身具有非常强的导电能力,其复介电常数实部和虚部都非常大,但很难与自由空间相匹配,导致电磁波无法进入吸波剂体内而在其表面反射。因此需要添加磁性材料与之复合,从而减小碳纳米管复介电常数的实部和虚部,使其与空气阻抗匹配得到优化;另一方面由于磁性材料的加入,增强了复合材料对电磁波的磁损耗<sup>[3]</sup>。目前对碳纳米管/磁性物质复合材料的研究颇多,如刘晓霞等<sup>[4]</sup>采用沸腾回流法制备了  $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.35}\text{Co}_{0.25}\text{La}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4/\text{碳纳米管}$  (MWCNTs) 复合吸波材料;张晏清等<sup>[5]</sup>采用柠檬酸盐溶胶-凝胶法制备纳米钴、镍铁氧体,在 5GHz ~ 12GHz 频段内,涂层的微波反射损耗大部分在 10dB 以上,具有良好的吸波性能。然而鲜有利用共沉淀法制备  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MWCNTs}$  复合材料的文章报道。本文以多壁碳纳米管为基体,通过共沉淀法在多壁碳纳米管表面修饰  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  制备  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MWCNTs}$  复合材料。通过 X 射线衍射仪、透射电镜和矢量网络分析仪对产物的组成、结构、形貌和电磁参数能进行表征,旨在寻求该样品与石蜡不同质量比之下最优的吸波性能<sup>[6]</sup>。

### 1 实验部分

#### 1.1 原料与试剂

六水合硝酸钴(分析纯);九水合硝酸铁(分析纯);氢氧化钠片状(分析纯),以上均为国药集团化学试剂有限公司生产;多壁碳纳米管,中国科学院成都有机化学有限公司生产。

#### 1.2 制备 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ 复合材料

称取一定量的多壁碳纳米管(MWCNTs)放入烧瓶中,加入 150mL 硝酸。然后将烧瓶放在油浴锅中 120℃ 加热回流 6h。取出酸处理的碳纳米管用去离子水进行反复洗涤,直至 pH 接近中性,40℃ 真空干燥得酸处理的多壁碳纳米管。

称取酸化的多壁碳纳米管(MWCNTs)100mg 装入三口烧瓶,加入 150mL 蒸馏水,超声分散 30min,然后加入 1mmol  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 2mmol  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 。继续超声 10min 后,逐滴加入 6mol/L NaOH 调节 pH 至 12。将三口烧瓶移入油浴锅中,120℃ 回流加热 12h。将沉淀抽滤,洗涤,烘箱中 60℃ 干燥,得到  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MWCNTs}$  复合材料。为了探讨样品与石蜡不同质量比之下最优的吸波性能,复合材料与石蜡的质量比分别为 20%、50%、70%。

#### 1.3 样品的表征

样品的晶体结构由 X 射线衍射仪测得(Cu 靶,  $K\alpha$  射线,  $\lambda = 0.15418\text{nm}$ , 靶电压 40kV, 靶电流 100mA, 扫描速度  $4^\circ/\text{min}$ , 扫描范围  $10 \sim 80^\circ$ );样品用扫描电镜观察其粒径和形貌。

将样品粉末与石蜡按照 1:4、1:1、7:3 的质量比

收稿日期:2016-10-18

基金项目:国家自然科学基金:聚  $\alpha$ -萘胺基纳米复合材料界面结构及其与红外辐射和微波吸收性能关系研究(51477002)

作者简介:孙翔(1991-),男,毕业于安庆医药高等专科学校,在读硕士研究生,研究方向:电磁波隐身材料,18855481275, s365216182@qq.com;

通讯联系人:邢宏龙(1964-),男,博士,教授,研究方向:隐身材料,0554-6668497, austxhl@163.com。

混合制成内径为 3mm、外径为 7mm、厚度为 2mm 的同轴样品,使用矢量网络分析仪测量电磁参数,测量的频段为 2~18GHz。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品 XRD 和形貌分析

图 1 为 MWCNTs 和 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MWCNTs 的 XRD 图谱。在 2θ 为 18.29°、30.08°、35.44°、37.06°、43.06°、53.44°、56.97°和 62.58°等为 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶体特征衍射峰,相应的晶面为(111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511)和(440)。在 2θ 为 26°和 42°为 MWCNTs 的特征衍射峰。该图谱与 JCPDS(No.22-1086)基本一致,所以该样品可以判断为 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MWCNTs,且样品无杂质。

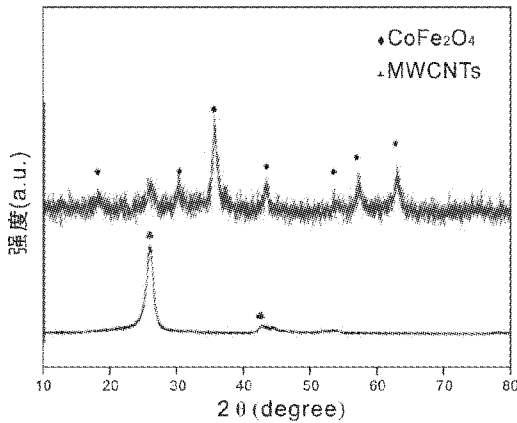


图 1 MWCNTs 和 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MWCNTs 的 XRD 图谱  
Fig.1 XRD spectra of MWCNTs and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MWCNTs

图 2 为 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MWCNTs 复合材料的扫描电镜照片。图 2(左)清楚地显示,CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>晶粒大小均一,较均匀

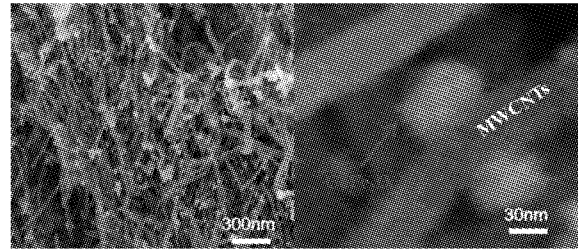


图 2 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MWCNTs 的扫描电镜图  
Fig.2 SEM images of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MWCNTs

地生长在碳纳米管表面。由于硝酸对碳纳米管的酸化作用使碳纳米管的表面连接羟基、羧基等官能团,从而为 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶粒的生长提供位点。图 2 (右)可以看出 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>晶粒平均粒径为 30nm 左右。

### 2.2 吸波性能分析

微波吸收可从反射损耗(Reflection Loss, RL)数值上进行评估,其中 -10dB 相当于微波吸收效率达到 90%, -20dB 相当于微波吸收效率达到 99%。根据传输线理论,将测量的电磁参数代入式(1)和(2),计算得到吸波材料的反射损耗值:

$$RL(dB) = 20 \lg \left| \frac{Z_{in} - 1}{Z_{in} + 1} \right| \quad (1)$$

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh \left[ j \left( \frac{2\pi f d}{c} \right) \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right] \quad (2)$$

式中, Z<sub>m</sub> 为吸波材料的输入阻抗, ε<sub>r</sub> 和 μ<sub>r</sub> 分别为吸波材料的复介电常数和复磁导率, c 为光速, f 为电磁波频率, d 为材料的涂层厚度<sup>[7-8]</sup>。

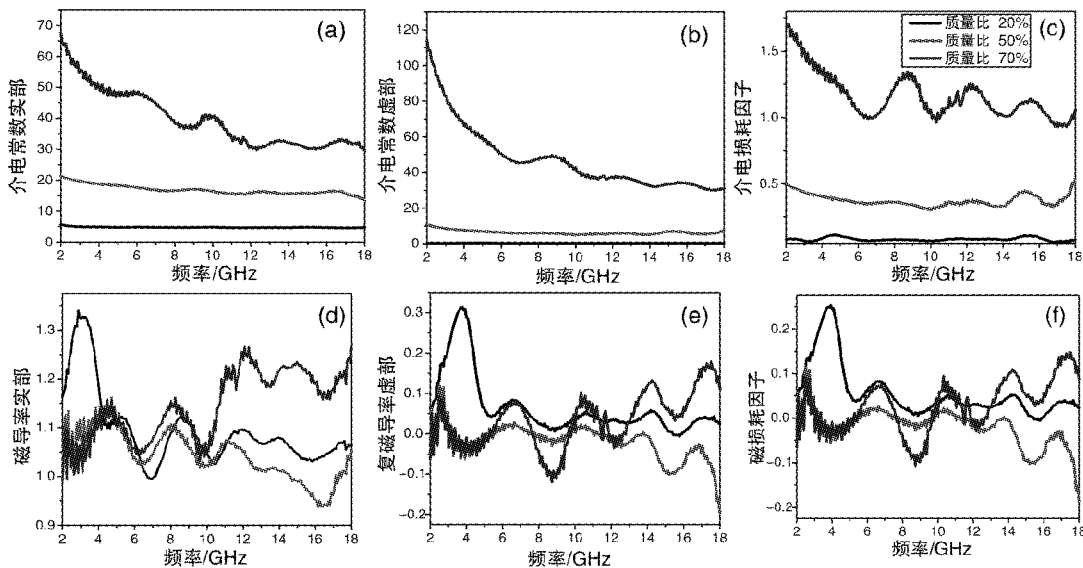
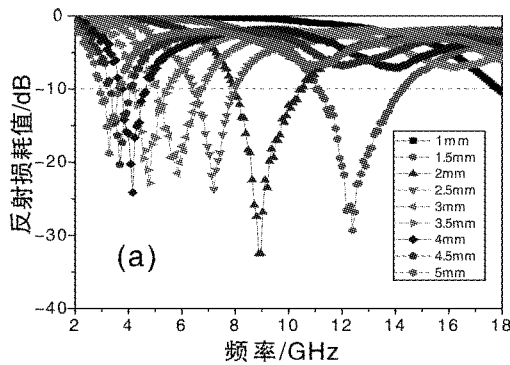


图 3 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MWCNTs 的复介电常数实部(a)和虚部(b)、复磁导率实部(d)和虚部(e)、介电损耗因子(c)和磁导率因子(f)  
Fig.3 The real part (a) and imaginary part (b) of the complex complex permittivity, the real part (d) and imaginary part (e) of the complex permeability, dielectric loss tangent (c) and magnetic loss tangent (f)

电磁波吸收材料的吸波性能主要由复磁导率 ( $\mu_r = \mu' - j\mu''$ ) 和复介电常数 ( $\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$ ) 决定。为了研究样品的电磁波吸收效果,在室温且频率范围为 2~18GHz 的条件下测量样品和石蜡粘合质量比为 20%、50%、70% 的复合材料的电磁参数。介电常数实部 ( $\epsilon'$ ) 和虚部 ( $\epsilon''$ ) 分别代表着材料对电磁波的存储能力和损耗能力<sup>[9]</sup>。如图 3(a),质量比为 70% 的 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MWCNTs 的介电常数实部在 2~18GHz 内从 70 下降到 30 后趋于稳定。而质量比为 20%、50% 的复合材料的介电常数实部则基本分别稳定在 5 和 20。如图 3(b),质量比为 70% 的 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MWCNTs 的介电常数虚部在 2~11GHz 从 110 下降到 40,然后保持平稳。而质量比为 20%、50% 的复合材料的介电常数虚部则基本分别稳定在 0 和 10。根据上文公式(2)推导,质量比为 70% 的样品因介电常数实部过高导致阻抗不匹配,而质量比为 20% 的样品因介电常数虚部过低导致磁损耗能力较差,因此,质量比为 50% 的样品在具有良好阻抗匹配特性的同时还拥有高的电磁波损耗能力。



磁导率实部 ( $\mu'$ ) 和虚部 ( $\mu''$ ) 分别代表着材料磁存储能力和磁损耗能力。如图 3(d,e),质量比为 20%、50%、70% 的样品在 2~8GHz 低频段磁导率实部和虚部出现了自然共振吸收峰,是由于在磁场中样品粒子的自然共振。在 10~18GHz 质量比为 20%、50% 样品磁导率实部和虚部呈下降趋势,在 10~18GHz 频段质量比为 70% 的样品磁导率实部从 1.0 增加到 1.25,虚部从 -0.1 增加到 0.1,可能原因是随样品的含量增多,CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 含量增多使磁导率实部和虚部数值都得到增加。而介电损耗因子 ( $\tan \delta_E = \epsilon'' / \epsilon'$ ) 和磁损耗因子 ( $\tan \delta_M = \mu'' / \mu'$ ) 通常用于描述材料对电磁波的电磁损耗能力。如图 3(c),质量比为 20%、50% 样品的介电损耗因子较为稳定,分别为 0.1、0.5,而质量比为 70% 的样品介电损耗因子值随不同频率上下波动。研究表明,介电损耗因子在 0.5 左右最佳,其吸波性能最好<sup>[9]</sup>。图(f)三种样品的磁损耗因子数值都在 0.25 以下,数值都较小说明磁存储能力和磁损耗能力不强。结合上述表明 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MWCNTs 复合材料主要以介电损耗为主。

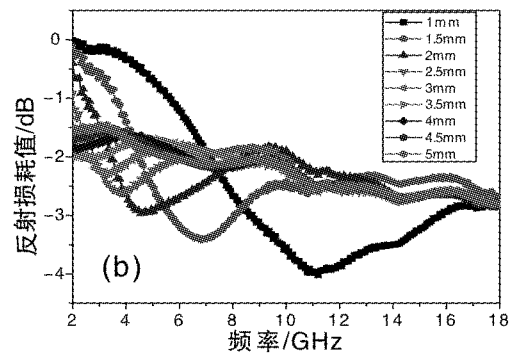


图 4 质量比为 50%(a)和质量比为 70%(b) CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MWCNTs 的反射损耗曲线  
Fig.4 The reflection loss of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MWCNTs with mass ratio of 1 : 1(a) and 7 : 3(b)

如图 4(a),在涂层厚度为 2mm,频率为 8.88GHz 时,材料的最大吸收值达 -32.5dB,展现了其良好的微波吸波性能。在涂层厚度为 1.5mm 时,频率为 11~14.2GHz 时复合物具有最宽有效吸收。通过拟合可知,改变不同厚度,在 3~14.2GHz 之间样品都可以达到有效吸波。由图 4(a)可知,随着涂层厚度的增加,样品有效吸波频段向低频移动,且有效频段宽度逐渐减少。如图 4(b),在厚度为 1mm,频率为 11.2GHz 时,材料的最大吸收值达 -4.02dB,可以得知质量比为 70% 的样品吸波性能并不优秀。质量比为 50% 的样品相对于质量比为 70% 的样品吸波性能显著提升可能的原因有:① 阻抗匹配的提升,复合材料的表面阻抗与自由空间的阻抗相匹配,减少电磁波在材料表面的反射,使更多的电磁波进入吸波剂内

部。而质量比为 70% 的样品介电常数实部过大,导致阻抗不匹配,影响吸波性能;② 不同含量的复合材料对电磁参数的影响及 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 MWCNTs 的协同作用使吸波性能大为提高<sup>[10]</sup>,同时德拜弛豫的损耗作用进一步提高材料对电磁波的损耗。

### 3 结论

通过共沉淀法制备了 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MWCNTs 复合材料。使用 XRD 对样品进行表征,其结果说明成功地制备了 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MWCNTs 复合材料。用网络矢量分析仪对其电磁参数进行测试,拟合结果表明,在频率为 8.88 GHz,厚度为 2mm 时,CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MWCNTs 的最大反射吸收值达 -32.5dB,吸波性能较为优秀。因此通过共沉淀法制备的 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MWCNTs 样品在吸波研究领域具有一定的应用

价值。

### 参考文献

- [1] Khan A, Khan A A P, Asiri A M, et al. Applied Poly (2-methoxy aniline) Sn (II) Silicate Carbon Nanotubes Composite: Synthesis, Characterization, Structure-property Relationships and Applications [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(4): 2301-2309.
- [2] 麻永帅, 李铁虎, 赵廷凯, 等. 碳纳米管 / 聚合物复合吸波材料的研究进展[J]. 炭素技术, 2012, 31(6): 28-31.
- [3] 陈明东, 揭晓华, 於黄忠, 等. 碳纳米管 / 钴铁氧体复合材料的吸波性能及其优化[J]. 人工晶体学报, 2015(2): 41.
- [4] 刘晓霞, 李巧玲, 武润平. 镍钴铁氧体 / 碳纳米管复合吸波材料的制备及表征[J]. 化工新型材料, 2013, 41(3): 63-65.
- [5] 张晏清, 邱琴, 张雄. 纳米钴、镍铁氧体的制备与吸波性能[J]. 磁性材料及器件, 2009, 40(5): 30-32.
- [6] 金宇龙, 董胜奎. 新型碳纳米管吸波材料研究进展及展望[J]. 材料导报, 2015(S2): 19-22.
- [7] Li M, Yin X, Zheng G, et al. High-temperature Dielectric and Microwave Absorption Properties of  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC/SiO}_2$  Composite Ceramics[J]. Journal of Materials Science, 2015, 50(3): 1478-1487.
- [8] Du Y, Liu W, Qiang R, et al. Shell Thickness-dependent Microwave Absorption of Core-shell  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{/C}$  Composites. [J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(15): 12997-13006.
- [9] 王生浩, 文峰, 李志, 等. 碳纳米管吸波材料的研究现状与展望[J]. 材料导报, 2006(S2): 99-102.
- [10] 王永杰, 许轶, 芦艾, 等. 电磁屏蔽与吸波材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2009, 37(11): 24-26. □

## Facile Co-precipitation Synthesis $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{/MWCNTs}$ Composite as a Synergistic Microwave Absorber

SUN Xiang, XING Hong-long, LIU Zhen-feng, WANG Lei, SHEN Zi-yao

(School of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

**Abstract:** Magnetic/dielectric structures have been regarded as a high-performance microwave absorption materials due to their various multiple-loss mechanism. A hybrid material consists of magnetic ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) nanocrystals and multiwalled carbon nanotubes was successfully synthesized by a facile co-precipitation method. The phase structures, morphologies and the chemical compositions of the composites were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and vector network analysis (VNA). The results show the  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  formed a cubic spinel crystal with an average diameter of 10nm. The microwave absorption properties of the composites were investigated at microwave frequency range from 2 to 18GHz. The minimum reflection loss of the  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{/MWCNTs}$  /paraffin was reached  $-32.5\text{dB}$  at 15GHz, and the effective frequency bandwidth (RL below  $-10\text{dB}$ ) is from 8.0 to 10.4GHz. The results indicate that the composites can be the candidate for excellent microwave absorption materials.

**Key words:** multi-walled carbon nanotubes; cobalt ferrite, absorption property; co-precipitation method

# 《安徽化工》

## ANHUI CHEMICAL INDUSTRY

《安徽化工》, 双月刊, 刊号 CN 34-1114/TQ, ISSN 1008-553X, 大 16 开, 每期 10 元, 全年定价 60 元, 全国公开发行, 国内邮发代号 26-211, 全国各地邮局均可订阅。主要报道有机化工、无机化工、高分子材料、精细化工、生物工程、环境保护、安全生产等领域的最新科技成果与技术进展, 也适时刊登高校关于化工及相关专业教改实践和应用性文章。主要栏目: 专论与综述、科研与开发、技术进步、环保与循环经济、农药与植保、化工设备与自动化、分析测试、化工教改与实践等。

《安徽化工》是全国石油和化工行业优秀期刊, 2014 年通过国家新闻出版广电总局认定, 成为首批国家认定的学术期刊, 2016 年荣获首届“安徽省科技期刊编校质量奖”优秀奖, 目前已被“中国学术期刊(光盘版)”及 CNKI 系列数据库、“万方数据——数字化期刊群”“中国科技期刊数据库用刊”“中国化学化工文摘(网络版)”“超星期刊域出版平台”“台湾华艺数据库”、美国《化学文摘》(CA)等收录。

欢迎投稿 欢迎订阅 欢迎刊登广告

地址: 合肥市阜阳北路 363 号 安徽省化工研究院内

邮编: 230041

电话: 0551-65531910, 65852078

投稿邮箱: ahhgz@163.com 网址: www.ahhg.com.cn

# 中药护发凝胶的研制及其功效评价

叶萍, 杨成, 孙惠惠, 王振侠, 朱岭岭, 孙淑萍  
(皖南医学院, 安徽 芜湖 241002)

**摘要:**研究了中药护发凝胶主要组分的最佳配比及其护发功效,结果表明,制首乌提取物与苦丁茶提取物添加量为5%时,护发凝胶体系理化性质稳定;活性试验表明,不同比例制首乌提取物与苦丁茶提取物护发凝胶均具有一定抑菌、清除自由基及改善皮肤瘙痒症状的功效。

**关键词:**中药提取物;护发凝胶;功效

**doi:**10.3969/j.issn.1008-553X.2017.01.007

**中图分类号:**TQ658 **文献标识码:**A **文章编号:**1008-553X(2017)01-0023-03

随着社会的发展,人们对美好事物的追求更加迫切,美发次数不断增多;另一方面,伴随发展带来的巨大生活压力以及市场上护发产品中化学成分的变化,使得人们头发营养得不到充足供给,从而导致头发干枯、分叉、打结以及头皮瘙痒等,造成这些问题的罪魁祸首便是细菌、真菌以及头皮表层细胞老化过快。从天然绿色植物中提取有效活性成分,生态护理头发是当前消费的潮流<sup>[1]</sup>。本文基于上述问题的综合考虑,以制首乌和苦丁茶两味具有抗衰老、抑菌、止痒功效的中药作为护发凝胶的中药添加剂,研制开发具有护发功效的天然绿色护发止痒凝胶。

## 1 实验材料

### 1.1 药品与试剂

磷酸组胺盐、无水乙醇(分析纯)、甲醇(分析纯)、海藻酸钠(生化试剂)、葡萄糖(分析纯)、牛肉膏(化学级)、氯化钠(分析纯)、琼脂(化学级)、蛋白胨(生化试剂)、酵母浸出粉(生化试剂)。

### 1.2 菌种

金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*)、大肠杆菌(*Escherichia coli*)、白色念珠菌(*Candida albicans*)均由皖南医学院医学微生物与免疫学教研室提供。

### 1.3 主要仪器

DHG-9143BS 电热恒温鼓风干燥箱(上海菁华科技仪器有限公司);Spectra M2 酶标仪(美国 Molecular Devices 公司);RE-52 型旋转蒸发仪(上海博通经贸有限公司);SHZ-III 型循环水真空泵(上海华崎科学仪器有限公司)。

### 1.4 实验动物

小鼠(18~25g),雌雄各半,由皖南医学院动物房提供。

## 2 实验方法

### 2.1 中药粗提取物的制备

中药材(制首乌、苦丁茶)加10倍量乙醇,超声波辅助提取2h,离心,取上清液。药渣重复提取一次。合并提取液,经旋转蒸发仪55℃真空浓缩至干备用。

### 2.2 中药粗提物用量的确定

分别设定制首乌和苦丁茶粗提物浓度为0%、2%、4%、6%、8%、10%六个系列添加浓度,结合护发凝胶主要理化性能(外观、色泽、气味、稳定性、pH)为指标,确定护发凝胶中制首乌和苦丁茶粗体整体添加量。

### 2.3 护发凝胶的制备工艺

以凝胶剂100g为例:①准确称取海藻酸钠3.0g、甘油45mL放入烧杯中混匀;②另称取羟苯乙酯0.2g溶于热纯化水中,加入葡萄糖酸钙0.05g;③将①与②混合后,并按上述0%、1%、2%、4%、8%浓度分别加入制首乌和苦丁茶粗提物,之后加纯化水快速搅拌制成凝胶,搅拌混匀;④抽样检测。

### 2.4 护发凝胶功效的评价

#### 2.4.1 杯碟法体外抗菌实验

在无菌操作台内,分别以白色念珠菌、金黄色葡萄球菌、大肠杆菌为指示菌,将菌苔刮入无菌水后,配成108个/mL的菌悬液。取该菌悬液200μL均匀涂布于固体平板培养基上。用镊子夹取牛津杯放置平皿菌层上,分别加入不同比例中药提取物护发凝胶待测样品

收稿日期:2016-06-27

基金项目:2014年安徽省大学生创新创业训练项目(AH201410368115)

作者简介:叶萍(1994-),女,在读本科生,18356555157, yangcheng2003@126.com。

200  $\mu\text{L}$ 。最后将平皿放入 37 $^{\circ}\text{C}$  恒温培养箱中培养 24h, 用游标卡尺测量抑菌圈直径的大小, 以确定样品抑菌活性。

#### 2.4.2 体外自由基清除活性

参考文献[2-3], 取不同比例中药提取物护发凝胶 100  $\mu\text{L}$  和预先用 95% 乙醇配制的 0.04mg/mL 的 DPPH 自由基 100  $\mu\text{L}$  于 96 孔酶标板中, 每个样品重复三次。加完后将酶标仪板置酶标仪中振动 30s, 37 $^{\circ}\text{C}$  波长 517 nm 测定其吸光值 ( $A_p$ ), 37 $^{\circ}\text{C}$  保温 5min 再测定一次, 同时测定不加 DPPH 自由基的样品空白吸光值 ( $A_c$ ) 和加 DPPH 自由基以甲醇代替样品的吸光值 ( $A_{\text{max}}$ )。按下式计算 5min 测试的相对自由基清除率。

$$\text{清除率}(\%) = [1 - (A_p - A_c) / A_{\text{max}}] \times 100\%$$

#### 2.4.3 小鼠皮肤瘙痒试验

参考文献[4-5], 实验小鼠随机分为 5 组: 空白对照组、特非那定阳性对照组、试验药物组(何首乌: 苦丁茶 = 1: 4, 2.5: 2.5, 4: 1)。实验前 24h 将各组动物右后臀部剃毛, 面积约 1 $\text{cm}^2$ , 并进行第 1 次涂药, 涂药量为棉签一次沾取量。实验当日, 用 0 号砂纸擦伤小鼠剃毛处, 擦伤程度以损伤表皮、不伤真皮、皮肤轻度渗血为度, 面积

约 1 $\text{cm}^2$ , 局部再涂各组相应药物 1 次, 末次涂药后 10 min, 开始于创面处滴涂 0.02% 磷酸组胺每只 0.05mL, 此后每隔 3min 按 0.04%、0.06%、0.08%、0.1%、0.12%、0.14%、0.16%……浓度递增, 每次均为每只 0.05mL, 每一浓度滴加后观察 3min 内小鼠是否回头舔右后足背, 如未出现舔右后足背现象, 则继续滴加下一较高浓度磷酸组胺溶液, 直至出现舔右后足背现象为止, 以此时所给的磷酸组胺总量为致痒阈。若磷酸组胺溶液浓度提高到 0.3% 时, 小鼠仍未出现舔右后足背, 则不再增加浓度, 按此时磷酸组胺总量计算致痒阈。

### 3 结果与分析

#### 3.1 制首乌与苦丁茶提取物用量的确定

不同浓度制首乌和苦丁茶粗体添加量对护发凝胶配伍性能的影响如表 1。结果表明, 随着制首乌和苦丁茶粗提物添加量的增加, 护发凝胶颜色由原本无色逐渐加深, 气味、pH 没有发生明显的变化; 当添加量增加至 8%, 凝胶体系出现浑浊不均匀现象。综合考虑, 各项指标中药添加总量不宜超过 6%, 本次实验选择添加总量为 5%。

表 1 制首乌和苦丁茶粗提物对护发凝胶配伍性能的影响

提取液浓度 (%)	制首乌				苦丁茶			
	外观	气味	稳定性	pH	外观	气味	稳定性	pH
0	无色	无异味	稳定	6.12	无色	无异味	稳定	6.12
2	橘黄色	无异味	稳定	6.25	浅绿色	无异味	稳定	6.23
4	橘黄色	无异味	稳定	6.48	浅绿色	无异味	稳定	6.38
6	橘黄色	无异味	稳定	6.38	绿色	无异味	稳定	6.30
8	橘黄色	无异味	浑浊	6.37	绿色	无异味	浑浊	6.17
10	棕黄色	无异味	浑浊	6.57	深绿色	无异味	浑浊	6.37

#### 3.2 不同制首乌与苦丁茶配比的护发凝胶抗菌活性比较

体外抑菌实验结果如表 2 所示, 可见不同比例中药护发凝胶对金黄色葡萄球菌和白色念珠菌具有一定的抑制效果, 对大肠杆菌没有抑制活性。当制首乌: 苦丁茶为 4: 1 时, 抑菌效果表现最明显, 对金黄色葡萄球菌的抑菌圈直径为 11.8mm, 对白色念珠菌的抑菌圈直径

为 13.5mm。随着制首乌添加比例的减少, 抑菌效果逐渐减弱。结果表明, 制首乌提取物是主要活性组分, 且对白色念珠菌的抑制效果强于金黄色葡萄球菌。

#### 3.3 不同制首乌与苦丁茶配比的护发凝胶清除自由基活性比较

采用体外清除自由基评价方法对凝胶清除 DPPH

表 2 制首乌和苦丁茶粗提物对比对护发凝胶抑菌效果的影响

样品终浓度 (g/mL)		抑菌圈直径 (mm)		
制首乌	苦丁茶	金黄色葡萄球菌	大肠杆菌	白色念珠菌
1	4	8.2	0	9.3
2	3	9.3	0	10.9
2.5	2.5	10.5	0	11.5
3	2	11.1	0	12.8
4	1	11.8	0	13.5

自由基活性进行测定,结果见表3。从表3可以看出,不同制首乌与苦丁茶配比的护发凝胶对DPPH自由基均有清除活性,但从测试结果可进一步得出,制首乌粗提物清除活性强于苦丁茶粗提物。随着时间延长,不同制首乌与苦丁茶配比的护发凝胶对DPPH自由基的清除能力也在不断增强。终反应5min,制首乌与苦丁茶配比为1:1时,护发凝胶对0.04mg/mL的DPPH自由基清除效果最好,相对清除率为58.8%。

表3 制首乌和苦丁茶粗提物对比对护发凝胶自由基相对清除率的影响

样品终浓度(mg/mL)		DPPH 自由基相对清除率(%)	
制首乌	苦丁茶	1min	5min
1	4	9.8 ± 0.5	38.2 ± 1.6
2	3	11.7 ± 1.3	35.9 ± 1.1
2.5	2.5	12.8 ± 0.9	58.8 ± 0.8
3	2	13.4 ± 1.8	41.5 ± 1.5
4	1	14.6 ± 1.3	43.4 ± 1.3

### 3.4 不同制首乌与苦丁茶配比的护发凝胶止痒效果比较

鉴于上述抑菌实验和自由基清除实验结果,选择了制首乌:苦丁茶=1:4,2.5:2.5,4:1护发凝胶进行了小鼠皮肤瘙痒止痒效果试验,磷酸组胺致痒阈值用量见表4。

表4 制首乌和苦丁茶粗提物对比对护发凝胶止痒效果的影响

组别	n	致痒阈值(磷酸组胺总量均值)/mg
空白对照组	5	10.0 ± 1.2
阳性对照组	5	12.4 ± 2.3*
护发凝胶1组(1:4)	5	15.6 ± 1.8*◇
护发凝胶2组(2.5:2.5)	5	21.6 ± 2.6**◇◇
护发凝胶3组(4:1)	5	12.0 ± 2.3*

注:与空白对照组比较\* $P < 0.05$ ,\*\* $P < 0.01$ ;与阳性对照组比较◇ $P < 0.05$ ,◇◇ $P < 0.01$ 。

经方差分析,空白对照组与阳性对照组相比,差异

明显( $P < 0.05$ ),其中护发凝胶2组(2.5:2.5)与空白对照组、阳性对照组比较,差异显著( $P < 0.01$ );护发凝胶1组(1:4)差异明显( $P < 0.05$ );护发凝胶3组(4:1)与阳性对照组比较,差异不显著,无统计学意义( $P > 0.05$ );与空白对照组比较差异明显( $P < 0.05$ )。结果表明护发凝胶具有一定的止痒功效。

## 4 结论

护发止痒凝胶药效成分主要由制首乌和苦丁茶组成,通过体外抑菌和自由基清除实验,结果表明,护发凝胶对金黄色葡萄球菌和白色念珠菌均有较好的抑制作用,故能有效减少头皮屑的产生,而且制首乌对造血系统有一定的影响,可以改善造血功能,对毛发的生长具有一定的促进作用<sup>[9]</sup>;同时该凝胶对DPPH自由基有较好的清除作用,故而可以有效地防止表皮细胞过快衰老,减少头皮屑的产生,还可以间接延长护发凝胶的保质期。小鼠皮肤瘙痒实验结果表明,护发凝胶具有对组胺引起的过敏性瘙痒症状有一定的抑制效果。综合考虑,护发止痒凝胶具有抑菌、防衰老、止痒去屑的功效,且生产工艺简单,值得推广应用。

## 参考文献

- [1] 喻育红,周进,张玲. 中草药营养去屑洗发香波的研制[J]. 化学工程师,2012(11):61-75.
- [2] Hu F, Karen S, Stefa S, et al. Radical Scavengers from the Entomogenous Deuteromycete *Beauveria Amorpha* [J]. *Planta Medica*,2002,68:64-66.
- [3] 杨成,陈名君,董群. 斜链拟青霉菌丝体粗提物体内抗氧化作用[J]. 中国老年学杂志,2014,34(13):181-182.
- [4] 尚佩生,于均峰,詹明峰,等. 维药阿魏根对磷酸组胺大鼠致痒阈的影响研究[J]. 亚太传统医药,2015,11(1):19-20.
- [5] 王彦礼,包旭宏,王怡薇,等. 青鹏膏剂对豚鼠瘙痒及湿疹模型的影响[J]. 中国实验方剂学杂志,2011,17(14):233-236.
- [6] 高淑红,苏珍枝,肖学凤. 制首乌化学成分及药理作用研究进展[J]. 山西中医学院学报,2012,13(2):74-77.□

## Preparation and Study on Efficacy of Hair Car Gel Containing Chinese Medicine

YE Ping, YANG Cheng, SUN Hui-hui, WANG Zhen-xia, ZHU Ling-ling, SUN Shu-ping

(Wannan Medical College, Wuhu 241002, China)

**Abstract:** To prepare the Chinese medicine hair car gel and study its efficacy. In order to screen the best ratio of main components of the Chinese medicine hair car gel and investigate the anti-pruritic effect, the assay of physical and chemical index, antibacterial and free radical scavenging were tested. The results revealed that the hair car gel containing 5% Chinese medicine extract was optimized. And the activity result showed the hair car gel has anti-bacterial, free radical scavenging activity and anti-pruritic effect.

**Key words:** Chinese medicine extract; hair care gel; efficacy



# 脱盐废水中钙镁离子脱除技术的研究

胡洁, 杨玉敏, 臧红霞, 朱亚亭  
(邢台学院, 河北 邢台 054001)

**摘要:**以“烧碱-纯碱”的方法对脱盐废水中钙镁离子的脱除进行了研究,以原子吸收分光光度计测定脱除前后的钙镁离子含量。采用正交试验法探讨了温度、两碱用量、反应时间、陈化时间四个因素对钙镁离子脱除率的影响,综合比较找出了最优条件:25℃下,两碱用量为理论量的1.2~1.4倍,反应时间为1h,陈化时间为2h,此条件下钙镁离子脱除效果最好,钙离子脱除率达96%以上,镁离子脱除率平均可达90%。

**关键词:**脱盐废水;两碱法;钙离子;镁离子

doi:10.3969/j.issn.1008-553X.2017.01.008

中图分类号:TQ110.9;X781 文献标识码:A 文章编号:1008-553X(2017)01-0026-05

随着经济的快速发展,人畜饮水与工业用水对水资源的需求越来越大。我国的水存在两大主要问题:一是水资源短缺,二是水污染严重。

脱盐水系统是为煤化工企业锅炉、化工工艺提供去离子水,是将工业给水做进一步处理,使水的成分更加纯净。目前,脱盐水系统普遍采用渗透-反渗透工艺脱除盐成分,产生的废水中钙镁离子含量高,不能用于生产循环用水,也不能外排,成为制约企业产业发展的瓶颈。据统计,对8万吨苯酐企业脱盐废水排放量高达30m<sup>3</sup>/h,约占原水用量的40%以上。因而寻求处理效果更好、工艺稳定性更强、运行费用更低的脱盐废水处理技术,实现脱盐废水“零排放”,已经成为企业发展的自身需要和外在要求。

本文以某煤化工企业的脱盐废水为研究对象,采用化学沉淀法对脱盐废水中的钙镁离子进行预脱除,用正交试验的方法以及通过设计验证实验探究了反应温度、两碱用量、反应时间、陈化时间四个因素对废水中钙镁离子脱除效果的影响。通过对脱盐废水再处理方法的研究,实现水的最大限度的重复利用。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

脱盐废水(取自化工厂已经过脱色、絮凝、机械除杂等处理)、TAS-990 F型原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司);燃气为高纯乙炔;盐酸等所用试剂均为AR级;钙、镁标准溶液(1000mg·L<sup>-1</sup>,国家钢铁材料测试中心/钢铁研究总院)。仪器操作条件见表1。

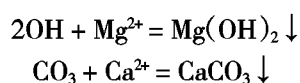
表1 仪器操作条件

待测元素	灯类型	波长/mm	光谱带宽/mm	灯电流/mA	乙炔压力/MPa	乙炔流量/mL·min <sup>-1</sup>
钙	HCL	422.7	0.4	3	0.05	1700
镁	HCL	285.2	0.4	2	0.05	1500

### 1.2 方法及原理

利用NaOH中的OH<sup>-</sup>去除脱盐废水中的Mg<sup>2+</sup>,利用Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>中的CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>除去Ca<sup>2+</sup>后,经抽滤,保留干燥后的抽滤瓶中的清液,钙镁离子的测定方法参考标准GB/T 13025.6-2012<sup>[9]</sup>。

反应式如下:



由于Mg<sup>2+</sup>和CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>容易反应生成一系列杂质,为了使体系中杂质不断减少,不反复产生,选择先加入NaOH除去Mg<sup>2+</sup>,再加入Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>去除Ca<sup>2+</sup>的方法进行脱除钙镁离子的方法<sup>[9]</sup>。

直接加入氢氧化钠固体时,易生成氢氧化镁胶体,不仅反应不完全,而且增加碱消耗<sup>[10]</sup>;而加入氢氧化钠溶液时,恒速加料与恒速搅拌下,可得到较好的Mg(OH)<sub>2</sub>沉淀。经两种加料方式比较,选择溶液加料<sup>[10]</sup>。

收稿日期:2016-07-08

基金项目:邢台市科技支撑计划项目(2015ZC052)

作者简介:胡洁(1983-),女,硕士研究生,讲师,从事化工生产技术与教学工作,15512815993,smarthj@163.com。

### 1.3 脱除实验

量取 300mL 脱盐废水于 500mL 烧杯中,将烧杯置于设定温度的水浴锅中,开启定时电动搅拌器并调好转速,用秒表计时,手动控制恒压滴液漏斗,以 2d/s 的速度滴加 0.1mol/L 的 NaOH 溶液沉淀  $Mg^{2+}$ ,5min 后,向烧杯中以相同速率滴加 0.1mol/L 的  $Na_2CO_3$  溶液沉淀  $Ca^{2+}$ 。两碱加入完毕后,把电动搅拌器设定好反应时间,待反应完成后,陈化一定时间,抽滤,分离,分析测定钙镁离子的含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 脱除率

影响脱盐废水中钙镁离子脱除效果的因素有反应温度、两碱用量、反应时间和陈化时间四个因素。实验用脱盐废水中钙镁离子含量的组成见表 2,正交试验设计见表 3,实验结果见表 4,实验数据极差分析见表 5。为了验证正交试验的准确度做了验证实验见表 6,结果见

图 1、表 7。

表 2 实验用脱盐废水组成

$C(Mg^{2+})/(mg/m^3)$	$C(Ca^{2+})/(mg/m^3)$
49.4	322.8

表 3 正交试验设计

试验号	温度 / $^{\circ}C$	两碱用量 / 理论量	反应时间 /h	陈化时间 /h
1	25	1.0	0.5	1.0
2	25	1.2	1.0	2.0
3	25	1.4	2.0	3.0
4	35	1.0	1.0	3.0
5	35	1.2	2.0	1.0
6	35	1.4	0.5	2.0
7	45	1.0	2.0	2.0
8	45	1.2	0.5	3.0
9	45	1.4	1.0	1.0

表 4 正交试验结果

试验号	$C(Mg^{2+})/(mg/m^3)$	$C(Ca^{2+})/(mg/m^3)$	$Mg^{2+}$ 脱除率 /%	$Ca^{2+}$ 脱除率 /%
1	7.60	16.09	84.62	95.01
2	2.47	7.75	95.00	97.60
3	5.90	9.98	88.06	96.91
4	9.10	3.51	81.58	98.91
5	3.98	6.39	91.94	98.02
6	7.48	3.10	84.86	99.04
7	10.45	3.20	78.85	99.01
8	9.09	3.10	81.60	99.04
9	4.25	3.10	91.40	99.04

表 5 极差分析结果

水平	温度 / $^{\circ}C$	两碱用量 / 理论量	反应时间 /h	陈化时间 /h	
$Ca^{2+}$	$k_1$	96.51	97.36	97.7	97.64
	$k_2$	98.66	98.55	98.52	98.52
	$k_3$	99.03	98.29	97.98	98.33
	极差 J	2.52	1.19	0.82	0.88
$Mg^{2+}$	$k_1$	89.23	81.76	83.69	89.32
	$k_2$	86.13	89.51	89.33	86.24
	$k_3$	83.95	88.11	86.28	83.75
	极差 J	3.1	7.75	5.64	5.57

### 2.2 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 脱除规律

表 4 的正交试验结果与表 5 的极差分析结果表明,在料液搅拌速率一定的条件下,反应温度为 25 $^{\circ}C$ 、35 $^{\circ}C$ 、45 $^{\circ}C$  时,两碱用量是理论量的 1.0、1.2、1.4 倍,反应时间为 0.5~2h,陈化时间为 1~3h 的操作条件下, $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  脱除有一定规律;表 6 的验证实验增加了温度

15 $^{\circ}C$  与两碱用量为理论量的 0.8 倍水平因素;表 7 与图 1 实验结果也验证了以下  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  脱除规律:

(1) 反应温度对  $Ca^{2+}$  脱除效率影响最大,其次是两碱用量,再次是陈化时间,最后是反应时间;两碱用量对  $Mg^{2+}$  脱除效率影响最大,其次是反应时间,再次是陈化时间,最后是反应温度。在一定温度下,两碱用量是影响

表 6 验证实验设计内容

试验号	温度 / $^{\circ}\text{C}$	两碱用量 / 理论量	反应时间 /h	陈化时间 /h
1	25	0.8	0.5	1.0
2		0.8	1.0	3.0
3		0.8	2.0	2.0
4		1.0	0.5	1.0
5		1.0	1.0	2.0
6		1.0	2.0	3.0
7		1.2	0.5	2.0
8		1.2	1.0	3.0
9		1.2	2.0	1.0
10		1.4	0.5	3.0
11		1.4	1.0	1.0
12		1.4	2.0	2.0
13	15	0.8	1.0	3.0
14		1.0	2.0	3.0
15		1.2	2.0	1.0
16		1.4	1.0	1.0
17		0.8	1.0	3.0
18		1.0	2.0	3.0
19	35	1.2	2.0	1.0
20		1.4	1.0	1.0
21		0.8	1.0	3.0
22		1.0	2.0	3.0
23		1.2	2.0	1.0
24		1.4	1.0	1.0

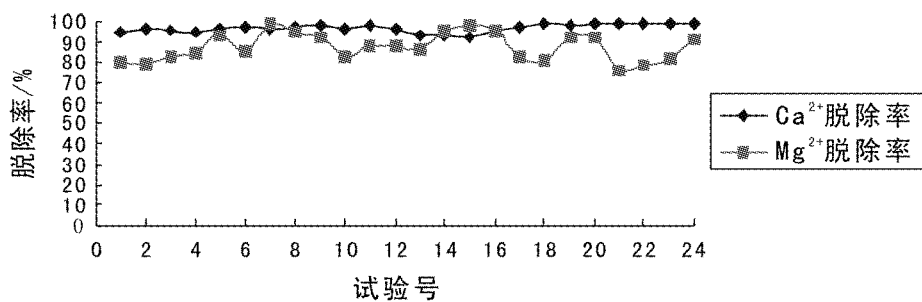


图 1 验证实验结果

Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 脱除效率的共同决定性因素。此外,由表 5 的极差结果与图 1 的钙镁离子脱除率趋势可以知道,四种因素对 Mg<sup>2+</sup> 脱除效率影响均大于对 Ca<sup>2+</sup> 脱除效率的影响。

(2) 反应温度对 Ca<sup>2+</sup> 脱除效率影响最大,对 Mg<sup>2+</sup> 脱除效率影响最小。但是从图 1 可以看出,Ca<sup>2+</sup> 脱除率均大于 Mg<sup>2+</sup> 脱除率,且钙离子脱除率均在 92% 以上,所以在温度选择上以 Mg<sup>2+</sup> 为主。综合脱除率与成本考虑,选择最佳温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 。

(3) 当两碱用量为理论量的 0.8 倍时,钙镁离子脱除率均较低,因此两碱加入量要过量。由极差分析结果

与图 1 验证实验结果可以得出,两碱用量为理论量的 1.2 ~ 1.4 倍,钙镁离子脱除率较好。

(4) 两碱加入量对 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 脱除效率的影响均大于反应时间和陈化时间两个因素对其的影响,两个关于时间的因素对 Mg<sup>2+</sup> 脱除效率有一定影响,但对 Ca<sup>2+</sup> 脱除效率影响相对较小,这与 Mg<sup>2+</sup> 易于形成 Mg(OH)<sub>2</sub> 胶体,不利于沉淀脱除,Ca<sup>2+</sup> 很容易形成 CaCO<sub>3</sub> 颗粒沉淀有关。分析实验结果可知,不同反应时间和陈化时间均可使 Ca<sup>2+</sup> 脱除效率达 95% 以上;而对于 Mg<sup>2+</sup> 脱除,反应时间和陈化时间对其的脱除影响较大。综合考虑,反应时间控制在 1h,陈化时间控制在 2h。

表7 验证实验结果

试验号	C(Mg <sup>2+</sup> )/(mg/m <sup>3</sup> )	C(Ca <sup>2+</sup> )/(mg/m <sup>3</sup> )	Mg <sup>2+</sup> 脱除率 /%	Ca <sup>2+</sup> 脱除率 /%
1	9.80	16.64	80.16	94.85
2	10.08	11.31	79.60	96.50
3	8.53	13.31	82.73	95.88
4	7.60	16.09	84.62	95.02
5	3.20	12.22	93.52	96.21
6	7.19	8.88	85.45	97.25
7	0.46	9.70	99.07	97.00
8	2.47	7.75	95.00	97.60
9	3.84	6.66	92.23	97.94
10	8.53	12.22	82.73	96.21
11	5.85	6.66	88.16	97.94
12	5.90	9.98	88.06	96.91
13	6.77	21.41	86.30	93.37
14	2.32	20.77	95.30	93.57
15	1.00	23.96	97.98	92.58
16	2.22	14.54	95.51	95.50
17	8.32	9.27	83.16	97.13
18	9.10	3.51	81.58	98.91
19	3.98	6.39	91.94	98.02
20	3.84	3.10	92.23	99.04
21	11.81	3.51	76.09	98.91
22	10.45	3.20	78.85	99.01
23	9.06	3.05	81.66	99.05
24	4.25	3.10	91.40	99.04

### 3 结论

两碱法投资成本低,工艺流程简单,适用于钙镁杂质含量相对较低的脱盐废水的净化处理。在操作条件范围内,四种因素中影响 Ca<sup>2+</sup> 脱除效率因素的主次顺序为反应温度 > 两碱用量 > 陈化时间 > 反应时间;影响 Mg<sup>2+</sup> 脱除效率因素的主次顺序为两碱用量 > 反应时间 > 陈化时间 > 反应温度,四种因素对 Mg<sup>2+</sup> 脱除效率影响均大于对 Ca<sup>2+</sup> 脱除效率的影响。综合工艺需求,生产成本, Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 脱除率高低等因素,最佳的实验条件为:25℃下,两碱用量为理论量的 1.2 ~ 1.4 倍,反应时间为 1h,陈化时间为 2h,此条件下对钙镁离子的脱除效果最好, Ca<sup>2+</sup> 的脱除率达 96% 以上, Mg<sup>2+</sup> 的脱除率平均可达到 90%。

#### 参考文献

- [1] 高伟,陈德喜. 连续与间歇式两碱法净化卤水工艺研究[J]. 苏盐科技, 2013(4):17-19.  
 [2] 卜正国. 芒硝型和盐型卤水两碱法除钙镁的实验研究[J]. 苏盐科技, 2010, 8(4):8-11.  
 [3] 马红钦,李玉培,娄红斌,等. 盐矿卤水中钙镁离子的深度进化

研究[J]. 中国井矿盐, 2005, 6(36):8-11.

