

(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

·专论与综述·

- 1 安徽省化工科技创新现状及对策研究 / 王燕
- 4 罗汉果甜苷提取分离及检测技术研究进展 / 张兴
- 7 黄酮类化合物单胺氧化酶抑制作用研究进展
/ 杨扬,程慧洁,阮班锋
- 13 现代焦化厂干熄焦技术效益分析及发展趋势 / 张建勳,兰鹏兵
- 15 丙烯酸(酯)生产现状与醋酸甲醛羟醛缩合制备丙烯酸研究进展
/ 朱桂生,邵守言,黄诚,陈钢,朱言萍
- 20 浅谈我国高纯氧化铝的生产现状 / 施腾龙

·科研与开发·

- 22 一种水性砷基聚氨酯的合成及性能研究
/ 王射林,胡先海,丁运生,汪传斌
- 25 压力对银杏内酯气体抗溶剂结晶的晶形影响
/ 高晗,张文成,陈朋朋,樊恩生,刘鹏程
- 27 氟碳型聚氨酯材料的结构与老化性能研究
/ 宗军业,葛礼响,姚和平,笪丽红,胡兆阳
- 30 溶胶-沉淀一步法合成钛酸锶纳米粉体
/ 徐泽忠,赵茂俞,刘丹丹,徐华华,张蔓茹,韩成良
- 33 磷钼酸铋光催化降解亚甲基蓝
/ 隆金桥,罗志荣,凌绍明,黄臣祥
- 37 下沿修饰的磺化杯[4]芳烃衍生物的合成及其对金属离子识别研究
/ 李佳佳,汪茂灿,张晓梅,罗再刚,石亮
- 41 以豆腐渣为模板制备的CuO作为锂离子电池负极材料及电化学性能的研究 / 吴晓静,曹力霞,刘阿钻,余学会
- 45 MCM-41分子筛的合成 / 宋瑾,吴凤龙,双喜,张心妍
- 48 农用有机硅表面活性剂的合成研究
/ 何勇,陈蔚林,郑彩华,钱俊峰,凌进,徐汝云,王二琼
- 50 微波诱导H₂O₂降解罗丹明B溶液的研究 / 李江,陈志敏,张翠红
- 53 六氟化硫与其主要分解产物的冷冻分离技术
/ 谢辉,马凤翔,祁炯,邵丽骅
- 58 噁唑啉衍生物合成方法的研究 / 邢建生,梁锡臣,方红新
- 61 两次絮凝处理劣化淬火油的实验研究
/ 刘明源,沙赧颖,徐冬梅,徐静
- 63 3-溴-4-羟基苯甲醛的合成 / 王会伦,陈义胜,刘镇廷
- 65 水性环氧砂浆的制备及其力学性能的研究
/ 沈志明,李安宁,朱殿奎,李晴,李娟,杨亚萍
- 69 赛立替尼胶囊溶出度方法的考查 / 景天水,邱明丰

- 72 马来酸阿塞那平晶型制备探究
/ 韩锦伟, 耿红超, 黄艳, 霍学兵
- 77 咪唑类离子液体制备工艺的优化
/ 万恒, 张毅, 余磊, 徐超
- 80 多孔碳材料复合锰铝水滑石的制备及电化学测试
/ 吴霞, 何伟, 周瑞, 郝文莉, 骆文, 苑小宇
- 82 不同引发体系对丙烯酰胺/丙烯酸盐共聚物溶液性能的影响
/ 汪艳, 刘彭城, 胡琼
- 86 一种多元素土壤调理剂的制备方法
/ 王兴俊, 王奎, 王平, 耿业朋
- 88 淮北市临涣矿区煤质特征研究及应用评价 / 王从保
- 技术进步·**
- 91 蒸汽凝结水闭式回收技术的应用 / 马圣
- 94 众泰煤焦化地面除尘站爆鸣原因分析及防控措施
/ 张志杰, 屠金才
- 环保与循环经济·**
- 96 一种厌氧反应器处理低有机物浓度污泥的启动试验研究
/ 赵爽, 金慧宁, 李仙光, Kim Soomyung, 李晨彬, 王凤庆, 张怀玉
- 100 絮凝沉淀-生物法处理日化企业生产废水 / 张自红
- 103 环境空气监测中颗粒物异常的特征及原因分析 / 牛刚
- 106 ClO₂ 催化氧化技术进行化纤聚合污水深度处理的中间试验
/ 项国华
- 109 锅炉房改建项目合理用能评估文件的编制实践 / 辛诺
- 化工设备与自动化·**
- 112 电动机磁平衡纵差动保护 / 梁越明
- 分析测试·**
- 115 发射光谱法测定化探样品中的镍元素 / 刘庆琳
- 117 石墨炉原子吸收法测定化探样品中的痕量金 / 李政
- 120 气质联用法测定液晶材料中微量 2,6-二叔丁基对甲酚杂质
/ 耿红超, 韩锦伟, 曹晶, 霍学兵, 丁兴立
- 122 离子对试剂在草铵膦高效液相色谱分析方法中的应用
/ 袁晓路, 曾辉, 吴海峡, 黄永升, 王佳
- 化工教改与实践·**
- 124 Materials Studio 软件在高中化学教学中的应用
/ 马海华, 张海荣, 张秀娟, 陆慧娟, 李敏, 韩生华, 刘红艳
- 127 核心实例教学法在复合材料工程专业实践教学中的探索
/ 王静, 朱金波, 徐初阳, 祝培武, 赵凤刚, 林秀玲, 潘成岭, 潘育松, 张超, 杜超, 于清波, 杨继年, 王成军, 王永刚
- 信息·**
- 90 丰利“锂电池负极材料石墨球形化成套装备及技术的开发”项目上榜;
- 105 浙江丰利省级企业技术中心通过复评

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 4 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.2 2017(Series No.206) Open Publishing

ISSN 1008-553X
CN 34-1114/TQ

MAIN CONTENTS

- 1 Study of Current Condition of Technical Innovation and Optimal Strategy of Anhui Chemical Industry WANG Yan
- 4 The Research Progress of Separation and Determination Technologies of Mogrosides in *Momordica Grosvenori* Swingle ZHANG Xing
- 7 Research Progress on Flavonoids as Monoamine Inhibitors YANG Yang, et al
- 13 Analysis of the CDQ Technology Benefits and Development Trend in Modern Coking Plant ZHANG Jian-xun, et al
- 15 Manufacturing Status of Acrylic Acid (acrylate) and Research Progress of Synthesized Method by the Aldol-condensation of Acetic Acid with Formaldehyde ZHU Gui-sheng, et al
- 20 Production Status and Development Direction of High Purity Alumina in China SHI Teng-long
- 22 Synthesis of a Waterborne Sulfone-based Polyurethane WANG She-lin, et al
- 25 Influence of Pressure on the Gas Antisolvent Crystallization of Ginkgo ginkgolides GAO Han, et al
- 27 Study on the Structure and Aging Properties of Fluorocarbon Polyurethane Materials ZONG Jun-ye, et al
- 30 Synthesis of Strontium Titanate Nanopowders by Sol-precipitation Method XU Ze-zhong, et al
- 33 Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by Phosphomolybdate Bismuth LONG Jin-qiao, et al
- 37 Synthesis of Lower Rim Modified Sulfonated Calix [4]arene Derivative and Its Recognition to Some Metal Ions LI Jia-jia, et al
- 41 Transition CuO Prepared by Soybean Curb Residue as a Template for Lithium Ion Battery Anode Materials and Studies of Electrochemical Properties WU Xiao-jing, et al
- 45 Synthesis of Molecular Sieve MCM-41 SONG Jin, et al
- 48 Study on Preparation of the Agricultural Organic Silicone Surfactant HE Yong, et al
- 50 Study on the Degradation of Rhodamine B by H₂O₂ Microwave Induction LI Jiang, et al
- 53 Frozen Separation Technology of Sulfur Hexafluoride and Its Main Decomposition Products XIE Hui, et al
- 58 The Research on the Synthesis of the Derivative of Oxazoline XING Jian-sheng, et al
- 61 Experimental Study on Twice Flocculation of Deteriorative Quench Oil LIU Ming-yuan, et al
- 63 Synthesis of 3-Bromo-4-hydroxybenzaldehyde WANG Hui-lun, et al
- 65 Study on Preparation and Mechanical Properties of Waterborne Epoxy Mortar SHEN Zhi-ming, et al
- 69 Investigation on Dissolution Assay Method of Ceritinib Capsules JING Tian-shui, et al
- 72 Preparation Study of Crystalline Compound HAN Jin-wei, et al
- 77 Optimization of Preparation Process of Imidazole Ionic Liquids WAN Heng, et al
- 80 Preparation and Electrochemical Tests of Porous Carbon Materials Composite Aluminum Manganese Hydroxide WU Xia, et al
- 82 Effects of Different Initiating Systems on the Properties of Acrylamide/Acrylate Copolymer Solutions WANG Yan, et al
- 86 A Multi Element Soil Conditioner and Preparation Method There WANG Xing-jun
- 88 Coal Characteristics Research and Application Evaluation of Linhuan Mining Area in Huaibei City WANG Cong-bao
- 91 Application of Closed Recycling Technology of Steam Condensation Water MA Sheng
- 94 Cause Analysis and Prevention Measures of Ground Dust Collecting Station Explosion of Zhongtai Coking Coal Plant ZHANG Zhi-jie, et al
- 96 A Study on Start-up Procedure of Low Organic Sludge Treatment with an Anaerobic Reactor ZHAO Shuang, et al
- 100 Treatment of Daily Chemical Industry Wastewater by Coagulation, Sedimentation and Biological Process ZHANG Zi-hong
- 103 Features and Cause Analysis of Abnormal Data of Particulate Matter in Ambient Air Monitoring NIU Gang
- 106 Deep Processing Pilot Test of Chemical Fiber Sewage by Using ClO₂ Catalytic Oxidation Technology XIANG Guo-hua
- 109 Probing the Assessment Document on Rational Energy Use in a Project of Rebuilt Boiler Room XIN Nuo
- 112 Longitudinal Differential Protection of Magnetic Balance of Electric Motor LIANG Yue-ming
- 115 Determination of Nickel in Geochemical Samples by Emission Spectrometry LIU Qing-lin
- 117 Determination of Trace Gold in Geochemical Samples by GFAAS LI Zheng
- 120 Determination of BHT in Liquid Crystal Materials by GC-MS Method GENG Hong-chao, et al
- 122 Application of Ion Pair Reagents in HPLC Analysis of Glufosinate-ammonium YUAN Xiao-lu, et al
- 124 The Application of Materials Studio Software in the Chemistry Teaching in Senior High School MA Hai-hua, et al
- 127 Application of Core Examples Teaching Method in Practice Teaching of Composites Materials and Engineering WANG Jing, et al

·专论与综述·

安徽省化工科技创新现状及对策研究

王燕

(安徽省经济研究院,安徽 合肥 230061)

摘要:当前,以科技创新促进安徽化工产业蓬勃发展势在必行。分析了安徽化工科技创新现状及存在问题,提出深化创新体制机制改革,加大创新资金投入力度,实施人才战略等对策建议,为企业技术创新提供借鉴,为决策者提供参考。

关键词:安徽化工;科技创新;对策

doi:10.3969/j.issn.1008-553X.2017.02.001

中图分类号:F407.7;TQ-9

文献标识码:A

文章编号:1008-553X(2017)02-0001-04

化工科技创新是指创造和应用新知识、新技术,采用新的化工生产工艺、管理模式,开发新的化工产品,不断提高产品质量、生产率、资源利用率的过程,包括技术创新、产品创新、知识创新和管理创新等多个方面。化工行业由于其自身的独特性,其科技创新也不同于其他行业,存在着创新风险大,周期长,投入大,涉及的学科领域范围广,生成目标产品的工艺路线多元化等特点。

2016年初,国家发布国民经济和社会发展第十三个五年规划纲要,将“创新驱动”作为一个指标大项,提出要发挥“先发优势”,逐步重视创新源头,赋予企业新动力,延长各个产业链,激发经济增长活力。实施创新驱动的发展战略,顺应时代的要求。当前,面对经济形势带来的新挑战,转变发展方式,进一步促进产业转型升级,实现创新驱动是化工行业未来发展必须面临的艰巨任务。安徽化工行业正在创新之路上积极探索。

1 安徽化工科技创新发展现状

安徽省自然资源丰富,区位优势优越,要素成本较低,经过半个多世纪的发展,已形成包括石油化工、煤化工、盐化工、精细化工等在内的较为完整的化工产业体系。国内第一套碳铵生产装置(合肥)、第一套浓硝酸生产装置(淮南)、第一套航天炉粉煤气化装置(阜阳)、第一套FMTP工业化试验装置(淮南)、第一套费托合成催化剂生产装置(淮南)、第一条高强、高模聚乙烯醇纤维生产装置(巢湖)等重大项目装置,都是率先在安徽各地成功建成并投产,为我国化工发展做出了重要贡献。几十年来,安徽持续培养了一批优秀的化工科研、生产、管理人才,积累了宝贵的技术和管理经验。

安徽科教资源丰富,创新潜力雄厚,拥有中科院合肥物质科学研究院、东华工程科技股份有限公司、安徽

省化工设计院、安徽省化工研究院等几十所国家和省属科研单位,以及中国科学技术大学、合肥工业大学、安徽理工大学等各类高等院校95所。一批龙头企业,如皖维集团、淮化集团、中能化工、安徽华塑、丰原集团、中盐红四方、铜陵有色集团、六国化工等都拥有较强的化工科技创新能力。据统计,2015年全省共有各类专业技术人员299万人,拥有国家实验室1个、国家重点实验室9个、国家工程实验室5个。2015年共申请发明专利68314件,同比增长36.7%;全省共获授权发明专利11180件,同比增长115.7%,创安徽发明专利授权历史最高增幅。全省共申请PCT国际专利125件。截至2015年底,全省拥有有效发明专利26075件,居全国第8位,每万人口有效发明专利拥有量达4.29件。2015年全省获奖科技成果数190项,其中铜陵有色金属集团股份有限公司《复杂稀贵金属物料多元素梯级回收关键技术》获国家级科技进步二等奖,东华工程科技股份有限公司《草酸二甲酯加氢制乙二醇成套工艺技术》获全省科技进步一等奖。

2 化工创新体制存在的问题

改革开放以来,安徽化工在创新成果转化方面虽然有所建树,但在化工创新浪潮中更多扮演的是跟跑者而非领跑者。由于历史原因,安徽化工行业发展滞后,加上体制机制不灵活,发展理念不够先进,创新能力和水平明显落后于沿海发达省份,无法将分散的创新要素有机整合起来,形成创新合力,打开创新局面,实施创新驱动。主要存在以下问题:

2.1 创新人才流失

目前安徽化工行业创新人才数量和结构难以满足行业持续发展的需要。研发、生产领域的科技人才队伍

收稿日期:2017-01-09

作者简介:王燕(1985-),女,管理学硕士,工程师,从事化工行业发展研究工作,0551-2687108,15055106927,xxzh85828@163.com。

表 1 安徽省国家级研发平台(化工及相关行业)

研发平台	名称	依托单位	地点
国家重点实验室	浮法玻璃新技术国家重点实验室	蚌埠玻璃工业设计研究院	蚌埠
国家工程实验室	多相反应与分离技术国家地方联合工程实验室	安徽国星生物化学有限公司	马鞍山
国家工程研究中心	发酵技术国家工程研究中心	安徽丰原集团	蚌埠
	固废、危废焚烧处理装置及尾气控制国家和地方联合工程研究中心	安徽盛运环保集团股份有限公司	安庆
	合肥杰事杰新材料股份有限公司国家级企业技术中心	合肥杰事杰新材料股份有限公司	合肥
	东华工程科技股份有限公司国家级企业技术中心	东华工程科技股份有限公司	合肥
	安徽皖维高新材料股份有限公司国家级企业技术中心	安徽皖维高新材料股份有限公司	合肥
	中粮生物化学(安徽)股份有限公司国家级企业技术中心	中粮生物化学(安徽)股份有限公司	蚌埠
国家企业技术中心	安徽淮化股份有限公司国家级企业技术中心	安徽淮化股份有限公司	淮南
	安徽国星生物化学有限公司国家级企业技术中心	安徽国星生物化学有限公司	马鞍山
	安徽中鼎控股(集团)股份有限公司国家级企业技术中心	安徽中鼎控股(集团)股份有限公司	宣城
	铜陵有色金属集团控股有限公司国家级企业技术中心	铜陵有色金属集团控股有限公司	铜陵
	安徽六国化工股份有限公司国家级企业技术中心	安徽六国化工股份有限公司	铜陵
国家质量监督检验中心	中盐安徽红四方股份有限公司国家级企业技术中心	中盐安徽红四方股份有限公司	合肥
	国家煤化工产品质量监督检验中心	淮南质量技术监督技术所	淮南
	国家石油化工产品质量监督检验中心	皖西南产品质量监督检验中心	安庆
	国家高分子材料质量监督检验中心	桐城市质量监督技术所	安庆

大而不强,领军人才和高技能人才缺乏,中间人才断层较大,主要体现在缺乏技术硬件,自主研发少。企业要想脚踏实地发展,必须耐心培养行业领军人才、技术骨干。然而,近年来受长三角、内蒙古、新疆、宁夏等省份化工企业灵活的用人机制、优厚的待遇以及良好的发展前景所吸引,我省化工技术人才大量流失,严重影响了行业的创新能力和可持续发展能力。

2.2 创新机制不完善、投入不足

与长三角等发达地区相比,安徽化工创新能力差距较大,化工产业仍处于价值链的中低端,一些关键核心技术受制于人。企业在实施创新驱动发展面临着诸多的困难,如融资成本过高、创新投入不足、高端创新人才短缺、创新体制僵化、创新配套服务体系还不完善等等。科研机构、高等院校的创新实践与产业发展之间的结合不够紧密,难以满足企业在技术引入、融合创新、招才引智、招商引资等方面的需求。产学研联合创新机制尚未

真正形成,不能为企业开展产学研战略提供最大化的便利,企业的创新预期实现难度依然很大。

2.3 企业创新能力不足

1995~2015 年的二十年间,安徽省荣获科技部技术奖项合计 144 项,其中 113 项由高校和科研院所获得;企业获得的奖项 31 项,仅占 21.5%,其中化工类奖项仅为 5 项。2015 年国家科学技术奖化学化工类获奖项目名单中,化学化工类项目 47 项,共有 9 个化学化工类项目摘得国家自然科学奖,18 个项目获得国家技术发明奖,20 个项目获得国家科技进步奖,这些获奖项目中,没有一项来自安徽省。由此可见安徽化工行业创新能力的薄弱。西方国家实践证明,企业是产业发展中创新的真正主体,企业的创新意愿和创新能力决定了创新的成就和前途。安徽化工企业自身的创新意愿、创新能力、创新条件普遍不高,加上相关体制机制僵化,政府作用有限,皮之不存,毛将焉附? 在没有牢固的企业依托情况

下,创新单位和创新人才难有作为。

企业的创新能力来源于企业的发展水平和综合素质。安徽化工落后的根源在创新,未来的希望也在创新。不解决企业创新能力建设问题、企业的创新主体地位问题,再美好的发展蓝图、再周密的发展规划都难以实现。必须通过体制机制改革和政策的适度倾斜,下大力气培育一批有实力、有远见、有前途的创新型化工企业,使他们处于创新发展的核心位置,成为安徽化工创新的中流砥柱,引领和带动全行业形成创新发展的崭新格局。

3 加快化工科技创新的对策建议

3.1 深化创新体制机制改革

行之有效的科研创新体制机制,应该具有规范性、灵活性、创新性和可操作性。“十八大”之前的创新体制机制为保障我国化工行业发展发挥了重大作用,但随着我国经济社会发展进入了新的历史阶段,旧的体制机制已经不能适应形势的变化。“十八大”之后,国家出台了一系列鼓励、刺激产业创新的政策措施,安徽省颁布了《中共安徽省委、安徽省人民政府关于深化科技体制改革加快区域创新体系建设的实施意见》等政策措施,关键是采取坚决手段进行落实和推进。政府服务除了制定政策外,还要监督检查落实的力度和效果,要敢于作为,还要善于作为。大力推进化工人才管理、项目管理、科技经费管理制度改革,加快科技创新评价制度改革、奖励制度改革等。整合政府、市场和社会等各方资源,集聚现有的政策、资源、人才、信息、平台、市场、管理等创新要素,促进化工创新成果与企业、化工新项目与资金、化工技术人才与市场、化工产品与需求的有效对接和深度融合,促进科技创新资源合理配置、开放共享、高效利用。

3.2 加大创新资金投入力度

传统上,我国创新投资的主体是政府而非企业,政府是事实上的创新主体。“十八大”后,企业在创新事业中从幕后走上台前,创新投资的筹措应以企业为主体,以政府为辅助,同时大量吸收社会资金投入。政府营造良好创新环境,搞好创新服务,激励创新热情。财政资金主要起引导作用,鼓励企业重视和强化创新投资;作为配套资金申报国家各类创新平台建设计划项目,积极争取政府资金支持。通过科技转化市场化运作模式,融合民间资本向已经进入中试的科技创新项目进行直接或间接投资,或建立产业化基金;同时建立投资退出机制,在保护投资安全和风险可控的基础上,助力科技创新项目完成“最后一公里”,积极探索社会资本投入科技创新的有效机制,逐步建立多层次、多元化的投融资渠道。

3.3 实施人才战略

人才是创新的核心。安徽化工创新要想改变落后局

面,必须深入实施人才优先发展战略,坚持把人才资源开发放在化工科技创新最优先的位置。促进我省化工产业基础研究、工程技术、科技管理、科技创业人员和技能型人才等协调发展,形成各类创新型科技人才衔接有序、梯次配备、合理分布的格局。加强创新团队建设,形成科研人才和科研辅助人才的梯队合理配备。加强知识产权和技术转移人才队伍建设,提升科技管理人才的职业化和专业化水平。建立健全符合行业科技创新特点与人才成长规律的人才评价体系及标准,强化人才动态评选和客观评价机制,突出对人才实际能力、创新业绩、创新潜力的考察。政府出台具体措施,对优秀创新团队、创新业绩突出的科技工作者进行表彰、奖励和宣传。

3.4 建设一批带动力强的创新平台

依托现有的国家实验室、重点实验室、工程实验室、工程研究中心、国家技术中心等科技创新资源,探索具有安徽特色的创新驱动发展模式,打造形成若干具有强大带动力的化工创新平台,在创新和发展中形成核心竞争力。完善产业技术创新战略联盟形成和运行机制,按照自愿原则和市场机制,深化产学研、上中下游、大中小企业的紧密合作,促进产业链和创新链深度融合。加强产学研结合的中试基地和共性技术研发平台建设,探索企业主导、院校协作、多元投资、成果共享的合作模式。

3.5 鼓励内外交流合作

充分借鉴世界先进经验,高起点、高标准地引进先进技术与管理模式,组织消化、吸收和再创新。支持优势化工企业积极参与境外资产并购和项目开发建设,加强与境外先进企业和研发机构合作。鼓励科研机构和企业引进国内外顶尖人才和团队进入创新平台工作,鼓励其以合作研究、学术交流、技术培训、工作任职等形式为安徽化工行业服务,参与多层次创新平台的建设。同时鼓励行业企业科技人才到海外科研机构、大学、企业进行交流,以提高行业科技人员参与国际合作和交流的能力。

3.6 推进创新文化建设

积极倡导敢为人先、宽容失败的创新文化,树立崇尚创新的价值导向,大力培育科学家和企业家精神。加强各类媒体对化工科技创新平台的新闻宣传和舆论引导,报道一批创新先进事迹,树立一批创新典型人物,让化工科技创新在全行业蔚然成风。

参考文献

- [1] 安徽省科技统计公报,2016.
- [2] 安徽省“十三五”科技创新发展规划.
- [3] 中共安徽省委、安徽省人民政府关于深化科技体制改革加快区域创新体系建设的实施意见.□

(下转第6页)

罗汉果甜苷提取分离及检测技术研究进展

张 兴

(安徽省化工设计院,安徽 合肥 230009)

摘要:对罗汉果甜苷的提取分离及检测技术进行了综述。提取方法主要有简单溶剂提取法、超声提取法、微波提取法和闪式提取法;分离方法包括膜分离技术、大孔吸附树脂分离技术和半制备高效液相色谱法;而含量测定方法主要是高效液相色谱法和紫外可见分光光度法;另外,也对罗汉果甜苷及罗汉果今后的研究方向进行了展望。

关键词:罗汉果甜苷;超声提取法;闪式提取法;膜分离技术

doi: 10.3969/j.issn.1008-553X.2017.02.002

中图分类号:TS202.3 文献标识码:A 文章编号:1008-553X(2017)02-0004-03

罗汉果为葫芦科植物罗汉果 (*Momordica grosvenori* Swingle) 的果实,是我国特有的传统保健药材,也是国家卫生部首批公布的药食两用植物之一。罗汉果富含维生素 C、维生素 E、果糖、氨基酸、微量元素等多种营养成分,以及含有黄酮、多糖、甜苷和多酚等多种活性成分^[1]。罗汉果甜苷是罗汉果中主要活性成分,是一种三萜烯葡萄糖苷,具有食用安全、低热量、甜度是蔗糖 300 倍的特点,因而具有广泛的应用价值。罗汉果糖苷也具有多种生物活性和药理作用,如降低血糖、止咳祛痰、免疫调节、保肝、抗氧化、抗癌作用、调节血脂代谢、抗炎抗菌作用、增强免疫力等^[2-3]。因为罗汉果甜苷的多种功效,其提取分离以及开发利用引起了研究者的极大兴趣。本文对罗汉果甜苷的提取分离和检测技术进行综述,旨在为罗汉果甜苷的综合开发利用提供参考依据。

1 提取分离技术

罗汉果甜苷为三萜烯葡萄糖苷,极性较大,提取溶剂主要使用极性较大的水、乙醇或者两者的混合溶剂;提取方法分为简单溶剂提取法、超声提取法、微波提取法和闪式提取法。完成提取后,采用的主要分离方法包括膜分离技术、大孔吸附树脂分离技术、半制备高效液相色谱法^[4]等。本文主要对罗汉果甜苷的提取方法进行介绍,分离方法的介绍将在提取方法中提到。

1.1 简单溶剂提取法

简单溶剂提取法主要使用水、乙醇或者两者的混合作为溶剂进行提取。使用水作为溶剂提取称为煎煮法。范耀荣^[5]将罗汉果水煮 3h 后,用多种不同的膜对罗汉果浸出液进行分离浓缩,使分离浓缩一次完成,获得较高

的产品收率。韦文俊等^[6]也用水煎煮提取罗汉果甜苷,利用正交设计考查了加水倍数、煎煮时间、煎煮次数 3 个因素对提取率的影响,得到最佳工艺为加水 18 倍量,煎煮 3 次,每次 20min。农毅清等^[7]也使用水作为溶剂提取,之后利用大孔吸附树脂进行分离。使用水提取法还包括李琳等^[8]的研究:先用热水提取法提取罗汉果甜苷,经沉淀过滤后,用大孔吸附树脂分离纯化,接着进行两次浓缩提纯,最后用喷雾干燥法制成产品。宋阳成^[9]采用 30%乙醇进行提取,再利用碱性氧化铝、大孔吸附树脂等进行分离纯化,获得品质较佳的罗汉果甜苷。

1.2 超声提取法

超声波具有空化效应、机械效应和热效应,对天然产物的提取具有极大的促进作用。超声提取法已经应用于罗汉果甜苷的提取之中。马少妹等^[10]利用超声波强化乙醇提取罗汉果甜苷,有效地提高了罗汉果甜苷的提取率。李军生等^[11]重点考查了超声波功率及频率对罗汉果甜苷提取率的影响。张文清等^[12]还进一步建立了罗汉果甜苷超声提取的动力学模型。

1.3 微波提取法

微波辅助提取技术因其加热效率高、选择性好、提取速度快等优势广泛用于天然产物的提取之中。朱晓韵等^[13]采用微波技术进行了罗汉果甜苷的提取,利用正交试验法对罗汉果投料物液比、微波输出功率、提取时间等因素进行考查,并与常规水煮法比较;结果表明,微波提取法的效率明显优于常规水煮法,是一种省时、省能、操作简便的新的提取方法。

1.4 闪式提取法

闪式提取法是中药提取的一项新技术,其原理是在适当溶剂存在下,利用高速机械剪切力和超速动态分子渗透作用,破坏细胞组织,使组织细胞内部的化学成分迅速达到组织内外平衡,通过过滤达到提取的目的^[14]。杨晔等^[15]利用闪式提取法进行罗汉果甜苷的提取,利用正交试验法进行了工艺优化,提取后采用 XAD 大孔树脂进行分离纯化。在物料加 18 倍量水,温度 40℃和提取时间 7min 的最佳条件下,甜苷提取率达到 8.77%,而罗汉果甜苷的纯度达到 92%以上。刘兆等^[16]则比较了超声提取法、微波提取法和闪式提取法在罗汉果甜苷提取中的效果,发现闪式提取法效果较好。

2 检测技术

罗汉果甜苷因其高甜度、低热量且食用安全而被视为新一代功能性甜味剂,但罗汉果甜苷目前还没有国内标准,厂家都是自定标准生产,提取分离及纯化工艺相差较大,导致罗汉果甜苷产品质量参差不齐,严重限制了罗汉果产业的发展。因此罗汉果甜苷的质量标准也受到了研究者的重视。林葵等^[17]对罗汉果甜苷质量安全标准的研究进展进行了综述,包括罗汉果甜苷的溶解性、

稳定性、其有效成分甜苷 V 的结构等理化特性、毒性试验情况、工艺过程所用溶剂、助剂、原料等可能带入罗汉果甜苷的残留等;也给出了国内 15 家企业罗汉果甜苷产品质量标准的控制指标和相关国家或行业标准制定情况,并对罗汉果甜苷质量安全标准的检验项目、浓度和检测方法等提出了建议。在罗汉果甜苷产品质量的多个控制指标中,其有效成分罗汉果甜苷的含量是最为重要的指标。目前罗汉果甜苷含量测定使用的方法包括高效液相色谱法、紫外可见分光光度法和酶联免疫吸附检测法^[18]。

2.1 高效液相色谱法(HPLC)

高效液相色谱法是测定罗汉果甜苷含量使用较多的方法。在测定过程中,通常使用反相色谱,多以乙腈-水混合溶剂作为流动相,检测器为紫外检测器,但不同研究者选择的检测波长稍有不同。不同研究小组利用 HPLC 测定罗汉果甜苷的方法比较详见表 1。

高效液相色谱法除了用来进行罗汉果甜苷的含量测定,研究者还利用其指纹图谱进行罗汉果甜苷产品的质量控制^[21]。

表 1 不同研究小组利用 HPLC 测定罗汉果甜苷的方法比较

研究小组	色谱柱	流动相	检测波长 (nm)	样品预处理方法
欧莹等研究者 ^[19]	Nucleosil 100-5NH ₂ (5 μm, 4.6mm × 250mm)	乙腈-水-2.5%四氢呋喃 (77:22:1)	203	甲醇索氏提取
马少妹 ^[20]	Sinochrom ODS-BP 柱	三氟乙酸水溶液-乙腈	205	超声强化水提取法
马少妹等研究者 ^[21]	LichrospherNH, 250mm × 4.6mm	乙腈-异丙醇水溶液 (75:2.5:22.5)	205	超声强化水提取法
黄丽婕等研究者 ^[22]	NH ₂ P-50	乙腈-水(85:15)	210	水提-固相萃取

2.2 紫外可见分光光度法

在罗汉果甜苷产品的质量控制或甜苷含量测定中,也会用到紫外可见分光光度法,如罗汉降糖颗粒中罗汉果甜苷的含量测定^[23-24]。测定方法可分为两种:一种直接在 203nm 处进行测定^[23];另一种则将样品经香草醛-高氯酸显色,于 590nm 处对罗汉果甜苷进行测定^[24]。相比于高效液相色谱法,该方法经济节约、简便、易操作、快速准确,可作为罗汉果甜苷产品质量控制的手段。

3 结论与展望

本文对罗汉果甜苷的提取分离及检测技术进行了综述,目前使用的提取分离技术还不算多,有些技术的应用还处于起步阶段,有待进一步研究。随着对罗汉果甜苷研究的深入,越来越多的高效提取分离技术会被应用到罗汉果甜苷的研究之中。

罗汉果甜苷因其明显的功效受到广泛的应用,但在国内还没有统一的标准,导致罗汉果甜苷产品质量参差不齐,制约了罗汉果产业的发展。罗汉果甜苷的质量标准要尽快建立起来,从而规范罗汉果甜苷产品的市场。

罗汉果全身都是宝,但目前大部分的研究主要集中于罗汉果甜苷,罗汉果其他部分的研究还不够多,罗汉果中的大多数成分还没有被开发利用。罗汉果的综合利用开发将是未来非常重要的研究方向。

参考文献

- [1] 万艳娟,吴军林,吴清平. 功能性甜味剂罗汉果甜苷的生理功能及食品应用研究进展[J]. 食品与发酵科技, 2015(5):51-56.
- [2] 王霆,黄志江,蒋毅珉,等. 罗汉果甜苷的生物活性研究[J]. 中草药, 1999, 30(12):914.
- [3] 秦莹莹,李啸红. 罗汉果甜苷的药理毒理研究进展[J]. 现代医药卫生, 2012(18):82-84.

- [4] 余丽娟, 陈全斌, 义祥辉, 等. 高效液相色谱法制备罗汉果甜甙 V 标准品[J]. 色谱, 2003(4): 397-399.
- [5] 范耀荣. 一种罗汉果甜甙提取工艺的研究[J]. 广西轻工业, 2009(6): 9-10.
- [6] 韦文俊, 毛晓丽, 丘一仙, 等. 正交试验优选罗汉果甜甙 V 提取工艺[J]. 广西中医药, 2010(6): 46-48.
- [7] 宋阳成. 罗汉果甜甙的提取、提纯及应用的研究[D]. 东北师范大学, 2008.
- [8] 李琳, 朱晓韵, 黄琨. 罗汉果甜甙标准化生产工艺技术研究[J]. 标准化改革与发展之机遇——第十二届中国标准化论坛, 2015.
- [9] 农毅清, 蒋林, 黄海滨. 罗汉果甜甙提取工艺的研究[J]. 时珍国医国药, 2007(9): 2164-2165.
- [10] 马少妹, 袁爱群, 李济权, 等. 超声波强化乙醇提取罗汉果甜甙[J]. 沈阳药科大学学报, 2006(5): 316-319.
- [11] 李军生, 何仁, 侯革非, 等. 超声波处理对提高罗汉果甜甙提取率的影响[J]. 食品与发酵工业, 2004(10): 136-138.
- [12] 张文清, 马少妹, 谢威, 等. 超声场强化和常规提取罗汉果甜甙动力学模型研究[J]. 安徽农业科学, 2011(10): 69-71.
- [13] 朱晓韵, 何超文. 微波技术在鲜罗汉果甜甙提取中的应用[J]. 广西轻工业, 2002(2): 11-13.
- [14] 刘振洋, 刘延泽, 刘改岚, 等. 绞股蓝总皂苷的闪式提取和纯化工艺研究[J]. 中草药, 2009, 40(7): 1071-1073.
- [15] 杨晔, 荣龙, 王志滨, 等. 罗汉果甜甙分离提取新工艺的研究[J]. 食品科技, 2010(12): 186-190.
- [16] 刘兆, 荣永海, 王志滨, 等. 闪提技术提取罗汉果甜甙[J]. 天然产物研究与开发, 2011(3): 75, 173-176.
- [17] 林葵, 莫长明, 马小军, 等. 食品添加剂罗汉果甜甙及其质量安全标准研究进展[J]. 现代科学仪器, 2012(5): 20-24, 7.
- [18] 李丽, 李勇文, 段小群, 等. 罗汉果甜甙 V 人工抗原免疫原性检测法的建立与评价[J]. 免疫学杂志, 2011(10): 850-852.
- [19] 欧莹, 陈金月, 覃荣灵. HPLC 测定罗汉果中罗汉果甜甙 V 的含量[J]. 广西中医学院学报, 2007(4): 85-86.
- [20] 马少妹. 罗汉果甜甙的 HPLC 法分析[J]. 福建分析测试, 2006(4): 3-6.
- [21] 马少妹, 袁爱群, 莫建光, 等. 罗汉果甜甙 HPLC 指纹图谱的研究[J]. 广西民族大学学报(自然科学版), 2007(2): 94-96, 108.
- [22] 黄丽婕, 苏小建, 何星存, 等. 固相萃取-高效液相色谱法快速测定罗汉果甜甙 V 的含量[J]. 食品研究与开发, 2008(10): 84-87.
- [23] 操凤, 陈敬钦, 王冰清, 等. 紫外分光光度法在罗汉果甜甙 V 产品质量控制中的应用[J]. 黄石理工学院学报, 2010(3): 24-26.
- [24] 梁宇锋, 林永春. 分光光度法测定罗汉果糖颗粒中罗汉果甜甙含量[J]. 牡丹江医学院学报, 2009(2): 37-38. □

The Research Progress of Separation and Determination Technologies of Mogrosides in *Momordica Grosvenori* Swingle

ZHANG Xing

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

Abstract: In this paper, the extraction, separation and determination technologies of mogrosides in *Momordica grosvenori* Swingle were summarized. The extraction methods included solvent extraction, ultrasonic assisted extraction, microwave assisted extraction and flash extraction. The separation methods included membrane separation technology, macroporous adsorption resin technology and semi-preparative high performance liquid chromatography. Determination methods were mainly high-performance liquid chromatography and UV-visible spectrophotometry. In addition, the future research directions of mogrosides and *Momordica grosvenori* Swingle were also given.

Key words: mogrosides in *Momordica grosvenori* Swingle; ultrasonic assisted extraction; flash extraction; membrane separation technology

(上接第 3 页)

Study of Current Condition of Technical Innovation and Optimal Strategy of Anhui Chemical Industry

WANG Yan

(Anhui Economic Research Institute, Hefei 230001, China)

Abstract: At present, it is imperative to enhance the vigorous development of chemical industry in Anhui by technical innovation. The aim of this paper is to study current condition and existing problems of technical innovation of chemical industry in Anhui and then make optimal strategy in innovation filed including further reform of system, intensified capital investment and talent introduction, which as reference for enterprises and decision-makers engaged in technical innovation.

Key words: Anhui chemical industry; technical innovation; optimal strategy

黄酮类化合物单胺氧化酶抑制作用研究进展

杨 扬¹,程慧洁²,阮班锋²

(1.安徽省化工研究院,安徽 合肥 230041;2.合肥工业大学生物与医学工程学院,安徽 合肥 230009)

摘要:黄酮类化合物是一类广泛分布于自然界的天然化合物,具有抗肿瘤、抗氧化、抗炎、血管舒张、神经元保护、保肝等多种生理活性,尤其是具有低毒的优势。研究表明,单胺氧化酶抑制剂可用于治疗神经退行性疾病。总结了近几年类黄酮化合物作为单胺氧化酶抑制剂的研究进展,期望为神经退行性疾病治疗提供参考。

关键词:黄酮类化合物;单胺氧化酶;抑制剂;阿尔茨海默症;帕金森病

doi:10.3969/j.issn.1008-553X.2017.02.003

中图分类号:R285

文献标识码:A

文章编号:1008-553X(2017)02-0007-06

神经退行性疾病(Neurodegenerative Disease)是一类大脑和脊髓的神经元细胞丧失的疾病状态,神经元细胞一般不会再生,过度的损害可能是毁灭性和不可逆转的。神经退行性疾病会随着时间的推移而恶化,最终导致功能障碍。阿尔茨海默病(Alzheimer's Disease, AD)和帕金森病(Parkinson's Disease, PD)是患病率最高的两种疾病,为病人和家属带来极大痛苦。随着老龄化加剧,神经退行性疾病患病率也节节攀升。据世界卫生组织预测,到 2040 年神经退行性疾病将超过癌症,成为世界人口的第二大死因^[1]。科学家们一直在为寻找神经退行性疾病的发病机制和治疗方法而努力。大量研究认为,神经炎症反应、线粒体功能障碍以及氧化应激损伤是造成神经退行性疾病的主要病理机制,其中后者更是得到研究者的广泛关注和认同。虽然不同发病机制的治疗方法和药物不断涌现,但是真正投入临床且疗效显著的药物或治疗方法十分稀少^[2]。研究表明,单胺氧化酶参与了神经退行性疾病的发生和发展,抑制单胺氧化酶的活性可减缓神经退行性疾病病人的症状,改善病人记忆和认知功能,提高病人的生活质量。

单胺氧化酶抑制剂(MAOIs)是一类能够抑制机体内单胺氧化酶(MAO)活性的物质,MAO 能够催化内源性或外源性单胺类物质发生氧化脱氨反应,使其失去生理活性。正常生理下,机体可通过调节 MAO-A 和 MAO-B 两种酶的活性来维持单胺类物质的一个稳态平衡。研究表明,许多神经系统疾病如 PD、AD 以及抑郁症均与单胺类神经递质代谢异常有关。根据 MAO 存在 MAO-A 和 MAO-B 两种不同的形式,可将 MAO 抑制剂

分为 MAO-A 抑制剂和 MAO-B 抑制剂。MAO-A 抑制剂主要用于治疗神经衰弱、抑郁以及焦虑症等,而 MAO-B 抑制剂则被认为具有治疗 AD 和 PD 的潜力^[3]。过去的研究发现,大量的单胺氧化酶抑制剂在结构上可分为香豆素类、靛红类、黄酮类、噻唑烷二酮类、黄嘌呤类、吡唑类、咪唑类、吡咯类等。目前,研究热点多为可逆的、选择性高的单胺氧化酶抑制剂即第三代单胺氧化酶抑制剂。

1 黄酮类化合物概述及分类

黄酮类化合物是植物生长过程中的次级代谢产物,广泛存在于水果、蔬菜、牧草和药用植物中,泛指 2 个酚羟基的苯环(A 环与 B 环)通过中间三碳环(C 环)相互联结而成的具有 C₆-C₃-C₆结构的一系列化合物。一般黄酮类化合物根据 C 环的结构分类,以中央三碳链的氧化程度和苯环连接的位置,以及三碳链是否构成环等特点,可将天然黄酮类化合物主要分为黄酮醇类、二氢黄酮醇类、异黄酮类、查耳酮类、二氢黄酮类、黄酮类化合物六类。具体如表 1 所示。

黄酮类化合物最初仅作为染料应用,自二十世纪 20 年代,槲皮素和芦丁用于临床后,逐渐引起人们的关注。迄今,已发现天然黄酮类化合物近万种,人工合成的黄酮类化合物也相继问世。黄酮类化合物不仅数量繁多,而且结构类型多样,其中相当一部分具有显著的生理及药理活性,例如抗炎、抗氧化、抗病毒、调节血管渗透性、改善记忆和雌激素样作用等。近年来研究发现,黄酮类化合物具有调节神经的功能,并对神经退行性疾病的临床防治具有一定的疗效^[4]。在临床或动物实验中,人

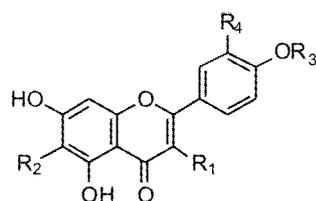
表 1 黄酮类化合物的分类、代表物及常见来源

类别	代表物	常见来源
黄酮醇类	芦丁	韭菜、洋葱、西兰花、
	槲皮素	羽衣甘蓝、苹果、樱桃、
	山柰酚	浆果、茶、红葡萄酒
二氢黄酮醇类	儿茶素	绿茶、红葡萄酒、 巧克力、苹果
	表儿茶素 表没食子儿茶素	
异黄酮类	染料木素	豆类、大豆、大豆制品
	大豆苷元	
查耳酮类	黄腐酚	豆科、胡椒科、大麻科、 桑科
	卡瓦胡椒素	
	异甘草素类	
二氢黄酮类	橙皮素	柑橘类水果、西红柿
	柚皮素	
	花旗松素	
黄酮类	芹黄素	香菜、芹菜
	木犀草素	

们发现,富含黄酮类化合物的植物和水果等能改善认知功能,同时能修复受损神经元,并增强神经细胞功能或刺激神经细胞再生^[9]。研究表明,黄酮类化合物具有减缓神经细胞损伤的作用,可以延缓大脑病变^[6-11]。黄酮的神经保护功能主要依靠两个途径实现:一是影响大脑中重要的神经信号级联的相互作用,抑制神经毒素导致的神经细胞凋亡,并促进神经元分化和增殖;二是改善外周和中枢血管系统,从而增加脑血流量^[9]。目前,黄酮类化合物在神经系统直接作用的分子靶点尚不明确,在此,本文总结分析了近几年黄酮类化合物单胺氧化酶抑制作用的研究进展,期望为今后开发治疗神经退行性疾病药物提供参考。

2 天然类黄酮化合物

天然中草药已成为单胺氧化酶抑制剂的重要来源,同时这些中草药可替代用于治疗抑郁、帕金森氏病和其他神经以及精神病症。黄酮类物质广泛存在于植物界中,是近年来研究最活跃的天然活性成分之一。图 1 列



Luteolin= $R_1=R_2=R_3=H, R_4=OH$

(MAO-A IC_{50} 4.9 μM ; MAO-B IC_{50} 59.7 μM)

Quercetin = $R_1=R_4= OH, R_2=R_3=H$

(MAO-A IC_{50} 2.8 μM ; MAO-B IC_{50} 90.0 μM)

Apigenin= $R_1=R_2=R_3=R_4=H$.

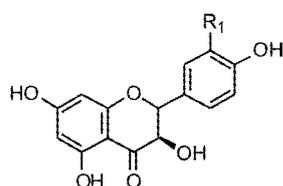
(MAO-A IC_{50} 1.7 μM ; MAO-B IC_{50} 12.8 μM)

Jaceosidine= $R_1=R_3=H, R_2=R_4=OCH_3$.

(MAO IC_{50} 19.0 μM)

Eupafolin= $R_1= OH, R_2=OCH_3, R_3=R_4=H$.

(MAO IC_{50} 25.0 μM)



Taxifolin= $R_1=OH$

(MAO IC_{50} 154.7 μM)

Aromadendrin= $R_1= H$

(MAO IC_{50} 153.1 μM)

图 1 天然黄酮类化合物结构及其相应单胺氧化酶抑制活性

举了部分天然黄酮类化合物结构及其相应单胺氧化酶抑制活性^[12]。

自从报道甘草黄酮对艾滋病病毒具有较强的抑制作用之后,甘草黄酮类物质的作用逐渐引起国内外专家的重视并成为新药研究的热点。早期,科学家通过研究甘草水提物的抗抑郁作用发现,甘草的抗抑郁作用是通过脑内去甲肾上腺素和多巴胺介导的,而不是通过增加 5-羟色胺合成介导的,研究人员提出这可能是通过抑

制单胺氧化酶活性介导的^[13]。研究表明,各种甘草提取物在 30mg/L 浓度时对单胺氧化酶的抑制率为 44%~64%,甘草中黄酮类化合物对单胺氧化酶的活性有抑制作用,如甘草异黄酮(glyrrhisoflavone)、甘草香酮(licocoumarone)、甘草呋喃酮(licofuranone)的 IC_{50} 分别为 95 $\mu mol/L$ 、60 $\mu mol/L$ 、87 $\mu mol/L$;甘草黄酮(glicoricone)和甘草吡喃香豆酮(licopyranocoumarin)的 IC_{50} 均为 140 $\mu mol/L$;异甘草素(isoliquiritigenin)为 17.3 $\mu mol/L$,

比甘草素(liquiritigenin)2.09mmol/L强120倍^[4]。

研究人员分离提取得到了四种毒马草属黄酮化合物^[5](图2): 黄姜味草醇(xanthomicrol,1), 异黄芩素7-O-[6'''-O-乙酰基-β-D-allopyranosyl-(1→2)]-β-D-吡喃葡萄糖苷(isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl-β-D-allopyranosyl-(1→2)]-β-D-glucopyranoside), 异黄芩素7-O-[6'''-O-乙酰基-β-D-allopyranosyl-(1→2)]-6''-O-乙酰基-β-D-吡喃葡萄糖苷(isoscutellarein 7-O-[6'''-O-acetyl-β-D-allopyranosyl-(1→2)]-6''-O-acetyl-β-D-glucopyranoside) 和三裂鼠尾草素(salvigenin, 4), 并对其单胺氧化酶抑制作用进行了研究。结果表明, 以上四种化合物为选择性MAO-A可逆抑制剂, 选择性指数在0.007和0.086之间。其中, 黄姜味草醇(1)为最有选择性的MAO-A抑制剂, 其选择性指数0.007高于对照吗氯贝胺(SI=0.010)。而三裂鼠尾草素(4)被认为

是最有效的MAO-A抑制剂($K_i=0.54 \pm 0.02 \mu M$), 高于对照雷沙吉兰($K_i=14.90 \pm 1.33 \mu M$)。此外, 还采取了分子对接手段对黄姜味草醇(1)和三裂鼠尾草素(4)与MAO-A和MAO-B活性部位作用方式进行了模拟, 计算结果也证实了实验结果。构效关系的研究表明, MAO抑制活性随黄酮B环上羟基数目的增加而降低。在B环对位拥有供电子的亲水基团羟基的会被认为具有良好的MAO-A抑制能力。因此, 可以假定在黄姜味草醇B环对位存在羟基能够增加对hMAO-A的选择性。黄酮类化合物在2位拥有苯环或羟苯基环, 以及在2和3位具有双键对于抑制MAO有着至关重要的意义。此类经五叶梅的植株和果实提取得到的黄酮类化合物对MAO抑制能力强弱为: 黄酮>黄酮醇>黄酮苷>二氢黄酮醇。

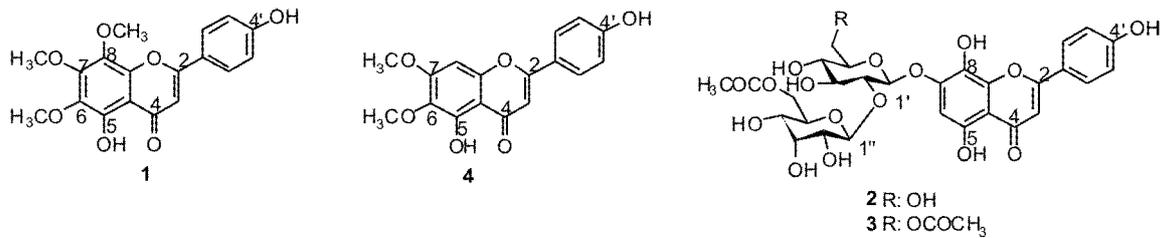


图2 四种毒马草属黄酮化合物结构

蜂胶含有非常丰富的多酚和黄酮类化合物, 具有广泛的生物活性以及药理特性、抗氧化性、抗动脉硬化、抗炎等, 并且是重要的膳食补充来源。研究人员对其提取物进行体外单胺氧化酶抑制作用评价, 在此基础上Narayan D^[6]等从中提取得到了高良姜素(Galangin, 5)、芹菜素(Apigenin, 6)两种黄酮类化合物(图3)。实验证明其为抑制MAO的主要活性成分。高良姜素对MAO-A的抑制作用约为MAO-B的36倍(MAO-A $IC_{50}=0.13 \pm 0.01 \mu M$, MAO-B $IC_{50}=3.65 \pm 0.150 \mu M$), 而芹菜素的选择性指数为1.7 (MAO-A $IC_{50}=0.64 \pm 0.11 \mu M$, MAO-B $IC_{50}=1.12 \pm 0.27 \mu M$)。芹菜素对MAO-B的抑制作用要强于高良姜素。此外, 对其动力学特性以及酶的抑制作用机制进行了研究。结果表明, 高良姜素、芹菜素与MAO-A和MAO-B的结合是与时间无关且可逆的。抑制动力学研究表明, 两种黄酮类化合物具有竞争抑制作用。以上研究可能会影响以蜂胶为主的膳食补充剂的使用, 以及改善神经系统疾病的治疗。

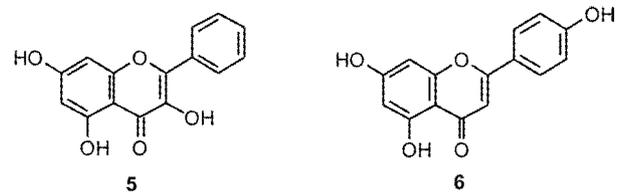


图3 蜂胶黄酮提取物结构

槲皮素(querctetin, 7)是一种典型的黄酮类化合物(图4), 广泛分布于人们的食用植物中。作为一种对人们健康有益的天然化合物, 槲皮素具有多方面生物活性, 近年来引起了国内外研究者的广泛兴趣。科学家认

为其通过抑制MAO-A活性, 调节大脑中神经递质5-HT的代谢进而发挥抗抑郁作用。Yauhen Bandaruk^[7]等人通过测量5-HT的氧化脱氨所形成5-羟吲哚醛(5-HIAL)含量, 研究比较了槲皮素与甲基槲皮素(异鼠李素、柞柳黄素)、木犀草素和绿茶儿茶素(-)-儿茶素、(-)-表儿茶素没食子酸酯、(-)-表没食子儿茶素、(-)-表没食子儿茶素没食子酸酯对MAO-A的抑制活性。研究表明, 槲皮素抑制MAO-A能力不如木犀草素, 而异鼠李素、柞柳黄素和儿茶素几乎对MAO-A不产生抑制作用。槲皮素并不会影响小鼠肠线粒体中MAO-A活性, 这表明它不会对小肠中单胺类物质的代谢产生副作用。这些数据表明, 槲皮素是一种弱的MAO-A抑制剂, 可以安全调节大脑中的5-HT水平。

3 合成黄酮化合物

除了天然类黄酮具有单胺氧化酶抑制活性外, 目前

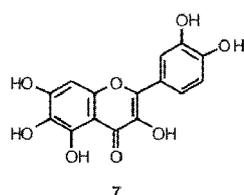


图 4 槲皮素结构

研究人员着眼于合成具有良好活性以及选择性的黄酮类单胺氧化酶抑制剂。研究表明,大豆苷元作为中药治疗“酒精成瘾”的主要活性成分,可以有效抑制动物酒精摄入。此外,研究人员确定了线粒体中的 MAO 以及 ALDH-2 为潜在的活性作用部位。然而,实验证明,大豆苷及最初合成类似物可以有效地抑制 ALDH-2,几乎不对 MAO 有抑制作用。在充分考虑构效关系的基础上,Gao^[18]等设计并合成了一系列大豆苷元(Daidzin, 8)衍生物(图 5),并评价其对 MAO 以及 ALDH-2 的抑制作用。结果表明,在异黄酮 4' 位进行 -OH 取代,在 7 位进行直链烷基取代,且端位有一个极性功能基例如 -OH, -COOH 或者 -NH₂,可以使化合物具有良好的抑制酒瘾作用,且 7-O- ω -羟基,7-O- ω -羧基和 7-O- ω -氨基的链的长度分别为 $2 \leq n \leq 6$, $5 \leq n \leq 10$, $n \geq 4$ 时最合适。

Badavath Vishnu Nayak^[19]等合成了一系列黄酮衍生

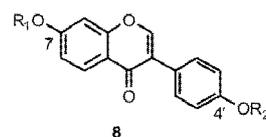


图 5 大豆苷元衍生物结构

物并测试其对 hMAO 的抑制活性。结果表明,有十五个化合物(9a、9c、9e-9h、9j-9p、9r、9s)选择性抑制 MAO-B,而 3D 是具有选择性的 MAO-A 抑制剂,而 9b、9i 和 9q 为非选择性抑制剂。对 MAO-B 选择性指数从 2(9g、9p)到 30(9j)。其中,化合物 9j, R=3,4-di-OMeC₆H₃ 是最有效的 MAO-B 抑制剂, $K_i=0.16 \pm 0.01 \mu\text{M}$, 与 Selegiline 相当(MAO-B $K_i=0.16 \pm 0.01 \mu\text{M}$)。同时化合物 9j 也是选择性最高的 MAO-B 抑制剂(SI MAO-B = 30), 选择性指数略低于对照 Selegiline (SI MAO-B = 35)。此外,采用分子对接技术和分子动力学模拟技术对 MAO 和抑制剂(9d 和 9j)的相互作用和能量关系进行了研究。计算机模拟结果与实验结果相吻合。在此基础上可以进一步探究更有效的单胺氧化酶抑制剂。

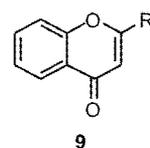


表 2 具有选择性的 MAO 抑制剂(9a-9s)

Co.	R ⁻	Experimental		Exp MAO-B SI ^a	Exp MAO-A SI ^a
		Ki value MAO-A (μM) ^b	Ki value MAO-B (μM) ^b		
9a	C ₆ H ₅	2.50 ± 0.12	1.06 ± 0.09	2.4	0.4
9b	2-Cl-C ₆ H ₄	1.90 ± 0.15	1.20 ± 0.10	1.6	0.6
9c	4-Cl-C ₆ H ₄	3.90 ± 0.20	0.60 ± 0.04	6.5	0.2
9d	2-OH-C ₆ H ₄	0.52 ± 0.03	5.98 ± 0.26	0.1	11.5
9e	3-OH-C ₆ H ₄	3.02 ± 0.21	0.80 ± 0.04	3.8	0.3
9f	4-OH-C ₆ H ₄	5.06 ± 0.21	1.05 ± 0.09	4.8	0.2
9g	2-OMe-C ₆ H ₄	3.22 ± 0.25	1.65 ± 0.11	2.0	0.5
9h	3-OMe-C ₆ H ₄	1.99 ± 0.13	0.86 ± 0.07	2.3	0.4
9i	4-OMe-C ₆ H ₄	2.64 ± 0.18	1.80 ± 0.15	1.5	0.7
9j	3,4-OMe-C ₆ H ₃	4.80 ± 0.10	0.16 ± 0.01	30.0	0.0
9k	4-Me-C ₆ H ₄	3.32 ± 0.20	0.99 ± 0.05	3.4	0.3
9l	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	0.84 ± 0.05	0.20 ± 0.01	4.2	0.2
9m	4-CN-C ₆ H ₄	8.21 ± 0.55	0.90 ± 0.05	9.1	0.1
9n	4-Br-C ₆ H ₄	2.00 ± 0.16	0.52 ± 0.04	3.8	0.3
9o	Naphth-1-yl	0.80 ± 0.05	0.39 ± 0.02	2.1	0.5
9p	Naphth-2-yl	2.55 ± 0.20	1.30 ± 0.11	2.0	0.5
9q	Anthracen-9-yl	1.88 ± 0.09	1.15 ± 0.12	1.6	0.6
9r	Thiophen-2-yl	6.44 ± 0.51	2.91 ± 0.20	2.2	0.5
9s	Pyridin-3-yl	5.93 ± 0.37	1.90 ± 0.16	3.1	0.3
	Selegiline	5.70 ± 0.05	0.16 ± 0.01	35.63	0.03
	Moclobemide	0.03 ± 0.01	1.40 ± 0.11	0.02	46.66

a. SI MAO-B: $K_i(\text{MAO-A})/K_i(\text{MAO-B})$, SI MAO-A: $K_i(\text{MAO-B})/K_i(\text{MAO-A})$.

Chimenti 等在筛选天然产物单胺氧化酶抑制剂时发现,查尔酮类衍生物对 MAO-B 具有选择性,且抑制活性的 IC_{50} 在 nmol 级,但该类化合物均为不可逆性抑制剂(图 6 中 10-13);通过进一步对查尔酮进行结构改造,该课题组合成了 3- 苯基二氢黄酮、3- 苯基黄酮和 3- 苯基硫黄酮等衍生物^[12],发现它们均为 MAO-B 抑制剂。化合物 14~16 分别为每个系列活性最好、选择性最强的化合物,其对 MAO-B 的 IC_{50} 值分别为 $0.13 \pm 0.007 \mu M$, $1.34 \pm 0.02 \mu M$, $0.48 \pm 0.024 \mu M$, 选择性指数 SI 依次为 769、75、208,对 MAO-B 的抑制作用强弱为:3- 苯基二氢黄酮 > 3- 苯基硫黄酮 > 3- 苯基黄酮。

Alcaro^[20]研究了不同取代位置的甲酸黄酮类化合物对单胺氧化酶的抑制活性和选择性。研究表明,2- 甲酸黄酮(17)对 MAO-A 和 MAO-B 几乎都没有任何抑制活性,而 3- 甲酸黄酮(18)对 MAO-B 具有较强的抑

制活性和选择性($IC_{50}=4.8nM$, $SI>2083$)。分子对接表明:2- 甲酸黄酮与 MAO-B 的结合能力较弱;而 3- 甲酸黄酮可以进入 MAO-B 的催化区域,芳环朝向内侧,甲酸基团与 Tyr326 形成氢键,吡喃酮较好地嵌在 Tyr398 和 Tyr43 之间,形成了很强的分子堆积力。在此基础上,Alcaro 等^[21-22]经过结构优化,进一步合成了一系列 3- 酰基黄酮衍生物,以化合物 19~22 为例,其中化合物 20 活性最高, $IC_{50}=63 nmol \cdot L^{-1}$, $SI=1585$ 。虽然活性和选择性略有下降,但是对 MAO-B 的抑制作用由不可逆变为可逆。在此基础上,Reis^[23]等进一步进行了结构优化和修饰,部分化合物对 MAO-B 的抑制能力以及选择性进一步提高。其中,化合物 23 活性最高, $IC_{50}=0.40 \pm 0.023 nM$, $SI>250000$ 。化合物 24 $IC_{50}=0.67 \pm 0.13nM$, $SI>149254$ 。化合物 24 由于其良好的理化性质可进一步进行动物实验研究,作为潜在的药物用于神经退行性疾病的治疗。

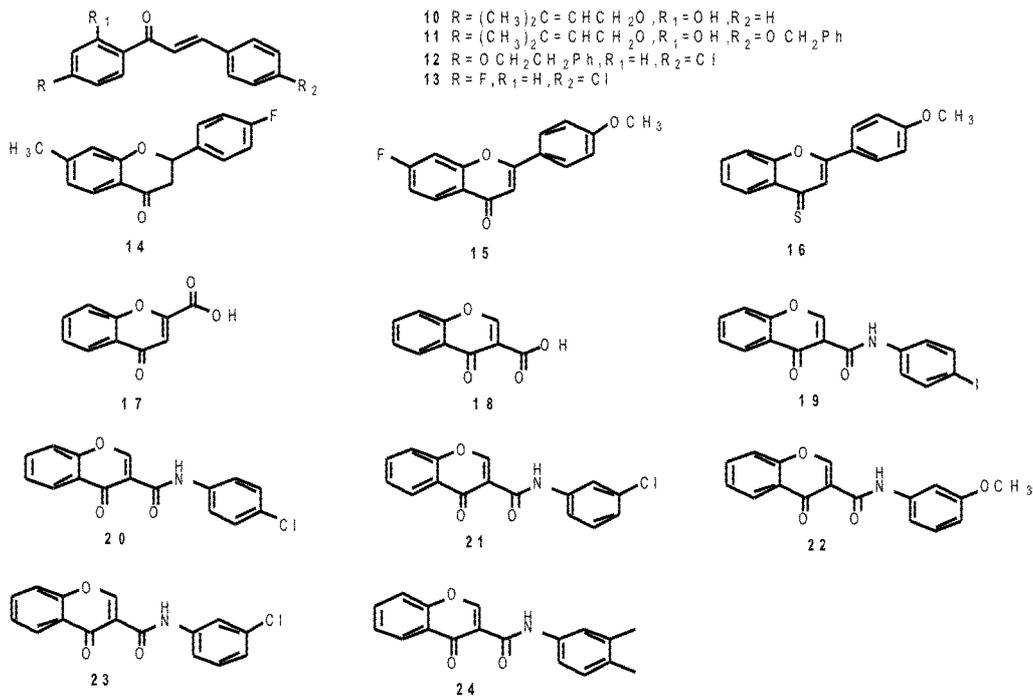


图 6 一系列合成的黄酮类化合物

4 结论

黄酮类化合物具有广泛的生物活性,其天然产物来源丰富,但活性较弱,合成化合物活性较强。流行病学研究表明,长期食用富含类黄酮的水果、蔬菜及红酒等对神经退行性疾病所引起的认知功能障碍有积极的作用。研究表明,黄酮类化合物具有一定的单胺氧化酶抑制活性。然而黄酮衍生物作为单胺氧化酶抑制剂的合成及活性评价的文献报道并不多见,因此设计具有单胺氧化酶抑制活性的黄酮类化合物具有广阔的前景。

参考文献

[1] Barbosa M, Valentao P, Andrade PB. Bioactive Compounds from Macroalgae in the New Millennium: Implications for Neurodegenerative Disease [J]. Marine Drugs, 2014, 12 (9): 4934-4972.
 [2] Schapira AH, Olanow CW, Greenamyre JT, et al. Showing of Neurodegeneration in Parkinson's Disease and Huntington's Disease: Future Therapeutic Perspectives [J]. Lancet, 2014, 384 (9942): 545-555.
 [3] 张娜. 单胺氧化酶抑制剂治疗神经退行性疾病的研究进展[J].

- 医学理论与实践, 2015, 28 (13):1713-1715.
- [4] 曹秦, 吴辉, 张蓓蓓, 等. 黄酮类化合物在防治神经退行性疾病中作用的研究进展[J]. 中国药理学与毒理学杂志, 2015, 29(3): 457-460.
- [5] Wang Y WL, Wu J, Cai J. The in Vivo Synaptic Plasticity Mechanism of Egb 761-Induced Enhancement of Spatial Learning and Memory in Aged Rats [J]. Br J Pharmacol, 2006, 148 (2): 147-153.
- [6] Haiyan Xie, Jing-Rong Wang, Lee-Fong Yau. Quantitative Analysis of the Flavonoid Glycosides and Terpene Trilactones in the Extract of Ginkgo Biloba and Evaluation of Their Inhibitory Activity Towards Fibril Formation of β -Amyloid Peptide [J]. Molecules, 2014, 19:4466-4478.
- [7] A Virmani, L Pinto, Z Binienda. Food, Nutrigenomics, and Neurodegeneration—Neuroprotection by What You Eat! [J]. Molecular Neurobiology, 2013, 48(2):353-362.
- [8] J Chao, KW Lau, MJ Huie. A Pro-drug of the Green Tea Polyphenol (-)-epigallocatechin-3-gallate (EGCG) Prevents Differentiated SH-SY5Y Cells from Toxicity Induced by 6-hydroxydopamine [J]. Neuroscience Letters, 2010, 469(3): 360-364.
- [9] JPE Spencer, M Whiteman, P Jenner. 5-S-Cysteinyl-conjugates of Catecholamines Induce Cell Damage, Extensive DNA Base Modification and Increases in Caspase-3 activity in Neurons [J]. Journal of Neurochemistry, 2002, 81(1):122-129.
- [10] D Vauzour, G Ravaioli, K Vafeiadou. Peroxynitrite Induced Formation of the Neurotoxins 5-S-cysteinyl-dopamine and DHBT-1: Implications for Parkinson's Disease and Protection by Polyphenols [J]. Archives of Biochemistry & Biophysics, 2008, 476 (2):145-51.
- [11] R Ren, C Shi, J Cao. Neuroprotective Effects of a Standardized Flavonoid Extract of Safflower Against Neurotoxin-induced Cellular and Animal Models of Parkinson's Disease. Scientific Reports, 2015, 6.
- [12] Franco Chimenti, Rossella Fioravanti, Adriana Bolasco. A New Series of Flavones, Thioflavones, and Flavanones as Selective Monoamine Oxidase-B Inhibitors [J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2010, 18:1273-1279.
- [13] Dhingra D, Sharma A. Antidepressant-like Activity of Glycyrrhiza Glabra L. in Mouse Models of Immobility Tests [J]. Pro Neuropsychopharmacol Biol Psychiatry, 2006, 30(3):449-454.
- [14] 贾国惠, 贾世山. 甘草中黄酮的药理作用研究进展[J]. 中国药理学杂志, 1998, 33(9):513-516.
- [15] Fatma Pinar Turkmenoglu, Ipek Baysal, Samiye Ciftci-Yabanoglu. Flavonoids from Sideritis Species: Human Monoamine Oxidase (hMAO) Inhibitory Activities, Molecular Docking Studies and Crystal Structure of Xanthomicrol [J]. Molecules, 2015, 20:7454-7473.
- [16] ND Chaurasiya, MA Ibrahim, I Muhammad. Monoamine Oxidase Inhibitory Constituents of Propolis: Kinetics and Mechanism of Inhibition of Recombinant Human MAO-A and MAO-B [J]. Molecules, 2014, 19:18936-18952.
- [17] Yauhen Banduruk, Rie Mukai, Tomoyuki Kawamura. Evaluation of the Inhibitory Effects of Quercetin-Related Flavonoids and Tea Catechins on the Monoamine Oxidase-A Reaction in Mouse Brain Mitochondria [J]. J. Agric. Food Chem., 2012, 60:10270-10277.
- [18] GY Gao, DJ Li, WM Keung. Synthesis of Potential Antidipsotropic Isoflavones: Inhibitors of the Mitochondrial Monoamine Oxidase-aldehyde Dehydrogenase Pathway [J]. J. Med. Chem., 2001, 44:3320-3328.
- [19] Badavath Vishnu Nayak, S. Ciftci-Yabanoglu, Soumendranath Bhakat. Monoamine Oxidase Inhibitory Activity of 2-Aryl-4H-chromen-4-ones [J]. Bioorganic Chemistry, 2015, 58:72-80.
- [20] Alcaro S, Gaspar A, Ortuso F. Chromone-2-and-3-carboxylic Acids Inhibit Differently Monoamine Oxidases A and B [J]. Bioorg. Med. Chem. Lett., 2010, 20:2709-2712.
- [21] Gaspar A, Silva T, Yáñez M. Chromone, a Privileged Scaffold for the Development of Monoamine Oxidase Inhibitors [J]. J. Med. Chem., 2011, 54:5165-5173.
- [22] Cagide F, Silva T, Reis J. Discovery of Two New Classes of Potent Monoamine Oxidase-B Inhibitors by Tricky Chemistry [J]. Chem. Commun., 2015, 51:2832-2835.
- [23] Joana Reis, Fernando Cagide, Daniel Chavarria. Discovery of New Chemical Entities for Old Targets: Insights on the Lead Optimization of Chromone-based Monoamine Oxidase B (MAOB) Inhibitors [J]. J. Med. Chem., 2016, 59:5879-5893. □

Research Progress on Flavonoids as Monoamine Inhibitors

YANG Yang¹, CHENG Hui-jie², RUAN Ban-feng²

(1. Anhui Reserach Institute of Chemical Industry, Hefei 230041, China; 2. College of Biological and Pharmaceutical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Flavonoids are a large class of compounds widely distributed in nature. Many of them express a wide range of biological activities such as anti-tumor, antioxidant, anti-inflammatory, vasodilator, neuron protection, hepatoprotective, and so on, especially they show so low toxicity. Monoamine oxidase inhibitors have been shown to be useful in the treatment of neurodegenerative diseases. Herein, current researches in flavonoids as monoamine oxidase inhibitors were systematically summarized, which can serve as a reference for treatment of neurodegenerative disease.

Key words: flavonoids; monoamine; inhibitor; Alzheimer's disease; Parkinson's disease

现代焦化厂干熄焦技术效益分析及发展趋势

张建勋, 兰鹏兵

(拜城县众泰煤焦化有限公司, 新疆 拜城 842300)

摘要:近年来干熄焦技术因其节能减排、促进焦炭质量提高等特点在钢企和焦化企业中应用越来越广泛。结合拜城县众泰煤焦化有限公司采用不同熄焦技术的两个焦化装置实际情况,对干熄焦技术的效益进行了分析,并指出其发展趋势。

关键词:干熄焦;节能减排;效益

doi:10.3969/j.issn.1008-553X.2017.02.004

中图分类号:TQ522 **文献标识码:**A **文章编号:**1008-553X(2017)02-0013-03

近三十年来,我国钢铁工业迅猛发展,钢铁产能也随之暴增,其上游行业焦炭也随之迅速发展。但自2015年以来,随着国家对钢铁和煤炭行业去产能政策的实施,钢企生存压力剧增,以低成本追求高质量产品和提高环保技术水平成为各钢企生存下去并增强核心竞争力的必然选择。因此,近年来干熄焦技术因其节能减排、促进焦炭质量提高等特点在钢企和焦化企业中应用越来越广泛。

干熄焦(CDQ)是干法熄焦(Coke Dry Quenching)的简称,区别于湿法熄焦工艺,它采用惰性气体代替水来熄灭刚出炉的高温红炭,回收利用红焦显热,减少熄焦废水处理排放,同时改善焦炭质量。本文结合拜城县众泰煤焦化有限公司采用的湿法熄焦60万吨/年焦化装置与采用干法熄焦的130万吨/年焦化装置生产与设计情况,在分析对比湿法熄焦与干熄焦技术的同时,研究分析了干熄焦技术的经济、社会效益和发展趋势。

1 干熄焦技术简介

干熄焦技术是将950℃~1050℃的高温焦炭(即红焦)装入密闭的干熄炉内,利用循环风机将温度较低的惰性气体氮气(150℃左右)由干熄炉底部送入,高温焦炭在干熄炉内靠重力作用由上而下滑动落下,惰性气体与之逆流接触逐步置换高温焦炭的热量,惰性气体温度升至850℃左右,焦炭的温度降低到250℃左右,高温的惰性气体送至干熄焦锅炉产生蒸汽并被冷却,惰性气体温度降低后再经过循环风机送入干熄炉循环使用。在循环过程中达到降低焦炭温度,回收焦炭显热的目的。

干熄焦技术在国内最早应用是1985年,上海宝钢引进日本4×75t/h干熄焦装置投产运行,随后干熄焦技

术在国内开始发展并逐渐国产化,济钢、首钢、攀钢等钢企逐渐采用^[1]。

2 干熄焦经济与社会效益分析

2.1 节能效果

干熄焦过程中利用惰性气体将红焦显热传递转移给配套的干熄焦余热锅炉,生产高温高压的蒸汽送往发电机组进行发电或者作为辅助生产原料送往各工艺单元。出炉红焦显热占焦炉能耗的35%~40%,湿法熄焦中这部分能力完全浪费,而干熄焦则能回收红焦显热的80%。众泰煤焦化130万吨焦化项目干熄焦装置设计中,平均每熄灭1t焦炭可生成3.9~4.0MPa、450℃的蒸汽0.35~0.55t,可用于发电80~100kWh,回收能源达62964t标准煤/a,相当于每吨焦炭能耗降低48.4kg标准煤。

2.2 节水效果

在众泰煤焦化60万吨湿法熄焦工艺中,熄灭1t红焦需要约2t水,熄焦过程中变成蒸汽散逸到大气中约0.4~0.6t,而130万吨焦化项目采用的干熄焦技术则利用空分系统产生的氮气来循环使用,吨焦平均节约用水0.5t,按每吨水1元计算,每年可以节约用水65万元。

2.3 减排效果

常规的湿法熄焦工艺,在熄焦过程中每吨焦炭约产生0.6kg酚、氰化物、硫化氢、氨等有毒气体并随蒸汽排放至大气中,对大气环境造成极大污染。虽然湿法熄焦工艺中熄焦塔一般都配置了除尘折流板,但随着熄焦蒸汽排放到大气中的污染物排放量仍然较大,而且经折流板除尘后,排出的粉尘粒度都小于10μm,属于飘尘,仍可扩散数公里,因此湿法熄焦很难彻底解决熄焦污染问

题。干熄焦技术主要采用惰性气体在密闭的干熄炉内冷却红焦,并配备有效的除尘设施,基本上不污染环境。回收 1t 红焦显热产生蒸汽减排燃煤的污染量为:烟尘 0.17kg、SO₂ 1.44kg、CO₂ 0.14t,相对而言,可消除锅炉在燃煤或煤气时排放的烟气对大气的污染。

2.4 对焦炭质量的影响

干熄焦与湿法熄焦相比,避免了焦炭急剧冷却时对

焦炭结构的不利影响,干熄焦过程中焦炭缓慢冷却,内部热应力降低,网状裂纹减少,对其机械强度、耐磨强度、反应性和反应后强度、真相对密度等指标均有所提高。干熄焦显著降低了焦炭气孔率和气孔表面积,从而降低了焦炭热反应性 CRI,提高了焦炭热态强度 CSR。据 1992 年日本 NKK 资料介绍,干、湿法熄焦后焦炭质量对比如表 1^[2]。

表 1 干、湿法熄焦焦炭质量对比

项目	M/%	A/%	V/%	S/%	M40/%	M10/%	CRI/%
湿熄	3.2	10.5	0.9	0.53	71	8.2	31
干熄	0.3	10.4	0.4	0.52	77.1	7.6	21.6

注:M-水分,A-灰分,V-挥发分,S-含硫,M40-机械强度,M10-耐磨强度,CRI-反应性。

国内宝钢等采用干熄焦的实践表明,在生产配合煤与生产条件下相同的情况下,干熄焦工艺中机械强度 M40 提高 5%左右,M10 降低 1%左右,80~25mm 块度增加 4%,反应性下降 7%左右,反应后强度提高 5%左右。

2.5 经济效益分析

干熄焦工艺中每吨焦炭可产生蒸汽 0.5 吨左右,按每吨蒸汽 70 元,每吨水 1 元,以众泰煤焦化 130 万吨/年的产能计算,年节约蒸汽费用 4550 万元,节约用水 65 万元。而干熄焦技术对焦炭质量的提高可使高炉炼铁入炉焦比降低 2%以上,高炉生产能力提高 1%以上,对于大型钢企来说,每年可创延伸效益数千万元。

3 干熄焦技术存在的问题

(1) 干熄焦设备系统占地面积大,设备多而复杂,基建投资大,运行费用高,安全保证难度大。

(2) 干熄焦工序必须配备相应能力的发电装置,不然其将红焦显热转化为蒸汽的总量极大,对于独立的焦化企业来说,只有部分蒸汽可用于脱苯、蒸氨、吹扫、采暖等,用量极少,效益很低,达不到降低能耗目标。

(3) 干熄焦配套的发电装置和惰性气体空分装置投资大,运行维护成本高。

(4) 干熄焦技术还存在一定的技术缺陷,如耐火材料损坏严重、寿命短、干熄焦装置的整体能耗高、系统操作难度大、个别设备可靠性需要提高以及干熄焦后续的环保问题等等^[3]。

(5) 干熄焦建设配套与竞争机制不完善。相应的建设配套条件不够完善,如相关技术人才短缺,干熄焦设备配套生产能力不足等。许多大型设备厂家对干熄焦技术不了解,大部分设备的制造厂家很少,不能形成良好的竞争机制,导致干熄焦装置的建设成本高,制约了干

熄焦技术的发展。

4 干熄焦技术发展趋势

4.1 设备国产化、大型化

干熄焦技术由国外引进,基建投资大,设备结构复杂,设备费用占总投资 80%以上。随着干熄焦工艺在国内的应用推广,其技术逐渐成熟,设备生产制造逐步国产化,可有效降低干熄焦投资和运行维护费用。目前,干熄焦装置用提升机、循环风机、锅炉等设备已经实现国产化,甚至部分国产设备已经开始外销至国外。干熄焦装置实现规模配置系列化,可以针对目前我国全部现有焦炉的生产能力合理配置干熄焦装置。

4.2 系统热效率不断提高

干熄焦的热效率包括干熄炉与锅炉两部分,目前国际上最好的热效率可达到 83%左右。国内企业目前还没有达到该水平^[4]。

5 结束语

干熄焦技术的应用,不仅能避免湿法熄焦产生的含有大量粉尘、氰化物、硫化氢等污染物的水蒸汽污染大气环境,还能避免熄焦废水的产生,极大地减少了各类废水污染物的排放量,并节约了用水,回收了能源,环境效益十分明显,有效改善焦化厂及周边地区的大气环境。同时因其对焦炭质量的有利影响,可大幅度降低焦炭生产成本和钢企入炉焦比,为企业创造经济、环境和社会效益。

参考文献

- [1] 王丽秀,张永发.干熄焦技术现状和焦炉煤气干熄焦新技术研究开发[J].化工进展,2009,28:74-77.
- [2] 陈志明,姚红英.干熄焦的生产实践及发展方向探讨[J].钢铁,2001,36(5):1-4.
- [3] 张秋强,谭豫章,董兴宏.我国干熄焦技术的回顾与现状分析[J].燃料与化工,2010,41(5):4-6.□

(下转第 19 页)

丙烯酸(酯)生产现状与醋酸甲醛羟醛缩合制备丙烯酸研究进展

朱桂生,邵守言,黄 诚,陈 钢,朱言萍
(江苏索普(集团)有限公司,江苏 镇江 212006)

摘要:介绍了国内外丙烯酸的生产技术发展与市场现状。详细介绍了醋酸甲醛缩合制备丙烯酸的催化过程研究进展。着重介绍了 V-P-O/SBA-15 催化剂在催化醋酸甲醛羟醛缩合制备丙烯酸过程的构效关系与催化作用机理,提出了今后醋酸甲醛缩合制备丙烯酸的催化体系的研究方向。

关键词:丙烯酸;羟醛缩合;市场分析

doi:10.3969/j.issn.1008-553X.2017.02.005

中图分类号:TQ225.131 **文献标识码:**A **文章编号:**1008-553X(2017)02-0015-05

丙烯酸是现代化工中重要的原材料,广泛应用于表面涂料、黏合剂、密封剂、纺织品、塑料添加剂和印刷油墨等领域。其中,丙烯酸主要用于生产丙烯酸酯,其用量占丙烯酸市场总消费量的 50%以上。丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸-2-乙基己酯是最主要的丙烯酸酯。冰丙烯酸是丙烯酸的第二大应用,主要用于高吸水性聚合物的生产和水处理化学品行业^[1-3]。

近年来,受高吸水性树脂(SAP)、黏合剂和密封剂需求不断增加的带动,全球丙烯酸市场呈现强劲增长趋势,特别是亚太等新兴经济体对高吸水性聚合物的需求持续上升,成为丙烯酸行业增长的主要驱动力。此外,新兴经济体建筑业的繁荣也是丙烯酸需求增长的另一主要推力。

1 丙烯酸全球市场与产能

据 IHS 化学公司在 2016 年 6 月 15 日发布的市场咨询报告《全球丙烯酸酯和 SAP》中预测,全球对冰丙烯酸的需求将由 2015 年的 250 万吨增加至 2020 年的 310 万吨,SAP 的需求将从 2015 年的 310 万吨增长至

2020 年的 430 万吨。预计到 2020 年全球 SAP 树脂需求将以 6%~7%的年均增速增长。

近几年,国际国内丙烯酸产能整体呈上升趋势。据预测,国际上 2015 年至 2018 年丙烯酸的新增产能约 46.9 万吨(表 1)。从 2009 年到 2015 年间,国内丙烯酸年均产能增长率达到了 10%以上,特别是 2014 年,全年新增产能达 80 万吨以上,而产量年均增速仅为 6.3%(图 1)。据了解,2016 年以来丙烯酸的整体产能生产形势要好于 2015 年,但生产厂家装置开工情况仍然偏低。预计 2017 年丙烯酸新增产能至少在 30 万吨以上,而市场需求量却增长相对缓慢,产销差距将会进一步扩大。

从 2016 年上半年丙烯酸生产情况来看,行业整体开工率偏低,约在 5 成附近;从盈利状况来看,原料丙烯的平均价格为 5660 元/吨左右,而丙烯酸的平均价格仅为 5570 元/吨左右,8 月起价格有所上涨,但幅度不大,进入 9 月市场以稳为主,丙烯酸价格升至 6400 元/吨(图 2)。相比 2015 年丙烯酸市场价格 6800 元/吨左右,2016 年前三个季度丙烯酸价格略有降低。

表 1 国外 SAP 的新建、扩建生产能力

公司	建设地点	新增生产能力(万吨/年)	备注
韩国 LG 化学	韩国丽水市	8	2015 年 8 月投产
巴斯夫	巴西卡马萨里	6	2015 年 6 月投产
日本住友精化	日本姬路市	4	2015 年 4 月投产
日本住友精化	韩国丽水市	5.9	预计 2017 年投产
日本触媒	日本姬路市	5	2016 年 6 月投产
日本触媒	比利时 Zwijndrecht	10	预计 2017 年 10 月投产
三大雅	马来西亚	8	预计 2018 年投产
合计		46.9	

收稿日期:2016-12-08

作者简介:朱桂生(1970-),男,毕业于大连理工大学,硕士,高级工程师,0511-88995280, hcaaaa@126.com。

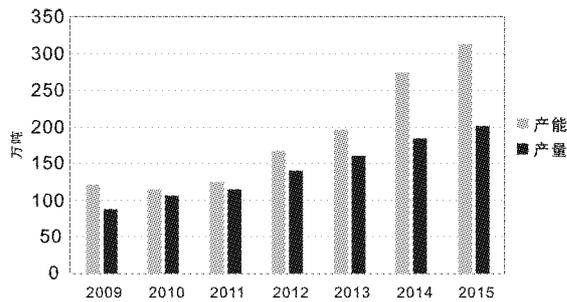


图 1 2009~2015 年中国丙烯酸行业生产状况

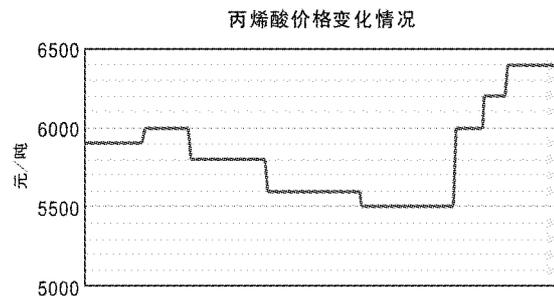


图 2 2016 年 3~9 月丙烯酸价格变化情况

2 丙烯酸催化体系的研究进展

丙烯酸传统的制备工艺有以可燃性的乙炔和具有毒性的一氧化碳作为原料的雷普法^[10]和以石油化工的下游产品丙烯为原料的丙烯两步氧化法^[9]。目前,国内丙烯酸生产主要采用丙烯两步法氧化工艺,生产丙烯酸核心催化剂依赖进口,在生产成本中占有较大比重,使得该法成本普遍偏高。

由于石油资源的枯竭和全球气候的恶化,为取代传统的工艺路线,研究者为开发可再生的环境友好的工艺路线做了大量工作。例如,2015年,韩国三星先进研究院利用宏基因组筛选和人工设计开发出一条可生产丙烯酸的生物路线,该成果发表于国际知名学术期刊《代谢工程》。该研究主要通过宏基因组筛选和人工设计获得由 3-羟基丙酸(3-HP)、3-羟基丙酸辅酶 A 和丙烯酰辅酶 A 直接生产丙烯酸的生物合成途径。与化工合成路线不同,生物合成途径转化过程中不会消耗大量能量。该研究进行了途径优化,以期提高丙烯酸的产量。但该研究最终获得全生物合成的丙烯酸只有 0.12g/L,产能低制约了生物技术在丙烯酸合成领域的开发应用。

近几年来,国内醋酸、甲醛市场产能过剩且价格不高,利用醋酸、甲醛来生产丙烯酸成为研究热点^[10-14]。因此在众多的工艺路线中,醋酸甲醛缩合制备丙烯酸具有潜在开发价值。由醋酸、甲醛合成丙烯酸是典型的羟醛缩合反应,国内外关于羟醛缩合反应的催化剂研究报道较多。

3 羟醛缩合反应催化剂的研究进展

国内外的研究者在羟醛缩合反应机理的研究方面取得许多成果。羟醛缩合反应一般使用钒磷氧化物、铌氧化物等酸性催化剂和负载碱金属或者碱土金属的碱性催化剂。

Tanner 等^[15]使用 $(VO)_2P_2O_7$ 和 $\alpha-VOHPO_4$ 的磷酸钒氧化物作催化剂,对丙酮的自缩合、丙酮与甲醛的交叉缩合进行了研究,表明对于该反应磷酸钒催化剂的酸性活性中心具有较好的催化能力,羰基结构基团在其表

面迅速完成了质子化和亲核加成的反应过程。

Paulis 等^[16]使用铌酸 $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ 作为催化剂,进行丙酮气相羟醛缩合反应,发现反应产物种类与催化剂酸性中心的酸强度和酸度密切相关。研究表明,铌酸催化剂表面的 Bronsted 酸性中心酸强度较强,在催化缩醛和缩酮的反应中具有很好的催化活性、选择性和稳定性。

Ai^[17]进行羟醛缩合反应研究发现,酸性氧化物 MoO_3 、 WO_3 、 P_2O_5 等表现出相当高的丙烯酸选择性,但是反应活性比较低;而碱性氧化物 MgO 、 V_2O_5 等,催化活性很高,但同时也会促进副产物形成,降低了选择性。尝试将酸性氧化物和碱性氧化物相结合,即以 Ni-P, Mn-P, Fe-P 和 V-P 二元氧化物作为缩合催化剂,在一定程度上提高了主反应的选择性。

Mamoru Ai 等^[18]用 SiO_2 负载铌催化剂催化丙酸甲酯和甲醛缩合制备甲基丙烯酸甲酯。Dumitriu 等^[19]用酸碱双功能固体催化剂催化甲醛和乙醛的气相缩合反应,催化剂是从水滑石类材料中得到的混合氧化物,研究表明,所有的样品均具有催化活性,但是选择性受到催化剂中酸碱平衡的制约。