- [4] 杨鹏.“两碱法”连续净化老卤工艺[J]. 苏盐科技, 2004(2):6-7.  
 [5] 董泽亮,张雨山,蔡荣华,等. 盐卤制取精盐水过程中两碱法脱除钙镁的研究[J]. 盐业与化工, 2013, 42(3):17-19.  
 [6] 王先华. 卤水净化与钙镁提纯利用研究[J]. 中国井矿盐, 2011, 42(5):5-7.  
 [7] 饶念,魏立安. 活性炭废水中钙镁离子含量测定方法研究[J]. 江西科学, 2011.29(5):579-582.  
 [8] GB/T 13025.6-2012, 制盐工业通用试验方法钙和镁离子的测定[S].  
 [9] 程芳琴,李华,田园春. 盐湖卤水净化除杂的试验研究[J]. 山西大学学报, 2004, 27(4):387-391.  
 [10] 徐徽,许良,陈白珍,等. 高镁锂比盐湖卤水镁锂分离工艺[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2009, 40(1):36-40.  
 [11] 张宁,苏营营,王新亭,等. 浓海水冷冻脱盐技术研究[J]. 海洋通报, 2009(2):97-102.  
 [12] 阳卫军,朱利军,屈晓娟. 萃取法去除贫软锰矿浸出液中钙、镁离子的研究[J]. 湖南大学学报, 2014, 41(12):83-87. □

(下转第 32 页)

# 粉煤灰制备纳米氧化铝的工艺研究

王安顺,李广学,王震,林伟,王培根  
(安徽理工大学化学工程学院,安徽淮南 232001)

**摘要:**以粉煤灰为原料,经焙烧、热酸溶、结晶后与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  反应,制备出纳米级  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,产物经激光粒度分析仪、X 射线衍射仪等方法进行表征和定性测定,分析出粉煤灰制备纳米氧化铝的最佳条件。

**关键词:**粉煤灰;纳米氧化铝;最佳条件

**doi:**10.3969/j.issn.1008-553X.2017.01.009

**中图分类号:**TQ127.2;X773 **文献标识码:**A **文章编号:**1008-553X(2017)01-0030-03

作为对环境影响极大的粉状固体工业废物——粉煤灰,对土地、水质、空气都有不同程度的污染,对人类的生产和生活均十分不利。但若将其中的化学成分提取提纯后,可制备高附加值的产品,不但提高了粉煤灰的市场价值,而且有利于环境生态文明建设。

我国铝土矿资源难以满足日益增长的铝产品需求量,因而研究其他含铝量高的资源具有重要的意义。而粉煤灰中氧化铝含量可达到 30% 以上,故从粉煤灰中提取铝产品的工艺研究对社会发展有益。

纳米级  $\text{Al}_2\text{O}_3$  耐高温、高活性且比表面积大,其在催化剂领域制成的载体,性能比同类产品性能要优越数倍以上。以粉煤灰为原料提取  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的主要方法有酸浸法、烧结法、气相萃取法等。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

粉煤灰(淮南某电厂); $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (天津致远化学试剂厂); $\text{H}_2\text{SO}_4$ (蚌埠市新科电化试剂厂);马弗炉(上海意丰电炉有限公司);数显恒温水浴锅(国华电器有限公司);真空干燥箱(南京东迈科技仪器有限公司);循环水真空泵(上海玛尼仪器设备有限公司);数显精密天平(上海精密科学仪器有限公司);X 射线衍射仪(北京普析通用有限公司);差示扫描量热仪(德国耐驰公司);激光粒度分析仪(丹东百特仪器有限公司)。

### 1.2 实验步骤

粉煤灰矿物结构以莫来石( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ )和石英( $\text{SiO}_2$ )为主,其中莫来石是一种链状结构的硅酸盐,化学稳定性较高,在酸性、碱性条件下都很难发生反应。但在高温时具有明显的亲碱性,故可采用碱性活化剂活化莫来石结构,从而提取利用其中的金属氧化物。工艺流程见图1。

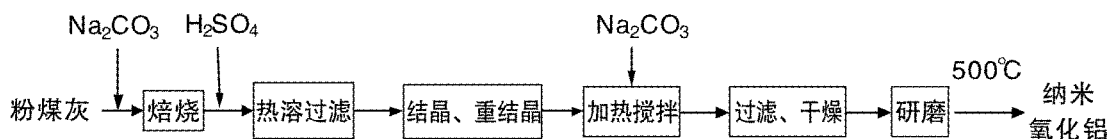


图1 粉煤灰制备纳米氧化铝工艺流程

(1) 粉煤灰与碳酸钠按灰碱质量比 1 : 0.9 进行焙烧活化,释放莫来石所含的硅、铝以及被莫来石包围的其他金属。

(2) 对经活化处理的物质研磨后加入  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,在  $90^\circ\text{C}$  下加热溶解 2h,然后过滤分离,分别得到硫酸铝粗液和滤渣。硫酸铝粗液进行结晶、重结晶提纯,制得硫酸铝。

(3) 将  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  按铝钠比 1 : 3.5 水浴加热搅拌 40min,陈化后过滤,用乙醇洗涤,干燥后得软水铝石,研磨后焙烧 2.5h 得纳米氧化铝产品。

## 2 结果与讨论

### 2.1 产品物相分析

图 2 为实验中纳米氧化铝产品的 XRD 谱图,与氧化铝标准图谱相比,基本相符,杂相几乎很少,因此可以

收稿日期:2016-10-08

基金项目:大学生创新创业训练计划项目;灰场粉煤灰提取氧化铝、白炭黑和稀散金属研究(AH201410361219)

作者简介:王安顺(1989-),男,毕业于安徽理工大学,在读硕士研究生,研究方向:粉煤灰精细化制备氧化铝和白炭黑,18255411018,285987014@qq.com;

通讯联系人:李广学(1966-),男,博士,教授,研究方向:化工技术,18905543213, gxli@aust.edu.cn。

确认该实验产品是氧化铝。

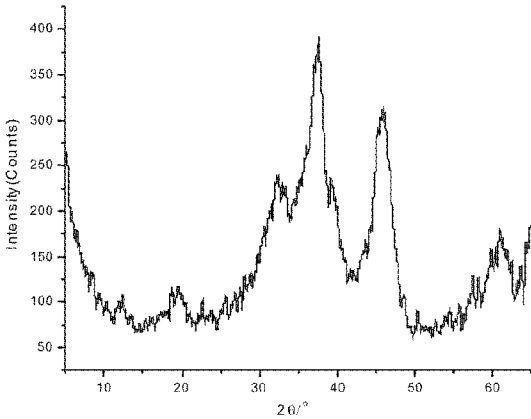


图2 氧化铝产品 XRD 谱图

### 2.2 水浴反应温度

Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 混合后进行水浴加热反应,并辅以搅拌处理。此实验阶段着重考查 40℃、50℃、60℃、70℃、80℃的水浴温度对实验结果的影响。

如图3所示,40℃~60℃时随着温度的升高,氧化铝产品质量也随之提高;当水浴温度升至60℃以上后,产品质量逐渐降低。所以最佳的水浴反应温度为60℃。

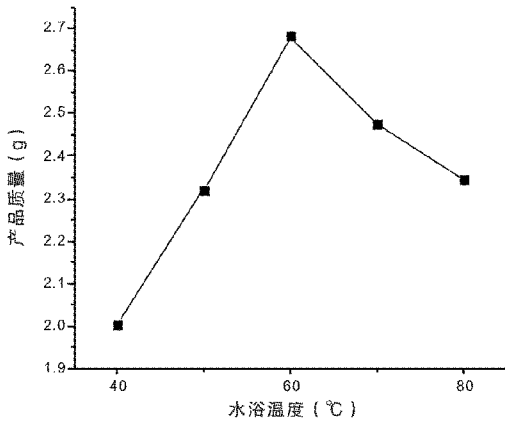


图3 水浴反应温度对产品的影响

### 2.3 烘箱干燥温度

实验中反应物质烘箱干燥后转化为软水铝石,而软水铝石会直接影响纳米氧化铝产品的质量,因此设置80℃、85℃、90℃、95℃、100℃的不同干燥温度,会得到变化的实验结果。

如图4所示,在一定范围内,提高烘箱干燥温度,有利于产品的制备,但温度过高时,软水铝石会部分分解,降低了产品的收率。因此确定最佳干燥温度为90℃。

### 2.4 焙烧温度

研磨后的焙烧温度会对产品的粒径产生影响,故在焙烧前为确定纳米氧化铝前驱体适宜的煅烧温度,首先对其进行热重分析,所得的TG-DSC图如图5所示。

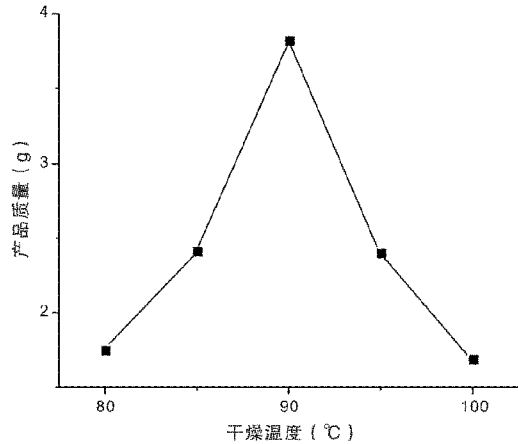


图4 烘箱干燥温度对产品的影响

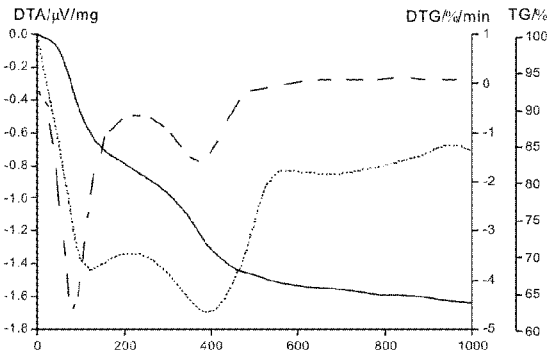


图5 氧化铝前驱体 TG-DSC 曲线

对采用500℃、550℃、600℃、650℃、700℃的不同温度焙烧后制备的纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 产品,使用激光粒度分布仪对其平均粒度进行分析,结果如图6所示,制备的氧化铝为纳米级别产品,且在600℃时,产品质量更佳。

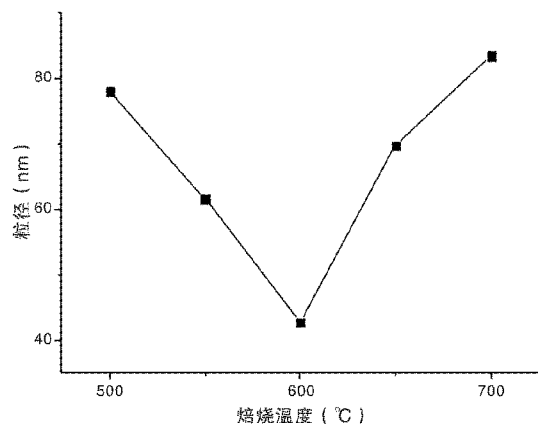


图6 焙烧温度对产品粒径的影响

## 3 结论

通过对水浴反应、烘箱干燥和焙烧温度的单因素实验研究,探讨不同实验条件对反应的影响,得出如下结论:

- (1) Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水浴反应温度为60℃时,

反应收率最佳。

(2) 烘箱干燥温度达到 90℃, 中间产物软水铝石有较佳转化率, 故此时也最有利于纳米氧化铝的制备。

(3) 对氧化铝前驱体进行 600℃焙烧后, 可制得粒径更佳的产品。

### 参考文献

- [1] Yi-guan Wu, Yu-feng Zhang, Xiao-xian Huang, et al. Preparation of Platelike Nano Alpha Alumina Particles [J]. *Ceramics International*, 2001(3):265-268.
- [2] M. Ahmaruzzaman, A review on the Utilization of Fly Ash [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2010, 36:327-363.
- [3] 叶颖. 沉淀法制备纳米氧化铝粉体的研究[D]. 南京: 南京工业大学, 2006.
- [4] 李来时, 翟玉春, 秦晋国, 等. 以粉煤灰为原料制备高纯氧化铝 [J]. *化工学报*, 2006, 57(9):2189-2193.
- [5] 陈海阳, 周西臣, 徐鸣, 等. 超细氧化铝的制备及表征[J]. *石油大学学报*, 2005, 29(1):116-122.
- [6] 王立成. 纳米氧化铝晶粒改性及分散的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2014.
- [7] Nurudeen Salahudeen, Abdulkarim S. Ahmed, Ala'a H. Al-Muhtaseb, et al. Synthesis, Characterization and Adsorption Study of Nano-sized Activated Alumina Synthesized from Kaolin Using Novel Method [J]. *Powder Technology*, 2015, 280:266-272.
- [8] 李江, 潘裕柏, 宁金威, 等. 均相沉淀法制备纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 先驱体 [J]. *中国陶瓷*, 2002, 38(6):13-16.
- [9] 刘连花. 高铝粉煤灰提取氧化铝的工艺与机理研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2015.
- [10] Z.T. Yao, X.S. Ji, P.K. Sarker, et al. A Comprehensive Review on the Applications of Coal Fly Ash [J]. *Earth-Science Reviews*, 2015, 141:105-121. □

## The Research on Preparation of Nano Alumina from Fly Ash

WANG An-shun, LI Guang-xue, WANG Zhen, LIN Wei, WANG Pei-gen

(School of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

**Abstract:** Fly ash was used as the raw material, the nano alumina was prepared by the reaction of calcined, hot acid solution, crystal and sodium carbonate. The products through the Laser Particle Size Analyzer, X-Ray Diffractometer and other methods of characterization and qualitative determination. The results have analyzed optimum technological conditions for preparing nano alumina from fly ash.

**Key words:** fly ash; nano alumina; optimum condition

(上接第 29 页)

## Study on the Technology of Removing Calcium and Magnesium Ions in Wastewater Desalination

HU Jie, YANG Yu-min, ZANG Hong-xia, ZHU ya-ting

(Xingtai College, Xingtai 054001, China)

**Abstract:** The method of "caustic soda, soda ash" to remove the calcium and magnesium ions in desalting waste water has been studied. Determination of calcium and magnesium ions by flame atomic absorption spectrometry has been reviewed. The method of orthogonal test is used to study the influence to the removal rate of the calcium and magnesium ions caused by temperature, the dosage of two alkali, reaction time and aging time etc. Though comprehensive comparison the optimal conditions has been found out: under 25℃, the dosage of alkali is 1.2~1.4 times the amount of theory, the reaction time is 1h, aging time is 2h, under these conditions the best removal of calcium and magnesium ions is achieved, and the removal rates of calcium and magnesium ions are 96% and 90%, respectively.

**Key words:** desalination wastewater; two alkaline method; calcium ions; magnesium ions

## 《安徽化工》杂志通过国家学术期刊认定

2014 年 12 月 10 日,《安徽化工》杂志通过国家新闻出版广电总局认定,成为首批国家认定的学术期刊。在我国,由国家新闻出版行业行政管理部门组织对学术期刊进行认定尚属首次。

# 光引发合成阴离子聚丙烯酰胺及其应用

童甲甲, 聂容春, 孙玉龙, 王典典

(安徽理工大学化学工程学院, 安徽 淮南 232001)

**摘要:**以丙烯酸钠(NaAA)、丙烯酰胺(AM)为单体,在光引发剂作用下,通过水溶液共聚法合成阴离子型聚丙烯酰胺(APAM)。采取单因素优化实验,研究了单体配比、单体质量分数、引发剂用量、光照时间、pH值等因素的影响,探究最优合成条件,以合成特性粘数高、絮凝性能好的产品为控制指标。得到最优制备条件:摩尔比为 $n(\text{AM}) : n(\text{NaAA})=1 : 0.35$ ,单体质量分数为32%,引发剂用量为0.04%,光照时间2h,pH为6.5时,APAM特性粘数最高,为1213mL/g。通过IR表征,产品与APAM特征基团相符合。絮凝实验表明,其具有良好的絮凝效果。

**关键词:**阴离子聚丙烯酰胺;光引发;絮凝性能

doi: 10.3969/j.issn.1008-553X.2017.01.010

中图分类号:TQ326.4

文献标识码:A

文章编号:1008-553X(2017)01-0033-04

阴离子型絮凝剂分子结构单元中带有负电荷羧基、磺酸基团等,这些基团的活性使其在实际应用中具有用量少、成本低、使用效果好的特点,其中应用最多的是阴离子型聚丙烯酰胺<sup>[1-2]</sup>。与阳离子型聚丙烯酰胺相比,阴离子型聚丙烯酰胺相对分子量较高,由于同一个分子内离子型基团相互排斥,在水中分子链伸展程度较大,因而具有良好的粒子絮体化性能<sup>[3-4]</sup>。在油田开采中,高相对分子量聚丙烯酰胺因具有较好的增稠、絮凝和对流变性的调节作用,可作多种用途的添加剂,如用作聚合物驱油剂、钻井泥浆调节剂等。在水处理方面应用甚广,但由于生产成本低,其主要应用于城市生活污水处理。目前生产阴离子聚丙烯酰胺普遍面临的问题是产物分子量低,溶解性能差等<sup>[5]</sup>。

本文采用光引发技术,以NaAA、AM为单体,通过水溶液共聚法合成特性粘数高、絮凝效果好的阴离子聚丙烯酰胺。

## 1 实验部分

### 1.1 原料和仪器

丙烯酰胺(AM)、氢氧化钠(NaOH)、氯化钠(NaCl)(天津市福晨化学试剂厂);丙烯酸(AA,天津博迪化工股份有限公司);光引发剂(实验室自制)。

Jh721-100可见分光光度计(上海菁华科技有限公司);非稀释型乌氏粘度计:内径0.54mm;MAGNA-IR750傅里叶红外光谱仪(美国Nicolet仪器公司)。

### 1.2 APAM的制备

用NaOH滴定AA制得NaAA,加入AM,用去离子

水调节质量分数,加引发剂,氮气驱氧后密封,光照一定时间后,得到胶状聚丙烯酰胺,烘干,粉碎即得粉状聚丙烯酰胺。

### 1.3 特性粘数的测定

用1mol/L NaCl作溶剂溶解试样,30℃恒温水浴,用乌氏粘度计分别测溶剂和溶液流经时间,计算得到APAM的特性粘数<sup>[6]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单体摩尔比对聚合物特性粘数的影响

实验初始反应条件为:总单体质量分数30%,温度为25℃,引发剂用量0.08%,pH为6.5,光照时间2.5h,实验结果见图1。从图1中看出,随着NaAA与AM摩尔比的增加,产物特性粘数先增加后减小。这是因为随着NaAA单体加入量的增加,自由基增多概率变大,特性粘数增加;当初级自由基过多时,容易发生链转移、链终止反应,导致产物特性粘数降低;且当阴离子单体过多时,由于阴离子单体的反应活性小于AM,会使整个体系的反应活性降低。因此选取最优单体配比为 $n(\text{AM}) : n(\text{NaAA})=1 : 0.35$ 。

### 2.2 单体质量分数对聚合物特性粘数的影响

选择单体配比 $n(\text{AM}) : n(\text{NaAA})=1 : 0.35$ ,改变单体质量分数,其他条件与2.1相同,实验结果见图2。从图2可以看出,随着单体质量分数的增加,特性粘数先增加后减小。当单体质量分数低时,光引发剂引发的单体数量少,自由基数量少,导致产物特性粘数不高;单体质量分数增加,自由基碰撞概率增加,产物特性粘数增



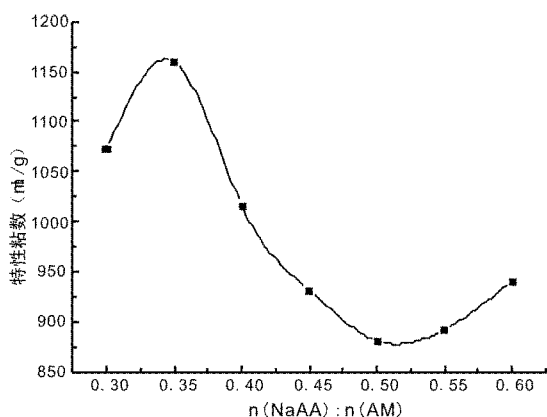


图 1 单体比对产物特性粘数的影响

Fig.1 Effect of monomer ratio on the intrinsic viscosity of the product

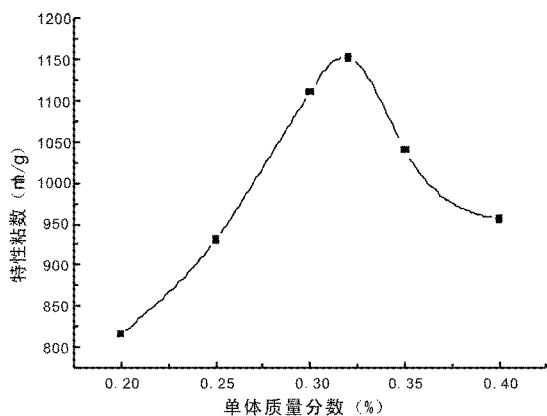


图 2 单体质量分数对产物特性粘数的影响

Fig.2 Effect of monomer mass fraction on the intrinsic viscosity of the product

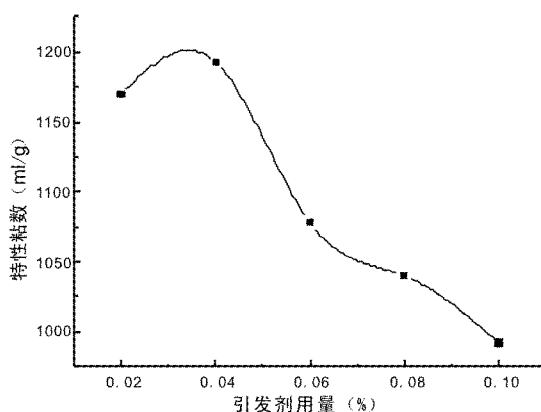


图 3 引发剂用量对产物特性粘数的影响

Fig.3 Effect of initiator dosage on the intrinsic viscosity of the product

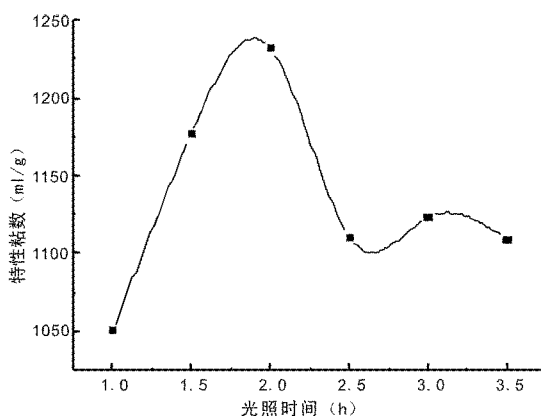


图 4 光照时间对产物特性粘数的影响

Fig.4 Effect of initiation time on the intrinsic viscosity of the product

加;单体质量分数越来越大,过量自由基参与反应,大量聚合热不易散发,分子链容易产生交联,而且浓度过高,体系容易产生凝胶,导致其溶解性变差,特性粘数减小<sup>[4]</sup>。综合考虑,选取合适的单体质量分数为 32%。

### 2.3 引发剂用量对聚合物特性粘数的影响

选取单体质量分数为 32%,改变引发剂用量,其他反应条件与 2.2 相同,实验结果见图 3。从图 3 可以看出,随着引发剂用量的增加,产物特性粘数先增加后减小。这是因为引发剂用量增加,自由基浓度增加,引发速率加快,有利于聚合物特性粘数的增加;当引发剂用量增加到一定量之后,自由基产生过多,聚合反应容易出现链转移、链终止反应,产生大量的热,容易导致分子链断开,使聚合物分子量减小。综合考虑,选取合适的引发剂用量为 0.04%。

### 2.4 光照时间对聚合物特性粘数的影响

选取引发剂用量为 0.04%,改变光照时间,其他反应条件与 2.3 相同,实验结果见图 4。从图 4 中可以

看出,随着光照时间的增加,产物的特性粘数先增加后稍微减小,最后趋于稳定。这主要是因为光引发剂在光照下,不断地分解出初级自由基,与单体结合为链自由基,光照时间在 2h 以内时,随着光照时间的增加,链增长速率快,产物特性粘数变大;因为引发过程是慢引发,过多的自由基会导致产物的分子量下降;聚合物分子量增长到一定程度时,一般会发生链增长和链转移现象,光照时间在 2h 以上时,产物特性粘数会稍微减小。由此确定最佳光照时间为 2h。

### 2.5 pH 对聚合物特性粘数的影响

确定光照时间为 2h,改变溶液 pH 值,其他反应条件与 2.4 相同,实验结果见图 5。从图 5 可以看出,pH 对聚合物的特性粘数影响很大。当 pH 较低时,聚合会伴有分子内和分子间的酰亚胺反应,聚合物或者单体中的酰胺基团发生质子化,生成支链或交联型产物;而当 pH 过高,丙烯酰胺易与氨水反应生成链转移剂氮三丙酰胺,导致产物分子量减小。综合以上几点,聚合反应的

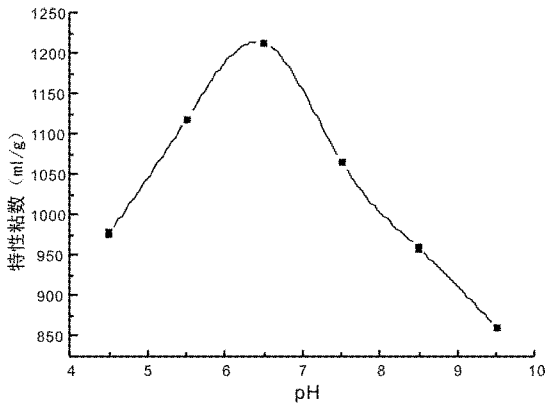


图5 pH对产物特性粘数的影响

Fig.5 Effect of pH value on the intrinsic viscosity of the product

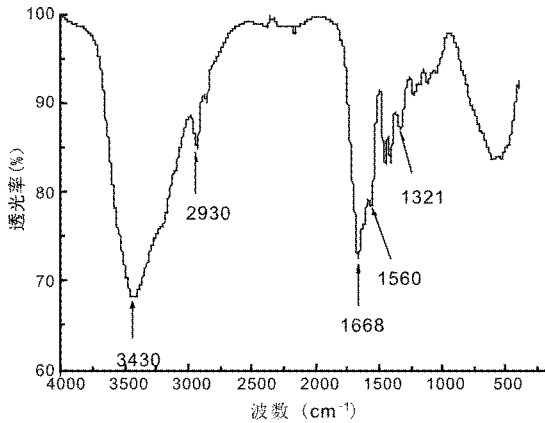


图6 APAM的红外光谱图

Fig.6 FTIR spectra of the APAM

pH在6.5时为最佳值。

## 2.6 傅里叶红外光谱表征

由图6可看出,在 $3430\text{cm}^{-1}$ 处为酰胺基中 $-\text{NH}_2$ 的伸缩振动吸收峰; $2930\text{cm}^{-1}$ 处为亚甲基 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动峰; $1668\text{cm}^{-1}$ 为酰胺基上 $-\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰;在 $1560\text{cm}^{-1}$ 处为羧基盐特征吸收峰。产物出峰位置与APAM特征基团吻合,说明通过水溶液共聚的方法制得了目标产物阴离子型聚丙烯酰胺。

## 2.7 絮凝效果

用不同特性粘数的APAM对煤泥水做絮凝沉降实验,通过对上清液透光率的测定比较絮凝效果。从图7可看出,随着聚丙烯酰胺特性粘数的增加,上清液透光率变好;随着聚丙烯酰胺用量的增加,上清液透光率先增加后减少。这是因为APAM为高分子聚合物,特性粘数越大,电荷中和、吸附架桥能力越强,絮凝效果越好。APAM主要吸附架桥絮凝水中的胶粒物质,当絮凝剂过

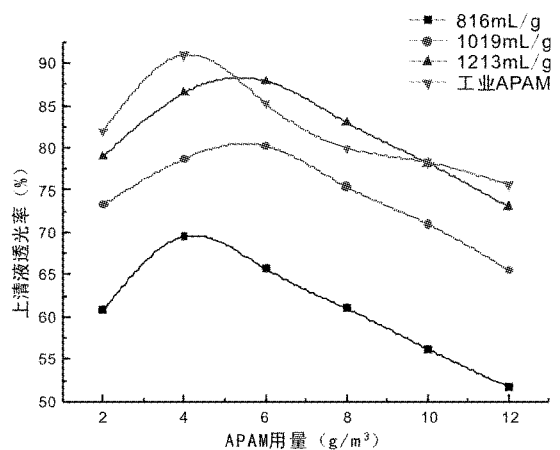


图7 不同特性粘数 APAM 对上清液透光率的影响

Fig.7 Effect of different intrinsic viscosity of the APAM on the light transmittance of supernatant

量时,会阻止架桥和吸附,出现絮凝恶化现象,絮凝效果反而很差。即APAM的添加量不是越多越好,要根据实际情况,选择合适的添加量。

## 3 结论

通过实验,得出光引发合成阴离子聚丙烯酰胺的最佳反应条件为:单体摩尔比为 $n(\text{AM}) : n(\text{NaAA})=1 : 0.35$ ,单体质量分数为32%,引发剂用量为0.04%,光照时间为2.0h,溶液pH为6.5,产物特性粘数为 $1213\text{ml/g}$ 。产物IR光谱峰的位置与APAM特征基团吻合,絮凝试验表明合成的APAM具有良好的絮凝效果。

## 参考文献

- [1] 郑幼松.聚丙烯酰胺类絮凝剂的现状与进展[J].山东化工,2009,38(7):24-27.
- [2] Andre Maes, Steven Vreysen, Nickolaj N.Rulyov. Effect of Various Parameters on the Ultra Flocculation of Fine Sorbent Particles; Used in the Wastewater Purification from Organic Contaminants [J]. WaterResearch, 2003(37):2090-2096.
- [3] 蔡晓生.双水相共聚合合成阴离子型聚丙烯酰胺[D].浙江大学, 2011:19-21.
- [4] 贾荣仙, 聂容春.光引发聚合阴离子型聚丙烯酰胺工艺及其产品絮凝效果的研究[J].安徽化工,2008(5):13-14.
- [5] 张效林, 韩卿, 崔科丛, 等.阴离子聚丙烯酰胺的合成及增强试验[J].造纸化学品,2009(5):40-43.
- [6] GB12005.16-89, 聚丙烯酰胺特性粘数的测定方法[S].
- [7] 马帅, 郭超, 聂容春, 等.阴离子聚丙烯酰胺的合成及其性能研究[J].攀枝花学院学报,2015(5):11-13.□

(下转第39页)

# 中空微球氧化铁修饰电极的制备及对汞离子的测定

张 唤, 杨树正, 杨周生

(安徽师范大学环境科学与工程学院, 安徽 芜湖 241000)

**摘要:**以水热合成法制备了中空微球  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子, 运用透射电镜(TEM)和扫描电镜(SEM)对其进行表征。将该纳米材料修饰到玻碳电极表面, 修饰电极对汞离子表现出良好的电化学响应, 成功制备了用于检测  $\text{Hg}^{2+}$  的电化学传感器。通过优化实验条件, 汞离子的氧化峰电流与其浓度呈现良好的线性关系, 其线性范围为  $1.0 \times 10^{-7} \sim 8.8 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ , 相关系数为 0.994, 检出限为  $3.0 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ 。实验表明, 制备的传感器用于对  $\text{Hg}^{2+}$  检测的结果令人满意, 而且其稳定性和重现性好, 有望实现对污水中低浓度  $\text{Hg}^{2+}$  的检测。

**关键词:**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 汞离子; 传感器

doi: 10.3969/j.issn.1008-553X.2017.01.011

中图分类号: TB383.1 文献标识码: A 文章编号: 1008-553X(2017)01-0036-04

近年来, 因工业化和城镇化快速发展带来的环境污染问题已引起人们的广泛关注<sup>[1]</sup>。在这些环境问题中, 重金属污染问题越来越严峻<sup>[2-3]</sup>。重金属离子在生物体内难降解且易被富集, 产生毒性更大的金属有机化合物, 从而威胁到生物体和人体的健康。因此, 对水体中重金属离子的检测工作显得尤为重要。纳米材料因尺寸和形貌特殊, 且物理、化学性质独特, 使其在光电子和电子设备微型化等方面应用广泛<sup>[4-5]</sup>, 而金属氧化物纳米材料更是受到人们的关注。有文献报道: 超顺磁性纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子在磁共振成像造影剂方面有很大应用价值<sup>[6-7]</sup>,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粉状粒子还是一种很好的催化剂<sup>[8-9]</sup>, 半导体特性的氧化铁还可以用于涂料<sup>[10]</sup>。此外, 在锂离子电池<sup>[11]</sup>、传感器<sup>[12-13]</sup>、环境保护<sup>[14]</sup>等方面都有很重要的用途。金属氧化物修饰电极在检测方面的应用也颇为广泛, 特别是对一些重金属离子的测定如  $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  等<sup>[15-17]</sup>。本文主要通过制备中空氧化铁纳米微球作为电极表面的修饰材料, 构建对  $\text{Hg}^{2+}$  有电化学响应的传感器, 并实现其分析应用。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

CHI660 电化学工作站; 78-1 磁力加热搅拌器; 水热反应釜; DHG-9053 型电热恒温鼓风干燥箱; HC-2062 型高速离心机; Hitachi S-4800 扫描电子显微镜; JEM 2010 F 透射电子显微镜; Hitachi S-4800EDS 能谱。实验采用三电极测试体系: 以氧化铁修饰玻碳电极为工作电极, 铂丝电极为对电极, 银-氯化银电极为参比电极。氯化汞、乙酸、乙酸钠等均为分析纯。每次实验

前, 溶液中通氮气 15min。

### 1.2 中空微球 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的合成

中空微球  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米材料是参照文献<sup>[18]</sup>并作出相应改变获得。将 5mmol  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  超声溶于 60mL 的乙二醇中, 加入 0.05mol  $\text{NH}_4\text{Ac}$  磁力搅拌至溶液澄清。然后将溶液倒入 100mL 的反应釜中, 在  $180^\circ\text{C}$  下反应 12h。产物反复离心洗涤,  $60^\circ\text{C}$  真空干燥。

### 1.3 修饰电极的制备

将裸玻碳电极在氧化铝(直径  $0.05 \mu\text{m}$ ) 悬浮溶液上抛光至镜面, 在二次水和无水乙醇中超声清洗各 5 min, 将 5.0mg 中空微球  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  分散于 5mL 二甲基甲酰胺中超声 10min, 移取  $10 \mu\text{L}$  分散液滴到玻碳电极上, 室温晾干, 即得中空微球氧化铁 / 玻碳修饰电极 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GCE}$ )。

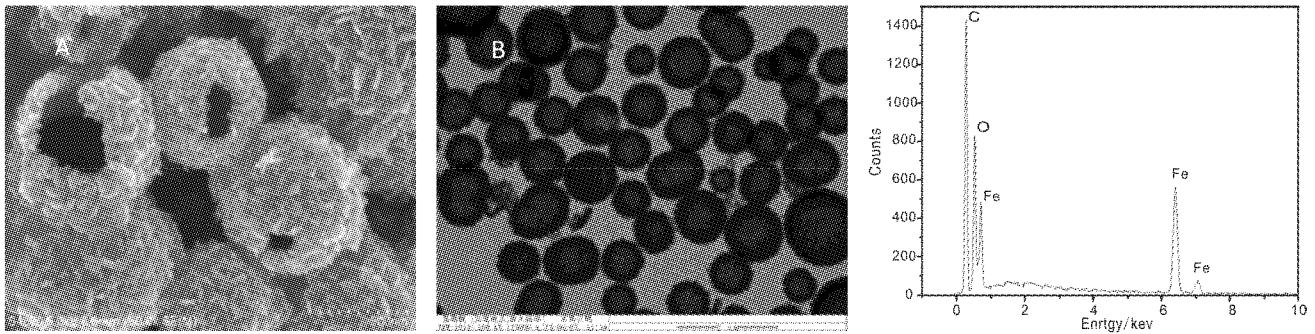
## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米材料和修饰电极的表征

获得的氧化铁纳米粒子的形态和尺寸可用 SEM(图 1A)和 TEM(图 2A)来表征。由图 1A 可知, 所制备的纳米材料是形貌和尺寸均一旦内部空心的圆球结构。

由图 1B 可看出, 球体中间和边缘亮度不同, 进一步得出此纳米材料是中空结构。EDS 被用来表征修饰电极的元素组成比例, 图 1C 是中空微球  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的 EDS 能谱图, 由图可知: 该中空纳米材料仅含有 Fe、O、C 三种元素, 没有其他元素的峰出现, 而碳元素可能来自于样品表面附着的  $\text{CO}_2$ 。

为了考查修饰电极的情况, 用电化学阻抗曲线来表

图 1 (A)中空微球  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子的扫描电镜图(B)透射电镜图(C)EDS 能谱图

征这种变化。图 2 是不同电极的电化学阻抗图,在含有  $0.10\text{M KCl}$  的  $5\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  溶液中。裸电极(曲线 a)表现出来的等效电阻值很小( $130 \pm 10\Omega$ ),修饰了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米材料(曲线 b)后,等效电阻值为  $900 \pm 10\Omega$ ,较裸电极的阻值明显增大,进一步说明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子成功修饰到玻碳电极表面。

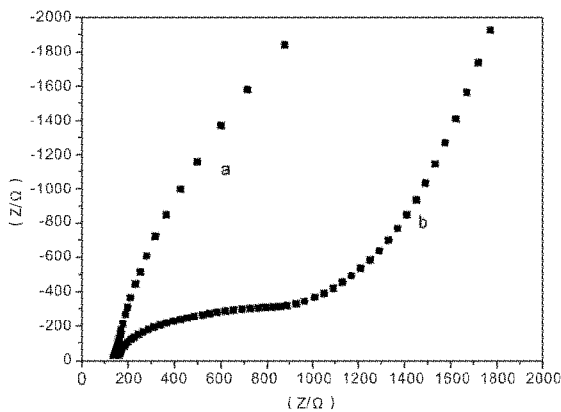


图 2 不同电极的电化学阻抗图

## 2.2 $\text{Hg}(\text{II})$ 在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GCE}$ 上的电化学反应

图 3 是以  $0.10\text{M}$  醋酸缓冲溶液( $\text{pH}=5.5$ )为电解质,

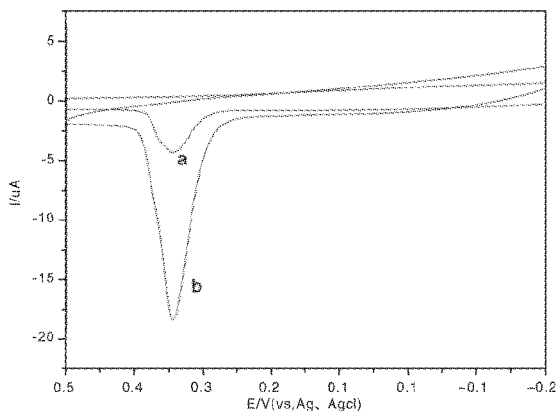


图 3 不同修饰电极的循环伏安曲线

## 2.3 溶液 pH 的影响

为了优化反应条件,我们讨论了 pH 值对该实验的影响。配制浓度为  $1 \times 10^{-5}\text{mol/L}$  的氯化汞溶液,缓冲溶

液为  $0.10\text{M Hg}^{2+}$  在裸玻碳电极(a)和修饰电极(b)上的循环伏安(CV)曲线。由图可知:在裸玻碳电极(GCE)上, $\text{Hg}^{2+}$  有一个氧化峰,峰电位在  $0.346\text{V}$ ,峰电流为  $4.5\mu\text{A}$ 。在  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GCE}$  电极上, $\text{Hg}^{2+}$  的氧化峰电位没有改变,但其氧化峰电流显著增大(曲线 b),峰电流为  $18.5\mu\text{A}$ ,比在裸玻碳电极上增加约 4 倍。实验结果表明,中空  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米材料能显著改善汞离子在电极上的电化学反应。汞离子在中空微球  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米材料表面氧化峰电流显著增大,是由于中空微球  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米材料修饰以后,电极表面的活性面积增加,同时纳米材料提高了汞离子在电极表面的电子转移速率所致。

实验考查了扫描速度对汞的氧化峰电流的影响。图 4 是  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GCE}$  修饰电极在不同扫描速率下的循环伏安曲线。扫速由里向外分别为  $10\text{mV}$ 、 $20\text{mV}$ 、 $40\text{mV}$ 、 $60\text{mV}$ 、 $80\text{mV}$ 、 $100\text{mV}$ 、 $120\text{mV}$ 、 $140\text{mV}$ 、 $160\text{mV}$ 。 $\text{Hg}^{2+}$  氧化峰电流随着扫速的增加而不断增大,其线性方程可表达为  $I_{\text{pa}}(\mu\text{A}) = 5.4875 + 0.1530\text{V}(\text{mV}\cdot\text{s}^{-1})(R^2=0.998)$ ,可看出  $\text{Hg}^{2+}$  氧化峰电流与扫描速率呈现很好的线性关系,这表明  $\text{Hg}^{2+}$  在  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GCE}$  上的电化学反应是受表面吸附控制的。

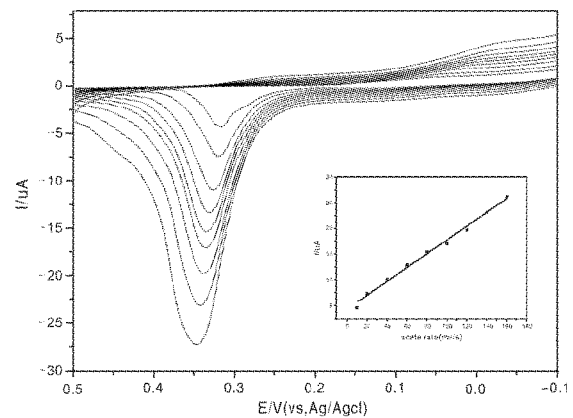


图 4 汞的氧化峰电流与扫速之间的关系

液为  $0.1\text{M}$  的醋酸溶液,设置 pH 梯度为  $4.0$ 、 $4.5$ 、 $5.0$ 、 $5.5$ 、 $6.0$ 、 $6.5$ 、 $7.0$ ,获得不同 pH 条件下的循环伏安曲线,如图 5。由图可见,当 pH 值从  $4.0$  增加到  $5.5$  的过程中, $\text{Hg}^{2+}$

的氧化峰电流不断增加,原因是溶液的 pH 值较小时,溶液显酸性,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 在酸性条件下不能稳定存在<sup>[9]</sup>。在 pH=5.5 时,氧化峰电流达到最大。随着 pH 值继续增大,Hg<sup>2+</sup> 的氧化峰电流逐渐持续降低,可能是因为 Hg<sup>2+</sup> 与 OH<sup>-</sup> 形成羟基配合物,使溶液中汞离子的浓度减少。故选择 pH=5.5 为最佳实验条件。

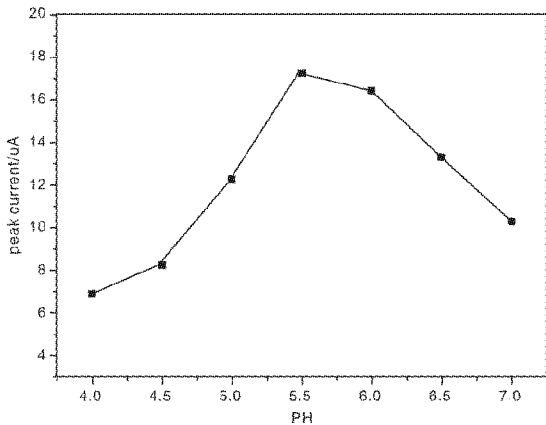


图 5 汞的氧化峰电流和 pH 值之间的关系

## 2.4 Hg<sup>2+</sup> 的检测

示差脉冲伏安法(DPV)被用来考查汞离子的信号强度与其物质浓度之间的关系。图 6 为在 pH=5.5 的 0.10M 醋酸缓冲体系中,不同浓度 Hg<sup>2+</sup> 存在下的示差脉冲伏安曲线。Hg<sup>2+</sup> 在浓度在  $1.0 \times 10^{-7} \sim 8.8 \times 10^{-5}$  mol/L 范围内,其氧化峰电流与浓度之间有很好的线性关系,线性方程为  $I_{pa}(uA) = 1.79C(uM) + 1.06$  ( $R = 0.994$ ),最低检测限达到  $3.0 \times 10^{-8}$  mol/L ( $S/N = 3$ )。结果表明,该修饰电极有较宽的线性响应范围和低的检出限。

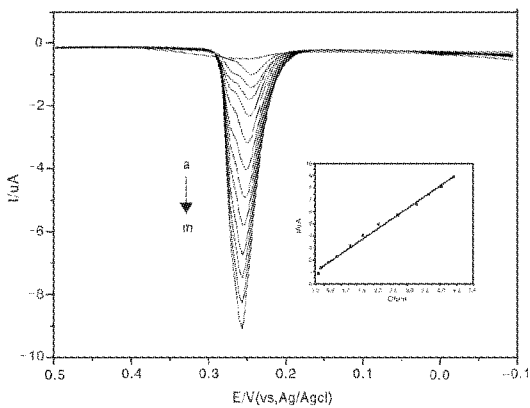


图 6 不同浓度 Hg<sup>2+</sup> 示差脉冲伏安曲线

## 2.5 修饰电极的重现性、稳定性及抗干扰测定

在最优实验条件下,我们用同一支 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GCE 对 10uM Hg<sup>2+</sup> 平行测定 16 次。其峰电流的相对标准偏差为 4.6%,说明这种修饰电极的重现性良好。此外,我们对修饰电极的稳定性进行了研究。用同一支 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GCE 电极

连续 6 天对汞离子进行循环伏安测定,峰电流几乎没变化;25 天后再次对汞离子进行测定,峰电流下降了约 4.6%,说明该传感器的稳定性也很好。

实验表明,在 10uM 汞离子的检测过程中,在允许相对误差范围内,Sb<sup>3+</sup>、Bi<sup>3+</sup>、Co<sup>3+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Sn<sup>2+</sup> 和 Zn<sup>2+</sup>(40 倍)这些重金属离子对 Hg<sup>2+</sup> 的测定几乎没有干扰。其他的如 Na<sup>+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Sn<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 共存离子对 Hg<sup>2+</sup> 的测定也无明显影响。由此可知,该修饰电极对 Hg<sup>2+</sup> 的测定具有很高的抗干扰能力。

## 2.6 样品的测定

为了验证方法的可行性,我们采用加标回收方法对建立的检测方法进行可行性验证实验,获得的实验结果列于表 1。

表 1 验证实验

Sample (Distilled water)	Hg <sup>2+</sup> Added (uM)	Hg <sup>2+</sup> Found (uM)	Recovery Hg <sup>2+</sup> (%)
1	10	9.6 ± 0.6	96.0
2	20	18.8 ± 0.5	94.0
3	30	28.6 ± 0.6	95.3
4	40	39.2 ± 0.5	98.0
5	50	51.2 ± 0.4	102.4

从表 1 可以看出,回收率在 94.0% ~ 102.4%,结果令人满意。

## 3 结论

在本研究中,制备的中空微球氧化铁纳米粒子对 Hg<sup>2+</sup> 的电化学活性有显著的提高,构建的传感器对 Hg<sup>2+</sup> 响应迅速,灵敏度高,选择性好,线性范围宽。它能够更为 Hg<sup>2+</sup> 提供更多有效的吸附位点,可以提高 Hg<sup>2+</sup> 检测的灵敏度,增强了抗干扰能力,有望实现对实际水样中低浓度 Hg<sup>2+</sup> 的检测。

## 参考文献

- [1] 李仙清,肖忠良,梁海琴.汞离子化学传感检测的研究与应用[J].化学传感器,2016,36(2):6-7.
- [2] Mireles F, Davila J I, Pinedo J L, et al. Assessing Urban Soil Pollution in the Cities of Zacatecas and Guadalupe, Mexico by Instrumental Neutron Activation Analysis[J].Microchemical Journal, 2012,103:158-164.
- [3] Han G R, Jang C H. Detection of Heavy-metal Ions Using Liquid Crystal Droplet Patterns Modulated by Interaction between Negatively Charged Carboxylate and Heavy-metal Cations [J]. Talanta, 2014,128:44-50.
- [4] G. M. Whitesides, J. P. Mathius, Molecular Self-assembly and Nanochemistry: A Chemical Strategy for the Synthesis of Nanostructures[J]. Science, 1991,254:1312-1319.
- [5] 曹立新,万海保,袁迅道.纳米材料的性能及应用[J].化学物理

- 学报,1999,2:191-195.
- [6] 张霖倩,吴秋芳,陈雪梅. 超顺磁性纳米氧化铁的制备、表面修饰及其在磁共振成像造影剂方面的应用 [J]. 材料导报,2011,25:17.
- [7] 丁永梅,周彩存,赵印敏,等. RGD-氧化铁纳米粒的构建及应用于核 688-91 磁共振成像诊断中的动物研究 [J]. 肿瘤,2010,30(4):277.
- [8] A.T. Bell. The Impact of Nanoscience on Heterogeneous Catalysis [J]. Science,2003,299:1.
- [9] P. Li, D.E. Miser, S Rabiei, et al. The Removal of Carbon Monoxide by Iron Oxide Nanoparticles[J]. Appl Catal B Env,2003,43:151-162.
- [10]C. Feldmann. Preparation of Nanoscale Pigment Particles [J]. Adv Mater,2001,13:1301-1304.
- [11]Wu, C, Yin, P, Zhu, X, et al. Synthesis of Hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Nanorods:Diameter-Size and Shape Effects on Their Applications in Magnetism, Lithium Ion Battery, and Gas Sensors [J]. Phys. Chem.B,2006,110:17806-17812.
- [12]Y Wang, JL Cao, MG Yu, et al. Porous  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hollow Microspheres:Hydrothermal Synthesis and Their Application in Ethanol Sensors[J]. Materials Letters,2013,100:102-105.
- [13]G. Neri, A. Bonavita, S. Galvagno, et al. Capone, CO and NO<sub>2</sub> Sensing Properties of Doped-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films Prepared by LPD[J]. Sens Acturators B,2002,82:40-47.
- [14]J. Chen, L.N. Xu, W.Y. Li, et al. Alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanotubes in Gas Sensor and Lithium-ion Battery Applications[J]. Adv Mater, 2005, 17:582-586.
- [15]Shaoming Fang, Xiaodong Dong, Yuanchang Zhang. One-step Synthesis of Porous Cuprous Oxide Microspheres on Reduced Graphene Oxide for Selective Detection of Mercury Ions [J]. New Journal of Chemistry,2014,38(12):5935-5942.
- [16]Yu-Feng Sun, Wen-Kai Chen, Wen-Juan Li. Selective Detection toward Cd<sup>2+</sup> Using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> / RGO Nanoparticle Modified Glassy Carbon Electrode[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry,2014,714-715:97-102.
- [17]Panpan Dai, Zhousheng Yang. Sensor for Lead (II) Ion Based on a Glassy Carbon Electrode Modified with Double-stranded DNA and Ferric Oxide Nanoparticles [J]. Microchim Acta, 2012, 176: 109-115.
- [18]P. Hu, L.J. Yu, A.H. Zuo, et al. Yuan, Fabrication of Monodisperse Magnetite Hollow Spheres. J Phys Chem C,2009,113:900-906.
- [19]Yinglan Yang, Yong You, Yunchun Liu. A lead (II) Sensor Based on a Glassy Carbon Electrode Modified with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanospheres and Carbonnanotubes[J]. Microchim Acta,2013,180:379-385.□

## The Preparation of Hollow Iron Oxide Modified Electrodes and the Determination of Mercury Ions

ZHANG Huan, YANG Shu-zheng, YANG Zhou-sheng

(College of Environmental Science and Engineering, Anhui Normal University, Wuhu 241000, China)

**Abstract:** In this paper, the hollow microspheres Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles were prepared by a hydrothermal synthesis. And using transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM) for characterization. An electrochemical sensor for Hg(II) fabricated based on the glass carbon electrode modified with the hollow microspheres Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. In the optimization of experimental conditions, the linear range is found to be  $1.0 \times 10^{-7}$  to  $8.8 \times 10^{-5}$  mol/L ( $R^2=0.994$ ), and the detection limit of  $3.0 \times 10^{-8}$  mol/L. The sensor exhibited high stability and reproducibility. There is hope for the wastewater of low concentration Hg<sup>2+</sup> detection.