通过前人研究,总结出催化剂中的酸性位和碱性位都在羟醛缩合反应中起到作用,这无疑为羟醛反应催化剂制备的研究指明了方向。

4 醋酸甲醛缩合制备丙烯酸催化剂的研究进展

醋酸甲醛缩合一步法制备丙烯酸很早就受到国内外研究者的关注,在初期因研制出的催化剂催化活性不高且工业流程复杂,难以实现工业化生产。2012年国内醋酸、甲醛因产能过剩,为拓展醋酸甲醛下游产品,缓解产能过剩的市场状况,醋酸甲醛制备丙烯酸催化剂的工艺开发成为研究热点。

最早在 1966 年, Vitcha 等^[20]报道在常压 375℃~385℃,采用人造沸石负载钠、钾、铷、钙、铯、镁或镍等金属离子制备的催化剂对醋酸—甲醛合成丙烯酸都有活性。其中人造沸石负载钠的催化剂,丙烯酸收率可达 92%,但是该催化剂的时空收率太低,基本上没有商业

化的价值。其研究也表明,温度越高,原料或产物分解反应增加;但温度太低,甲醛转化率下降。

相关文献报道^[21],在气固相催化羟醛缩合制备丙烯酸乙酯的研究中发现,起催化剂作用的活性相为 $(VO)_2P_2O_7$ 相,该相在V/P小于1时生成,当V/P等于1:2.8时,生成的该相最多,催化性能也最好。

王宜阳等^[22]用浸渍法制备的V/P原子个数比分别为1:1.06,1:2,1:2.8,1:3.2,1:4的氧化物催化剂,确定V/P原子个数比为1:2.8的二元氧化物催化剂在300℃,乙酸乙酯:甲缩醛=1.8:1,及GHSV=2500h⁻¹条件下,获得甲缩醛转化率为82.15%,丙烯酸乙酯产率为49.34%的结果。

通过研究发现,V-P-O对醋酸甲醛缩合制备丙烯酸具有一定的催化活性。Mamoru Ai^[23]发现 $V_2O_5-P_2O_5$ 双氧化物(P/V原子比=1.06~1.2)催化剂对醋酸/甲醛缩合反应生产丙烯酸表现出极好的活性。当以三聚甲醛为甲醛源,醋酸/甲醛比为2.5时,以甲醛计,丙烯酸收率达98%;而以甲醛水溶液为甲醛源时,丙烯酸收率达75%。该反应的主要副反应产生丙酮和二氧化碳,且副反应随着温度升高而加剧。该反应和副反应受水影响较大,水明显限制了催化剂活性。

Feng等^[14]研究了V-P-O催化剂催化醋酸和甲醛的缩合反应。研究发现,当催化剂主要由 $(VO)_2P_2O_7$ 与 $\delta-VOPO_4$ 组成时,得到的丙烯酸和丙烯酸酯收率最高。研究还发现,催化剂的组成和性能受到活化条件的影响,用丁烷活化的催化剂催化性能最好。一般来说,商业应用于催化醋酸甲醛制备丙烯酸的V-P-O催化剂具有的比表面(30m²g⁻¹)较小。负载型V-P-O催化剂具有非常大的比表面积,能提供更多活性位点。在过去报道中,我们发现对负载型V-P-O催化剂表面的酸性和碱性对醋酸甲醛制备丙烯酸影响的研究很少。负载型V-P-O催化剂中的载体类型及其表面的酸碱性质对羟醛缩合反应的影响值得进一步研究。

5 负载型V-P-O催化剂催化醋酸甲醛羟醛缩合制备丙烯酸

我们着重介绍负载型V-P-O催化剂催化醋酸甲醛羟醛缩合制备丙烯酸的催化活性研究^[24]。相比纯的V-P-O催化剂,负载型V-P-O催化剂具有更大的比表面,并且载体也会影响催化剂的酸位和碱位,从而影响反应活性。我们通过试验考查了不同载体和P/V元素摩尔比对醋酸甲醛制备丙烯酸活性的影响,初步研究的结果总结如下。

5.1 催化剂的制备

该催化剂采用浸渍法制备,具体步骤:选择不同的载体,先将偏钒酸铵和草酸(n:n=1:2)配制成混合水溶液,混合水溶液在磁力搅拌器快速搅拌的情况下缓慢加热,直至溶液由棕黄色逐渐转变为深蓝色,制成草酸氧钒溶液,与一定量磷酸加入干燥后的载体,浸渍4h,120℃干燥12h,空气气氛下450℃焙烧5h。用粉末压片机将制备的催化剂粉末压成片状,研磨过筛取20~40目的催化剂颗粒备用。

5.2 催化剂的活性测试

反应采用常压固定床反应器,反应器为长20cm、内径0.8cm的铜管。催化剂装入量6mL,并在其前后放入石英棉。通过计量泵以一定流量将配制的醋酸和甲醛混合溶液(醋酸、甲醛摩尔比为3:1)送入汽化室,反应在常压下进行,反应温度330℃~370℃。待反应稳定后,在不同温度下连续取样1h,经水浴冷凝和冰浴冷凝收集产物。产物用上海天美GC7890 II型气相色谱仪进行分析,毛细管色谱柱(ϕ 0.25mm×30m)固定相为PEG-20M,程序升温,采用FID检测器进行检测,外标法进行定量分析,数据采集处理采用浙江智达N2000色谱工作站。

5.3 催化活性分析

5.3.1 反应温度对催化剂活性的影响

实验条件:以SBA-15为载体,P、V元素的负载量为20%;液体空速(LHSV)=2h⁻¹,催化剂3g,压力为常压,P/V比为2.2/1。考查反应温度的影响,结果如表2所示。

表2 反应温度对催化剂活性的影响

反应温度 (℃)	甲醛转化率 (%)	丙烯酸选择性 (%)	丙烯酸收率 (%)
330	12.8	91.5	11.7
340	20.7	88.2	18.3
350	32.7	84.2	27.5
360	45.6	79.8	36.4
370	63.6	74.5	47.4

由表2可知,催化剂的催化活性受到温度的显著影响,温度越高,催化剂的催化活性越高,甲醛的转化率越高。与此同时,温度越高,催化剂对丙烯酸的选择性随着温度的升高而减小,当温度从330℃升高至370℃时,丙烯酸收率也随温度的升高而增大。

5.3.2 催化剂载体对催化剂活性的影响

实验条件:P、V元素的负载量为20%,LHSV=2h⁻¹,催化剂3g,压力为常压,P/V比为2.2/1,反应温度为370℃。考查不同载体对催化剂反应活性的影响,结果如表3所示。

表 3 催化剂载体对催化剂活性的影响

载体名称	甲醛转化率 (%)	丙烯酸选择性 (%)	丙烯酸收率 (%)
SiO ₂	40.5	56.9	23.0
SBA-15	63.6	74.6	47.4
HZSM-5	58.4	56.7	33.1

由表 3 可知,不同种类的催化剂载体对反应活性具有显著影响。当使用 SBA-15、HZSM-5 时甲醛具有较高的转化率;SiO₂ 作载体时反应活性较弱;当 SBA-15 作载体时,甲醛转化率和丙烯酸选择性都较高。可以看出,SBA-15 作为载体效果最优。

5.3.3 P/V 摩尔比对催化剂活性的影响

实验条件:P、V 元素的负载量为 20%;LHSV=2h⁻¹,催化剂 3g,压力为常压,反应温度为 370℃,以 SBA-15 为载体,考查不同 P/V 摩尔比对催化剂反应活性的影响,结果如表 4 所示。

表 4 P/V 摩尔比对催化剂活性的影响

P/V 摩尔比	甲醛转化率 (%)	丙烯酸选择性 (%)	丙烯酸收率 (%)
1.6	72.7	64.2	46.6
1.8	70.2	67.5	47.3
2.0	68.7	70.2	48.2
2.2	63.6	74.6	47.4
2.4	56.7	77.8	44.1

由表 4 可知,催化剂中 P/V 摩尔比对于催化剂活性也具有显著的影响,计算所得的数据呈现这样的趋势:催化剂中钒原子的比例越高,催化剂的催化活性越强,甲醛转化率越高,但是丙烯酸的选择性会随之降低。与此相反的是催化剂中磷原子比例越高,甲醛的转化率降低,丙烯酸的选择性升高。

通过制备负载型 VPO/SBA-15 催化剂催化醋酸甲酫缩合制备丙烯酸,我们发现其具有良好的催化活性。催化剂活性受到催化剂中 P/V 摩尔比、反应温度、载体类型的影响。对该催化剂进行进一步研究将具有良好的商业价值和理论价值。

6 结束语

我国丙烯酸产业发展迅速,而国外企业掌握着核心技术,国产化程度不高。目前,醋酸甲酫产能增长过快与需求量相对滞后的矛盾日益严重,加快醋酸甲酫下游产品的开发迫在眉睫。因此,采用来源丰富、价格低廉的醋酸资源与甲酫经羟酫缩合制备丙烯酸具有非常重要的现实意义。

醋酸甲酫缩合法制备丙烯酸目前还处于试验研发

阶段,为实现工业生产我们有必要作进一步的研究。我们采用浸渍法制备的负载型 VPO/SBA-15 催化剂,丙烯酸最佳收率接近 50%。为得到醋酸甲酫制备丙烯酸更加优异的催化活性,对原料和催化剂的体系进行相关的改进将是今后研究的主要方向。

参考文献

- [1] 钱伯章.世界高吸水性树脂市场分析[J].合成材料老化与应用,2016,45(4):131-133.
- [2] 唐建东,张鹏宇.2008 丙烯酸及酯类行业概况[J].弹性体,2009,19(5):76-82.
- [3] Robert Westerville. Celanese Emulsion Product Sell in Europe Reach New High[N]. Chemical Weekly,2007(4):12-18.
- [4] 范会强,廖列文.丙烯酸的现状与发展趋势[J].上海化工,2002(17):17.
- [5] Junfeng Zhang, Xinzhen Feng, Yuling Zhao, et al. Sodium Nitrate Modified SBA-15 and Fumed Silica for Efficient Production of Acrylic Acid and 2,3-Pentanedione from Lactic Acid[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry,2014(20):1353-1358.
- [6] 侯志扬.国内外丙烯酸市场现状及技术发展分析[J].中国石油和化工经济分析,2012(6):51-54.
- [7] 周锦,宋明信.国内外丙烯酸的产能及市场[J].石化技术,2008,15(3):53.
- [8] 郭晓宇,杨莉.国内丙烯酸行业产品工业化生产技术分析[J].现代化工,2011,31(8):6-8.
- [9] Xiaomeng Suo, Hao Zhang, Qing Ye, et al. Design and Control of an Improved Acrylic Acid Process [J]. Chemical Engineering Research and Design,2015(104):346-356.
- [10] 朱桂生,黄诚,彭粉成.丙烯酸的市场及技术状况分析[J].乙酫醋酸化工,2014(14):12-15.
- [11] 胡靖,殷恒波.丙烯酸市场状况及其生产技术状况[J].乙酫醋酸化工,2015(4):4-11.
- [12] Global Data. Acetic Acid World Supply Outweighs Demand [M]. 2011(1):31.
- [13] Xiukai Li, Yugen Zhang. Highly Efficient Process for the Conversion of Glycerol to Acrylic Acid via Gas Phase Catalytic Oxidation of an Allyl Alcohol Ntermediate[J].ACS Catal.,2016(6):143-150.
- [14] Xinzhen Feng, Bo Sun, Yao Yao, et al. Renewable Production of Acrylic Acid and Its Derivative: New Insights into the Aldol Condensation Route over the Vanadium Phosphorus Oxides [J]. Journal of Catalysis,2014(314):132-141.
- [15] Tanner R, Gill P, Wells R, et al. Aldol Condensation Reactions of Acetone and Formaldehyde over Vanadium Phosphate Catalysts: Comments on the Acid-base Properties [J]. Chem Phys,2002(4):688-695.
- [16] Paulis M, Martin M, Soria D B, et al. Preparation and Characterization of Nibium Oxide for the Catalytic Aldol

- Condensation of Acetone [J]. Applied Catalysis A:General, 1999, 180(1-2):411-420.
- [17]AI M. Formation of Acrylaldehyde by Vapor-phase Aldol Condensation I Basic Oxide Catalysts[J].Bull Chem Soc Jpn, 1991, 64:1342-1345.
- [18]AI M. Formation of Aerylaldehyde by Vapor-phase Aldol Condensation II Phosphate Catalysts[J]. Bull Chem Soc Jpn, 1991, 64:1346 - 1350.
- [19]Dumitriu E, Hulea V, Fechete I, et al. The Aldol Condensation of Lower Aldehydes over MFI Zeolites with Different Acidic Proper Ties[J].Microporous and Mesoporous Materials, 2001, 43:341-359.
- [20]Vitcha J F, Sims V A. Vapor Phase Aldol Reaction. Acrylic Acid by Reaction of Acetic Acid and Formaldehyde [J]. Ind. Eng. Chem. Prod. Res.Dev., 1966(5):50.
- [21]M. Ai. Reaction of Methyl Propionete with Methylal over V-Si-P Ternary Oxide Catalysts Bull[J]. Chem. Soc. Jpn., 1990, 63:3722-3724.
- [22]王宜阳,肖林久,赵鸣玉,等.气固相催化羟醛缩合合成丙烯酸乙酯的研究[J].沈阳化工学院学报, 2001, 9(3):15.
- [23]Mamoru Ai. Vapor Phase Aldol Condensation of Formaldehyde with Acetic Acid on V₂O₅-P₂O₅ Catalysts [J]. Journal of Catalysis, 1987, 107:201-208.
- [24]Jing Hu, Zhipeng Lu, Hengbo Yin, et al. Aldol Condensation of Acetic Acid with Formaldehyde to Acrylic Acid over SiO₂-, SBA-15-, and HZSM-5-supported V-P-O Catalysts [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016, 40:145-151. □

Manufacturing Status of Acrylic Acid (acrylate) and Research Progress of Synthesized Method by the Aldol-condensation of Acetic Acid with Formaldehyde

ZHU Gui-sheng, SHAO Shou-yan, HUANG Cheng, CHEN Gang, ZHU Yan-ping
(Jiangsu Thorpe Group Co., Ltd., Zhenjiang 212006, China)

Abstract: In this paper, commercial market and the production of acrylic acid were introduced at home and abroad. The progress of acrylic acid synthesized by the aldol-condensation of acetic acid with formaldehyde was discussed in detail. In present work, author focused on the research of structure-activity relationship and catalytic mechanism of V-P-O/SBA-15 catalyst in the synthesis of acrylic acid by aldol-condensation of acetic acid with formaldehyde. The present work is beneficial to the theoretical research of aldol-condensation catalytic system.

Key words: acrylic acid; aldol-condensation; commercial market analysis

(上接第 14 页)

Analysis of the CDQ Technology Benefits and Development Trend in Modern Coking Plant

ZHANG Jian-xun, LAN Peng-bing
(Zhongtai Coking Coal Co., Ltd., Baicheng 842300, China)

Abstract: Fulfilling the policy of production capacity and the increasingly stringent environmental requirements give much more pressure to steel mills and coking enterprises in the development process of their survival. It is necessary to pursuit of high-quality products at low cost and to improve the level of environmental protection technology for the steel mills and coking enterprises. It is an inevitable choice for them to survive and enhance the core competition ability. Therefore, dry quenching technology is more and more widely applied in the steel mills and coking enterprises because of its characteristics of energy conservation and emissions reduction, improve the coke quality. By researching the actual situation where baicheng Zhongtai coal coking co., ltd. takes different coke quenching technology of two coking plant. This paper gives analysis on the bebefit of dry quenching technology and points out its development trend.

Key words: CDQ; energy saving and emission reduction; benefit

向本刊投稿可直接发至编辑部邮箱 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

浅谈我国高纯氧化铝的生产现状

施腾龙

(安徽瑞祥安全评价有限公司,安徽 安庆 246500)

摘要:简述我国高纯氧化铝与国外企业间的差距,以期望国内企业不断改造生产工艺,进一步提高产品质量(纯度),缩小与国外企业间的差距。

关键词:高纯氧化铝;生产工艺;产品质量

doi:10.3969/j.issn.1008-553X.2017.02.006

中图分类号:TM910.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1008-553X(2017)02-0020-02

高纯氧化铝是指最低纯度为99.99%的氧化铝。分子式 Al_2O_3 ,是难溶于水的白色固体,无臭、无味、质极硬、易吸潮而不潮解(灼烧过的不吸湿)。其为两性氧化物,能溶于无机酸和碱性溶液中,几乎不溶于水及非极性有机溶剂,具有 γ 、 α 两种晶型,熔点2050℃。

高纯氧化铝粉呈白色微粉,粒度均匀,易于分散,化学性能稳定,高温收缩性能适中,具有良好的烧结性能以及普通氧化铝粉体无法比拟的光、电、磁、热和机械性能,在高技术新材料领域和现代工业中有着广泛应用。由于具有多孔性、高分散性、绝缘性、耐热性等突出特点,高纯氧化铝现已成为无机非金属材料中的一大重要分支。一般3N高纯氧化铝主要用于先进陶瓷;4N高纯氧化铝主要用于荧光粉;5N高纯氧化铝则主要用于蓝宝石晶体、锂电池隔膜、高级陶瓷、PDP荧光粉及一些高性能材料。

正因为高纯氧化铝的应用领域很广,产品系列化和延伸空间大,与其他高新技术产业的关联度很大,本身也是技术含量高、附加值大的产品,因而其制备技术的提升,对高纯度氧化铝的自身制造行业及相关行业都将产生重大影响,成为现代高技术新材料领域中的一个重要发展方向。

1 国内外高纯氧化铝的制备技术现状

目前,有两种较为常用的高纯氧化铝的生产方法,一种是铝箔(粉)水的水解法工艺;另一种方法是醇铝法工艺。醇铝法纯度比金属铝直接水解法、硫酸铝氨法、拜耳法高1~2个数量级。醇铝法是直接使用5个9金属铝块反应,因为金属铝和异丙醇、丁醇、乙醇反应速度快,不需要使用刀具将铝块加工成铝箔(粉),避免了用刀具

加工带入铁的污染。而且得到了金属乙醇铝异丙醇铝后,可以在230℃~250℃精馏,去掉前馏分和底馏分杂质,收集主流段得到高纯的醇铝液体,精馏醇铝气化经过冷凝得到液体。被蒸馏的物料不会气化,留在了釜底,这样就提纯了产品,这个其他工艺没法做到的。另外,乙醇铝精馏后在230℃进行陶瓷膜(5个9氧化铝陶瓷膜提纯)分离提纯,除去钾、钠、锌等杂质,进一步提纯。经过两道提纯,醇铝再和高纯水水解,这个过程同铝箔(粉)水的水解法一样。然后采用陶瓷膜在150℃~160℃继续分离,除去杂质,再进行水洗净化。该工艺要用到醇,且高温、高压,因而成本高。日本住友、国内晶瑞新材料、美国、德国等5N氧化铝原料生产公司使用的都是该方法。

2 国内高纯氧化铝的生产现状

2.1 生产工艺

国内绝大多数企业,特别是中小型企业,受制于技术、资金等限制,都是采用铝箔(粉)和水的水解法生产高纯氧化铝。其生产工艺如下:①将制备的铝箔(粉)投入反应釜中,与水在催化剂的作用下发生水解反应,生成氢氧化铝液体浆料;②氢氧化铝液体浆料经过固液分离后得到氢氧化铝粉料;③氢氧化铝粉料经高温煅烧得到氧化铝粉料;④氧化铝粉料经成型设备成型;⑤成型的氧化铝经高温烧结得到最终产品。

该方法有以下优点:①通过调整工艺条件,可以生产出不同形状、粒度的优质产品;②反应条件温和,对环境友好,无毒、无污染;③对设备要求相对较低,成本相对较低,经济上具有吸引力。但是产品纯度难以把控,因为在把金属铝块、条用金属刀具加工成金属铝箔(粉)的

过程中会有金属杂质混入其中。金属刀具虽然是合金,但还是铁等金属要磨到水中和铝粉一起水解,得到比如氢氧化铝、氢氧化铁、氢氧化镍、氢氧化钴等,这些氢氧化物是无机物,没法过滤除掉,也没有办法膜分离精馏,所以这些产品的纯度很难达到 99.999%(真正的 5N)。这就从源头上决定了国内生产的高纯氧化铝不具备同国外 5N 氧化铝相竞争的實力。

2.2 生产设备

由于国内高纯氧化铝市场启动较晚,机械铸造业的落后,导致国内市场暂时还不能提供完全配套、符合要求的设备设施给高纯氧化铝生产企业。谨以国内某厂家生产的压力机论述其设备的落后状况:①氧化铝粉末在成型过程中粘模现象较严重,导致最后成型的氧化铝饼块掉皮,影响最终产品的美观;②氧化铝粉末在成型过程中扬尘严重,设备尘密性差;一方面造成环境污染,致使作业环境差;另一方面造成物料浪费,严重影响经济效益;③模具损耗严重,既污染了产品,也增加了生产成本;④不能连续作业,每隔 2h 就需对模具进行清理维护;⑤设备故障率高。

由此可见,使用国产高纯氧化铝生产设备,加大了高纯氧化铝成品质量(纯度)的控制难度,而且难以进行连续作业。

2.3 提纯工艺

为了生产出质量(纯度)更好的产品,国内出现了一些提纯的方法:

(1) 水洗法。水洗法即使用纯水反复浸泡清洗氧化铝粉末,之后固液分离。水洗法的操作简单,对设备要求

低,可以很好地降低氧化铝粉末中钠、钾的含量,但是不能有效地去除其铁、镍等金属杂质含量。

(2) 氯化法。氯化法即在高温(1000℃以上)条件下通入氯气,使其大多数金属杂质氯化,高温条件下气化排出。该方法能有效去除大多数杂质,但工艺条件苛刻,对设备要求高,且需使用氯气,对环境造成污染,难以大批量生产。

由此可见,国内的提纯工艺并不能从真正意义上解决高纯氧化铝质量(纯度)低劣的现状,即便经过提纯工艺后,最多也只能生产出 4N5 以上纯度的氧化铝,在高端领域难以影响到国外真正 5N 产品的地位。

3 结束语

国内高纯氧化铝大多数集中在荧光粉等低端市场,虽然有部分国内企业纯度已达到 4N5 以上,在蓝宝石衬底方向的应用可以实现进口替代,但是其牺牲了巨大的利润空间。随着更多资本的进入,市场供给不断增加,要想保持其市场利润空间,国内企业应不断改造生产工艺,进一步提高产品质量(纯度),降低生产成本,早日打破国外企业对氧化铝高端领域的垄断。

参考文献

- [1] 王戎.高纯氧化铝市场现状分析及发展方向[J].中国高新技术企业,2016(17):144-145.
- [2] 刘建良,施安,孙加林,等.高纯氧化铝制备技术和生产现状[C].中国有色金属学会第六届学术年会论文集,2005.
- [3] 骆树立.高纯氧化铝制备方法[P].中国专利:02108991.
- [4] 郑福前,刘建良,谢明.高纯超细氧化物粉末的制备[P].中国专利:031488307.□

《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:ahhgzz@163.com 网址:www.ahhg.com.cn

·科研与开发·

一种水性砒基聚氨酯的合成及性能研究

王射林², 胡先海¹, 丁运生³, 汪传斌²

(1.安徽建筑大学材料与化学工程学院,安徽 合肥 230601;2.远东电缆有限公司,江苏 无锡 214257;

3.合肥工业大学,安徽 合肥 230009)

摘要:以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、聚氧化丙烯二醇(PPG)、2,2-二羟甲基丙酸(DMPA)、双酚 s(4,4'-二羟基二苯砒即 DDDS)等为主要原料,通过丙酮法合成制备出双酚 s 基阴离子型水性聚氨酯(WPU-DDDS)。红外光谱和紫外光谱分析证实了 WPU-DDDS 的结构,此外还用差热分析和荧光光谱对 WPU-DDDS 的性能作了初步表征。

关键词:砒基聚氨酯;热分析;荧光;双酚 s

doi:10.3969/j.issn.1008-553X.2017.02.007

中图分类号:TQ323.8 **文献标识码:**A **文章编号:**1008-553X(2017)02-0022-03

含有砒基的高分子材料作为一种热敏变色智能材料,由于具有优异的机械、热、电等性能,已成为高分子领域研究的热点。目前所报道的聚酯-砒类、聚醚-砒类和聚氨酯-砒类等材料大多为溶剂型^[1-5],使用过程中会对环境造成一定影响。高分子材料的水性化已是大势所趋^[6-9]。含有砒基的水性高分子材料以其优异环保的特性受到人们的广泛关注,尤其水性聚氨酯-砒类材料倍受人们的青睐。

本文通过丙酮法,利用双酚 s 结构中含有的双羟基作为扩链剂,将双酚 s 接入水性聚氨酯的分子链中,制备出含有砒基的阴离子型水性聚氨酯(WPU-DDDS)。并通过红外光谱、紫外光谱、荧光光谱对其结构与性能作了初步的分析和探讨。

1 实验部分

1.1 主要试剂与原料

异佛尔酮二异氰酸酯:IPDI,工业纯,天津大茂化学试剂厂;聚氧化丙烷二元醇:PPG(1000),工业纯,天津大茂化学试剂厂;4,4'-二羟基二苯砒:双酚 s,工业纯,港达染料化工有限公司;2,2-二羟甲基丙酸:DMPA,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;三乙胺:TEA,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;丙酮:AC,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;辛酸亚锡:T₈,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;丁酮:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 聚氨酯乳液的合成及薄膜制备

合成路线如图 1 所示。在氮气气氛保护下,按摩尔比将 IPDI、PPG 和 DMPA 加入带有冷凝管、温度计和搅拌器的烧瓶中,缓慢升温至 90℃反应 2.5 h,形成聚氨酯预聚体。用丁酮调节其粘度,并使之降温至 70℃,加入 4,4'-二羟基二苯砒和适量辛酸亚锡,升温至 100℃进行反应 3h。随后用丙酮降温至 40℃,加入 TEA,反应 30 min。转移到乳化桶中并加入一定量去离子水,高速搅拌 30min,最后经减压蒸馏脱除丙酮制得乳液 WPU-DDDS。

1.3 膜制备与测试

膜制备:将 WPU-DDDS 置于 PTFE 模板中,室温下,静置成膜。放入真空烘箱中,50℃干燥至恒重,得厚度约 100 μm 膜,待红外光谱和热分析测试用。

测试仪器:Fourier 变换红外光谱仪, Bruker Vector-22 型,分辨率 4cm⁻¹,扫描次数为 16 次,谱图记录范围为 4000~500cm⁻¹;紫外-可见分光光度计, Shmadzu UV-2401PC 型;热失重分析仪, 岛津公司的 TGA-50H, 升温速率 10℃/min, N₂ 保护; 荧光光度计, Shmadzu RF-5301PC 型。

2 结果与讨论

2.1 红外和紫外分析

图 2 是 WPU-DDDS 的红外谱图,显示出典型的聚氨酯吸收峰:位于 3315cm⁻¹处 -NHCOO- 的 N-H 伸缩振

收稿日期:2017-02-24

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51573001);安徽省自然科学基金资助项目(1508085MB36);博士后基金资助项目(2015M571923)

作者简介:王射林(1964-),男,高级工程师,研究方向:高分子材料的结构控制与高性能化,18861777566,18861777566@600869.com;

通讯联系人:胡先海(1974-),男,副教授,博士,研究方向:高分子光化学/功能高分子/化学建材,13956912712, hxyh@ahjzu.edu.cn。

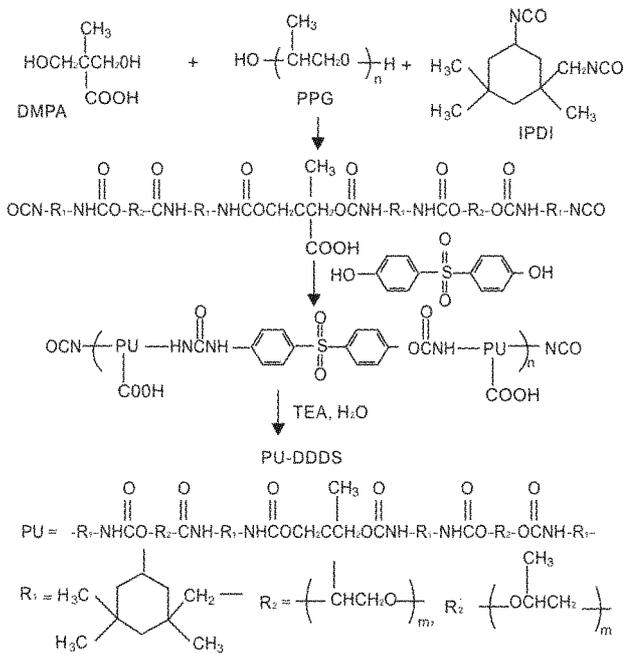


图1 WPU-DDDS的合成路线

Fig.1 Synthesis and structure formula of WPU-DDDS

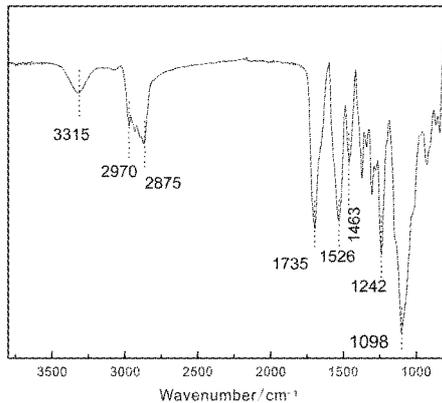


图2 WPU-DDDS膜的FT-IR谱图

Fig.2 The FT-IR spectrum of WPU-DDDS film

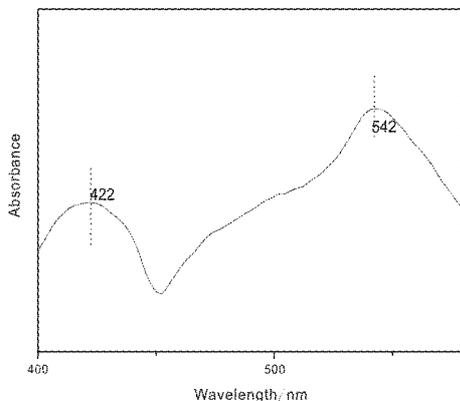


图3 WPU-DDDS的UV-Vis谱图

Fig.3 The UV-Vis spectrum of WPU-DDDS latex

动峰(部分氢键化),1735cm⁻¹处-NHCOO-的C=O伸缩振动峰,1526cm⁻¹处-NHCOO-的N-H变形振动峰以

及1242cm⁻¹的C-O-C伸缩振动峰。PPG中的C-O-C和C-H伸缩振动峰分别在1098cm⁻¹和2875~2970cm⁻¹区域出现。另外,WPU-DDDS谱图中-OH吸收峰消失,以及在2240~2270cm⁻¹间未出现-NCO的吸收峰,说明PPG和IPDI已完全反应。这些峰的变化可以说明DDDS已被接入到聚氨酯链。

图3为WPU-DDDS的UV-Vis谱图。由图可见,分别在422nm和542nm处都出现了砜基的两个吸收峰,进一步证明了DDDS已被接入到聚氨酯链。

2.2 热分析

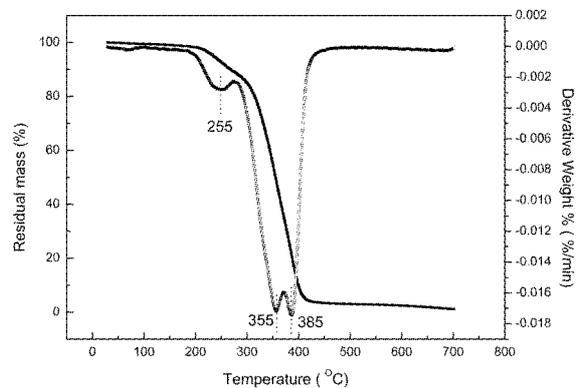


图4 WPU-DDDS的TGA和DTG谱图

Fig.4 TGA and DTG curves of WPU-DDDS film

图4为WPU-DDDS在N₂保护下,升温速率10℃/min的热失重曲线。WPU-DDDS的热失重曲线呈现不同的降解机理和三个失重阶段:第一个阶段温度范围为200℃~280℃,失重率为15%,对应分子链中的硬段;第二个阶段从280℃~380℃,失重率为80%,对应分子链中的软段;第三个阶段从380℃~700℃,失重率为5%,对应分子链中的二苯砜。WPU-DDDS的微分热重曲线(DTG)表明硬段、软段和二苯砜段的最大质量损失率分别出现在255℃、355℃和385℃。与WPU相比,很容易发现WPU-DDDS的热稳定性被明显改善,这主要是聚氨酯链中接入了二苯砜基团,使主链苯基化,减少了弱键连接^[10-11]。

2.3 荧光光谱分析

WPU-DDDS在不同浓度的荧光光谱图如图5。荧光强度开始随着WPU-DDDS的浓度增加而增强,当WPU-DDDS浓度为1.0×10⁻⁴mol/L时,荧光强度最强;随后荧光强度随WPU-DDDS浓度增加逐渐减弱,主要是由WPU-DV26浓度自猝灭引起^[12-13]。

3 结论

经丙酮法合成含有砜基的阴离子型水性聚氨酯WPU-DDDS。经FT-IR和UV-Vis光谱测定表明单体

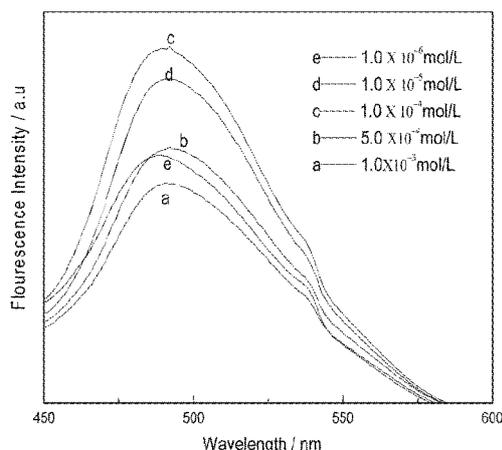


图 5 WPU-DDDS 的不同浓度的荧光强度图

Fig.5 The fluorescence spectra of WPU-DDDS latex in different concentrations

DDDS 已接入聚氨酯分子链。TGA 测定表明 WPU-DDDS 存在的三个失重阶段分别在 200℃ ~ 280℃、280℃ ~ 380℃和 380℃ ~ 700℃；最大质量损失率分别出现在 255℃、355℃和 385℃。研究发现,荧光强度随着 WPU-DDDS 的浓度增加先增强后减弱,浓度 1.0×10^{-4} mol/L 时,荧光强度最强。

参考文献

[1] L.T.Cureton, F.L.Beyer, S.R.Turner. Synthesis and Characterization of Hexafluoroisopropylidene Bisphenol Poly (arylene ether sulfone) and Polydimethylsiloxane Segmented Block Copolymers [J]. Polymer, 2010, 51: 1679-1686.
 [2] K. Takanobu, K. Hiroaki. Syntheses and Properties of Novel Polyurethanes Containing Sulfone with Mesogenic Groups in the Side Chains[J]. Kobunshi Ronbunshu, 2008, 65: 140-144.
 [3] Xi. M. Qin, J.W. Xiong, X.H. Yang. Preparation, Morphology, and Properties of Polyurethane-urea Elastomers Derived from Sulphone-containing Aromatic Diamine [J]. J. Appl.Polym. Sci., 2007, 104:

3554-3561.
 [4] X.P. Zhang, S.Z. Liu, J. Yin. Modified Sulfonated Poly (arylene ether sulfone)-b-polybutadiene (SPAES-b-PB) Membrane for Fuel Cell Applications[J]. J. Memb. Sci., 2006, 275: 119-126.
 [5] X.M. Qin, X.H. Yang, X.L. Wang. Synthesis and Characterization of Poly (imide-urethane) Based on Novel Chain-extender Containing Both Imide and Sulphone Functions[J]. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 2005, 43: 4469-4477.
 [6] X. H Hu, X.Y. Zhang, J.B. Dai, J. Liu. Synthesis and Fluorescent Investigations of VBL-based Waterborne Polyurethane Dye [J]. J. Lumin., 2011, 131: 2160-2165.
 [7] X.Y. Hu, X.Y. Zhang, J. Liu, J.B. L Dai. Synthesis, Characterization and Fluorescence Performance of a Waterborne Polyurethane-based Fluorescent Dye WPU-CAN[J]. Polym Int., 2014, 63: 453-458.
 [8] X.Y. Hu, X.Y. Zhang, et al. Synthesis and Fluorescence Properties of a Waterborne Polyurethane-acrylic Hybrid Polymeric Dye [J]. Polymer Bulletin, 2017, 74: 555-569.
 [9] X.Y. Hu, X.Y. Zhang, J. Liu. Synthesis and Optical Performances of a Waterborne Polyurethane-based Polymeric Dye [J]. International Journal of Polymer Science, 2015, Article ID 425083, 8.
 [10] L.M. Leung, J.T. Koberstein. DSC Annealing Study of Microphase Separation and Multiple Endothermic Behavior in Polyether-based Polyurethane Block Copolymers [J]. Macromolecules, 1986, 19: 706-713.
 [11] 胡先海, 张兴元, 戴家兵. 基于酸性媒介黑 T 的水性聚氨酯染料的合成及成膜性能[J]. 功能材料, 2011, 42: 351-354.
 [12] X.H Hu, X.Y. Zhang, J. Liu, J.B. Dai. Synthesis, Characterization and Fluorescence Performance of a Waterborne Polyurethane-based polymeric Dye[J]. J. Lumin., 2013, 142: 23-27.
 [13] X. H. Hu, X. Y. Zhang, J. B. Dai. Synthesis and Fluorescence Enhancement Behavior of a Novel Fluorescent Aqueous Polyurethane Emulsion DDAQ-TDI-PU [J]. Chinese Chem. Lett., 2012, 23: 855-858. □

Synthesis of a Waterborne Sulfone-based Polyurethane

WANG She-lin², HU Xian-hai¹, DING Yun-sheng³, WANG Chuan-bin²

(1. School of Materials and Chemical Engineering, Anhui University of Architecture, Hefei 230601, China;
 2. Yuandong Cable Co., Ltd., Wuxi 214257, China; 3. Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: A waterborne sulfone-based polyurethane (PU-DDDS) was synthesized from poly (propylene glycol) (PPG), isophorone diisocyanate (IPDI), dimethylol propionic acid (DMPA), 4,4'-dihydroxydiphenylsulfone (DDDS) and triethylamine (TEA) depending on a modified acetone process. The expected structure of PU-DDDS was confirmed by FT-IR and UV-Vis spectra. The polymer was also characterized by the analysis of TGA, UV-Vis and Fluorescence spectroscopy.

Key words: sulfone-based polyurethane dispersion; thermogravimetric analysis; fluorescence; 4,4'-dihydroxydiphenyl-sulfone

压力对银杏内酯气体抗溶剂结晶的晶形影响

高 晗¹, 张文成¹, 陈朋朋¹, 樊恩生², 刘鹏程²

(1. 合肥工业大学食品科学与工程学院, 安徽 合肥 230009;

2. 江苏贝斯康药业有限公司, 江苏 邳州 221332)

摘要:研究了银杏内酯的气体抗溶剂结晶(GAS)过程。探讨了压力对晶体形貌的影响, 结果发现, 随着压力的增大, 所得银杏内酯晶体颗粒变小。

关键词:气体抗溶剂结晶; 银杏内酯; 压力; 晶体形貌

doi: 10.3969/j.issn.1008-553X.2017.02.008

中图分类号: O658.2

文献标识码: A

文章编号: 1008-553X(2017)02-0025-03

自从 1869 年 Andrews^[1]首先发现超临界现象以来, 各种研究工作陆续展开, 其中包括 1879 年 Hannay 和 Hogarth^[2]测量了固体在超临界流体中的溶解度, 1937 年 Michels 等^[3]准确地测量了 CO₂ 近临界点的状态等。超临界流体的许多物理化学性质介于气体和液体之间, 并具有两者的优点, 如具有与液体相近的溶解能力和传热系数, 具有与气体相近的粘度系数和扩散系数。由于粘度、介电常数、扩散系数和溶解能力都与密度有关, 因此可以方便地通过调节压力来控制超临界流体的物理化学性质^[4]。

近几十年来, 科学家们又发展了超临界流体的结晶技术, 其中应用前途较好的有超临界流体快速膨胀结晶(RESS)和超临界流体抗溶剂结晶(GAS)。前者用于在超临界流体中相当可溶的化合物制粒, 后者用于微溶或不溶于超临界流体的化合物制粒, 同时, 这两种技术还可以相互补充。在 GAS 过程中, 首先将要被细化的物质(溶质)溶于或悬浮于一种合适的有机相溶剂中, 然后让这种有机相溶液进入对溶质亲和力低, 与有机相具有互溶性的超临界抗溶剂中雾化, 抗溶剂和溶液接触后的瞬间迅速溶于雾化的液滴中, 使溶剂膨胀组成混合溶剂, 溶质在混合溶剂中溶解度骤降, 溶质的固体微粒迅速析出沉淀, 生成固体超细颗粒。

GAS 过程首先由 Gallagher 等^[5]提出, 最初用在硝基胍等的重结晶上, 后来研究者日渐增多。国内在这方面也有研究, 关怡新等^[6]用 GAS 法制备了柠檬酸微细颗

粒。蔡建国等^[7]研究了超临界 CO₂ 对丙酮、环己酮、二甲基亚砷体积膨胀的影响和 HMX 在这三种溶剂中 GAS 重结晶时的析晶率。本文即采用 GAS 法来研究银杏内酯的重结晶, 通过改变压力得到不同颗粒大小的晶体。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

溶剂乙醇, 纯度 ≥ 99.9%, 上海分析试剂厂; 银杏内酯原料, 纯度 95%, 合肥工业大学生物机电工程研究所; 所用的抗溶剂 CO₂ 纯度 ≥ 99.5%。

1.2 仪器和流程

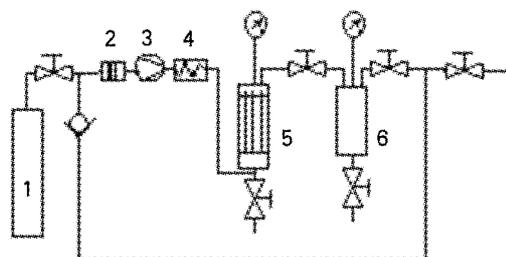
本实验所用到的 GAS 过程的流程图如图 1 所示。从钢瓶(1)中出来的压缩气体 CO₂ 通过一个过滤器(2)净化气体, 再经过压缩, 压缩机(3)增压和热交换器(4)调节温度, 从底部充入结晶器内, 晶体在结晶板上结晶, 降压后的 CO₂ 气体通过缓冲器、管道等回到压缩机, 再循环到结晶器进行反复重结晶; CO₂ 的流速和总体流量由仪表测量; 实验温度用热电偶温度计测量, 并且用恒温水槽控制; 结晶器是一个体积约为 2.5L 的不锈钢容器(圆柱体, 高为 30cm, 内径为 10cm, 最大承受压力为 40MPa, 最高承受温度为 373K)。结晶器内预先放置了结晶板(结晶板的放置如图 2 所示)。

实验结束后, 从结晶板上取下所得晶体。为了除去所得晶体颗粒中残留的有机溶剂, 在结晶器卸压前应保持纯 CO₂ 通过结晶器至少流动 30min。如果没有该净化过程, 则在卸压过程中, 残留的有机溶剂会溶解部分晶

收稿日期: 2016-10-09

基金项目: 国家农业科技成果转化基金项目(No.2014GB2C100291)

作者简介: 高晗(1993-), 女, 在读研究生, 研究方向: 农产品超级加工; 通讯联系人: 张文成(1973-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 农产品超级加工新技术、新方法研究, 0551-62901862, 15665516373, zwc1012@163.com。



(1) 气体钢瓶 (2) 过滤器 (3) 压缩机 (4) 热交换器
(5) 结晶器 (6) 气体缓冲器

图 1 GAS 流程图

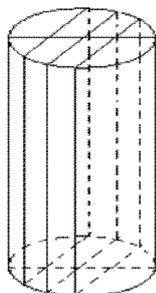


图 2 结晶器内结晶板的放置

体颗粒, 从而影响晶体的形貌和产率。所得晶体尺寸和形状通过扫描电子显微镜观察 (X-650 扫描电子分析仪, 日本 Hitachi 公司)。

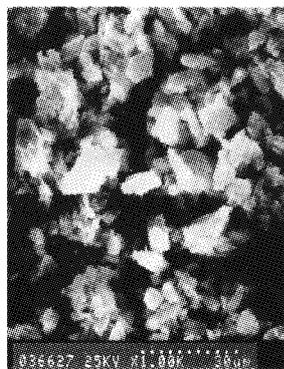


图 3 压力为 9MPa 时所得银杏内酯晶体的 SEM 照片

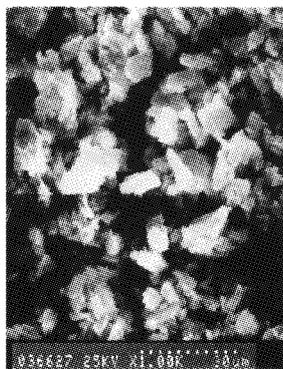


图 4 压力为 12MPa 时所得银杏内酯晶体的 SEM 照片

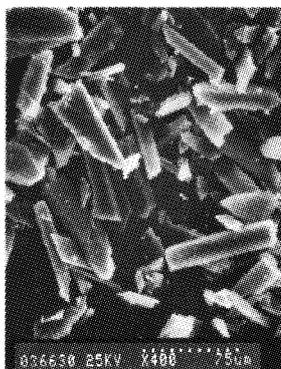


图 5 压力为 15MPa 时所得银杏内酯晶体的 SEM 照片

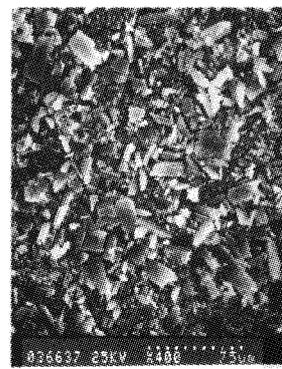


图 6 压力为 18MPa 时所得银杏内酯晶体的 SEM 照片

3 结论

用 GAS 法可以进行银杏内酯的重结晶。当压力很小时, 所得晶体没有规则、统一的形貌; 随着压力的增大, 可获得规整的棱柱形晶体, 且晶体颗粒变小; 所以, 可以采用改变压力来获得所需颗粒大小的晶体。

参考文献

- [1] Prof. Philip N. Bartlett, Dr. Magdalena Perdjón-Abel, Dr. David Cook, et al. The Electrodeposition of Silver from Supercritical Carbon Dioxide/Acetonitrile[J]. Chem Electro Chem, 2014, 1(1): 187-194.
- [2] Hannay J. B., Hogar Hogarth J. On the Solubility of Solids in Gases [J]. Proc. R. Soc., 1879, 29: 324-326.