**Key words:** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; Hg<sup>2+</sup>; sensor

(上接第 35 页)

## Synthesize of Anionic Polyacrylamide by Light-initiated Polymerization Method

TONG Jia-jia, NIE Rong-chun, SUN Yu-long, WANG Dian-dian

(School of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

**Abstract:** In this paper, anionic polyacrylamide (APAM) was synthesized by aqueous solution copolymerization of acrylic acid (NaAA) and acrylamide (AM) under the action of light initiator. Take single factor optimization experiments, monomer ratio, monomer concentration, dosage of initiating agent, reaction time, pH value and other factors were analysed. In order to synthesis of high molecular weight, and the product with good flocculation performance. The optimal preparation conditions: molar ratio of n (AM) : n (NaAA)=1 : 0.35, monomer mass fraction was 32%, initiator dosage was 0.04%, light time 2 hours, pH was 6.5, the product molecular weight up to 1213mL/g. By means of infrared spectrum characterization, the product conforms to the characteristics of APAM group. The flocculation experiment shows that the product has good effects of flocculantning.

**Key words:** anionic polyacrylamide; light initiate; flocculation performance

# 乙醇催化脱氢合成乙醛的工艺研究

袁晓路<sup>1</sup>, 黄永升<sup>2</sup>, 葛德强<sup>1</sup>, 曾辉<sup>2</sup>, 王佳<sup>2</sup>, 姚洪涛<sup>2</sup>, 李雪<sup>2</sup>

(1.安徽国星生物化学有限公司,安徽 马鞍山 243100;2.安徽杂环化学省级实验室,安徽 马鞍山 243100)

**摘要:** 采用共沉淀法制备系列 CuZnAl 催化剂,在固定床反应器考查了催化剂对乙醇脱氢制备乙醛并副产氢气的催化性能。研究了 CuZnAl 组分比例对催化剂活性的影响,并对工艺条件进行优化。结果表明:Cu:Zn:Al=4:4:2 时,乙醇脱氢反应催化活性达到最高;在温度为 280℃,压力为 1MPa,床层空速为 0.8h<sup>-1</sup>,n(乙醇):n(水)=2,乙醇转化率达 53.6%,乙醛选择性达 92.2%,副产氢气纯度高达 97.5%。200h 连续实验,CuZnAl 催化剂催化乙醇脱氢反应转化率稳定在 50%以上。

**关键词:** 共沉淀;固定床;催化;脱氢

doi:10.3969/j.issn.1008-553X.2017.01.012

中图分类号:TQ224.12

文献标识码:A

文章编号:1008-553X(2017)01-0040-03

乙醛是一种重要的脂肪族化合物,主要应用于制备吡啶、醋酸、醋酐、醋酸乙酯、1,3-丁二醇和合成树脂等多种下游产品,在农药、医药、食品和饲料添加剂等领域具有非常广泛的应用。

目前,世界上乙醛的生产工艺路线主要有以下几种:乙烯氧化法、乙酸还原法、乙炔水合法、乙醇氧化法、乙醇脱氢法。其中,乙烯氧化法是乙烯在 Pd、Cu 双组分催化剂上发生催化氧化合成乙醛的工艺,该方法中催化剂价格昂贵;乙醇氧化法是乙醇蒸汽在银丝网或膨松银催化剂上与空气混合,在一定条件下发生氧化反应放出热量,该方法最大的缺点是催化剂价格昂贵及反应温度较高;乙醇脱氢法是乙醇蒸汽在价廉的铜系催化剂上催化脱氢合成乙醛,同时副产高纯度氢气,可直接用于加氢过程,生产成本低,该工艺在固定床反应器中进行,生产操作简单,是乙醛合成中很有工业应用前景的合成路线。

乙醇催化脱氢反应中 Cu 系催化剂是最常用的催化剂体系之一,其价格低廉,制备简单,催化活性高。鉴于此,本文采用共沉淀法制备系列 Cu 系催化剂,并在固定床反应器中以乙醇气相脱氢反应进行催化剂催化性能评价,目的在于开发具有催化活性高、生产成本低、使用寿命长的乙醇脱氢反应催化剂。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

乙醇(AR,成都西陇化工);Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O(AR,广东光华科技股份有限公司);Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(AR,西陇化工股份有限公司);Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O(AR,西陇化工股

份有限公司);去离子水,自制。

岛津 GC-2014 气相色谱仪;SHZ-3 型水循环真空泵(河南巩义市予华仪器设备有限公司);ALC210.4 分析天平(德国 Sartorius);RV10 数显型旋转蒸发仪(德国 IKA)。

### 1.2 催化剂制备

CuZnAl 系催化剂均采用共沉淀法制备。按照所需化学计量比准确称取 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 混合后配成一定浓度水溶液置于恒压漏斗中,称取当量 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 配成溶液置于另一个恒压漏斗中备用。在四口烧瓶内加少量水,控制温度为 70℃,同时滴加硝酸盐混合物和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液,调节溶液 pH 为 7。滴加完成后,70℃ 搅拌老化 60min,抽滤,洗涤至 pH=7,110℃ 烘干过夜,500℃ 焙烧 3h,压片,破碎,筛分,制得 CuZnAl 系催化剂前驱体(20~30 目)。CuZnAl 系催化剂命名按其金属氧化物质量分数比例表示,例如, Cu<sub>35</sub>Zn<sub>25</sub>Al<sub>40</sub> 催化剂表示 CuO、ZnO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的质量分数分别为 35%、25%、40%。

### 1.3 催化剂活性评价

乙醇脱氢反应催化剂催化性能评价装置采用高压连续流动固定床反应器。取 20g 催化剂于固定床反应器恒温段,两端以石英砂为支撑物;以 100mL/min 的氢气 250℃ 还原催化剂 3h。还原结束后,调节反应条件并向系统中泵入乙醇水体系进行催化脱氢反应,反应稳定 2~3h 后取样分析。液相产品采用岛津 GC-2014 气相色谱仪(FID)分析,气相产品采用岛津 GC-2014 气相色谱

收稿日期:2016-08-01

作者简介:袁晓路(1978-),男,工程师,从事企业管理及农药合成研究工作, yxl0106\_ruibang@163.com;通讯联系人:黄永升(1989-),男,工程师,从事精细化学品和农药合成研究工作, 15156121571, h837857966@163.com。

仪(TCD)分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CuZnAl 系催化剂催化乙醇脱氢反应性能

#### 2.1.1 CuZnAl 系催化剂组分对乙醇脱氢反应性能的影响

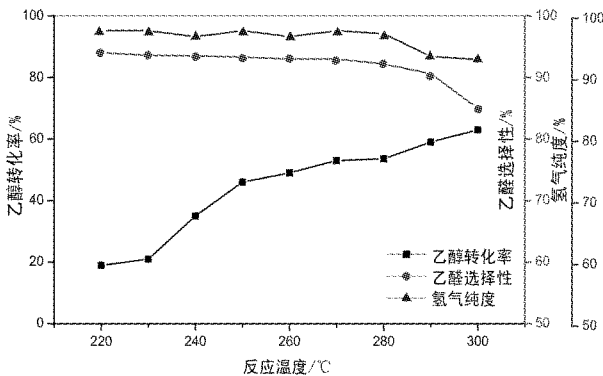
表 1 催化剂组分对乙醇脱氢反应性能的影响

催化剂	乙醇转化率/%	乙醛收率/%	乙醛选择性/%	氢气纯度/%
Cu <sub>30</sub> Zn <sub>30</sub> Al <sub>0</sub>	59.6	31.7	53.2	90.1
Cu <sub>45</sub> Zn <sub>45</sub> Al <sub>10</sub>	62.9	38.9	61.8	93.8
Cu <sub>40</sub> Zn <sub>40</sub> Al <sub>20</sub>	58.4	41.0	70.2	93.3
Cu <sub>35</sub> Zn <sub>35</sub> Al <sub>30</sub>	51.0	39.8	76.0	93.9
Cu <sub>30</sub> Zn <sup>30</sup> Al <sub>40</sub>	45.9	41.9	91.2	97.4
Cu <sub>25</sub> Zn <sub>25</sub> Al <sub>50</sub>	42.8	40.5	94.6	98.8
Cu <sub>35</sub> Zn <sub>25</sub> Al <sub>40</sub>	53.6	49.4	92.2	97.5
Cu <sub>40</sub> Zn <sub>20</sub> Al <sub>40</sub>	56.4	47.4	84.1	94.1
Cu <sub>45</sub> Zn <sub>15</sub> Al <sub>40</sub>	54.5	43.3	79.4	94.7
Cu <sub>25</sub> Zn <sub>35</sub> Al <sub>40</sub>	41.2	38.5	93.4	98.9

注:反应条件为温度 280℃,压力 1MPa,床层空速 4h<sup>-1</sup>,n(乙醇):n(水)=2。

表 1 数据表明,Cu 系催化剂对乙醇脱氢反应有很好的催化性能;随着 Al 含量的增加,乙醇转化率先增加后降低,产物乙醛的选择性和副产氢气纯度明显提高。这是因为 Al 的加入提高了催化剂活性组分分散度,催化剂有效活性位增多。Cu 含量对催化剂活性有较大影响,Cu 含量增加,Zn 含量减少,乙醇转化率增加,乙醛选择性降低;主要原因是 Cu 的催化活性位增多,活性组分分散性变差,副产物增加。

#### 2.1.2 反应温度对乙醇脱氢反应性能的影响



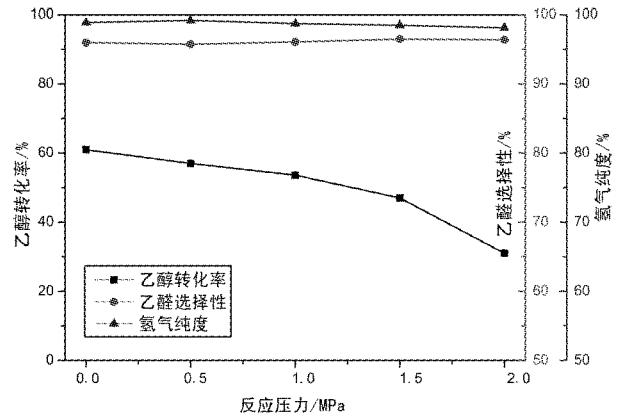
反应条件:Cu<sub>35</sub>Zn<sub>25</sub>Al<sub>40</sub>,压力 1MPa,床层空速 4h<sup>-1</sup>,n(乙醇):n(水)=2

图 1 温度对乙醇脱氢反应性能的影响

从图 1 可以看出,反应温度较低时,乙醇转化率较低;当反应温度增加时,乙醇转化率明显增加,乙醛选择性在 280℃后开始有所降低,氢气纯度基本保持不变。

因此,该反应最佳温度为 280℃。

#### 2.1.3 反应压力对乙醇脱氢反应性能的影响

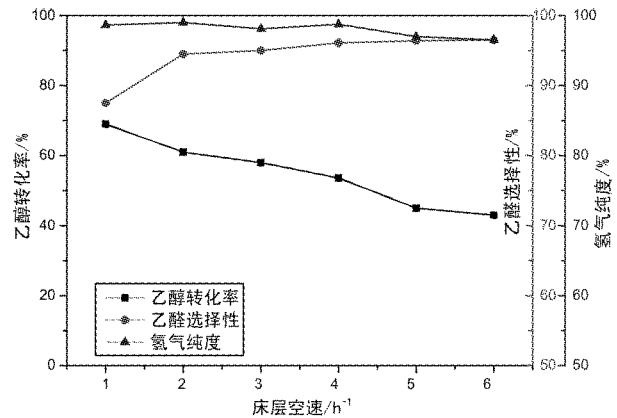


反应条件:Cu<sub>35</sub>Zn<sub>25</sub>Al<sub>40</sub>,温度 280℃,床层空速 4h<sup>-1</sup>,n(乙醇):n(水)=2

图 2 压力对乙醇脱氢反应性能的影响

反应压力对乙醇脱氢催化反应性能的影响如图 2 所示。由图 2 可知,随着反应压力的增加,乙醇脱氢转化率逐渐减小,乙醛选择性和氢气纯度未有明显变化。而该反应副产的 H<sub>2</sub> 回收过程中需带压,在 1MPa 以下乙醇脱氢转化率变化缓慢,1MPa 以上脱氢转化率明显降低。综合比较,选择适宜的反应压力为 1MPa。

#### 2.1.4 床层空速对乙醇脱氢反应性能的影响



反应条件:Cu<sub>35</sub>Zn<sub>25</sub>Al<sub>40</sub>,温度 280℃,压力 1MPa,n(乙醇):n(水)=2

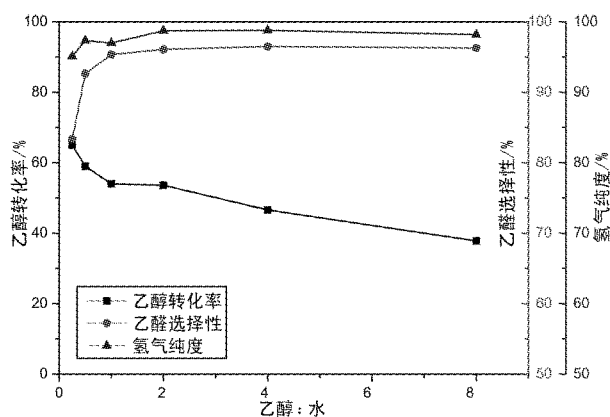
图 3 催化剂组分对乙醇脱氢反应性能的影响

图 3 表明,当催化剂床层空速较低时,原料和产物在催化剂床层停留时间较长,乙醇转化率增大,产物收率降低;当催化剂床层空速增大时,原料和产物在催化剂床层停留时间缩短,乙醇转化率逐渐减小,产物选择性增大。故该催化反应适宜的床层空速为 4h<sup>-1</sup>。

#### 2.1.5 原料 n(乙醇):n(水)对乙醇脱氢反应性能的影响

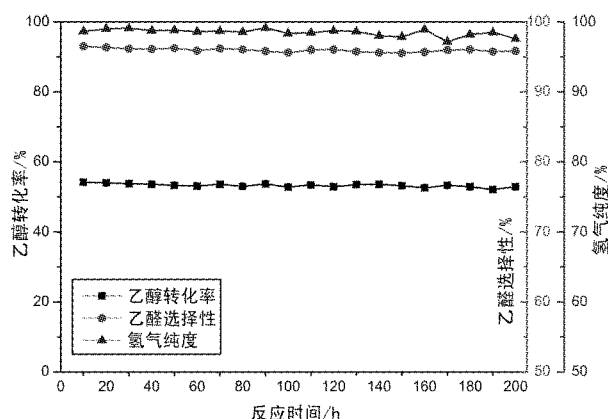
从图 4 可以看出,随着 n(乙醇):n(水)的增大,乙醇转化率和乙醛收率均有所降低,氢气纯度无明显变





反应条件:  $\text{Cu}_{35}\text{Zn}_{25}\text{Al}_{40}$ , 温度  $280^\circ\text{C}$ , 压力  $1\text{MPa}$ , 床层空速  $4\text{h}^{-1}$

图 4 催化剂组分对乙醇脱氢反应性能的影响



反应条件:  $\text{Cu}_{35}\text{Zn}_{25}\text{Al}_{40}$ , 温度  $280^\circ\text{C}$ , 压力  $1\text{MPa}$ ,

床层空速  $4\text{h}^{-1}$ ,  $n(\text{乙醇}):n(\text{水})=2$

图 5 催化剂稳定性考查

化;当  $n(\text{乙醇}):n(\text{水})$  降低时,乙醇转化率增加,乙醛选择性和氢气纯度略有降低。这是因为随着乙醇含量的增加,乙醇在催化剂床层易发生积碳,从而产生副产物并降低催化剂寿命。水的存在可以很好地抑制催化反应中催化剂积碳,水含量的进一步增加会导致催化反应少量副反应发生。

## 2.2 催化剂稳定性考查

图 5 为乙醇催化脱氢反应催化剂稳定性考查结果。从图 5 可以看出,随着催化反应的进行,催化活性略有降低;乙醇转化率在范围内波动,乙醛选择性和氢气纯度基本保持不变,表明 200h 催化剂活性稳定。

## 3 结论

$\text{CuZnAl}$  系催化剂对乙醇催化脱氢反应具有较高的催化活性, $\text{Cu}_{35}\text{Zn}_{25}\text{Al}_{40}$  催化剂在温度  $280^\circ\text{C}$ 、压力  $1.0\text{MPa}$ 、床层空速  $0.8\text{h}^{-1}$ 、 $n(\text{乙醇}):n(\text{水})=2$  条件下,乙醇转化率达  $53.6\%$ ,乙醛选择性达  $92.2\%$ ,副产氢气纯度高达

$97.5\%$ ;通过 200h 连续实验, $\text{CuZnAl}$  催化剂的乙醇脱氢反应转化率稳定在  $48\%$  以上,具有很好的工业应用前景。

## 参考文献

- [1] Chang F. W., Yang H. C. Ethanol Dehydrogenation over Copper Catalysts on Rise Husk Ash Prepared by Ion Exchange [J]. Applied Catalysis A: General, 2006, 304: 30-39.
- [2] 黄以格. 乙醇脱氢法制取乙醛[J]. 化肥工业, 1992(4): 51-52.
- [3] Tu Y. J., Li C. P. Effect of Chromium Promoter on Copper Catalysts in Ethanol Dehydrogenation [J]. J. Chem. Tech. Biotechnol, 1994, 59: 141-147.
- [4] 吴光华. 乙醛生产工艺研究进展 [J]. 精细化工原料及中间体, 2009(6): 8-9.
- [5] 郭双龙. 乙醛生产技术进展及市场分析[J]. 精细与专用化学品, 2014, 22(12): 31-36. □

## The Study on Catalytic Dehydrogenation of Ethanol to Aldehyde

YUAN Xiao-lu<sup>1</sup>, HUANG Yong-sheng<sup>2</sup>, GE De-qiang<sup>1</sup>, ZENG Hui<sup>2</sup>, WANG Jia<sup>2</sup>, YAO Hong-tao<sup>2</sup>, LI Xue<sup>2</sup>

(1. Anhui Costar Biological Chemical Co., Ltd., Maanshan 243100, China;

2. Anhui Heterocyclic Chemistry Provincial Laboratory, Maanshan 243100, China)

**Abstract:** A series of  $\text{CuZnAl}$  catalysts were prepared by coprecipitation. The catalytic performance in the dehydrogenation of ethanol to prepare aldehyde was evaluated with a fixed-bed reactor. Results indicated that the catalytic activity realized the best value at the condition that  $\text{Cu}:\text{Zn}:\text{Al}=4:4:2$ , keeping the bed space velocity at  $0.8\text{h}^{-1}$  and the pressure at  $1\text{MPa}$ , the conversion of ethanol was  $53.6\%$  while the selectivity of aldehyde was  $92.2\%$ , the purity of hydrogen was over  $97.5\%$  at  $230^\circ\text{C}$  and  $n(\text{ethanol}):n(\text{H}_2\text{O})=2$ . A 200-hour continuous experiment was carried out which proved that the dehydrogenation conversion of ethanol run stably over  $50\%$ .

**Key words:** coprecipitation; fixed-bed reactor; catalyze; dehydrogenation

# N,N'-反式-1,2-环己基-二甘氨酸的合成

沈宏<sup>1</sup>, 崔凯<sup>2</sup>

(1. 江苏开放大学, 江苏城市职业学院, 江苏 南京 210089;

2. 南京大学金陵学院化学与生命科学学院, 江苏 南京 210036)

**摘要:**以反式-1,2-环己二胺和氯乙酸甲酯为原料,经亲核取代、水解制得目标化合物N,N'-反式-1,2-环己基-二甘氨酸。产品经红外、核磁、质谱确认结构。

**关键词:**反式-1,2-环己二胺;氯乙酸甲酯; $\alpha$ -氨基酸

**doi:** 10.3969/j.issn.1008-553X.2017.01.013

**中图分类号:** TQ226.36; O623.736

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1008-553X(2017)01-0043-02

氨基酸是广泛存在于自然界的一类有机酸,也是构成蛋白质的基本物质,与生物的生命活动有着密切的关系,其在抗体内具有特殊的生理功能,是生物体内不可缺少的营养成分之一<sup>[1-2]</sup>。 $\alpha$ -氨基酸类化合物一直是药物及药物中间体研究的重点对象之一。氨基酸中的N、O皆可作为配位原子,是重要的生物配体。尤其是 $\alpha$ -氨基酸N、O同时配位时可得到五元螯合配合物,有利于更好地体现配合物的特定活性,尤其是抗肿瘤方面的活性<sup>[3-5]</sup>。1,2-环己二胺是一类重要的医药中间体,是奥沙铂等多种铂类抗肿瘤药物的重要原料<sup>[6-12]</sup>。

我们拟将1,2-环己二胺与 $\alpha$ -氨基酸结合在一起,设计出目标化合物N,N'-反式-1,2-环己基-二

甘氨酸,为了实现该化合物的合成,有两种路线可以选择<sup>[13]</sup>。路线一:使用甘氨酸酯为原料,用反式-1,2-二卤代环己烷与其发生N的烃基化反应,再水解得到目标产物(图1a);路线二:使用反式-1,2-环己二胺与氯乙酸酯作用,N烃基化反应后,水解得到目标产物(图1b)。上述两条路线均为亲核取代再水解的反应过程。但在路线一中,很难控制反应为S<sub>N</sub>2历程,反应结束后取代基的构型难以保证为反式构型,且在反应过程中会出现较多消去的副产物;而路线二中不涉及取代基构型的变化,可确保产物中的反式构型,且无消去产物。在本研究中,我们选取路线二合成N,N'-反式-1,2-环己基-二甘氨酸。

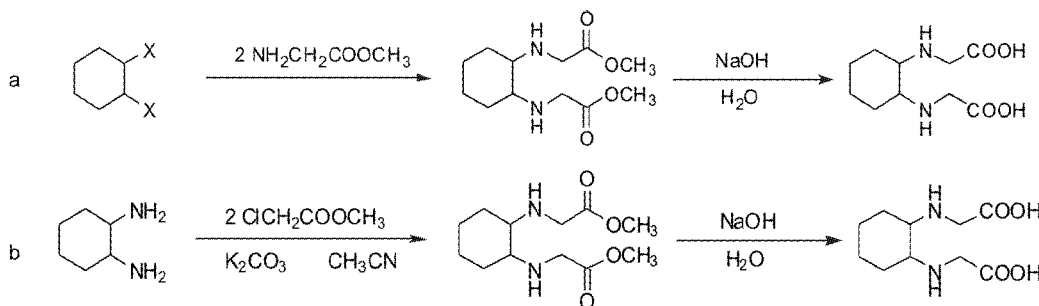


图1 合成化合物的反应式

Fig.1 The structure of synthesized compounds

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

HJ-5A 多功能搅拌器;循环用水式多用真空泵;旋转蒸发器;核磁共振谱仪(Bruker Avance III 400M);红外光谱仪(尼高力 Avatar 360 型)。

1,2-环己二胺、氯乙酸甲酯、碳酸钾、乙腈、二氯甲烷、乙酸乙酯、氢氧化钠、乙醇、柱层析硅胶,以上药品均为分析纯。

### 1.2 实验步骤

#### 1.2.1 N,N'-trans-1,2-环己基-二甘氨酸二甲酯的合成

收稿日期:2016-07-18

作者简介:沈宏(1978-),男,毕业于南京大学,讲师,从事功能材料合成以及环境工程研究工作,15358159282,shnju@hotmail.com。

在装有磁搅拌回流冷凝器、温度计、滴液漏斗的四颈瓶中加入 *trans*-1,2-环己二胺(2.28g, 0.02mol)、乙腈(50mL), 搅拌溶解后向上述体系中加入碳酸钾(3.46g, 0.05mol), 边搅拌边缓慢滴加氯乙酸甲酯(5.40g, 0.05mol)。滴完后加热至 80℃, 回流反应约 10h, TLC 跟踪反应至原料及中间体消失。反应完成后过滤, 取滤液。滤液蒸去乙腈后得到红棕色液体。柱层析后浓缩得棕黄色粘稠液体 3.51g, 收率 68%。IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3427vs, 2934s, 2860s, 1654vs, 1592vs, 1407m。 $^1\text{H NMR}$  (300MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  6.52(2H, s, 2 个 NH), 3.89(6H, s, 2 个  $\text{CH}_3$ ), 2.62–2.65(4H, m, 2 个  $\text{NHCH}_2\text{COOCH}_3$ ), 1.92–1.96 (2H, m, 2 个 CH), 1.73–1.79(4H, m, 2 个  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1.32–1.36(4H, m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ )。MS/ESI( $m/z$ ): 259 100%(M+H) $^+$ 。

#### 1.2.2 N,N'-*trans*-1,2-环己基-二甘氨酸的合成

在装有磁搅拌、回收冷凝器、温度计的四颈瓶中加入中间体(3.51g, 0.014mol)、乙醇(5mL), 搅拌溶解后加入溶有氢氧化钠(1.6g, 0.04mol)的水(20mL), 回流 4h。TLC 跟踪反应至原料及中间体消失。反应完成用浓盐酸调节 pH 至 6~6.5。反应液用二氯甲烷萃取后, 浓缩得黄褐色粘稠粗品。柱层析后得浅黄色粘稠液体 1.36g, 收率 42%。IR(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3534vs, 3389s, 2945s, 2873s, 1609vs, 1518vs, 1415s, 1350m。 $^1\text{H NMR}$  (300MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  3.49–3.55(4H, m, 2 个  $\text{NHCH}_2\text{COOH}$ ), 2.96–3.16(2H, m, 2 个 CH), 1.02–1.09(8H, m,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ )。MS/ESI( $m/z$ ): 249 100%(M+H+ $\text{H}_2\text{O}$ ) $^+$ 。

## 2 结果与讨论

经过对 N,N'-*trans*-1,2-环己基-二甘氨酸的工艺研究, 合成了目标化合物, 并经红外、核磁、质谱的表征确定了产品结构。由于产物无明显紫外吸收, 且沸点较高, 在纯度检测方面无法使用气相色谱或液相色谱, 本

文中采用薄层层析, 用磷钼酸显色的方法对反应进行跟踪及产品纯度鉴定。

(致谢: 感谢江苏省高校自然科学研究项目(14KJD150001)及 2016 年度江苏高校“青蓝工程”对本课题的资助。)

### 参考文献

- [1] Hames B.D., Hooper N. M. 生物化学[M]. 北京: 科技出版社, 2003: 9–26.
- [2] Zhang X., Yang Z.L., Li W.H. et al. The Interaction between Amino Acids and Metal Ions (I). The FT-IR Spectroscopic Study of the Binding between D,L-homocysteic Acid and Alkali Metal Ions[J]. Spectrochimica Acta Part A, 2004, 60: 235–240.
- [3] 许倩影, 刘忠芳, 胡小莉, 等. Pd(II) 与色氨酸、酪氨酸及苯丙氨酸相互作用的荧光光谱[J]. 高等学校化学学报, 2011, 32(7): 1492–1496.
- [4] 化工百科全书编写组. 中国化工百科全书[M]. 北京: 化学工业出版社, 199: 73–89.
- [5] Anzellotti A. I., Sabat M., Farrell N[J]. Inorganic Chemistry, 2006, 45(4): 1638–1645.
- [6] 祝兴勇, 张文萍, 尤启冬, 等. 铂(II) 类抗肿瘤药物[J]. 化学进展, 2008, 20(9): 1324–1334.
- [7] 李延勋, 刘国际, 王莹, 等. 多胺混合物分离提纯工艺研究[J]. 化学工业与工程, 2009, 26(4): 326–330.
- [8] 史琳, 高传柱, 孙艳艳, 等. 手性 N-单取代 1,2-环己二胺类铂(II) 配合物的化学合成[J]. 药学进展, 2011, 35(12): 560–565.
- [9] 张伦. 铂类抗癌药物市场分析[J]. 中国药房, 2003, 14(3): 138.
- [10] Leibold D., Canetta R. Eur. J. Cancer, 1998, 34(10): 1522.
- [11] 崔凯, 王联红, 陈永江, 等. 铂类抗肿瘤配合物的研究进展[J]. 无机化学学报, 2005, 21(8): 11–17, 3.
- [12] Kim Y., Song R., Sohn Y., et al. J. Inorg. Biochem., 2004, 98(1): 98–104.
- [13] 徐火英, 江银枝, 沈幼红, 等. 1,2-环己二胺四乙酸的合成及工艺研究[J]. 浙江理工大学学报, 2009, 26(2): 207–210. □

## Synthesis of N,N'-*trans*-1,2-cyclohexyl-glycine

SHEN Hong<sup>1</sup>, CUI Kai<sup>2</sup>

(1. City Vocational College of Jiangsu Province, Jiangsu Open University, Nanjing 210036, China;

2. School of Chemistry & Life Science, Nanjing University Jinling College, Nanjing 210089, China)

**Abstract:** An improved synthesis process of N,N'-*trans*-1,2-cyclohexyl-glycine which came from *trans*-1,2-diaminocyclohexane and methyl chloroacetate was described, via a nucleophilic substitution and hydrolysis reaction. The target compound was confirmed by IR,  $^1\text{H NMR}$ , MS spectra as well as elemental analyses.

**Key words:** *trans*-1,2-diaminocyclohexane; methyl chloroacetate;  $\alpha$ -amino acid

## 甲基乙烯基酮的合成工艺

田国栋<sup>1,2</sup>, 吴德玲<sup>1</sup>

(1.安徽中医药大学,安徽 合肥 230001; 2.安徽省化工研究院,安徽 合肥 230041)

**摘要:**在调研文献的基础上,选取了一条切实可行的合成甲基乙烯基酮的工艺路线。通过优化工艺过程和工艺条件,高收率地得到了产品。

**关键词:**甲基乙烯基酮;丁烯酮;Mannich 反应;霍夫曼消去

doi:10.3969/j.issn.1008-553X.2017.01.014

中图分类号:TQ224.23;O623.522

文献标识码:A

文章编号:1008-553X(2017)01-0045-03

甲基乙烯基酮又称丁烯酮,是 Mircheal 加成合成  $\alpha, \beta$ - 不饱和酮的重要原料,具有活性高、反应效率高、反应条件温和、副反应少等优点,此外,还可以用作聚合物的单体,制取阴离子树脂、胶片乳化剂,以及用作烷基化剂和合成甾族化合物及维生素 A 等的中间体。在合成苏沃雷生中间体的过程中,中间体二氮杂环的合成就需要用到甲基乙烯基酮。本文通过对文献的研究,探索出一条可行的高效合成高纯度甲基乙烯基酮的路线,通过优化工艺过程和工艺条件,高收率地得到了产品。该合成方法对苏沃雷生合成和其他 Mircheal 加成反应具有重要参考意义。

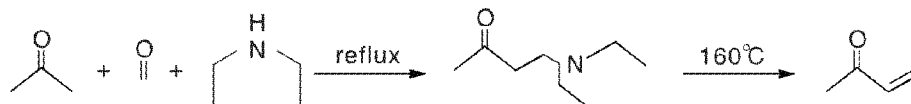
### 1 实验部分

#### 1.1 仪器及试剂

GF-254 薄层色谱仪;安捷伦 7820 气相色谱仪;Bruker AV 400 核磁共振仪。4-羟基-2-丁酮、丙酮、37%甲醛溶液、多聚甲醛、二乙胺盐酸盐、氢氧化钠、氯化钠均为工业级;冰醋酸、对苯二酚、甲醇均为试剂级。

#### 1.2 合成路线的确定

文献报道的合成工艺路线主要有三条:

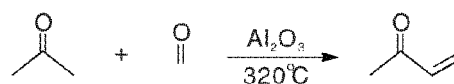


#### 1.3 实验步骤

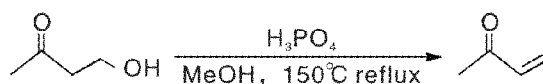
##### 1.3.1 1-二乙基氨-3-丁酮的合成

在一个 100mL 圆底烧瓶中加入 11g(0.10mol)二乙胺盐酸盐、3~4mL 水刚好溶解完全,再加入 4.25g(0.14mol)多聚甲醛和 1 滴浓盐酸。先将混合液在 90℃ 回流 0.5h 至澄清液,冷却至室温后再加入 60.0mL(0.8mol)丙酮、

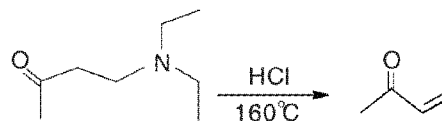
(1) 由甲醇和丙酮在高温下气化,通过  $Al_2O_3$  再蒸馏得到,一般为工业化生产所用:



(2) 由 4-羟基-2-丁酮直接脱水生成:



(3) 由 1-二乙基氨-3-丁酮脱胺生成:



路线(1)反应温度高,且在生产中要控制产品状态,保证安全,因而对生产技术要求较高;路线(2)反应条件温和,但是产率较低,文献报道中一般不到 30%,大多数原料变成醚化产品;路线(3)同样条件温和,虽然反应步骤较多,却是可行的工艺化路线,本文即以此路线展开合成工艺的研究。

选定工艺路线如下:

5mL 甲醇。混合液剧烈搅拌并加热到 60℃ 回流 12h(反应液在 8h 后补加 15mL 丙酮),得到微黄澄清透明溶液,冷却后加入浓氢氧化钠溶液,混合液用 3 份 50mL 乙酸乙酯提取,合并有机层,有机层用饱和食盐水洗一次,食盐水再用乙酸乙酯洗一次。

有机层合并液加入少量硫酸钠后,放在通风橱中干

收稿日期:2016-09-30

作者简介:田国栋(1991-),男,药物化学专业硕士研究生,助理工程师,15665518191,d1041385503@gmail.com;通讯联系人:吴德玲(1973-),男,硕士,教授,研究方向:中药活性成分研究、中药质量评价研究和中药新药的研究与开发,0551-65169045,dlw7375@sina.com。

燥过夜。先过滤,再用油泵减压蒸馏(4~8mm),收集 63℃~66℃馏分,得 9.3~10.6g(66%~75%)接近无色的澄清液体, $n_D^{25}$ 1.4300~1.4310,含有少量的 1,1-二(二乙基氨基甲基)丙酮。重新蒸馏可除去该部分杂质,得产物 1-二乙基氨基-3-丁酮 8.8~10.0g(62%~70%),沸点 72℃~75℃/10mm., $n_D^{25}$ 1.4301~1.4307, $d_4^{25}$ 0.8626, $M_D$ (found)43.2~43.3, $M_D$ (calcd.)43.1。

### 1.3.2 甲基乙烯基酮的合成

将 14.3g 1-二乙基氨基-3-丁酮用等摩尔量的盐酸酸化,并向其中加入 0.5g 对苯二酚和 0.5mL 冰醋酸。将上述溶液在 1~2h 内缓慢滴加至 7:3 的联苯-联苯醚中。混合液加热到 160℃左右,生成的甲基乙烯基酮和水一起被蒸馏出来。接收瓶须用冰水浴且同样加入 0.5g 对苯二酚和 0.5mL 冰醋酸。反应结束后,用饱和碳酸钠中和馏出液,分层,加少量硫酸钠,过滤后蒸馏,收集 80℃~83℃馏分,蒸馏瓶和接收瓶中都要加 0.5g 对苯二酚和 0.5mL 冰醋酸。接收瓶必须在冰-NaCl 中冷却,得产品甲基乙烯基酮约 5.5g(80%), $n_D^{20}$ 1.411。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Mannich 碱的合成

表 1 不同投料比对实验过程的影响

	丙酮/二乙基胺盐酸盐(eqv)	回流温度(℃)	产率(%)
A1	1.5	60	84
A2	1.5	100	15
B1	3	60	90
B2	3	100	16
C	4	60	96
D	8	60	99

参照不同文献的过程中发现投料比的变化很大,实际实验过程中也发现影响较大(见表 1),而且所用物料也多有不同,有的采用甲醛水溶液,有的采用多聚甲醛。用甲醛水溶液的产物水分较多,萃取步骤中水分难除,对减压蒸馏的产品收率影响很大,故采用多聚甲醛来进行反应。

因为有的文献中提到加入大量的水做溶剂,于是实验尝试了用水的沸点反应,结果大量的原料蒸发掉了,导致产率很低。

表 2 回流时间对产率的影响

回流时间(h)	产率(%)
4	-
8	80
12	99

回流时间则是通过 TLC 薄层色谱来监控(见表 2)。

通过点板结果显示,在反应 4~8h 内,有两个点,原料未反应完全。而 8~10h 点板只有一个点,但减压蒸馏后的杂质 1,1-二(二乙基氨基甲基)丙酮的量较多,故需要等反应差不多时补加丙酮,而回流 12h 产物则很可观。

实验中采用油泵进行减压蒸馏,可以达到 3~4mm.,尝试用水泵可以达到 15mm.左右,也可以收集产品,馏分沸点在 75℃~77℃。而后一步精馏必须在 10mm.下操作。

### 2.2 甲基乙烯基酮的合成

用 Mannich 的产物可直接进行下一步丁烯酮的合成,但是水分含量较大,因此直接进行一锅煮的反应也需要将水分尽量脱除,再加入到联苯-联苯醚中反应。而用精制出的 Mannich 碱进行反应可以确保后续的丁烯酮有较高产率。联苯-联苯醚作为惰性溶剂,可以用邻苯二甲酸二乙酯来代替,反应效果同样很好。直接脱胺的产物因为是和水的共沸物,馏分的沸点就在 65℃左右。有文献报道通过控制减压蒸馏的压力,在 15mm.时丁烯酮的沸点在 33℃左右,这点并没有成功。但是在控制水分的情况下,第二次精馏在 80℃可以合成出高纯度产品。

## 3 结论

本文在文献的基础上,结合工业生产实际,选取了一条可行的合成甲基乙烯基酮的路线。依照此路线,同时兼顾考虑实际工业化过程的成本及安全问题,通过调整工艺条件和工艺参数,可以较高收率地获得最终产品甲基乙烯基酮。

### 参考文献

- [1] Javed Iqbal and Rajiv Ranjan Srivastava, Cobalt (II) Chloride Catalyzed Acylation of Alcohols with Acetic Anhydride: Scope and Mechanism[J]. *J. Org. Chem.*, 1992, 57: 2001-2007.
- [2] A. L. Wilds and C. H. Shunk. The Preparation of Derivatives of Chrysene by Means of the Robinson-Mannich Base Synthesis of Unsaturated Ketones[J]. *The Preparation of Derivatives of Chrysene*, March, 1943, 65: 470-475.
- [3] By Rege, C.M, et al. Mannich Aminomethylation Reactions Using Chloromethyl Methyl Ether [J]. *Research Journal of Chemistry and Environment*, 2015, 19(10): 20-24.
- [4] Preparation of Anhydrous Methyl Vinyl Ketone and Methyl Isopropenyl Ketone by Hagemeyer, Hugh J., Jr [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1949, 71: 1119-1120.
- [5] By Pishawikar, Sachin A and More, Harinath N. Synthesis of Mannich Bases of Thiosemicarbazide as DNA Polymerase, Inhibitors and Novel Antibacterial Agents[J]. *International Journal of Pharma and Bio Sciences*, 2013, 4(1): 549-556.

(下转第 49 页)

## 对氨基苯酚的合成方法

邢建生,梁锡臣,胡玉兵,韦永飞

(安徽国星生物化学有限公司,安徽 马鞍山 243000)

**摘要:**以硝基苯作为主要原料,用氢气作为还原剂,反应直接生成对氨基苯酚。对反应催化剂的种类用量、温度、压力、时间进行了优化,对氨基苯酚的产率达到80%。

**关键词:**硝基苯;对氨基苯酚;氢气

**doi:**10.3969/j.issn.1008-553X.2017.01.015

**中图分类号:**TQ253 **文献标识码:**A **文章编号:**1008-553X(2017)01-0047-03

对氨基苯酚(PAP)是一种重要的有机化工原料,也是一种重要的有机合成中间体,用途非常广泛,可用于合成医药、染料、橡胶助剂、感光材料、油品抗氧化剂、染发剂、乙烯基单体聚合抑制剂及其他多种精细化学品。作为医药中间体,可用于合成扑热息痛(对乙酰氨基苯酚)、扑炎痛、安妥明、维生素B1、心得宁、复合剂烟酰胺、柳安酚、6-羟基喹啉等药物;在橡胶行业PAP一个重要应用是合成对苯二胺类橡胶防老剂;在染料行业PAP多用于合成硫化染料、酸性染料、偶氮染料及毛皮染料等;PAP还有强烈还原性,可用于照相显影剂,又可作木材染色剂,还可用作化学试剂、麻醉剂等。

目前生产对氨基苯酚的方法主要分为以下四种:①铁粉还原法;②苯酚亚硝化法;③电解还原法;④对硝基苯酚加氢还原法;⑤硝基苯催化加氢还原法。

### 路线1:铁粉还原法

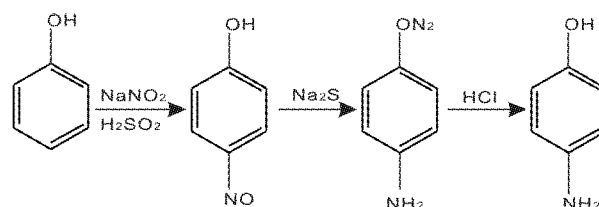
铁粉还原法以对硝基氯苯为起始原料,在碱性条件下水解得到对硝基苯酚,再在酸性条件下和铁粉进行反应,将硝基还原为氨基,得到产品对氨基苯酚。

此方法工艺路线较长,产品质量差,收率低,金属离子含量较高,并且生产中会产生大量含胺铁泥和废水,污染比较严重,治理困难,目前此方法已在发达国家被淘汰。

### 路线2:苯酚亚硝化法

苯酚亚硝化法以苯酚为原料,先进行亚硝化,再进行还原酸析制得对氨基苯酚。还原的方法有硫化钠法和铁粉-氯化铵法。

过程如下:



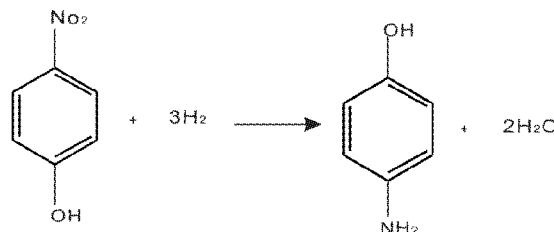
此方法收率为85%~88%,产品纯度大于97%。原料成本比对硝基苯酚工艺低30%~40%。技术经济指标基本合理。但以苯酚为原料制备对氨基苯酚的生产路线太长,所需要的设备较多,有机溶剂消耗量大,产物分离损失大,溶剂回收分离困难,环境污染比较严重,在实际生产中应用较少。

### 路线3:电解还原法

硝基苯电化学还原法流程短,产品质量好,污染小,在国外已经有了工业化装置。国内已经开展研究,并取得了较好的效果。

### 路线4:对硝基苯酚加氢还原法

用对硝基苯酚为原料,用水为溶剂,添加无机酸、氢氧化钠等,用钨或铂作为催化剂,加氢反应方程式如下:



该反应催化剂容易回收,反应速度快,产率高,但成本高,催化剂容易中毒。

收稿日期:2016-04-22

作者简介:邢建生(1973-),男,毕业于南京工业大学,助理工程师,从事企业管理及农药合成研究工作,18955508166;

通讯联系人:梁锡臣(1986-),男,毕业于常州大学,硕士,主要从事有机合成和工艺优化研究工作,18726000930, lxc19861211@163.com。

### 路线 5:硝基苯加氢还原法

硝基苯催化加氢还原法制取对氨基苯酚的综合能耗低,设备工艺条件也不高。该技术具有反应一步完成、方法简单、步骤少、成本低、不污染环境等优点;并且硝基苯是一种很便宜的化工原料。该方法生产的对氨基苯酚产品质量好,能够满足医药等精细化工的发展需求,既有经济效益,又有社会效益,因而此工艺路线有着强大的竞争力。

本文研究了对硝基苯加氢还原法合成对氨基苯酚。

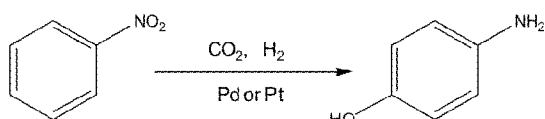
## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

硝基苯、氢气、二氧化碳、钯复合催化剂、铂复合催化剂。

### 1.2 对氨基苯酚的合成方法

以硝基苯为原料,钯或铂为催化剂,一步加氢制得产品,反应式如下:



在高压反应器中加入硝基苯、催化剂和水,同时通入二氧化碳,将压力升高。当高压反应器搅拌下升温至合适的温度时通入氢气。反应结束后泄压、过滤,取滤液进行化学分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂种类对反应的影响

在高压反应器中加入 123g 硝基苯、0.01mol 催化剂和 6L 水,并往高压反应器中通入二氧化碳,将压力升高至 5MPa。当高压反应器搅拌下升温至 140℃时通入氢气,氢气压力为 0.2MPa。反应结束以后泄压、过滤,取滤液进行化学分析,结果见表 1。

表 1 催化剂种类对反应的影响

催化剂	原料转化率(%)	产品收率(%)
Pt/C	37	48
Pt-Pb/C	28	44
Pt/SiO <sub>2</sub>	33	41
Pt-Pb/SiO <sub>2</sub>	20	44
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41	49
Pd/C	64	76
Pd-CaCO <sub>3</sub>	45	71
Pd-BaSO <sub>4</sub>	46	66
Pd-CaCO <sub>3</sub> -PbO	55	69
Raney Ni	16	9
Raney Co	12	8
Ru/C	98	19

从表 1 可以看出,Ni 和 Co 的催化剂产品的收率不高;当用 Ru/C 催化剂时,原料的转化率很高,但是产品的收率却相当低;使用铂复合催化剂的产品产率没有使用钯复合催化剂的产率高。根据表 1,选择 Pd/C 作为反应的催化剂。

下面对 Pd/C 的用量进行优化,结果见表 2。

表 2 催化剂用量对反应的影响

硝基苯与 Pd/C 摩尔比	原料转化率(%)	产品收率(%)
100	72	79
200	69	78
500	66	78
1000	64	76
2000	53	59
5000	44	45
10000	35	22
15000	26	16

从表 2 看出,随着硝基苯与 Pd/C 摩尔比逐渐减少,产品的收率慢慢变高。当小于 1000 时,产品的收率并没有太大的增幅,所以硝基苯与 Pd/C 摩尔比为 1000 较为合适。

### 2.2 二氧化碳压力对反应的影响

此反应需要在酸性条件下进行,二氧化碳的压力决定了 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 体系中的酸性。在高压反应器中加入 123g 硝基苯、0.001mol 的 Pd/C 和 6L 水,并往高压反应器中通入二氧化碳,将压力升高。当高压反应器搅拌下升温至 140℃时通入氢气,氢气压力为 0.2MPa。反应结束以后泄压、过滤,取滤液进行化学分析,结果见表 3。

表 3 二氧化碳压力对反应的影响

压力(MPa)	1	1.5	2	2.5	3	3.5
产率(%)	61	62	64	69	76	78

从表 3 可以看出,压力小于 3MPa 时,增加压力,产物的产率有所提高,当压力大于 3MPa 时,产物的产率变化不大。因而确定最佳压力为 3MPa。

### 2.3 温度对反应的影响

高压反应器中加入 123g 硝基苯、0.001mol 的 Pd/C 和 6L 水,并往高压反应器中通入二氧化碳,将压力升高到 3MPa。当高压反应器搅拌下升温至不同的温度时,通入氢气,氢气压力为 0.2MPa。反应结束以后泄压、过滤,取滤液进行化学分析,结果见表 4。

表 4 温度对反应的影响

温度(℃)	100	110	120	130	140	150	160
产率(%)	42	53	61	69	76	82	83

从表 4 可以看出,随着温度的增加,产品的产率也

会提高,当温度大于 150℃时,产品产率不再有很大的变化。所以最佳温度选择 150℃。

#### 2.4 反应时间对反应的影响

在高压反应器中加入 123g 硝基苯、0.001mol 的 Pd/C 和 6L 水,并往高压反应器中通入二氧化碳,将压力升高到 3MPa。当高压反应器搅拌下升温至 150℃时,通入氢气,氢气压力为 0.2MPa。反应结束以后泄压、过滤,取滤液进行化学分析,结果见表 5。

表 5 反应时间对反应的影响

时间(h)	1	2	3	4	5	6
产率(%)	45	53	53	76	83	84

从表 5 可以看出,反应时间在 5h 以下,随着时间的推移,对氨基苯酚的产率渐渐提高,当反应时间大于 5h 时,对氨基苯酚的产率基本没有什么变化,所以最佳反应时间为 5h。

### 3 结论

本文比较了多种催化剂,确定以 Pd/C 为反应的催化剂,并确定 Pd/C 和硝基苯的用量比为 0.001。对温度、二氧化碳压力和反应时间进行了实验,最终确定最佳工艺条件为:① Pd/C 的用量比为 0.1%;② 反应温度为 150℃;③ 反应压力为 3MPa;④ 反应时间为 5h。在上述

条件下,产品的收率达到 80%以上。

#### 参考文献

- [1] Sathe, S. S., Heights, M. Process for Preparing p-Aminophenol in the Presence of Dimethyldodecylamine Sulphate. U.S. Patent 4, 176,138,1978.
- [2] Rayner, C. M. The Potential of Carbon Dioxide in Synthetic Organic Chemistry[J]. Org. Process Res. Dev., 2007, 11: 121-132.
- [3] Hunter, S. E., Ehrenberger, C. E., Savage, P. E. Kinetics and Mechanism of Tetrahydrofuran Synthesis via 1,4-Butanediol Dehydration in High-Temperature Water[J]. Org. Chem., 2006, 71: 6229-6239.
- [4] Li, G. P., Jiang, H. F., Li, J. H. Use of Water as a Direct Hydrogen Donor in Supercritical Carbon Dioxide: a Novel and Efficient Zn-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> System for Selective Reduction of Aldehydes to Alcohols[J]. Green Chem., 2001, 3: 250-251.
- [5] Liu S. J., Wang Y. H., Jiang J. Y., et al. The Selective Reduction of Nitroarenes to N-arylhydroxylamines Using Zn in a CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O System [J]. Green Chem., 2009, 11: 1397-1400.
- [6] Tundo P., Loris A., Selva M. Formation and Reaction of Diazonium Salts in a CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O System[J]. Green Chem., 2007, 9: 777-779.
- [7] Gao G., Tao Y., Jiang J. Y. Environmentally benign and Selective Reduction of Nitroarenes with Fe in Pressurized CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O Medium [J]. Green Chem., 2008, 10: 439-441.□

### Synthesis Methods of 4-Aminophenol

XING Jian-sheng, LIANG Xi-chen, HU Yu-bing, WEI Yong-fei

(Guoxing Biochemistry Co., Ltd., of Anhui Province, Maanshan 243000, China)

**Abstract:** The article describes that using nitrobenzene as raw material to synthesis 4-aminophenol with hydrogen as reducing agent. In this paper, the reaction of the kinds of catalyst, temperature, pressure, time is optimized. Finally, the yield of 4-aminophenol is reached 80%.

**Key words:** nitrobenzene; 4-aminophenol; hydrogen

(上接第 46 页)

[6] E.C.du Feu, F.J.McQuillin and Robert Robinson. Experiments on the Synthesis of Substances Related to the Sterols. Part XIV.A Simple Synthesis of Certain Octalones and Ketotetra Hydrohydrindenes which may be of Angle-methyl-substituted Type. A Theory of the Biogenesis of the Sterols[J]. J.Chem.Soc., 1937:53.

[7] 王道正等编著. 曼尼希反应和曼尼希碱化学[M]. 北京:科学出版社,1986.

[8] 克劳泽·旋韦特利克等编著,万均等译. 有机合成实验手册(原著第 22 版)[M]. 2010:198-199.□

### Synthesis Process of Methyl Vinyl Ketone

TIAN Guo-dong<sup>1,2</sup>, WU De-ling<sup>1</sup>

(1. Anhui University of Chinese Medicine, Hefei 230013, China;

2. Anhui Research Institute of Chemical Industry, Hefei 230041, China)

**Abstract:** Based on the previous reports, synthetic route of methyl vinyl ketone suitable to industrialization was selected. According to which technological process and conditions were optimized as high yield of product gained.

**Key words:** methyl vinyl ketone; 1-buten-3-on; Mannich reaction; Hofmann Elimination



## 丙硫菌唑中间体的合成优化

胡玉兵, 温兰兰, 李文兵

(安徽国星生物化学有限公司, 安徽 马鞍山 243000)

**摘要:**作为一种新型的三唑硫酮类杀菌剂,丙硫菌唑凭借其广谱的杀菌活性及低毒、安全、环保特性,目前已跃居全球第三大杀菌剂。但是,丙硫菌唑关键中间体的合成阻碍了原药的大量生产,主要对  $\alpha$ -乙酰基- $\alpha$ -氯- $\gamma$ -丁内酯和 3,5-二氯-2-戊酮的合成进行了研究和优化,为原药的合成与生产做好铺垫。

**关键词:**丙硫菌唑;  $\alpha$ -乙酰基- $\alpha$ -氯- $\gamma$ -丁内酯; 3,5-二氯-2-戊酮; 合成

**doi:** 10.3969/j.issn.1008-553X.2017.01.016

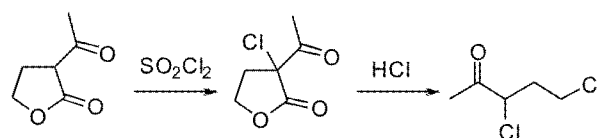
**中图分类号:** TQ455.4      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1008-553X(2017)01-0050-04

丙硫菌唑是由拜耳公司研发并工业化的新型三唑硫酮类杀菌剂,几乎对麦类所有病害都有很好的防治效果<sup>[1-2]</sup>,其广谱的杀菌活性、高药效、低毒性、低残留的优点吸引了研究人员的广泛关注。关于丙硫菌唑的合成研究有很多<sup>[3-10]</sup>,但是中间体 3,5-二氯-2-戊酮的收率偏低,阻碍了原药的大量生产。本文主要对 3,5-二氯-2-戊酮的合成进行探讨和研究,为原药的合成与生产做铺垫。

3,5-二氯-2-戊酮是合成丙硫菌唑非常重要的中间体,同时它还是有机医药合成中间体<sup>[11-12]</sup>。之前 3,5-

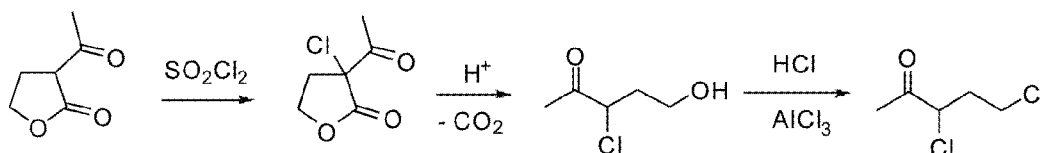
二氯-2-戊酮的合成方法主要有以下几种<sup>[13-16]</sup>:

(1)  $\alpha$ -乙酰基- $\alpha$ -氯- $\gamma$ -丁内酯与盐酸一锅法反应



该反应操作简单方便,但是耗时较长,收率偏低,而且反应中有焦油产生,后处理麻烦,不适合工业化生产。

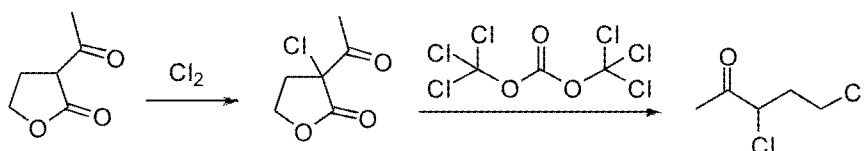
(2) 路易斯酸催化法



路易斯酸  $\text{AlCl}_3$  催化伯醇氯代反应,此方法虽然避免了黑色焦油的产生,但是收率只能达到 58.8%。

(3) 水蒸气蒸馏法

$\alpha$ -乙酰基- $\alpha$ -氯- $\gamma$ -丁内酯滴加入回流的盐



$\alpha$ -乙酰基- $\alpha$ -氯- $\gamma$ -丁内酯在氮气条件下,与固体光气反应合成 3,5-二氯-2-戊酮,大大减少了废酸产生量,提高了产品收率,但是固体光气属于剧毒化学品,储运方面受到严格限制。

酸溶液中,采用边蒸馏边滴加的方式反应,收率较高,达到 92%,但是要控制好滴加速度与蒸馏速度。

(4) 固体光气氯代法

本文主要研究了 3,5-二氯-2-戊酮的合成和优化。酸性条件下,同时使用相转移催化剂和路易斯酸催化剂。该工艺操作简单,反应温和,收率高,适合工业化生产,为丙硫菌唑以及其他医药的合成提供了方便。

收稿日期:2016-10-17

作者简介:胡玉兵(1974-),男,毕业于南京化工学校,工程师,主要从事企业管理、化工机械及农药合成研究工作,15357966288, HYB3308@163.com; 通讯联系人:温兰兰(1991-),女,毕业于大连理工大学,硕士,主要从事有机合成和工艺优化工作,18741137206, wenlandut@163.com。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

GC-2014C 岛津气相色谱仪。 $\alpha$ -乙酰基- $\gamma$ -丁内酯(99%)、磺酰氯(99%)、盐酸(37%)、四乙基氯化铵(98%)、四丁基溴化铵(98%)、无水  $\text{AlCl}_3$ (99%)、无水  $\text{FeCl}_3$ (99%)、无水  $\text{ZnCl}_2$ (98%)。

### 1.2 合成方法

#### 1.2.1 $\alpha$ -乙酰基- $\alpha$ -氯- $\gamma$ -丁内酯的合成

磺酰氯亲核氯代反应:在装有机机械搅拌、温度计的 2 L 玻璃反应器中,加入  $\alpha$ -乙酰基- $\gamma$ -丁内酯 640g (5mol),冰机循环冷凝降温至 5℃时,滴加磺酰氯 708g (5.25mol),约 2.5h 滴加完。保持 5℃~10℃继续反应 0.5h。反应结束后,将其倾入水中,分液取下层有机相,水洗,无水硫酸镁干燥。得浅黄色透明液体  $\alpha$ -乙酰基- $\alpha$ -氯- $\gamma$ -丁内酯 801.7 g,收率 99.1%,经 GC 分析,含量 99.5%。

#### 1.2.2 3,5-二氯-2-戊酮的制备

开环反应:在 1000mL 装有分水器、温度计的四口烧瓶中加入 37%盐酸 295g(3mol)、无水三氯化铝 10.6 g (0.08mol),升温至回流,开始滴加 1.7g(0.01mol)四乙基氯化铵溶于 164g 含量 99.5%(1mol)  $\alpha$ -乙酰基- $\alpha$ -氯- $\gamma$ -丁内酯中,滴加 6 h,滴加完后保温反应 0.5h。反应结束后,降至室温,分液,用  $w(\text{NaHCO}_3)=5\%$  的水溶液、水依次洗涤,无水硫酸镁干燥,得到 3,5-二氯-2-戊酮 150.4g,收率 95%,经 GC 分析,含量大于 95%。

### 1.3 产品检测条件

采用 GC 进行产品分析。

色谱条件:氮气总压力 200kPa;氢气压力 55kPa;空气压力 40kPa;氮气压力 80kPa;柱温:起始温度为 80℃保持 5min;升温速率 15℃/min;终温:230℃保持 15min;汽化温度 260℃;进样体积 2 $\mu$ L;保留时间:3,5-二氯-2-戊酮 11.417min,原料  $\alpha$ -乙酰基- $\alpha$ -氯- $\gamma$ -丁内酯 13.709min。

## 2 分析与讨论

### 2.1 物料比对氯代反应的影响

在 1000mL 装有分水器、温度计的四口烧瓶中,加入不同量的 37%盐酸、无水三氯化铝 10.6g(0.08mol),升温至回流,开始滴加 1.7g(0.01mol)四乙基氯化铵溶于 164g 含量 99.5% (1mol)  $\alpha$ -乙酰基- $\alpha$ -氯- $\gamma$ -丁内酯中,滴加 6h,滴加完后保温反应 0.5h。反应结束后,降至室温,分液,用  $w(\text{NaHCO}_3)=5\%$  的水溶液、水依次洗涤,无水硫酸镁干燥,得到 3,5-二氯-2-戊酮,计算收率如表 1。

表 1 不同物料比对反应的影响

序号	$\alpha$ -乙酰基- $\alpha$ -氯- $\gamma$ -丁内酯:浓盐酸(mol)	收率 (%)	含量 (%)
1	1:2	79.6	89.9
2	1:3	95.1	95.6
3	1:3.5	94.3	95.0
4	1:4	95.0	94.8

由表 1 可知, $\alpha$ -乙酰基- $\alpha$ -氯- $\gamma$ -丁内酯与浓盐酸的摩尔比为 1:3 时,收率和含量较高;当摩尔比小于 1:3 时,容易生成 3-氯-5-羟基-2-戊酮副产物<sup>[7]</sup>,当摩尔比大于 1:3 时,收率几乎不变。

### 2.2 Lewis 酸催化剂对氯代反应的影响

#### 2.2.1 Lewis 酸催化剂的选择

醇很容易与氢卤酸反应,通过形成烺盐生成卤代烃。叔醇与浓盐酸在室温下振摇就可以得到叔卤代烷,但是伯醇与浓盐酸反应时,一般在 Lewis 酸催化剂存在时才能较顺利地进行反应,达到较高的收率。Lewis 酸催化剂的活性大致为: $\text{AlCl}_3 > \text{FeCl}_3 > \text{SbCl}_5 > \text{SnCl}_4 > \text{BF}_3 > \text{TiCl}_4 > \text{ZnCl}_2$ <sup>[4]</sup>。实验考查了不同催化剂的氯代效果,结果如表 2。其反应条件为:摩尔比 1:3, Lewis 酸催化剂用量 0.08mol,其他条件同 2.2.1。

表 2 Lewis 酸催化剂的种类对反应的影响

序号	催化剂	收率 (%)	含量 (%)
1	$\text{AlCl}_3$	95.1	95.6
2	$\text{FeCl}_3$	87.3	90.8
3	$\text{ZnCl}_2$	70.8	79.5
4	-	65.0	75.1

据表 2 结果,实验选用  $\text{AlCl}_3$  作 Lewis 酸催化剂。

#### 2.2.2 催化剂用量对氯代反应的影响

表 3 催化剂  $\text{AlCl}_3$  的用量对反应的影响

序号	$\text{AlCl}_3$ 用量(mol)	收率 (%)	含量 (%)
1	0.05	93.9	94.2
2	0.08	95.1	95.6
3	0.10	95.1	95.3

从表 3 可以看出,当催化剂用量为 0.08 mol,3,5-二氯-2-戊酮的收率较高;当催化剂用量  $>0.08\text{mol}$  时,对反应收率没太大影响。

### 2.3 相转移催化剂的选择

该反应为液液非均相反应,两相之间的接触面积影响反应的速率和收率。表 4 表明,当未加催化剂时收率较低;加入相转移催化剂后,水相的氯离子可转移到有机相,与有机相的  $\alpha$ -乙酰基- $\alpha$ -氯- $\gamma$ -丁内酯反应,不仅可增加反应速率,还可提高收率,且四乙基氯化

铵的效果比四丁基溴化铵好。因此,目前较为理想的相转移催化剂是四乙基氯化铵。

表 4 相转移催化剂对反应的影响

序号	催化剂	收率(%)	含量(%)
1	四乙基氯化铵	95.1	95.6
2	四丁基溴化铵	94.2	93.5
3	-	82.4	89.7

## 2.4 产品的结构确定

合成的最终产品与标准品经 GC 验证,  $\alpha$ -乙酰基- $\alpha$ -氯- $\gamma$ -丁内酯和 3,5-二氯-2-戊酮的 GC 谱图分别如图 1、图 2 所示。 $\alpha$ -乙酰基- $\alpha$ -氯- $\gamma$ -丁内酯的保留时间是 13.709min, 含量 99.5%; 3,5-二氯-2-戊酮的保留时间是 11.417min, 含量 95.6%。

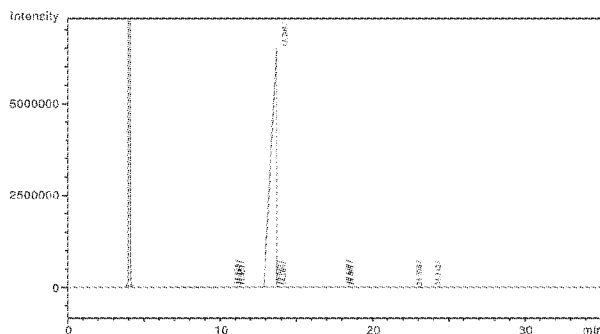


图 1  $\alpha$ -乙酰基- $\alpha$ -氯- $\gamma$ -丁内酯的 GC 谱图

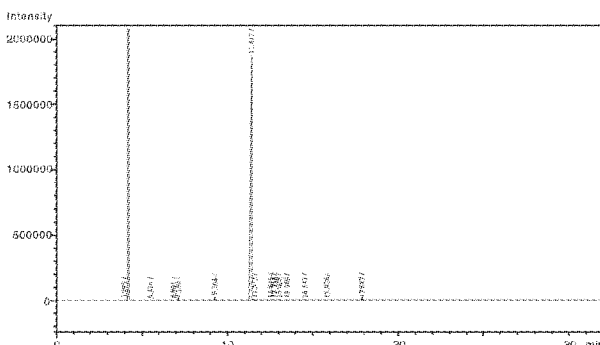


图 2 3,5-二氯-2-戊酮的 GC 谱图

## 3 结论

本文主要介绍了丙硫菌唑中间体 3,5-二氯-2-戊酮的合成优化过程, 该工艺以  $\alpha$ -乙酰基- $\gamma$ -丁内酯为起始原料, 经磺酰氯化后, 在相转移催化剂和路易斯酸催化剂共同作用下, 浓盐酸作氯代剂得到最终产

品, 产物与标准品对比, 经 GC 验证。此工艺操作简单, 收率达到 95%, 含量 95% 以上, 适合工业化生产, 为丙硫菌唑原药的制备提供方便。

## 参考文献

- [1] 关爱莹, 李林, 刘长令. 新型三唑硫酮类杀菌剂丙硫菌唑[J]. 农药, 2003, 42(9): 41-42.
- [2] 付庆, 沈德隆, 袁其亮. 丙硫菌唑的合成路线述评[J]. 河南化工, 2005, 22(5): 8-10.
- [3] 王美娟, 廖道华, 曾仲武. 丙硫菌唑的合成[J]. 农药, 2009, 48(3): 172-173.
- [4] 唐利平, 谢家理. 丙硫菌唑中间体的工艺合成 [J]. 化工进展, 2015(7): 189-192.
- [5] Davies P, Muncey M. Prothioconazole for Control of Sclerotinia Sclerotiorum in Oilseed rape/canola[J]. Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer, 2004, 57: 283-293.
- [6] Heinze S A, Dutzmann S. Fusarium Head Blight: an Additional Strength of Prothioconazole [J]. Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer, 2004, 57: 265-282.
- [7] Hahn H I, Baur P, Schmitt W. Prothioconazole a new dimension DMI Biochemistry, Mode of Action, Systemic Effects [J]. Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer, 2004, 57: 237-248.
- [8] Jautelat M J, Elbe H L, Benet-Buchholz J, et al. Chemistry of Prothioconazole (JAU 6476) [J]. Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer, 2004, 57: 145-162.
- [9] 王乃兴, 李纪生. 三唑类化合物合成的新进展 [J]. 化学通报, 1994(11): 6-11.
- [10] Jautelat M, Erdman D. US: 62011281 [P]. 2001.
- [11] Palosi Endre, Korbonits Dezso, Molnar Nee Bako Erzsebet, et al. US: 5534644, 1996.
- [12] Brouwer Walter G, Felauer Ethel E, Kulka Marshal, et al. US: 4822813, 1989.
- [13] 徐欢. 高效安全杀菌剂丙硫菌唑的合成[D]. 扬州大学, 2014.
- [14] 赵晓娟, 陈学恒. 3,5-二氯-2-戊酮的合成[J]. 精细化工, 2005, 22(11): 866-868.
- [15] 钮长盛, 宿江岭, 卜洪忠, 等. 2-氯-1-(1-氯环丙基)乙酮的合成[J]. 精细化工中间体, 2016(1): 30-33.
- [16] 陈明明. 丙硫菌唑关键中间体的合成工艺研究[D]. 湖南师范大学, 2015.
- [17] 张洪晓. 丙硫菌唑的合成工艺研究[D]. 河北科技大学, 2014. □

(下转第 55 页)

## 鹅毛增白工艺

褚维发<sup>1</sup>,张静<sup>1</sup>,朱守诚<sup>1</sup>,杨宏星<sup>2</sup>

(1.东方美捷分子材料技术有限公司,安徽 合肥 230088;

2.安徽省纤维基功能材料工程技术研究中心,安徽 合肥 230088)

**摘要:**为了提高羽毛白度,采用单因素和正交实验方法探索了不同工艺对鹅毛白度的影响,确定了最佳增白工艺参数。结果表明,最佳工艺条件:增白剂用量占鹅毛质量的8%,双氧水用量占鹅毛质量的4%,pH值为7,温度为50℃,处理50min时,鹅毛白度最好,白度值可达89.4。

**关键词:**鹅毛;增白;漂白;工艺

doi: 10.3969/j.issn.1008-553X.2017.01.017

中图分类号:TS55

文献标识码:A

文章编号:1008-553X(2017)01-0053-03

在羽毛制品中,白羽毛的应用十分广泛<sup>[1]</sup>,且羽毛的白度越高,其制品越受市场青睐。但是,由于受饲养、储存等条件限制,天然白鹅毛的白度较低,不能满足人们对羽毛制品日益提高的心理期待<sup>[2]</sup>,因此,鹅毛增白工艺的探索具有非常高的经济价值。

### 1 实验部分

#### 1.1 实验材料及仪器

材料:白鹅毛(杭州新峰羽毛有限公司)。

试剂:27.5%双氧水(济南益帆化工有限公司);增白剂BOB168F(合肥东方美捷分子材料技术有限公司);表面活性剂AES(上海富畦工贸有限公司)。

仪器:HHS-4S型电热恒温水浴锅(余姚长江温度仪表厂);SHA-A型水浴恒温振荡器(常州市第一纺织设备有限公司);电子天平(江苏国华仪器厂);XT-48B型白度测量仪(杭州研特科技有限公司)。

#### 1.2 实验方法

①羽毛预处理:用适量表面活性剂配制成一定pH的溶液,羽毛浸泡其中恒温保持一段时间后取出,冷水冲洗;②氧化漂白:将适量双氧水、稳定剂、活化剂配成一定pH值溶液,将羽毛浸入其中,升至设定温度后保温一段时间取出,冷水冲洗;③荧光增白剂增白:将适量荧光增白剂配成一定pH值溶液,羽毛浸入其中,升温至指定温度后,保温一段时间,取出冷水冲洗,风干。

### 2 结果与分析

#### 2.1 双氧水用量对白度的影响

分别称取5g羽毛,添加不同质量的双氧水,按照浴

比1:30,pH值等于7,增白剂用量占羽毛2%,20℃下处理30min,最后一次冲洗风干后在白度测量仪上测试羽毛白度值。

双氧水用量对羽毛白度影响见表1。随着双氧水用量的增加,白度值增加,当双氧水用量占羽毛4%时,白度值达到最大。随后,双氧水用量增加,白度值趋于稳定,所以,选择双氧水用量为羽毛4%继续以下实验。

表1 双氧水用量对羽毛白度的影响

实验序号	双氧水 / 羽毛 (%)	白度值
1	0	59.9
2	1	70.0
3	2	71.1
4	4	72.9
5	6	73.0
6	8	73.1

#### 2.2 增白剂BOB168F用量对白度的影响

分别称取5g羽毛,添加不同质量的增白剂BOB168F,按照浴比1:30,pH值等于7,双氧水用量占羽毛4%,20℃下处理30min,最后一次冲洗风干后在白度测量仪上测试羽毛白度值。

增白剂BOB168F用量对羽毛白度影响见表2。随着增白剂用量增加,白度值逐渐增加,当达到10%时,羽毛颜色偏蓝色,这可能是增白剂过量导致的。所以,选择增白剂用量占羽毛8%作为其用量继续其他工艺研究。

#### 2.3 处理温度对白度的影响

分别称取5g羽毛,按照浴比1:30,pH值等于7,增白剂BOB168F占羽毛质量的8%,双氧水占羽毛质量

表 2 BOB168F 用量对羽毛白度影响

实验序号	增白剂 / 羽毛 (%)	白度值
1	0	59.8
2	2	72.9
3	4	73.1
4	6	74.3
5	8	77.7
6	10	76.5

表 3 处理温度对羽毛白度的影响

实验序号	处理温度(°C)	白度值
1	20	77.7
2	40	77.9
3	50	78.8
4	60	79.3
5	70	80.4
6	80	81.9

的 4%, 不同温度下分别处理 30min, 最后一次冲洗风干后在白度测量仪上测试羽毛白度值, 结果见表 3。

由表 3 可见, 随着处理温度升高, 白度值逐渐增加。这是因为双氧水的漂白机理是  $\text{HOO}^-$  离子破坏色素的共轭双键, 从而达到消色漂白的目的<sup>[9]</sup>, 而增加温度可以促使反应进行, 增加  $\text{HOO}^-$  离子浓度<sup>[10]</sup>。所以, 升高温度有利于漂白速率提高。但是羽毛本身比较柔软, 温度过高会破坏羽毛原有性能。综合考虑漂白速率、漂白白度、羽毛损伤, 最终选择处理温度为 50°C。

#### 2.4 处理时间对白度的影响

分别称取 5g 羽毛, 按照浴比 1 : 30, pH 值等于 7, 增白剂 BOB168F 占羽毛质量的 8%, 双氧水占羽毛质量的 4%, 60°C 下分别处理不同时间, 最后一次冲洗风干后在白度测量仪上测试羽毛白度值, 结果见表 4。

表 4 处理时间对羽毛白度的影响

实验序号	处理时间 /min	白度值
1	10	77.9
2	20	78.9
3	30	81.3
4	40	81.5
5	50	89.3
6	60	89.4

由表 4 可知, 处理时间越长, 白度值越大, 当处理时间为 50min 后, 再延长时间, 白度值增加不大, 考虑实际生产效率, 处理时间 50min 为宜。

#### 2.5 pH 值对白度的影响

分别称取 5g 羽毛, 按照浴比 1 : 30, 增白剂 BOB168F 占羽毛质量的 8%, 双氧水占羽毛质量的 4%, 分别用醋酸及碳酸钠溶液调整处理液的 pH 值, 60°C 下

分别处理 50min, 最后一次冲洗风干后在白度测量仪上测试羽毛白度值, 结果见表 5。

表 5 pH 值对羽毛白度的影响

实验序号	pH 值	白度值
1	5	77.5
2	6	78.8
3	7	88.3
4	8	89.1
5	9	89.8

由表 5 可知, 处理液的 pH 值越大, 羽毛白度越好, 但是羽毛在碱性条件下会变脆, 综合考虑, pH 值设定在 8 为宜。

#### 2.6 漂白工艺条件的确定

在单因素实验的基础上, 采用  $L_{16}(4^5)$  正交实验, 以

表 6 正交实验因素水平表

水平	因素				
	增白剂用量 A (%)	处理时间 B (min)	pH C	处理温度 D (°C)	双氧水用量 E (%)
1	6	20	5	50	3
2	7	30	7	60	4
3	8	40	8	70	5
4	9	50	9	80	6

表 7  $L_{16}(4^5)$  鹅毛增白工艺正交实验设计

试验号	因素					白度值
	A	B	C	D	E	
1	1	1	1	1	1	72.4
2	1	2	2	2	2	73.4
3	1	3	3	3	3	79.6
4	1	4	4	4	4	79.0
5	2	1	2	3	4	77.8
6	2	2	1	4	3	80.1
7	2	3	4	1	2	78.1
8	2	4	3	2	1	78.5
9	3	1	3	4	2	79.4
10	3	2	4	3	1	80.2
11	3	3	1	2	4	78.4
12	3	4	2	1	3	89.4
13	4	1	4	2	3	78.6
14	4	2	3	1	4	79.7
15	4	3	2	4	1	80.1
16	4	4	1	3	2	74.5
$K_1$	304.4	268.2	265.4	271.6	271.2	
$K_2$	314.5	273.1	272.7	268.9	265.4	
$K_3$	327.4	276.2	277.2	272.1	279.7	
$K_4$	332.9	273.4	275.9	278.6	274.9	
$k_1$	76.1	67.1	66.4	67.9	67.8	
$k_2$	78.6	68.3	68.2	67.2	66.4	
$k_3$	81.9	69.1	69.3	68.0	69.9	
$k_4$	83.2	68.4	68.9	69.7	68.7	
R	7.1	2.0	2.9	2.5	3.5	

处理后羽毛白度值为考查指标,对双氧水用量、增白剂用量、处理温度、处理时间、处理液 pH 值 5 个影响因素进行考查,进一步优化鹅毛漂白的工艺条件。正交实验的因素水平表见表 6,正交实验设计结果见表 7。

由表 7 极差 R 来看,  $R_A > R_E > R_C > R_D > R_B$ , 说明正交实验所考查的 5 个因素对羽毛白度的影响程度为增白剂用量 > 双氧水用量 > pH > 处理温度 > 处理时间,最佳工艺为  $A_3B_4C_2D_1E_3$ ,即在增白剂用量占羽毛质量的 8%,双氧水用量占羽毛质量的 5%,pH 值为 7,温度 50℃,处理 50min 时,鹅毛白度最好。

3 结论

通过单因素实验和正交实验,优化了鹅毛增白漂白

工艺,确定的最佳工艺条件是增白剂用量为鹅毛质量的 8%,双氧水用量为鹅毛质量的 4%,pH 值为 7,温度 50℃,处理 50min 时,鹅毛白度最好,白度值可达 89.4。

参考文献

[1] 王学川,强涛涛,刘志鹏.鸵鸟毛漂白增白及染色工艺的研究[J].中国皮革,2007(5):39-42.

[2] 刘维锦,刘伟时.一种羽毛织物的漂白方法 [P].中国专利:200510036234.2,2006-01-11.

[3] 张瑞霞.过氧化氢漂白稳定剂的发展与展望[J].国际造纸,2009(2):19-21.

[4] 李年,存尚琴,肖水隆.新型木材漂白剂漂白工艺研究[J].林产工业,2001,28(2):28-31.□

Process Research of Raising Whiteness for Goose Feather

CHU Wei-fa<sup>1</sup>, ZHANG Jing<sup>1</sup>, ZHU Shou-cheng<sup>1</sup>, YANG Hong-xing<sup>2</sup>

(1.Eastern Microchem Molecular Materials Co., Ltd., Hefei 230088, China;

2.Provincial Engineering & Technology Research Center of Fiber-based Functional Materials, Hefei 230088, China)

**Abstract:** Influence of raising whiteness process on goose feather is discussed. The whiteness of goose feather under different process conditions is researched carried out with single factor experiment and orthogonal experiment, and the best whitening process parameters is determined. The results show that the optimum process are carried out with 8% whitening agent of the quality of goose feather, 4% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> of the quality of goose feather, pH value of 7, at 50℃ for 50 minutes, and the whiteness is 89.4.

**Key words:** goose feather; raising whiteness; bleaching; process



(上接第 52 页)

Optimization of the Intermediate of Prothioconazole

HU Yu-bing, WEN Lan-lan, LI Wen-bing

(Guoxing Biochemistry Co., Ltd. of Anhui Province, Maanshan 243000, China)

**Abstract:** As a new triazole fungicide sulfurketones, prothioconazole has some advantages of broad-spectrum bactericidal activity and low toxicity, safety and environmental protection, and has now become the third largest fungicide in the world. However, the synthetic process of the key intermediate of prothioconazole hindered the technical production. In this paper, the synthesis of  $\alpha$ -chlorine- $\gamma$ -acetyl-butylolactone and 3, 5-dichloro-2-pentanone were studied and optimized to lay the foundation for the technical production.

**Key words:** Prothioconazole;  $\alpha$ -chlorine- $\gamma$ -acetyl-butylolactone; 3, 5-dichloro-2-pentanone; synthesis

化工生产 安全第一

必须做到节能、减排、降污、增效!

## ·技术进步·

## 轻烃分子筛脱水工艺计算

赵磊

(安徽省化工设计院,安徽 合肥 230009)

**摘要:**烃类分子筛工艺一般分为两塔流程、三塔或多塔流程。以某装置为例,介绍了烃类分子筛干燥脱水的工艺计算,总结了烃类分子筛脱水装置的一些重要参数。采用经典公式对干燥和再生过程进行设计计算,并将计算结果与工业化装置进行比较。结果表明,本计算过程具有很高的可信度和准确性。

**关键词:**分子筛;干燥;再生;设计计算

doi: 10.3969/j.issn.1008-553X.2017.01.018

中图分类号:TQ031.5 文献标识码:B 文章编号:1008-553X(2017)01-0056-05

分子筛具有良好的选择吸附能力,十九世纪人们就发现了分子筛具有可逆的吸-脱水性质。作为一种良好的吸附分离剂,分子筛广泛应用于化工、电子、环保、能源等多种行业。分子筛能将混合物中各组分高效分离,它能脱除气体或液体中百分之几乃至痕量的水分(气流残余水量降至  $0.1 \times 10^{-6}$  以下,液流中水含量降至  $10 \times 10^{-6}$  以下)。分子筛脱水的工作压力可以在任意压力,工作温度可以从液氮温度至摄氏数百度<sup>[1]</sup>,而且操作简单,成本低,且能脱附再生循环使用。因此,分子筛脱水广泛用于从天然气分离回收液态轻质烃,C1 化学中以合成气合成低碳混合醇以及变压吸附中气体干燥等化工操作。

分子筛脱水一般适用于以下场合<sup>[2]</sup>:

(1) 要求天然气水露点低于  $-40^{\circ}\text{C}$  的场合,例如使用膨胀机的 NGL 回收装置的原料气脱水。

(2) 同时脱水、脱烃以满足水露点、烃露点销售要求的烃露点控制装置,即适用于贫的高压天然气的烃露点控制。

(3) 天然气同时脱水和净化。

(4) 含  $\text{H}_2\text{S}$  的天然气脱水,当  $\text{H}_2\text{S}$  溶解在甘醇中引起再生气的排放问题时。

(5) LPG 和 NGL 脱水同时要脱除微量的硫化物( $\text{H}_2\text{S}$ 、COS、 $\text{CS}_2$ 、硫醇)时。

## 1 分子筛脱水工艺流程简介

目前天然气工业用的脱水吸附器主要是固定床吸附塔,为保证装置连续操作,至少需要两个脱水塔。分子筛工艺一般分为两塔流程、三塔或多塔流程。在两塔流

程中,一塔进行脱水操作,另一塔进行吸附剂的再生和冷却,然后切换操作。在三塔或多塔流程中,受进料条件等因素影响,切换程序可以有多种选择,例如三塔流程可采用一塔脱水、一塔再生、另一塔冷却或二塔吸附、一塔再生及冷却的切换程序。本文所涉装置采用两塔流程,一塔干燥脱水,一塔再生。

本装置流程如图 1 所示,气相脱水塔采用单床分子筛脱水。由两个干燥塔组成,一个塔正常运行,工艺气沿床层自上而下进行干燥,底部干燥脱水后的气体产物去初脱 C2 塔;另一个塔再生或备用。液相脱水塔采用双床分子筛脱水,同样采用两个干燥塔,一个塔正常运行,液态烃沿床层自下而上进行干燥,顶部干燥脱水后的液体产物去初脱 C2 塔;另一个塔再生或备用。

## 2 装置操作参数

### 2.1 操作温度

为使分子筛能保持高湿容量,原料气温度不宜高于  $50^{\circ}\text{C}$ ,但也不能低于其水合物形成温度<sup>[3-4]</sup>,见图 2、图 3。一般工业化装置采用的干燥操作温度为  $15^{\circ}\text{C}$  左右。

### 2.2 操作压力

压力对分子筛湿容量影响甚微,主要由输气管道压力决定,但是操作过程中应避免压力波动。如果脱水塔放空太急,床层截面会产生局部气速过高,引起床层移动和摩擦,甚至分子筛颗粒会被气流夹带出塔。

### 2.3 分子筛使用寿命

分子筛使用寿命一般为  $3 \sim 5\text{a}$ ,其使用寿命主要取决于原料气的气质、吸附和再生过程的操作情况等。为防止上游装置的缓蚀剂、胺类及其他液体、固体杂质随

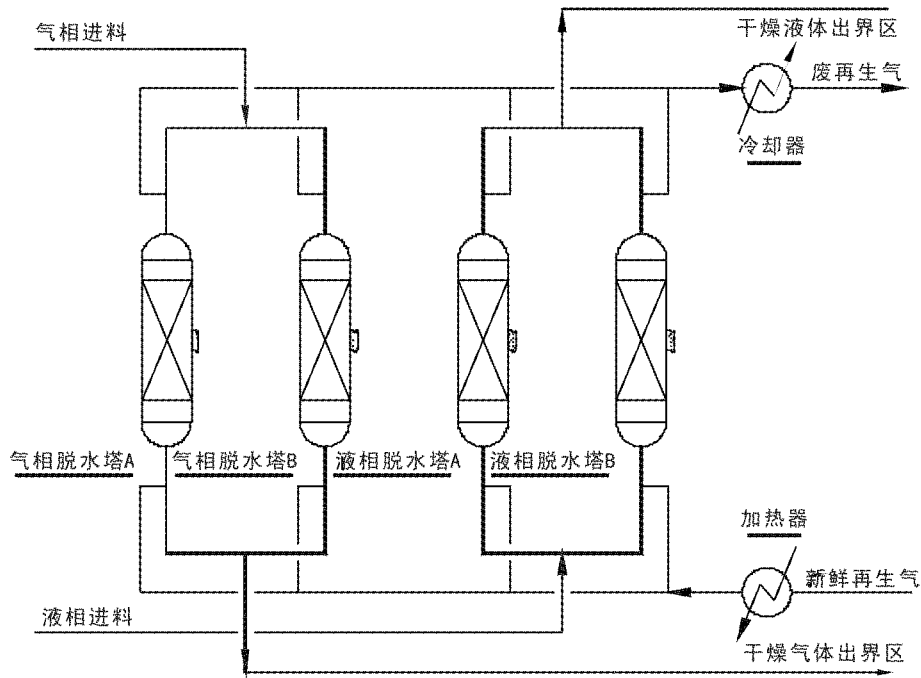


图 1 典型气/液相干燥脱水流程图

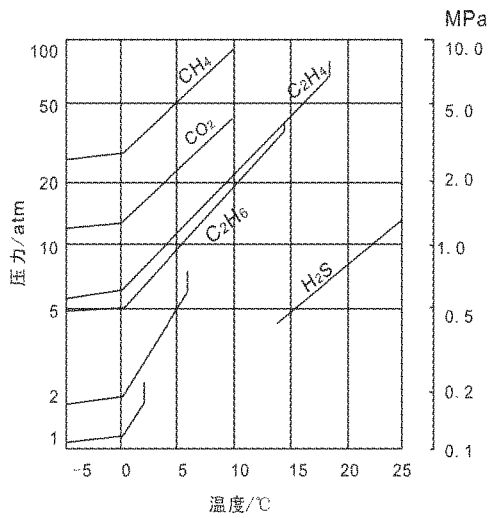


图 2 各种物质生成水合物的温度和压力

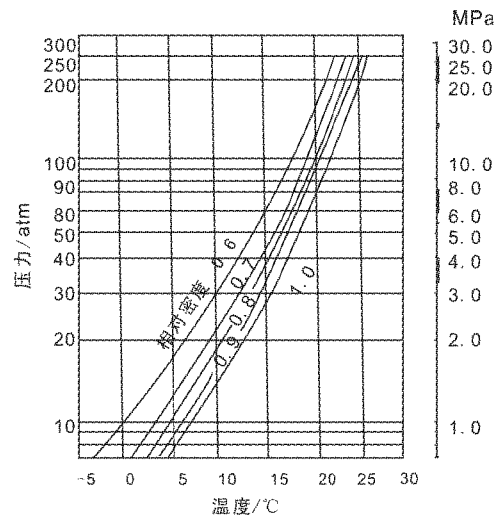


图 3 烃类气体生成水合物的温度和压力

原料气进入吸附器床,必须充分重视原料气的分离和过滤,从而延长分子筛的使用寿命。

### 2.4 操作周期

操作周期通常采用 8h,也可采用 16h 和 24h。考虑

到人员的操作和程控阀门的切换,本装置采用 24h 为一个操作/再生周期。

### 3 气相吸附计算

本装置工艺气进料组成及温度、压力如表 1。

表 1 本装置工艺气进料组成

组分	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>
流量(kg/h)	182.96	220.52	17.70	929.25	20201.22	4650.44
组分	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> O	杂质	总计
流量(kg/h)	841.77	75.8	6.98	10.88	6.40	27143.92

注:操作温度 15℃;操作压力 38.64bar;密度 57.86kg/m<sup>3</sup>。



### 3.1 吸附剂用量计算<sup>[7]</sup>

#### 3.1.1 有效平衡吸附量

若要计算实际干燥过程中吸附剂的用量,须先计算吸附剂的有效平衡吸附量。有效平衡吸附量  $q_d$  代表干燥剂实际反复使用时的有效平衡吸附量,见式(1):

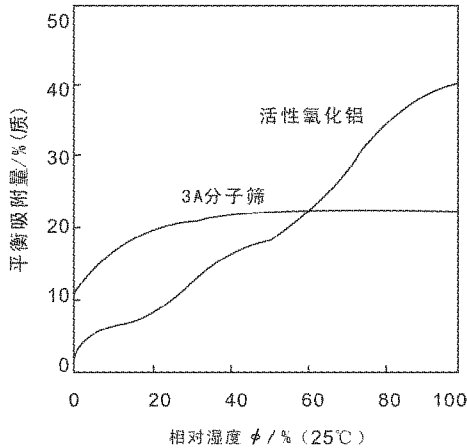


图 4 活性氧化铝和分子筛的等温吸附曲线

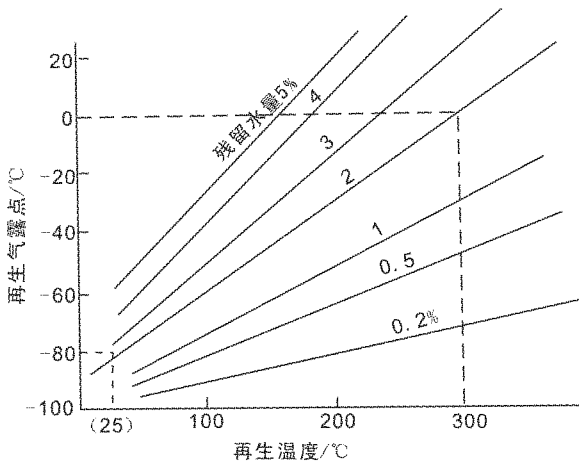


图 6 分子筛残留水量与再生条件的关系

由图 4 得,3A 分子筛的平衡吸附量  $q_0$  约为 0.2kg/kg;图 5 的 3A 分子筛的劣化度  $B=1-0.7=0.3$ 。分子筛再生操作的温度一般为 200℃~300℃。超过 350℃会造成分子筛的烧结。本装置再生温度取 220℃。参考图 6 并考虑实际情况,这里取残留吸附量  $q_r=0.04\text{kg/kg}$ 。根据式(1)可计算得有效平衡吸附量  $q_d=0.1\text{kg/kg}$ 。

#### 3.1.2 吸附剂用量

$$W_{H_2O} = N_{H_2O} \cdot \frac{\tau M_{H_2O}}{\alpha_{H_2O}} \quad (2)$$

式中: $N_{H_2O}$ -原料气中  $H_2O$  的流量,kmol/h;  $\tau$ -工作周期,h; $M_{H_2O}$ -相对分子质量; $\alpha_{H_2O}$ -吸附剂对水的吸附量,kg $H_2O$ /kg; $W_{H_2O}$ -吸附剂计算用量。

其中, $N_{H_2O}$ 、 $\tau$ 、 $M_{H_2O}$  均为已知数据,  $\alpha_{H_2O} = q_0 = 0.1\text{kgH}_2\text{O}/\text{kg}$ 。

$$q_d = q_0(1-B) - q_r \quad (1)$$

式中: $q_0$ -平衡吸附量,kg/kg; $B$ -平衡剂劣化度,即为劣化后吸附量与初期吸附量之比; $q_r$ -残留吸附量,kg/kg。

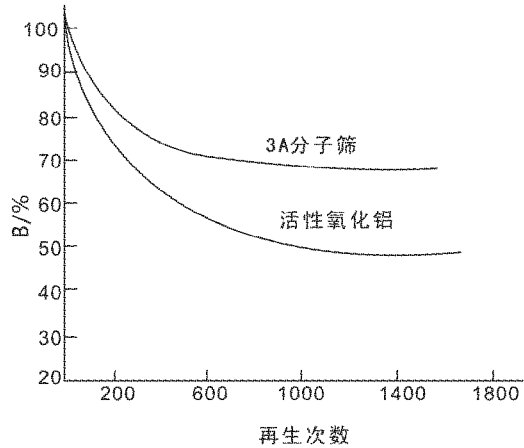


图 5 干燥吸附剂劣化情况

由式(2)计算得:

吸附剂计算用量  $W_{H_2O}=1042.83\text{kg}$

考虑 20% 的余量,吸附剂用量  $W_1=1251.4\text{kg}$ ,已知吸附剂堆密度  $d=680\text{kg/m}^3$ ,则吸附剂体积  $V_1=W_1/d=1.84\text{m}^3$ 。