2 结果与讨论

2.1 GAS 过程

实验条件如下: 温度 323K, 压力 9~18MPa, 银杏内酯乙醇溶液浓度 15wt%, 溶液流速 0.1L/h, 抗溶剂 CO₂ 的流速 0.8 kg/h。

2.2 压力的影响

图 3、4、5、6 分别是在压力为 9、12、15、18MPa 下所得银杏内酯晶体的扫描照片。从图 3 可以看出, 所得银杏内酯晶体形貌不规则, 这是由于此时的操作压力为 9MPa, 在这样低的压力下不利于成核, 影响了银杏内酯的重结晶, 从而得不到具有一定形状的晶体。观察图 4、5 和 6 可以看出, 所得晶体都是柱状的。图 4 中的晶体 (即在压力为 12MPa 下所得晶体) 长度大致为 50~200 μm, 厚度大致为 20~50 μm; 图 5 中的晶体 (即在压力为 15MPa 下所得晶体) 长度大致为 30~90 μm, 厚度大致为 12~30 μm; 图 6 中的晶体 (即在压力为 18MPa 下所得晶体) 长度大致为 10~45 μm, 厚度大致为 3~15 μm。从这个结果可以看出, 随着压力的增加, 所得晶体的长度变短, 厚度变薄。这是由于高压有利于成核, 在压力较高时, 溶液中瞬间形成大量晶核, 而高压又不利于晶体的生长, 从而我们能得到颗粒尺寸较小的晶体。

- [3] Josef Honerkamp. Quantum Random Systems. Statistical Physics [M]. 2012: 221-296.

- [4] 黄婕. 超临界浸渍法制备以聚合物为载体的茂金属催化剂微粒的研究[D]. 杭州: 浙江大学硕士学位论文, 2004.
- [5] Gallagher P. M., et al. Supercritical Fluid Sci. & Tech. ACS Symp. Series[M]. Washington D C: ACS, 1989: 334-336.
- [6] 关怡新, 姚善径. 气体抗溶剂结晶法制备柠檬酸微细颗粒[J]. 高校化学工程学报, 1999, 13(6): 523-527.
- [7] 蔡建国, 孙朝晖. 超临界二氧化碳 GAS 重结晶制备 HMX 微细颗粒的研究[J]. 华东理工大学学报, 1996, 22(5): 512-517. □

(下转第 29 页)

氟碳型聚氨酯材料的结构与老化性能研究

宗军业,葛礼响,姚和平,笪丽红,胡兆阳

(安徽安利材料科技股份有限公司,安徽 合肥 231202)

摘要:采用4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)、自制含氟聚酯多元醇、乙二醇(EG)等为主要原料合成了含氟脂肪族聚氨酯树脂。通过对合成聚氨酯树脂制备皮膜的物性检测和以含氟聚氨酯为表层制备合成革的耐黄变性能测试,考查氟含量对聚氨酯力学性能、耐水解和耐黄变性能的影响。结果表明:当氟含量达6%时,通过适度交联方式可以弥补模量下降,拉伸强度保持在47MPa,吸水率由2.13%降至1.04%,QUV测试4级耐黄变时间由200h提高到300h。

关键词:合成革;氟;耐水解;耐黄变

doi:10.3969/j.issn.1008-553X.2017.02.009

中图分类号:O633.14 文献标识码:A 文章编号:1008-553X(2017)02-0027-03

聚氨酯(PU)是一种性能介于塑料和橡胶之间,在粘合剂、涂料、合成革和纤维等领域有着广泛应用的一类高分子材料^[1]。在合成革领域,由于聚氨酯透气性好、耐低温、加工性能好、具有可降解性等优点^[2-3],近年来普遍应用于家具、电子包装、汽车内饰等诸多领域,但是聚氨酯合成革在耐水解和光老化方面性能仍有待提高,限制了其使用场景和周期^[4-5]。

对于聚氨酯合成革耐水解性能的提升,通常通过改进PU结构,替换易发生水解的酯基^[6],引入具有位阻侧基^[7]等方式提高PU结构主体稳定性和在合成革制备过程中加入以氟碳基材为代表的泼水剂,以减少合成革表面与水的亲和性,实现耐水解性能的提升。泼水剂虽然拒水性能优异,但持久性相对材料主体使用周期较差,且以全氟辛酸为代表的C₈类氟碳化合物泼水剂难以降解,具有生物累积性和多毒性,目前已被逐渐禁止和限制使用^[8]。氟碳材料引入PU结构主链中,一方面可以提高主链的稳定性,达到耐水解和光老化性能的提升;另一方面可以显著降低材料的表面能,提高材料的拒水性,进一步提高其耐水解性能^[9-10]。

本文通过适度提高交联度的方式,在聚氨酯主链结构中引入氟碳链,在保持合成革表层所需力学性能基础上,赋予聚氨酯良好的疏水性,提高耐水解性,同时高键能的氟碳链使得制备的含氟聚氨酯耐黄变性能显著提升,拓展了聚氨酯合成革的应用场景。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

聚己二酸乙二醇酯二醇(SP-2313, M_n=2300, 工业级, 安徽安利聚氨酯新材料有限公司);4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI, 工业级; 烟台万华化学集团股份有限公司);异佛尔酮二胺(IPDA, 工业级, 烟台万华化学集团股份有限公司);乙二醇(EG, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司);含氟聚酯多元醇(自制)。

HY-1080型万能材料试验机(美特斯工业系统(中国)有限公司);RG-QUV型紫外线耐候箱(深圳市瑞格尔仪器有限公司试验设备分公司);Color Quest XE型色差仪(美国Hunter Lab公司)。

1.2 样品制备

1.2.1 含氟聚氨酯的制备

向1L的玻璃反应釜中加入计量的HMDI、SP-2313和自制含氟多元醇,升温至80℃反应1.5h后取样,用二正丁胺法测定预聚体的NCO含量。当预聚体的NCO质量分数达到7.5%的理论值时,加入EG扩链剂,80℃下继续反应1h,取样测定NCO含量。当NCO质量分数达到4.5%理论值后,再加入HMDI,停止加热并继续反应2h。当NCO质量分数达9.2%理论值后,向反应釜中滴加IPDA,控制滴加速度,使釜中反应物料温度保持在40℃以下。当树脂粘度达到设定值后,加入终止剂,得到固体质量分数为25%的含氟聚氨酯树脂。

1.2.2 含氟聚氨酯树脂膜制备

将脱泡后的聚氨酯树脂用涂刮棍均匀涂刮在表面光洁的玻璃板上,置于40℃低温烘箱中放置24h,再置于120℃的高温烘箱中放置1h,制成膜厚度约为0.1mm

收稿日期:2016-11-09

基金项目:安徽省自然科学基金支持项目(1408085MKL74)

作者简介:宗军业(1980-),男,毕业于安徽大学,工程师,从事聚氨酯树脂及聚氨酯合成革研发工作,13865975159, zongjiunye05@163.com。

范围的聚氨酯树脂膜。

1.2.3 表层含氟合成革制备

将合成的含氟聚氨酯按表 1 比例混合后搅拌均匀,制备成合成革浆料,在离型纸上用相同的粘接层树脂移膜至湿法皮革上,制备成面层含氟的 PU 合成革。

表 1 合成革面层浆料配方

组分	1 [#]	2 [#]
不含氟聚氨酯树脂	60	0
含氟 6% 聚氨酯树脂	0	60
PU 白色浆	12	12
N,N-二甲基酰胺	40	40

1.3 分析与测试

1.3.1 力学性能测试

根据 GB/T 8949-2008“聚氨酯干法人造革”和 GB/T 1040.3-2006“塑料拉伸性能的测定”规定的方法测试。

1.3.2 吸水率测试

参照文献^[1],将制备的含氟聚氨酯树脂膜制成 50mm × 50mm 的样片,称其质量为 m_0 。在 50℃ 的去离子水中放置 24h 后取出,迅速擦干样品表面水分并称其质量 m_1 ,吸水率 ω 为:

$$\omega = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\%$$

1.3.3 耐黄变测试

根据 QB/T 4672-2014“人造革合成革试验方法耐黄变的检测”所规定,将 1.2.3 中制备的合成革样品置于紫外线耐候箱中,分不同时间段取出用色差仪测试紫外线照射前后样品的色差 ΔE 。

2 结果与讨论

2.1 氟含量对聚氨酯树脂膜性能的影响

将氟碳链引入聚氨酯树脂结构中,相应的力学性能、耐老化性能会发生变化。实验考查在 PU 主链上嵌段共聚氟碳链对聚氨酯树脂膜的性能影响,结果见表 2。

表 2 氟含量对含氟聚氨酯树脂膜性能的影响

质量分数 /%	0	3	6	9
100%模量 /MPa	9.46	8.53	9.19	14.34
拉伸强度 /MPa	50	43	47	62
断裂伸长率 /%	523	586	540	330
吸水率 /%	2.13	2.05	1.04	0.46

注:氟含量为含氟聚氨酯中氟原子相对聚氨酯树脂固体组分的质量分数。

由表 2 可见,在聚氨酯主链上引入氟碳链,当氟含量处于较低水平时,所制备聚氨酯树脂皮膜模量降低,断裂伸长率增大。由于实验中所用自制含氟聚酯多元醇

羟基官能度为 2.3,因此随着用量增加,所合成聚氨酯树脂交联度有所提高。当氟含量从 3% 提高到 6% 后,所制备的聚氨酯树脂模量有所提高,断裂伸长率略有降低,皮膜表面光洁、平整;当氟含量进一步提升到 9% 后,所制备聚氨酯树脂模量高于不引入氟聚氨酯树脂皮膜,同时断裂伸长率下降明显,且皮膜外观平整性稍差,不适用于用作合成革面层树脂。

由于向聚氨酯主链上引入氟碳键,降低了聚氨酯的结晶倾向,同时增加相分离程度,因此单独将氟碳引入聚氨酯中通常会使聚氨酯软化温度降低^[12-13],对应的模量和拉伸强度有所下降,对于合成革用表层树脂通常需要相对高模量以满足加工和使用需求,因此本实验在引入氟碳键的同时适当提到所合成聚氨酯的交联程度,以此弥补力学性能的下降。当合成聚氨酯中氟含量大于 9% 时,引入更多氟碳结构的同时将带来更高的交联程度,树脂皮膜断裂伸长率下降明显,此时交联对树脂皮膜力学性能的影响更为显著。

表 2 结果还表明,随着合成聚氨酯中氟含量的增加,聚氨酯树脂膜的吸水率也相应下降。更低的吸水率有助于提高材料的耐水解性能,同时由于氟碳结构是嵌段共聚在聚氨酯结构中,相对于采用共混的方式,合成革产品在使用周期上耐水解性能将更为持久。综合对比发现,采用自制含氟多元醇制备含氟聚氨酯,当氟含量达 6% 时,力学性能接近不含氟情况,同时吸水率也由原先的 2.13% 降至 1.04%,适用于合成革表层树脂。

2.2 表层含氟聚氨酯合成革的耐黄变性能

对表层氟含量分别为 0% 和 6% 的聚氨酯所制备合成革样品 1[#]、2[#] 进行 QUV 测试,得到结果如图 1 所示。

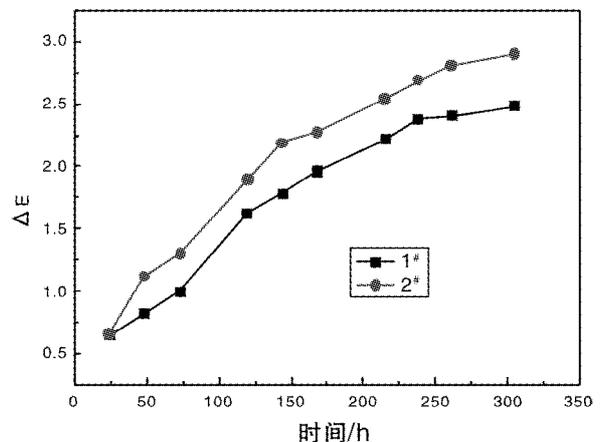


图 1 紫外线照射时间对制备合成革 ΔE 影响

从图 1 可以看出,含氟聚氨酯 QUV 测试结果明显优于不含氟样品。对于不含氟聚氨酯面层合成革,当 QUV 紫外光照射时间超过约 200h 后, ΔE 大于 2.5,其

耐黄变值已达不到4级要求;而采用氟含量为6%的聚氨酯面层制备合成革样品,其 ΔE 在300h内仍小于2.5,保持4级耐黄变等级。通过向聚氨酯中引入氟碳链可以显著提高聚氨酯的耐黄变性能。

由于C-F的共价键能较高,接近紫外光中能量最大的光波,因此,在可见紫外光波范围内造成C-F键破坏的可能性极低^[4]。通过嵌段共聚的方式在聚氨酯主链上引入高键能的C-F键同时对键能较低的C-C键也起到保护作用,使得耐紫外线老化性能得到提升。

3 结论

(1) 聚氨酯主链中引入氟碳链结构,模量会相应降低,断裂伸长率增大,通过适度提高聚氨酯分子链交联度可以在引入氟碳结构的同时,保持含氟聚氨酯模量与不含氟情况下相当。

(2) 含氟聚氨酯能够有效降低含水率,有助于提高材料的耐水解性能;同时,以含氟聚氨酯树脂为面层制备合成革耐黄变效果明显,QUV测试4级耐黄变水平时间从原先的200h提升至300h。

参考文献

- [1] 朱长春,翁汉元,吕国会,等. 国内外聚氨酯工业最新发展状况[J]. 化学推进剂与高分子材料,2012(5):1-20.
[2] 周颖,姚理荣,高强. 聚氨酯/聚偏氟乙烯共混膜防水透气织物的

- 制备及其性能[J]. 纺织学报,2014(5):23-29.
[3] 张哲. 合成革用水性聚氨酯的制备及工程技术应用研究[D]. 陕西科技大学,2015.
[4] 董飞逸,沈兰萍,何源. 不同软段类型聚氨酯的水解失重情况初探[J]. 聚氨酯工业,2015(3):55-57.
[5] 王海燕,王艳芝,孙宗荟,等. 聚氨酯薄膜紫外/臭氧环境的老化行为[J]. 北京科技大学学报,2013(12):1636-1642.
[6] 王亮. 聚碳酸亚丙酯型水性聚氨酯材料的合成[D]. 广东工业大学,2015.
[7] 谢静,杜中杰,涂志刚,等. 侧基体积对聚氨酯耐水解性的影响[J]. 高分子材料科学与工程,2012(7):35-38.
[8] 蒋海华,何叶丽,纪俊玲. 自交联无氟防水剂MS-NW-09在纺织品上的应用[J]. 针织工业,2016(7):53-55.
[9] 杨小敏,万小龙. 含氟聚氨酯树脂的制备及性能研究[J]. 涂料工业,2011(5):35-39,52.
[9] 张瑞珠,卢伟,严大考,等. 疏水性含氟聚氨酯的合成及其耐气蚀磨损性能的研究[J]. 高分子学报,2015(7):808-818.
[10] 朱建琴,郦向宇,戴文琪. 合成革用有机硅改性脂肪族聚氨酯树脂的合成及应用[J]. 聚氨酯工业,2011(3):26-29.
[11] 张恒宁,李洁华. 侧链含氟聚氨酯的表面相结构及其表面性能研究[J]. 皮革科学与工程,2012(3):26-31.
[12] 孟楷,翟丽鹏,胡兆麟. 含氟改性聚酯的合成及应用前景[J]. 合成技术及应用,2015(4):34-38.
[13] 高庆福,梁泳田,李光,等. 氟碳-聚酯复合型超耐候粉末涂料的研制[J]. 涂料技术与文摘,2016(4):23-25,30.□

Study on the Structure and Aging Properties of Fluorocarbon Polyurethane Materials

ZONG Jun-ye, GE Li-xiang, YAO He-ping, DA Li-hong, HU Zhao-yang

(Anhui Anli Materials Technology Shares Co., Ltd., Hefei 231202, China)

Abstract: Fluorocarbon aliphatic polyurethane resin was prepared by using methylene-bis(4-cyclohexylisocyanate) (HMDI), self-made fluorinated polyester polyol, ethylene glycol (EG), etc. as raw materials. The fluorocarbon aliphatic polyurethane mechanical properties, hydrophobic properties and yellowing resistance properties was investigated by means of testing on polyurethane membrane and synthetic leather with synthesized polyurethane as surface resin. The results show that when fluorine content reach 6%, polyurethane membrane could make up for the falling of mechanical properties by moderate crosslinking, get tensile strength stay 47MPa, water absorption reduced from 2.13% to 1.04%, and QUV test in level 4 increased from 200h to 300h.

Key words: synthetic leather; fluorocarbon; hydrophobic; yellowing resistance

(上接第26页)

Influence of Pressure on the Gas Antisolvent Crystallization of *Ginkgo ginkgolides*

GAO Han¹, ZHANG Wen-cheng¹, CHEN Peng-peng¹, FAN En-sheng², LIU Peng-cheng²

(1. College of Food Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. Jiangsu Bescon Pharmaceutical Co., Ltd., Pizhou 221332, China)

Abstract: Gas antisolvent crystallization of *ginkgo ginkgolides* was investigated. The influence of pressure on the morphology of the crystal was discussed. The results show that with the increasing of pressure, *ginkgo ginkgolides* crystal becomes smaller.

Key words: gas antisolvent crystallization; *ginkgo ginkgolide*; pressure; morphology of crystal

溶胶-沉淀一步法合成钛酸锶纳米粉体

徐泽忠¹, 赵茂俞¹, 刘丹丹², 徐华华², 张蔓茹², 韩成良²

(1.合肥学院分析测试中心, 安徽 合肥 230601; 2.合肥学院化学与材料工程系, 安徽 合肥 230601)

摘要:以 TiCl_4 和 $\text{SrCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等为原料, 在常压下通过溶胶-沉淀一步法成功制备出了 SrTiO_3 纳米粉体, 并对所得产物的形态和结构进行了表征。结果表明, SrTiO_3 纳米晶为准立方体, 尺寸约为 60nm。同时, 采用电子工业用高纯碳酸钡标准分析法(HG/T 3587-1999)研究了当锶/钛比为 1 时, 碱浓度、钛液浓度和反应时间分别对最终产物纯度的影响, 得出钛酸锶纳米粉体最佳合成工艺参数: 碱浓度为 7.3mol/L, 钛液浓度为 2.8mol/L, 反应时间 5h 和合成温度 25℃。

关键词:溶胶-沉淀法; 合成; 钛酸锶; 纳米粉体

doi: 10.3969/j.issn.1008-553X.2017.02.010

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1008-553X(2017)02-0030-03

钛酸锶(SrTiO_3)可作为电子陶瓷生产原料广泛应用于高压电容器、晶界层电容器、压敏电阻、热敏电阻及气敏元件及其他电子元件^[1-2]。随着人们对钛酸锶基陶瓷的研究越来越关注, 有关高纯钛酸锶纳米粉体的低成本合成也日益受到重视。通常, 用于制备钛酸锶粉体的方法主要有高温固相烧结法、水热法、化学共沉淀法和溶胶-凝胶法等^[3-6]。高温固相烧结法是用 TiO_2 和 SrO 经过高温灼烧而成, 杂质含量高, 颗粒粗, 均匀性差; 水热法对实验设备和成本要求高; 化学共沉淀法和溶胶-凝胶法所得 SrTiO_3 纳米粉体虽然均一性较好, 但因聚较严重。又如, 采用反胶束微乳液法制备 SrTiO_3 前驱物热分解制得粒径约为 40nm 的球形 SrTiO_3 粒子, 粒度分布窄^[7-8], 但该方法需要合适的表面活性剂, 合成过程复杂。本文

采用溶胶-沉淀一步法制备 SrTiO_3 纳米粉体, 即以四氯化钛和氯化锶为原料, 在低温和强碱性条件下一步合成, 无需煅烧。该方法操作简单, 无需特殊贵重设备, 成本低, 产量大, 适合工业化生产。目前, 有关用此方法来制备 SrTiO_3 纳米粉体还未见报道。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

本实验所用四氯化钛(TiCl_4)、氯化锶($\text{SrCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、NaOH 和无水乙醇等均为分析纯。产物结构和形态分别采用日本理学 D/MXX- γ B 型 X 射线衍射仪和投射电子显微镜(TEM)来分析和测试。产物纯度采用电子工业用高纯碳酸钡标准分析法(HG/T 3587-1999)。

1.2 工艺路线(图 1)

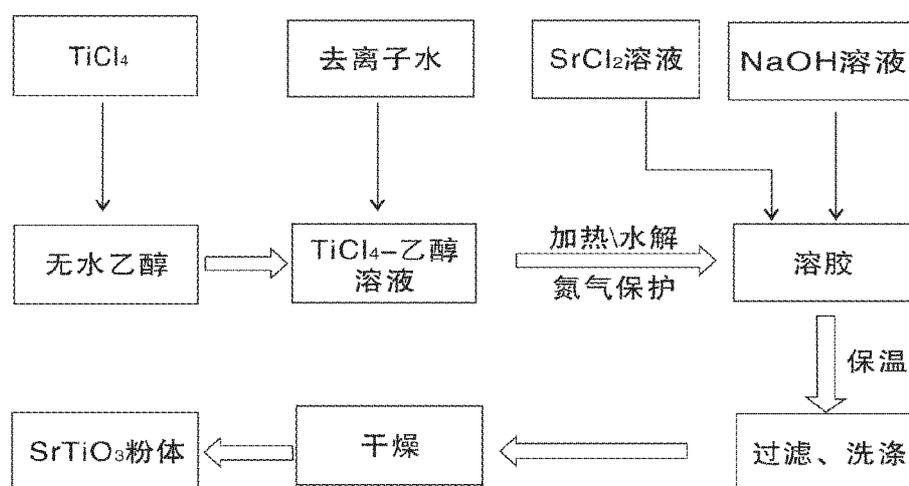


图 1 SrTiO_3 合成工艺流程图

收稿日期: 2016-10-08

基金项目: 合肥学院学科带头人培养对象项目(2014dtr09); 安徽省大学生创新创业训练项目(201511059129、201511059130)

作者简介: 徐泽忠(1981-), 男, 硕士, 助理实验师, 主要从事化学实验教学及分析测试工作, 13705518354, xuzz@hfu.edu.cn.

2 结果与讨论

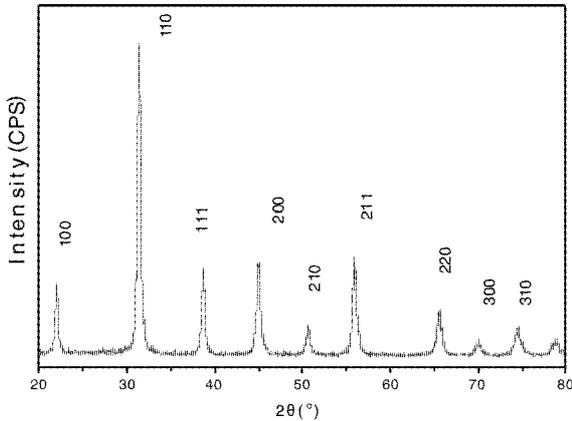


图2 产物 XRD 谱图

图2为最佳制备工艺条件下获得的产物 XRD 谱图,对照标准 SrTiO_3 XRD 谱图(PDF#840443)后可知,在该实验条件下,得到的产物是高纯的 SrTiO_3 。

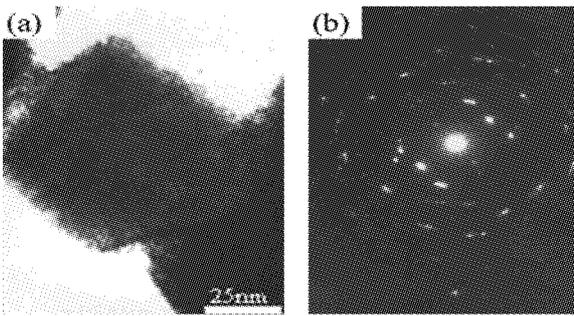


图3 产物的形态与结构(a)TEM(b)ED

图3(a)为最佳合成条件下获得的产物 TEM 图,由图可以看出,产物的形貌为准立方形,尺寸大小约 60nm。图3(b)为上述立方晶粒的电子衍射图(ED),由衍射斑点的标定结果可以进一步确定所得产物为立方相 SrTiO_3 。

Sr^{2+} 和 Ti^{4+} 共沉淀通常需要在强碱条件下进行,为此,我们首先研究了碱浓度大小对产物纯度的影响。当 $n_{\text{Sr}}/n_{\text{Ti}}=1$, 钛液浓度为 2.8mol/L, 反应时间为 5h 时,碱浓度对产物纯度的影响见表 1。

表1 碱浓度对产物纯度的影响

$C_{\text{NaOH}} / \text{mol/L}$	$W(\text{TiO}_2) / \%$	纯度 / %
3.30	32.31	94.69
5.30	32.79	96.36
7.30	33.34	97.69

由表1可看出,随着碱浓度增大,产物纯度呈逐渐增加趋势。当碱浓度增加到 7.3mol/L 时,产物纯度可达到 97.69%。对此解释如下:碱在反应体系中的作用一方面是用来中和体系中生成的酸;另一方面是促进 Sr^{2+} 的

输送^[4]。然而,当碱度继续增大时,可能对纯度的提高带来负面影响。因浓碱溶液极易吸收环境中可能存在的 CO_2 气体,产生 SrCO_3 杂质;再者,随着碱度的增大,生产成本会显著提高。为此,本实验的碱度选择为 7.3 mol/L。

接着,在 $n_{\text{Sr}}/n_{\text{Ti}}=1$, 碱浓度为 7.3mol/L 和反应时间为 5h 时,我们研究了钛液水解浓度对产物纯度的影响,其结果见表 2。

表2 钛液水解浓度对产物纯度的影响

钛液浓度 / mol/L	$W(\text{TiO}_2) / \%$	纯度 / %
0.60	32.59	92.77
1.60	32.33	96.94
2.20	32.79	97.00
2.80	33.34	97.69

从表2可以看出,随着钛液浓度的增大,产物纯度也逐渐增加。将钛液浓度从 0.6mol/L 增加到 1.6mol/L 时,产物纯度从 92.77% 增加到 96.94%,当钛液浓度提高到 2.8mol/L 时,产物纯度可达 97.69%。从图1 SrTiO_3 的合成工艺流程图可看出,向 TiCl_4 -乙醇溶液加入一定量的水后将有正钛酸生成,然后 Sr^{2+} 与其发生共沉淀反应。若水解过度,将有 $\text{TiO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 生成,会造成产物纯度降低^[13]。研究表明,当钛液水解浓度为 3~5mol/L 时,一般只能水解到多核羟基络合物;钛液水解浓度为 3~2.7mol/L 时,水解产物为正钛酸。图4为不同钛液浓度下获得产物的 XRD 谱图,由图可以看出,当钛液浓度小于 2.8mol/L 时,就容易生成水合二氧化钛。由此可见,当其他条件相同时,本实验最适宜的钛液浓度约为 2.8mol/L。

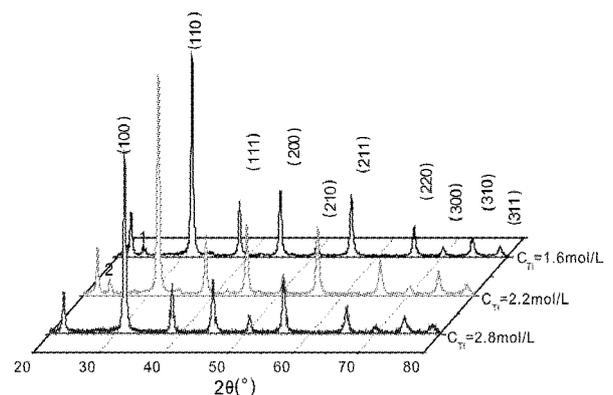


图4 不同钛液浓度下产物的 XRD 谱图

最后,在 $n_{\text{Sr}}/n_{\text{Ti}}=1$, 碱浓度为 $C_{\text{NaOH}}=7.3\text{mol/L}$, 钛液浓度为 2.8mol/L 时,考查了反应时间对产物纯度的影响,其结果见表 3。从表3可以看出,随着反应时间的延长,纯度随之增加,但延长到一定时间后又下降。这主要可能是随着反应时间的延长,反应由不彻底到彻底,同时,随着反应时间的延长,体系中的 Sr^{2+} 与杂质离子 CO_3^{2-}

反应的可能性提高,致使产物纯度有了微量降低的缘故。

表 3 反应时间对产物纯度的影响

反应时间 /h	W(TiO ₂) / %	纯度 / %
4	32.07	95.12
5	33.34	97.69
6	32.35	97.52

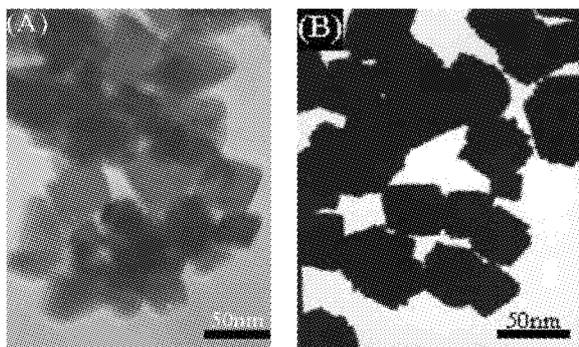


图 5 反应时间对产物形态的影响(a)4h(b)6h

图 5(a)为 $n_{\text{Sr}}/n_{\text{Ti}}=1$, NaOH 浓度为 7.3mol/L, 钛液浓度为 2.8mol/L, 反应 4h 后获得的产物形态, 由图可以看出产物多为无规则形态。图 5(b)为相同条件下, 反应时间为 6h 后获得的产物形态, 产物多为较大的立方体。由此可见, 随着反应时间的延长, 产物晶粒有长大趋势, 而且生产成本会增加, 所以, 选择反应时间为 5h 左右比较合适。

3 结论

常压下, 采用溶胶-沉淀一步法新工艺成功制备出了高纯的钛酸锶纳米粉体。电镜观察表明, 单个粉体的尺寸约为 60nm, 形貌为准立方体。在锶/钛比为 1 时,

得出合成高纯 SrTiO₃ 纳米粉体的最佳工艺参数为: 碱浓度约为 7.3mol/L, 钛液浓度约为 2.8mol/L 和反应时间 5h 左右。

(致谢: 本项目研究得到了合肥学院学科带头人培养对象项目(2014dtr09)和安徽省大学生创新创业训练项目(201511059129、201511059130)资助。)

参考文献

- [1] Taramasso M, Perego G, Notari B. Preparation of Porous Crystalline Synthetic Material Comprisal of Silicon and Titanium Oxides [P]. US 4410501, 1983.
- [2] Kahn M, Burns D P, Burn I. Ceramic Capacitor technology [A]. In: Levinson L M. Electronic Ceramics: Properties, Devices and Applications [C]. New York: Dekker Marcel Inc, 1988: 191-274
- [3] 关自斌, 高仁喜, 毛天舒, 等. 电子陶瓷用钛酸锶粉体制备技术进展及市场供需述评[J]. 湿法冶金, 1997(4): 1-10.
- [4] Wang Xue-wen, Zhang Zhi-yong, Zhou Shui-xian. Preparation of Nano-crystalline SrTiO₃ Powder in Sol-gel Process [J]. Mater Sci Eng, 2001, B86: 23-29.
- [5] 方惠会, 王开毅, 薛松. 碳酸铵共沉淀法制备高纯超细钛酸锶粉体[J]. 功能材料, 2000, 31(4): 408-409.
- [6] 张士成, 韩跃新, 陈炳辰, 等. TiO₂·nH₂O 凝胶预处理对水热合成 SrTiO₃ 粉的影响[J]. 化学物理学报, 2001, 14(4): 453-458.
- [7] LI Yue-Feng, LAI Qiong-Yu. Study on Synthesis of Nano-crystalline SrTiO₃ by Inverse Micell Microemulsion Method [J]. Chin. J. Inorg. Chem., 2005, 21: 915-918.
- [8] Padam R Arya, Pika Jha, Ashok K Ganguli. Synthesis, Characterization and Dielectric Properties of Nanometer-sized Barium Strontium Titanates Prepared by the Polymeric Citrate Precursor Method [J]. J Mater Chem, 2003, 13(2): 415-423. □

Synthesis of Strontium Titanate Nanopowders by Sol-precipitation Method

XU Ze-zhong¹, ZHAO Mao-yu¹, LIU Dan-dan², XU Hua-hua², ZHANG Man-ru², HAN Cheng-liang²

(1. Analytical and Testing Center, Hefei University, Hefei 230601, China;

2. Department of Chemistry and Materials Engineering, Hefei University, Hefei 230601, China)

Abstract: SrTiO₃ nanopowder was successfully prepared using TiCl₄ and SrCl₂·H₂O as raw materials via a sol-precipitation route. The morphology and structure of as-prepared products were characterized by XRD and TEM. The results show that the morphology of the as-synthesized SrTiO₃ nanocrystals was quasi cubic and the size was about 60nm. At the same time, the concentration of alkali, influence of titanium concentration and reaction time on the purity of final products was also researched using the method of high purity barium carbonate standard (HG/T 3587-1999). Results showed that the optimal condition of synthesizing SrTiO₃ nanopowders was as follows: the alkali concentration 7.3mol/L, titanium concentration was 2.8mol/L, the reaction time was 5 hours and the temperature was about 25 degrees.

Key words: sol-precipitation; synthesis; SrTiO₃; nanopowders

磷钼酸铋光催化降解亚甲基蓝

隆金桥^{1,2}, 罗志荣^{1,2}, 凌绍明^{1,2}, 黄臣祥²

(1.广西高校桂西区域生态环境分析和污染控制实验室,广西 百色 533000;

2.百色学院化学与环境工程学院,广西 百色 533000)

摘要:采用微波固相法,以硝酸铋、钼酸铵、磷酸二氢铵为原料合成了磷钼酸铋,用 FT-IR、XRD、PL 等对磷钼酸铋的结构和电子-空穴对的复合性能进行表征。在紫外光下降解亚甲基蓝为研究对象,考查磷钼酸铋光催化剂的光照时间、催化剂用量、亚甲基蓝初始浓度、亚甲基蓝初始酸度等因素对亚甲基蓝降解的影响。实验结果表明:合成的磷钼酸铋具有 Keggin 结构,通过降低光生电子和空穴的复合几率,提高催化剂的光催化活性。在紫外光照射时间 60min,催化剂用量为 0.6g,亚甲基蓝溶液初始浓度为 20mg/L,溶液的 pH 值为 5 时,亚甲基蓝降解率可达 98.4%。

关键词:磷钼酸铋;波固相合;亚甲基蓝;光催化

doi: 10.3969/j.issn.1008-553X.2017.02.011

中图分类号: O643.36; X791

文献标识码: A

文章编号: 1008-553X(2017)02-0033-04

染料废水大多属于色度高、生物降解差的有机污染物,且含“三致”物,对人类环境造成一定威胁^[1]。亚甲基蓝是一种常用的偶氮染料,其在染料废水中占有相当大的比重,是我国主要的环境污染源之一。研究光催化降解亚甲基蓝技术对我国染料废水污染治理有一定指导意义。目前,在染料废水处理中,半导体光催化材料有较高的催化活性,在环境光化学领域引起了广泛的关注,其中金属或非金属掺杂 TiO₂ 研究就是其中之一^[2-5]。而杂多酸及其盐在紫外光的作用下具有类似半导体光催化剂的特性,被用于催化降解氯酚、氯代苯^[6-9]或脱硫^[10]等,表现出良好的催化活性。本文运用微波固相合成法制备了磷钼酸铋,用 FT-IR、XRD、PL 等对磷钼酸铋的结构和电子-空穴对的复合性能进行表征。以紫外光为光源,从光照时间、催化剂用量、溶液初始浓度、溶液初始酸度等方面探究磷钼酸铋降解亚甲基蓝的工艺条件。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

L6S 紫外可见分光光度计(上海仪电分析仪器有限公司); MM721NG1-PW 型美的微波炉(广东美的厨房电器制造有限公司); TS-2102 恒温振荡器(上海天呈实验仪器制造有限公司); TGL-16M 台式高速冷冻离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司); 雷磁 PHS-3CPH 计(上海精密科学仪器有限公司); F-7000 型荧光光度计(日本日立公司)。

硝酸铋、钼酸铵(分析纯,格雷西亚化学技术有限公司); 磷酸二氢铵(分析纯,广州新建精细化工厂); 亚甲基蓝(分析纯,天津市光复精细化工研究所); 氢氧化钠(分析纯,天津市福晨化学试剂厂); 高氯酸(分析纯,中国上海桃浦化工厂)。

1.2 催化剂制备

电子天平称取 4.0798g 钼酸铵((NH₄)₂Mo₂O₇)、0.11503g 磷酸二氢铵、0.4851g 硝酸铋,在玛瑙研钵中研磨 15min 后转移到坩埚中,放入微波炉以 729W 功率微波反应 20min,冷却,得磷钼酸铋淡黄色粉末。

1.3 催化剂的表征方法

催化剂的红外光谱表征:用 KBr 压片法,调整红外光谱仪分辨率为 4cm⁻¹,测量范围 4000~400cm⁻¹,扫描信号累加 20 次。

采用 D/MAX2500V 型 X 射线衍射仪(40KV, 150mA, Cu 靶 K α 射线,石墨单色器)对制备的杂多酸催化剂进行测试,设定扫描范围 2 θ 为 5~40°。

采用 F-7000 荧光分光光度计测量荧光光谱(PL),光源为氙灯,激发波长为 223nm,波长范围为 630~770nm。PL 光谱条件:带宽 5nm,激发波长 223nm,发射波长 668nm, PMT 高压 700V。

1.4 亚甲基蓝溶液的制备及最大吸收波长的测定

称取适量的亚甲基蓝溶解于烧杯中,再转移至 1L 的容量瓶定容备用。取适量亚甲基蓝溶液用紫外可见分

收稿日期:2016-10-08

基金项目:广西高校科研重点项目(KY2015ZD117)

作者简介:隆金桥(1970-),男,副教授,从事无机材料的合成及性能研究,13197768677,416874679@qq.com。

光光度计进行全波段扫描,得到亚甲基蓝溶液的最大吸收波长为 664nm。

1.5 光催化降解的研究

将 200mL 一定质量浓度的亚甲基蓝溶液和适量的催化剂加入 500mL 锥形瓶中,然后置于恒温振荡器,紫外光照射一定时间,定时取样,经高速冷冻离心机分离后,取反应前后上层清液用紫外可见分光光度计在波长 664nm 处测定其吸光度,并按下式计算降解率:

$$\text{降解率} = |(A_0 - A) / A_0| \times 100\%$$

式中: A_0 —反应前亚甲基蓝溶液的吸光度; A —不同条件不同 t 时刻的亚甲基蓝溶液吸光度。

2 结果与分析

2.1 催化剂的表征

2.1.1 红外光谱分析

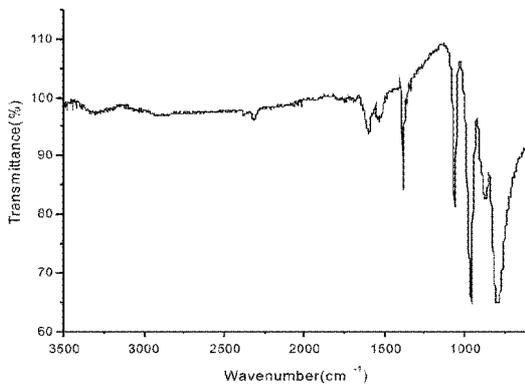


图 1 磷钼酸铋红外光谱图

由图 1 可知,磷钼酸铋红外光谱在指纹区 $700 \sim 1100\text{cm}^{-1}$ 范围内出现了 4 个特征吸收峰,对应的波数 σ 分别为 1062cm^{-1} 、 960cm^{-1} 、 869cm^{-1} 、 788cm^{-1} ,在 1062cm^{-1} 处是中心 PO_4 四面体 $\text{P}-\text{O}_a$ 键反对称伸缩振动频率; 960cm^{-1} 处是 $\text{Mo}=\text{O}_d$ 键反对称伸缩振动频率; 869cm^{-1} 处是 $\text{Mo}-\text{O}_b-\text{Mo}$ 桥键反对称伸缩振动频率; 788cm^{-1} 处是 $\text{Mo}-\text{O}_c-\text{Mo}$ 桥键反对称伸缩振动频率,表明合成的磷钼酸铋仍保持 Keggin 结构特征。

2.1.2 催化剂磷钼酸铋 XRD 分析

文献^[10-11]介绍对于 Keggin 结构的杂多酸盐衍射峰的位置主要集中在 $8^\circ \sim 10^\circ$ 、 $16^\circ \sim 23^\circ$ 、 $25^\circ \sim 30^\circ$ 和 $31^\circ \sim 38^\circ$ 的 4 个区间内。由图 2 可知,磷钼酸铋的 XRD 图在这 4 个区间内很明显地出现了 Keggin 结构的杂多酸的特征衍射峰,说明所制备的磷钼酸铋催化剂具有杂多酸的 Keggin 型结构特征,其图谱与磷钼酸盐图谱相似^[9]。

2.2 磷钼酸铋的荧光光谱

研究半导体材料电子结构和光学性能可通过荧光发射光谱(PL)来研究,PL 是由载流子的再复合引起的,从而能够获得光生载流子的迁移、捕获和复合等信

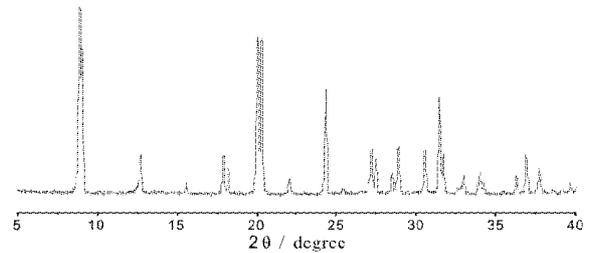


图 2 磷钼酸铋的 XRD 图

息^[16-17]。从 PL 光谱可以得出半导体中电子-空穴对的复合几率,复合几率越高,发光强度越大。

图 3 是磷钼酸和磷钼酸铋的 PL 发射光谱,两个化合物的 PL 光谱很相似,未发现新的发光峰,只是磷钼酸铋发射峰的强度变弱了,说明铋与磷钼酸结合后,金属铋的空轨道使光生电子和空穴的复合几率降低,有利于延长光生电子和空穴的寿命,促使光催化活性得到提高。

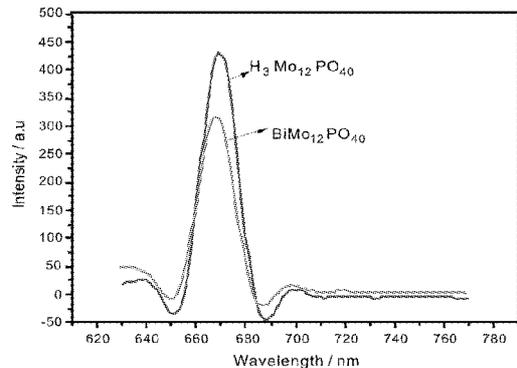
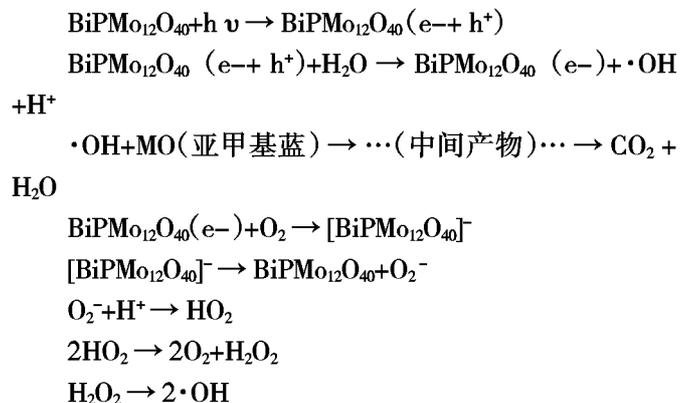