### 3.2 干燥塔尺寸计算及床层核算

#### 3.2.1 吸附器尺寸计算

塔径估算

$$D = \sqrt{\frac{4 V_T}{3600 \pi \omega}} \quad (3)$$

式中: $V_T$ -实际进料流量, $\text{m}^3/\text{hr}$ ; $\omega$ -空塔气速, $\text{m/s}$ 。

计算得  $D=0.99\text{m}$ ,圆整后取  $D=1\text{m}$ 。

$$H = \frac{V_1}{0.785 D^2} \quad (4)$$

式中: $H$ -床层高度,m; $V_1$ -吸附剂体积, $\text{m}^3$ 。

由前面计算可知,  $V_1=1.84\text{m}^3$ ,所以,  $H=3.65\text{m}$ ,圆整后取  $H=3.7\text{m}$ 。随之可以求出实际气速  $u=0.0494\text{m/s}$ 。

#### 3.2.2 穿透吸附容量

当干燥系统处于稳定吸附平衡状态时,其浓度梯度的分布形状和长度基本不变,称之为吸附带。吸附带以一定的速度在固定床中移动,当吸附带到达固定床底部时,流出物中水分浓度开始急剧上升的位置就是穿透点。流体达到穿透点所用的时间称为穿透时间。与穿透时间对应的吸附容量称为干燥床的穿透吸附容量。

穿透吸附容量  $f(c)$  与干燥剂平衡吸附量  $q_0$ 、吸附带长度  $L_a$ 、干燥床层高度  $H$  的关系如下:

$$f(c) = q_0 \left(1 - \frac{La}{2H}\right) \quad (5)$$

吸附带长度  $La$  可由流速  $u$ (cm/s)、床层高度  $H$ (cm) 和总容量系数  $Ka$  估算如下:

$$La = 4 \sqrt{\frac{Hu}{Ka}} \quad (6)$$

对活性氧化铝,可取  $Ka=3.15s^{-1}$ ;对分子筛可取  $Ka=4.0s^{-1}$ 。

由式(5)、式(6)可知,吸附带长度  $La=128.25cm$ ;穿透吸附容量  $f(c)=0.1653$ 。

### 3.2.3 穿透时间

由 3.2.2 的计算,结合下式,可以得到穿透时间:

$$t_B = \frac{V_1 f(c)}{W_{H_2O}} \quad (7)$$

$t_B = 48.87h$ ,这说明在脱水操作的前中期,操作周期约为 2 天。这种情况是由于吸附剂在操作的前中期劣化程度较低造成的,由图 5 也能得出这种趋势。

## 3.3 吸附剂床层核算

### 3.3.1 床层阻力降

流体通过床层的阻力降可通过下式计算:

$$\Delta p_f = \lambda \frac{L}{d_{cb}} \times \frac{\rho u_1^2}{2g} \quad (8)$$

根据摩擦阻力系数的计算公式不同,式(8)可演变为以下两种计算公式:

$$\frac{\Delta p_f}{L} = 4.17 \frac{(1-\varepsilon)^2 a^2 u \mu}{\varepsilon^3} + 0.29 \frac{(1-\varepsilon)^2 a \rho u^2}{\varepsilon^3} \quad (9)$$

$$\frac{\Delta p_f}{L} = 150 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{u \mu}{d_p^2 g_c} + 1.75 \frac{\rho_f u^2}{d_p g_c} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3}\right) \quad (10)$$

由以上数据,根据式(9)和(10)计算床层阻力降分别为 1.69 kPa 和 4.34kPa。考虑设备内上下支撑填料阻力及其他压力损失,取设计允许阻力降  $\Delta P=10kPa$ 。

### 3.3.2 床层温升

一个操作周期水分吸附量  $W_{H_2O}=104.2kg$ ,查文献可知水的吸附热,所以一个操作周期吸附放热  $Q_1 = W_{H_2O} \times H = 436611.60kJ$ 。

假设吸附放热全部被气体带走,已知气体热容  $C_p=3.29kJ/kg-K$ ,一个周期内出口气体总流量  $F=790370.29kg$ ,则出口气体温升  $\Delta t = Q_1/C_p/F=0.17 K$ ( $^{\circ}C$ ),所以可认为,在一个吸附周期内为恒温操作。

## 4 工业装置比较

根据文献资料,结合本装置的计算结果,工业装置与本装置的计算结果比较如表 2<sup>[7-9]</sup>。

表 2 工业装置比较

项目	本装置	A 装置	B 装置	C 装置	茂名石化	辽化乙烯
生产规模(kt/a)					380	90
过程特点	气相双床	气相双床	气相双床	气相双床	气相双床	气相四床
裂解气量(Nm <sup>3</sup> /h)	22684	48014	87422	163801	10500	29000
操作压力(MPa)(G)	3.86	3.375	3.479	3.893	3	3.4
操作温度( $^{\circ}C$ )	15	15	15	15.6	-	15
平均分子量	26.80	23	23.45	22.7	-	-
含水量(mg/m <sup>3</sup> )	596	670	650	510	900	500
吸附剂(分子筛)	3A	3A	3A	3A	3A	3A
吸附剂量(t)	1.3×2	10.39	20.5	32.5	40×2	约 42
干燥器直径(mm)	1000	2100	2800	35000	约 1800	
床高(mm)	3700	4000	5300	-	-	4500
设计吸附容量(%)	10	7.1	5.35	5	-	
允许压差(kPa)	10	40	80	40	22~24	
出口含水量(mg/m <sup>3</sup> )	<1	<1	<1	<1	-	<5
操作周期(h)	24	30	30	24	-	>72

由表 2 可知,本装置计算所得吸附剂用量小于大致规模的乙烯装置,其原因是由于本装置所取得吸附剂平衡吸附量较高,且进料气体含水量较低所致,其余参数均与工业化装置差距不大,说明计算过程是比较可靠的,可以用于工程设计参考。

## 5 小结

分子筛脱水是目前国内外应用较广泛、技术较成熟的脱水工艺。本文以某装置为例,介绍了烃类分子筛干燥脱水的典型工艺流程,总结了烃类分子筛脱水装置一

(下转第 62 页)

## 新疆炼焦煤生产一级冶金焦的研究与应用

蒋善勇,毛志民

(拜城县众泰煤焦化有限公司,新疆 拜城 842300)

**摘要:**通过对新疆炼焦煤与山西煤特性差异的分析,查找出新疆炼焦煤炼制焦炭热态强度大大低于山西煤炼制焦炭的主要原因,并制定出以新疆煤为主,适当配入山西主焦煤的技术方案,通过40kg捣固小焦炉试验对方案进行验证,最终实现工业化规模量产。

**关键词:**新疆炼焦煤;一级冶金焦;研究与应用

**doi:**10.3969/j.issn.1008-553X.2017.01.019

**中图分类号:**TQ520.6 **文献标识码:**B **文章编号:**1008-553X(2017)01-0060-03

近年来,国内焦炭产能迅猛扩张,从2012年开始至今,焦炭价格持续下滑,产能过剩,我国焦炭行业一直处于全行业亏损状态。拜城县众泰煤焦化有限公司2013年以前只生产热强大于25%、M40 $\geq$ 76%、M10 $\leq$ 8.5%的三级焦。2013年5月,三级焦市场行情陷入低迷,而且疆内焦炭产品同质化严重,公司生产经营面临巨大冲击;同时钢铁行业技术装备升级换代,一级冶金焦(CSR $\geq$ 55%)需求量占疆内冶金焦炭需求量的50%以上。因此,新疆区域的焦化企业要适应新疆市场对焦炭质量的需求,就必须对产品进行提质,保证产品的市场占有率和企业的抗风险能力,但新疆的焦化企业焦炭产品的热态强度均小于50%,难以满足市场需求。为此,新疆炼焦煤生产一级冶金焦的研究是疆内焦化企业发展瓶颈的重大突破点。

## 1 部分新疆炼焦煤与疆外主焦煤的特性及焦炭特性

通过对部分新疆煤和疆外煤的工业分析、炼焦特性指标分析发现,新疆煤与疆外煤的工业分析指标和粘结指数等指标基本没有明显差异,并且新疆煤炼制的焦炭工业分析指标和冷态强度指标均能达到一级冶金焦的指标要求,但热态强度均小于50%。通过对新疆煤和疆外主焦煤进一步分析发现,新疆煤和疆外煤碱度指数有较大的差异,并且所试验煤样中新疆煤具有低硫的特点,含硫量均在0.37%以下,而疆外煤含硫量偏高,均在1.54%以上,见表1。

通过对部分新疆煤和疆外煤进一步分析发现,导致新疆煤反应后强度偏低的主要原因为新疆煤碱度指数明显高于疆外煤。由表2可以看出,试验煤样中疆外煤碱度指数均在2.13%以下,而焦炭反应后的强度均在62.7%以上;新疆煤碱度指数均在2.65%以上,而焦炭反应后的强度均在49.4%以下。

表1 部分新疆煤与疆外煤单种煤40kg小焦炉试验结果对比

煤样名称	煤种	A <sub>d</sub> /%	V <sub>daf</sub> /%	S/ $\mu$	Gr.1/%	M40/%	M10/%	反应后强度/%
疆外 1#	JM25	12.26	23.81	1.73	88	90.3	4.2	72.0
疆外 2#	JM25	12.39	22.28	1.54	81	88.5	4.9	62.7
疆外 3#	JM25	12.71	22.20	1.72	84	89.3	4.5	75.0
疆外 4#	FM26	10.52	27.50	1.75	93	90.6	4.5	73.7
疆外 5#	JM25	10.33	25.82	1.72	80	88.2	4.7	65.8
新疆 15# 焦煤	JM15	10.74	19.50	0.33	65	89.2	7.2	47.5
新疆 25# 焦煤 1#	JM25	10.44	25.40	0.27	77	85.4	4.9	45.6
新疆 25# 焦煤 2#	JM25	10.64	27.09	0.37	87	85.3	4.7	41.6
新疆 25# 焦煤 3#	JM25	8.62	26.49	0.27	77	86.4	4.9	44.5
新疆 25# 焦煤 4#	JM25	11.93	23.91	0.33	74	86.7	5.4	49.4

收稿日期:2016-08-08

作者简介:蒋善勇(1981-),男,毕业于中国矿业大学,工学硕士,高级工程师,从事煤炭洗选及焦化生产技术管理工作,18699789596,jsy19810309@126.com。

表2 部分新疆煤与疆外煤碱度指数及其焦炭反应后强度对比

名称	煤种	反应后强度 /%	碱度指数 /%
疆外 1 <sup>#</sup>	JM25	72.0	0.42
疆外 2 <sup>#</sup>	JM25	62.7	2.13
疆外 3 <sup>#</sup>	JM25	75.0	0.36
疆外 4 <sup>#</sup>	FM26	73.7	0.40
疆外 5 <sup>#</sup>	JM25	65.8	1.96
新疆 15 <sup>#</sup> 焦煤	JM15	47.5	3.05
新疆 25 <sup>#</sup> 焦煤 1 <sup>#</sup>	JM25	41.6	3.72
新疆 25 <sup>#</sup> 焦煤 2 <sup>#</sup>	JM25	44.5	3.28
新疆 25 <sup>#</sup> 焦煤 3 <sup>#</sup>	JM25	49.4	2.65
新疆 25 <sup>#</sup> 焦煤 4 <sup>#</sup>	JM25	20.5	19.41

## 2 研究总体思路

针对新疆地区“有炼焦煤、无高热态强度焦炭”的困境,基于目前还没有比较经济有效的途径直接降低煤的

碱度指数。因此,我们的试验总体思路为:立足疆内高碱度指数炼焦煤资源和疆外优质低碱度炼焦煤资源,通过新疆煤与疆外煤特性互补(碱度指数与含硫量),研制反应后强度大于 55%和大于 60%一级冶金焦的配方,并对配方进行降本优化研究;建立 60 万吨/年优质冶金焦生产示范工程,实现各类配方在 4.3m 捣固焦炉上的规模化生产并逐步推广至 6.25m 捣固焦炉,形成新疆地区高效简洁的煤岩配煤制备一级冶金焦生产技术,摆脱新疆地区“有炼焦煤、无高强度焦炭”的困境,为实现新疆地区优质冶金焦炭产品大规模工业化生产提供技术支撑,提升企业竞争力,促进企业可持续发展。

## 3 半工业试验研究

部分有代表性的半工业试验配煤方案和试验结果如表 3、表 4 所示。

表3 部分有代表性的半工业试验配煤方案

名称	新疆 15 <sup>#</sup> 焦煤 1 <sup>#</sup> (%)	新疆 15 <sup>#</sup> 焦煤 1 <sup>#</sup> (%)	新疆 25 <sup>#</sup> 焦煤 2 <sup>#</sup> (%)	新疆 25 <sup>#</sup> 焦煤 3 <sup>#</sup> (%)	新疆 25 <sup>#</sup> 焦煤 4 <sup>#</sup> (%)	疆外 1 <sup>#</sup> (%)	配煤成本 (元/t)	碱度指数 (%)
配 1	100	0	0	0	0	0	533	3.09
配 2	0	0	100	0	0	0	663	2.91
配 3	0	0		100	0	0	457	2.74
配 4	0	0	0	0	100	0	681	3.04
配 5	0	0	0	0	0	100	1312	0.45
配 6	15	15	0	0	20	35	801	2.15
配 7	10	15	0	5	20	30	754	2.23
配 8	10	15	15	5	10	25	719	2.31
配 9	15	10	20	0	15	20	705	2.32
单价(元/t)	533	404	663	457	681	1312		

表4 部分有代表性的半工业试验配煤结果

名称	A <sub>d</sub> (%)	V <sub>daf</sub> (%)	M40(%)	M10(%)	CRI(%)	CSR(%)
配 1	11.75	1.5	89.2	7.2	48.5	48.2
配 2	12.02	1.69	86.4	4.9	46.2	48.5
配 3	11.74	1.72	86.7	5.4	45.2	46.5
配 4	11.51	1.44	85.3	4.7	49.2	42.3
配 5	13.13	1.28	90.3	4.2	23.5	72.3
配 6	11.94	1.20	88.4	4.4	28.1	63.4
配 7	11.79	0.71	87.4	5.2	29.2	58.4
配 8	11.27	1.86	85.5	4.7	29.4	57.3
配 9	11.35	1.39	85.3	4.9	29.7	53.2

如表 3 和表 4 所示,在各种配煤试验方案中,通过掺配疆外煤,配合煤碱度指数均有所降低,有利于提高焦炭反应后强度。其中,配 5、配 6、配 7 和配 8 均能生产出一级冶金焦。若热强 CSR $\geq$ 55%,则优先选择配 9;若 CSR $\geq$ 60%,则选择配 6。如此,疆外精煤使用量最少,且

焦炭质量满足客户要求。

## 4 工业应用实际

通过对半工业试验结果的分析,我们首先选取配 6 进行热强度大于 60%焦炭进行工业生产,试验抽查的部分炉号结果如表 5 所示,所抽取的炉号检测结果:焦炭

灰分小于 11.97%,挥发分( $V_{daf}$ )小于 1.65%,硫含量小于 0.59%,M40 大于 84.0%,M10 小于 5.4%,热强 CSR 大于 60.4%,完全满足国标一级冶金焦质量指标,公司于

2014 年 3 月开始大规模生产一级冶金焦(CSR $\geq$ 60%)供应山东钢铁公司(喀什分公司)。

表 5 工业生产部分炉号焦炭抽检结果

炉号	$A_d$ (%)	$V_{daf}$ (%)	S(%)	M40(%)	M10(%)	CSR(%)
5#	11.97	0.77	0.58	84.4	5.2	60.4
16#	11.49	1.04	0.57	84.0	5.2	61.5
42#	11.43	1.65	0.58	84.2	5.4	61.7
57#	11.60	0.96	0.58	84.2	5.4	62.1
70#	11.39	0.71	0.59	84.4	5.2	60.8

## 5 项目主要创新点及推广应用价值

### 5.1 主要创新点

(1) 针对疆内炼焦煤不能单独炼制高热强焦炭的难题,开发了以疆内炼焦煤为主,疆外主焦煤为辅的配煤炼焦技术,首次实现了新疆地区自产优质焦炭。

(2) 利用新疆地区炼焦煤低灰、低硫的特性,开发了基于疆内、疆外煤质特性互补的高效配煤炼焦技术,实现了对疆外高硫主焦煤资源的合理高效利用,节约了稀缺优质炼焦煤资源,实现了疆内、疆外炼焦煤资源的协同利用,提高了炼焦煤资源的综合利用率,具有较强的区域示范作用。

### 5.2 推广应用价值

(1) 自 2014 年 3 月,生产 CSR $\geq$ 55%一级冶金焦

28 万吨,生产 CSR $\geq$ 60%一级冶金焦 26 万吨,创造经济效益 6000 多万元。

(2) 促进了新疆地区生产一级冶金焦技术的进步,具有较强的区域示范作用。

(3) 为疆内高碱度指数炼焦煤资源和疆外高硫、高灰炼焦煤资源的协同利用,提供了新的技术途径和成功示范。

### 参考文献

- [1] 蒋善勇,孙乾,郑长科,等. 40kg 捣固小焦炉配煤试验研究与生产效果分析[J]. 煤炭科学技术,2011,39(6):119-121.
- [2] 邓志伟. 配煤炼焦试验研究[J]. 洁净煤技术,2009,16(2):107-109.
- [3] 赵跃民. 煤炭资源综合利用手册[M]. 北京:科学出版社,2004.□

(上接第 59 页)

些重要参数的选取原则和范围,并采用经典公式对干燥过程进行设计计算,结果如表 3。

表 3 设计计算结果

项目	本装置
生产规模(kt/a)	
过程特点	气相双床
裂解气量(Nm <sup>3</sup> /h)	22684
操作压力(MPa)(G)	3.86
操作温度(°C)	15
平均分子量	26.80
含水量(mg/m <sup>3</sup> )	596
吸附剂(分子筛)	3A
吸附剂量(t)	1.3×2
干燥器直径(mm)	1000
床高(mm)	3700
设计吸附容量(%)	10
允许压差(kPa)	10
出口含水量(mg/m <sup>3</sup> )	<1
操作周期(h)	24
再生周期(h)	24

计算结果与工业化装置比较表明,计算结果比较可

靠,可供工程设计参考。

### 参考文献

- [1] 梁娟,张盈珍. 化学工程手册(第四卷)[M]. 北京:化学工业出版社,1995.
- [2] John M. Campbell. Gas Cond Itionniing and Processing Volume 2: The Equipment Moudules(8th Edition)[M]. Oklahoma U.S.A.:John M. Campbell and Company,2004.
- [3] 四川石油管理局. 天然气工程手册[M]. 北京:石油工业出版社,1984.
- [4] 王松汉,何细藕. 乙烯工艺与技术[M]. 北京:中国石化出版社,2000.
- [5] 坎贝尔 JM. 天然气预处理和加工(第二卷)(第五版)[M]. 北京:石油工业出版社,1991.
- [6] SY/T 0076 - 2003, 天然气脱水设计规范[S].
- [7] 时钧,余国棕,汪家鼎,等. 化学工程手册(第二版)[M]. 北京:化学工业出版社,1996.
- [8] 鲁卫国,何巍,尹兆林,等. 干燥系统的工艺改造及优化操作[J]. 乙烯工业,2001,13(2):31-34.
- [9] 谢文奇. 辽化乙烯装置干燥系统的工艺改造[J]. 乙烯工业,1997,9(4):49-52.□

·环保与循环经济·

## 涂料行业清洁生产理论与实践探讨

胡艺民<sup>1,2</sup>

(1.苏州世名科技股份有限公司,江苏 昆山 215337;2.江苏省水基颜料分散体工程技术研究中心,  
江苏 昆山 215337)

**摘要:**介绍了涂料行业清洁化生产的重要性,分析了影响涂料行业清洁生产程度的主要因素。结合生产实践,从生产原辅料的调整、生产工艺改进、加快生产设备更新和维护、改变涂料产品结构、废弃物循环利用等多个方面提出了改善涂料行业清洁化生产程度的建议。

**关键词:**涂料行业;清洁生产;实践

**doi:** 10.3969/j.issn.1008-553X.2017.01.020

**中图分类号:** F426.72; X38

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1008-553X(2017)01-0063-04

清洁生产是指通过选用更清洁的能源及原材料,创新和改进生产技术工艺及生产设备,改善管理方式等一系列措施,在有效提高生产资源利用效率的同时,将对环境的污染危害降到最低,进而推动企业的可持续发展。

涂料是一种能够牢固附着在物体表面形成连续薄膜的材料,广泛应用于建筑、机械、家具等诸多领域。近年来,在国民经济快速增长,工业制造及房地产行业发展等因素的共同作用下,我国涂料行业发展迅猛,是全球涂料产量最大的国家。2015年,我国涂料产量达1710.82万吨,占全球涂料产量的28%。由于我国涂料企业普遍存在规模小,设备简陋,工艺落后,技术力量薄弱,企业分布较为分散等缺陷,涂料生产过程中的“三废”排放和能耗问题较为突出,面临着较大的清洁生产压力。涂料行业清洁生产理论的研究和应用,成为关系到涂料制造企业生存和发展的重要课题。

### 1 涂料行业清洁生产的研究内容及关键工作

涂料行业清洁生产的研究内容包括:①尽量减少使用天然资源,多使用再生资源;②采用低能耗工艺,减少“三废”排放;③在涂料制造过程中,尽量不使用对人体有毒的物质;④严格控制涂料中挥发性有机化合物(VOC)的排放,严禁使用有毒有害溶剂;⑤无污染环境的废弃物<sup>[1]</sup>。

涂料企业生产过程中产生污染物的成分较为复杂,涂料行业的清洁生产需要从原辅料、生产工艺、新技术应用、管理制度优化等多方面进行考虑,是一个较为复

杂的系统工程,其关键工作在于从源头治理,注重从环保型涂料产品及原辅料的开发和应用、生产工艺改进、提高生产管理效率等方面改进涂料生产的清洁化程度。

### 2 涂料行业影响清洁生产的因素

实例研究表明,影响涂料行业清洁生产程度的因素主要来自于涂料原辅料、设备管理、非环保型涂料产品、技术工艺和过程控制、废弃物等多个方面,涂料行业污染物的主要来源途径如表1所示<sup>[2-4]</sup>。

### 3 清洁生产在涂料制造企业中的实践探讨

#### 3.1 生产原辅料的调整

在涂料制造企业中,最为常见的有害原辅料就是挥发性有机化合物,这些挥发性有机化合物往往都是涂料和相关辅料的溶剂,含有大量有毒物质,如甲苯、二甲苯等,会对人以及环境产生较大危害;铅、镉等重金属对于人体的骨骼、神经、血液等各种器官组织会造成较为严重的损害,而涂料产品中使用的颜料和填料往往含有铅、镉、铬等重金属;涂料罐内防腐所用的杀菌剂,往往会释放甲醛,而皮肤长期接触甲醛,可能导致出现接触性皮炎,并影响肝脏功能,出现食欲不振、儿童生长和发育不良等问题。涂料行业的清洁生产方式即要求对有毒的原辅料等进行调整,例如采用无苯的稀释剂、无毒的颜料和填料、不释放甲醛的杀菌剂等替代产品,并加强对采购原材料的环境安全性测试,管控原辅料引入有害物质的风险,实现涂料危害性的大幅度降低。

#### 3.2 生产工艺的改进

收稿日期:2016-10-18

作者简介:胡艺民(1970-),男,毕业于九江学院,工程师,从事涂料用水性色浆的研发、应用和生产管理工作,13606260190,0512-57665888 转 8099, yimin.hu@smcolor.com.cn。

表 1 涂料行业污染主要来源途径及污染物实例

涂料行业污染主要来源途径	污染物实例
原辅料	挥发性有机化合物;颜料、填料等原料中含有的铅、镉等重金属;杀菌剂释放的甲醛。
生产工艺	非封闭式生产对人体的危害;传统投料、调色等工艺引起的污染。
设备	设备陈旧、老化、保养不善等原因导致的生产效率偏低、能耗增加;设备保温性差导致的能量流失;废水处理能力不达标。
产品结构	传统溶剂型涂料占比高,挥发性有机溶剂等有害物质较多。
废弃物	生产过程中大量使用有机溶剂,导致的挥发性有机化合物排放;设备清洗过程中产生的有害溶剂、废弃涂料;不正确的固体废弃物处理方式。
管理漏洞	生产过程中的漏、冒、滴现象导致的原材料浪费及污染;未能严格控制生产过程中的能耗。

随着清洁生产压力的增大,涂料等行业出现了众多的新工艺,这些新工艺的运用对于降低涂料生产过程的污染,提升生产过程清洁化程度提供了显著帮助。

以涂料调色为例,传统调色大多以手工调色为主,通过专业调色员先小批量调色,确定色浆品种、比例和添加量后,再将大批量色浆与聚合物乳液等经混合、灌装制备有色涂料。由于人工调色的精确度和重现性较低,往往需要多次调色,并多次添加各类色浆、聚合物乳液等原料才能完成调色,生产过程污染和浪费较大,而涂料自动调色系统则是近年来流行的一种以调色软件计算色浆添加品种和添加量,并自动添加色浆,经振荡混匀制造有色涂料的新型调色方式。使用该方式进行调色,不仅有利于减轻涂料生产企业对专业调色人员的依赖,摆脱服务距离的限制,降低调色环节的人工成本,也是企业实现清洁化生产的重要途径。

涂料制造企业的粉尘污染一直是涂料行业“三废”排放的重要来源,部分企业在粉体投料装置内加装插入式脉冲反吹吸尘器,可保持开粉阶段釜内负压,并将吸附的颜料、填料等粉尘脉冲反吹回落到釜内,回收率可达 99% 以上,既保证了粉尘排放不超标,又减少了物料损失,还提高了生产的清洁化程度,可谓一举多得。

### 3.3 加快设备更新,注重设备维护

与国外涂料生产与销售高度集中在 PPG、阿克苏诺贝尔、立邦等少数几家跨国企业手中不同,我国涂料制造企业大多规模较小,生产设备投入较少,设备使用周期长,且长期缺乏专业维护,导致设备生产效率低,能耗高。通过加大设备投入力度并对设备进行专业维护,可以有效提升设备生产效率,降低能耗,提升生产过程的清洁化程度。

### 3.4 改变涂料产品结构

随着多项涉及涂料行业 VOC 排放的强制性国家标准的颁布和实施<sup>[5-9]</sup>,传统溶剂型涂料的生产和应用面临

着巨大的法规限制。涂料制造企业需要顺应社会的发展趋势,通过大力发展粉末涂料,推进涂料水性化等途径,降低溶剂型涂料在产品中的占比,进而降低涂料行业挥发性有机化合物对人员和环境的危害。

### 3.5 重视循环利用,减少废弃物排放

涂料企业在生产过程中会产生很多废物,而这些物料很多都可以进行再利用,例如循环使用冷却水,重复利用绳子、编织袋以及塑料桶等包装材料,回收利用废弃溶剂、树脂等产品。这种废弃物的循环利用,在减少废物排放的同时,可以产生良好的经济效益。

### 3.6 优化生产管理,杜绝管理漏洞

为了实现资源及能源等最大限度的利用,涂料企业要对其生产过程进行严格管理,建立严格的管理制度并加强执行。需要对涂料生产各环节制定精确的能耗考核指标,并加强考核;针对涂料行业产品种类多,原材料及配方复杂等情况,加强生产工艺研究,建立严格的作业指导书和操作规程,提高生产工艺的标准化程度,减少操作的随意性,有效降低能耗;通过上岗培训、组织在岗学习、落实奖惩措施等方法,加强员工的清洁生产意识,减少因为操作不当等原因造成的污染。

某涂料制造企业的清洁生产管理优化方案和实施后的效果如表 2 所示,可见通过生产管理的优化可以显著提高生产的清洁化程度,并创造较佳的经济效益。

## 4 总结

在环境保护观念日益强化的时代背景下,我国在大气污染防治、可溶性有害金属元素等方面加强了各项环保法规和政策的制定与执行,我国涂料工业面临着巨大的清洁生产压力<sup>[1]</sup>。企业通过从生产原辅料的调整,改进生产工艺,加快生产设备更新和维护,改变涂料产品结构,废弃物循环利用,改善管理等途径,小投入大收益,最大程度减少其对环境的污染,进而实现企业的稳定、可持续发展。

表 2 某涂料制造企业的清洁生产管理优化方案和实施后的效果

方案类型	方案名称	方案简介	清洁生产效益
生产工艺改进	采用自动调色系统	使用涂料调色机进行调色,提高调色效率,减少调色过程中的有色漆浪费。	减少浪费,降低劳动负荷,减少调漆釜的清洗浪费
	冷却水循环系统的建设和优化	企业原来无冰水系统,研磨等工艺采用自来水直排方式,现进行优化,增设冰水机和冷却塔,改用循环冰水系统,冷却效果更好,同时减少新鲜水使用量。	年节水 2000 吨
设备维护和更新	搅拌机更新	企业搅拌机已经使用多年,部分设备超过服役时间(5年),造成搅拌机设备能耗大,产出效率低,通过对企业 8 台搅拌机全部进行更新,以满足产品高品质的要求。	提升生产效率,年节电 10 万度
	照明灯节能改造	企业采购 200 只 LED 节能灯,将办公楼、车间、流水线操作台照明灯逐步换用 LED 节能灯,在满足照度要求下,节约电能。	年节电 4 万度
废弃物回收利用和废弃物减排措施	生产废水收集再利用	企业原来生产废水直接经过管道进入到废水处理站,与部分非生产废水混合,经过化学处理达标后才能排放,现在在生产现场废水源头直接收集分类利用,减少废水处理负荷。	年减少废水处理量 150 吨
	大包装替换小包装	原来采用小包装方式,造成包装材料的增多和废包装桶回收的麻烦,现改用大包装的方式,提高包装效率,节约原材料。	减少包装材料和浪费
加强管理	车间地坪整理	公司建厂时间较长,原有车间、储存区地面防腐都有损坏,导致污水有渗漏的风险,现对储存区地面及车间地面重新进行纳米硅密封固化防腐处理。	减少废液泄漏
	空调设备定时定温设定使用	办公室、厂区车间空调设施均实行定时定温设定(夏天 > 26℃,冬天 < 18℃),减少能源消耗。	节电 1.2 万度
	开展清洁生产培训活动	定期或不定期开展“清洁生产培训”活动,提高职工清洁生产意识和技术水平;企业对每位员工进行合理化建议知识培训。每年要求每位员工提一条合理化建议,内容包括生产经营全过程。每月组织评估组对员工递交的合理化建议进行评估,按照实现的经济效益或社会效益进行不同等级奖励。	节能降耗
	成立“环卫利废”小组	成立“环卫利废”小组,吸收普通员工积极参与。	减少浪费

## 参 考 文 献

- [1] 张钟宪.环境与绿色化学[M].北京:清华大学出版社,2005:168-169.
- [2] 贾英,周运诚.涂料工业清洁生产潜力分析[J].涂料工业,2013,43(5):57-61.
- [3] 聂雪涛,罗冬梅,杨恒学,等.涂料行业清洁生产审核实例研究[J].四川环境,2013,32(4):112-116.
- [4] Zhang W Q, Wang W Q, Wang S B. Environmental Performance

- Evaluation of Implementing EMS (ISO 14001) in the Coating Industry: Case Study of a Shanghai Coating Firm [J]. Journal of Cleaner Production, 2014, 64: 205-217.
- [5] GB 18582-2008, 室内装饰装修材料内墙涂料中有害物质限量[S].
- [6] GB 24408-2009, 建筑用外墙涂料中有害物质限量[S].
- [7] 万祥龙,郝国防,王叶.涂料行业的环保政策解读及应对策略[J].涂料工业,2014,44(3):75-80.□

(下转第 67 页)



## 含环氧氯丙烷生产废水碱性预处理研究

孟祥松

(黄山华惠科技有限公司,安徽 黄山 245900)

**摘要:** TGIC 生产过程中产生的含环氧氯丙烷工艺废水有机物浓度高,难以直接进行生化处理达标排放。而环氧氯丙烷与水共沸,采用减压蒸馏无法分离。采取加片碱回流水解废水中环氧氯丙烷,再通过减压蒸馏,可大幅降低蒸馏冷凝水中有机物含量。

**关键词:** TGIC; 环氧氯丙烷; 碱性条件; 减压蒸馏

**doi:** 10.3969/j.issn.1008-553X.2017.01.021

**中图分类号:** X703

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1008-553X(2017)01-0066-02

TGIC 生产过程中环氧氯丙烷作为一种主要原料参与反应,生产的废水中含有环氧氯丙烷,生产过程中已采用减压蒸馏回收环氧氯丙烷,但因环氧氯丙烷与水共沸,减压蒸馏出的冷凝水中仍含有环氧氯丙烷,有机物浓度依然高,难以直接进入生化系统处理而达标排放。环氧氯丙烷可在酸性条件下水解<sup>[1]</sup>,因 TGIC 生产工艺在碱体系下反应,实验对含环氧氯丙烷废水进行碱性条件下水解,将其转化成缩水甘油<sup>[2]</sup>,解决其与水共沸问题,再通过减压蒸馏达到降低废水中有机物含量的目的。

## 1 材料与实验方法

### 1.1 实验器材

四口烧瓶(500mL)、冷凝管、锥形瓶(250mL)、电加热套、搅拌装置、温度计、牛角管、蒸馏头、循环水式多用真空泵、数显恒温水浴锅、5B-3F 型 COD 快速测定仪。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 单因素试验

加碱量、温度和回流时间是影响废水中环氧氯丙烷水解速率的基本因素,采用单因素试验对其进行考查。考查加碱量时分别采用质量比 2.5%、3%、3.5%、4%,温度为 80℃,回流时间 2h;考查温度时分别采用 50℃、60℃、70℃、80℃水浴温度,加碱质量比 4%,回流时间 2h;考查回流时间时分别采用 0.5h、1h、2h、4h,温度为 80℃,加碱质量比 4%。水解后再通过减压蒸馏收集冷凝液,测定冷凝液中 COD 值。

#### 1.2.2 COD 检测方法

采用滴加连华科技 COD 快速测定试剂后,165℃消解 10min,冷却后比色测定 COD 值。

### 1.3 废水水质

采用 TGIC 生产工艺,废水经减压蒸馏回收环氧氯丙烷后废水,水样无色澄清,pH 值为 7,COD 浓度值为 70000mg/L。

## 2 结果与讨论

### 2.1 加碱量对反应的影响

加碱量是影响环氧氯丙烷水解的重要因素之一。固定反应条件:水浴温度 80℃,回流时间 2h,加碱量分别按废水质量比 2.5%、3%、3.5%、4%投加,水解后减压蒸馏收集冷凝液,检测 COD 值,加碱量对 COD 值影响见表 1。

表 1 加碱量对蒸馏后冷凝液 COD 值的影响

加碱量(质量比,%)	冷凝液 COD 值(mg/L)
2.5	3500
3	2100
3.5	1300
4	660

由表 1 可知,随着加碱量的增加,蒸馏后冷凝液的 COD 值随之降低。碱量增多会造成盐分增加,造成后续污水生化处理不稳定,合适碱量对废水预处理效果至关重要。

### 2.2 温度对反应的影响

固定反应条件:加碱量按废水质量比 4%投加,回流时间 2h。水浴温度设定 50℃、60℃、70℃、80℃,水解后减压蒸馏收集冷凝液,检测 COD 值,水浴温度对 COD 值影响见表 2。

由表 2 可知,温度变化对蒸馏后冷凝液 COD 值影响较明显,当水浴温度达 80℃时,水解后废水经减压蒸馏后冷凝液 COD 值低于 700mg/L。

### 2.3 回流时间对反应的影响

收稿日期:2016-10-26

作者简介:孟祥松(1985-),男,毕业于安徽工程大学,助理工程师,从事环保管理工作,18905592544,hshhkj@126.com。

表 2 水浴温度对蒸馏后冷凝液 COD 值的影响

水浴温度(°C)	冷凝液 COD 值(mg/L)
50	8070
60	5310
70	2790
80	610

表 3 回流时间对蒸馏后冷凝液 COD 值的影响

回流时间(h)	冷凝液 COD 值(mg/L)
0.5	35480
1	9326
2	645
4	613

固定反应条件:加碱量按废水质量比 4%投加,水浴温度设定 80℃,回流时间分别以 0.5h、1h、2h、4h 进行,水解后减压蒸馏收集冷凝液,检测 COD 值,回流时间对 COD 值影响见表 3。

由表 3 可知,回流时间为 2h,水解后减压蒸馏冷凝液 COD 值已低于 700mg/L,回流时间延长至 4h,水解后减压蒸馏冷凝液 COD 值变化不大。

### 3 结论

TGIC 生产过程中产生的含环氧氯丙烷废水经加碱回流水解后,能将环氧氯丙烷转变为缩水甘油,从而解决蒸馏过程中环氧氯丙烷与水共沸问题。水解过程中,加碱量、温度和回流时间对冷凝液 COD 值有很大影响,随着碱量增加,温度升高和回流时间延长,后续减压蒸馏冷凝液 COD 值降低明显。

#### 参考文献

- [1] 秦自明,王瑞林,邓郁. 酸催化环氧氯丙烷水解反应机理的研究[J]. 化学研究与应用,1992,4(1):40-45.  
[2] 王敏,薛永强,崔子祥. 环氧氯丙烷碱催化水解反应的研究[J]. 应用化工,2010(1):57-59.□

## Alkaline Pretreatment of Epichlorohydrin in TGIC Production Wastewater

MENG Xiang-song

(Huangshan Huahui Technology Co., Ltd., Huangshan 245900, China)

**Abstract:** In view of the concentration of organic matter in the wastewater containing epichlorohydrin is high in the process of producing TGIC, it is difficult to directly carry out biochemical treatment to reach the standard of discharge, as epichlorohydrin and water by azeotropic distillation, can not be separated by reduced pressure distillation, using adding alkali to back-flow and hydrolysis of epichlorohydrin in waste water, and then through reduced pressure distillation can greatly reduce the organic matter content in distilled condensate water study on alkaline pretreatment of epichlorohydrin production wastewater.

**Key words:** TGIC; epichlorohydrine; alkalinity condition; reduced pressure distillation

(上接第 65 页)

## Theory and Practice Discussion on Cleaner Production in Coatings Industry

HU Yi-min<sup>1,2</sup>

(1. Suzhou Sunmun Technology Co., Ltd., Kunshan 215337, China; 2. Jiangsu Engineering Research Center for Water-based Pigment Dispersion, Kunshan 215337, China)

**Abstract:** The importance of cleaner production in coatings industry was introduced in this article, and the main influencing factors of cleaner production in coatings industry were analyzed. Combined with production practice, a lot of suggestions were put forward to improve the degree of cleaner production in coatings industry, such as changing the raw materials, improvement of production process, renewal and maintenance of equipments, structural optimization on coating products, recycling of waste materials, and so on.

**Key words:** coatings industry; cleaner production; practice

# 化工设备的工程设计方法

范强强

(安徽实华工程技术股份有限公司,安徽 合肥 230091)

**摘要:**从设计的原理、方法、标准和绘图等方面,概述了化工设备的工程设计,并探讨了实际设计中存在的问题和建议。

**关键词:**化工设备;工程设计方法;绘图

**doi:** 10.3969/j.issn.1008-553X.2017.01.022

**中图分类号:** TQ050.2      **文献标识码:** B      **文章编号:** 1008-553X(2017)01-0068-03

化工设备应用广泛,结构形式复杂,安全可靠性要求高,因此,对化工设备设计人员的要求也随之提高。化工设备的工程设计包括设计原理和绘图方法。了解化工设备的设计原理,对于把握设计产品的安全合理性至关重要。把握化工设备的绘图方法对于提高企业的设计效率大有裨益。本文就化工设备的工程设计方法和实际中遇到的问题进行探讨。

## 1 设计的原理

化工设备设计主要是在把握设计标准的基础上,设计出安全合理经济的产品。标准规范介绍了各种形式化工设备的设计原理和规则。熟悉化工设备的设计原理,需要了解化工设备的结构和计算模型。

化工设备根据结构的不同,具有不同的计算模型,卧式容器的计算模型是对称外伸悬臂梁,塔器的计算模型是多自由度振动体系。总的来说,化工设备的计算模型可以从结构、受力和约束三方面来分析。化工设备的结构由外壳、内件和支座等组成,外壳多为圆柱壳体或球壳。约束指的是设备的支撑方式,包括支座、鞍座、裙座和球罐支柱等。受力主要是压力、液柱静压力和接管载荷等。不同形式的设备承受不同的载荷,并且主次载荷并不相同,比如,卧式容器和换热器不考虑横向风载荷,但是塔器和球罐需要考虑风载荷(且是主要载荷),还需考虑水平风力和水平地震力。

总而言之,化工设备设计的原理包括结构的设计和计算。结构设计主要是确定不同设备的外形和内件形式,使其满足工艺要求;结构计算主要是确定计算模型,使设备及零部件满足强度、刚度、稳定性和使用寿命的要求。此外,设计是制造的上游工序,因此,设备设计还要考虑制造和检测的要求<sup>[1]</sup>。

## 1.1 工程设计方法

化工设备的设计包括零部件的设计和总体设计。具体设计方法上包括材料选择、结构选型和尺寸计算、材料选择需要考虑工艺介质和各种材料的物理化学和机械加工性能等。结构选型一方面指的是工艺的设备选型,另一方面指的是设备的强度计算模型,比如开孔补强方法采用补强圈还是厚壁管或者增加壳体壁厚的整体补强。尺寸计算指的是确定满足工艺要求和设备强度要求的尺寸。

零部件的设计可分为标准件的选型和非标件的设计。对于标准件的选型来说,需要设计者充分了解标准件的适用范围,做到既满足工艺和结构要求,又经济合理。当设备的设计条件超出标准件的使用范围时,就需要设计者设计非标件。对于非标件的设计,需要设计者从计算模型上把握产品的合格标准,在满足产品要求的前提下,追求设计的最优化。非标件的设计经常使用经验对比的设计方法,主要是参考标准件和竣工图纸的形状和尺寸作为初始参数,补充输入新的设计参数,利用SW6的校核模式来验证是否合格,若合格则可采用,否则需要修改尺寸,重新校核,直至合格。这种方法既可以借鉴原有的成功经验,又同时满足计算的要求,提高了非标件设计的效率。

总体设计是将整个设备作为一个计算模型,重点考查零部件之间的连接方式以及连接后产生的局部应力,同时分析整个设备在整体载荷下的安全问题,比如塔器在风载荷、地震载荷和内压共同作用下的应力响应。

SW6是化工设备计算软件,包括零部件设计和设备设计。利用计算机的计算方便性,结合理论知识,可以提高设计的效率和产品的品质。

收稿日期:2016-07-08

作者简介:范强强(1988-),男,硕士研究生,毕业于华东理工大学化工过程机械专业,从事化工设备设计工作,15155199601, fanqq@gcsj.com。

### 1.1.1 化工设备的壁厚

化工设备是根据弹性失效和弹塑性失效准则来设计的。壁厚尺寸是设备满足载荷和工艺要求的关键尺寸。理解化工设备各种壁厚的含义对于合理准确的设计至关重要。计算壁厚指的是满足强度要求的厚度,这是强度要求的厚度,以解决设备在这种载荷下可不可以用的问题。最小壁厚大多是刚度要求的厚度,解决设备变形的问题。腐蚀裕量保证了设备的使用寿命(对均匀腐蚀来讲)。设计厚度是强度和使用寿命要求的厚度,等于计算厚度(或最小厚度)加腐蚀裕量,所以,设计厚度可以保证设备在使用寿命内的强度安全。

筒体的名义厚度 = 设计厚度 + 负偏差 C1 + 圆整,圆整量是富裕的厚度,此类富裕厚度反映出设备的最大允许工作压力往往大于设计压力。封头的名义厚度需要考虑制造减薄率,封头的最小成形厚度只有大于等于设计厚度,才能保证封头的强度和使用寿命。

### 1.1.2 不同设备壁厚的决定因素

不同的设备有不同的计算模型,因此,不同的设备也就具有不同的关键厚度。关键厚度指的是决定受压元件名义厚度的关键因素要求的厚度。球罐的关键厚度是内压、开孔补强、a点组合应力决定的厚度中最大者。根据经验,球罐壳体的壁厚,大多由支柱和壳体相交最低点的应力决定。卧式容器的关键厚度是内压、开孔补强、鞍座应力决定的厚度中的最大者。一般来说,中低压卧式容器的壁厚大多是由鞍座处壳体厚度决定的。塔器的关键厚度是内压、开孔补强、地震力和风压决定的厚度中的最大者。中低压塔的最大壁厚是由地震力和风压共同决定的。大型储罐的壁厚是由内压(氮封压力)、风压、地震力、物料和自重决定的。一般来说,壁厚主要由液柱静压力或内压决定。除此之外,对于一些特殊的容器,我们还需要特别考虑接管载荷对壳体厚度的要求,比如高温高压反应器封头上接管载荷对封头壁厚的要求。了解不同设备的关键厚度,对于我们掌握化工设备的安全设计至关重要。

## 1.2 设计标准

设计标准是设计的依据。设计者只有熟悉设计标准的内容,理会设计标准表达的内涵,才能准确地利用好标准,设计出合格的产品。

标准按照设计内容可以分为设备级标准、零部件标准和施工标准。设备标准包括塔设备、换热设备、反应设备、储运设备标准。零部件标准包括钢制管法兰、紧固件、垫片标准、设备法兰、支座等标准。除此之外,了解压力容器的材料标准,在已知的介质和环境条件下,选择

合适的材料,保证结构的安全和使用寿命。

我国标准的特点是相互联系,相辅相成,所以学习标准不可只见树木不见森林。首先,就单个标准来讲,要把握标准的使用范围和选择原则;其次,由于我国标准是层层相关的,包括法规、规范、行业标准等,因而使用标准时不仅要把握该标准本身,还要结合与该标准相关的其他标准,这样才能更透彻地理解标准的含义,更准确地把握标准,设计出更优秀的产品。

随着社会和学术的发展,标准规范也在不断更新,各个国家的标准也存在差异<sup>[2-3]</sup>。对于更先进、更经济的新标准来说,老标准相对保守,不经济,存在不足。所以设计者要不断学习新标准,学习新的设计方法和设计理念,这样才能做到与时俱进,设计出更加安全可靠、经济合理的产品。

## 1.3 绘图

图纸是设计理念和结果的表达。化工设备由于其结构的特点,其绘图方法也和一般的机械制图不太一样。绘图对于化工设备的设计十分重要:一是可以表达设计理念;二是可以确定零部件的配合尺寸;三是可以检查设计中的一些干涉问题。

化工设备的绘图顺序是先按比例绘制所有的零件图,之后利用配合关系组装出总图。当零件之间,特别是内件之间存在干涉时,需要重新修改零件尺寸,校核验证,直至没有干涉为止。在绘制整体的装配图后,需要绘制零件之间的节点图,比如焊接节点图、局部放大节点图等。之后添加必要的制造、检验和安装使用的技术要求。最后,统计材料,填写明细表,完成绘图。

绘图中的尺寸可以分为两类:一类是计算出来的精确尺寸,比如工艺的筒体内径和管口尺寸,设备强度计算出的筒体壁厚等;另一类是规则经验尺寸,也就是说该类尺寸不需要经精确的公式计算,只是根据规则和经验而定的,比如高温塔器裙座的过渡段的长度要大于五倍的保温层厚度,且不小于500mm;焊缝间距宜大于三倍壁厚且不小于150mm等。因此,绘图尺寸来自于设计者的计算和设计规则。

传统的CAD绘图方法自动化程度不高,生产效率低。随着计算机的发展,更加智能的绘图方法不断出现,大大提高了绘图效率和准确性,比如,交互化、智能化的化工设备CAD绘图系统、PVCAD系统等<sup>[4-5]</sup>。

## 2 存在的问题和建议

化工设备的设计标准都有一定的使用范围,实际设计中往往会超出标准的使用范围,比如计算模型不同、载荷工况不同等。因此,设计者不仅要把握标准的内容,

同时还要把握计算的本质。在有标准的时候严格使用标准,在没标准可以参照的时候,要依据相关的知识,运用合理的简化和计算方法,设计出合格的产品,比如螺纹锁紧环换热器、夹套搅拌容器等。这类设备的设计一方面可以利用经验对比法,参考以前的图纸进行结构设计;另一方面要根据力学的原理,建立力学模型,进行计算校核;此外,利用有限元法可以对复杂的结构进行分析设计、优化设计或校核等。

设计标准的层次和行业众多,针对同一问题,可能不同的标准具有不同的表达方式或者侧重点。设计者不仅要把握标准的内容,更要理解编制标准者的初衷,把握标准的原理。在众多的标准中选择最适合产品工况条件的标准进行设计。

设计中需要经常使用标准件,使用标准件可以方便设备的设计和制造。标准件可以直接选择型号,不必再进行计算。但是,实际设计中,当我们选择了标准件,同时需要修改标准件的某个尺寸时,此时的标准件就不能算标准件了,必须重新计算,合格后才可选用,比如,球罐人孔法兰盖,可以选择标准件,如果需要在法兰盖中心再接一个排凝管,此时法兰盖就算是非标件了,需要重新计算。类似的问题还有标准法兰的内径选择,一般标准法兰并不给出法兰内径,只是要求法兰内径与对接的

接管内径相同。由于接管和法兰的计算模型不同,接管的壁厚和法兰应力校核需要的直边段厚度不一定相等<sup>⑩</sup>。因此,对此类情况下的标准件,在苛刻工况下,为了安全可靠,应进行必要的校核后再选用。

### 3 结论

化工设备的工程设计方法包括设计的原理、标准和绘图方法。设计原理是设计的根本,设计标准使设计更加规范和准确,绘图是设计思路和计算结果的表达,设计原理和图纸相辅相成。只有了解了化工设备的计算原理和设计标准,才能设计出安全经济合理的产品。

#### 参考文献

- [1] 陈建俊.从制造角度看化工设备的设计[J].化工设备与管道,2005,42(6):1-7.
- [2] 丁伯民.对压力容器有关标准的一些看法[J].化工设备与管道,2008,45(2):1-3.
- [3] 丁伯民.压力容器标准应用的探讨[J].化工设备与管道,2001,38(2):5-10.
- [4] 林杰.交互式、智能化化工设备 CAD 系统的开发[J].化工设备与管道,2012,49(3):47-49.
- [5] 曹文辉.化工设备 CAD 系统的实现模式[J].化工设备与管道,2008,45(2):15-18.
- [6] 苏月.法兰的非标设计[J].广州化工,2014,42(13):165-168.□

#### ·信息·

## 运用“超微粉碎——改性”一体化生产工艺摆脱“黑”时代 浙江丰利炭黑粉碎生产线持续热销

2016年12月26日上午,上海某贸易公司向浙江丰利叶向红总经理打来报喜电话,称赞炭黑粉碎生产线已在泰国的生产企业安装成功,投入使用,所产炭黑的各个指标均达到要求,泰商十分满意。另外一家外商闻讯后也要下单订购同款设备。

原来这家上海贸易公司是专门遴选国内优秀超微粉碎设备销往国外的合作伙伴,是丰利的老客户,已向丰利多次采购数台粉碎设备销往日本。由于设备运行稳定,日本使用单位反馈良好,口碑甚佳,所以在2016年初,专程前来丰利再次下单订购销往泰国。

这是一款什么设备,为何如此获得外商的青睐?

炭黑是一种无定形碳,轻、松而极细的黑色粉末,比表面积非常大,用途广,可作黑色染料,用于制造中国墨、油墨、油漆等,也用于做橡胶的补强剂和专用色素等。

综观目前我国90%以上的炭黑是用油炉法工艺生产,该工艺因粉尘污染等问题,使炭黑生产行业一直难以摆脱“黑”时代。针对这一状况,国家高新技术企业浙江丰利粉碎设备有限公司组织科研人员进行攻关,吸收消化国内外先进技术再创新,自主研发成功新款粉碎设备,用机械研磨的物理方法,对炭黑进行粉碎,由集料器、脉冲和风机等配套装置对粉碎后的物料进行收集,然后用机械冲击的方法对物料进行表面包覆改性,提高其分散性,得到满足使用要求的改性炭黑。整套设备运用“超微粉碎——改性”一体化生产工艺,解决了炭黑生产的粉尘污染问题,使整个产品在生产过程中清洁环保。整套流程采用自动控制,简化了生产流程,提高了生产效率,从而降低了生产成本。

目前,该生产线已被国内炭黑主要生产企业采用,热销日本、泰国等东南亚市场。

(吴红富)

(浙江丰利热线:0575-83105888、83100888、83185888、83183618;丰利网址:www.zjfengli.com)

# 液力透平在渣油加氢装置中的应用

蔡学

(中国石化石家庄炼化分公司,河北 石家庄 050099)

**摘要:**介绍了液力透平的结构、原理和在石家庄分公司150万吨/年渣油装置的应用情况及节能效果,并对运行中存在的问题进行分析,提出改进措施,达到安全平稳运行的目的。

**关键词:**渣油加氢;液力透平;机械密封;节能

**doi:**10.3969/j.issn.1008-553X.2017.01.023

**中图分类号:**TE624.43      **文献标识码:**B      **文章编号:**1008-553X(2017)01-0071-03

石家庄炼化分公司150万吨/年渣油加氢处理装置于2014年9月建成投产,装置操作压力16.5MPa,反应器出口温度380℃。为回收热高压分离器到热低压分离器物料的势能,降低装置能耗,设计了反应进料泵由电机和液力透平共同驱动的泵组形式。从技术成熟可靠、业绩优良的原则考虑,经过询比价最终选用了福斯公司的高压进料泵和液力透平机组。在装置正常运行负荷下,液力透平可回收电机功率的30%左右,节能效果明显。

## 1 液力透平的原理、结构及泵组的布置方式

### 1.1 原理

液力透平是将流体工质中蕴有的能量转换成机械功的机器,又称涡轮机。其原理是以高压的反应产物作为介质,从透平的吸入口流入,再从透平出口排出,流体所具有的能量在流动中,经过蜗壳时转换成动能,流过叶轮时流体冲击叶片,推动叶轮转动,从而驱动转子旋

转。

### 1.2 结构形式和特点

液力透平的设计参数和液力透平、主电机和反应进料泵的布置方式分别见表1和图1。

表1 设计参数

型号	3 × 10.25 HDO - 12 stg
泵形式	BB5
正常流量(m <sup>3</sup> /h)	141
额定流量(m <sup>3</sup> /h)	197
入口压力(MPa)	16.5
入口温度(℃)	350
出口压力(MPa)	2.8
出入口压差(MPa)	13.9
扬程(m)	-1985
操作点效率(%)	59
转速(r/min)	2980
额定功率(kW)	450

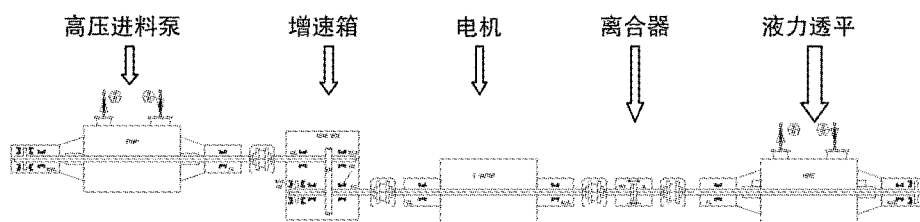


图1 设备布置图

透平的结构:液力透平执行AP1610第10版标准,泵型为BB5形式,双壳,内壳水平剖分,叶轮背靠背设置。此种设计可平衡转子大部分轴向力,外壳为筒形结构,多级两端支撑;内部壳体只承受中间段出口压力与总的出口压力的压差,外部壳体承受出口与外部的压

差;泵体拆装较为简单,转子可整体装入或取出,保证了转子的动平衡精度。

### 1.3 机械密封的结构特点

#### 1.3.1 液力透平机械密封各参数(表2)

#### 1.3.2 密封布置图(图2)

收稿日期:2016-10-08

作者简介:蔡学(1979-),男,毕业于河北科技大学,从事设备管理工作,15831101598,0311-80862276, cxzk1979@163.com。

表 2 液力透平机械密封各参数

密封型号	609HTC
冲洗方案	32/53C/62
外冲洗压力(MPa)	2.8
外冲洗介质	蜡油
外冲洗介质温度(℃)	100
隔离液压力(MPa)	3.0
62 方案冲洗介质	氮气

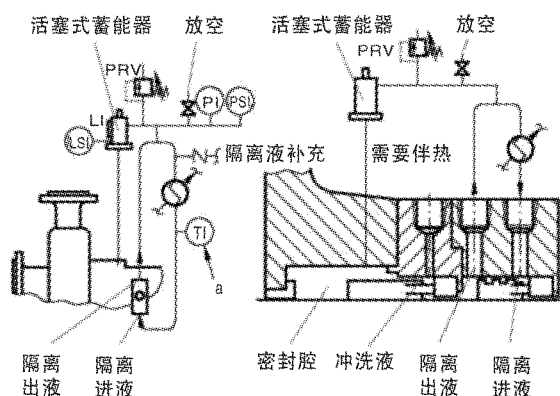


图 2 密封布置图

### 1.3.3 密封冲洗方案的选择

根据 API682, 冲洗方案 53C 如图所示, 隔离液通过泵送环循环, 并通过冷却器冷却后进入密封中间冷却密封面。隔离液的加压方式是通过活塞式蓄能器的级差式活塞, 引液力透平密封腔压力作为压力源, 通过级差活塞, 将隔离液压力提高到高于密封腔 0.15 倍左右, 内侧密封波纹管只承受两侧的压差, 大概 0.3MPa 左右, 外侧选用弹簧式机械密封。操作中注意蓄能器从密封腔的引压线保证一定的温度, 防止介质冷凝后无法传递压力而使两侧压力相差较大, 致使内侧密封过早损坏。此处引压线设计使用了电伴热, 巡检时应注意检查该处温度。

液力透平内介质温度大概 360℃ 左右, 介质温度较高, 机械密封的工作环境较恶劣, 为降低密封腔温度, 增加 32 外冲洗方案, 选用常减压装置洁净蜡油, 降低密封腔温度, 改善内侧密封工况, 由于常减压来蜡油压力仅有 0.7MPa 左右, 而密封腔压力大概 2.8 ~ 3.0MPa, 需通过增压泵加压到 3.0MPa 以上才能注入密封腔。

该机械密封首级采用波纹管密封, 主要用来承受高温, 二级采用弹簧式密封, 主要目的是承受高压, 这种结构的密封腔可以承受 6.0MPa 压力, 远远高于 plan53B 冲洗方案所允许的密封腔压力<sup>[4]</sup>。

机械密封 53C 方案相比 53B 降低了内部波纹管的工作压力, 仅承受两侧压差, 对压力变化不敏感, 能延长机械密封的使用寿命。

**辅助密封:** 由于机械密封在运行过程中密封面温度很高, 隔离液泄漏出来后与大气接触, 结焦的可能性很大, 因此此次设计了 62 方案, 使用氮气作为隔离气, 防止氧气与漏液接触后结焦, 并将漏液吹出密封腔。

## 2 投用后液力透平出现的问题及分析

由于 plan32 冲洗蜡油装置外来压力低, 需封油泵进行增压, 液力透平自 12 月投用后共开停 5 次, 其中由于封油泵问题停泵 2 次, 机械密封泄漏停泵 1 次, 由于生产安排调整, 装置正常安排停泵 2 次。

### 2.1 封油泵的停运问题分析

液力透平投用后, 由于封油泵自停, 为保证机械密封的运行寿命, 停运液力透平共三次, 经分析, 有的是由于蜡油粘度的变化引起封油泵的功率增加, 导致电机自停, 有的是由于联轴器发生问题导致封油泵自停。该泵联轴器为齿式联轴器, 内齿套为胶木材质, 强度低, 易老化, 运行中电机泵负荷变化时对内齿的冲击较大, 且胶木强度较低, 多次负荷变化后对内齿造成损伤, 最终在齿轮泵负荷发生变化时内齿断裂, 导致联轴器脱开。

**解决措施:**

(1) 封油罐增加伴热线, 防止新鲜蜡油在输送过程中由于温度降低造成粘度增大而增加泵的功率。

(2) 增加一台备用封油泵, 当压力低时报警, 及时启动备用泵, 保证封油的注入, 此项目正在实施过程中。

(3) 联轴器材质升级, 将内齿套材质由胶木更换为 45# 钢材。

以上措施实施后, 未再发生由于封油泵停运造成液力透平停车的现象。

### 2.2 机械密封问题

机械密封投用共运行 2500h 左右, 机械密封泄漏 1 次, 经拆检未发现结焦, 动静环未发现明显损坏。分析原因认为: 一方面是由于液力透平进料量的波动对密封的稳定运行有一定的影响, 在密封泄漏前几次透平进料量的变化, 最大波动 20M<sup>3</sup>/h 左右, 流量波动引起密封腔的压力波动, 引起摩擦副上的密封比压变化, 加速了密封的失效; 其次由于透平出口压力低, 由 16.5MPa 降到 2.8MPa, 压力下降使介质中气体析出, 使出口压力不稳定, 使密封腔的压力有一定波动, 反复作用使摩擦副过早失效, 造成机封的泄漏。

**泵体温差应力变形对密封的影响:** 泵体长 2900mm, 介质温度 360℃ 左右, 运行中上下壳体有一定的温差, 在环境温度急剧变化时, 对泵体的挠度产生一定的影响, 外壳体会随着温度发生变形, 机械密封静环固定在壳体上也会随着产生一个微小角度, 而固定在挠性轴上

的动环不能及时补偿,仍按原来的平衡轨迹旋转,这样动静环间隙发生变化,可能会引起密封的泄漏,其他厂发生过此类情况<sup>[2]</sup>。

为防止由于环境温度急剧变化引起密封泄漏,建议液力透平增设防雨棚,减小环境变化对液力透平密封系统运行平稳性的影响。

### 2.3 液力透平入口调节阀及快速切断阀泄漏问题

目前液力透平入口控制阀为流量控制阀,该处介质压力为 16.0MPa,温度为 330℃,且含硫化氢。控制阀无前手阀,阀前法兰及阀本体法兰泄漏情况下无法切除处理;且由于其前部管线无手阀,预热时只能将控制阀开一定的阀位对后部的管路进行预热,预热速度不好控制,使阀门法兰泄漏的风险增加。在液力透平投用和停用期间,控制阀前后法兰及本体法兰多次出现泄漏。高温渣油泄漏后极易自燃,威胁装置安全运行。

## 3 经济性分析

表 3 液力透平投用前后各参数

	透平投用前	透平投用后
入口流量(m <sup>3</sup> /h)	0	140
入口压力(MPa)	-	16.5
透平出口压力(MPa)	3.0	3.0
出入口压差(MPa)	-	13.5
出入口扬程降(m)	-	1530
电压(V)	6000	6000
电流(A)	190	150

液力透平功率计算公式:

$$N_R = (Q_t * H_t * \rho * \eta) / (102 * 3600)$$

式中: $N_R$  - 液力透平在设计条件下每小时所能回收的功率, kW;  $Q_t$  - 进入液力透平流量, m<sup>3</sup>/h;  $H_t$  - 通过液力透平的扬程降 m;  $\rho$  - 液体密度, kg/m<sup>3</sup>,  $\eta$  - 液力透平

的效率, %。

根据表 1 的设计参数和以上公式,可以计算出液力透平在设计条件下每小时所能回收的功率:

$$Q_t = 140 \text{ m}^3/\text{h}; H_t = 1530 \text{ m}; \rho = 900 \text{ kg/m}^3; \eta = 0.60 \text{ (查性能曲线)}; N_R = (140 * 1530 * 900 * 0.60) / (102 * 3600) = 315 \text{ kW}$$

按照每年 8000h 计算,年节省 8000\*315\*0.5=126 万元,节能效果明显。

## 4 结论与建议

(1) 由于泵体温差应力变形的问題,建议对液力透平泵组增加防雨罩,以减少环境变化产生的温差应力对机械密封、泵体及各密封点的影响。

(2) 增上一台封油泵,可互为备用,防止由于封油问题停泵。

(3) 进口机封供货周期较长,价格高,建议对机封进行国产化改造,以免由于机封供应不上造成泵组停运,并减少备件费用。

(4) 液力透平泵组的应用大幅降低装置能耗,蜡油加氢装置相同热高分至热低分处压差大概 8.0MPa,也可增上液力透平,回收中间的势能,降低装置能耗;重油加氢装置高压循环氢脱硫塔底富胺液至富胺液收集罐间处压差达 13MPa 左右,如增上液力透平,还可用以驱动高压贫胺液泵,从而大幅降低贫胺液进料泵的电耗。

(5) 液力透平选型时建议选择排出口双吸叶轮,减小出口气体产生对转子轴向力的冲击。

### 参 考 文 献

- [1] 郑学鹏.重油加氢装置液力透平的机械密封选型与探讨[J].石油化工设备技术,2012,33:39-43.
- [2] 徐彬.高压加氢装置液力透平长周期运行措施[J].石油化工设备技术,2012,33:18-23.□

## The Application of Hydraulic Turbine in Residue Oil Hydrogenation Unit

CAI Xue

(Shijiazhuang Petrochemical Branch Company, SINOPEC, Shijiazhuang 050099, China)

**Abstract:** The hydraulic turbine is a machine that translates the energy contained in hydro-medium to mechanical energy. This text introduce structure and theory of the hydraulic turbine. The application and energy-saving effect of hydraulic turbine in Residue Oil Hydrogenation Unit. Analysis the problems in the process of running and put forward Improvement measures and Suggestions. To achieve the objective of the safety and steady running of generating unit.

**Key words:** residue oil hydrogenation unit; hydraulic recover; turbine; mechanical seal; energysaving



## ·分析测试·

## 黏度法测定高聚物分子量实验的改进

张杰,马芝静,李娜

(衡水学院化工学院,河北 衡水 053000)

**摘要:**物理化学实验中“黏度法测定高聚物的分子量”实验所用的聚乙烯醇和消泡剂正丁醇对人体有害。现拟测定不同温度、不同浓度壳聚糖的分子量代替测定聚乙烯醇的分子量,探讨并得出黏度法测定高聚物摩尔质量的优化方法。与测定聚乙烯醇分子量实验对比,得到更准确的实验结果,使实验易做、重现性好。采用 Origin8.0 绘图工具处理实验数据,结果更加客观准确。

**关键词:**分子量;黏度法;壳聚糖;改进

**doi:** 10.3969/j.issn.1008-553X.2017.01.024

**中图分类号:** O631.61; G624.423

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1008-553X(2017)01-0074-04

黏度法测定高聚物分子量是物理化学基本实验之一<sup>[1-2]</sup>。通过该实验不仅能初步了解高聚物溶液的某些性质,而且在实验技能、数据处理方面也能得到一定训练。因此,掌握黏度法测定高聚物分子量的方法有利于提高大学生实验操作技能。学校通常采用的是以聚乙烯醇作为实验对象,然而聚乙烯醇对身体有害<sup>[3]</sup>,溶解时非常容易起泡,等待泡消失需要时间;而且这些微小气泡容易堵塞毛细管,影响流速,致使测定的准确性受到影响,因而需对这一实验进行改进。

## 1 实验的改进措施

壳聚糖是由自然界中广泛存在的几丁质经过乙酰化得到的一种可溶于稀酸的高分子聚合物,它无毒无

味,其聚合分子量较大而且泡沫低,是一种天然碱性多糖,具有许多独特的物理化学特性和生物功能<sup>[4-5]</sup>。

传统实验数据的处理一般采用人工绘图法,受绘图人员主观影响比较大。通过以 Origin8.0 绘图工具<sup>[6]</sup>进行数据处理的方法替代人工绘图提高了实验的准确性和科学性。

## 2 实验内容的安排

### 2.1 探究在不同温度、不同浓度条件下对实验测定的影响

#### 2.1.1 温度对壳聚糖黏度的影响

表1~表3、图1~图3是初始浓度为0.5g/mL的壳聚糖20℃、25℃、30℃时用乌氏黏度计测定的实验数据。

当  $\eta_{sp}/C-C$  线和  $\ln \eta_r/C-C$  线外推至浓度为0而

表1 初始浓度为0.5g/mL的壳聚糖20℃的实验数据

$10^3C/(g/mL)$	$t_1/s$	$t_2/s$	$t_3/s$	$t_{平均}/s$	$\eta_r = t/t_0$	$\eta_{sp}/C$	$\ln \eta_r/C$
0.5	105.0	105.0	105.0	105.0	1.26812	536.24	475.06
0.333	94.3	94.3	94.3	94.3	1.13889	417.09	390.55
0.25	91.0	91.0	91.0	91.0	1.09903	396.12	377.71
0.2	89.2	89.2	89.2	89.2	1.07729	386.45	372.24
0.167	88.0	88.0	88.1	88.1	1.06401	376.05	364.72
纯溶剂	82.8	82.8	82.8	82.8	1	0	0

表2 初始浓度为0.5g/mL的壳聚糖25℃的实验数据

$10^3C/(g/mL)$	$t_1/s$	$t_2/s$	$t_3/s$	$t_{平均}/s$	$\eta_r = t/t_0$	$\eta_{sp}/C$	$\ln \eta_r/C$
0.5	99.2	99.2	99.2	99.2	1.32091	641.82	556.64
0.333	88.9	88.9	88.9	88.9	1.18375	551.8	506.57
0.25	84.3	84.4	84.4	84.4	1.11451	493.53	446.97
0.2	82.1	82.1	82.1	82.1	1.09321	466.05	445.59
0.167	80.7	80.7	80.7	80.7	1.07457	446.53	430.66
纯溶剂	75.2	75.0	75.1	75.1	1	0	0

收稿日期:2016-08-22

基金项目:衡水学院2016教改课题(编号:jg2016053)

作者简介:张杰(1982-),女,讲师,从事物理化学教学及实验研究工作,13663288701, chinazj\_2010@126.com。

表3 初始浓度为0.5g/mL的壳聚糖30℃的实验数据

10 <sup>3</sup> C/(g/mL)	t <sub>1</sub> /s	t <sub>2</sub> /s	t <sub>3</sub> /s	t <sub>平均</sub> /s	η <sub>r</sub> =t/t <sub>0</sub>	η <sub>sp</sub> /C	ln η <sub>r</sub> /C
0.5	96.8	96.8	96.8	96.8	1.38881	777.62	656.89
0.333	84.3	84.3	84.3	84.3	1.20945	628.98	571.07
0.25	79.5	79.5	79.5	79.5	1.1406	562.40	526.21
0.2	76.9	76.9	76.9	76.9	1.10323	516.15	491.21
0.167	75.4	75.4	75.4	75.4	1.08178	489.70	470.71
纯溶剂	69.7	69.7	69.7	69.7	1	0	0

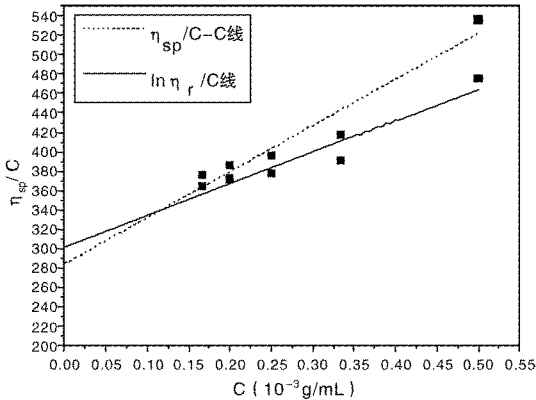


图1 初始浓度为0.5g/mL 20℃壳聚糖 η<sub>sp</sub>/C-C和ln η<sub>r</sub>/C-C图

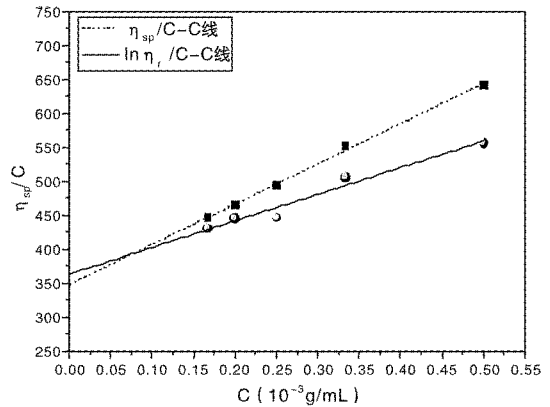


图2 初始浓度为0.5g/mL 25℃壳聚糖 η<sub>sp</sub>/C-C和ln η<sub>r</sub>/C-C图

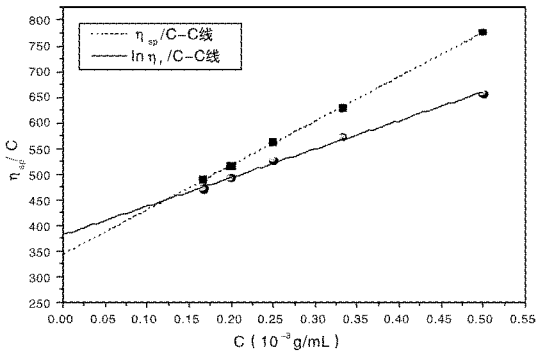


图3 初始浓度为0.5g/mL 30℃壳聚糖 η<sub>sp</sub>/C-C和ln η<sub>r</sub>/C-C图

交于一点时可校核实验的准确性。直线外推可得三个温度下的比浓黏度和比浓对数黏度,由图1~图3可知,在相同浓度下,25℃纵截距之差最小,且线性拟合更好。

2.1.2 溶液浓度对壳聚糖黏度的影响

表4~表6、图4~图6分别是浓度为1.0×10<sup>-3</sup>g/mL,1.5×10<sup>-3</sup>g/mL,2.0×10<sup>-3</sup>g/mL的壳聚糖25℃时的实验数据。

由图4~图6可以看出,各个图的线性关系相差不多,η<sub>sp</sub>/C-C的线性比较好,当η<sub>sp</sub>/C-C线和ln η<sub>r</sub>/C-C线外推至浓度为0而交于一点时可校核实验的准确性,

表4 溶液浓度为1.0×10<sup>-3</sup>g/mL壳聚糖溶液25℃时的实验数据

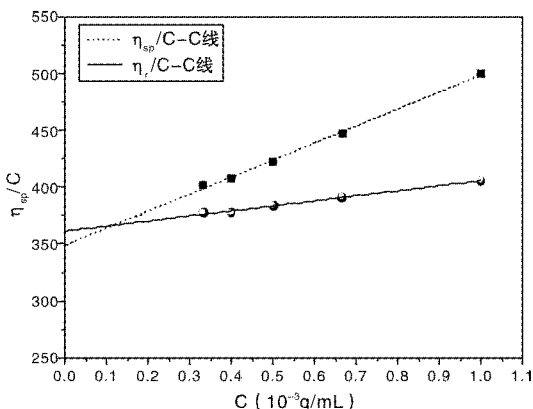
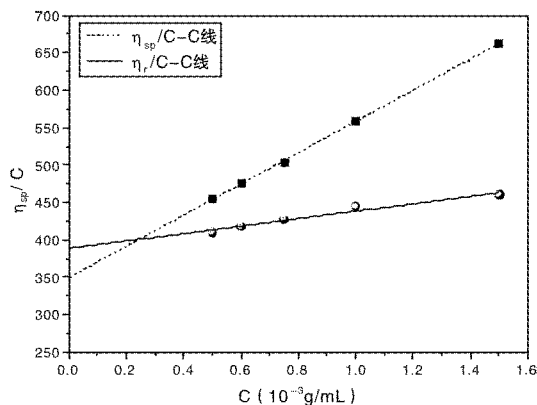
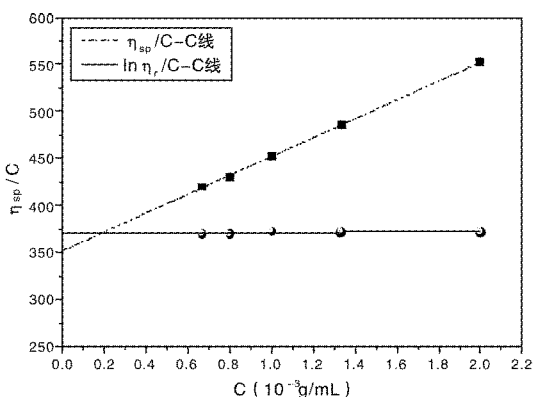
10 <sup>3</sup> C/(g/mL)	t <sub>1</sub> /s	t <sub>2</sub> /s	t <sub>3</sub> /s	t <sub>平均</sub> /s	η <sub>r</sub> =t/t <sub>0</sub>	η <sub>sp</sub> /C	ln η <sub>r</sub> /C
1	114.2	114.2	114.2	114.2	1.50066	500.66	405.91
0.667	98.9	98.8	98.7	98.8	1.29829	447.2	391.38
0.5	92.2	92.2	92.2	92.2	1.21156	423.12	383.82
0.4	88.5	88.5	88.5	88.5	1.16294	407.35	377.38
0.167	80.7	80.7	80.7	80.7	1.07457	446.53	430.66
纯溶剂	75.2	75.0	75.1	75.1	1	0	0

表5 溶液浓度为1.5×10<sup>-3</sup>g/mL壳聚糖溶液25℃时的实验数据

10 <sup>3</sup> C/(g/mL)	t <sub>1</sub> /s	t <sub>2</sub> /s	t <sub>3</sub> /s	t <sub>平均</sub> /s	η <sub>r</sub> =t/t <sub>0</sub>	η <sub>sp</sub> /C	ln η <sub>r</sub> /C
1.5	152.5	153.5	153.5	153.5	2.02793	685.29	471.13
1	119.0	119.0	119.1	119.03	1.58285	582.85	459.23
0.75	103.9	103.9	103.9	103.9	1.38165	508.87	431.04
0.6	97.3	97.4	97.4	97.37	1.29481	491.36	430.6
0.5	92.5	92.5	92.5	92.5	1.23005	460.01	414.11
纯溶剂	75.2	75.2	75.2	75.2	1	0	0

表 6 溶液浓度为  $2.0 \times 10^{-3} \text{g/mL}$  壳聚糖溶液  $25^\circ\text{C}$  时的实验数据

$10^3 C / (\text{g/mL})$	$t_1 / \text{s}$	$t_2 / \text{s}$	$t_3 / \text{s}$	$t_{\text{平均}} / \text{s}$	$\eta_r = t/t_0$	$\eta_{sp} / C$	$\ln \eta_r / C$
2	184.5	184.5	184.5	184.5	2.42763	552.63	372.22
1.333	144.2	144.2	144.2	144.2	1.89737	485.56	372.28
1	122.6	91.0	91.0	91.0	1.61358	452.63	373.38
0.8	108.2	89.2	89.2	89.2	1.42368	430.93	370.25
0.667	102.2	88.1	88.1	88.1	1.34474	420.18	370.41
纯溶剂	76.0	76.0	76.0	76.0	1	0	0

图 4 溶液浓度为  $1.0 \times 10^{-3} \text{g/mL}$   $25^\circ\text{C}$  壳聚糖  $\eta_{sp}/C-C$  和  $\ln \eta_r/C-C$  图图 5 溶液浓度为  $1.5 \times 10^{-3} \text{g/mL}$   $25^\circ\text{C}$  壳聚糖  $\eta_{sp}/C-C$  和  $\ln \eta_r/C-C$  图图 6 溶液浓度为  $2.0 \times 10^{-3} \text{g/mL}$   $25^\circ\text{C}$  壳聚糖  $\eta_{sp}/C-C$  和  $\ln \eta_r/C-C$  图

故选择比浓黏度和比浓对数黏度差值最小的  $1.0 \times 10^{-3} \text{g/mL}$  作为最佳实验条件。根据 Mark-Houwink 经验公式<sup>[1]</sup>  $[\eta] = KM^\alpha$ , 式中  $K = 1.81 \times 10^{-3} \text{cm}^3/\text{g}$ ,  $\alpha = 0.93$ <sup>[8]</sup>, 可以算出壳聚糖的黏均分子量为  $4.82 \times 10^5$ 。

## 2.2 与聚乙烯醇对比黏度测定的比较

表 7、图 7 为  $25^\circ\text{C}$  下聚乙烯醇的实验数据, 图 8 为壳聚糖的实验数据。

图 7 与图 8 相比, 图 8 的中  $\eta_{sp}/C-C$  和  $\ln \eta_r/C-C$  线的相对误差值为  $E_r = (349.1 - 361.5) / 349.1 = -0.036$ 。而聚乙烯醇的相对误差为  $-0.08$ , 所以壳聚糖的线性关系更好, 实验结果更具有可靠性。

## 3 结论

(1) 采用壳聚糖测定分子量在浓度为  $1.0 \times 10^{-3} \text{g/mL}$ ,  $1.5 \times 10^{-3} \text{g/mL}$ ,  $2.0 \times 10^{-3} \text{g/mL}$  中, 浓度为  $1.0 \times 10^{-3} \text{g/mL}$  时测得的实验结果更好。

(2) 在温度为  $20^\circ\text{C}$ 、 $25^\circ\text{C}$ 、 $30^\circ\text{C}$  中, 温度为  $25^\circ\text{C}$  时测得的实验结果更准确。

(3) 使用 Origin8.0 作图比用手绘图进行数据处理准确。

(4) 与测定聚乙烯醇分子量相比, 采用壳聚糖测定的线性关系更好, 实验结果更准确。

表 7 聚乙烯醇实验数据

C	$10^3 C / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$t_1 / \text{s}$	$t_2 / \text{s}$	$t_3 / \text{s}$	$t_{\text{平均}} / \text{s}$	$\eta_r = t/t_0$	$\eta_{sp} / C$	$\ln \eta_r / C$
$C_0 10/10$	5	102.2	102.0	102.1	102.1	1.47118	94.24	77.21
$C_0 10/15$	4.17	94.1	94.1	94.1	94.1	1.35591	85.35	73.02
$C_0 10/20$	2.78	84.5	84.5	84.5	84.5	1.21758	78.27	70.81
$C_0 10/25$	2.5	82.2	82.2	82.2	82.2	1.18444	73.78	67.71
纯溶剂	0	69.4	69.4	69.4	69.4	1	0	0

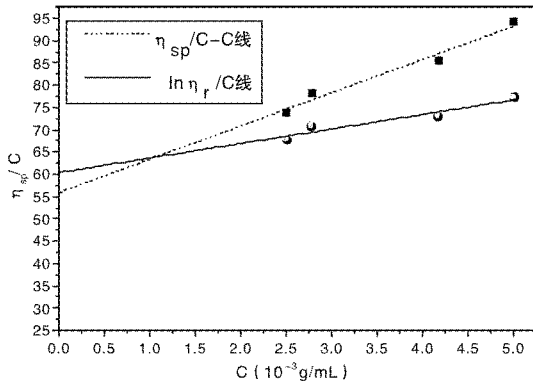


图7 25°C下聚乙烯醇  $\eta_{sp}/C-C$  和  $\ln \eta_r/C-C$  图

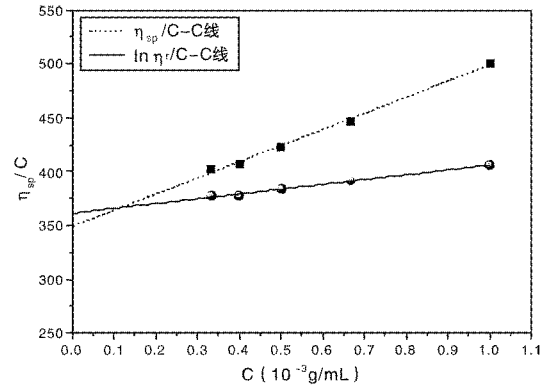


图8 25°C下壳聚糖  $\eta_{sp}/C-C$  和  $\ln \eta_r/C-C$  图

### 参考文献

- [1] 许映杰.黏度法测定水溶性高聚物相对分子量实验的若干改进[J]. 绍兴文理学院学报, 2015, 35(8):92-93.
- [2] 肖文敏,赵阳,武可书,等.黏度法测定水溶性高聚物分子质量实验条件初探[J]. 赤峰学院学报, 2016, 32(2):8-10.
- [3] 刘峰,张康助,王晓洁.聚乙烯醇改性研究概况[J]. 化学与黏合, 2006, 28(4):253-256.
- [4] 林芳,贾新刚,秦磊.壳聚糖-Cu(II)吸附条件的优化[J]. 中国皮革, 2008, 37(3):29-31.

- [5] 多英全,陈煜,梁彩仪,等.水溶性壳聚糖的制备及表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(2):69-71.
- [6] 李晓波,谢志远.Origin 作图在物理化学实验教学中的应用及评价[J]. 襄樊学院学报, 2010, 31(8):86-88.
- [7] 程叔耀,杨雄辉,秦元新.利用 Mark-Houwink 常数求高聚物的非干扰参数[J]. 武汉大学学报, 1998(3):57-60.
- [8] Ghobad G.Maghami. George A.F.Roberts.Makromol[J]. Chem, 1988: 195-199.□

## Improvement on the Molecular Weight Determination of the Polymer by Viscosity Method

ZHANG Jie, MA Zhi-jing, LI Na

(Department of Applied Chemistry, Hengshui University, Hengshui 053000, China)

**Abstract:** PVA and defoamer n-butyl alcohol that used in physical chemistry experiment "viscosity determination of polymer molecular weight" was harmful to our human being's health. Now determining PVA's molecular weight will be replaced by determining chitosan's molecular weight in different temperature and different concentration, so as to discuss and get a better way of viscosity determination of polymer molecular weight. Compared with determining PVA's molecular weight, it can get a more accurate experimental result and make the experiment be done easily and reproducibility good. Origin8.0 is used to process experimental data and make the results more objective and more accurate.

**Key words:** molecular weight; viscosity method; chitosan; improvement

## 声 明

近年来网络上假冒各编辑部欺骗作者的行为猖獗,也发现了很多《安徽化工》假冒网站,严重影响了《安徽化工》的声誉,干扰了广大作者的正常投稿渠道。本刊特此作如下声明:《安徽化工》杂志的网站为:www.ahhg.com.cn, 投稿邮箱为:ahhgzz@163.com。《安徽化工》编辑部未委托任何机构或网站开展论文代理业务,其他的网站、在线投稿、投稿邮箱均与本编辑部无关,请作者提高警惕,谨防上当!如有疑问,请拨打编辑部电话 0551-65531910。

《安徽化工》编辑部

# 高效液相色谱法确定季戊四醇丙烯酸酯 合成反应终点的研究

谭鹏

(安庆飞凯高分子材料有限公司,安徽 安庆 246005)

**摘要:**以季戊四醇和丙烯酸为原料,采用直接酯化法合成季戊四醇丙烯酸酯。以产品的羟值进行表征,开发出利用高效液相色谱分析方法,直接检测季戊四醇酯三酯和四酯的相对含量,建立其与羟值之间对应关系,可方便快速地确定产品羟值。

**关键词:**羟值;季戊四醇丙烯酸酯;HPLC;直接酯化法

**doi:**10.3969/j.issn.1008-553X.2017.01.025

**中图分类号:**0657.7\*2      **文献标识码:**A      **文章编号:**1008-553X(2017)01-0078-05

丙烯酸酯是含有不饱和碳碳双键的有机酸酯,因其分子结构的特点,作为单体可制成各种具有不同功能的聚合物而广泛应用于诸多领域。它们性质活泼,容易发生聚合或交联反应,可制备成各种树脂,这类树脂一般具有固化速度快、成膜性能好、粘附性好等特点,因而被广泛应用于涂料及胶粘剂工业。

季戊四醇丙烯酸酯是重要的多功能单体和稀释剂<sup>[1]</sup>,双键含量高,固化快,固化膜具有优良的耐溶剂性及耐磨性,广泛应用于光固化油墨、涂料等领域,已成为辐射固化领域中用量越来越多的多官能团活性稀释剂<sup>[2]</sup>;季戊四醇丙烯酸酯可用作辐射交联增感剂,能有效地降低凝胶化剂量,提高凝胶含量,改善聚合物性能<sup>[3-4]</sup>;多官能团不饱和单体(PFM)辐射敏化界面反应还是增强不相容聚合物共混相界面黏接和改善其相容性的一种有效途径<sup>[5]</sup>;而且季戊四醇丙烯酸酯的分支结构特点使它与许多有机物进行共聚,获得具有特殊用途的共聚物<sup>[6]</sup>,在光固化油墨、涂料等领域占据了十分重要的位置。

当前工业上应用的季戊四醇丙烯酸酯主要有两种:季戊四醇三丙烯酸酯(Pentaerythritol Triacrylate, PETA)和季戊四醇四丙烯酸酯(Pentaerythritol Tetraacrylate, PET4A),结构如图1中a、b所示。目前国内稳定生产季戊四醇丙烯酸酯的厂家基本没有,市面上主要流通的是台湾长兴的产品,而国外生产厂家主要有西德的拜耳(Bayer)、美国的塞拉尼斯化学公司(Celancse)、美国沙多玛公司(SARTOMER)、日本的共荣社油脂化学公司、

大阪有机化学公司等<sup>[7]</sup>。

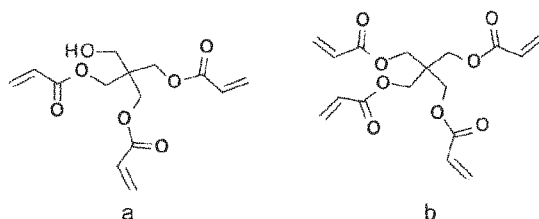


图1 季戊四醇三丙烯酸酯(a)与季戊四醇四丙烯酸酯(b)的结构式

## 1 季戊四醇丙烯酸酯的合成方法

合成季戊四醇丙烯酸酯的方法主要有酯交换法、酰氯法和直接酯化法三种<sup>[8]</sup>,而工业化生产通常采用有机酸、醇直接酯化法。

### 1.1 酯交换法

酯交换法是通过低级酯来制备丙烯酸高级酯<sup>[9]</sup>,在酸性催化剂条件下,以丙烯酸低级酯为原料,加入季戊四醇进行反应(图2)。随着反应进行,季戊四醇空间位阻对反应的影响增大,产率逐渐降低,该反应条件温和,易控制,可以使用多种催化剂,但该反应的缺点也是明显的,用于酯交换反应的产物和原料都有双键,在酯交换反应条件下,双键易发生聚合,使反应产率降低,且反应时间较长,而且后处理繁琐。

### 1.2 酰氯法

酰氯制备法先以丙烯酸和氯化亚砷为原料合成丙烯酸酰氯,再与季戊四醇反应成酯<sup>[10]</sup>。为尽量避免氯代丙烯酸等副产物的生成,以提高收率和产品的纯度,通常

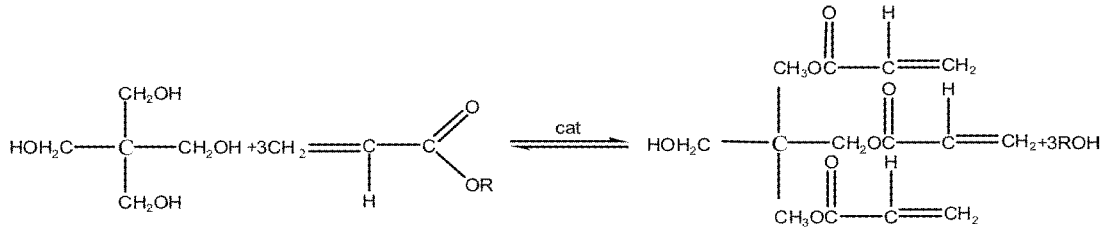


图2 酯交换法合成季戊四醇丙烯酸酯反应

分为两步反应,采取顺序投料的方法,即先将丙烯酸以滴加的方式加入到氯化亚砷中制取丙烯酰氯(图3),然后再将生成的丙烯酰氯继续以滴加方式加入到季戊四

醇中去合成季戊四醇丙烯酸酯。酰氯法具有产品纯度高、无需阻聚剂、反应温度低、后处理工序简单等特点。

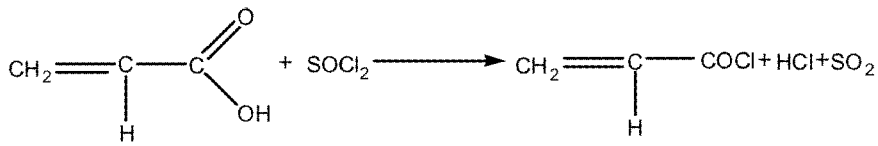


图3 酰氯法合成季戊四醇丙烯酸酯反应

但是由于该法制备季戊四醇丙烯酸酯会产生大量的氯化氢和二氧化硫气体<sup>[1]</sup>,对环境造成严重污染,所以使用酰氯法合成必须首先解决环境污染问题,这样就会增加其工业化生产成本。

### 1.3 直接酯化法

以丙烯酸和季戊四醇为原料直接酯化合成季戊四醇丙烯酸酯(图4)。该酯化反应是一个可逆催化反应,

为提高产物的收率,一方面适当增加反应物的浓度,提高丙烯酸与季戊四醇的摩尔比;另一方面在反应过程中要及时将生成的水除去,上述两种措施均可以使平衡向生成物方向移动。使用少量的催化剂可以加速反应,同时亦必须加入少量的阻聚剂,以避免丙烯酸和产物聚合而影响收率。

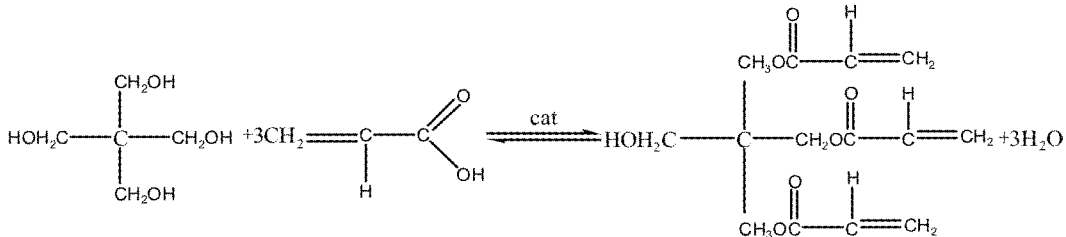


图4 直接酯化法合成季戊四醇丙烯酸酯反应

直接酯化法操作方便、产率较高、产品易纯化,是一种高效的酯化方法。羧酸的羰基活性较低,与醇的反应速度较慢,因此通常需要在催化剂存在下才能顺利进行。工业上合成季戊四醇丙烯酸酯多采用直接酯化反应得到,使用直接酯化法进行反应具有合成工艺简单且反应速度快等特点,但是传统方法中是以浓硫酸为催化剂,由于它的强氧化性会导致碳化聚合等副反应发生,致使产品收率低、颜色深、反应工艺的后处理复杂,并且浓硫酸的强酸性还会导致生产设备腐蚀严重,对环境造成污染<sup>[2]</sup>。近年来,人们开始对季戊四醇丙烯酸酯直接酯化反应的催化剂进行研究,以固体酸代替浓硫酸作为直接酯化反应催化剂的研究越来越受到人们的重视。与硫酸、对甲苯磺酸等催化剂相比,固体酸具有催化活性

高、无腐蚀、易于回收、不腐蚀设备、环境污染小、再生容易、可重复使用等优点<sup>[3]</sup>;但另一方面,固体酸的酸性太强,易使丙烯酸或其酯类发生聚合,降低酯的收率,这也是其在酯化反应中应用较少的主要原因<sup>[4]</sup>。直接酯化法合成季戊四醇丙烯酸酯的过程中也存在如下缺点:①原料与产物容易聚合,产品收率低,一般小于75%;②产品纯度不高,一般为90%~95%;③后处理繁杂,进一步纯化困难。

## 2 试验方法及样品分析

采用直接酯化法合成季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)和季戊四醇四丙烯酸酯(PET4A),因为是可逆反应,反应过程中PETA想要完全转化为PET4A在实际操作中很难完成,而且在反应结束产品的后续处理中想要完全

分离这两种单体,对设备的要求较高,也会极大增加生产成本,季戊四醇丙烯酸酯产品实际上是季戊四醇三丙烯酸酯和季戊四醇四丙烯酸酯的混合酯。由于季戊四醇三丙烯酸酯和季戊四醇四丙烯酸酯各自性能上的差异,因而可以通过控制酯化反应程度来控制季戊四醇四丙烯酸酯和季戊四醇三丙烯酸酯在最终产品中的不同比例,从而得到不同性能和用途的季戊四醇丙烯酸酯的混合酯,一般可用产品的羟值进行表征。从产品羟值来看,目前市场上应用最多的季戊四醇丙烯酸酯的混合酯产品主要有两种类型:一种是低羟值产品,羟值在 40mg KOH/g 以下,四酯相对含量较高;一种是高羟值产品,产

品羟值在 90mgKOH/g 以上,三酯相对含量较高。

由于在实际操作中,羟值测定耗时比较长,若在反应过程中取样测定羟值,待测定出羟值数据,反应混合物体系中的季戊四醇四丙烯酸酯和季戊四醇三丙烯酸酯比例已随着反应进程发生了变化,从而使最终产品的羟值与预期值存在较大差异。本文研究运用高效液相色谱(HPLC)在反应过程中快速确定反应终点的方法并进行试验分析,使最终产品的羟值达到预期值,从而能更加有效、方便监控季戊四醇酯化反应过程,获得不同酯化度的季戊四醇酯产品,适合工业化生产控制。