图 3 磷钼酸和磷钼酸铋的 PL 图

2.3 磷钼酸铋光催化降解亚甲基蓝的机理

合成的磷钼酸铋没有改变原磷钼酸的结构,可作光催化剂进行有机污染物的降解^[13]。OH 自由基机理是大家公认的,即磷钼酸具有能带结构(HOMO-LUMO),在紫外光的激发下能产生光生电子-空穴对,进而产生 $\cdot\text{OH}$ 来催化降解有机污染物^[14]。因此,磷钼酸铋对亚甲基蓝的光催化降解机理如下^[15]:



2.4 催化剂催化性能的研究

2.4.1 光照时间对降解率的影响

取 200mL 质量浓度为 20mg/L 的亚甲基蓝溶液,加入 0.3g 催化剂,紫外光照射下振荡反应 80min,期间每 20min 取一组样品进行分析。其降解结果见图 4。

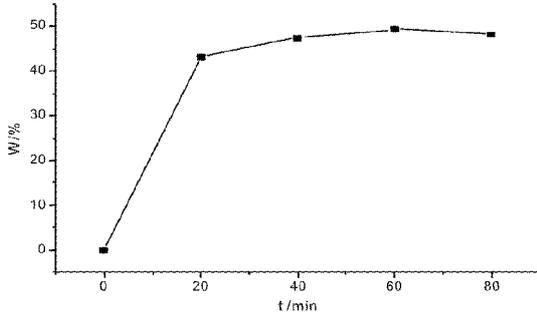


图 4 光照时间对降解率的影响

由图 4 可知,随着光照时间的增加,磷钼酸铋对亚甲基蓝的降解率逐渐增大,在最初的 20min 内,降解效果最为明显。之后降解速度变慢,在 60min 时达到最大值。说明磷钼酸铋对亚甲基蓝具有降解作用,降解的最佳时间是 60min。

2.4.2 催化剂用量对降解率的影响

取 200mL 质量浓度为 20mg/L 的亚甲基蓝溶液 6 份,分别加入 0、0.3、0.6、0.9g 的催化剂磷钼酸铋,紫外光照射下振荡反应 60min,光降解后取样分析,结果见图 5。

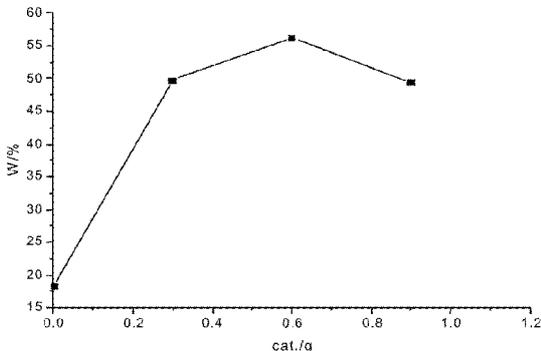


图 5 催化剂用量对降解率的影响

由图 5 可知,不添加磷钼酸铋时亚甲基蓝在紫外光照射下也会发生降解,添加磷钼酸铋后催化效果更明显。随着磷钼酸铋用量增加,光催化降解率增大。在 20mg/L 的亚甲基蓝溶液中催化剂用量为 0.6g 时,降解率达到最大值,之后催化剂增加,降解率反而下降。这是因为催化剂的用量达到了饱和状态,有机物和催化剂在强烈的光照振荡下形成了混浊液,过多粒子产生光散射,使有效光强度减弱,而且混浊液也使溶液中的催化剂粉末不能很好地接受紫外灯照射,导致降解率下降^[4]。所以催化剂最佳用量为 0.6g。

2.4.3 亚甲基蓝初始溶液浓度对降解率的影响

分别取 200mL 质量浓度依次为 5、10、20、30、40、50mg/L 的亚甲基蓝溶液 6 份,每份加入 0.6g 催化剂,紫

外光照下振荡反应 60min,光降解后取样分析,结果见图 6。

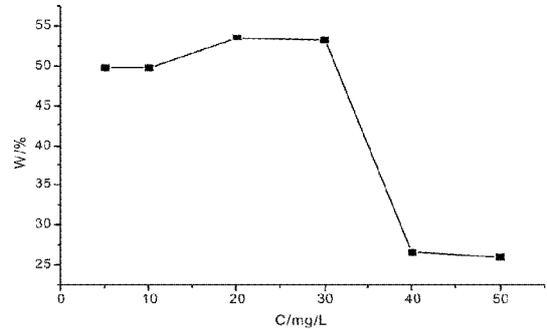


图 6 亚甲基蓝初始溶液浓度对降解率的影响

由图 6 可知,亚甲基蓝溶液的初始质量浓度对其降解效果有较大影响。随着质量浓度的增加,降解率也增加,这是因为亚甲基蓝溶液浓度越大,活跃分子就越多,光反应就越充分,所以增加亚甲基蓝溶液浓度有利于提高降解率^[4]。在亚甲基蓝溶液浓度大于 30mg/L 以上,光催化降解迅速降低。这是因为亚甲基蓝溶液浓度越高,色度也越大,阻挡紫外光的透过率,紫外线照射催化剂强度降低,被激活的量减少,产生·OH 的量也减少,降解能力降低。因此,亚甲基蓝初始浓度以 20~30mg/L 为宜。

2.4.4 亚甲基蓝初始酸度(pH)对降解率的影响

取 200mL 质量浓度为 20mg/L 的亚甲基蓝溶液 6 份,用高氯酸和氢氧化钠调节 pH 值,分别投入催化剂 0.6g,紫外光照射下振荡反应 60min,光降解后取样分析,结果见图 7。

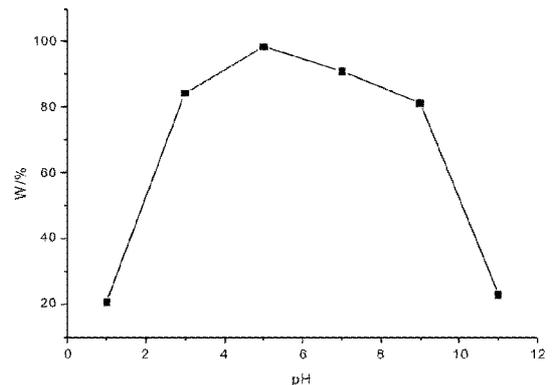


图 7 亚甲基蓝初始酸碱度(pH)对降解率的影响

由图 7 可知,溶液 pH 值对光催化降解亚甲基蓝影响很大,pH 过低或过高都不利于亚甲基蓝的降解,pH=5 时降解率可达最大值 98.4%。这是因为溶液 pH 值影响磷钼酸铋的表面电荷、能级位置和亚甲基蓝的存在形式,而表面电荷影响磷钼酸铋表面的吸附,也对光生电子向磷钼酸铋表面的迁移产生影响。在弱酸性条件下,光生电子易向磷钼酸铋表面迁移,与吸附的 O₂ 作用

产生·OH。研究表明,pH 值过高或过低都会对·OH 的生成造成抑制作用。亚甲基蓝在酸性条件下的酮式结构比在中性、碱性条件下的偶氮结构易降解^[12]。本研究选择 pH 值为 5。

3 结论

(1) 以钼酸铵、磷酸二氢铵、硝酸铋为原料,采用微波固相法合成磷钼酸铋具有方法简单、快速、无溶剂等特点,达到了节能减排的效果。

(2) 经红外光谱和 XRD 分析表明,磷钼酸铋都具有 Keggin 结构特征。PL 分析表明,磷钼酸铋能降低光生电子和空穴的复合几率,提高其光催化活性。将合成的磷钼酸铋在紫外光照射下降解亚甲基蓝,在紫外光照射时间为 60min,催化剂用量为 0.6g,溶液初始浓度为 20mg/L,溶液的 pH 值为 5 时,降解率可达 98.4%。

参考文献

- [1] G Mastrangelo, U Fedeli, E Fadda, et al. Epidemiologic Evidence of Cancer Risk in Textile Industry Workers: A Review and Update[J]. Toxicology and Industrial Health, 2002, 18(4): 171-181.
- [2] Sakthivel S, Kisch H. Photocatalytic and Photoelectron - chemical Properties of Nitrogen - doped Titanium Dioxide [J]. Chemphyschem, 2003, 4(5): 487-490.
- [3] Moon J, Yun C Y, Chung K W, et al. Photocatalytic Activation of TiO₂ under Visible Light Using Acid Red 44 [J]. Catalysis Today, 2003, 87(1-4): 77-86.
- [4] 谢焕玲, 贺卫, 陈格, 等. Fe₃O₄·SiO₂-TiO₂ 磁性介孔复合材料光催化降解亚甲基蓝的性能研究[J]. 内蒙古工业大学学报, 2014, 33(11): 25-31.
- [5] 马威, 高航, 李松田, 等. N、Mo 共掺杂 TiO₂ 光催化剂的制备及对亚甲基蓝降解性能研究 [J]. 工业用水与废水, 2012, 43(4): 54-57.
- [6] Wu TX, Liu G M, Zhao J C, et al. Photoassisted Degradation of Dye Pollutants V: Self Photosensitized Oxidative Transformation of Rh B under Visible Light Irradiation in a-queous TiO₂ Dispersion [J]. J. Phys. Chem. B, 1998, 102: 5845-5851.
- [7] Zhao JC, Wu KQ, Wu TX, et al. Photodegradation of Dyes with Poor Solubility in an Aqueous Surfactant/TiO₂ Dispersion under Visible Light Irradiation [J]. J. Chem. Soc. Faraday Trans, 1998, 94(5): 673-676.
- [8] 张天永, 朱丹丹, 崔新安. 有机颜料的光催化降解及添加表面活性剂的影响[J]. 分子催化, 2003(3): 202-204.
- [9] 邱江华, 王光辉, 邱文杰, 等. 微波辐射磷钼酸铋盐催化柴油氧化脱硫研究[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2009, 31(5): 499-504.
- [10] 钟立峰, 唐渝, 张渊明. Keggin 型 P-Mo-V 杂多酸的合成[J]. 化学研究与应用, 2003, 15(12): 254-256.
- [11] 周欢, 龚文朋, 杨水金. H₃PW₁₂O₄₀/TiO₂-SiO₂ 光催化降解甲基红 [D]. 黄石: 湖北师范学院化学化工学院, 2014.
- [12] 张秀芳, 董晓丽, 马春, 等. 氮掺杂的二氧化钛可见光光催化降解亚甲基蓝[J]. 大连工业大学学报, 2010, 29(1): 36-38.
- [13] Kormali P., Dimoticali D., Tsipi D., et al. Photolytic and Photocatalytic Decomposition of Fenitrothion by PW₁₂O₄₀³⁻ and TiO₂: A Comparative Study-applied Catalysis B: Environmental, 2004, 48(3): 175-183.
- [14] 李松田, 吴春笃, 闫永胜, 等. 杂多酸光催化降解有机污染物[J]. 化学进展, 2008, 20(5): 690-697.
- [15] 王敏. 多金属氧酸盐的合成、表征及其催化性能研究[D]. 武汉: 华中师范大学硕士学位论文, 2007.
- [16] 耿小艳, 成晓玲, 胡社军, 等. 纳米二氧化钛薄膜的制备方法及其表征技术[J]. 材料导报, 2005, 19(5): 98.
- [17] Parida K M, Sahu N. Visible Light Induced Photocatalytic Activity of Rare Earth Titania Nanocomposites [J]. J Mol Catal: Chem, 2008, 287(1-2): 151.

Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by Phosphomolybdate Bismuth

LONG Jin-qiao, LUO Zhi-rong, LING Shao-ming, HUANG Chen-xiang

(1. Guangxi Colleges and Universities Key Laboratory of Regional Ecological Environment Analysis and Pollution Control of West Guangxi, Baise 533000, China; 2. School of Chemical and Environmental Engineering, Baise University, Baise 533000, China)

Abstract: It was synthesized by microwave solid-phase phosphomolybdate bismuth with bismuth nitrate, ammonium molybdate, ammonium dihydrogen phosphate as raw material. Using FT-IR, XRD and PL were characterized. The structure and the compositionality of electronic-hole were characterized by means of FT-IR, XRD and PL. The methylene blue solution was degraded under the ultraviolet light. Degradation effects of the methylene blue were investigated by illumination time, catalyst dosage, initial concentration of methylene blue and the initial acidity of methylene blue on the phosphomolybdate bismuth photocatalyst. The experimental results show that the phosphomolybdate bismuth was Keggin-type structure, and lower electronic-hole composite, and then improve the photocatalytic activity of the catalyst. Degradation rate could reach 98.4% when the uv irradiation time was 60min, catalyst dosage was 0.6g, methylene blue solution of the initial concentration was 20mg/L, the solution pH value was 5.

Key words: phosphomolybdate bismuth; microwave solid-phase; methylene blue; photocatalysis

下沿修饰的磺化杯[4]芳烃衍生物的合成及其对金属离子识别研究

李佳佳,汪茂灿,张晓梅,罗再刚,石亮
(安徽理工大学化学工程学院,安徽 淮南 232001)

摘要:以对叔丁基苯酚为原料,经三步反应得到 25,27-二(乙氧羰基甲氧基)-26,28-二羟基杯[4]芳烃(化合物 2),再用浓硫酸对化合物 2 进行磺化,得到水溶性的磺化杯[4]芳烃衍生物 5,11,17,23-四磺酸钠-25,27-二羧甲氧基-26,28-二羟基杯[4]芳烃(化合物 3)。用 $^1\text{H NMR}$ 、 $^{13}\text{C NMR}$ 和 FT-IR 表征结构;用紫外光谱法研究了 pH 对化合物 3 紫外吸收光谱的影响,并研究化合物 3 与 11 种金属离子的作用。结果表明:在 pH 为 2.5~4.5,化合物 3 的紫外吸收光谱无差别;pH 为 5.0 时,特别是高于 5.5 后,化合物 3 在最大吸收波长处的紫外吸收强度明显增强;化合物 3 对 Cu^{2+} 有识别作用,0.2mmol·L⁻¹ 的化合物 3 对 Cu^{2+} 的最低识别浓度为 4 mmol·L⁻¹。

关键词:四磺酸二羧甲氧基-杯[4]芳烃;合成;金属离子;识别; Cu^{2+}

doi:10.3969/j.issn.1008-553X.2017.02.012

中图分类号:O641.3

文献标识码:A

文章编号:1008-553X(2017)02-0037-04

第三代超分子主体杯芳烃水溶性差,阻碍了其在水溶液中的应用。在杯芳烃的上、下沿引入一些特定的官能团如磺酸基、磷酸基、羧基等^[1-2]可提高衍生物在水中的溶解度,同时也增强了杯芳烃衍生物的配位能力和选择性。其中,在上沿引入磺酸基磺化杯芳烃因制备方法简单,国内外对磺化的杯芳烃衍生物的合成及性能研究已有大量报道:如杯[4]芳烃磺酸盐可与紫精^[3]、咖啡酸^[4]、盐酸可卡因^[5]、琥珀酸胆碱^[6]、阿司咪唑^[7]等有机小分子或离子形成配合物;吡啶红对下沿无修饰的磺化杯[n]芳烃的荧光有猝灭作用,而对下沿正丁基修饰的磺化杯[n]

芳烃的荧光有增强作用^[8];磺化杯[5]芳烃可以与颗粒状的客体形成配合物^[9];二聚杯[4]芳烃磺酸盐能与紫精组装形成类似聚合物的包结物^[10]。目前,下沿用羧甲基修饰的磺酸基杯[4]芳烃^[11]虽有报道,但对其识别性能研究不足。

本文以对叔丁基苯酚为原料,经过多步反应得到上沿用四磺酸钠、下沿用二羧甲基修饰的杯[4]芳烃衍生物(化合物 3,见图 1),利用 FT-IR、 $^1\text{H NMR}$ 、 $^{13}\text{C NMR}$ 等表征手段证实化合物的结构;考查了不同金属离子对化合物紫外光谱的影响。

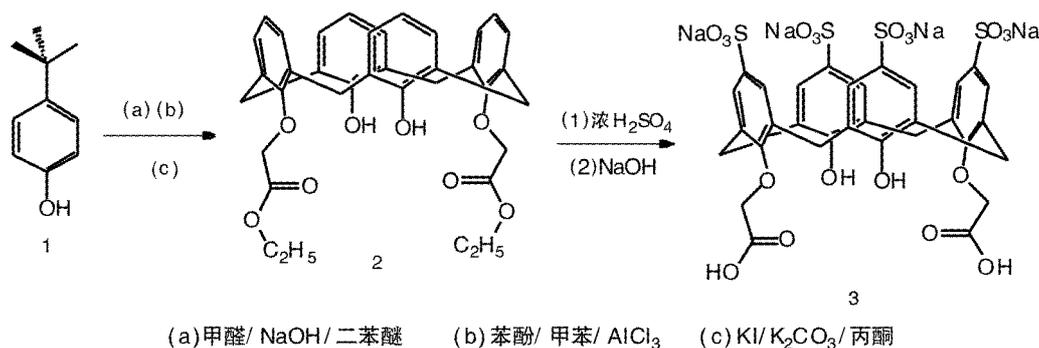


图 1 磺化杯[4]芳烃合成路线

Fig.1 Scheme of sulfonated calix [4] arene

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

VECTOR33 型傅里叶变换红外光谱仪、Avance 400 型核磁共振仪、Amazon SL 型质谱仪(德国 Bruker 公司);

TAS-990 型原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器有限公司);X-4 型数字显示显微熔点仪(北京泰克仪器有限公司)。

对叔丁基苯酚、甲醛、氢氧化钠、苯酚、甲苯、无水三

收稿日期:2016-11-04

作者简介:李佳佳(1992-),女,硕士生,18255428330,jjLi921009@163.com;通讯联系人:张晓梅(1962-),女,教授,博士,研究方向:精细化学品、高分子化学,13955407920,xmzhang6289@163.com。

氯化铝、碘化钠、无水碳酸钾、丙酮、氯乙酸乙酯、浓硫酸、甲醇(AR,市售);氯化钙、醋酸锰、醋酸铜、硫酸锌、氯化镉、氯化钴、硫酸镁、氯化钡、硝酸镍、硫酸钾(AR,国药集团化学试剂有限公司);硝酸铅(AR,上海金山化工厂)。

1.2 化合物的合成

1.2.1 化合物 2 的合成

25,27-二(乙氧羰基甲氧基)-26,28-二羟基杯[4]芳烃(化合物 2)的合成见文献^[13-16]。

1.2.2 化合物 3 的合成

将 5mL 98% 的浓硫酸慢慢加入装有 0.3g(0.5mmol) 化合物 2 的烧瓶中。搅拌下,缓慢升温至 60℃。用水溶性实验监测反应进程。反应结束后,冷却,用 Ba(OH)₂ 溶液调节 pH 为 4~5;滤去固体,滤液中加入 Na₂CO₃ 溶液至 pH 为 8~9,滤去固体,减压浓缩滤液,用硝酸将滤液 pH 调为 3,煮沸。减压蒸除溶剂,用 NaOH 溶液调节 pH 约为 7。加入甲醇,固体析出,抽滤得粗产品。甲醇与水重结晶得白色固体 0.3g。产率为 59.4%。¹H NMR(D₂O) δ: 7.78 (s, 4H, ArH), 7.43 (s, 4H, ArH), 4.80 (s, 4H, OCH₂CO), 4.43 (d, 4H, J=14Hz, ArCH₂Ar), 3.78 (d, 4H, J=14Hz, ArCH₂Ar)。¹³C NMR (D₂O) δ: 173.3 (>C=O), 154.7 (Ar), 154.4 (Ar), 139.8 (Ar), 134.1 (Ar-C), 134.3 (Ar), 127.9 (Ar), 126.7 (Ar), 72.7 (OCH₂), 30.8 (ArCH₂)。IR(KBr)cm⁻¹: 3423, 1735, 1628, 1475, 1193, 1048, 629。

1.3 化合物 3 与金属离子的作用

配制 2.0mmol·L⁻¹ 化合物 3 的水溶液并调节溶液的 pH 至 2,待用。配制 20mmol·L⁻¹ 的 CoCl₂、CdCl₂、Ni(NO₃)₂、K₂SO₄、Cu(CH₃COO)₂、BaCl₂、Mn(CH₃COO)₂、CaCl₂、ZnSO₄、MgSO₄ 溶液,待用。

1.3.1 化合物 3 的紫外光谱

准确移取 5.00mL 化合物 3 于 50mL 容量瓶中,蒸馏水定容,摇匀。25℃ 下恒温振荡 3h 后用紫外-可见分光光度计测定紫外吸收光谱。

准确移取 5.00mL 化合物 3 于 50mL 容量瓶中,用稀 HCl 和 NaOH 将化合物 3 溶液的 pH 调至 2.5、3.5、4.5、5.5 和 6.5,蒸馏水定容,摇匀。25℃ 下恒温振荡 3h 后用紫外-可见分光光度计分别测定不同 pH 中化合物 3 的紫外吸收光谱。

1.3.2 化合物 3 对金属离子的作用

在盛有 5.00mL 上述金属离子溶液的 50mL 容量瓶中分别加入 5.00mL 化合物 3 的溶液,蒸馏水定容。摇匀转移至圆底烧瓶中,25℃ 振荡 3h,用紫外-可见分光光度计分别测定化合物 3 加入不同离子前后的紫外光谱。

在 1#~9# 50mL 容量瓶中加入 5.00 mL 化合物 3 水溶液,分别加入 0.00~4.00mL 20.0mmol·L⁻¹ 的 Cu²⁺ 溶液,定容后 25℃ 恒温振荡 3h,测定溶液的紫外吸收光谱。

2 结果与讨论

2.1 化合物 3 的合成与结构表征

2.1.1 合成

以 98% 的浓硫酸为磺化试剂,对化合物 2 进行磺化,可得收率为 59% 的化合物 3。98% 的浓硫酸在高温下具有较强的脱水性,容易使反应物碳化,因此,将反应温度控制在 60℃ 左右,可得中等收率的化合物 3。反应过程中,化合物 2 中的酯基被水解成羧基。

2.1.2 NMR 表征

用 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 对化合物 3 进行结构表征,结果见图 2。

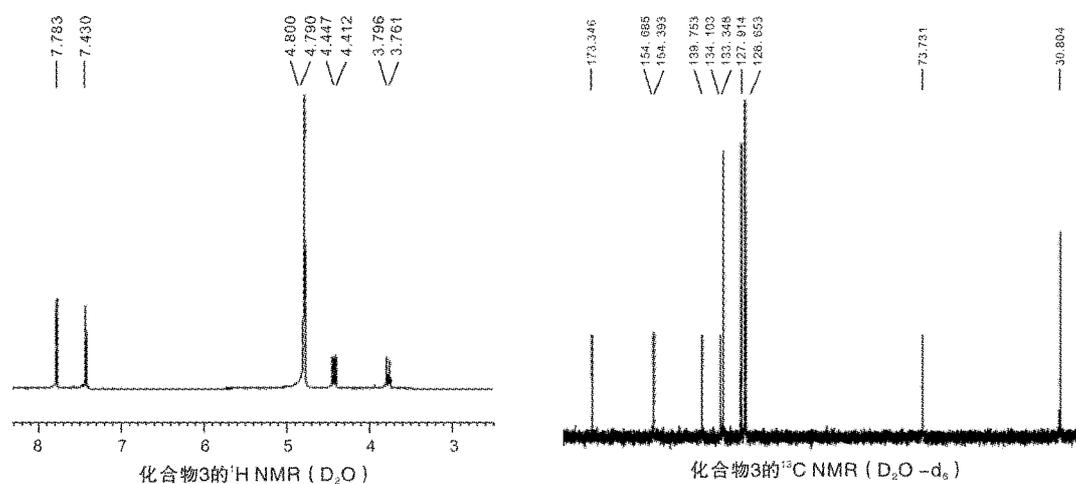


图 2 化合物 3 的核磁共振

Fig.2 NMR of compound 3

图2 化合物3的¹H NMR中,含4个氢,化学位移 δ 分别在7.78和7.43处的峰归属为芳氢;含4个氢, δ 在4.80处的峰归属为下缘羰基邻位氢,含4个氢,化学位移 δ 分别在4.45和3.80处的峰归属连接苯环的亚甲基氢。以上说明,化合物3为上沿四磺化产物。

图2 化合物3的¹³C NMR中, δ 为173.35的峰归属为羰基(>C=O)峰, δ 为154.09~126.06的峰归属为芳碳(Ar-C), δ 为72.73的峰归属为与氧相连的碳(ArO-C)的峰, δ 为30.81的峰归属为亚甲基(Ar-CH₂)碳。

2.1.3 红外光谱表征

用红外光谱对化合物3进行结构表征,结果如图3。

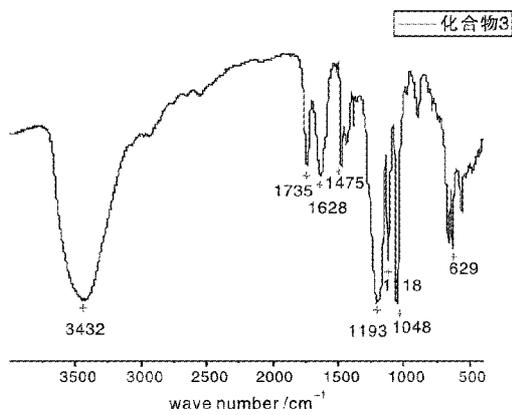


图3 化合物3的红外光谱图
Fig.3 The FT-IR spectrum of compound 3

图3 化合物3的红外图谱中1193、1048、629cm⁻¹处为磺酸基的特征吸收峰,1735cm⁻¹处为羧酸羰基的特征吸收峰,表明化合物3中含有磺酸基和羧基。

2.2 金属离子与化合物3的相互作用

2.2.1 化合物3的紫外吸收及其与pH的关系

化合物3中的4个磺酸基和2个羧基在不同pH体系中以酸或成盐的形式存在,这将影响其对金属离子的识别。不同pH条件下化合物3的紫外吸收光谱如图4所示。

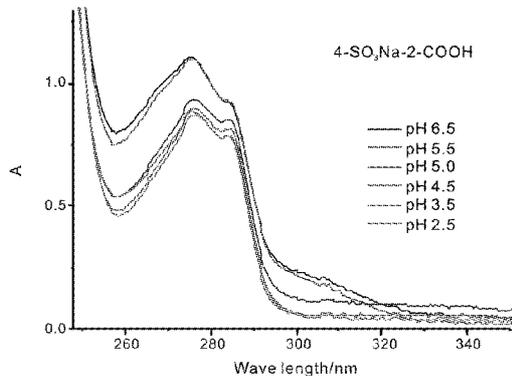


图4 化合物3在不同pH条件下的紫外吸收光谱
Fig.4 UV spectra of compound 3 in different pH

图4显示,在pH为2.5~4.5时,pH对化合物3的紫外吸收光谱(最大吸收波长 λ_{max} 及 λ_{max} 处的吸收强度)基本没有影响;当pH为5.0时,化合物3在 λ_{max} 的吸收强度有所增加;当pH为5.5时,化合物3在 λ_{max} 的吸收强度明显提高,且与pH为6.5时基本相同。分析认为,化合物3是六元酸,在pH为2.5~4.5中磺酸基和羧基多以酸的形式存在;随着溶液pH的增加,磺酸基和羧酸的质子逐步被中和,至pH为5.5后,磺酸质子基本被中和,成为磺酸根负离子,致使化合物3在 λ_{max} 处的吸收强度明显提高。

2.2.2 化合物3对金属离子的识别

实验研究了化合物3在pH为2时与11种金属离子的作用,结果见图5。

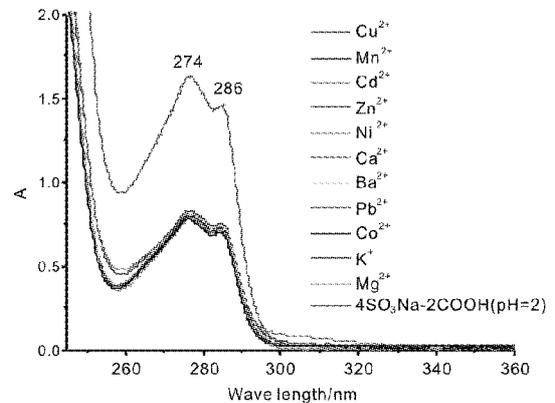


图5 不同金属离子对化合物3紫外光谱的影响(pH=2)
Fig.5 Influences of several metal ions on UV spectra of compound 3 (pH=2)

图5表明,在所研究的11种金属离子中,加入Cu²⁺后的化合物3的紫外吸收光谱与加入其余10种金属离子的紫外吸收光谱明显不同。加入Cu²⁺后,化合物3的最大吸收波长 λ_{max} 没有变化,但 λ_{max} 处的吸收强度明显提高,而加入其余10种金属离子的紫外吸收光谱与化合物3的紫外吸收光谱重合。因此,化合物3对Cu²⁺有识别作用。

2.2.3 化合物3对Cu²⁺的识别作用

由图5可知,化合物3对Cu²⁺有一定的识别作用,为探究化合物3对Cu²⁺的最低识别浓度,研究了在浓度为0.20mmol·L⁻¹的化合物3溶液中加入不同浓度的Cu²⁺的紫外吸收光谱,见图6。

从图6可以看出,随着Cu²⁺浓度的增大,化合物3的最大吸收波长 λ_{max} 处的吸收强度逐渐提高。在该条件下,化合物3对Cu²⁺的最低识别浓度为0.4mmol·L⁻¹。

3 结论

实验合成了上沿四磺酸钠下沿二羧酸衍生的水溶

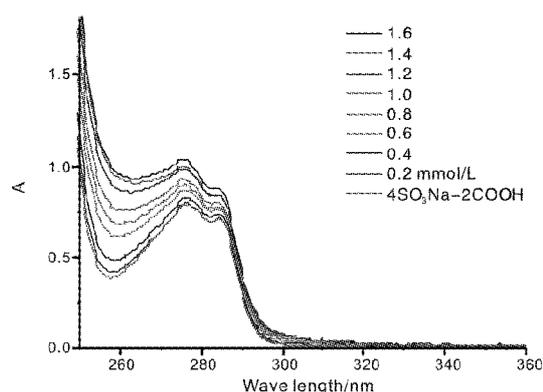


图 6 不同浓度 Cu^{2+} 对化合物 3 紫外吸收的影响
($C_{\text{化合物 3}} = 0.20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 2$)

Fig.6 Effect of concentration of Cu^{2+} on the UV spectra
of compound 3
(test condition: $C_{\text{Cu}^{2+}} = 0.20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 2$)

性杯[4]芳烃化合物 3, 用 $^1\text{H NMR}$ 、 $^{13}\text{C NMR}$ 、FT-IR 等表征结构。研究了加入 11 种金属离子对化合物 3 紫外吸收光谱的影响。结果表明, 在 pH 为 2 时, 化合物 3 对 Cu^{2+} 有识别作用; $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的化合物 3 对 Cu^{2+} 的最低识别浓度为 $4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

参考文献

- [1] Sergio Antonio Fernandes, Ricardo Natalino, M úrcio Jos é da Silva, et al. A Comparative Investigation of Palmitic Acid Esterification over P-sulfonic Acid Calix[4]Arene and Sulfuric Acid Catalysts Via $^1\text{H NMR}$ Spectroscopy [J]. Catalysis Communications, 2012, 26: 127-131.
- [2] Sergio Antonio Fernandes, Ricardo Natalino, Poliana Aparecida Rodrigues Gazolla, et al. P-Sulfonic Acid Calix [n]Arenes as Homogeneous and Recyclable Organocatalysts for Esterification Reactions[J]. Tetrahedron Lett., 2012, 53: 1630-1633.
- [3] Kui Wang, Dong-Sheng Guo, Hong-Qing Zhang, et al. Highly Effective Binding of Viologens by P-sulfonatocalixarenes for the Treatment of Viologen Poisoning[J]. J. Med. Chem., 2009, 52: 6402-6412.
- [4] 赵伟. 磺化杯芳烃与苯丙素类化合物包合行为的研究[D]. 山西大学, 2011.
- [5] 杨颖超, 刘海龙, 赵艳, 等. 盐酸可卡因与对磺化杯[4]芳烃相互作用的研究[J]. 分析测试学报, 2014, 33(7): 825-829.
- [6] Mohamed K., Abd El-Ranhan, Amr M. Mahmoud. A Novel Approach for Spectrophotometric Determination of Succinylcholine in Pharmaceutical Formulation Via host-guest Complexation with Water-soluble P-sulfonatocalixarene [J]. RSC Adv., 2015 (5): 62469-62476.
- [7] 杜谦. 磺化杯[n]芳烃与某些客体分子相互作用的光谱学研究[D]. 陕西师范大学, 2015.
- [8] Yu Liu, Bao-Hang Han, Yun-Ti Chen. Inclusion Complexation of Acridine Red Dye by Calixarenesulfonates and Cyclodextrins: Opposite Fluorescent Behavior [J]. J. Org. Chem., 2000, 65: 6227-6230.
- [9] Dong-Sheng Guo, Kui Chen, Hong-Qing Zhang, et al. Nano-supermolecular Assemblies Constructed from Water-soluble Bis(calyx [5]arenes) with Porphyrins and Their Photoinduced Electron Transfer Properties[J]. Chem. Asian J., 2009(4): 436-445.
- [10] Xiang Ma, Ruyi Sun, Weifeng Li, et al. Novel Electrochemical and pH Stimulus-responsive Supramolecular Polymer with Disparate Pseudorotaxanes as Relevant Unimers[J]. Polym. Chem., 2011(2): 1068-1070.
- [11] Yury Morzherin, Dmitry M. Rudkevich, Willem Verboom, et al. Chlorosulfonylated Calix [4]Arenes: Precursors for Neutral Anion Receptors with a Selectivity for Hydrogen Sulfate[J]. J. Org. Chem., 1993, 58: 7602-7605. □

Synthesis of Lower Rim Modified Sulfonated Calix [4]arene Derivative and Its Recognition to Some Metal Ions

LI Jia-jia, WANG Mao-can, ZHANG Xiao-mei, LUO Zai-gang, SHI Liang

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

Abstract: A water soluble calix [4] arene derivative of 5,11,17,23-tetrasulfonate-25,27-dicarboxy methoxy-26,28-dihydroxy-calix[4] arene (compound 3) was synthesized by sulphonation of 25,27-di(ethoxycarbonyl methoxyl)-26,28-dihydroxyl calix [4] arene (compound 2), which was obtained by three steps reactions using p-tere-butyl phenol as a starting material, with concentrated sulfuric acid. $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$ and FT-IR confirmed the structure of compound 3, and the effects of pH on its UV absorption spectrum were investigated by means of UV absorption spectrometry, then, the recognition properties of compound 3 to 11 metal ions were done as well. Results showed that the UV absorption spectrograms of compound 3 in the range of pH 2.5~4.5 appeared no discrepancies, but the absorption intensities at maximum absorption wavelength increased obviously when pH reached 5, especially pH did over 5.5. Compound 3 possessed the capability to recognize Cu^{2+} , and $4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ of Cu^{2+} was the minimal concentration which could be recognized by $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ of compound 3.

Key words: tetra-sulfonic di-carboxy methoxy calix [4] arene; synthesis; metal ions; recognition; Cu^{2+}

以豆腐渣为模板制备的 CuO 作为锂离子电池负极材料 及电化学性能的研究

吴晓静¹, 曹力霞^{1,2}, 刘阿钻¹, 余学会¹

(1.合肥工业大学化学与化工学院,安徽 合肥 230009;2.安徽化工学校,安徽 安庆 246100)

摘要:利用豆腐渣为模板,经煅烧处理后获得片层状的 CuO 产物,采用 X 射线衍射仪对样品进行物相分析,采用光电子能谱仪测定样品表面的元素成分。然后通过恒流充电实验检测 CuO 的电化学性能,100 次循环后充放电容量依然可高达 520mAh/g,均为一般商业碳电极材料的 1.4 倍,展现出了良好的循环寿命。以植物为模板制备的 CuO 产物能够有效地抑制充放电过程中的体积膨胀现象,减少粉化现象,具有优异的电化学性能,循环性能得到了很大改善,在锂离子电池负极材料领域中具有广阔的应用前景。

关键词:氧化铜;锂离子电池;负极材料;电化学性能

doi: 10.3969/j.issn.1008-553X.2017.02.013

中图分类号:TM912

文献标识码:A

文章编号:1008-553X(2017)02-0041-04

随着社会的发展,人们对于锂离子电池能量密度、循环性能和可靠性等参数的要求越来越高。在锂离子电池的各种电极材料中,过渡金属氧化物由于具有成本低、无毒害、环境友好、循环寿命长和理论比容量高等优点^[2-3],获得了广泛关注。其中作为典型代表的氧化铜由于其高的理论容量、广泛的资源储量、价格的适度性以及环境友好性等优点脱颖而出。

科学家索尼在研究用植物原料作为电极材料开发锂离子电池时发现,其与原来的锂离子电池相比^[4-5],电池容量在原理上可达到原来的 2 倍,其使用 2 个试制电池进行了实验,实验结果显示,可使便携式音乐播放器连续工作 1h 左右^[6]。

本文通过利用豆腐渣为模板,经煅烧处理后获得了片层状 CuO 产物^[7-9],对其测试和表征,然后通过电池组装及电化学性能测试,以验证其改善材料的电化学性能。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

HJ-3 恒温磁力搅拌器(江苏中大仪器厂);JK-5800 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);DHG-9101-OSA 电热恒温鼓风干燥箱(上海三发科学仪器有限公司);DZF-6020 真空干燥箱(上海博迅实业

有限公司医疗设备厂);JJ-1 定时电动搅拌器(江苏金坛市金城国胜实验仪器厂)。

豆腐渣从日常生活中收集;硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、磷酸(H_3PO_4)和氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)均购于国药集团化学试剂有限公司;乙醇(上海振兴化工一厂);导电炭(SP,河南新能源动力电池总厂);聚四氟乙烯(PVDF)(国药集团上海试剂有限公司);电解液(1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ (V:V=1:1),阿拉丁试剂有限公司)。实验所用试剂均为分析纯,实验用水为 Milli-Q 超纯水(电导率:18.2 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

1.2 产物制备

1.2.1 豆腐渣前处理

称取豆腐渣 5g 加入 70mL 的磷酸溶液中搅拌均匀,将上述溶液加入 100mL 的不锈钢聚四氟乙烯反应釜中,放入 150℃烘箱加热 12h 后取出,待其自然冷却后抽滤,然后用水洗涤至中性,真空干燥箱中干燥后备用。

1.2.2 CuO 的合成

称取处理后的豆腐渣 500mg,分散在 50mL 0.5M 硝酸铜溶液中,加入 1mL 氨水,在室温下磁力搅拌 24h,然后冷冻干燥 2 天收集样品。最后,将干燥好的样品置于马弗炉中,在 800℃空气环境中煅烧 1h,得到最终产物

收稿日期:2016-11-15

作者简介:吴晓静(1966-),男,博士,副教授,从事溶液化学和化学计量学研究,18919661461, wuxiaojing@estc.edu;通讯联系人:曹力霞(1985-),女,讲师,从事工业分析与检验及教学工作,13955682325。

CuO。

1.3 测试与表征

采用 DX-2700 型 X 射线衍射仪(Cu K α 射线作为发射源,波长为 1.54056Å)对样品进行物相分析,测试电压为 40V,电流为 100mA,扫描速度为 6°/min;采用 SU 1510 型扫描电镜(加速电压 10kV)观察产物形貌与结构;采用 ESCALAB250 型光电子能谱仪(美国 Thermo 公司,激发源为 Al K α ($h\nu=1486.6\text{eV}$),功率 150W(10 kV \times 15mA),真空室压力为 $1 \times 10^{-6}\text{Pa}$,以电子结合能 284.6eV 的 C1s 进行校正)测定样品表面的元素成分。

1.4 电池组装及电化学性能测试

实验中的电极片制作方法是将 CuO、乙炔黑和聚偏氟乙烯(PVDF)按照 80 : 10 : 10 的质量比例逐步加入到玛瑙研钵中研磨均匀,然后加入 N-甲基吡咯烷酮(NMP)做分散剂,继续研磨直至均匀后使用刮刀涂布法将其均匀涂布于铜箔上,放入 100°C 下真空干燥 12h,最后用冲片机冲片,制备成直径为 14mm 的电极片。电池的组装是在充满氩气的手套箱中进行,其中氧气和水蒸气的浓度要低于 $0.5\text{mL}/\text{m}^3$,以 1mol L^{-1} 的 $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ (体积比 1 : 1)作为电解液,聚丙烯膜(PP)(直径 18mm)作为电池隔膜,金属锂片作为对电极,组装成 CR2016 式扣式电池。将组装好的电池在新威高精度电池性能测试系统上进行充放电性能测试,测试电压为 0.01~3V。采用 Zahner Zennium 电化学工作站对制成的扣式电池进行循环伏安测试(CV)和交流阻抗测试(EIS)。CV 测试的电压扫描范围为 0.01~3V,扫描速率为 $0.1\text{mV}/\text{s}$,EIS 测试的小振幅电压为 5mV,频率范围为 0.01Hz~1.0MHz。

2 结果与讨论

2.1 产物的物相与组成

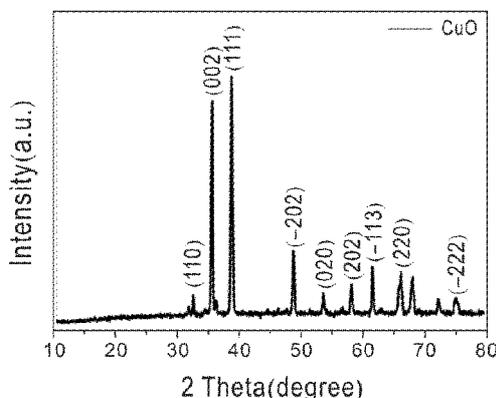


图 1 CuO 的 XRD 衍射图谱

Fig.1 XRD diffraction patterns of the CuO

图 1 是样品 CuO 的 XRD 衍射图谱。从图 1 可看

出,经过煅烧后所得到样品 CuO 的特征峰与晶相 CuO 的标准特征峰基本吻合(JCPDS 卡片 No.48-1548)。在 2θ 位于 32.4° 、 35.5° 、 38.85° 、 48.65° 、 53.55° 、 58.1° 、 61.5° 、 66.15° 和 74.95° 处的衍射峰分别对应着 CuO 的(110)(002)(111)(-202)(020)(202)(-113)(220)和(-222)晶面,说明在煅烧后所获得的固体样品是纯的 CuO。

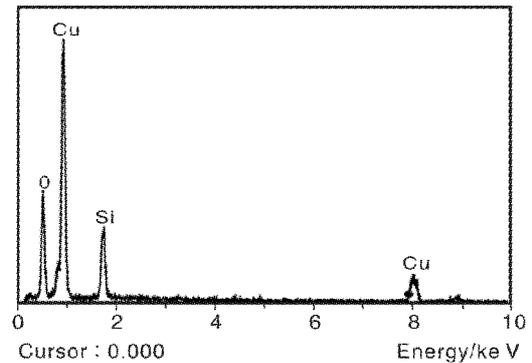


图 2 CuO 的 EDS 图谱

Fig.2 EDS analysis of CuO

图 2 是产物 CuO 的 EDS 分析图。从图 2 可知,产物主要由 Cu 和 O 两种元素构成(Si 衍射峰的存在是使用硅晶片基板所致),这与前述的 XRD 谱图中得出的结论一致,说明我们成功制备了 CuO 产物,煅烧可以完全去除作为模板的豆腐渣。

2.2 产物的形貌

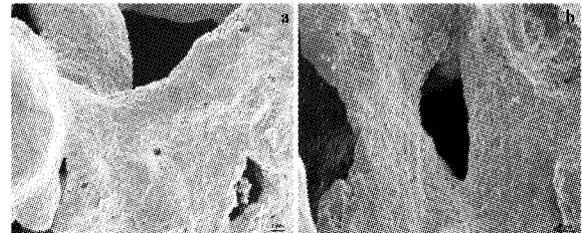


图 3 CuO 的 SEM 图

Fig.3 SEM images of CuO

图 3 显示的是产物 CuO 的 SEM 图。从图 3 可以观察到,所得的 CuO 呈现片层状结构,层与层之间贴合比较紧密,这种致密的层状结构有利于维持 CuO 的结构稳定性,因而能够为充放电过程中的锂离子提供可靠的空间结构,并且不易受到充放电过程中的放热影响,因而有效地抑制了体积膨胀效应,改善了材料的循环特性。