### 2.1 试验原理(图 5、图 6)

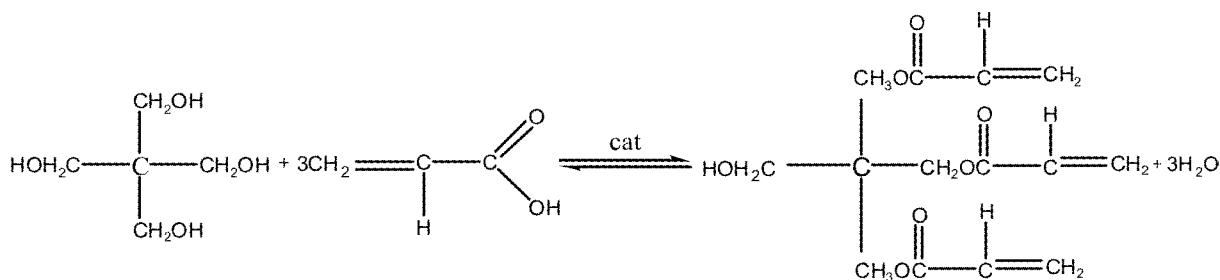


图 5 季戊四醇三丙烯酸酯酯化反应

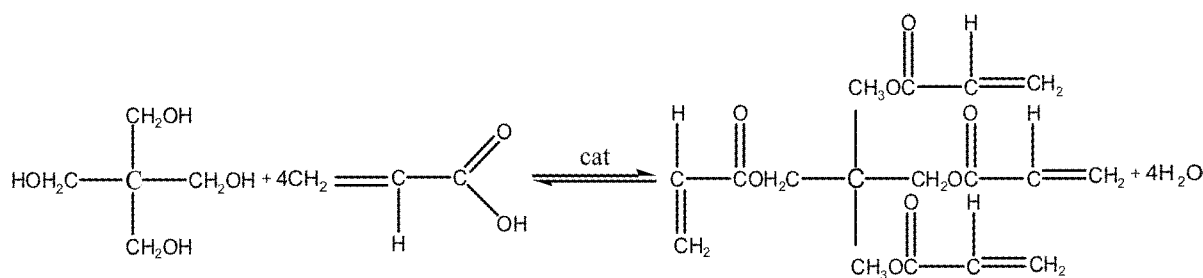


图 6 季戊四醇四丙烯酸酯酯化反应

## 2.2 试验方法

### 2.2.1 试剂及主要仪器

主要试剂:丙烯酸(AR,天津市光复精细化工研究所);季戊四醇(AR,天津市凯信化学工业有限公司);甲苯(AR,西陇化工股份有限公司);环己烷(AR,天津市恒兴化学试剂制造有限公司);对甲苯磺酸(AR,西陇化工股份有限公司);硫酸铜(AR,天津市恒兴化学试剂制造有限公司)。

主要仪器:SPECTRUM 100 傅里叶变换红外光谱仪(美国 Perkin-Elmer 公司);FL2200-II 型高效液相色谱仪(浙江温岭福立分析仪器有限公司);WYA-2W 型阿尔贝折射仪(上海精密仪器仪表有限公司);RVDV-III U 型数字粘度仪(美国 BROOKFIELD 公司);HH-S 型数显恒温油浴(浙江金坛市科兴仪器厂);SHB-III 型循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司)。

### 2.2.2 试验步骤

在装有回流冷凝器、分水器、温度计、搅拌器、空气导管的 500mL 四口烧瓶中,依次加入丙烯酸、季戊四醇、反应溶剂。打开搅拌器,待瓶内反应物基本溶解后,再加入催化剂、阻聚剂等。搅拌均匀后开始升温 and 导入空气,保持空气流量 100mL/min,在油浴中升温且维持一定的反应温度,回流至反应终点。反应结束后,经粗过滤去除杂质及未溶的催化剂、阻聚剂等,将滤液转入分液漏斗中,依次使用氯化钠溶液、氢氧化钠溶液、蒸馏水和氯化钠溶液对有机相进行洗涤。取分液漏斗中的上层有机相,通过减压蒸馏脱除溶剂,即得到季戊四醇丙烯酸酯样品。

## 2.3 样品分析

### 2.3.1 样品分析方法

#### 2.3.1.1 红外吸收光谱

合成样品采用液体红外直接检测法,用擦镜纸擦净载样片并收集背景曲线,然后取少量样品放在载样片中

央,收集样品曲线即可得到样品曲线和样品的红外谱图。图7为实验室合成的某一样品的红外谱图。

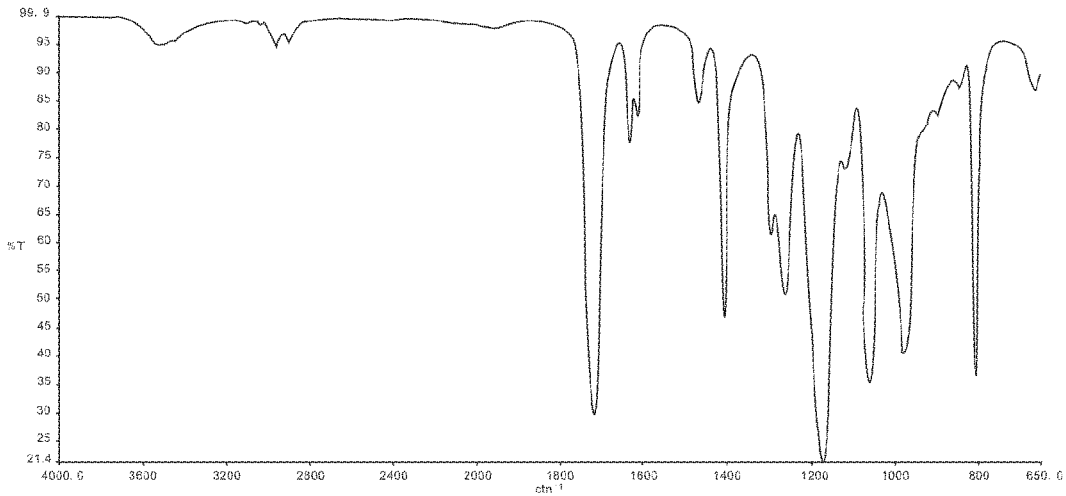


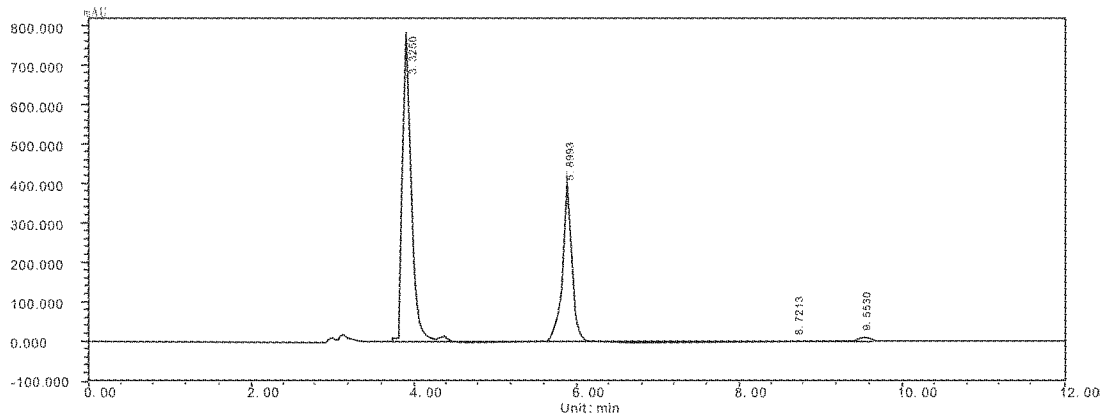
图7 过滤后产品的红外谱图

图7中 $3511\text{cm}^{-1}$ 为醇羟基 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰, $1727\text{cm}^{-1}$ 为酯羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰, $1635\text{cm}^{-1}$ 为 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动峰, $1186\text{cm}^{-1}$ 处为酯类化合物 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动峰, $2963\text{cm}^{-1}$ 、 $2898\text{cm}^{-1}$ 处是 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动峰, $3036\text{cm}^{-1}$ 、 $3018\text{cm}^{-1}$ 处是 $=\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动峰。由此可知,合成的产物为具有醇羟基、酯基和端烯基的丙烯酸酯类化合物。由此可知,该样品正是本文所需要合成

的季戊四醇丙烯酸酯。

### 2.3.1.2 高效液相色谱

图8为样品高效液相色谱图,图中 $3.92\text{min}$ 显示季戊四醇丙烯酸酯中的三酯相对含量为 $60.5\%$ , $5.90\text{min}$ 显示的是其中的四酯相对含量为 $37.8\%$ , $8.72\text{min}$ 显示反应溶剂甲苯相对含量为 $0.17\%$ 。从数据可以看出,此样品中三酯含量相对较高,总酯相对含量达 $98\%$ 以上。



分析结果

峰序	组分名	保留时间 (min)	半峰宽 (min)	峰高 (uAU)	峰面积 (uAU*s)	峰面积 (%)	含量 (%)	峰类型
1		3.9230	0.1097	777370.4	582381.2	60.5632	60.5632	BB
2		5.8993	0.1343	392064.6	3641759.0	37.8715	37.8715	BB
3		8.7213	0.1513	1749.3	16335.8	0.1699	0.1699	BB
4		9.5530	0.1953	10878.2	134180.6	1.3954	1.3954	BB
总计:				1182062.5	9616088.6	100.0000	100.0000	

图8 高效液相色谱仪测定产品酯含量结果

### 2.3.1.3 羟值测定

采用HG/T 2709-1995 聚酯多元醇中羟值的测定。

### 2.3.2 建立样品羟值和高效液相色谱图对应关系

采用2.2.2 试验步骤进行样品合成,自反应进行回流6h后开始,每隔2h取适量反应溶液进行HPLC分

析,分别记录图谱中的季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)的峰面积,同时进行水洗及后续蒸馏处理,得到不同反应阶段的反应产物。选取得到的连续8个样品测定羟值,即可得过程样品中PETA峰面积与羟值的对应关系,结果见表1。



表 1 不同反应阶段 HPLC 谱图三酯峰面积与羟值结果

反应时间(h)	6	8	10	12	14	16	18	20
三酯峰面积(%)	60.29	54.12	37.43	28.34	20.52	14.82	7.66	5.8
检测羟值(mgKOH/g)	110.66	95.63	68.09	47.41	38.19	28.32	16.2	13.89

根据表 1 绘制产品三酯含量与羟值的关系,见图9。

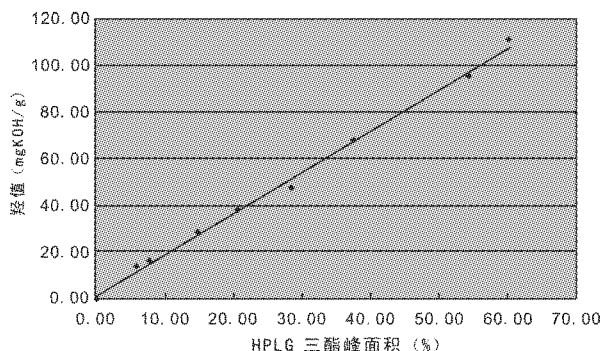


图 9 产品三酯含量对羟值的影响

得到了上图的对应关系,即可采用 HPLC 对样品进行分析,依据样品中三酯的峰面积百分比,可快速确定样品的羟值。在试验室和中试平台,通过多次试验验证了上述方法的可行性,验证过程不再赘述。

### 3 结论

通过高效液相色谱直接检测季戊四醇酯中三酯和四酯的相对含量,建立其与羟值之间对应关系,即可方便快速确定产品羟值,从而为季戊四醇丙烯酸酯的合成和研究提供了一个高效快捷的终点判定方法。类似的,对于在反应进程中需进行的其他一些较为复杂的化学分析过程,都可以找到某种对应关系,从而可采用 HPLC 或者其他一些高效的仪器分析方法快速确定结果。

#### 参考文献

- [1] 杨师棣,汤发有,张洪利. 苄基磺酸官能化 MCM-41 介孔分子筛催化合成季戊四醇三丙烯酸酯 [J]. 应用化工,2009(2):27-30,37.
- [2] 夏泽斌,谢保国.季戊四醇三丙烯酸酯的合成[J].化学世界,1995,(10):528-530.
- [3] BANIK I, DUTTA S K, CHAKI T K, et al. Electron Beam Induced

Structural Modification of a Fluorocarbon Elastomer in the Presence of Polyfunctional Monomers [J]. Polymer,1999,40: 447-458.

- [4] YOSHII F, SUHARTINI M, NAGASAWA N, et al. Modification of Biodegradable Polymers by Radiation Crosslinking Technique with Polyfunctional Monomers [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B,2003,208:370-373.
- [5] YASIN T, AHMED S, YOSHII F, et al. Effect of Acrylonitrile Content on Physical Properties of Electron Beam Irradiated acrylonitrilebutadiene Rubber[J]. Reactive & Functional Polymers, 2003,57:113-118.
- [6] KADER M A, BHOWMICK A K. Thermal Aging, Degradation and Swelling of Acrylate Rubber, Fluororubber and Their Blends Containing Polyfunctional Acrylates [J]. Polymer Degradation and Stability,2003,79:283-295.
- [7] 杨慧丽,徐俊,姚占海. 辐射增强共混物相容性的研究[J]. 合成橡胶工业,1997,20(5):292-295.
- [8] 徐雄立,应继儒,鲁江,等. 季戊四醇三丙烯酸酯的制备及产率的影响[J]. 湖北工业学院学报,2003(3):63-65.
- [9] 马楷,钟荣波,刘月峰,等. 季戊四醇酯合成工艺研究进展[J]. 合成润滑材料,2014(2):38-44.
- [10] 陈凯庆,王玉路. 丙烯酸高级酯合成的研究进展[J]. 皮革与化工,2011(1):22-25.
- [11] 夏泽斌. 酰氯法合成季戊四醇三丙烯酸酯[J]. 化学工程师,1994(6):2-3.
- [12] 郭晓昕,周永红. 三羟甲基丙烷类酯的合成及应用进展[J]. 广州化工,2010(1):27-30.
- [13] 杨英杰,罗志臣,成乐琴. 丙烯酸高级醇酯合成工艺的研究[J]. 精细石油化工,1999(5):42-44.
- [14] 王静,侯婷. 固体酸催化剂在酯化反应中的应用[J]. 化学推进剂与高分子材料,2013(2):34-37.
- [15] 张敬畅,曹维良,吕青,等. 丙烯酸酯化反应中固体酸催化剂的应用[J]. 北京化工大学学报(自然科学版),1999(1):74-77. □

## Studies on the Reaction of Pentaerythritol Acrylate by HPLC

TAN Peng

(Anqing Phichem Polymer Material Co., Ltd., Anqing 246005, China)

**Abstract:** In this paper, pentaerythritol and acrylic acid were adopted as raw materials to synthesize pentaerythritol tetraacrylate by direct esterification. Characterization was carried out with the hydroxyl value of the product and high performance liquid chromatography was adopted as a fast analytical method to directly detect the relative contents of triglyceride and pentaerythritol in pentaerythritol ester and establish the relative relationship between the product and the hydroxyl value.

**Key words:** hydroxyl value; pentaerythritol acrylate; HPLC; direct esterification

# 两种样品前处理方法在原子荧光测汞中的应用比较

刘庆琳

(安徽省地球物理地球化学勘查技术院,安徽 合肥 230022)

**摘要:**地球化学样品分析测试的样品前处理有很多种消解方法,各有其优缺点。选取几个标样分别采用一般电热板消解法和水浴消解法进行样品前处理,用原子荧光光谱仪测定地球化学样品中汞含量,比较两种前处理方法对结果的影响。

**关键词:**汞;原子荧光;消解;水浴

doi:10.3969/j.issn.1008-553X.2017.01.026

中图分类号:O657.31 文献标识码:A 文章编号:1008-553X(2017)01-0083-02

汞是一种剧毒元素,但因其特异的物理化学性能,广泛用于化学、电气、仪表、医疗及军事工业等。在地质工作中,测量汞指标有着很好的示油气和示断裂带的重要意义。因此,汞元素是地球化学调查中的重要分析元素。同时,随着近年来人们环境保护意识的提高,土地质量地球化学评价工作大量增加,而测量土壤中汞元素是土壤质量评估的不可或缺环节。

氢化物发生-原子荧光光谱法具有谱线简单、灵敏度高、检出限低、线性范围宽等优点,是测量痕量汞的经典方法。而样品的消解主要有电热板湿法消解、水浴消解、微波消解等。本文比较了在原子荧光测定地球化学样品的汞含量过程中,一般电热板消解和水浴消解两种样品前处理方法对测定结果的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

(1+1)王水:在烧杯中依次加入3份盐酸(GR)、4份蒸馏水、1份硝酸(GR);(2+1)王水:在烧杯中依次加入3份盐酸(GR)、2份蒸馏水、1份硝酸(GR)。配制王水时需注意避免盐酸与硝酸直接混合,因其产生红褐色氮氧化物干扰原子荧光光度计测定<sup>[1]</sup>。

载流溶液:5%盐酸(体积比)。

还原剂:4g氢氧化钠溶于1000mL水,溶解后加入10g硼氢化钾,现配先用。

### 1.2 样品处理

#### 1.2.1 一般电热板消解法

称取0.5g(精确至0.1mg)样品置于50mL烧杯中,用适量水润湿,加入20mL王水(2+1)将底部样品摇散,盖上表面皿,在电热板上蒸至5mL左右,取下冷却,吹洗表面皿,移至50mL比色管中,加20%盐酸10mL,稀释至刻度,摇匀,放置澄清。

#### 1.2.2 水浴消解法

称取0.5g(精确至0.1mg)样品置于25mL比色皿中,用适量水润湿,加入10mL王水(1+1),将样品摇匀,置于100℃水浴锅上消解120min,期间每隔20min摇动一次,冷却后稀至刻度,摇匀,放置澄清。

### 1.3 仪器条件和标准系列

AFS3100型原子荧光光谱仪(北京海光仪器公司),光电倍增管负高压260V,灯电流20mA,载气流量400mL/min,原子化器高度8mm,屏蔽气流量1000mL/min,原子化器温度200℃,读数时间10s。

表1 汞标准曲线

Tab.1 Mercury standard series

标准系列浓度 C(μg/L)	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00	4.00
荧光强度 If	210.393	115.055	195.693	377.890	725.920	1422.505

$r=0.9998, b=25.329, a=351.582$

标准系列及荧光强度见表1。

## 2 结果与讨论

### 2.1 标准样品测试分析结果

选取四个省级标样分别用电热板消解和水浴消解两种方法进行样品前处理,原子荧光测量汞含量结果的平均值、 $\Delta \lg C$ 、精密度(RSD),见表2。

收稿日期:2016-08-26

作者简介:刘庆琳(1984-),女,毕业于安徽师范大学,工程师,从事地质实验测试工作,0551-64677893,13665513309, fatmouse\_70@163.com。

表 2 两种样品前处理测量结果  
Tab.2 Analytical results of tow pretreatment methods

样品标号	推荐值	实测值				测量平均值		$\Delta \lg C$	RSD/%	
12GRD-4	0.043	0.041	0.044	0.039	0.045	0.040	0.043	0.042	0.010	5.50
		0.044	0.043	0.045	0.046	0.044	0.042	0.044	0.010	3.29
12GRD-6	0.067	0.070	0.069	0.066	0.064	0.071	0.073	0.069	0.012	4.94
		0.077	0.078	0.072	0.069	0.079	0.068	0.074	0.042	7.15
12GRD-7	0.203	0.212	0.220	0.193	0.198	0.189	0.196	0.201	0.004	5.92
		0.202	0.215	0.183	0.178	0.189	0.186	0.192	0.024	6.79
12GRD-12	0.033	0.028	0.032	0.029	0.033	0.034	0.028	0.031	0.032	8.06
		0.036	0.037	0.036	0.036	0.032	0.029	0.034	0.017	9.52

《地质矿产实验室测试质量管理规范》对多目标地球化学调查(1:250 000)土壤样品化学成分分析质量要求: $\Delta \lg C \leq 0.05$ ,  $RSD(\%) \leq 10$ 。上述样品测试实验均能满足规范要求。

## 2.2 F 检验和 t 检验

上述标样用两种方法进行样品处理结果的 t 检验和 F 检验,结果见表 3(样品 1、3 号为电热片法,样品 2、4 号为水浴法)。

表 3 两种样品前处理方法 t 检验和 F 检验  
Tab.3 The t-test and F-test of two pretreatment methods

样品	F 值	t 值
1	2.80	1.777
2	2.09	2.102
3	1.31	1.227
4	1.40	2.183

查表  $F = 5.05$ ,  $t = 2.228$ , 以上两种方法均小于表值,故两法没有显著性差异。

## 2.3 注意事项

(1) 汞元素单独测量可用冷蒸汽法,不需要点燃炉丝。硼氢化钾将  $Hg^{2+}$  还原成原子态 Hg,使用过量的硼氢化钾可以促进  $Hg^{2+}$  完全转化,但过多的硼氢化钾会对测定产生较大的不良影响,单独测量时低浓度的硼氢化钾可以给气相带来较少的干扰。

(2) 汞易吸附玻璃器皿表面,所以玻璃器皿使用前

以酸性重铬酸钾浸泡冲洗,再用纯水冲洗。为保持汞溶液的稳定性,配制汞标准溶液时加 5%重铬酸钾做保护剂。

(3) 汞有较强的记忆效应,当做完高浓度汞时,应多次测量空白,直至稳定后再做低含量样品。

## 3 结论

在原子荧光法测量地球化学样品汞含量过程中,两种消解方法对结果影响没有显著性差异。一般电热板消解法具有测量速度快、操作方便、适用于大批量工作的优点,但其温度不易控制,易蒸干,而汞遇高温则易挥发,导致测量结果偏低;水浴消解法反应较为平缓,不会蒸干溶液,减少汞的损失,提高了分析质量,但其消解时间长,且对于土壤的水浴消解不是全溶解技术,所以样品处理时一定要保证被测元素的全部分解。

## 参考文献

- [1] 李广之,袁子艳,庄原.汞元素的石油地质意义[J].物探与化探,2008,32(2):143-146.
- [2] 洪世杰,吴颖超,于丹丹.氢化物发生-原子荧光光谱法测定土壤砷和汞[J].漯河职业技术学院学报,2005,4(1):10-11.
- [3] 黄勇,陈蓓.水浴消解法测定土壤中的汞[J].中国环境监测,2007,3(23):10-13.
- [4] 北京海光仪器公司.原子荧光分析方法手册[Z],2010.
- [5] DB34/T 2127.7-2014,区域地球化学调查样品分析方法[S].
- [6] DZ/T 0130.5-2006,地质矿产实验室测试质量管理规范[S].
- [7] 蒋燕敏.水中痕量汞的定量分析方法研究[J].内蒙古环境保护,2003(3):42-45,37.□

## Comparison of the Two Pretreatment Methods in Determination of Mercury Using Atomic Fluorescence

LIU Qing-lin

(Geophysical and Geochemical Exploration Institute of Anhui Province, Hefei 230022, China)

**Abstract:** There are many kinds of digestion methods for sample pretreatment in geochemical sample analysis, which are different in length. Selected standard samples were used electric heating plate digestion method and water bath digestion method for the sample pretreatment, determination of mercury in geochemical samples by atomic fluorescence spectrometer, calculating the average and the relative standard deviation, and comparing the influence between the two methods.

**Key words:** mercury; atomic fluorescence; digestion; waterbath

# 热导法测定钎合金中氢含量的不确定度评定

赵飞,杨军红,王芳

(西部金属材料股份有限公司,陕西 宝鸡 721014)

**摘要:**对惰气熔融-热导法测定钎合金中氢含量进行了不确定度评价。根据测量不确定度评定理论对检测过程中产生的不确定进行分析,钎合金中氢的测定结果为 $(0.00156 \pm 0.00042)\%$ , $k=2$ 。该不确定度的评价方法适用于钎合金中氢含量的测定。最后提出了减小不确定度的方法。

**关键词:**钎合金;氢;不确定度

doi: 10.3969/j.issn.1008-553X.2017.01.027

中图分类号:O659.2

文献标识码:A

文章编号:1008-553X(2017)01-0085-02

测量不确定度是表征合理地赋予被测量之值的分散性,是与测量结果相联系的参数,能给出测量结果的可信度和可信区间。对测量结果进行不确定度的评定是ISO17025:2005《检测和校准实验室能力认可准则》对检测实验室的要求,是检验工作同国际接轨的需要。在分析测试中,测量不确定性直接关系到测量结果的准确度。钎合金是以钎为基体,添加其他元素构成的特有合金,具有良好的耐腐蚀性能、适中的力学性能、较低的原子、热中子吸收截面,对核燃料有良好的相容性,主要用于核反应堆芯结构。氢含量是影响钎合金物理性能的关键因素之一,氢含量过高,钎合金会变脆,在受力时易产生裂缝,因此准确测定钎合金中的氢含量和合理的不确定度评定具有重要意义。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

RH-404 氢分析仪(美国 LECO 公司):在氩气中,试样经落样器掉入炽热的石墨坩埚中,试样中的氢以氢气形式释放,经分子筛与氮气分离,随同氩气进入热导检测器中,经热导法测定,所得信号值与标准物质比对,得出氢含量;标准物质:502-024 ( $16 \pm 1.4 \mu\text{g/g}$ )(美国 LECO 公司);分析天平:最小分度值 0.1mg(Sartorius);氩气(纯度 $\geq 99.999\%$ );锡粒:分析纯;坩埚:光谱纯石墨坩埚。

### 1.2 实验方法

仪器预热稳定后,平行测定三次空白值,进行空白校正。然后平行测定标准物质三次,校准仪器。称取 0.10g 钎合金试样,置于落样器中,将盛有 0.50g 锡粒的石墨坩埚置于下电极上,进行氢含量的测定。

## 2 建立数学模型

### 2.1 数学模型

$$Y_i = \bar{X}_i \pm U$$

式中: $Y_i$ -未知样品元素含量的测定结果; $\bar{X}_i$ -未知样品元素含量读出值的平均值; $U$ -不确定度。

### 2.2 测量不确定度来源分析

电子天平引入的不确定度  $u(m)$ ;仪器示值引入的不确定度  $u(x)$ ;标准物质的不确定度  $u(A)$ ;重复测量引入的不确定度  $u(m')$ 。

## 3 标准不确定度的分量评定

### 3.1 称量引起的不确定度

天平称量引入的不确定度主要有两个方面:一个由天平分辨率引入,有随机性;另一个由天平称量误差引入,即称量准确性的不确定度。

#### (1) 分辨率的不确定度

天平的分辨率为 0.0001g,由数字式测量仪器对示值量化(分辨率)导致的不确定度服从均匀分布,所以标准不确定度  $u_1(m)$ 为: $u_1(m) = 0.29 \delta_x = 0.29 \times 0.1 = 0.029\text{mg}$ 。

#### (2) 称量误差的不确定度

本实验所用天平允许误差为  $\pm 0.2\text{mg}$ 。按均匀分布考虑: $u_2(m) = 0.29 \delta_x = 0.29 \times 2 \times 0.2 = 0.116\text{mg}$ 。

称量一个样品实际需要使用天平两次,一次是空盘,一次是样品,所以两项合成的不确定度  $u_3(m) = \sqrt{2 \times (u_1^2(m) + u_2^2(m))} = 0.169\text{mg}$ ;本文中称样量为 0.10g,所以称量引入的相对不确定度:

$$u(m)_{\text{rel}} = \frac{u_3(m)}{m} = 1.69 \times 10^{-4}; \text{标准不确定度 } u(m) = u(m)_{\text{rel}} \times \bar{x} = 2.64 \times 10^{-7}\%, \text{其中 } \bar{x} = 0.00156\% \text{ 为钎合金样}$$

收稿日期:2016-08-01

作者简介:赵飞(1983-),男,毕业于兰州大学,工程师,从事金属材料成分检测工作,13992750604,8246670@qq.com。

品中氢元素的平均含量,见表1。

### 3.2 仪器示值引入的不确定度

分析仪示值分辨率:  $\delta_x=0.00001\%$ , 由此引入的不确定度:  $u(x)=0.29 \delta_x=0.29 \times 0.00001\% = 0.0000029\% \approx 0.000003\%$ 。

### 3.3 标准物质的不确定度

本实验采用单标样校准, 使用标准物质 LECO 502-024( $16 \pm 1.4 \mu\text{g/g}$ ), 由此引入的最大不确定度为  $u$

( $s$ )= $1.48a=0.000207\%$ , 式中  $a$  为标准物质测量误差的半宽度。

### 3.4 重复测量引入的不确定度

按照测定方法, 连续 7 次测量样品中的氢含量, 见表 1。根据贝塞尔公式计算不确定度:  $u(m') \approx 0.00072$ 。

$$U_A = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^7 (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} = 0.0000195\%, \text{自由度 } n-1=6.$$

表 1 氢含量测定数据

Tab.1 Determination data of hydrogen content

	氢测定值(%)	测定次数	平均氢测定值(%)
锆合金试样	0.00151, 0.00149, 0.0160, 0.00158, 0.00163, 0.00156, 0.00152	7	0.00156
标准物质 LECO 502-024	0.00162, 0.00161, 0.00157	3	0.00160

## 4 合成标准不确定度

合成标准不确定度:

$$u_c = \sqrt{u^2(m) + u^2(x) + u^2(s) + u^2(m')} = 0.00021\%$$

## 5 扩展不确定度的评定

在确信区间置信水平为 95%, 包含因子取  $k=2$ , 得  $U=ku_c=2 \times 0.00021\%=0.00042\%$ 。

## 6 不确定度报告

惰气熔融-热导法测定锆合金中氢含量, 结果为:  $w = (0.00156 \pm 0.00042)\%$ ,  $k=2$ 。

## 7 结论

在诸多不确定度分量中, 锆合金样品重复测量和 RH-404 氢分析仪示值的不确定度分量较小, A 类不确

定度分量与测量次数有关。在检验过程中, 为获得可靠的测量结果, 应考虑适当增加样品和标准的测量次数。仪器校准引入的不确定度分量较大, 为降低不确定分量, 应尽量选择与试样氢含量相近的标准物质进行线性校准。

### 参考文献

- [1] 杨平平, 田新娟, 梁清华, 等. 红外吸收法测定钛合金中氢含量的不确定度评价[J]. 钛工业进展, 2009, 26(2): 37-39.
- [2] 李刚, 李旭升, 孔元, 等. 红外吸收法测定生铁中碳、硫含量的不确定度评定[J]. 山东冶金, 2006, 28(2): 63-65.
- [3] 曹宏燕. 分析测试中的测量不确定度及评定 第二部分 测量不确定度评定的基本方法[J]. 冶金分析, 2005, 25(2): 84-87.
- [4] JJF 1059.1-2012, 测量不确定度评定与表示[S]. □

## Evaluation of Uncertainty in the Measurement of Hydroge Content in Zirconium Alloy by Thermal Conductivity Method

ZHAO Fei, YANG Jun-hong, WANG Fang

(Western Metal Materials Co., Ltd., Baoji 721014, China)

**Abstract:** The inert gas fusion thermal conductivity method for the determination of hydrogen content in zirconium alloy by uncertainty evaluation. According to the measurement uncertainty of evaluation theory in the detection process of uncertainty analysis, hydrogen zirconium alloys determination results for  $(0.00156 \pm 0.00042)\%$ ,  $k=2$ , the uncertain degree evaluation method suitable for the determination of hydrogen content in zirconium alloy, finally proposed to reduce the uncertainty of the method.

**Key words:** zirconium alloy; hydrogen; uncertainty evaluation

向本刊投稿可直接发至编辑部邮箱 [ahhgzz@163.com](mailto:ahhgzz@163.com) 并注明作者联系方式; 征订、联系广告可拨打编辑部电话:

0551-65531910 65852078

《安徽化工》编辑部

## 气相色谱法测定草铵膦中间体甲基二氯化磷

王红伟,王佳,韦琛鸿,曾辉,黄永升,濮梦华  
(安徽国星生物化学有限公司,安徽 马鞍山 243000)

**摘要:**采用气相色谱法,以二氯甲烷为溶剂,环己烷为内标物,使用DB-5毛细管柱和氢火焰离子化检测器对甲基二氯化磷进行定量分析。结果表明,甲基二氯化磷的线性相关系数为0.9997,标准偏差为0.28,变异系数为0.28%,平均回收率为99.91%。

**关键词:**甲基二氯化磷;气相色谱;定量分析

doi:10.3969/j.issn.1008-553X.2017.01.028

中图分类号:O657.71 文献标识码:A 文章编号:1008-553X(2017)01-0087-03

甲基二氯化磷常温下是一种无色液体,有刺激性气味,遇水易燃甚至爆炸,并释放出氯化氢气体。沸点为80℃~82℃,理论分解温度为160℃,是一种重要的有机合成中间体,可用于合成新型高效除草剂草铵膦<sup>[1]</sup>。一般用气相色谱法对其进行定性、定量检测。

### 1 实验部分

#### 1.1 实验仪器

气相色谱:岛津GC-2014C,氢火焰离子化检测器(FID),N2000色谱工作站,色谱柱:Agilent DB-5(30m×0.32mm×0.5 μm)毛细管柱。

#### 1.2 气相色谱检测条件<sup>[2]</sup>

柱温60℃~120℃程序升温,初始停留时间2.0min,气化室温度150℃(甲基二氯化磷理论分解温度160℃),检测器温度200℃,载气(N<sub>2</sub>)流速1.8mL/min,氢气(H<sub>2</sub>)流速45mL/min,空气流速450mL/min,分流比为1:1。进样量1.0 μL;保留时间:甲基二氯化磷约3.8min,内标物环己烷约2.9min。甲基二氯化磷试样色谱图见图1。

#### 1.3 试剂

甲基二氯化磷标准品(99.5%);甲基二氯化磷试样(自制);二氯甲烷(99.5%);环己烷(99.5%)。

#### 1.4 测定

(1) 标准贮备液:称取5.0211g甲基二氯化磷标准样于100.0mL容量瓶中,加入二氯甲烷溶解并稀释至刻度,摇匀,备用。

(2) 内标贮备液:称取4.9995g内标物环己烷于100.0mL容量瓶中,加入二氯甲烷溶解并稀释至刻度,

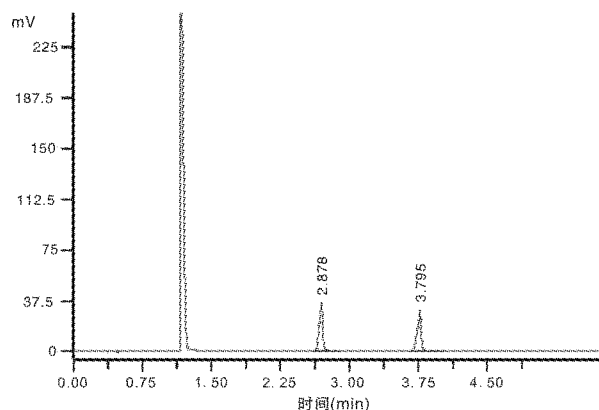


图1 甲基二氯化磷试样色谱图

摇匀,备用。

(3) 标样溶液配制:分别移取1.0、2.0、3.0、4.0、5.0mL标准贮备液于10.0mL容量瓶中,用移液管加入2.0mL内标贮备液,用二氯甲烷稀释至刻度,摇匀,编号为1号、2号、3号、4号、5号。

(4) 试样溶液配制:称取0.9988g自制甲基二氯化磷于100.0mL容量瓶中,加入二氯甲烷溶解并稀释至刻度,摇匀。

(5) 测定:在上述操作条件下,当仪器平稳后,连续进样,注入1号标准溶液,直到连续两次进样甲基二氯化磷与内标物的峰面积之差不超过1.0%。按照1~5号样品序号,由低浓度到高浓度顺序进样,最后注入待测试样。

(6) 计算:以质量分数表示甲基二氯化磷含量X(%),按如下公式计算:

$$X = \frac{r_2 \times m_1 \times W}{r_1 \times m_2} \times 100\%$$

收稿日期:2016-08-12

作者简介:王红伟(1976-),男,毕业于淮阴电子工业学校,从事车间工艺管理及农药合成研究工作,18955508070,0555-6755818,njgcwhw@163.com;

通讯联系人:王佳(1991-),男,东南大学化学工程硕士,初级工程师,研究方向:精细化工中间体,0555-6755983,13516414880,563148867@qq.com。

式中: $r_1$  - 标样溶液中甲基二氯化磷与内标物峰面积的比值; $r_2$  - 待测试样中甲基二氯化磷与内标物峰面积的比值; $m_1$  - 标样中甲基二氯化磷的质量,g; $m_2$  - 待测试样中甲基二氯化磷的质量,g; $W$  - 标样中甲基二氯化磷的质量分数,%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 内标物的选择

为了准确测定甲基二氯化磷的含量,需要寻找一个合适的内标物,对三氯化磷、三乙基磷、环己烷、甲苯等物质进行对比考查。实验结果表明,采用环己烷作为气相色谱法测定甲基二氯化磷的内标物效果最好,出峰时间接近,峰形对称。

### 2.2 色谱柱的选择

实验分别考查了 DB-1 (强极性)、DB-3 (中等极

性)、DB-5(非极性)三种不同极性的毛细管柱对甲基二氯化磷的测定结果。甲基二氯化磷由于极性较强,在强极性的 DB-1 柱上保留能力过强,不能出峰;在中等极性的 DB-3 柱上拖尾现象较为严重,影响检测结果的准确性;在非极性的 DB-5 柱上,峰形对称,标样与内标物分离效果较好,且出峰时间接近。因此,选择 DB-5 柱作为分析色谱柱。

### 2.3 校准曲线的绘制

依次在气相色谱仪中注入上述 1~5 号样品,按照上述方法测定,以甲基二氯化磷与内标物的质量比为横坐标,以对应的特征峰的峰面积为纵坐标,对数据进行线性拟合(图 2),得到线性回归方程  $y=0.5591x+0.2007$ ,线性相关系数为 0.9997(表 1)。

表 1 校准曲线实验结果

编号	1	2	3	4	5
甲基二氯化磷与环己烷质量比	0.5022	1.0043	1.5065	2.0086	2.5108
甲基二氯化磷与环己烷峰面积比	0.4712	0.7793	1.0378	1.3243	1.6025

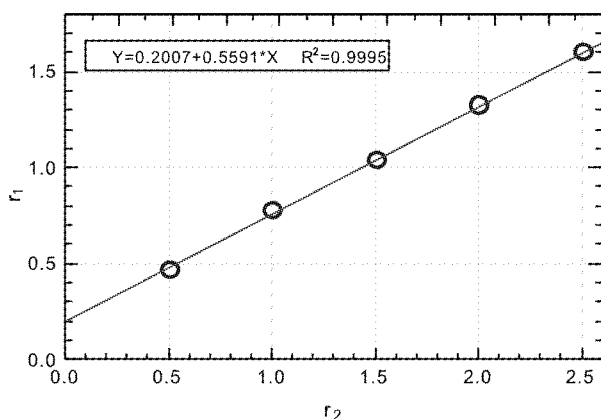


图 2 标准曲线

### 2.4 精密度检验

按上述方法对甲基二氯化磷试样的同一样品平行测定 5 次,实验结果见表 2,标准偏差为 0.36,变异系数

表 2 精密度检验

序号	含量(%)	平均值(%)	标准偏差	变异系数(%)
1	99.4			
2	99.5			
3	99.2	99.32	0.28	0.28
4	99.6			
5	98.9			

为 0.37。

### 2.5 方法准确度检验

称取 4.7386g 试样于 100.0mL 容量瓶中,加入二氯甲烷稀释至刻度,分别移取该试样溶液 1.0、1.5、2.0、2.5、3.0mL 于 10.0mL 容量瓶中,分别加入 2.0mL 和 1.0mL 标准贮备液,用二氯甲烷稀释至刻度,摇匀,按照上述操作条件测定,测得平均回收率为 99.91%(表 3)。

表 3 回收率实验结果

序号	样品量(g)	添加量(g)	理论质量(g)	实测量(g)	回收率(%)	平均回收率(%)
1	0.0047	0.0100	0.0147	0.0148	100.46	
2	0.0071	0.0100	0.0171	0.0170	99.40	
3	0.0095	0.0100	0.0195	0.0197	101.18	99.91
4	0.0118	0.0100	0.0218	0.0218	99.81	
5	0.0142	0.0100	0.0242	0.0239	98.72	

## 3 结论

实验结果表明,气相色谱法定量测定甲基二氯化磷

的准确度和精密度较高,线性相关性较好。该方法具有  
(下转第 91 页)

## 粉末涂料中挥发性有机化合物(VOC)含量的测定

郭佳佳,姚帮本,方文加,丁媛丽,赵红艳,宫雅雪  
(安徽省产品质量监督检验研究院,安徽 合肥 230051)

**摘要:**建立了粉末涂料中挥发性有机化合物(VOC)含量的气相色谱检测方法,对方法的线性范围、检出限、精密度和回收率均进行了研究。实验表明,该方法对粉末样品中包括乙醇、甲苯等在内的23种VOC组分均有很好的适用性,方法的精密度和回收率均令人满意。该方法可用于粉末涂料中挥发性有机化合物的定性和定量分析。

**关键词:**粉末涂料;挥发性有机化合物;VOC;气相色谱

doi: 10.3969/j.issn.1008-553X.2017.01.029

中图分类号:O657.7<sup>1</sup> 文献标识码:A 文章编号:1008-553X(2017)01-0089-03

涂料产品是常见的装饰装修材料,随着我国城市化进程的推进及生活质量的普遍提高,房屋装修的要求和频次也在不断提高。装修涂料的产品质量,特别是涉及健康安全和环保的指标要求对人们的生活影响更为紧密。涂料产品最重要的健康安全指标为挥发性有机化合物VOC(Volatile Organic Compound)<sup>[1]</sup>。

VOC是室内空气中的异类污染物,由于它们单独的浓度低,但种类多,一般不予逐个分别表示,而是以VOC表示其总量,主要指沸点在250℃以下的有机化合物,一般包括苯、甲苯、乙苯、对(间)二甲苯、甲醇、乙醇、异丁醇、三乙胺、乙二醇醚及乙二醇醚酯类等。研究表明,即使室内空气中单个VOC含量都低于其限量,但多种VOC的混合存在及其相互作用,将使危害强度增大<sup>[2]</sup>。

VOC表现出毒性、刺激性,能引起机体免疫水平失调,影响中枢神经系统功能,出现头晕、头痛、嗜睡、无力、胸闷等症状,还可能影响消化系统,出现食欲不振、恶心等,严重时可损伤肝脏和造血系统,甚至引起死亡<sup>[3]</sup>。

粉末涂料是目前被广泛使用的涂料产品,以其绿色环保、低VOC的特点受到青睐。我国于今年2月开始对涂料产品征收消费税,但低VOC的涂料产品提供检测报告可以获得免征<sup>[4]</sup>。然而目前针对粉末涂料中的VOC还没有完善的测试方法。本研究拟建立合理的粉末涂料中VOC的测试方法,为该类产品的检验检测提供指导依据。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器与试剂

**仪器:**气相色谱仪(美国安捷伦公司)、比重瓶(上海)、真空泵、分析天平(精度0.0001g,德国,梅特勒)。

**置换液体:**正庚烷(分析纯及以上)。

**校准化合物:**23种,包括甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、苯、甲苯、乙苯、二甲苯、三乙胺、二甲基乙醇胺、2-氨基-2-甲基-1-丙醇、乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、二乙二醇、乙二醇单丁醚、二乙二醇单丁醚、二乙二醇乙醚醋酸酯、二乙二醇丁醚醋酸酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇,以上物质纯度至少为99%,或已知纯度。

**内标物:**试样中不存在的化合物,且该化合物能够与色谱图上其他成分完全分离,纯度至少为99%,或已知纯度。本文选用异丁醇。

**稀释溶剂:**用于稀释试样的有机溶剂,不含有任何干扰测试的物质,纯度至少为99%,或已知纯度。本文选用乙酸乙酯(色谱纯及以上)。

**标记物:**用于按VOC定义区分VOC组分与非VOC组分的化合物。本文选用己二酸二乙酯(沸点:251℃)。

#### 1.2 仪器工作条件

**色谱条件:**聚乙二醇毛细管柱,30m×0.25mm×0.25μm;进样口温度:240℃;检测器:FID,250℃;柱温:程序升温,60℃保持1min,然后以20℃/min升至240℃保持20min;进样方式:不分流进样;进样体积:1μL。

#### 1.3 试验方法

##### 1.3.1 密度的测定

###### 1.3.1.1 置换液体密度的测定

先称量干净的空比重瓶,加入置换液体达到刻度处,再称重,倒空比重瓶,用丙酮分三次清洗,并在真空中干燥,重新将水倒入比重瓶中,再称重。

用式(1)计算23℃时置换液体的密度 $\rho_1$ ,以g/mL表示:



$$\rho_1 = \frac{m_1 - m_0}{m_2 - m_0} \rho_0 \quad (1)$$

式中: $m_0$ -空比重瓶的质量,g; $m_1$ -装有置换液的比重瓶的质量,g; $m_2$ -装有水的比重瓶的质量,g; $\rho_0$ -水的密度,g/mL(在本方法条件下,可采用 23℃时水的密度 0.998g/mL)。

### 1.3.1.2 粉末涂料密度的测定

倒空比重瓶,用丙酮清洗三次,并在真空下干燥,将 3~4g 试样放入比重瓶中并称重。加入足够的置换液体以润湿试样,并使液体盖过试样。将比重瓶的出口与真空泵的耐压管相连。减少比重瓶内压力至 1.2kPa,同时振动它,直到再没有气体从粉末/液体混合物中溢出,小心地使比重瓶压力上升到与大气压一致,然后将置换液体装入比重瓶至刻度。

用式(2)计算 23℃时粉末涂料的密度  $\rho_s$ ,以 g/mL 表示:

$$\rho_s = \frac{m_3 - m_0}{(m_1 - m_0) - (m_4 - m_3)} \rho_1 \quad (2)$$

式中: $m_0$ -比重瓶的质量,g; $m_1$ -比重瓶加置换液的质量,g; $m_3$ -比重瓶加试样的质量,g; $m_4$ -比重瓶加试样和置换液的质量,g; $\rho_1$ -23℃时置换液体的密度,g/mL。

### 1.3.2 挥发性有机化合物含量的测定

#### 1.3.2.1 定性分析

按照本文所给的色谱条件,通过相对保留时间,确定所含校准化合物的种类。

#### 1.3.2.2 校准

分别称取 1.3.2.1 鉴定出的各种校准化合物于配样瓶中,再称取与待测化合物相同数量级的内标物于同一配样瓶中,用稀释溶剂稀释混合物,密封配样瓶并摇匀。将适当数量的校准化合物注入气相色谱仪中,记录色谱图。按式(3)分别计算每种化合物的相对校正因子:

$$R_i = \frac{m_{ci} \times A_{is}}{m_{is} \times A_{ci}} \quad (3)$$

式中: $R_i$ -化合物 i 的相对校正因子; $m_{ci}$ -校准混合物中化合物 i 的质量,g; $m_{is}$ -校准混合物中内标物的质量,g; $A_{is}$ -内标物的峰面积; $A_{ci}$ -化合物 i 的峰面积。

若出现本文规定的校准化合物以外的未知化合物色谱峰,则假设其相对于异丁醇的校正因子为 1.0。

#### 1.3.2.3 试样的测试

称取搅拌均匀后的试样 1g(精确至 0.1mg)以及与被测物质量近似相等的内标物于配样瓶中,加入 10mL 稀释溶剂稀释试样,密封配样瓶并摇匀。

将标记物注入气相色谱仪中,记录其保留时间,以

便确定 VOC 在色谱图中的积分终点。

将 1  $\mu$ L 配制好的试样注入气相色谱仪中,记录色谱图并记录标记物出峰时间以前的各色谱峰的保留时间(稀释溶剂除外),然后按式(4)分别计算试样中所含的各种化合物的质量分数:

$$w_i = \frac{m_{is} \times A_i \times R_i}{m_s \times A_{is}} \quad (4)$$

式中: $w_i$ -测试试样中被测化合物 i 的质量分数,g/g; $R_i$ -被测化合物 i 的相对校正因子; $m_{is}$ -内标物的质量,g; $m_s$ -测试试样的质量,g; $A_{is}$ -内标物的峰面积; $A_i$ -被测化合物 i 的峰面积。

### 1.3.3 粉末涂料产品的 VOC 含量

粉末涂料产品按式(5)计算其 VOC 含量:

$$\rho(\text{VOC}) = \sum w_i \times \rho_s \times 1000 \quad (5)$$

式中: $\rho(\text{VOC})$ -粉末涂料产品中 VOC 含量,g/L; $w_i$ -粉末涂料产品中被测化合物 i 的质量分数,g/g; $\rho_s$ -粉末涂料的密度,g/mL;1000-转换因子。

## 2 结果与讨论

### 2.1 方法检出限及线性范围

在上述实验条件下,对一定范围浓度的 VOC 代表性标准溶液乙醇、异丁醇、甲苯、乙二醇、乙二醇单丁醚、二乙二醇乙醚醋酸酯进行测定,其浓度与响应值有较好的线性关系,详见表 1。

表 1 六种代表性 VOC 组分的线性关系及检出限

目标组分	线性范围 (mg/L)	相关系数	检出限 (mg/L)
乙醇	1~5000	0.9988	0.1
异丁醇	0.5~5000	0.9979	0.1
甲苯	1~5000	0.9984	0.2
乙二醇	5~5000	0.9967	0.5
乙二醇单丁醚	5~5000	0.9991	0.5
二乙二醇乙醚醋酸酯	5~5000	0.9962	1.0

### 2.2 方法的精密度和回收率

在本方法确定的实验条件下,在粉末涂料样品中分别添加 2、10、20mg 的含六种代表性 VOC 组分的混标进行加标回收和精密度实验,检测结果为:对含不同浓度 VOC 组分的不同粉末涂料产品,其回收率均在 84.23%~95.65%,其相对标准偏差 RSD(n=7)均在 0.89%~7.58%,详见表 2。

回收率较低、RSD 值较大的项目均为 VOC 组分中相对沸点较低、分子量偏小的乙醇。这主要是由于前处理操作对此物质的影响尤为明显。其余 5 种 VOC 组分的回收率和精密度均令人满意。

表 2 六种代表性 VOC 组分的加标回收及精密度

目标组分	加标量(mg)	回收率(%)	相对标准偏差 RSD(n=7)(%)
乙醇	2	84.23	7.58
	10	85.78	
	20	86.12	
异丁醇	2	91.35	4.28
	10	92.33	
	20	92.12	
甲苯	2	93.08	3.96
	10	93.33	
	20	95.25	
乙二醇	2	92.88	3.06
	10	91.23	
	20	91.88	
乙二醇单丁醚	2	90.08	1.82
	10	91.22	
	20	93.41	
二乙二醇乙醚醋酸酯	2	94.08	0.89
	10	94.22	
	20	95.65	

### 3 结论

本文建立了一种气相色谱法检测粉末涂料产品中挥发性有机化合物含量的方法,该方法简单可靠,灵敏度高,可满足多种粉末涂料中 VOC 的检测需求。

#### 参考文献

[1] 魏争,黄洪.涂料中 VOC 测试方法简述[J]. 涂料技术与文摘,

2009(2):11-13.