2.3 氮气吸脱附实验

为了进一步了解产物的孔径分布状况,我们对所得的 CuO 样品进行了氮气吸脱附实验,所得结果如图 4 所示。从图 4 的曲线可知,所得 CuO 样品的比表面积为 $6.5136\text{m}^2/\text{g}$,孔径约为 2.5nm。产物的多孔结构有利于促

进电解液进入活性材料中,改善材料的电化学性能。

2.4 产物的电化学性能分析

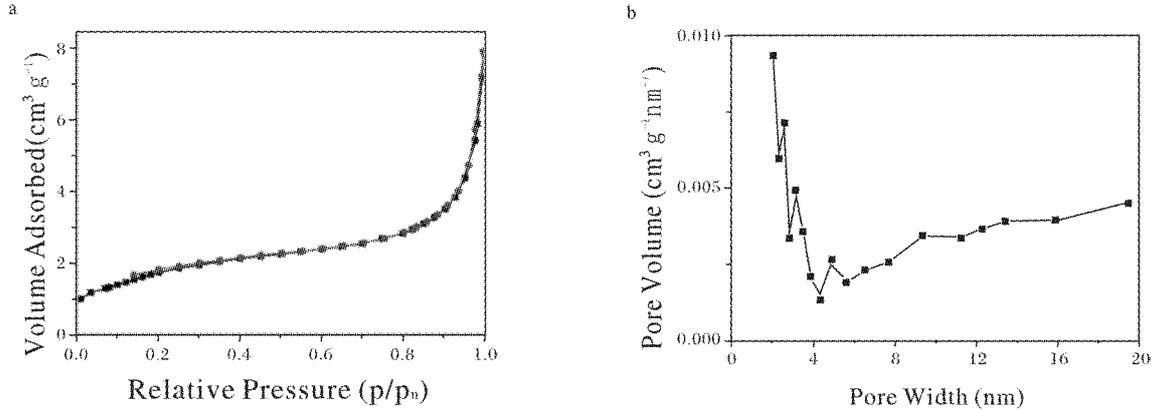


图 4 CuO 的氮气吸脱附等温曲线和孔径分布图

Fig.4 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distributions of CuO

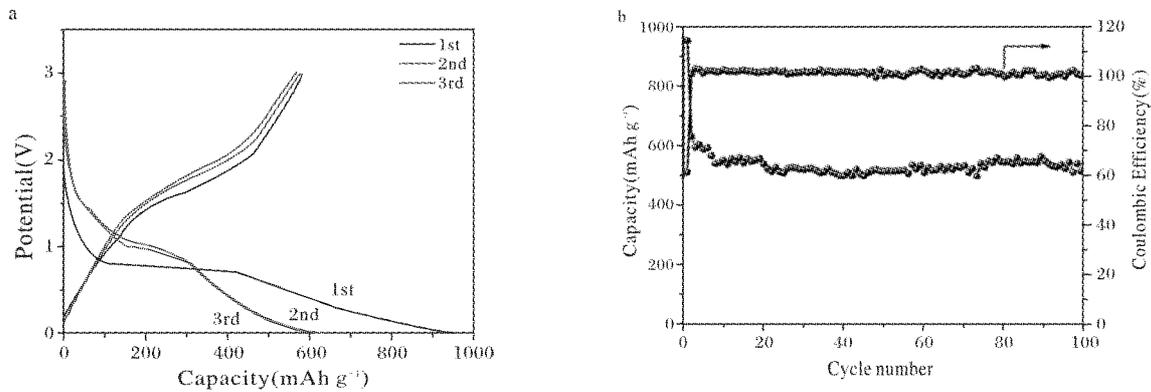


图 5 (a) CuO 前 3 次循环性能测试图 (b) CuO 在 100mA/g 电流密度下的充放电容量图

Fig.5 (a) Cycling performance of CuO at the first three cycles; (b) Charge and discharge capacity for CuO at the current density of 100mA/g

通过恒流充放电实验检测了 CuO 的电化学性能,图 5(a)和(b)分别为 CuO 在电流密度为 100mA/g 条件下的循环容量和不同次数的充放电容量图。从图 5(a)可以看出,CuO 首次放电比容量可达到约 950mAh/g,在第二次循环中仍然具有约 640mAh/g 的容量,并且第三次循环与第二次循环几乎没有变化,这充分说明了所制备的 CuO 产物具有优异的储锂性能和循环稳定性,在 100 mA/g 的电流密度下循环 100 次后,放电比容量依然高达约 520mAh/g,约为一般商业碳电极材料的 1.4 倍。另外,从图 5(b)还可以发现,100 次循环后,电池的库伦效率仍然保持约 100%,也说明材料具有良好的电化学性能。

图 6(a)是片状 CuO 产物在不同的电流密度下放电容量循环图,从图中可以看出,随着电流密度的不断增大,复合物的放电比容量逐渐减小,但是在不同的充电密度下也具有一定的稳定性,而且当放电电流重新回到 0.1A/g 的电流密度时,复合物的比容量也回到了初始数

值,说明复合物有着较高的循环稳定性。图 6(b)是 CuO 产物的电化学阻抗谱的 Nyquist 曲线,从图中可以看出,产物的电化学阻抗谱图中均包含了高-中频部的半圆部分和低频部的直线部分。高-中频部半圆的直径大小代表的是电极界面的电荷转移阻抗,在低频区斜线反映的是锂离子电池的扩散阻抗,又叫 Warburg 阻抗,直线的斜率越接近于 1,说明扩散阻抗越小;若直线的斜率发生变化,说明界面有弥散效应。从图中可知,由产物的 Nyquist 曲线的半圆直径可知产物的电荷转移电阻约为 150 Ω ,且存在一定的弥散效应。

3 结论

本文利用豆腐渣为模板,经煅烧处理后获得了片层状的 CuO 产物,该产物能够有效地抑制充放电过程中的体积膨胀现象,减少了粉化现象,具有优异的电化学性能,循环性能得到了很大改善,100 次循环后充放电容量依然高达 520mAh/g,约为一般商业碳电极材料的 1.4 倍,展现出了良好的循环寿命,说明以植物为模板制

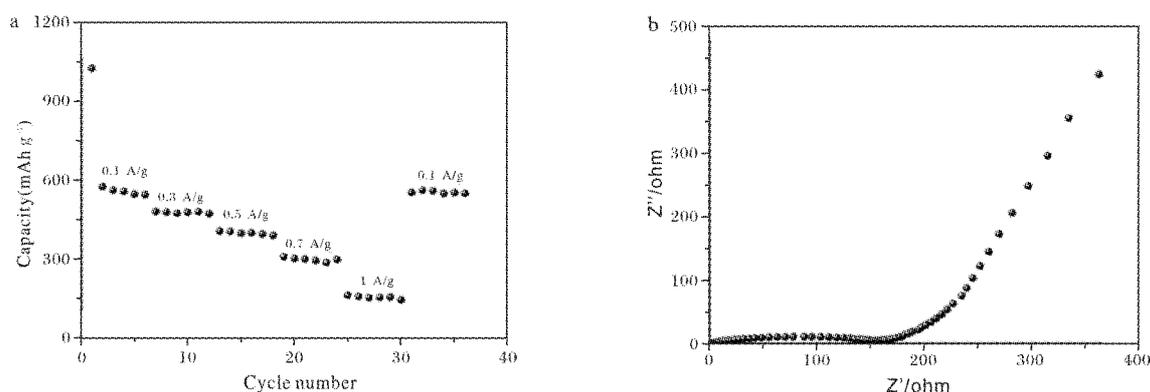


图 6 (a) CuO 的倍率性能图 (b) CuO 的电化学阻抗谱的 Nyquist 图, 测试频率范围为 0.01Hz~1.0MHz
Fig.6 (a) Rate capability of CuO; (b) Nyquist plots of CuO electrodes measured in the frequency range between 0.01Hz~1.0MHz

备的 CuO 产物的电化学性能得到了巨大的提升, 在锂离子电池负极材料领域中具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] POIZOT P, LA RUELLE S, GRUGEON S, et al. Transition-metal Oxides as Negative-electrode Materials for Lithium-ion batteries [J]. Nature, 2000, 407: 496-499.
- [2] D.Wang, Q.Miao, M.Pecht. Prognostics of Lithium-ion Batteries Based on Relevance Vectors and a Conditional Three-parameter Capacity Degradation Model [J]. Journal of Power Sources, 2013, 239: 253-264.
- [3] H. Qiao, L. F. Xiao, L. Z. Zhang. Phosphatization: A Promising Approach to Enhance the Performance of Mesoporous TiO₂ Anode for Lithium Ion Batteries [J]. Electrochemistry Communications, 2008, 10(4): 616-620.
- [4] L.Sun, K.Q.Qiu. Vacuum Pyrolysis and Hydrometallurgical Process for the Recovery of Valuable Metals from Spent Lithium-ion Batteries [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 194: 378-384.
- [5] H.K.Liu, G.X.Wang, Z.P.Guo, et al. Nanomaterials for Lithium-ion Rechargeable Batteries [J]. Journal of Nanosci Nanotechnology, 2006, 6(1): 1-15.
- [6] L. C. Chen, L. Z. Xie, M. Z. Wang, et al. Preparation of Three-dimensional Inverse Opal SnO₂/graphene Composite Microspheres and Their Enhanced Photocatalytic Activities [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(6): 2991-2998.
- [7] Wang L, Gong H, Wang C, et al. Facile Synthesis of Novel Tunable Highly Porous CuO Nanorods for High Rate Lithium Battery Anodes with Realized Long Cycle Life and High Reversible Capacity [J]. Nanoscale, 2012, 4(21): 6850-6855.
- [8] Feng L, Xuan Z, Bai Y, et al. Preparation of Octahedral CuO Micro/nanocrystals and Electrochemical Performance as Anode for Lithium-ion Battery [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 600: 162-167.
- [9] Hu L, Huang Y, Zhang F, et al. CuO/Cu₂O Composite Hollow Polyhedrons Fabricated from Metal-organic Framework Templates for Lithium-ion Battery Anodes with a Long Cycling Life [J]. Nanoscale, 2013, 5(10): 4186-4190. □

Transition CuO Prepared by Soybean Curb Residue as a Template for Lithium Ion Battery Anode Materials and Studies of Electrochemical Properties

WU Xiao-jing¹, CAO Li-xia^{1,2}, LIU A-zuan¹, YU Xue-hui¹

(1. School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. Anhui Chemical Engineering School, Anqing 246100, China)

Abstract: A template prepared by soybean curb residue, the lamellar CuO product was got by calcination treatment, the phase of the sample is analysed by X-ray diffraction, elements on the surface of the samples are measured by photoelectron spectrometer and then charge and discharge experiment testing the electrochemical performance of CuO via the constant current. The discharge capacity is still high 620mAh/g after 100 cycles, that is about 1.4 times of general commercial carbon electrode material, which is showed good cycle life. CuO product template prepared by plants can effectively inhibit the process of charge and discharge volume expansion phenomenon, reduce the phenomenon of the powder, has excellent electrochemical performance, the cycle performance is greatly improved, the production has broad application potential in the field of lithium ion battery anode materials.

Key words: copper oxide; lithium ion battery; anode material; electrochemical performance

MCM-41 分子筛的合成

宋瑾¹, 吴凤龙², 双喜², 张心妍²

(1.河套学院农学系, 内蒙古 巴彦淖尔 015000; 2.河套学院理学系, 内蒙古 巴彦淖尔 015000)

摘要:以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为结构模板剂, 正硅酸乙酯(TEOS)为硅源, 正庚烷(MSDS)为辅助剂, 合成出了 MCM-41 分子筛, 并采用傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)对分子筛结构进行了表征。探索了 pH 值、CTAB 用量、MSDS 用量、晶化温度和晶化时间对分子筛质量吸水率的影响。结果表明: 反应体系 pH 值 = 10, n(CTAB) : n(TEOS) = 0.06, n(MSDS) : n(CTAB) = 4, 晶化温度 120℃, 晶化时间 24h 为最佳合成条件。

关键词: MCM-41; 分子筛; 合成

doi: 10.3969/j.issn.1008-553X.2017.02.014

中图分类号: O643.36 文献标识码: A 文章编号: 1008-553X(2017)02-0045-03

经过 30 余年的发展, MCM-41 分子筛在催化、生物化学、吸附、分离等领域的应用愈加广泛^[1]。合成 MCM-41 的方法主要包括水热合成法、微波辅助合成法、干粉合成法、相转变法和湿胶焙烧法等^[2]。水热合成法是制备该分子筛最常用的方法, 在密闭的反应釜中, 通过对前驱体加热而自生蒸气压, 加快了反应速率。由于水热合成法是将原料置于密闭的高温高压的反应条件下, 加快了反应速率, 因此水热合成法是合成分子筛最主要的合成方法。利用水热合成法制备 MCM-41 分子筛的过程中, 反应体系 pH 值、投料比、晶化时间、晶化温度等参数及模板剂、辅助剂、硅源等脱除的过程对产品的结构和性能均有不同程度的影响。

本文以 CTAB 为模板剂, TEOS 为硅源, MSDS 为辅助剂, 采用水热合成法, 后用乙醇做溶剂抽提产品, 再氮气保护焙烧, 合成出 MCM-41 分子筛。同时, 利用 FTIR 对 MCM-41 分子筛的结构进行表征。

1 实验部分

1.1 药品及仪器

CTAB, 分析纯; TEOS, 分析纯; MSDS, 分析纯; 氢氧化钠, 分析纯; 95% 无水乙醇, 分析纯。三口烧瓶, 100mL; SXJQ-1 型数显恒速电动搅拌器; HH-2 型双孔数显恒温水浴锅; TSZ-3D 型反应釜, 100mL, 最高工作温度 400℃, 最高工作压力 22MPa, 最高搅拌速率 2500r/min; QSH-VTF-1400T 型管式炉, 最高温度 1400℃, 升温速率 0~20℃/min, 最大电压及功率 220V/3000W。

1.2 实验方法

在装有搅拌器和温度计的三口烧瓶中加入所需量的 CTAB, 用少量水加热溶解后(溶解温度小于 70℃)加入 MSDS。搅拌 20min, 滴加 TEOS, 滴加时间控制在 10min 之内。滴加完毕数分钟后, 用 30% 的氢氧化钠调节 pH 值, 得到白色乳液。将乳液装入聚四氟乙烯反应釜中, 在指定温度下晶化一段时间。将所得产物先用乙醇抽提, 后用蒸馏水洗涤至中性, 抽滤, 在 70℃ 下烘干, 氮气保护焙烧 6h, 焙烧温度 550℃。产品为白色固体粉末。

1.3 产品测试与表征

1.3.1 质量吸水率的测定

质量吸水率由重量法测定^[3], 计算公式如下:

$$W = \frac{G_1 - G_0}{G_0} \times 100\%$$

式中: W- 质量吸水率, %; G₀- 样品的质量, g; G₁- 样品吸水 24h 后的质量, g。

1.3.2 FTIR 结构测定

采用 KBr 压片法制备样品, 使用 FTIR-7600 型傅立叶变换红外光谱仪, 分辨率为 4cm⁻¹, 扫描次数 32 次。

2 结果与讨论

2.1 pH 值对质量吸水率的影响

调节反应体系的 pH 值, 可以调整 MCM-41 的规整性, 从而影响分子筛的质量吸水率。从图 1 可以看出, pH 值在 10 左右制得的 MCM-41 的质量吸水率最高, 为 55%。高于或者低于该 pH 值, 其质量吸水率呈下降趋

收稿日期: 2016-12-14

基金项目: 河套学院科学技术研究自然科学一般项目(HYZY201401)

作者简介: 宋瑾(1984-), 女, 蒙古族, 毕业于太原理工大学, 硕士, 讲师, 从事功能高分子材料改性工作, 15647812062, songjin198472@163.com。

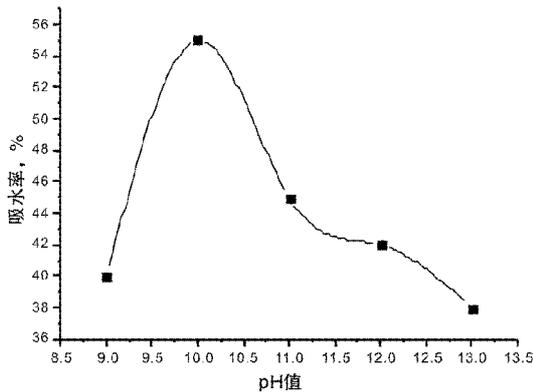


图 1 pH 值对质量吸水率的影响

势。这是因为在碱性溶液中,正硅酸乙酯水解缩聚反应方程式为 $\text{Si}(\text{OR})_4 + n\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SiO}_{(n-m)/2}(\text{OR})_{4-n}(\text{OH})_m$ 。pH 值过大时,过多的 OH^- 会抑制阴离子聚体的生成;pH 值较小时,多聚阴离子浓度低,吸附在 CTAB 表面,参与聚合反应的硅氧阴离子变少,吸水率降低。所以,适度的 pH 值可以改变 OH^- 的浓度,进而改变多聚阴离子的浓度,从而控制反应程度。因此体系的 pH 值选择 10 为最佳。

2.2 CTAB 用量对质量吸水率的影响

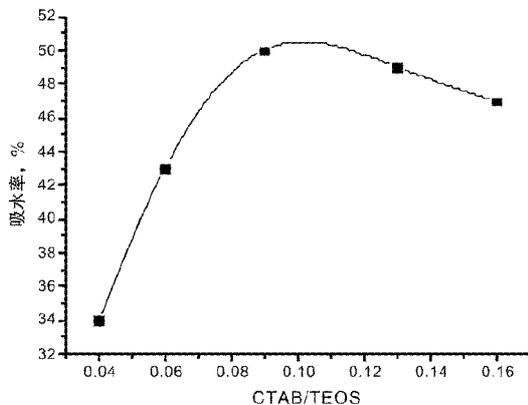


图 2 CTAB 与 TEOS 的摩尔比对质量吸水率的影响

在反应过程中,CTAB 与 TEOS 的用量比可以控制结晶的发展结果。由图 2 可以看出,随着 CTAB 与 TEOS 的摩尔比的增大,合成出的 MCM-41 的质量吸水率呈现先陡增后缓减的趋势。当 CTAB 与 TEOS 的摩尔比为 0.09 时,质量吸水率最大,为 50%。这是因为 CTAB 作为表面活性剂,用量较少时达不到 CMC 值,反应体系中胶束浓度低,很难吸附阴离子聚体;当用量较多时,CTAB 表面电场过强,导致其与硅酸盐之间的电荷密度匹配性差。因此 CTAB 与 TEOS 的最佳摩尔比为 0.09。

2.3 MSDS 用量对质量吸水率的影响

MSDS 的加入可以有效地增加 MCM-41 分子筛的尺寸,并在一定范围内改善相结构。由图 3 可以看出,当

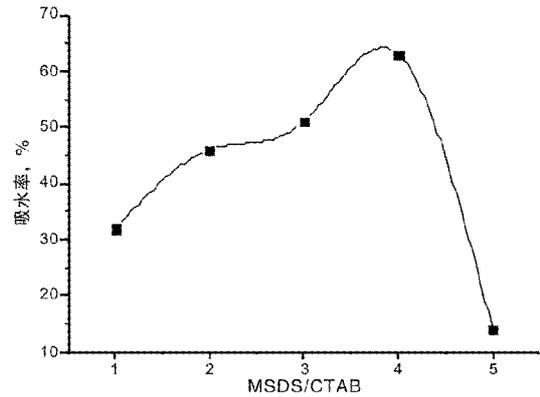


图 3 MSDS 与 CTAB 的摩尔比对质量吸水率的影响

MSDS 与 CTAB 的摩尔比小于 4 时,随着用量比的增加,质量吸收率随之增加,最大吸收率为 60%;当 MSDS 与 CTAB 的摩尔比大于 4 时,随着用量比的增加,吸收率大幅减少。这是因为在反应体系中,MSDS 可以进入到 CTAB 所形成的胶束内部,增大了胶束的体积,进而增大了吸附阴离子的能力。但过多地加入 MSDS,多余的 MSDS 会使 MCM-41 分子筛的孔径分散度变大,有序度降低,质量吸水率自然降低。因此 MSDS 与 CTAB 的最佳摩尔比为 4。

2.4 晶化温度对质量吸水率的影响

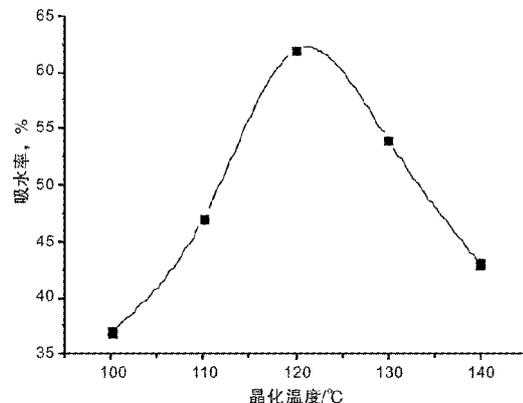


图 4 晶化温度对质量吸水率的影响

晶化温度对 MCM-41 分子筛的形貌、孔结构和性能等方面均有影响。由图 4 可以看出,晶化温度对 MCM-41 分子筛的质量吸水率呈现先升高后下降的趋势,晶化温度为 120 °C 时,质量吸水率达到最大值 62%。这说明,在一定的晶化温度范围内,温度的升高促进了由聚集体形成胶团结构的晶化速度,加速了晶核形成。但晶化温度过高也能破坏胶团结构,加大了 MCM-41 转变成热稳定性更好的 MCM-48 的几率。此外,合适的晶化温度也能除去剩余的 MSDS。因此最佳晶化温度是 120 °C。

2.5 晶化时间对质量吸水率的影响

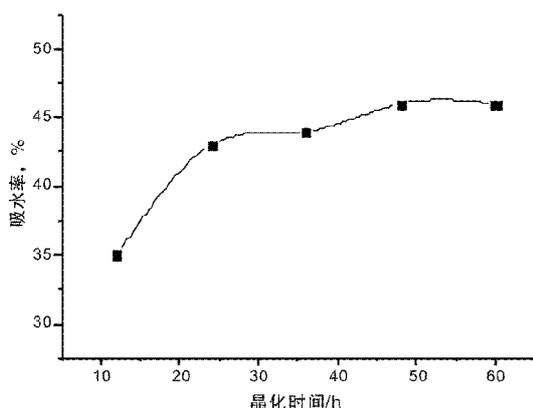


图5 晶化时间对质量吸水率的影响

晶化时间对 MCM-41 分子筛的结晶度、晶化过程和性能等方面均有影响。由图 5 可以看出,当晶化时间小于 24h 时,晶化时间增加,MCM-41 分子筛的质量吸水率也增加;当晶化时间大于 24h 时,质量吸水率随晶化时间的增加而增加的趋势放缓。说明晶化时间 24h 是晶化过程的完成期。虽然过长晶化时间对 MCM-41 分子筛的结晶度的增加有利,但意义不大。因此最佳晶化时间是 24h。

2.6 MCM-41 分子筛的 FTIR 表征

对产物 MCM-41 分子筛进行红外表征,如图 6 所示。由图 6 可以看出,波数为 3405cm^{-1} 为游离态的水中 O-H 键的伸缩振动峰, 1634cm^{-1} 为其弯曲振动峰; 1468cm^{-1} 为铵盐中 N-H 键的弯曲振动峰; 1059cm^{-1} 和 800cm^{-1} 为 Si-O 键的伸缩振动峰; 571cm^{-1} 和 452cm^{-1} 为其弯曲振动峰^[4-6]。以上特征吸收峰与文献报道一致^[7],表明成功的合成出 MCM-41。

3 结论

以 CTAB 为模板剂,TEOS 为硅源,MSDS 为辅助

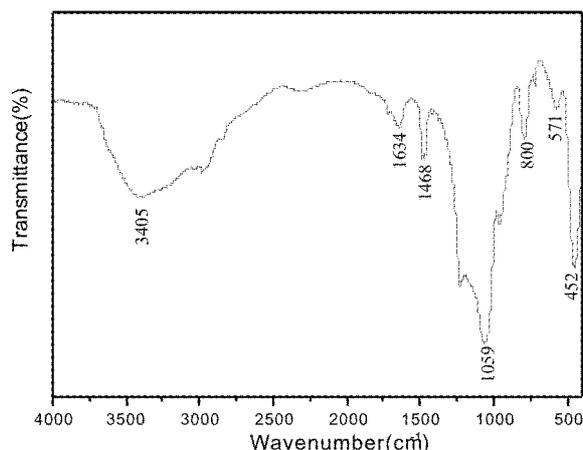


图6 MCM-41 的红外光谱图

剂,采用水热合成法,后用乙醇做溶剂抽提产品,再氮气保护焙烧,合成出 MCM-41 分子筛并得到了最佳工艺条件:反应体系 pH 值 =10, $n(\text{CTAB}) : n(\text{TEOS}) = 0.06$, $n(\text{MSDS}) : n(\text{CTAB}) = 4$,晶化温度 120°C ,晶化时间 24h,并通过 FTIR 确证了其结构。

参考文献

- [1] 汪颖军,刘闯,孙裔磊,等. MCM-41 介孔分子筛的合成、改性及应用研究进展[J].能源化工,2015,36(2):46-51.
- [2] 孟桂花,王绪根,郭海,等. 微波法合成 MCM-41 介孔分子筛及吸附性能研究[J].当代化工,2011,40(4):344-346.
- [3] 张君,吴秀文,马鸿文,等. 不同孔径 MCM-41 介孔分子筛的合成及吸附性能研究[J].材料导报,2006,20(6):216-221.
- [4] 徐寿昌.有机化学[M].北京:高等教育出版社,2001.
- [5] 尹东东.有机化学[M].北京:高等教育出版社,2011.
- [6] 胡宏纹.有机化学[M].北京:高等教育出版社,2005.
- [7] 梅明华,楼辉.中孔分子筛 MCM-41 的合成与表征[J].杭州大学学报(自然科学版),1998,25(2):62-65.□

Synthesis of Molecular Sieve MCM-41

SONG Jin¹, WU Feng-long², SHUANG Xi², ZHANG Xin-yan²

(1. Department of Agriculture, Hetao College, Bayannur 015000, China; 2. Department of Science, Hetao College, Bayannur 015000, China)

Abstract: Molecular sieve MCM-41 was synthesized using cetyl trimethyl ammonium bromide(CTAB) as structural template, ethyl orthosilicate (TEOS) as silica source and n-heptane (MSDS) as adjuvant. The effects of pH, CTAB, MSDS, the crystallization time and the crystallization temperature on synthesis of molecular sieve MCM-41 are studied in detail. The results show that the best reaction is the molar ration of CTAB to TEOS is 0.06 and MSDS to CTAB is 4, the crystallization temperature is 120°C and the crystallization time is 24h.

Key words: MCM-41; molecular sieve; synthesis

是因为温度升高到一定程度时,聚醚中双键反生其他的聚合反应,从而改变了聚醚与硅氧烷之间的摩尔比,造成硅氧烷转化率降低。歧化反应也造成产品色泽加深,最佳反应温度控制在 $100^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 。反应温度对硅氧烷转化率的影响见图1。

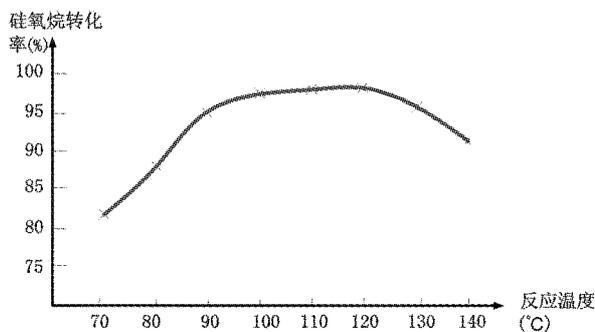


图1 反应温度对硅氧烷转化率的影响

2.2 反应时间的影响

实验表明,随着反应时间的延长,含氢硅油的转化率随之提高。反应时间超过一定值时,反应转化率不再增加。继续延长反应时间,含氢硅油的转化率下降。这是因为随着反应时间的延长,副反应的产物增加,残留的硅氢键由于交联凝胶化作用导致产物分解,且随着反应时间的延长,物料色泽加深,较佳反应时间为 $8 \sim 10\text{h}$ 。反应时间对硅氧烷转化率的影响见图2。

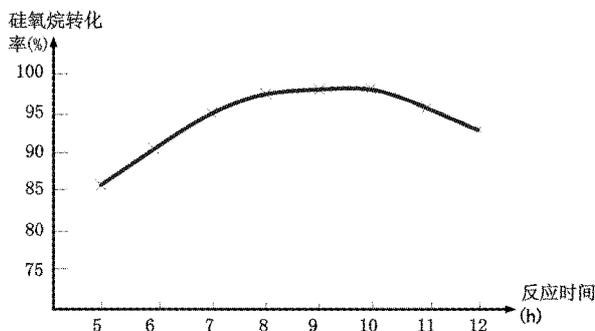


图2 反应时间对硅氧烷转化率的影响

2.3 催化剂的影响

硅氢加成反应中的催化剂主要有均相催化剂和固相催化剂。常用的均相催化剂是Speier催化剂。固相催化剂主要采用络合和吸附原理制得:络合原理是将氯铂酸与有机物进行络合反应,生成固体络合物;吸附原理是采用活性炭或硅藻土等多孔物,将催化剂吸附在载体的多孔内,制成固相催化剂。实验表明:均相催化剂和固相催化剂对烯基聚醚与硅氧烷的加成反应均有降低反应活化能的作用,都具有高效的催化效果。固相催化剂可以重复使用,但催化剂制备工艺复杂,制备参数控制精度要求较高。

硅氢加成过程中,催化剂的用量对反应转化率有非常重要的影响。起初,随着催化剂用量的增加,反应速率逐渐加快。这是因为起初催化剂用量较少,反应速率低,没有达到最佳催化效果;随着反应体系中催化剂浓度的升高,Si-H键与催化剂发生有效碰撞的几率增大,使得加成反应速率增大,转化率增加。实验表明:当催化剂用量继续增加至 100mg/kg 之后,反应速率基本恒定,且产品色泽随浓度提高而加深,主要是因为催化剂量过高,促进了副反应发生。适宜的催化剂用量在 $80 \sim 100\text{mg/kg}$ 。催化剂用量对硅氧烷转化率的影响见图3。

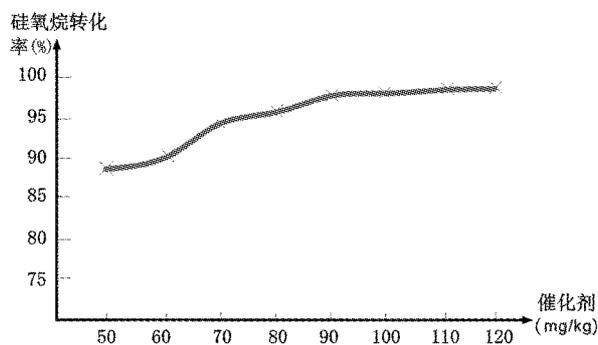


图3 催化剂用量对硅氧烷转化率的影响

2.4 合成反应过程控制及产物表征

在反应初期,反应不完全,反应体系中有残余的含氢硅油、聚醚等,整个体系呈乳白色浑浊状。随着反应进行,当硅氢化反应完全后,体系会变成均相透明液体。因此,反应混合物从乳白浑浊到澄清透明是判断硅氢化反应是否完全的一个重要依据,可作为一个简单直观的控制方法。

本课题对比了原料硅氧烷与合成产品氢谱图,氢谱分析中以氘代氯仿作溶剂,在 4.646mg/kg 处为Si-H键的特征吸收峰。经充分反应,在产品氢谱图中, 4.646mg/kg 处为Si-H键的特征吸收峰消失,说明硅烷的氢化反应已完全。硅氧烷氢谱图见图4,图5为有机硅产品氢谱图。

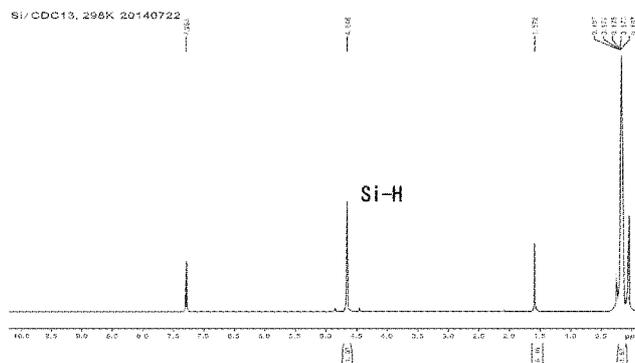


图4 原料硅氧烷氢谱图

(下转第52页)

微波诱导 H₂O₂ 降解罗丹明 B 溶液的研究

李江, 陈志敏, 张翠红

(太原工业学院化学与化工系, 山西 太原 030008)

摘要:研究了微波诱导 H₂O₂ 降解罗丹明 B 的效果。主要考查了微波辐射时间、双氧水的投加量、罗丹明 B 初始浓度、溶液 pH 值、微波功率等因素对罗丹明 B 降解率的影响。实验结果表明:罗丹明 B 浓度为 10mg/L, 30% 的双氧水 2mL, 800W 微波辐射 8min, 罗丹明 B 的降解率可达 88.3%; 实验还发现, 微波或双氧水单独作用于罗丹明 B 溶液, 基本没有降解作用。

关键词:微波辐射; H₂O₂; 罗丹明 B; 降解率

doi: 10.3969/j.issn.1008-553X.2017.02.016

中图分类号: X788

文献标识码: A

文章编号: 1008-553X(2017)02-0050-03

工业染料废水处理方法有生物法、絮凝法、高级氧化法、电化学法等^[1]。微波/H₂O₂组合系统是在过氧化氢和微波技术的基础上发展起来的高效氧化技术,其原理是 H₂O₂ 在微波作用下产生氧化性极强的羟基自由基(·OH)与有机物质作用,使有机物降解并最终完全矿化。此方法具有氧化彻底,反应速度快,处理效率高,无公害等独特的优势及巨大的潜力^[2-4]。

罗丹明 B 是一种较典型的三苯甲烷类有机染料,致癌性很强,是染料废水常见的组分之一。本文以 H₂O₂ 为基本原料,辅助微波辐射,研究其对罗丹明 B 的降解性能,为三苯甲烷染料废水处理研究提供一定的参考价值。

1 实验部分

1.1 仪器和材料

WBFY-205 微电脑微波化学反应器(天津科诺仪器设备有限公司); 722s 分光光度计(上海棱光技术有限公司); 85-2 恒温磁力搅拌器(常州国华电器有限公司); STARTER2100 酸度计(上海奥豪斯仪器有限公司)。双氧水(30%, 分析纯, 天津政成化学制品有限公司); 浓硫酸(优质纯, 洛阳市化学试剂厂); 罗丹明 B(生物染色剂, 天津市光复精细化工研究所)。

1.2 实验方法

将加入 H₂O₂ 水溶液的罗丹明 B 溶液置于圆底烧瓶中, 接回流装置, 微波辐射, 定时移取少量溶液冷却至室温, 测定溶液的吸光度值, 计算罗丹明 B 的降解率。罗丹明 B 的降解率计算公式:

$$D = (1 - A_t/A_0) \times 100\%$$

式中: A₀—降解之前溶液吸光度; A—降解后溶液吸

光度。

2 结果与讨论

2.1 微波辐射时间对降解率的影响

在 100mL 10mg/L 的罗丹明 B 溶液中加入 30% H₂O₂ 2mL, 800W 微波辐射, 罗丹明 B 的降解结果如图 1。

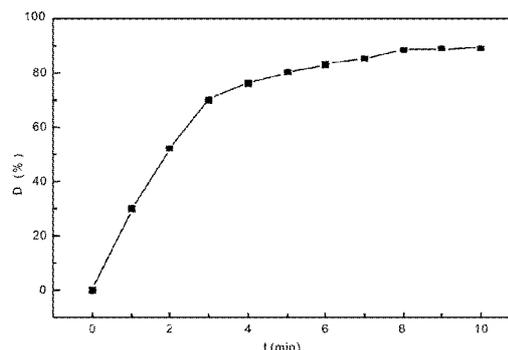


图 1 微波辐射时间对降解率的影响

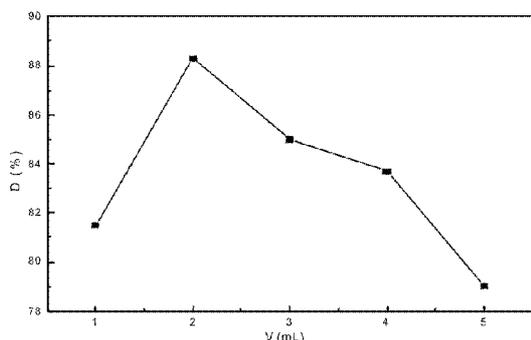
Fig.1 Effect of irradiation time on degradation rate

由图 1 可以看出, 随着反应时间的延长, 罗丹明 B 的降解率逐渐增加, 反应 8min 后降解反应达到平衡, 降解率最大达到 88.3% 趋于稳定。

2.2 双氧水用量对降解率的影响

100mL 10mg/L 的罗丹明 B 溶液中, 加入 30% H₂O₂ 不同的量, 微波辐射 8min, 降解结果如图 2。

H₂O₂ 是体系中产生·OH 的主体, H₂O₂ 的用量将直接影响羟基自由基的生成量, 对氧化效率起决定作用。由图 2 可知, 随着 H₂O₂ 用量的增加, 罗丹明 B 的降解率增大, 当 H₂O₂ 的用量为 2mL 时, 罗丹明 B 的降解率达到 88.3%, 说明在降解过程中随 H₂O₂ 用量加大, ·OH 的产生量随之增加, 罗丹明 B 的降解率也随之增加; 当

图2 H₂O₂ 用量对降解率的影响Fig.2 Effect of amount H₂O₂ on degradation rate

H₂O₂ 的用量超过 2mL 时,罗丹明 B 的降解率出现下降,这是因为过量的 H₂O₂ 与 ·OH 反应生成了 H₂O 和 O₂,消耗了 ·OH^[5],使罗丹明 B 降解率降低。

2.3 罗丹明 B 起始浓度对降解率的影响

100mL 不同浓度的罗丹明 B 溶液,分别加入 30% 的 H₂O₂ 2mL,微波辐射 8min,降解结果如图 3。

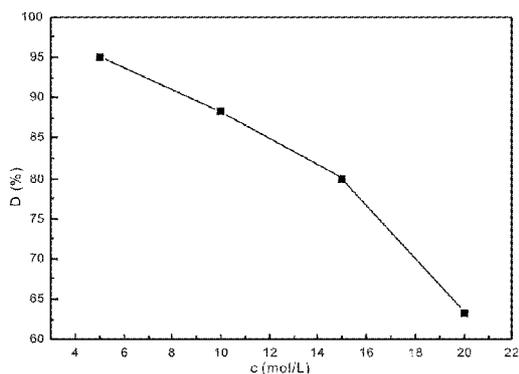


图3 罗丹明 B 起始浓度对降解率的影响

Fig.3 Effect of concentration of Rhodamine B on degradation rate

由图 3 可以看出,随着罗丹明 B 浓度的增大,降解率逐渐减小。5mg/L 的罗丹明 B 溶液降解 8min 降解率可达到 96%,而 10mg/L 的罗丹明 B 溶液相同时间降解率为 88.3%。因为不同浓度的罗丹明 B 溶液中所加的 H₂O₂ 的量是相同的,罗丹明 B 浓度越大,单位浓度所负载的 H₂O₂ 的量就越少,降解率也就越小。

2.4 溶液 pH 值对罗丹明 B 降解率的影响

100mL 10mg/L 的罗丹明 B 溶液中加入 2mL 30% 的 H₂O₂,用 0.1mol/L 硫酸调节溶液 pH 值,微波辐射 8min,降解结果如图 4。

由图 4 可知,pH 对罗丹明 B 的降解影响很大,变化趋势是 pH 值越小降解效果越好。pH 值在 2.3 时,降解率达到 99%,此时罗丹明 B 在微波辅助 H₂O₂ 作用下的降解效果明显,苯环共轭系统的生色团被完全破坏;pH 大于 2.3 时,降解率逐渐减小,按照经典的反应理论,pH

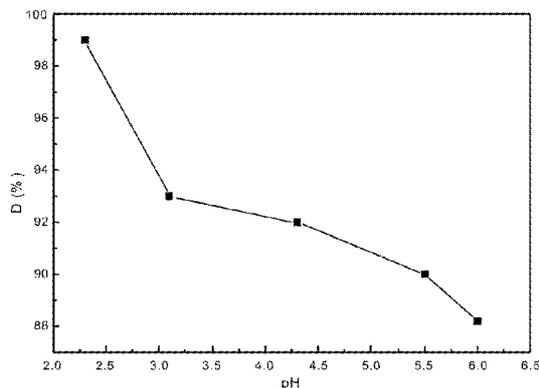


图4 溶液 pH 值对降解率的影响

Fig.4 Effect of pH on degradation rate

值升高会抑制 ·OH 的产生,以致影响罗丹明 B 的降解率。

2.5 微波功率对降解率的影响

100mL 10mg/L 的罗丹明 B 溶液中加入 30% 的 H₂O₂ 2mL,用不同功率的微波辐射 8min,降解结果如图 5。

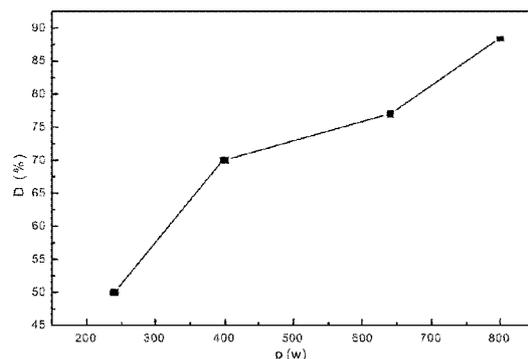


图5 微波功率对降解率的影响

Fig.5 Effect of microwave power on degradation rate

从图 5 得出,相同条件下,微波功率越大,降解效果越好。因为微波具有较强的热效应,随着功率的增大,微波在溶液中的透射性增强,能大大加快反应速率,缩短反应时间。

2.6 微波/H₂O₂、单独 H₂O₂、单独微波辐射三者之间的比较

100mL 浓度 10mg/L 的罗丹明 B 溶液中,加入 30% 的 H₂O₂ 2mL,分别考查三种工艺条件下降解罗丹明 B 的效果:① 仅加入 H₂O₂;② 仅用微波辐射;③ 微波和 H₂O₂ 共同作用。实验结果表明,在罗丹明 B 溶液中只加 H₂O₂ 和仅用微波辐射,罗丹明 B 基本没有降解;而采用微波和 H₂O₂ 共同作用,罗丹明 B 降解率最大可达到 88.3%。分析原因,单独使用微波辐射所产生的能量不足以破坏罗丹明 B 中共轭的苯环结构,所以罗丹明 B 基本没有被降解;单独使用 H₂O₂ 时,不会产生 ·OH 来氧化罗丹明 B 中共轭的苯环结构,所以罗丹明 B 也没有被降解;当微波和 H₂O₂ 共同作用于罗丹明 B 溶液时,是微

波辐射所产生的能量诱导 H_2O_2 产生 $\cdot OH$, $\cdot OH$ 的强氧化性使罗丹明 B 中共轭的苯环结构被氧化, 罗丹明 B 的发色基团被破坏, 所以罗丹明 B 被降解了。

3 结论

(1) 微波 / H_2O_2 系统氧化降解罗丹明 B, 降解率与 H_2O_2 加入量、罗丹明 B 初始浓度、溶液 pH 值、微波功率等因素有关。罗丹明 B 初始浓度越低, 降解率越高; 增加 H_2O_2 用量可以提高罗丹明 B 降解率, 但用量过大反而会抑制降解作用; 溶液的酸碱性影响罗丹明 B 的降解率, pH 越小时降解率越大, 增大微波功率降解率增大。

(2) 单独使用微波或单独加入 H_2O_2 对罗丹明 B 几乎无降解作用, 微波 / H_2O_2 系统是微波和 H_2O_2 共同作

用产生强氧化剂 $\cdot OH$, 使罗丹明 B 被氧化而发生了降解。

参考文献

- [1] 岳治杰, 杨佳财. 染料废水处理技术现状与发展[J]. 环境科学与管理, 2012, 13(2): 96-99.
- [2] 孙萍, 肖波, 杨家宽. 微波技术在环境保护中的应用[J]. 化工环保, 2001, 22(2): 71-74.
- [3] 金钦汉. 微波化学[M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- [4] 王鹏. 环境微波化学技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [5] 赵德明, 金宁人, 吴纯鑫. 微波 / 过氧化氢系统催化降解苯酚水溶液[J]. 化学学报, 2007, 58(7): 1736-1740.
- [6] 陶长元, 刘作华, 杜军, 等. 微波促进 H_2O_2 脱色甲基橙溶液的研究[J]. 压电与声光, 2005, 27(6): 682-684. □

Study on the Degradation of Rhodamine B by H_2O_2 Microwave Induction

LI Jiang, CHEN Zhi-min, ZHANG Cui-hong

(Dept. of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China)

Abstract: In this paper, Rhodamine B was degraded by H_2O_2 microwave induction. Main impacting factors of degradation rate were investigated including, the concentration of Rhodamine B, microwave radiation time, dosing quantity of H_2O_2 , pH of solution, microwave power. The results showed that Rhodamine B concentration of 10mg/L, 30% 2mL of H_2O_2 , 800W microwave irradiation time for 8mins, the degradation rate of Rhodamine B could reach 88.3%. Also found Rhodamine B was not degraded by the action of microwave alone, or by the action of hydrogen peroxide alone.