[2] 赵建国,杨利娟,陈晓珊,等.美国涂料行业 VOC 污染控制政策与技术研究[J]. 涂料工业,2012,42(2):44-48,52.

[3] 兰秀娟,王毅,赵巍岩.室内装修污染危害及其防治[J]. 北方环境,2011,23(Z1):170-171.

[4] 齐祥昭,鲁文辉,牛长睿.涂料行业 VOC 污染控制政策法规研究[J]. 中国涂料,2015,30(2):9-13.□

(上接第 88 页)

简便、快捷、准确、重复性好的优点,能够满足产品检验的要求,是一种科学的分析检测方法,可作为企业生产中质量控制和研发过程的含量检测方法。

#### 参考文献

[1] 李以名,杜晓华,杨洪武,等.甲基二氯化磷的合成[J]. 农药,

2011,50(2):97-99.

[2] 吴烈钧,傅若农.气相色谱检测方法[M]. 北京:化学工业出版社,2000.□

### Analysis of Glufosinate-ammonium Intermediate Methylchlorophosphine by GC

WANG Hong-wei, WANG Jia, WEI Chen-hong, ZENG Hui, HUANG Yong-sheng, PU Meng-hua  
(Anhui Costar Biochemistry Co., Ltd., Maanshan 243000, China)

**Abstract:** This method was raised for the analysis of methylchlorophosphine which was an intermediate of glufosinate-ammonium by gas chromatography with dichloromethane as the solvent, cyclohexane as the internal standard. DB-5 capillary column and flame ionization detector was applied to insure the accuracy. As a result, the linear correlation coefficient was 0.9997, the standard deviation was 0.28, the coefficient was 0.28%, the average recovery was 99.9%.

**Key words:** methylchlorophosphine; GC; quantitative analysis

# 硝酸铈水解实验的设计与实施

张艳红, 甘颖, 邢宏龙

(安徽理工大学化学工程学院, 安徽 淮南 232001)

**摘要:**以硝酸铈水解作为开放实验的实例,阐述了如何在具体实验过程中,培养学生发现问题、分析问题和解决问题的能力。运用 TEM、SEM、XRD 等对硝酸铈水解产物的形貌和结构进行表征。通过对实验结果分析,提升学生进行科研的兴趣,激发其创新思维 and 创新能力。

**关键词:**开放实验;实验教学;硝酸铈;创新能力

doi: 10.3969/j.issn.1008-553X.2017.01.030

中图分类号: G642.423

文献标识码: A

文章编号: 1008-553X(2017)01-0092-04

化学是一门实验科学,化学的感性认识和素养来自于化学实验的培养。在化学实验的发展演变中,作为一种新型实验类型的开放实验是训练学生实验技能重要的选项。开放实验教学是传统验证性实验教学改革的有效尝试,它力图使学生获得较高的创新意识和创新能力<sup>[1-3]</sup>。有效开展开放实验教学,坚持以基本能力训练为基础,以综合素质培养为核心,更新实验教学内容,加强化学工程教育的引导,突出学生的创新思维、创新意识培养<sup>[4-6]</sup>。我们在坚持几年的开放实验教学中,优化开放实验设计,取得了比较成功的开放实验教学效果。根据检索发现,目前有关开放实验教学的论述大都是总结性的,很少有将开放实验教学密切结合具体科研工作,阐述有关开放实验设计的文献<sup>[6]</sup>。因此,本文结合硝酸铈水解放实验,融合基础型、提高型、研究型开放实验的三个层次,论述开放实验的设计思路,引导学生一步一步开展开放实验的每一个环节,最后达到培养学生的实验兴趣、科研思维和动手实验能力的目的。

硝酸铈是稀土铈的硝酸盐,稀土铈是稀土含量最丰富的一种金属元素。稀土铈在特种产业发展中具有举足轻重的作用。铈的氧化物各自有着不同的重要用途,因此,如何制备微观结构和性能特殊的铈氧化物或者铈盐,已成为人们关注的稀土产业发展重点之一<sup>[7-9]</sup>。本文以硝酸铈水解放实验为主题,引导学生学习稀土基本知识,了解和掌握稀土铈的特殊性和应用。在开放实验的平台上,通过认知稀土铈的结构性质和性能,培养学生的科研兴趣和潜在能力。

## 1 硝酸铈水解实验的参与学生

进行开放实验是组织集体性活动,一般至少 2 名以

上学生参与。活动过程是一个获得合作精神训练的过程,也是培养集体观念的过程。就科研素质而言,既是分工协作又是竞赛性的过程,是锻炼科研意志的过程。在硝酸铈水解实验设计初期,从报名学生中,通过前期观察和学生正常课习的客观条件,选择了 3 名男生和 2 名女生,共 5 名学生参与。指定 1 名同学为组长,作为平时开放实验工作的联系和召集人。

## 2 硝酸铈水解工作国内外研究现状的认识

为了让学生认识硝酸铈水解的研究现状,必须利用数据库对硝酸铈水解研究进行检索。目前学校可利用的自然科学数据库有中国知网、万方、中国专利网、Wiley、Springer-Link 和 Elsevier Science Direct 等。检索的关键词拟定为氧化铈、纳米氧化铈、硝酸铈水解; cerium oxide、ceria、nano ceria、cerium nitrate hydrolysis。在中文数据库中,以此关键词在高级检索状态中的题名、摘要分别检索。在英文数据库中,主要以“Key word(关键词)”进行检索。指定同学 1 检索 Wiley、Springer-Link, 同学 2 检索 Elsevier Science Direct, 同学 3 检索万方, 同学 4 检索中国知网, 同学 5 检索中国专利网。

检索三个星期后,大家分别提交了检索报告和阅读文献的体会。之后组织讨论会,同学们通过 ppt 交流,分别提出了自己的见解,如硝酸铈水解工作研究进展现状、水解实验存在的问题、水解过程中过氧化氢是否存在以及过氧化氢有无影响等等,甚至有同学提出了测试经费问题。基于同学们提出的硝酸铈水解实验的想法,就是一种科研思想的萌芽和科研素养的显露。

## 3 硝酸铈水解的主要方法

通过查阅文献,同学们整理归纳了几种硝酸铈水解

收稿日期: 2016-07-29

基金项目: 安徽理工大学青年教师科学研究基金资助项目(QN201521)

作者简介: 张艳红(1982-),女,硕士,实验师,从事化学实验教学与研究,18305542057,lczyh1981@163.com。

方法。在进一步阅读文献、了解硝酸铈水解化学原理的基础上,大家开会讨论如何实施硝酸铈水解实验。具体分工如表 1 所示。硝酸铈水解实验基本步骤:配制 10% 硝酸铈水溶液→加热→添加水解剂→水解产物后处

理→水解产物结构表征等。添加水解剂时要特别注意水解反应现象,并做好记录,随后讨论这种现象背后的化学原理,做到知其然和知其所以然。

表 1 硝酸铈水解实验表

学 生	水解剂	水解剂添加方式	水解温度 /℃	备 注
同学 1	尿 素	5%水溶液,滴加	60	滴加少量,溶液没有明显变化,随后出现浑浊。继续添加,有少量沉淀物出现,溶液颜色泛黄。
同学 2	碳酸氢钠	2%水溶液,滴加	室温	极缓慢滴加,加入即出现沉淀物,而且开始为白色沉淀,随后沉淀物颜色变深。
同学 3	乌洛托品	5%水溶液,滴加	70	溶液颜色变化缓慢,且逐步由浅转深。
同学 4	氨 水	4%水溶液,滴加	室温	滴加氨水,即出现浑浊,为白色沉淀。适量滴加过氧化氢,白色沉淀立刻转化为黄色沉淀,过氧化氢增加,为亮黄色沉淀。
同学 5	氢氧化钠	1%水溶液,滴加	室温	极缓慢滴加氢氧化钠溶液,立即出现浅色沉淀物。最后,出现大颗粒沉淀物。

#### 4 硝酸铈水解过程与现象的认识

在化学实验过程中,认识实验过程的现象和理解这些变化的化学原理,是学生的必修课。在开放实验设计中,导师始终要引导学生及时把握和记录实验过程中的现象变化,学会理性认识和科学解释现象之下的科学道理。这个认识与理解过程,是及时培养学生科学思维的过程,也是培训学生观察事物、解析现象和解决问题的能力。选择了 5 种水解剂,掌握 5 种水解剂产生氢氧化物的化学原理,认识它们的水解热力学,进而探究其水解动力学。

氢氧化钠和碳酸氢钠是强电解质,而且氢氧化钠具有强碱性,所以,滴加氢氧化钠时硝酸铈水解最快速,热力学最容易,动力学最快。乌洛托品和尿素是非电解质,只有它们与水发生化学反应,产生含有氢氧根的物质,才能促使硝酸铈水解。而这两种非电解质,只有在高温下才有明显的化学反应速率。所以,必须施以加热,补偿非电解质发生化学反应所必须的能量。对于这两种非电解质的硝酸铈水解实验,存在几个表观的热力学和动力学特征。事物的复杂性,从一个简单普通的化学反应就能够反映出来。提醒学生认识事物发展过程的曲折性,提升学生认识事物演变过程的辨别力。氨水是弱电解质,其电解能力介于前述两者之间,对硝酸铈的水解实验来说是最佳水解剂,具有在学生实验时间范畴内,可控实验进度和可视水解产物的特点。

在开放实验的进一步设计中,优选氨水作为硝酸铈的水解剂,进一步优化水解条件,引导学生认识科学实

验是怎样一步步优化,最后得到最佳的实验效果。在认识事物发展过程中,优化法是普遍常用的方法,是认识事物逐步深入的基本方法。

#### 5 硝酸铈水解的产物及其后处理与纯化

开放实验旨在开发学生的科研潜能,需要一个完整的科研训练过程。硝酸铈水解之后的产物处理与纯化,就是前述工作的延续。水解产物是铈的氢氧化物和氧化物的混合物,是不溶于水的颗粒沉淀物。通常情况下的实验室后处理方式,是将水解体系直接过滤、洗涤和干燥,得到水解产物铈氢氧化物和氧化物的混合物。在让学生了解这种水解产物后处理方式的同时,应该让他们了解更多化学反应的固液分离方式。现有实验室固体颗粒的分离、洗涤与干燥,大多设备简陋,诸如利用布氏漏斗抽滤、洗涤和分离固体颗粒物,利用烘箱干燥等。而工业实践中,有许多科学高效又经济的分离、洗涤和干燥方式,作为化工专业的工科学子,应该了解化学反应后处理的一些基本工业方式和工业技术。开放实验不应该仅仅局限于化学实验室的基本操作,而应该让学生了解一些工业单元操作技术。为此,作为开放实验设计的组成部分,还要求学生查阅固液分离、固体颗粒洗涤和干燥等工业单元操作介绍,重点学习陶瓷膜洗涤技术和旋风喷雾干燥技术,并利用工业单元设备,尝试引导学生了解工业操作的概念,提供学生接触工业单元操作的机会。

在优化的硝酸铈水解工艺条件下,制备了水解物分散体系。利用杭州产 WTM-02 型陶瓷膜洗涤设备,将硝

酸铈水解后的体系进行洗涤,以除去该体系中存在的硝酸根等离子和未反应完的水解剂和水解助剂。洗涤之后,再利用上海产 SD-1500 旋风喷雾干燥设备,得到淡黄色铈氧化物粉末。目前,研究铈氧化物合成文献中很少采用此方法<sup>[9]</sup>。到此,通过硝酸铈的水解,得到了淡黄色铈氧化物粉末。学生们也看到了自己的科研成果。

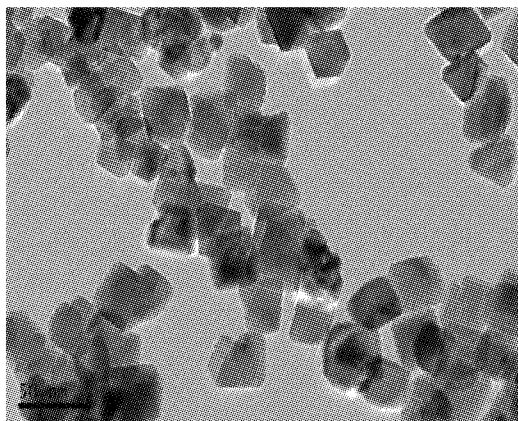


图 1 铈氧化物 TEM 图

图 1 中铈氧化物的 TEM 图表明,铈氧化物颗粒很小,属于纳米级颗粒,为多面体形貌;图 2 中 SEM 图表明,铈氧化物为小颗粒,团聚体,球形。这是因为 TEM、SEM 表征处理测试样品的方式不同及观察微颗粒的最小尺寸和分辨率不同所致,这为学生以后的科研工作奠定了分析技术的基础。

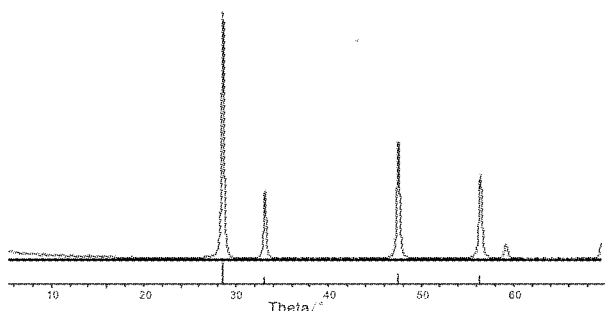


图 3 铈氧化物 XRD 图

通过查阅文献<sup>[10-11]</sup>对比,证明了 XRD 衍射峰对应的晶体物质是铈氧化物(图 3)。

## 7 结束语

本文以具体实例阐述开放实验教学的过程,在每一步过程中指导学生开展实验,力图告知学生开放实验必须遵循知其然和知其所以然的原则,有的放矢,方有收获。开放实验教学为学生今后的科研架起了一座桥梁,许多学生通过开放实验认知了科研的一般过程。通过自己的亲自参与,获得了科学研究的感性认识,扩展了对科研工作的认识范围,由此产生的科研兴趣转化为科研

## 6 硝酸铈水解产物的表征

产物表征的目的是拓展开放实验的深度,完善开放实验的内容。引导学生利用 TEM、SEM 和 XRD 等现代科技手段表征产品的形貌和结构,进一步认识物质的微观信息。

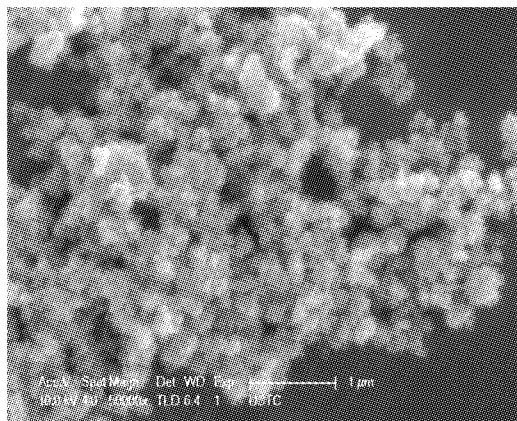


图 2 铈氧化物 SEM 图

志趣和科研动力。在开放实验过程中所获得的研究思路和想法,对其今后的本科毕业甚至研究生毕业论文都有显著的促进作用。

开设并认真完成开放实验,将积极调动学生学习科学的主动性、积极性和创造性,激发学生的创新思维和创新意识,培养学生发现问题、提出问题、思考问题、解决问题的能力,进而提高学生的创新能力。

### 参考文献

- [1] 熊春华.以设计性实验为主线的化学开放实验[J].实验室研究与探索,2007,26(12):101-102,148.
- [2] 王晓岗,高英.开放实验教学的理论与实践[J].实验室科学,2011,14(4):73-75.
- [3] 季红梅,杨刚.微波水热法合成锂离子电池正极材料  $\text{LiMnPO}_4$  [J].大学化学,2012,27(4):63-66.
- [4] 张日理,吕平.加强开放实验与本科生科研训练,促进学生创新能力培养[J].实验技术与管理,2011,28(6):246-248.
- [5] 堵俊,吴晓.以综合能力培养为抓手,构建电气类开放实验教学平台[J].电气电子教学学报,2008,30(增刊):128-131.
- [6] 庞思平,李秀珍.开设科研型开放实验课的探索和实践[J].实验技术与管理,2009,26(1):126-128.
- [7] Yosuke Ono, Hisashi Fujii. Low-temperature Synthesis of Cerium Oxide Nanorods and Their Suppressive Effect on Photocatalysis of Titanium Dioxide [J]. Ceramics International,2015,41:15231-15234.
- [8] Nadezhda M. Zholobak, Alla P. Mironenko, Alexander B. Shcherbakov, et al. Cerium Dioxide Nanoparticles Increase Immunogenicity of Theinfluenza Vaccine [J]. Antiviral Research, (下转第 100 页)

# 关于高职应用化工技术专业综合试点改革的一点尝试

周玉琴

(安徽工业职业技术学院,安徽 铜陵 244000)

**摘要:**简要介绍了高职应用化工技术专业综合改革试点的一些尝试,如人才培养目标的调整、课程体系的重构、教学团队的建设、创新活动的开展等。

**关键词:**综合试点改革;人才培养目标;创新活动

**doi:**10.3969/j.issn.1008-553X.2017.01.031

**中图分类号:**G642.0      **文献标识码:**A      **文章编号:**1008-553X(2017)01-0095-03

《中国制造 2025》中指出“制造业是国民经济的主力,是立国之本、兴国之器、强国之基”。“力争通过三十年的努力,到新中国成立一百年时,把我国建设成为引领世界制造业发展的制造强国,为实现中华民族伟大复兴的中国梦打下坚实基础”。《中国制造 2025》,是我国实施制造强国战略第一个十年的行动纲领,其基本方针之一是“人才为本。坚持把人才作为建设制造强国的根本,建立健全科学合理的选人、用人、育人机制,加快培养制造业发展急需的专业技术人才、经营管理人才、技能人才”,并在“健全多层次人才培养体系”中指出“强化职业教育与培训”,“形成一支门类齐全、技艺精湛的技术技能人才队伍”。

## 1 改革的原因

高职人才培养方案初期是沿袭本科应用型人才培养,逐渐向高职技能型人才培养转变,郎群秀在《高技能人才内涵解析》中指出,“高技能人才是指在生产服务一线岗位领域中,掌握丰富的知识和高级精湛的操作技能,能够灵活运用自己的知识和技能的高级应用型人才”<sup>[1]</sup>。高职应用化工技术专业沿用的专业标准是培养“从事化工生产操作与控制工作等岗位群的高端技能型专门人才”。对应的课程体系为公共基础课、职业基础课、职业技术课、选修课、实践教学环节。我们认为,对于培养直接面向企业生产一线化工操作型人才,仅注重岗位操作技能的训练和培养会使学生知识面过于狭窄,分析判断能力较弱,就业领域和职业发展空间狭小。唐锡海在《技术知识对高等职业教育教学的规定性》中强调“高职院校的培养目标是培养高水平的技术技能人才,需用实践性和经验性的知识支撑其具体工作,但并不意

味着高职院校可以忽略技术理论知识的地位”<sup>[2]</sup>。

在教学方面,教师仅局限于自己所授课程教学,多侧重于课堂理论教学,教学方式方法较为单一。课堂上老师为主体,采用复习或提问引入式切入新知识点,穿插提问进行互动。教学中老师过多依赖于多媒体,课堂信息量大,学生难以接受。这种单一的教学方法,对基础薄弱、学习主动性偏弱的高职学生来说,课堂效果不理想,学生学习兴趣不高,对竞赛等拓展类活动没有热情。学校教学管理上,教师由学生评教,对学生的评价是课堂考查和期末考试,教与学的积极性都不高。

目前,各高职院校普遍存在生源质量逐年下滑现象,学生数理基础非常薄弱,学习态度不端正,上课玩手机、作业复制等现象时有发生。面对这样的学生群体,如何通过共同的努力将他们培养成适应社会发展需要的技术技能人才,高职教育需要进行系列改革。对此,我们尝试进行了高职应用化工技术专业综合试点改革。

## 2 改革的探讨尝试

### 2.1 调整人才培养目标

“文森蒂认为技术知识是多层次的,存在层级。越高层级受社会影响越大,越低层级越倾向于纯技术问题”<sup>[3]</sup>。韩学军在《应用型创新人才培养与职业类高等教育体系构建》中认为,“专业设置的岗位针对性;培养目标的职业定向性;人才规格的多元复合性;教学内容的实际应用性;师资队伍‘双师型’;证书发放的‘双证型’;办学体制的校企、产教结合性都是重要因素”<sup>[4]</sup>。

《国务院关于加强发展现代职业教育的决定》(国发[2014]19号)强调,“职业教育必须以就业为导向,职业院校办学必须以学生为本,学生职业生涯的可持续发展

收稿日期:2016-08-31

基金项目:安徽省专业综合试点改革项目“应用化工技术专业综合改革试点”(2012ZY129)

作者简介:周玉琴(1967-),女,本科,高级工程师,从事应用化工技术教学工作,13856250956,ahlzzyq@126.com。

才是职业院校为学的出发点”。

因此,我们通过深入企业一线岗位展开调查,认为高职应用化工技术专业人才应该为应用型高技能人才,应注重学生的专业理论知识与实践技能结合的培养,使其能知其然并能知其所以然,即注重学生职业潜能的培养。为拓宽职业就业领域,我们以高职应用化工技术专业为主体,设置化工生产技术、工业分析两方向,采取学历证书与岗位职业技能证书并举的双证式就业模式。

## 2.2 重构课程体系

通过对化工企业人才需求与岗位能力调研分析,并与企业有关专家和技术人员探讨,我们对专业课程体系重新进行了设计,主要围绕中控岗位和分析检测两大岗位的职业要求,重构课程体系为公共基础课、职业基础课、职业技术课、人文素质选修、职业技能训练、综合实践、第二课堂。

化工中控岗位的主要岗位要求是通过 DCS 系统进行装置工艺参数的指示、记录、调节和计算等,进行部分设备的控制和紧急停车;监视生产仪表的运行情况和所有设备的电流变化情况,观察主要塔槽的液位变化,协调各岗位之间的联系;指挥生产的开、停车,并负责对外联系,传达调度的指令;对班组的产量、质量、消耗、安全、环保承担控制职责等。围绕这一岗位要求,设置职业基础课程《化工制图》《化工设备基础》和职业技术课程《化工仪表与自动化》等课程,让学生能识读中控室操作界面上的工艺流程图,理解各工艺参数之间的自动控制关系,看懂各控制点的参数变化,根据设备电机电流的变化情况判断设备的运行状况等;开设核心职业基础课程《化工单元操作》,在提高学生单元操作能力的同时,帮助学生形成组织化工生产的概念;开设核心职业技术课程《化工生产技术》,侧重典型化工产品的生产工艺介绍和开停车操作与控制训练,让学生明白化工生产的工艺与操作、控制之间的关联,并能根据参数的变化进行分析判断与处理,全面培养学生化工中控操作能力和分析判断能力。

调查中我们还了解到,分析检测岗位的主要岗位要求是对企业的产品、中间品及原料进行日常分析;对生产中的指定环节进行监测分析,如气体成分分析、循环水水质分析等;对生产所需燃料如煤等进行分析等。围绕这一岗位要求,整合四大化学《无机化学》《有机化学》《分析化学》《物理化学》为《基础化学》,夯实学生化学分析和仪器分析的理论基础,加大化学实验和实训力度,提升学生化学实验操作能力;开设《工业分析》,让学生掌握水质、煤炭、化工、硅酸盐、矿业等行业的分析测

定方法与技能。

实践教学课程体系方面就职业技能训练和综合实践构建分析检测模块、化工操作模块、职业技能养成模块与综合能力拓展模块四大模块。构建分析检测模块,旨在培养学生的化学分析检测能力;构建化工操作模块,旨在培养学生的化工单元操作技能;构建职业技能养成模块,旨在培养学生的职业能力;构建综合能力拓展模块,旨在搭建学生的综合素质结构。

第二课堂具体体现为创新训练活动、创业训练活动、专业技能竞赛、专业社团活动、职业技能培训五类,在课余时间由教师和学生共同完成。

## 2.3 注重教学团队建设

何应林在《高职院校技能人才培养的效率需求及其满足》中指出,“造成高职院校人才培养的复杂原因在于:第一,用人单位对高职技能人才的动态性‘需要’;第二,用人单位需要高职技能人才能够‘零距离’就业;第三,技能的形成需要在真实的环境中进行大量的练习”<sup>[9]</sup>。‘零距离’就业较难实现,但从另一方面对我们的专业老师提出了更高的要求,双师型教师队伍建设尤其突出和重要。

从专业建设的角度,我们注重教师一专多能的能力培养,使每位专业老师都可以讲授多门课,每门课都能有多位老师去讲授。鼓励老师参加国培、省培项目,通过到兄弟院校或相关企业培训学习,提高老师的实践操作经验和技能,激励老师到相关企业进行挂职锻炼,在生产一线了解岗位的知识与技能要求、最新技术发展动态,收集企业的鲜活教学资料,实现课程内容与职业标准、教学过程与生产过程对接,尽可能做到生产与教学的“零距离”。

青年教师的培养方面,主要通过集体听课与评课、协助其参加学院教学设计、说课、教学基本功等竞赛,来提高青年教师的课堂教学基本功;在实践教学环节方面,安排青年教师带队指导学生下厂实习,与学生一同接受企业技术人员的实习讲解,增加企业实践经历;安排青年教师与老教师一同参与指导校内外学生技能大赛,提高其实践教学与组织能力;鼓励青年教师通过到企业挂职锻炼,参加高级工、技师培训与技能鉴定,参加行业技能比武等方式,提高实践教学水平;通过聘请企业专家来校讲座,开展校企之间技术研讨、经验交流,促进青年教师了解企业前沿技术的应用与发展,将新技术、新观念引入课堂教学。

## 2.4 改革教学方式方法

我们在课程教学中突出“教、学、做一体化教学”“项



目教学”“情境教学”“典型案例教学”“现场教学”等教学方法的灵活应用。

如《基础化学》《工业分析》采用“项目教学”法,以“项目驱动”为主线设计典型的化验实验项目,由简单到复杂,逐步提高学生的实验操作技能;讲授《化工制图》专业制图,采取“现场教学”,对照实训装置现场讲解与测绘,帮助学生读懂化工设备图、化工工艺流程图、设备布置图、管路布置图等化工专业图纸。《化工单元操作》(原名《化工原理》)的教学,侧重于“教、学、做”一体化,如讲解流体输送、过滤、传热、精馏等知识点时,安排在实训室现场教学,一边讲解,一边演示,一边指导学生去做,并提出生产实际中的问题启发学生,让学生大胆尝试解决。我们发现这时的学生能做得很好,学生看到、学到在书本上、教室里所理解不了的东西。

讲授《化工生产技术》核心课程时,我们探索启发式、探究式、讨论式、参与式和“情境教学”等教学方式方法,充分调动学生的学习积极性。尽管前期安排有学生企业认知实习,但学生对于工业生产仍然较为模糊,因此,我们以工艺相对简单的复合肥生产作为切入点,通过概要介绍,着重启发学生如何进行原料的混配、运输,探究采用哪些设备进行造粒?是否需要干燥?如何干燥?是否需要冷却?如何冷却?颗粒大小是否需要均匀?如何防结块?设备如何布置?等等。通过探究,再结合老师挂职锻炼期间收集的企业生产现场和中控室DCS操作视频,让学生组建起化工生产过程的概念,并对化工工艺和化工自动化生产形成真切的认识。在讲授其他化工典型产品时,则采取“情境教学”,在仿真实训室应用仿真DCS操作界面,按生产工艺流程设计对应的学习情境,如化工开、停车操作,正常运行操作,事故判断与处理操作等,训练学生在中控室操作的能力,培养学生分析判断与处理问题的能力,提升学生的就业潜能。

## 2.5 开展创新实践活动

为了进一步拓展学生的知识面,提高学生的职业技能,在学生的课余时间,学院大力推行创新实践活动,开设第二课堂,即创新训练活动、创业训练活动、专业技能竞赛、专业社团活动、职业技能培训,以学生为主体,通过老师的指导,完成五类当中的三类四项活动。

为此,我们组织学生成立纳分子化学社团,定期开展一些专业性社会服务活动。成立了“化工生产技术”“工业分析”兴趣小组,由指导老师定期进行辅导,为参加安徽省高职技能大赛培养和选拔人才,自愿参加兴趣小组的这些学生都很珍惜额外学习和锻炼的机会,普遍

感觉收获很多。在职业技能培训方面,我们开展大型分析仪器仿真操作培训、化验操作技能培训等。每个学年组织学生参加化验技能竞赛、Auto CAD绘图竞赛、管路拆装技能竞赛、化工仿真操作技能竞赛、大型分析仪器仿真操作等活动,以激发学生的兴趣和潜能。

## 2.6 改进教学管理办法

学院成立多个以分管教学领导和院级专业带头人组成的督查小组,定期听课(包括实训、实习课),对教师授课情况提出点评和建议,对发现的问题及时进行解决。鼓励老师进入企业挂职锻炼,参加国培和省培项目学习;指导学生参加各级技能竞赛等,提升专业理论与实践教学水平,并以此纳入教师业务水平考核之中,作为专业带头人和骨干教师的评选条件。

对学生的评价引入多元化考核,不再只是单一地以期末成绩评定学生,而是更加注重过程的评价,尤其是一些实践教学环节,综合学生的表现、协作情况和操作结果进行评定。学生参加创新实践活动的学分作为毕业评判条件之一。

校企、产教结合方面,每年一度安排企业专家来校讲座。讲座人员可以是企业的专家级技术人员,也可以是优秀毕业生,通过他们的介绍,学生和老师不仅了解到其所在企业的生产情况、采用的先进技术,还从中知晓他们从学校走向社会后与社会磨合的经历,他们的彷徨、痛苦、挫折、失败,以及他们的探索、努力、进取与成功,给在校学生树立了一个标杆。

## 3 结束语

综上所述,我们在高职应用化工技术专业综合试点改革中,首先调整人才培养目标,围绕培养目标,依据职业岗位群要求重构理论与实践课程体系,建设“双师型”为主的教师队伍,以学生为本,学生职业生涯的可持续发展为出发点,改革教学方式方法,鼓励学生积极投入创新实践活动,在最终取得双证毕业的同时,实现自我价值的提升。

### 参考文献

- [1] 郎群秀. 高技能人才内涵解析[J]. 职业技术教育, 2006(22):18-20.
- [2] 唐锡海. 技术知识对高等职业教育教学的规定性[J]. 职教论坛, 2016(3):5-9.
- [3] 王丽. 论工程技术知识[M]. 南京:东南大学出版社, 2009.
- [4] 韩学军. 应用型创新人才培养与职业类高等教育体系构建[M]. 北京:中国人民大学出版社, 2010.
- [5] 何应林. 高职院校技能人才培养的效率需求及其满足[J]. 职教论坛, 2016(1):67-71.□



# 新建地方本科院校转型形势下无机化学实验教学的思考与探讨

王英磊,葛中巧,李欣玲,张莉

(南阳理工学院生物与化学工程学院,河南 南阳 473004)

**摘要:**无机化学实验是化学类专业学生所学习的第一门基础实验课,对应用型人才培养具有重要作用。根据新建地方本科院校的实际情况,从转变教学理念、优化实验内容、加强安全教育、渗透绿色理念、改进考核方法等方面探讨了转型发展阶段无机化学实验的教学改革。

**关键词:**转型发展;无机化学实验;教学改革;探讨

**doi:** 10.3969/j.issn.1008-553X.2017.01.032

**中图分类号:** G642.0

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1008-553X(2017)01-0098-03

化学是一门建立在实验基础上的自然学科,化学实验是人类学习化学、感悟化学、探索化学的重要途径。无机化学实验作为我校化学、化工、食品、生物、中药等专业本科生的第一门基础实验课,集知识传授与能力培养于一体,对提高学生基本操作技能和科学素养,培养学生创新意识和创造能力具有重要意义<sup>[1]</sup>。

南阳理工学院是在1987年创办的南阳大学基础上发展而成的一所新建地方本科院校,2016年获批河南省第二批示范性应用技术类型本科院校。学校将应用型人才作为工作的中心,积极构建产教融合、校企合作等人才培养模式,强化学生创新创业就业能力,为豫西南地区经济社会发展提供人才和科技支撑。实践教学是应用型人才的关键环节。在转型发展关键阶段,提高无机化学实验教学质量,对实现动手能力强、学习能力强、适应能力快、创新意识高、综合素质好的应用型人才目标有着极大的促进作用<sup>[2]</sup>。笔者结合自身教学实践,从不同角度对转型发展背景下新建地方本科院校无机化学实验教学改革做了一些思考与探索。

## 1 转变教学理念,重视实验课程

新建地方本科院校的学生大部分来自普通农村,受经济水平、实验条件、升学压力等因素影响,中学时代几乎没有做过实验,甚至部分学校连演示实验都没有。这些学生普遍存在重理论、轻实践的观念,在思想上不能意识到实验课程的重要性。在实验过程中,个别学生态度不够端正,有乱改实验数据、抄袭实验报告等现象,导致实验教学无法达到应有的教学效果<sup>[3]</sup>。

因此,在转型发展形势下,新建地方本科院校首先要转变教学理念,重视实践教学。在制定培养方案时,应

将无机化学实验单独设课,打破实验课是理论课附属品的传统思想,提高实验课程的教学地位。在教学过程中,适时举例,让学生感受到化学发展进程中每一次重大突破都是在实验室中完成的。

## 2 优化实验内容,培养创新能力

在传统教学中,实验项目的设置主要以验证性实验为主,导致很多学生认为实验课的目的就是为了验证理论知识,这种观念是对实验课程的片面理解,不利于创新型应用型人才的培养。考虑到大一新生多数在中学时代没有进行系统的实验训练,因此,我们构建了以提高实验技能为主导,多层次、多平台的循序渐进式无机化学实验教学体系<sup>[4]</sup>。

首先,基本操作型实验:主要是训练学生正确掌握化学实验的基本操作技能,如仪器设备的认领、固体和液体试剂的称量取用、常见气体的制备装置、玻璃仪器的洗涤和干燥、加热、冷却、过滤、结晶等;其次,综合应用型实验:在夯实学生基本操作的基础上,通过无机物或配合物的制备、分离、分析、表征等,提高学生运用所学知识解决实际问题的能力;再次,设计探究型实验:教师根据相关专业特点或科研项目设计实验课题,由学生查阅、分析有关文献资料,选择实验方法,设计实验步骤,再由学生与教师共同讨论确定实验方案的可行性,最后付诸实施,从而系统培养学生独立思考和应用创新的能力<sup>[5]</sup>。

## 3 加强安全教育,养成良好习惯

化学实验安全教育是高校化学实验教学顺利开展的重要保障。清华大学孟祥见博士后因实验中氢气爆炸而身亡,华东理工大学李鹏硕士因中试放大试验爆炸而

遇难,近年来频繁发生的高校化学实验安全事故,触碰着每一个化学化工类专业学生和教师的心灵。新建地方本科院校的培养目标是面向生产、建设、服务、管理第一线的应用型高级专门人才,因此,加强实验室安全教育,养成良好的实验习惯有着重要意义。

无机化学实验是大一新生所接触的第一门实验课程,多数学生存在实验操作技能较差、安全意识淡薄等问题。在无机化学实验中,学生不可避免地要接触和使用各种易燃、易爆、有毒、腐蚀试剂,以及各类玻璃仪器和电器设备,操作过程中极易发生事故。化学实验教师应对学生进行有效的安全教育,具体措施:第一,建立安全教育考核制度。在学生开展实验之前,对学生进行安全教育培训,考试通过者方可进入实验室;对考试不合格的,重新安排培训和考试,直至合格才准进入实验室<sup>⑧</sup>。第二,实验过程强化安全意识。每项实验在预习时,要求学生查明所用试剂理化性质和安全特性;在实验开展前,检查所用仪器设备是否正常;在实验进程中,教师加强巡视,规范实验操作,同时学生相互监督,提高安全觉悟,逐步培养良好的实验习惯和严谨的科学态度。第三,预见与处理实验风险。事故应急预案是一种有效预防、及时控制和消除实验中突发事件,以及最大限度减少危害的安全管理措施。教师应制定实验室常见安全应急处理办法,培养学生处理突发事件的能力。安全教育永远处于实验教学的第一位,其最终目标是要求学生真正做到“不伤害自己、不伤害他人、不被他人伤害、保护他人不受伤害”的“四不伤害”原则。

#### 4 渗透绿色理念,培养环保意识

绿色化学是一门从源头上解决污染的新兴交叉学科,是人类与环境协调发展的更高层次的化学。近年来环境污染事件频繁发生,如席卷中东部地区的雾霾事件、兰州水污染事件、常州外国语学校土壤污染事件等,严重危害人类健康和社会安定。无机化学实验作为首门实验课程,将绿色化学理念渗透到实验教学中,有助于培养学生的环保意识,提高应用型人才的综合素质。

在实验教学中,应根据绿色化学实验药品使用的

“5R 原则”<sup>⑨</sup>,即拒用(reject)、减少(reduce)、循环(reuse)、回收(recycle)、再生(regenerate),将绿色思维植入实验的每一个环节。首先,在实验内容设计时,探索微型化或小型化实验,努力做到“性质实验点滴化,制备实验小型化”;其次,在实验试剂选择时,对于毒性较大的药品,可选择具有相同教学效果的替代品,对于涉及汞盐等剧毒化学品的实验也可直接删除;再次,在教学手段运用时,对于原料和产物毒性都较大、重复性较差的实验,可采用多媒体进行演示和讲解;最后,在“三废”处理时,对于不同的废物,应进行分类处理,如对废气应采用尾气吸收或吸附装置处理,对酸碱废液应予以中和、稀释之后才可排放,对锌粒、铜片等废弃固体应清洗和烘干处理之后回收使用,对于无法处理的“三废”应统一收集之后交付有资质的专业公司进行处理。

#### 5 改进考核方法,注重能力培养

以往无机化学实验教学都是以实验报告作为主要考核依据,结合平时表现而评分,这种考核方法不能体现对学生综合实验能力的考查,存在一定程度的随意性和主观性。无机化学实验是一种多因素、多层次、多环节的综合行为,必须从实验预习、实验纪律、实验态度、实验习惯、实验操作、现象观察与解释、数据记录与处理、实验报告、期末考试等方面对学生的学习效果进行全方位评估<sup>⑩</sup>。为使实验成绩的评定更加客观、公正,我们对每项考核内容进行项目归类,合理分配分值比例,同时制定详细的评分标准。具体项目与分值比例见表1。以实验预习为代表,其评分标准见表2。

这种考核方法虽然增加了教师的工作量,但是强化了学生综合能力培养,有助于提高应用型人才培养质量。

#### 6 结束语

无机化学实验作为首门实验课程,其教学效果将直接影响学生未来大学四年甚至参加工作之后的实验技能和科学素养。在当前新建地方本科院校转型发展新形势下,无机化学实验教学改革应与时俱进,勇于创新,引领其他基础化学实验和专业实验的教学改革。

表1 无机化学实验考核项目与分值分配

考核项目	考核内容	考核形式	分值比例
实验预习	实验目的、实验原理、所用试剂的理化性质和安全特性、实验流程图、注意事项等	评阅预习报告、提问	20%
实验过程	实验态度、实验操作、纪律卫生、安全环保	巡视观察	20%
实验报告	实验步骤、实验现象记录与解释、实验数据记录与处理、实验总结与思考	评阅实验报告	30%
期末考试	实验基本理论、实验基本操作	口试、现场实验	30%

表 2 实验预习评分标准

评分标准	评分成绩
预习报告书写完整,有自己总结的实验流程图,能够正确回答教师提问	优(9~10 分)
预习报告书写简单,能够正确回答教师提问	良(7~8 分)
预习报告书写不全面,基本能够回答教师提问	中(5~6 分)
没有预习报告,不能回答教师提问	差(0~4 分)

## 参考文献

- [1] 何娟. 基于应用型人才培养的开放式无机化学实验教学法的探索与实践[J]. 广东化工, 2015, 42(10): 207-208.
- [2] 苑壮东, 韩丽娟, 王静霞. 基于应用型人才培养的无机化学实验改革探索[J]. 吉林省教育学院学报, 2014, 30(12): 60-61.
- [3] 刘媛, 邹清, 房川琳, 等. 无机化学实验教学改革与创新[J]. 实验科学与技术, 2016, 14(1): 140-142.
- [4] 陈志敏, 杨颖群, 毛芳芳, 等. 基于创新能力培养的地方高校无机化学实验教学体系构建与实践[J]. 湖南科技学院学报, 2016, 37(3): 114-115.
- [5] 闫卫红, 葛中巧. 关于无机化学实验教学的体会和思考[J]. 广州化工, 2015, 43(3): 198-199.
- [6] 胡昱. 高校化学实验安全教育方式的探讨[J]. 实验技术与管理, 2012, 29(6): 212-214.
- [7] 张秀梅. 基于绿色化学理念的无机化学实验教学的设计与研究[J]. 广州化工, 2012, 40(21): 186-187.
- [8] 王莹. 无机化学实验课教学改革初探[J]. 长春师范学院学报(自然科学版), 2008, 27(5): 120-122. □

## Reflection and Discussion on Teaching of Inorganic Chemistry Experiment under the Transformation of Newly Local Established Undergraduate Universities

WANG Ying-lei, GE Zhong-qiao, LI Xin-ling, ZHANG Li

(School of Biological and Chemical Engineering, Nanyang Institute of Technology, Nanyang 473004, China)

**Abstract:** Inorganic chemistry experiment is the first basic experiment course of chemistry specialities, which plays an important role in the cultivation of applied talents. In this paper, according to the actual situation of newly local established undergraduate colleges, we discussed the teaching reform of inorganic chemistry experiment from changing teaching ideas, optimizing experiment contents, strengthening safety education, penetrating green conception, improving assessment methods in the stage of transformation and development.

**Key words:** transformation and development; inorganic chemistry experiment; teaching reform; discussion

(上接第 94 页)

- 2016, 127: 1-9.
- [9] 张立业. 纳米氧化铈可控合成[D]. 内蒙古: 内蒙古科技大学, 2012: 17-22.
- [10] 李超, 教传琦, 李宏煦. 超临界水体系制备二氧化铈纳米颗粒[J]. 中国稀土学报, 2014, 32(6): 744-749.
- [11] 张辉, 王亚娇, 郭琴, 等. 燃烧法制备纳米氧化铈[J]. 稀土, 2012, 33(5): 43-46. □

## Design and Implementation of Hydrolysis of Cerium Nitrate

ZHANG Yan-hong, GAN Ying, XING Hong-long

(School of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

**Abstract:** Ability of finding, analysing and solving question for students was trained based on process of actual experiment according hydrolysis of cerium nitrate as opening experiments. The morphology and structure of hydrolyzates from cerium nitrate were investigated by TEM, SEM and XRD, respectively. Scientific interest, innovative thinking and ability of students were improved via analyzing results of experiments.

**Key words:** opening experiment; experiment teaching; cerium nitrate; innovative ability

·会讯·

## 2016年安徽省化肥工业协会理事长会议顺利召开

2016年12月22~23日,安徽省化肥工业协会理事长会议在合肥世纪金源大酒店顺利召开。协会理事长、名誉理事长、副理事长以及系统内省人大代表、部分重点企业负责人共40余人出席会议。原副省长黄岳忠、省重化办主任李朝东到会并做了重要讲话,新华社安徽分社派员参加会议。会议由刘霞峰秘书长主持。

首先,方立贵总经理代表中盐安徽红四方股份有限公司致开幕辞并回顾了中盐安徽红四方股份有限公司近年来的发展历程。受杨青元理事长委托,王文富副理事长作了协会工作报告。首先通报了我省今年1~11月份化肥行业生产经营情况,并对当前行业的经济形势做了宏观分析;其次对协会2016年所开展的工作做了简要回顾,同时对我省2017年的行业发展任务和工作重点作了初步安排。

刘霞峰秘书长介绍了2016年安徽省化肥行业直供电交易进展情况。自2016年4月20日起,安徽省中小化肥生产用电与大工业用电并轨,电度电价提高0.1911元/kW·h,基本电费由每千伏安15元提高到30元。为降低化肥用电成本,自2015年4月起,省化肥协会与我省规模较大的化肥企业就着手研究并向省能源局、经信委、物价局汇报,化肥行业参与全省电力直接交易工作。主要进程在以下10个方面开展:1、化肥企业参与直供电交易的准入问题;2、执行时间:要求从2015年5月1日算起;3、交易方式:力求采用供用电双方双边交易而非电力交易中心平台竞价集中交易;4、申报交易电量;5、申报年度交易电量后,每年9月底前要求允许用电企业调整一次电量机会;6、增加发电机组核定用电小时数;7、双边谈判交易价格;8、提交直供电交易规则修改建议;9、要求电费采用月结年清结算方式;10、向省物价局报告,要求化肥企业不执行峰谷分时电价政策。

会议讨论通过安徽六国化工股份有限公司、安徽辉隆集团五禾生态肥业有限公司、安徽金正生态工程有限公司常务理事调整事宜。

夏英彪名誉理事长做了安徽省化肥工业“十三五”规划提纲发言。他首先对“十二五”期间行业发展作了简要回顾,主要体现在产业结构进一步优化,创新能力不断增强,环保治理、安全管理水平大幅上升,大部分企业通过创新驱动实现了转型升级,通过结构调整走上了可持续发展道路。“十三五”规划围绕农业部提出的化肥“零增长”目标,提出五个方面的设想:一、进一步加深对转型升级必要性和紧迫性的认识;二、切实加速化肥行业转型升级;三、切实抓好“十三五”的开局之年;四、合理做好区域及产业布局;五、加强企业文化建设。

安徽省人民政府原副省长黄岳忠到会并作了讲话。首先对我省化肥行业近年来取得可喜的成效感到欣慰,黄省长希望化肥企业要正确认识形势,把握发展理念,以抓产品质量提高经济效益为中心,增创企业的品牌意识,着力做好供给侧改革、调整产品结构和企业转型升级,企业发展向信息化、制造智能化努力,同时要求做到资源的优化配置,特别强调企业要多向地方政府汇报,争取政府更多的协调和支持。

当日下午,李朝东主任在中盐安徽红四方股份有限公司做了重要讲话。他肯定了中盐安徽红四方在“十二五”期间所做出的卓越成绩。希望在开好合成氨、尿素等一期项目的基础上,抓好二期项目建设并实现较好的经济效益。李主任为我省化肥、化工行业“十三五”期间更好地发展提出组建“安徽化工联合会”的建议,得到与会者的支持和肯定。

与会代表进行了认真地座谈和讨论。张兆振、金政辉、余永发、杨迎春、凡殿才等10余位企业领导先后发言,对王文富副理事长的工作报告及协会今年的工作给予充分肯定,对化肥行业“十三五”规划提出了合理的建议,同时企业家各自介绍了企业生产、经营方面的经验和做法,取得了许多共识。

会议期间代表们参观了中盐安徽红四方股份有限公司生产车间。感谢中盐红四方股份公司为本次会议提供的大力支持和周到服务。代表普遍认为这次会议开得及时、生动、有效,并希望协会工作进一步深化,突出服务和创新意识,提供信息,争取政策,为企业创造更加宽松的环境,加强对行业和企业的具体指导和帮助,企业家也纷纷表示要积极支持协会的工作。

(安徽省化肥工业协会 刘霞峰)