Key words: microwave radiation; H_2O_2 ; Rhodamine B; degradation rate

(上接第 49 页)

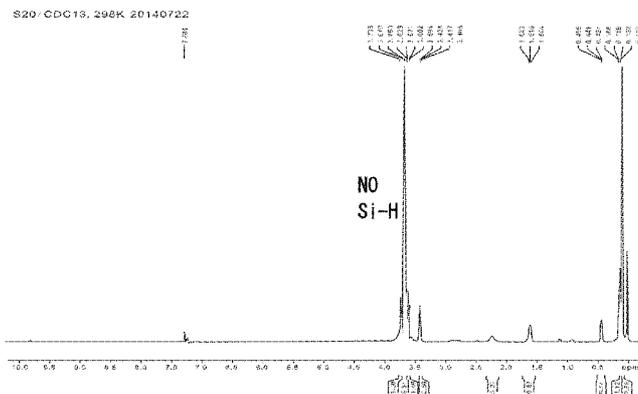


图 5 有机硅产品氢谱图

3 结论

(1) 合成有机硅表面活性剂最佳工艺参数为: 反应

温度控制在 $100^{\circ}C \sim 120^{\circ}C$; 反应时间为 8 ~ 10h。均相催化剂和固相催化剂对烯基聚醚与硅氧烷的加成反应均有降低反应活化能作用。催化剂用量在 80 ~ 100mg/kg 具有高效的催化效果。

(2) 在反应过程中, 反应混合物从乳白色浑浊到澄清透明是判定硅氢化反应是否完全的一个重要依据, 通过对比原料与终产品的氢谱图, 可准确计算硅氧烷的转化率。

参考文献

- [1] 尹丹娜. 农用有机硅表面活性剂的研究进展[J]. 广州化工, 2009(5): 44-45.
- [2] 黄文润. 特殊结构的有机硅表面活性剂[J]. 有机硅材料, 2005, 19(2): 38-41. □

Study on Preparation of the Agricultural Organic Silicone Surfactant

HE Yong, CHEN Wei-lin, ZHENG Cai-hua, QIAN Jun-feng, LING Jin, XU Ru-yun, WANG Er-qiong

(Anhui Research Institute of Chemical Industry, Hefei 230041, China)

Abstract: Agricultural organic silicone surfactants were introduced in this paper. The reaction temperature, reaction time, catalyst process parameters were analyzed, and testing, product by the hydrogen spectrum qualitative quantitative characterization of the structure of products, the suitable process parameters is determined.

Key words: organic silicon; synthesis; catalyst; H NMR

六氟化硫与其主要分解产物的冷冻分离技术

谢 辉,马凤翔,祁 炯,邵丽骅

(国网安徽省电力公司电力科学研究院,安徽 合肥 230022)

摘要: SF₆ 气体绝缘设备中分解产物检测能够为设备内部绝缘故障诊断和状态评估提供有效依据。然而通常在设备故障潜伏阶段,设备内 SF₆ 气体分解产物含量极低,现有的测量方法难以进行有效检测。为提高分解产物的含量,根据 SF₆ 与其主要分解产物液化温度的差异,提出一种低温冷冻分离的预处理方法,并实验研究了 SO₂ 和 CF₄ 的冷冻富集效果。研究表明:在一定气体压力下,温度降低至 SF₆ 的相变温度(-63.8℃),大部分的 SF₆ 迅速凝聚而被分离;低浓度的分解产物由于分压小,未达到相变条件,仍然保留在气相中,实现低浓度组分的富集。模型试验中,1.0MPa 的试验气体经过冷冻分离,分解产物富集了约 6 倍。同时,在 SF₆/H₂ 混合气体为背景气的冷冻分离试验中,处理前后分解产物的浓度显著提高,SF₆ 气体本底浓度显著减小,说明该方法对 SF₆ 混合气体也同样适用。

关键词: 六氟化硫;分解产物;气体分析;富集分离

doi: 10.3969/j.issn.1008-553X.2017.02.017

中图分类号:TQ12;TM213

文献标识码:A

文章编号:1008-553X(2017)02-0053-06

SF₆ 气体具有优异的绝缘和灭弧性能,被广泛应用于断路器、互感器、套管等电气设备中。SF₆ 气体化学性质稳定,但在放电或过热条件下会发生解离^[1-5]。在没有其他杂质存在时,解离的 SF₆ 会迅速复合还原为 SF₆ 气体。但在实际使用中,SF₆ 气体中难免会混有少量水分和氧气等杂质,解离的 SF₆ 与这些杂质组分进一步反应,生成多种毒性大且腐蚀性强的分解产物(SO₂F₂、SOF₂、SO₂、H₂S、CF₄ 等)^[6-7]。这些分解产物存在于设备中,极易引发设备故障,危害检修人员的安全。因此,分析 SF₆ 分解产物的组成和含量,是做好电气设备故障诊断和预防性维护工作的一项重要手段^[8-10]。

近年来,SF₆ 气体分解产物检测技术不断发展,检测灵敏度逐步提高,检测组分种类不断拓展,检测方法也由传统的检测管法发展为传感器法、气相色谱法等^[11-13]。但是,目前 SF₆ 气体分解产物检测技术仍然面临挑战:一方面,电气设备在故障潜伏阶段,产生的分解产物往往很少,这些化学性质活泼的分子与设备内部材料和吸附剂相互作用而迅速消耗^[14-16],设备内残余的分解产物含量极低,当前检测装备的灵敏度还难以达到应用要求;另一方面,分解产物浓度通常远小于 SF₆ 气体本底浓度,SF₆ 气体的强背景信号掩盖了大量分解产物的有效信息,影响分解产物的定性识别和定量分析。基于以上原因,本文提出一种 SF₆ 与其分解产物的冷冻分离预

处理的方法,一方面除去气体中大部分的 SF₆,减小 SF₆ 本底对其他分解产物检测的干扰;另一方面富集待测组分,提高分析样品的浓度,解决仪器检测灵敏度的瓶颈。该方法可同时适用于纯 SF₆ 气体和 SF₆/N₂、SF₆/CO₂ 等混合气体体系。该项工作对 SF₆ 分解产物检测方法的革新以及 SF₆ 电气设备潜伏性故障诊断都具有非常重要的意义。

1 原理

根据混合物组分沸点不同进行物质分离是生产和试验中最简单也是最常用的分离方法。SF₆ 及其主要分解产物由于分子结构差异具有不同的沸点。从表 1 可以看出,SO₂、SOF₂、SO₂F₂ 沸点高于 SF₆,CF₄ 沸点低于 SF₆,而 H₂S 的沸点与 SF₆ 相差不大,因而通过沸点温度难以将 SF₆ 与其主要分解产物分离。但是,气体发生液化的实质并不是环境温度低于该气体的沸点,而是气体分压大于该气体的饱和蒸汽压。饱和蒸气压是在密闭体系中,一定温度下液体具有的特征蒸气压。气体压力与饱和蒸气压相等时,气体冷凝成液体的速度与液体蒸发为气体的速度相等,即达到相平衡状态。当对该体系施加压力或者降低温度(降低饱和蒸气压)时,气体分压大于饱和蒸气压,气体便会凝聚并迅速达到新的平衡,即发生气体液化。

根据 Dalton 分压理论,气体分压与该气体的摩尔分

收稿日期:2017-01-08

作者简介:谢辉(1969-),男,毕业于成都科技大学,高级工程师,长期从事电力系统及生产管理,13966669790,0551-63708203,1842197619@qq.com;

通讯联系人:马凤翔(1987-),男,毕业于南京大学,工程师,长期从事 SF₆ 气体特性分析,13866108260,0551-63708268,njmfxf@foxmail.com。

表 1 SF₆ 及其主要分解产物的常压沸点

气体名称	SO ₂	SOF ₂	SO ₂ F ₂	H ₂ S	SF ₆	CF ₄
沸点(°C)	-10	-43.8	-55.4	-60	-63.8	-128.1

数(浓度)成正比。如气体总压为一个大气压时,浓度为 1×10^{-4} 的 H₂S 气体,其分压只有大气压力的 1/10000。因此,即使温度达到 H₂S 的常压沸点(-60°C),H₂S 的分压远小于该温度下的饱和蒸汽压,H₂S 气体也不会发生液化。气体温度和蒸汽压的非线性关系可以用 Clausius-Clapeyron 方程来近似模拟,将各物理量代入方程计算,可以得出分解产物在实际分压下的液化温度(见表 2)。从理论计算的结果发现,当 SO₂F₂、SOF₂、SO₂ 以及 H₂S 浓度较小时,相应的液化温度都远小于 SF₆ 的常压沸点。据此我们提出 SF₆ 及其分解产物的冷冻富集方案,即将混合气体充入冷阱瓶至一定压力,温度降低到 SF₆ 的沸点温度,大部分的 SF₆ 气体会迅速凝聚至相变,其他小浓度的分解产物由于没有达到相变条件而保留在气相中,从而实现分解产物的分离和富集。

$$p/p = x_i \quad (1)$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2)$$

$$\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{T_b} \approx 88 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3)$$

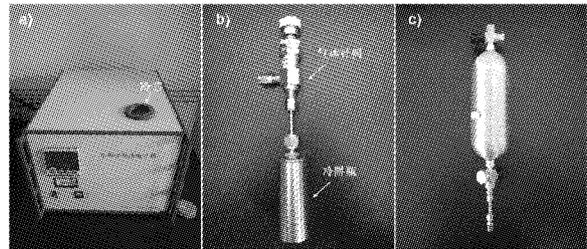
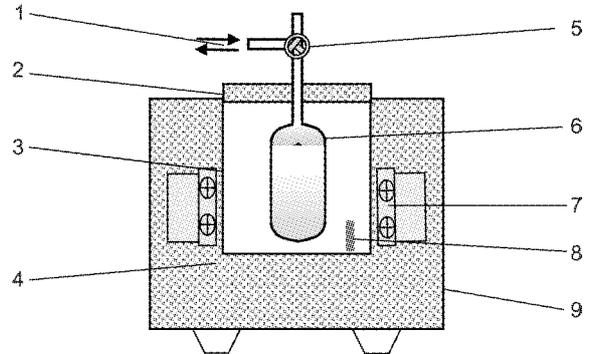
表 2 SF₆ 及各组分气体的实际液化温度
(气体总压为一个大气压)

气体名称及浓度	液化温度 (°C)	气体名称及浓度	液化温度 (°C)
1×10^{-4} SO ₂	-133	1×10^{-3} SO ₂	-114
1×10^{-4} SOF ₂	-150	1×10^{-3} SOF ₂	-134
1×10^{-4} SO ₂ F ₂	-156	1×10^{-3} SO ₂ F ₂	-141
1×10^{-4} H ₂ S	-159	1×10^{-3} H ₂ S	-144
1×10^{-4} CF ₄	-199	1×10^{-3} CF ₄	-185
SF ₆	-63.8	-	-

2 试验设计

2.1 冷冻分离系统

搭建一套冷冻分离试验系统,主要包括不锈钢冷阱瓶和半导体混合制冷装置(图 1a)。不锈钢冷阱瓶约 10 mL,能够承载一定的气体压力(图 1b)。混合气体配气瓶(图 1c)用来配制和存储试验气体。冷阱瓶和混合气体配气瓶内壁都进行了钝化处理,以防止试验中硫化物的吸附和腐蚀。半导体混合制冷装置由制冷器、不锈钢冷芯、温度传感器、隔热材料等部分组成(图 2)。为了保证冷冻效率,本装置由半导体和压缩机联合制冷,温度可

a) 半导体复合制冷装置 b) 冷阱瓶 c) 混合气体配气瓶
图 1 实验装置图1. 取气排空口 2. 隔热盖 3. 冷芯 4. 隔热材料 5. 气体针阀
6. 冷阱瓶 7. 制冷器 8. 温度传感器 9. 外壳
图 2 冷阱装置示意图

控制在 $-65^\circ\text{C} \sim +50^\circ\text{C}$, 精度 $\pm 0.1^\circ\text{C}$; 试验中在不锈钢冷芯中加入冷凝剂无水乙醇, 以保持冷阱中温度均匀。

2.2 色谱检测系统

成分分析选用中惠 ZHBS6000 便携式气相色谱仪。该色谱仪包含两个气路通道, A 通道为热导检测器(TCD), 主要用来检测分析碳氟化物; B 通道为火焰光度检测器(FPD), 其对硫化物有高选择、高灵敏的响应, 用来检测气体中的硫化物。

气相色谱 B 通道中, 由于 FPD 检测器对硫化物有很强的响应, 纯 SF₆ 进入检测器会污染仪器, 出现很宽的拖尾信号而掩盖其他信号。为了减小 SF₆ 的干扰, 我们采用柱切割的方法, 通过 0.5m Porapak QS 柱进行预分离, 将前段大部分 SF₆ 排空, 后段小部分的 SF₆ 和 SO₂ 进入 1m Porapak QS 分离柱进行分离检测。SO₂ 和 SF₆ 的保留时间相差较大, 分离度好, 便于进行定量分析。其他色谱试验条件见表 3。

2.3 试验方案

SF₆ 分解产物(SO₂F₂、SOF₂、H₂S)毒性大, 硫化物容易被气瓶和不锈钢管路吸附, 试验难度和分析误差较

表 3 色谱试验条件

仪器条件	A 通道	B 通道
色谱柱	4m Porapak QS 柱	0.5m Porapak QS 柱 + 1m Porapak QS 柱
柱箱温度(℃)	50	
气体流量 (mL/min)	30	色谱载气(H ₂):30; 燃气(H ₂):30;空气:60
TCD 桥流(mV)	150	-
TCD 温度(℃)	60	-
FPD 温度(℃)	-	150

大。综合考虑,选择 SO₂/SF₆、CF₄/SF₆ 作为试验模型对冷冻富集效果进行考查。SO₂ 毒性较小,性质稳定,沸点(-10℃)与其他分解产物相比为最高,小浓度的 SO₂ 在-63.8℃冷冻处理后实现富集,可以充分说明该分离方法的可行性。CF₄ 无毒、不吸附,便于试验操作,试验误差小,用以考查冷冻分离方法的富集效率。

根据试验分压比例,首先配制 1 × 10⁻³ CF₄/SF₆、3 × 10⁻⁴ SO₂ / SF₆ 以及 1 × 10⁻³ CF₄ / (2/3SF₆+1/3H₂) 试验气体。将试验气体充入冷阱瓶至一定压力(如 1.0MPa),然后放入冷阱装置降温至 SF₆ 的相变温度(-63.8℃),SF₆ 气体迅速凝聚。而分解产物由于浓度很小,气体分压也小,达不到相变所需要的条件,因而分解产物不会液化保留在气相中。待气室内达到平衡后,用注射器取样品气 1mL,进入气相色谱仪进行检测。

3 结果与讨论

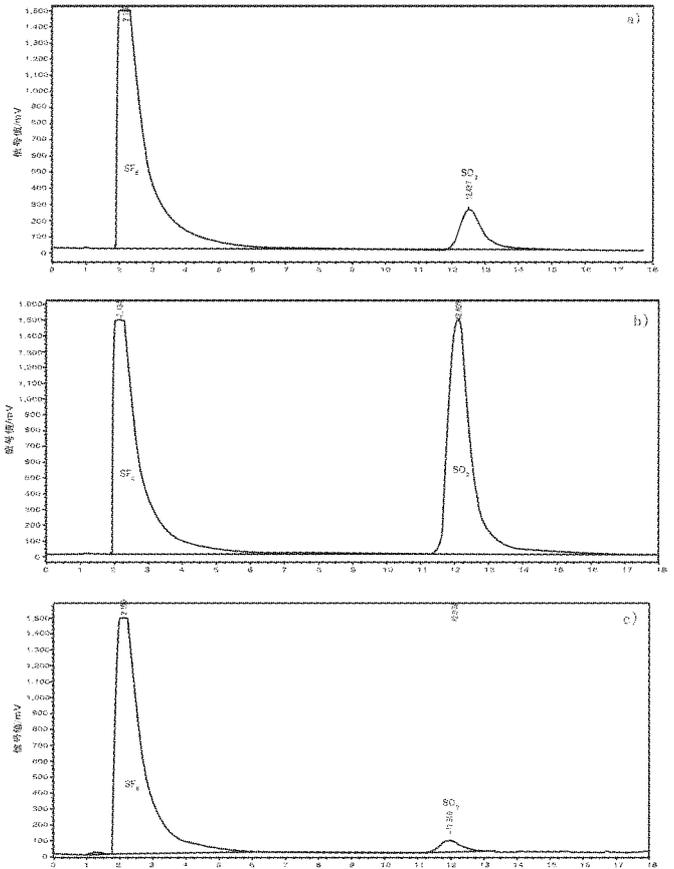
3.1 纯 SF₆ 气体冷冻分离试验

3.1.1 SO₂/SF₆ 试验

将配制的 3 × 10⁻⁴ SO₂/SF₆、1.0MPa 的试验气体,用 FPD 气相色谱通道进行检测(见图 3a),SO₂ 峰高为 250 mV。将试验气体充入冷阱瓶至 1.0MPa,然后将冷阱瓶置于-63.8℃下冷冻 2h,此时外接压力表测试冷阱瓶内为零表压,说明在-63.8℃下大部分的 SF₆ 气体冷冻凝聚,冷阱瓶中压力变小。抽取 1mL 样品气进入色谱检测,SO₂ 峰高变为 1478mV(图 3b)。SO₂ 气体在冷阱中得到富集,浓度约为起始浓度的 5.9 倍。将冷阱恢复至室温再进行取样检测,此时 SO₂ 的色谱峰高大幅降低,仅为 75mV(图 3c)。因为升温后 SF₆ 重新气化平衡,SO₂ 的浓度也随之下降,而取样测试中会消耗掉部分 SO₂,所以此时 SO₂ 的浓度比其初始浓度小。

3.1.2 CF₄/SF₆ 试验

对所配制的 1 × 10⁻³ CF₄/SF₆、气体压力为 1.0MPa 的试验气体,用 TCD 气相色谱通道进行检测(见图 4a),CF₄ 峰高为 7.9mV,SF₆ 色谱峰由于拖尾严重,用峰面积



a) 冷冻前 SO₂/SF₆ 混合气体色谱图 b) 冷冻分离后样气色谱图
c) 冷冻后恢复室温样气色谱图

图 3 SO₂/SF₆ 混合气体冷冻富集试验色谱图

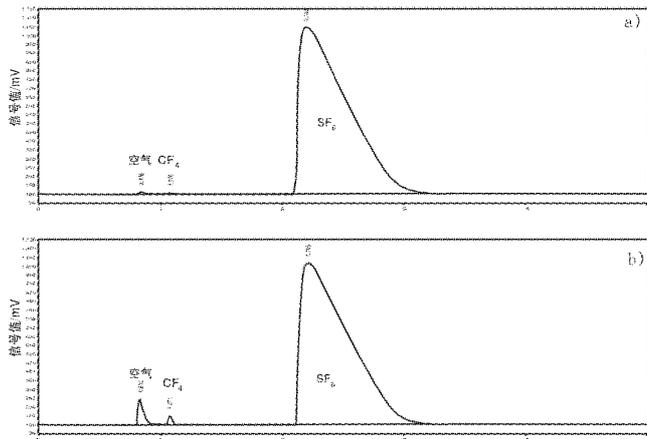
表 4 SO₂/SF₆ 的冷冻富集试验数据

试验项目	试验数据
冷冻前 SO ₂ 峰高 /mV	250
冷冻后 SO ₂ 峰高 /mV	1478
恢复室温后 SO ₂ 峰高 /mV	75
富集倍数	5.9

进行定量分析,如图 SF₆ 峰面积为 26.1 × 10³mV·s。将试验气体充入冷阱瓶,-63.8℃下冷冻 2h 后,取 1mL 样品气进入气相色谱检测(见图 4b),可以看到 CF₄ 谱峰明显增高,峰高变为 47.8mV,SF₆ 峰面积为 25.1 × 10³mV·s。由此可以得出经冷冻分离后,CF₄ 浓度增加了 6.1 倍,而气体中 SF₆ 浓度基本保持不变。

表 5 1 × 10⁻³CF₄/SF₆ 的冷冻富集试验

试验项目	试验数据
冷冻前	CF ₄ 峰高 /mV 7.9 SF ₆ 峰面积 /mV·s 26.1 × 10 ³
冷冻后	CF ₄ 峰高 /mV 47.8 SF ₆ 峰面积 /mV·s 25.1 × 10 ³
CF ₄ 富集倍数	6.1



a) 冷冻前 CF₄/SF₆ 混合气体色谱图 b) 冷冻分离后样品气相色谱图
 图 4 CF₄/SF₆ 混合气体冷冻富集试验色谱图

3.1.3 结果讨论

从上面两个模型试验中可以看出,冷冻后,冷阱瓶中的气体压力由 1.0MPa 变为 0 表压,SO₂ 和 CF₄ 在色谱图中的峰高较冷冻前明显变大。SO₂ 虽然沸点只有 -10℃,但由于气体分压很小,即使在 -63.8℃ 冷冻,SO₂ 仍然不会液化而保留在气相中,达到富集的效果。SOF₂、SO₂F₂ 和 H₂S 沸点都小于 SO₂,因而通过冷冻分离的方法将小浓度的分解产物 (SOF₂、SO₂F₂、H₂S 和 SO₂) 同时富集,理论上是可行的。

根据理想气体模型进行数学计算,表压为 1.0MPa 的 SF₆,绝对压力为 1.1MPa,在 -63.8℃ 冷冻,SF₆ 发生液化,平衡时压力为 0.1MPa(绝对压力)。CF₄ 和 SO₂ 虽然不会液化,但是根据气体状态方程,冷阱瓶中体积不变,气体量不变,气体压力与温度成正比。

$$PV = nRT \tag{4}$$

$$P'/P = T'/T = 209K/298K = 0.7$$

其中 P 和 P' 分别表示冷冻前后的气体压力,T 和 T' 分别表示冷冻前后的温度,所以不发生液化的气体(如 SO₂、CF₄ 等分解产物)从室温(25℃)降到 -63.8℃,气体分压仅为室温下的 0.7 倍。

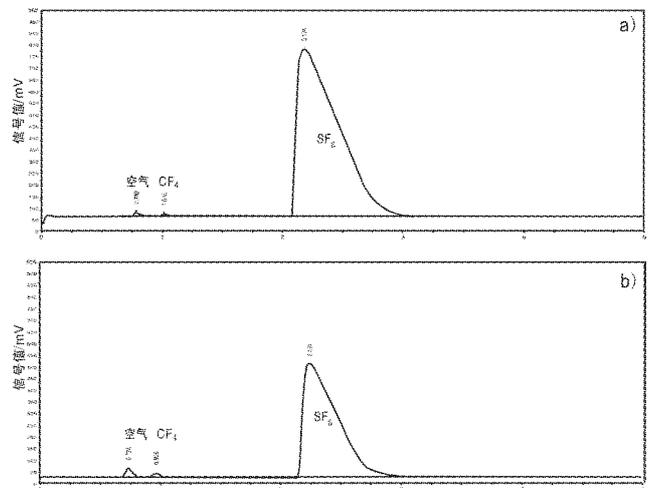
冷冻富集倍数 N 可用公式(5)进行计算,其中 c 和 c' 分别表示冷冻前后的气体组分浓度,冷冻后组分气体分压 P' 组分仅为冷冻前 P 组分的 0.7 倍。试验中冷冻前气体总压力 P_总 为 1.1MPa(绝对压力),冷冻后气体总压力 P'_总 为 0.1MPa(绝对压力),将数据代入方程得到纯 SF₆ 气体的理论富集倍数为 7.7 倍。在我们的冷冻富集试验中,冷冻前后色谱峰高的比值显示 CF₄ 和 SO₂ 的富集倍数约为 6 倍,可见实验数据与理论计算结果相差不大。

$$N = \frac{c'}{c} = \frac{P'_{组分}/P'_{总} = 0.7 \frac{P_{总}}{P'_{总}}}{P_{组分}/P_{总}} \tag{5}$$

3.2 SF₆ 混合气体冷冻分离试验

SF₆ 气体的温室效应是 CO₂ 的 2.39 万倍,是《京都议定书》中被禁止排放的 6 种温室气体之一,因而在使用过程中需要严加控制。为适应新的国际环保要求,减少温室气体排放,国内外开始采用混合绝缘气体(SF₆/N₂、SF₆/CO₂ 等)替代纯 SF₆ 绝缘气体,减少 SF₆ 气体用量^[17-20]。本文开展冷冻富集技术在 SF₆ 混合气体中的可行性研究,由于 N₂ 和 CO₂ 都会影响色谱检测,因而试验中选择 SF₆/H₂ 混合气体作为背景气体。

根据分压比例,配制 1 × 10⁻³ CF₄/SF₆+H₂ 混合气体,其中背景气体包含 1/3 体积的 H₂ 和 2/3 体积的 SF₆,混合气体总压力为 0.7MPa。用色谱方法对配制的混合气体进行检测(见图 5a),CF₄ 峰高 8.0mV,SF₆ 峰面积约为 16.8 × 10³mV·s。混合气体冷冻分离后,外接压力表测压力,此时冷阱瓶中压力为 0.12MPa。取样色谱检测(如图 5b),CF₄ 峰高为 14.8mV,SF₆ 峰面积约为 9.6 × 10³mV·s。从试验数据可以看出,冷冻后 CF₄ 谱峰明显增高,SF₆ 谱峰明显下降。通过计算可以得出 CF₄ 浓度增加了约 1.8 倍,SF₆ 的浓度仅为冷冻前的 57%。



a) 冷冻前混合气体色谱图 b) 冷冻分离后样品气相色谱图
 图 5 CF₄+2/3SF₆+1/3H₂ 混合气体冷冻富集试验色谱图

假设各气体组分都为理想气体,且冷冻过程互不干扰,对试验中的压力变化和富集倍数可进行理论推算(表 6)。冷冻分离前混合气体总压力为 0.8 MPa(绝对压力),其中 SF₆ 分压为 0.53 MPa,H₂ 分压为 0.27 MPa。混合气体在 -63.4℃ 低温下冷冻后,SF₆ 气体发生相变,至分压为 0.1MPa 达到平衡;H₂ 不发生液化,温度降至 -63.8℃ 后气体分压变为室温下的气体压力的 0.7 倍。将气体压力值代入方程(5),可得理论富集倍数约为 1.93。冷冻前 SF₆ 气体浓度为 2/3,冷冻后 SF₆ 气体浓度变为 0.1/0.19,冷冻分离后 SF₆ 浓度为处理前的 52%。理论计

算结果与试验数据相差不大。

表6 冷冻前后气体压力和富集倍数的理论值

	2/3 SF ₆	1/3 H ₂	气体 总压力
冷冻前气体压力 /MPa	2/3 × 0.8=0.53	1/3 × 0.8=0.27	0.8
冷冻后气体压力 /MPa	0.1	0.27 × 0.7=0.19	0.29
富集倍数	N=0.7 × 0.8/0.29=1.93		

从上述理论和试验可以看出:冷冻分离方法对于SF₆混合气体同样适用,冷冻处理后分解产物组分得到富集,SF₆气体浓度大幅降低,减少背景干扰,有利于对分解产物组分的定性和定量检测。

4 结论

(1) 本文提出一种SF₆与其分解产物的冷冻分离预处理方法,通过CF₄/SF₆和SO₂/SF₆两个模型验证了低温冷冻富集方案的可行性。在一定气体压力下,温度降低至SF₆的相变温度,大部分的SF₆迅速凝聚而被分离;低浓度的分解产物仍然保留在气相中,实现低浓度组分的富集。

(2) 本文根据理论推导提出了分解产物冷冻富集倍数的计算公式(公式5)。通过理论计算,1.0MPa的试验气体通过冷阱分离可以实现7.7倍的富集。试验中,冷冻前后CF₄和SO₂的浓度都富集了约6倍,试验结果与理论推测基本相符。

(3) 本文通过SF₆/H₂混合气体模型试验验证了冷冻分离方法对SF₆混合气体也同样适用。经过冷冻处理,一方面增加了混合气体中分解产物的浓度,另一方面减小了SF₆气体本底浓度,对分解产物组分的定性和定量检测都有积极作用。

参考文献

[1] Chu F Y, et al. SF₆ Decomposition in Gas-insulated Equipment[J]. IEEE Trans. on Electrical Insulation, 1986, 21(5):693-725.
 [2] 季严松,颜湘莲,王承玉,等. 电弧作用下SF₆气体分解产物的实验研究[J]. 高压电器, 2013, 19(6):22-25.
 [3] 鲁钢,郭江涛,孙福军,等. GIS在局部放电下的SF₆气体分解产物实验研究[J]. 高压电气, 2013, 49(6):10-16.

[4] 唐炬,潘建宇,姚强,等. SF₆在故障温度为300℃-400℃时的分解特性研究[J]. 中国电机工程学报, 2013, 33(31):202-210.
 [5] 程林,唐炬,黄秀娟,等. SF₆局部过热状态下涉及有机绝缘材料的分解产物生成特性[J]. 高电压技术, 2015, 41(2):453-460.
 [6] 唐炬,黄秀娟,曾福平,等. 微量O₂对SF₆过热分解组分形成过程的影响分析[J]. 中国电机工程学报, 2015, 35(10):2617-2624.
 [7] 唐炬,曾福平,孙慧娟,等. 微H₂O对过热故障下SF₆分解特性的影响及校正[J]. 中国电机工程学报, 2015, 35(9):2342-2350.
 [8] 颜湘莲,王承玉,季严松,等. 气体绝缘设备中SF₆气体分解产物与设备故障关系的建模[J]. 电工技术学报, 2015, 30(22):231-238.
 [9] 刘永,印华,姚强,等. 气体分析技术在GIS故障定位和故障类型判断中的应用[J]. 高压电器, 2009, 45(3):132-134.
 [10] 颜湘莲,宋杲,王承玉,等. 基于SF₆气体分解产物检测的气体绝缘开关设备状态监测[J]. 电力自动化设备, 2014, 34(6):83-88.
 [11] 张晓星,姚尧,唐炬,等. SF₆放电分解气体组分分析的现状和发展[J]. 高电压技术, 2008, 34(4):664-669.
 [12] 阮永菲. 气相色谱法用于SF₆主要分解产物检测条件的研究[D]. 武汉:华中科技大学, 2012.
 [13] 赵锋,李胜利,李晋城,等. 高低温冷阱富集分离SF₆典型分解产物实验研究[J]. 高电压技术, 2015, 41(11):3866-3871.
 [14] 乔胜亚,周文俊,唐念,等. 不同吸附剂对GIS局部放电特征气体变化规律的影响[J]. 电工技术学报, 2016, 31(3):113-120.
 [15] 唐炬,王立强,张潮海,等. 吸附剂对局部过热性故障下SF₆分解特征组分的吸附特性[J]. 高电压技术, 2015, 41(11):3538-3545.
 [16] 唐炬,曾福平,梁鑫,等. 吸附剂对局部放电下SF₆分解特征组分的吸附研究[J]. 中国电机工程学报, 2014, 34(3):486-494.
 [17] 李松琴. SF₆混合气体在开关设备中的应用[J]. 电气技术, 2011, 12(12):68-70.
 [18] 王琦,邱毓昌. N₂/SF₆混合气体在气体绝缘管道电缆中的应用[J]. 电线电缆, 2004, 1(1):28-29.
 [19] WANG W, RONG M Z. Fundamental Properties of High-temperature SF₆ Mixed with CO₂ as a Replacement for SF₆ in High-voltage Circuit Breakers [J]. Journal of Physics D-Applied Physics, 2014, 47(25):255201.
 [20] 汪泓,邱毓昌,张乔根. 六氟化硫混合气体绝缘的发展动向[J]. 绝缘材料, 2002, 5(5):31-34.□

(下转第60页)

噁唑啉衍生物合成方法的研究

邢建生, 梁锡臣, 方红新

(安徽国星生物化学有限公司, 安徽 马鞍山 243000)

摘要: 主要介绍了一种用不同的脒化合物合成噁唑啉衍生物的方法。该方法的优点在于操作简单、安全、产率高并且反应条件温和。对反应的催化剂进行了筛选, 并且对催化剂用量、反应温度、溶剂和反应时间进行了优化, 不同的噁唑啉衍生物的产率达到 80%~90%。

关键词: 脒; 噁唑啉衍生物; 溴化亚铜

doi: 10.3969/j.issn.1008-553X.2017.02.018

中图分类号: O626; TQ253

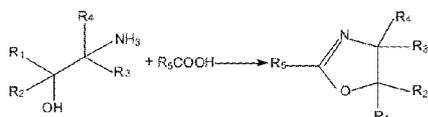
文献标识码: A

文章编号: 1008-553X(2017)02-0058-03

在合成复杂分子和天然产物的过程中, 会遇到许许多多的杂环化合物, 这些杂环化合物作为反应的中间体起着非常积极的作用, 噁唑啉就是其中一个典型的例子。噁唑啉衍生物的反应通常可以分为两大类: ① 发生在 α 位支链上的反应; ② 通过环进行的反应。

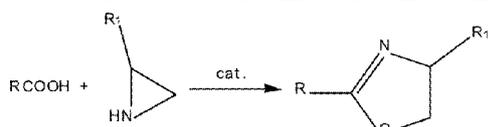
噁唑啉的制备方法主要有以下几种:

(1) 通过羧酸衍生物和 α -氨基醇为原料进行合成



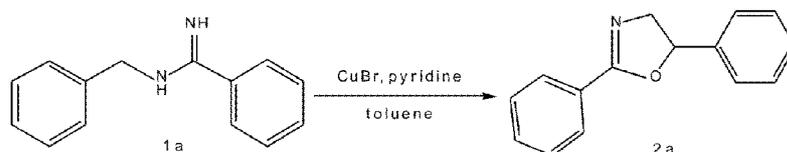
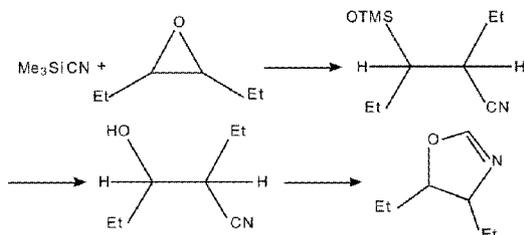
许多羧基化合物, 如酰氯、腈、酰胺都可以代替羧酸反应来合成噁唑啉衍生物, 但是该类反应收率不高。

(2) 羧酸与氮杂环丙烷反应合成噁唑啉衍生物



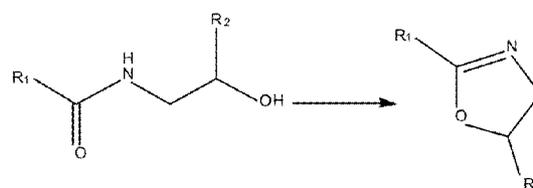
原料氮杂环丙烷毒性大, 危险性高, 并且此反应的催化剂成本比较高, 所以不适合大规模生产。

(3) Me_3SiCN 与环氧化物反应合成噁唑啉衍生物



该路线反应步骤和催化剂种类均较多, 也不适合工业化大规模生产。

(4) N-酰基- β -氨基醇的环化



此反应使用的催化剂价格比较昂贵, 也不适合大规模生产。

本文主要研究了用不同的脒化合物合成噁唑啉衍生物的方法, 并对反应的条件进行了优化。

1 实验部分

1.1 试剂及原料

脒(自制, 原料为苯甲腈、苯胺、无水三氯化铝); 溴化亚铜(国药集团化学试剂有限公司); 吡啶(本公司自供); 甲苯(国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 噁唑啉类化合物的合成方法

噁唑啉的衍生物化学性质活泼, 在一定的条件下容易和酸、酸酐、碱、酯、环氧化物、异氰酸盐和胺进行反应, 并且合成的产物化学性质稳定, 具有广泛的应用前景。本文研究一种全新的噁唑啉衍生物的合成方法。

将 1mol 的脒化合物(1a)在溴化亚铜等催化剂和吡啶的条件下, 以甲苯等为溶剂进行反应, 得到噁唑啉衍生物(2a), 反应式如下:

收稿日期: 2016-06-20

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, 主要从事化学工艺优化及有机合成研究工作, 18726000930, 0555-6755990, lxc19861211@163.com。

2 结果与讨论

2.1 催化剂种类对反应的影响

将 196g (1a) 化合物加入到烧瓶中,再加入 400g 甲苯、79g 吡啶和 1mol 不同种类的催化剂,在 70℃ 的条件下搅拌反应 18h。反应结束后用水洗涤,取甲苯层脱溶得到噁唑啉衍生物(2a),计算噁唑啉衍生物(2a)的产率。反应结果如表 1 所示。

表 1 催化剂种类对反应的影响

催化剂	产率(%)	催化剂	产率(%)
FeCl ₂	0	MnO ₂	0
FeCl ₃	0	Cu ₂ O	48
CuCl ₂	17	CuCl	61
CuO	16	CuBr	63
Cu(OAc) ₂	13	CuI	63

从表 1 可以看出,当使用催化剂 FeCl₂、FeCl₃ 和 MnO₂ 的时候,此反应没有进行;当使用 CuCl₂、CuO 和 Cu(OAc)₂ 的时候,反应产率很低,只有 13%~17%;当使用 Cu₂O 的时候产率为 48%;当使用 CuCl、CuBr 和 CuI 的时候,产率最高,为 61%~63%。根据上述实验结果初步确定催化剂 CuCl、CuBr 和 CuI 为继续研究的对象。

2.2 催化剂用量对反应的影响

将 196g (1a) 化合物加入到烧瓶中,再加入 400g 甲苯、79g 的吡啶和不同量的催化剂 CuCl、CuBr 和 CuI,在 70℃ 的条件下搅拌反应 18h。反应结束后用水洗涤,取甲苯层脱溶得到噁唑啉衍生物(2a),计算噁唑啉衍生物(2a)的产率,结果如表 2 所示。

从表 2 可以看出,当化合物(1a)的摩尔数与催化剂的摩尔数比大于 10 的时候,噁唑啉衍生物(2a)的产

表 2 催化剂用量对反应的影响 (单位,%)

催化剂用量	1 : 1	1 : 0.6	1 : 0.4	1 : 0.2	1 : 0.1	1 : 0.05
CuCl	61	61	60	60	59	33
CuBr	63	62	62	62	62	36
CuI	63	62	62	62	61	35

率并没有变化。当化合物 1a 的摩尔数与催化剂的摩尔数比小于 10 的时候,噁唑啉衍生物(2a)的产率大大降低,所以催化剂 CuCl、CuBr 和 CuI 的用量为 1 : 0.1 摩尔比,即为(2a)的 10% 为最佳。

2.3 温度对反应的影响

将 196g (1a) 化合物加入到烧瓶中,再加入 400g 甲苯、79g 吡啶和 0.1mol 催化剂 CuCl、CuBr 和 CuI,分别在不同的温度下搅拌反应 18h。反应结束后用水洗涤,取甲苯层脱溶得到噁唑啉衍生物(2a),计算噁唑啉衍生物(2a)的产率,实验结果如表 3 所示。

表 3 温度对反应的影响 (单位,%)

温度(℃)	70	80	90	100	100
CuCl	61	69	78	84	89
CuBr	63	74	80	86	92
CuI	63	73	79	84	91

从表 3 可以看出,随着温度的升高,噁唑啉衍生物(2a)的产率呈现出一种逐渐上升的趋势。当温度为 110℃ 的时候,噁唑啉衍生物(2a)的产率达到了 92%,可以确定最佳的反应温度为 110℃。三种催化剂比较后确定最优催化剂为 CuBr。

2.4 反应溶剂对反应的影响

将 196g (1a) 化合物加入到烧瓶中,再加入 400g 不同溶剂、79g 吡啶和 0.1mol 催化剂 CuBr,在 110℃ 的条

件下搅拌反应 18h。反应结束后用水洗涤,取甲苯层脱溶得到噁唑啉衍生物(2a),对于反应温度达不到 110℃ 的溶剂则以回流温度为反应温度,计算噁唑啉衍生物(2a)的产率,结果如表 4 所示。

表 4 反应溶剂对反应的影响

溶剂	甲苯	乙醇	乙腈	氯仿	DMF	水
产率(%)	92	16	35	13	23	5

从表 4 可看出,当甲苯为溶剂时反应产率达到 92%。相比甲苯而言,使用其他溶剂的产率过低,因此确定反应的溶剂为甲苯。

2.5 反应时间对反应的影响

将 196g (1a) 化合物加入到烧瓶中,再加入 400g 甲苯、79g 吡啶和 0.1mol 催化剂 CuBr,在 110℃ 的条件下搅拌反应一定时间。反应结束后用水洗涤,取甲苯层脱溶得到噁唑啉衍生物(2a),计算噁唑啉衍生物(2a)的产率,结果如表 5 所示。

表 5 反应时间对反应的影响

时间(h)	6	9	12	15	18
产率(%)	33	77	92	93	92

从表 5 看出,当反应时间为 12h 时反应的产率就已经达到了 92%,因此确定反应时间为 12h。

2.6 对氧气是否参与反应的验证

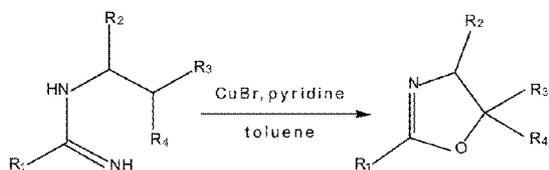
将反应按照上述优化条件,一个在敞口条件下反应,一个以氮气作为保护进行反应,反应结果如表 6 所示。

表 6 反应氛围的影响

反应条件	氮气保护	空气保护	纯氧条件
产率(%)	0	92	96

从表 6 可以明显看出,噁唑啉衍生物中的氧原子来源于空气中的氧气。当用氮气保护的时候,反应没有发生,但是当体系中有氧气存在的时候,反应就会产生噁唑啉衍生物。

通过上述条件可以合成很多种类的噁唑啉衍生物(如下式),具有广泛的应用。



3 结论

本文介绍了一种用不同种类脒类化合物为原料,以甲苯为溶剂,在吡啶和溴化亚铜为催化剂的条件下反应

生成噁唑啉衍生物产品的方法。优化后反应条件为:脒类化合物与溴化亚铜的摩尔比为 1:0.1,反应温度为 110℃,反应时间为 12h,此条件下噁唑啉衍生物的产率为 80%~90%。

参考文献

- [1] Frump J A, Chem Rev, 1971, 71(5):483.
- [2] Butt M I, Neilson D G, Watson K M, et al. J. Chem.Soc. Perkin Trans., 1977(20):2328.
- [3] Meyers A I, Rieker W. Tetrahedron Lett., 1982, 23(20):2091.
- [4] Edgar K J, Bradsher C K. J. Org. Chem., 1982, 47(8):1585.
- [5] Levin J I, Weinreb S M. J.Am.Chem.Soc., 1983, 105(5):1397.
- [6] Pridgen L N, Killmer L B, Webb R L. J. Org. Chem., 1982, 47(11):1985.
- [7] Meyers A I, Himmelsbaek R J, Reuman M. J. Org. Chem., 1983, 48(22):4053.
- [8] Reider P J, Conn R S E, Davis P, et al. J. Org. Chem., 1987, 52(15):3326.
- [9] Nordin I C. J. Heterocycl. Chem., 1996, 3(4):531.
- [10] Wilson S R, Mao D T, Khatri H N. Synth. Commun., 1980, 10(1):17. □

The Research on the Synthesis of the Derivative of Oxazoline

XING Jian-sheng, LIANG Xi-chen, FANG Hong-xin

(Anhui Costar Biochemistry Co., Ltd., Maanshan 243000, China)

Abstract: The article describes a method for the synthesis of the derivative of oxazoline using different amidine. This method has several advantages over previous methods: operational simplicity, safety, high yield and mild conditions. In this paper, the reaction of the kinds of catalyst, temperature, solvent, time is optimized. Finally, the yield of derivative of oxazoline is reached 80%~90%.

Key words: amidine; derivative of oxazoline; cuprous bromide

(上接第 57 页)

Frozen Separation Technology of Sulfur Hexafluoride and Its Main Decomposition Products

XIE Hui, MA Feng-xiang, QI Jiong, SHAO Li-hua

(State Grid Anhui Electric Power Research Institute, Hefei 230022, China)

Abstract: Operation experience shows that detecting the decomposition products of SF₆ in the gas insulated equipment provides an effective basis for the fault diagnosis and state estimation of internal insulation of power equipment. However, in the equipment failure latent stage, the SF₆ gas decomposition product content is very low, and the existing measurement methods are difficult to effectively detect. In order to improve the content of decomposition products, a pretreatment method of cryogenic freezing separation was proposed according to the difference of liquefaction temperature between SF₆ and its main decomposition products. The freezing enrichment effect of SO₂ and CF₄ was studied experimentally. The results show that under certain gas pressure, when the temperature decreases to the SF₆ phase transition temperature (-63.8℃), most of the SF₆ is rapidly condensed and separated, and the low concentration decomposition products still remain in the gas phase and achieve the enrichment due to the small partial pressure does not reach the phase transition conditions. In the model test, 1.0 MPa test gas was frozen and the decomposition products were enriched about 6 times. At the same time, in the freezing separation test with SF₆/H₂ mixed gas as the background gas, the concentration of decomposition products significantly increased, SF₆ gas background concentration significantly reduced, indicating that the method for SF₆ mixed gas is also applicable.

Key words: SF₆; decomposition products; gas analysis; separation and enrichment

两次絮凝处理劣化淬火油的实验研究

刘明源,沙赞颖,徐冬梅,徐静
(泰州职业技术学院,江苏 泰州 225300)

摘要:在试验筛选出适用于劣化淬火油样的两次絮凝工艺流程的基础上,通过单因素试验找出两次絮凝各自的最优工况条件,分别为:二乙烯三胺一次絮凝:絮凝剂加量 1.5%(体积分数),反应温度 80℃,反应时间 8min;25%聚酰胺树脂-乙醇溶液二次絮凝:絮凝剂加量 10%(体积分数),反应温度 75℃,反应时间 12min。本工艺可使油样的吸光度大大下降。

关键词:劣化淬火油;絮凝剂;脱色;再生

doi:10.3969/j.issn.1008-553X.2017.02.019

中图分类号:TG154.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1008-553X(2017)02-0061-03

随着石油工业的发展,矿物油已被广泛用于淬火冷却。矿物油的主要成分是饱和烃,热稳定性高,为进一步改善其使用性能,人们又向矿物油中添加了各种添加剂,以提高矿物油的冷却性能、抗氧化和抗老化能力,延长其使用寿命^[1]。淬火油在长时间使用后往往出现混入水分、杂质和高温氧化等问题,导致油品黏度变大、色度增加、冷却性能下降,工件淬火后产生变形、开裂、硬度不均等缺陷^[2]。作为目前主要使用的淬火介质,若老化变质后的淬火油直接排放到环境中,既严重污染环境,也造成极大浪费,可通过再生处理恢复其使用性能。

实际上,劣化淬火油中变质的成分仅占少部分,但在油品中呈乳化状态,很难通过物理方法分离去除;而絮凝处理法可将杂质凝聚,并帮助其沉淀分离。笔者经大量试验筛选出三种对所取劣化淬火油样有较好净化效果的絮凝剂,分别为碳酸钠、二乙烯三胺和聚酰胺树脂。再经配方试验,发现采用两次絮凝的方法对油样进行处理可取得较好的效果,两次絮凝的投药顺序为:二乙烯三胺一次絮凝、聚酰胺树脂-乙醇溶液二次絮凝。本文通过单因素试验找出两次絮凝各自的最优工况。

1 试验方法

将装有 100mL 劣化油样的烧杯置于一定温度的恒温水浴锅中,加入一定量的一次絮凝剂,加热搅拌一段时间,并恒温沉降 8h,取其上清液再进行同样步骤的二次絮凝。取沉淀后的上清液作为最终絮凝结果,将其用石油醚稀释一定倍数,在可见分光光度计中(波长 560nm),以石油醚作参比测其吸光度,通过吸光度的变化情况表征絮凝脱色的处理效果^[3-4]。

2 一次絮凝最佳工况实验结果与讨论

2.1 絮凝剂加量对絮凝脱色的影响

絮凝剂的加量过少则不能与杂质充分接触,若加量过多则容易出现再稳现象,絮凝脱色效果反而变差。本实验设定的反应条件为:反应温度 70℃,反应时间 10min,油样中加入不同量的絮凝剂,测得的吸光度变化如图 1。由图 1 可见,当絮凝剂用量为 1.5%(体积分数)时,絮凝脱色效果最好(即吸光度最低)。

2.2 反应温度对絮凝脱色的影响

反应温度低,油样黏度大,絮凝剂难与油样混合均匀,生成的絮体也很难沉降;而反应温度过高,油样会明显氧化而变黑。本实验设定的反应条件为:反应时间 10min,絮凝剂加量 1.5%(体积分数),油样在不同的反应温度下进行絮凝实验,测得的吸光度变化如图 2。由图 2 可见,当反应温度为 80℃时,絮凝脱色效果最好。

2.3 反应时间的影响

搅拌时间不足则絮凝剂不能和油样充分接触,而搅拌时间过长则会已生成的絮体搅碎,造成沉淀困难。本实验设定的反应条件为:反应温度 80℃,絮凝剂加量 1.5%(体积分数),油样与絮凝剂的反应搅拌时间不同,测得的吸光度变化如图 3。由图 3 可见,当反应时间为 8min 时,絮凝脱色效果最好。

3 二次絮凝最佳工况实验结果与讨论

3.1 絮凝剂加量对絮凝脱色的影响

本实验设定的反应条件为:反应温度 80℃,反应时间 10min,一次絮凝后的油样中加入不同量的 25%聚酰胺树脂-乙醇溶液^[4],测得的吸光度变化如图 4。由图 4

可见,当絮凝剂用量为 10%(体积分数)时,絮凝脱色效果最好(即吸光度最低)。

3.2 反应温度对絮凝脱色的影响

本实验设定的反应条件为:反应时间 10min,25%聚酰胺树脂-乙醇溶液加量 10%,一次絮凝后的油样在不同的反应温度下进行再絮凝实验,测得的吸光度变化如图 5 所示。由图 5 可见,当反应温度为 75℃时,絮凝脱

色效果最好。

3.3 反应时间的影响

本实验设定的反应条件为:反应温度 75℃,25%聚酰胺树脂-乙醇溶液加量 10%,一次絮凝后的油样与聚酰胺树脂的反应搅拌时间不同,测得的吸光度变化如图 6 所示。由图 6 可见,当反应时间为 12min 时,絮凝脱色效果最好。

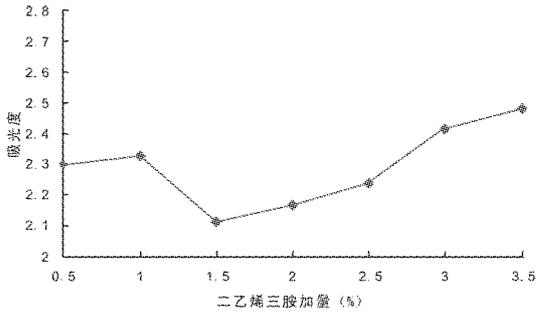


图 1 一次絮凝剂加量对絮凝效果的影响

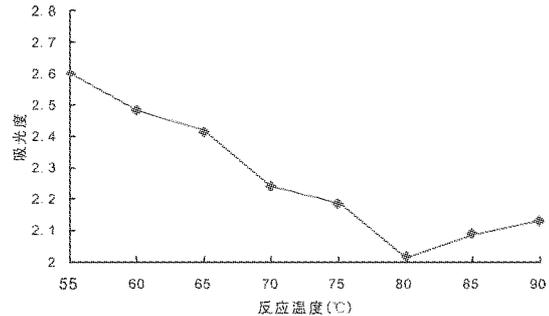


图 2 反应温度对一次絮凝效果的影响

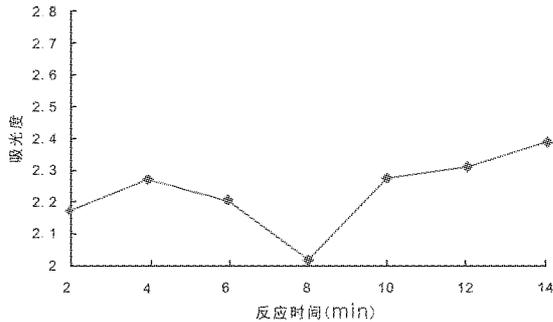


图 3 反应时间对一次絮凝效果的影响

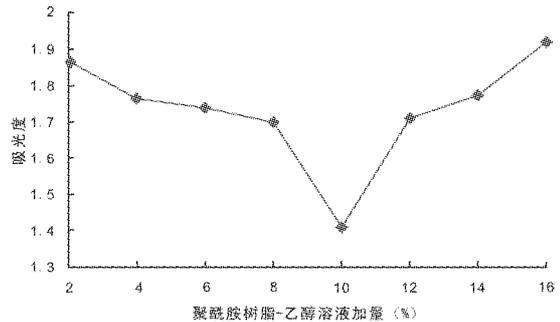


图 4 二次絮凝剂加量对絮凝效果的影响

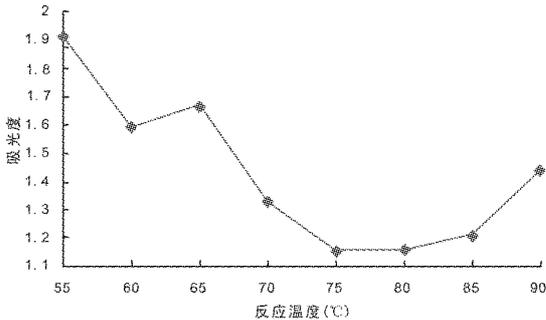


图 5 反应温度对二次絮凝效果的影响

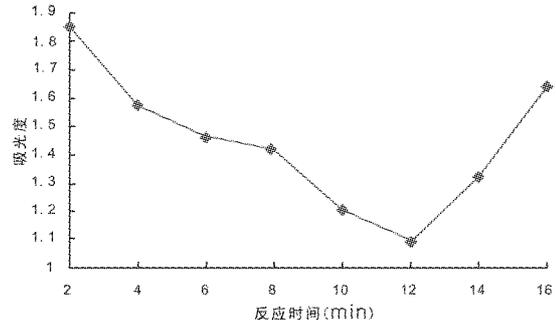


图 6 反应时间对二次絮凝效果的影响

4 结论

经筛选和配方试验得出的适宜本劣化淬火油试样的絮凝工艺为:一次絮凝(二乙烯三胺)→沉降分离→二次絮凝(25%聚酰胺树脂-乙醇溶液)→沉降分离。两次絮凝各自的最优工况条件分别为:

(1) 二乙烯三胺一次絮凝:絮凝剂加量 1.5%(体积分数),反应温度 80℃,反应时间 8min。

(2) 25%聚酰胺树脂-乙醇溶液二次絮凝:絮凝剂

加量 10%(体积分数),反应温度 75℃,反应时间 12min。两次絮凝后劣化淬火油的吸光度大大下降,黏度和色度明显降低,在絮凝工艺后可以辅以吸附脱色处理,如白土吸附,可进一步提高劣化油的品质,取得较好的净化效果。同时,相较于传统的酸化-吸附处理,本工艺还具有反应温和、操作简单、二次污染小等优点。

参考文献

[1] 陈春怀,周敬恩. 矿物油淬火剂的环保问题探讨[J]. 环境污染与(下转第 64 页)

3-溴-4-羟基苯甲醛的合成

王会伦, 陈义胜, 刘镇廷

(内蒙古科技大学材料与冶金学院, 内蒙古 包头 014000)

摘要:以对羟基苯甲醛、溴为原料, 四氢呋喃作为反应溶剂, 在 -10°C 下进行溴化反应, 得到 3-溴-4-羟基苯甲醛粗品, 并用二氯乙烷进行重结晶, 产品收率为 90.2%。

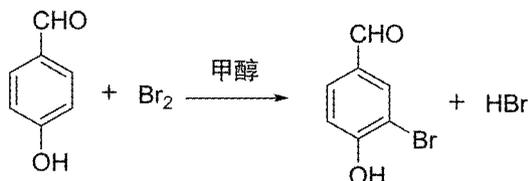
关键词: 中间体; 3-溴-4-羟基苯甲醛; 合成

doi: 10.3969/j.issn.1008-553X.2017.02.020

中图分类号: TQ244.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-553X(2017)02-0063-02

3-溴-4-羟基苯甲醛(一溴醛)是一种重要的溴系精细化工产品, 以它为原料可以合成甲基香兰素、乙基香兰素等重要的合成香料^[1]; 另外, 它还具有抑制微生物生长的功能, 可用于药物、化妆品及在化工体系中作为杀菌剂^[2-3]。文献^[4-6]采用对羟基苯甲醛为原料, 溴素作溴化剂合成一溴醛, 但由于一溴醛结构的不对称性, 对羟基苯甲醛溴化易得到二溴醛, 使它的合成受到限制, 收率较低。

本文根据卤化反应的温度效应及溶剂极化作用^[7], 选择合适的溶剂, 并对温度进行选择, 抑制副反应的发生, 具有操作简单、收率高等优点。其合成路线如下:



1 实验部分

1.1 仪器与试剂

AVANCE DMX II 400M 核磁共振仪 (TMS 内标, Bruker 公司); Agilent Technologies 1200 Series 高效液相色谱仪; NICOLET 360FT-IR 红外光谱仪 (美国尼高力仪器公司)。试剂均为市售分析纯。

1.2 3-溴-4-羟基苯甲醛的合成

称取 6.1g 对羟基苯甲醛, 25mL 四氢呋喃置于 100mL 四口瓶中, 在搅拌下溶解, 冷浴槽温度控制在 -10°C 。将含 7.9g 溴的 30mL 四氢呋喃溶液缓慢滴加到反应瓶中, 高效液相色谱跟踪检测反应, 5h 左右反应完全。将反应液用 20 mL 的 10% 氢氧化钠溶液碱洗, 减压蒸馏除去四氢呋喃, 加入异丙醚萃取, 减压蒸馏后回收溶剂, 再用二

氯乙烷重结晶, 得淡黄色固体 9.02g, 液相产品含量 98.3%, 收率为 90.2%。

产物结构验证: ¹H NMR (δ, ppm, 400MHz, DMSO): 7.10 (d, J=8.0Hz, 1H, Ar-H); 7.76 (dd, J=1.6Hz, 1H, Ar-H); 8.04 (t, J=1.6Hz, 1H, Ar-H); 9.775 (d, J=4.0Hz, 1H, CHO); 11.44 (s, 1H, OH)。

¹³C NMR (δ, ppm, 100MHz, DMSO): 110.43, 116.99, 130.07, 130.95, 135.47, 160.18, 190.17。

2 结果与讨论

2.1 溶剂的选择

在反应温度 -10°C , 反应时间 5h 的条件下, 考查溶剂对反应的影响。

表 1 溶剂对产品收率的影响
Tab.1 The effect of solvent on the reaction

序号	反应溶剂	收率 (%)
1	乙酸异丁酯	79
2	乙酸	55
3	氯仿	85
4	四氢呋喃	90.2

由表 1 可看出, 四氢呋喃为最佳反应溶剂。四氢呋喃属于碱性溶剂, 能够吸引卤素的正电荷而将卤素的负电荷裸露在外, 从而钝化卤素反应, 抑制副反应的发生。

2.2 温度的选择

在反应溶剂为四氢呋喃, 反应时间 5h 的条件下, 考查溶剂对反应的影响。

由表 2 可看出, 低温有利于提高反应收率, 但当低于 -10°C 之后, 温度对于反应的影响变小, 且低温所需能耗大, 不符合绿色化学的理念, 故选择最佳反应温度为 -10°C 。

表 2 反应温度对产品收率的影响
Tab.2 The effect of reaction temperature

序号	反应温度(°C)	收率(%)
1	35	63.4
2	10	85.6
3	-10	90.2
4	-20	90.4

3 结论

本文提出了一种操作简单、收率高、低成本的 3-溴-4-羟基苯甲醛合成路线。利用卤化反应中碱性溶剂的钝化作用,以及低温对主反应的高选择性,抑制了副反应的发生,提高了收率,其路径如下:以对羟基苯甲醛为原料,溴液为溴化剂,四氢呋喃为溶剂,在 -10°C 下反应 5h,之后经过二氯乙烷重结晶可得到纯度为 98.3%,收

率为 90.2% 的产品。

参考文献

- [1] Kanji Nishizawa, Takatsuki. Preparation of p-Hydroxybenzaldehyde Derivatives[P]. US:4429163, 1984-01-31.
- [2] 张士莹, 阎淑萍, 张朗. 香兰素的合成及应用[J]. 黎明化工, 1996(4):23-25.
- [3] 王景明. 对羟基苯甲醛及其衍生物[J]. 天津化工, 1998(3):16-18.
- [4] 韩伟, 阎光烈. 溴法合成香兰素[J]. 精细与专用化学品, 2001, 9(5):20-21.
- [5] 李红, 李英春. 溴法合成乙基香兰素的工艺改进[J]. 上海化工, 2004, 12:21-22.
- [6] Patel S. Vanillin Synthesis from 4-Hydroxybenzaldehyde[J]. Journal of Chemical Education, 2007, 84(7):1158-1158.
- [7] 陈荣业. 有机合成工艺优化[M]. 北京:化学工业出版社, 2005. □

Synthesis of 3-Bromo-4-hydroxybenzaldehyde

WANG Hui-lun, CHEN Yi-sheng, LIU Zhen-ting

(College of Material and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014000, China)

Abstract: With p-hydroxybenzaldehyde, bromine as main starting materials, methanol as the reaction solvent, according to bromination reaction first synthesised 3-bromo-4-hydroxybenzaldehyde at -10°C, then the crude was recrystallized with dichloroethane, and the product yield reached 90.2%.

Key words: intermediates; 3-bromo-4-hydroxybenzaldehyde; synthesis

(上接第 62 页)

- [1] 防治, 2002, 24(2):117-119.
- [2] 吴晓燕. 去除淬火油中水分方法的研究 [J]. 金属热处理, 2003(12):51.
- [3] 张贤明, 焦昭杰. 废润滑油絮凝脱色试验研究[J]. 环境污染与防治, 2007, 29(11):809-811, 815.
- [4] 陈世江. 废润滑油絮凝-吸附再生工艺的研究[D]. 西安:长安大学, 2010:35-39.
- [5] 焦昭杰, 张贤明. 废润滑油酸洗-碱洗-白土复合再生试验研究[J]. 重庆工商大学学报(自然科学版), 2008, 25(5):505-508.
- [6] 刘发起. 废润滑油再生工艺技术研究与应用 [J]. 贵州化工, 2004, 29(2):8-10.
- [7] 热处理手册编委会. 热处理手册(第三分册)[M]. 北京:机械工业出版社, 1982:634-636.

- [8] 吴晓燕. 去除淬火油中水分方法的研究 [J]. 金属热处理, 2003(12):51.
- [9] 金荣植. 淬火油的再生处理[J]. 金属热处理, 2005(7):83.
- [10] 樊东黎. 热处理工艺材料的现状和展望[J]. 国外金属热处理, 2003(6):5.
- [11] 热处理手册编委会. 热处理手册[M]. 北京:机械工业出版社, 1982:634-636.
- [12] 刘迺. 试论热处理冷却技术的某些问题[A]. 第六届全国热处理大会论文集[C]. 北京:兵器工业出版社, 1995:33.
- [13] 郭长利. 硫酸-白土精制工艺在废机油再生中的应用[J]. 一重技术, 2007, 116(2):66-68.
- [14] 徐晓军. 化学絮凝剂作用原理[M]. 北京:科学出版社, 2005. □

Experimental Study on Twice Flocculation of Deteriorative Quench Oil

LIU Ming-yuan, SHA Yun-ying, XU Dong-mei, XU Jing

(Taizhou Vocational and Technical College, Taizhou 225300, China)

Abstract: Based on the twice flocculation process which is screened for deteriorative quench oil. In this paper, the single factor experiment find twice flocculation their optimal conditions, respectively: (1) first flocculation by diethylenetriamine: flocculent dosage 1.5% (volume fraction), the temperature is 80°C, reaction time was 8min, (2) 25% polyamide resin ethanol solution secondary flocculation: flocculent dosage of 10% (volume fraction), reaction temperature of 75°C, reaction time of 12min. The process can greatly decrease the absorbance of oil samples.

Key words: deteriorative quenching oil; flocculent; decolorization; regeneration

水性环氧砂浆的制备及其力学性能的研究

沈志明^{1,2}, 李安宁^{1,2}, 朱殿奎^{1,2}, 李晴^{1,2}, 李娟^{1,2}, 杨亚萍^{1,2}

(1.江苏丰彩新型建材有限公司, 江苏 南京 211100;

2.江苏省既有建筑绿色化改造工程技术研究中心, 江苏 南京 211100)

摘要:对丙烯酸乳液、醋酸乙烯-乙烯共聚乳液(VAE乳液)及自制水性环氧乳液改性砂浆中一系列影响因素进行研究。结果表明:自制的水性环氧改性砂浆具有显著提升砂浆的抗压、抗折及粘结性能,其掺入砂浆比例为10%,室温20℃,湿度55%,养护28天,抗压强度达到最大为75.9MPa,抗折强度为19.4MPa,粘结强度为5.5MPa。

关键词:水性环氧乳液;建筑砂浆;水性固化剂

doi:10.3969/j.issn.1008-553X.2017.02.021

中图分类号:TQ323.5;TQ177.62

文献标识码:A

文章编号:1008-553X(2017)02-0065-04

随着建筑材料的快速发展,人们已逐渐认识到,水泥基复合材料是非均质、多相无机脆性材料,而且这种多孔材料在外界侵蚀性介质如二氧化碳、水、氯离子、硫酸盐等的侵蚀作用下,会被加速破坏,使用寿命大大缩短。加入聚合物材料后,水泥基材料的许多性能如强度、抗折能力、粘结性能、防水性能、耐久性能等都会有所改善,改善的程度与聚灰比(固体聚合物的质量与水泥质量之比)、聚合物的品种和性能等有很大关系^[1-3]。水性环氧树脂与水泥复合材料比传统的丙烯酸类聚合物砂浆等具有更优越的性能(抗折、抗压、粘结性能),与水泥类材料配合可用作水性环氧树脂地坪、水性环氧树脂修补砂浆、水性环氧树脂界面剂、水性环氧树脂灌浆材料等多种产品,用于建筑物的修补、加固、灌浆和表面处理等。环氧树脂的水性化是指将环氧树脂以及稀释体系以微粒、液体或者胶体形式分散在水中而形成的稳定分散

体系^[4-5]。与溶剂型环氧树脂相比,水性环氧树脂具有低挥发性、使用安全、气味小、存储和运输安全以及可在潮湿或者新浇筑的混凝土以及砂浆表面施工,作为封闭剂使用可以防止混凝土或者砂浆的泛碱现象,提高抗渗性能,符合环保发展要求。

1 实验部分

1.1 实验材料

自制水性环氧固化剂(固含量为50%;环氧树脂E51,固含量为100%,南亚树脂厂);丙烯酸乳液(陶氏;VAE乳液CP-149,塞拉尼斯公司);市售水性环氧乳液及固化剂(美国壳牌)。

普通硅酸盐水泥,牌号525;黄沙,细度模数2.6;PCA®-I聚羧酸高性能减水剂,江苏省建筑科学研究院有限公司生产。

表1 实验基本配方

序号	水泥/g	黄沙/g	减水剂/g	乳液/g	加水量/g
0%	500	1500	2	0	300
5%	500	1500	2	100	300
10%	500	1500	2	200	300
15%	500	1500	2	300	300

1.2 实验方法

首先将自制水性环氧固化剂与环氧树脂进行混合低速搅拌,边搅拌边添加一定量的水制备出水性环氧树脂乳液。将上述水性环氧树脂乳液按照一定的比例加入

到预拌好的水泥、黄沙、减水剂的砂浆材料中,混合搅拌均匀。其他类型乳液采用同样方法掺入砂浆中搅拌均匀即可,依据DL/T5126-2001标准中砂浆模块的要求制备砂浆模块待用,砂浆模块规格160mm*40mm*40mm。

收稿日期:2016-11-12

作者简介:沈志明(1975-),男,高级工程师,从事绿色节能及绿色建筑领域工作;通讯联系人:李安宁(1988-),男,硕士,工程师,从事新型建筑材料、节能等工作,15077875405,510094787@qq.com。

1.3 性能测试

本实验样品依据 DL/T5193-2004“环氧树脂砂浆技术规范”要求进行各方面性能测试,主要测试水性环氧建筑砂浆模块抗折强度、抗压强度、拉伸粘结强度。砂浆粘结耐久性能试验,参考“聚合物改性水泥砂浆试验规程”DL/T5126-2001 及“普通混凝土长期性能和耐久性试验方法”GBJ82-85 中的试验方法。

2 结果与讨论

2.1 不同类型的乳液改性砂浆力学性能的影响

分别采用丙烯酸乳液、VAE 乳液、市售水性环氧乳液及自制的水性环氧乳液掺入砂浆中,掺入比例分别为 0%、5%,分别研究乳液类型对砂浆的抗折强度、抗压强度性能的影响。

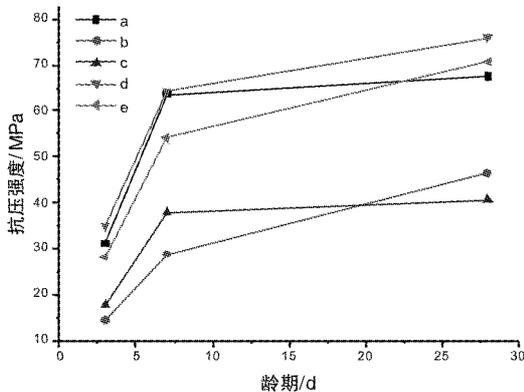


图 1 不同乳液改性砂浆抗压强度

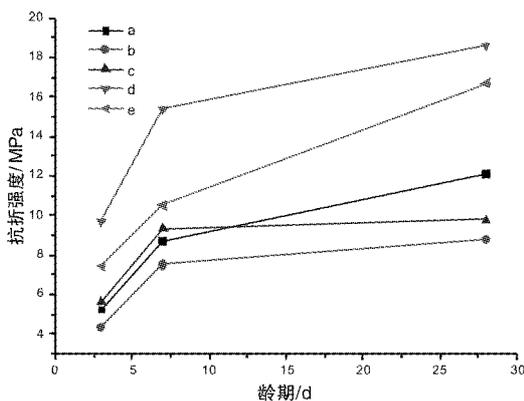


图 2 不同乳液改性砂浆抗折强度

图 1 为不同乳液改性砂浆抗压强度,图 2 为不同乳液改性砂浆抗折强度。其中乳液掺杂砂浆中的比例均为 5%,正常条件下(温度 20℃、湿度 55%)养护 28 天。

图中:a—水泥砂浆基准样品;b—丙烯酸乳液改性砂浆;c—VAE 乳液改性砂浆;d—自制水性环氧乳液改性砂浆;e—市售水性环氧乳液改性砂浆。

由图 1 可以看出,不同乳液类型对水泥砂浆改性后砂浆试块的抗压强度出现完全不同结果。水性环氧类乳

液对水泥砂浆抗压强度具有明显的增强效果,而丙烯酸类乳液及醋酸乙烯-乙烯共聚乳液反而明显降低了水泥砂浆抗压强度。其中试样 d 对砂浆进行改性后的抗压强度随着养护时间的增加而逐渐提高,达到最大 75.9MPa,而 a 抗压强度在 7d 内具有显著的增加,而 7d 至 28d 增加相对缓慢,可能是由于水泥砂浆在各个时期的水化程度不同,早期水泥水化程度越剧烈,其抗压强度增强幅度越大。b 和 c 反而降低了砂浆抗压性能,这可能是由聚合物乳液成膜过程是一个物理过程,乳液粒子在砂浆中随着水分的挥发,粒径相互挤压成堆积结构而导致。丙烯酸乳液和 VAE 乳液均为直链型聚合物结构而导致,其本身成膜后柔性较大,掺入砂浆中降低了砂浆的刚性结构,从而抗压强度显著降低。

由图 2 可以看出,水性环氧改性砂浆明显改善了砂浆的抗折性能,其中 d 显著提升了砂浆的抗折强度,相比 a 提升了 152%,达到 18.2MPa。b 和 c 反而降低了砂浆抗折性能。

2.2 自制水性环氧乳液掺入砂浆量对其力学性能的影响

通过将自制水性环氧乳液掺入砂浆的比例分别控制为 0%、5%、10%、15%,正常条件下(温度 20℃、湿度 55%)养护 28 天,分别研究乳液含量对砂浆的抗压强度、抗折强度性能的影响。

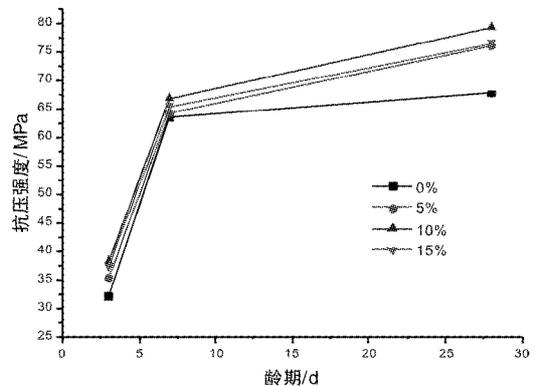


图 3 不同乳液含量改性砂浆的抗压强度

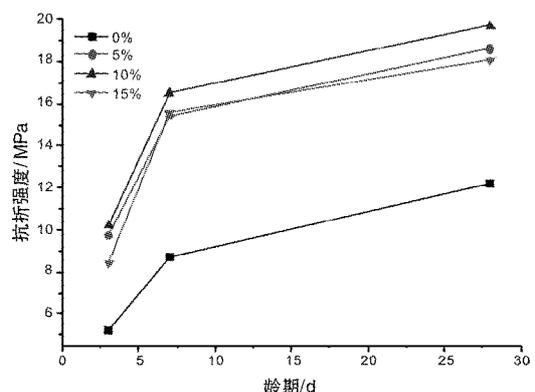


图 4 不同乳液含量改性砂浆的抗折强度

由图3可以看出,添加自制水性环氧树脂乳液对砂浆抗压性能有明显的增强效果,但乳液的含量对砂浆进行改性后的抗压强度性能的影响有先增加后降低的趋势。当水性环氧树脂乳液含量为10%时,砂浆模块自然养护下28天后抗压性能达到最大,为79.2MPa。从图4可以看出,添加水性环氧树脂乳液同样可以显著提高砂浆的抗折强度,随着含量的增加,抗折强度先增加后减小,7d之后增长相对放缓。当水性乳液含量为10%时,28天后砂浆模块获得最佳抗折强度19.4MPa。

将自制水性自乳化型固化剂乳化环氧树脂后形成的乳液掺入水泥砂浆后,最初,乳液颗粒与固化剂分子分散在水中,随着水份的蒸发,环氧树脂乳液颗粒相互接触,形成堆积结构。与此同时,固化剂分子扩散到环氧树脂颗粒的界面及其内部并发生固化反应,使小分子环氧树脂聚合反应生成交联的体形大分子。在上述过程中同时伴随着水泥水化作用,当水性环氧树脂乳液的掺量适宜时,环氧树脂乳液聚合形成的三维网状结构将会穿插在水泥水化物中,与之形成互穿网络结构。水性环氧乳液掺量的变化与改性砂浆形态结构的形成有直接的关系。当水性环氧乳液掺量较少时,如图3和图4中乳液掺杂为5%时,乳液颗粒在水泥石中并未很好地成膜,进而与水泥砂浆尚未构成有效的堆积网络结构。从整体性能上看,这些乳液颗粒依旧被大量的水泥水化产物包围。因此,此时形成的乳液网络结构是一个不完全连续的结构;随着乳液掺入量增多,如乳液掺杂含量在10%

时,乳液粒子可以在硬化水泥浆体中形成完整的膜,膜的空间网状结构把水泥水化产物联结在一起,封堵了水泥砂浆中的孔隙与微裂缝,改善了水泥石的结构形态,并与水泥石形成互穿网络结构^[9]。但当乳液的掺入量过多时,从数据中可以看出超过15%时,过量的乳液虽然也能形成完整的连续网络结构,但在砂浆中的某些区域,水泥砂浆的水化产物可能被局部过量的乳液的膜片或团块分割,水泥石被乳液包裹而成为不连续的结构。总之,只有当乳液与水泥均能形成连续的网状结构并且相互纠缠缠绕在一起,形成一个特殊的整体时,水泥砂浆的整体力学性能才会达到最优。

2.3 不同养护环境对聚合物乳液改性砂浆力学性能的影响

水性乳液改性砂浆的性能与室外环境有一定的影响。养护方式的不同,将直接导致聚合物砂浆的性能有较大的差异。通过较为合适的养护方式,可以提高砂浆的实际应用效果。

本实验探究了4种养护方式对水泥砂浆的基本性能影响。养护方式1#:脱模后在自然条件(20℃、湿度55%)下养护28天;2#:脱模后在标准养护室(20℃、湿度90%)下养护28天;3#:脱模后在10℃、湿度55%环境中养护28天,再自然放置28天;4#:脱模后在10℃、湿度90%条件下放置28天。上述养护方式制备的试样基本力学性能如图5所示。

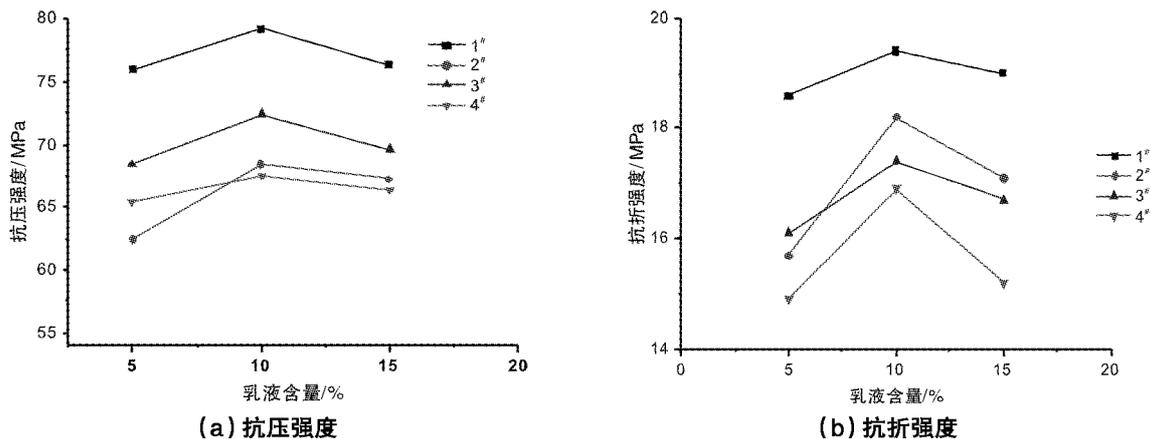


图5 不同养护方式对水性环氧改性砂浆力学性能的影响

从图5(a)和(b)总体上看,采用不同的养护方式,水泥砂浆的抗折强度、抗压强度都是随着乳液掺量的变化而变化的。4#直接在10℃、湿度90%条件下,养护28天的性能最差。1#养护方式制备的水性环氧改性砂浆性能最佳,即脱模后水性环氧乳液在自然养护条件下28天,试样模块随着水份的挥发,水性固化剂乳化环氧树脂形

成的乳液,受到水份挥发毛细管的作用力,乳液颗粒之间相互靠近、挤压,期间随着固化剂分子扩散到环氧颗粒界面及内部形成网状结构固化反应,使小分子环氧树脂聚合反应生成交联的体形大分子。当水性环氧树脂乳液的掺量适宜时,环氧树脂乳液聚合形成的三维网状结构将会穿插在水泥水化物中,与之形成互穿网络结构,

提高其各项力学性能。

2.4 水性环氧乳液改性砂浆粘结耐久性能的影响

在实际应用过程中,水性环氧乳液改性砂浆的粘结性能与养护条件有着至关重要的关系。

在不同养护方式下,将上述筛选出的掺入砂浆的水性环氧乳液,按最佳比例制备试样块,试样块经脱模后,将其置于不同养护环境下养护 14 天后进行其粘结性能测试,测试结果如表 2 所示。

表 2 水性环氧乳液改性砂浆的粘结性能

试样	养护条件 (温度,湿度)	粘结强度 (MPa)
1	20℃,55%	5.5
2	20℃,95%	4.9
3	水中浸泡	2.5
4	0℃,55%	2.1
普通砂浆块	20℃,95%	2.2

从表 2 可以看出,在温度、湿度为 20℃、55%条件下,水性环氧乳液改性砂浆其粘结性能最好,达到 5.5MPa。而水性环氧乳液掺入砂浆中,在低温及潮湿环境下,其性能衰减较大,只接近普通砂浆试块的粘结强度 2.2MPa。

3 结论

(1) 本文研究了自制水性环氧乳液改性砂浆对力学性能的影响,表明自制水性环氧乳液改性砂浆具有明显的增强效果,其最佳添加比例为 10%,室温 20℃、湿

度 55%条件下养护 28 天。抗折强度和抗压强度分别达到 19.4MPa、75.9MPa,粘结强度为 5.5MPa。

(2) 水性环氧乳液添加砂浆比例随着其含量的增加,呈现出先增加后减小的趋势。添加比例为 10%时可获得最佳的抗折强度及抗压强度。

(3) 不同养护环境对水性环氧乳液改性砂浆的性能有较大影响,脱模后自制水性环氧乳液在室温 20℃、湿度 55%条件下养护 28 天获得最佳力学性能。

(4) 不同养护条件下,水性环氧乳液改性砂浆的粘结强度受影响较大,养护条件为温度 20℃、湿度 55%时,其粘结性能最好,达到 5.5MPa。

参考文献

- [1] 沈志明,李娟.水性环氧树脂改性水泥砂浆的制备与性能[J].安徽化工,2016,42(3):31-34.
- [2] Wang R, Wang P M. Function of Styrene-acrylic Ester Copolymer Latex in Cement Mortar[J]. Mate. Struc, 2010, 43(4):443-451.
- [3] 张义顺,朱伶俐.聚合物改型防水干混砂浆的试验研究[J].混凝土,2006,21(10):85-89.
- [4] 王涛,许仲梓.环氧水泥砂浆的改性机理[J].南京化工大学学报,1997,19(2):26-31.
- [5] 夏振军,罗立峰.养护条件对改性砂浆力学性能的影响[J].华南理工大学学报(自然科学版),2001(6):83-86.
- [6] 钟世云,袁华.聚合物在混凝土中的应用[M].北京:化学工业出版社,2003.□

Study on Preparation and Mechanical Properties of Waterborne Epoxy Mortar

SHEN Zhi-ming^{1,2}, LI An-ning^{1,2}, ZHU Dian-kui^{1,2}, LI Qing^{1,2}, LI Juan^{1,2}, YANG Ya-ping^{1,2}

(1. Jiangsu Colourful New Building Material Industry Co., Ltd., Nanjing 211100, China;

2. Jiangsu Greening of Existing Buildings Engineering and Technology Research Center, Nanjing 211100, China)

Abstract: In this paper, acrylic emulsion, vinyl acetate ethylene copolymer emulsion (VAE emulsion) and self-made waterborne epoxy resin emulsion modified cement mortar in a series of influencing factors were studied. The results show that the self-made modified waterborne epoxy mortar can significantly improve mortar compressive and flexural strength and adhesion properties. The mortar ratio was 10% at room temperature, 20 degrees celsius, humidity of 55% maintenance 28 days, reached the maximum compressive strength 75.9MPa, flexural strength 19.4MPa, the bonding strength of 5.5MPa.

Key words: waterborne epoxy emulsion; building mortar; waterborne curing agent

《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!

赛立替尼胶囊溶出度方法的考查

景天水, 邱明丰

(上海交通大学药学院, 上海 200240)

摘要:目的:建立赛立替尼胶囊的溶出度测定方法,并考查其质量。方法:按照《中国药典》2015版四部通则 0931 溶出度与释放度测定法第二法,分别对不同溶出介质、转速等条件进行比较,选择合适的溶出条件,采用 HPLC 法检测并计算溶出结果。结果:本测定方法在 $0.1 \sim 0.3 \text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 浓度范围内呈良好的线性关系;回收率、精密度均符合 2015 版《中国药典》规定。建立了以 $0.01 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 900mL 为溶出介质,浆法,使用沉降篮,转速 $60 \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 作为赛立替尼胶囊的溶出方法,该方法稳定性良好。结论:本实验所建立的赛立替尼胶囊溶出度方法可行,能够客观地反映胶囊的溶出情况,从而控制胶囊质量。

关键词:赛立替尼胶囊;溶出度;反相高效液相色谱法

doi:10.3969/j.issn.1008-553X.2017.02.022

中图分类号:R97

文献标识码:A

文章编号:1008-553X(2017)02-0069-04

赛立替尼胶囊是由诺华制药公司研发的一种口服、选择性间变性淋巴瘤激酶(ALK)抑制剂,于 2014 年 4 月 29 日经 FDA 批准用于治疗对克唑替尼(Crizotinib)治疗后已进展或不耐受的间变性淋巴瘤激酶阳性(ALK)转移非小细胞肺癌(NSCLC)患者^[1]。国内该产品尚无上市。目前国内发表的文章中,关于赛立替尼胶囊临床研究的综述性文章较多,但关于其制剂产品考查方法的文章较少。故建立赛立替尼胶囊的溶出度方法,对于开发国内仿制药,评价制剂质量具有十分重要的意义。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

RC1207D 溶出试验仪(天津市天大天发科技有限公司);岛津 LC-2030 高效液相色谱仪;Labsolution 工作站。

1.2 药品与试剂

自制样品:赛立替尼胶囊(批号:20141101、20141102、20141103,规格:150mg);原研样品:Zykadia(批号:F0006,规格:150mg,诺华制药);乙腈(色谱纯);三乙胺、磷酸、盐酸(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);赛立替尼对照品(批号:20140506,含量:99.5%)。

2 实验方法、结果及讨论

2.1 色谱条件

用十八烷基硅烷键合硅胶(Agilent SB-C18, $150 \times 4.6 \text{mm}$, $5 \mu\text{m}$ 等柱适用)为填充剂,以 1.0% 三乙胺(磷酸调 pH 为 4.5)-乙腈(53:47)为流动相,流速为

$1.0 \text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,检测波长为 276nm,柱温为 30°C 。理论板数按赛立替尼峰计应不低于 2000。

2.2 溶出度测定方法

取本品,按照溶出度测定法^[2](《中国药典》2015 年版四部通则 0931),使用沉降篮,以 $0.01 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸溶液 900mL 为溶出介质,转速为 $60 \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$,浆法,使用沉降篮,依法操作,经 15min,取溶液 10mL,过滤,取滤液作为供试品溶液。

2.2.1 介质的选择

分别选择不同溶剂,考查赛立替尼在不同溶出介质中的溶解度,结果见表 1。由表 1 可见,赛立替尼的溶解度呈现 pH 值依赖性,即随着 pH 值增加溶解度减少。同时,溶出介质的体积参照 FDA 官方网站推荐的方法选择为 900mL^[3]。根据本试验测定结果,由于赛立替尼在 $0.01 \text{mol} \cdot \text{mL}^{-1}$ 盐酸溶液中的溶解度($5.5 \text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)能满足漏槽条件,且条件相对温和。因此,选择 $0.01 \text{mol} \cdot \text{mL}^{-1}$ 盐酸溶液 900mL 作为溶出介质。

2.2.2 转速的选择

浆法首选转速 $50 \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 测定原研制剂及自制样品溶出曲线,发现溶出过程中,溶出杯底部有堆积现象。参照 FDA 官方网站推荐的方法选择转速 $60 \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 再次测定溶出曲线^[4],赛立替尼胶囊的溶出过程中无“堆积”现象,参比制剂和自制制剂在 15 min 时均可溶出完全。因此选择 $60 \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速。自制样品及原研样品在不同转速条件下的累积溶出度见表 2。

收稿日期:2017-01-12

作者简介:景天水(1984-),男,在读硕士研究生,研究方向:药物制剂,18621720293,skywater_8697@163.com;通讯联系人:邱明丰,男,副教授,mfqi@sjtu.edu.cn。

表 1 赛立替尼在不同溶媒及不同 pH 下的溶解度

溶媒	溶解度(mg/mL)
水	0.02
乙醇	4.3
甲醇	18.3
乙腈	3.3
水:乙腈=1:1(V/V)	2.4
0.1mol/L 盐酸	11.9
0.01mol/L 盐酸	5.5
0.001 mol/L 盐酸	0.64
pH 4.5	0.03
pH 5.0	0.04
pH 6.0	0.01
pH 6.8	0.01
pH 8.0	0.003
pH 9.0	0.1

2.2.3 取样时间和限度的选择

表 2 自制制剂及原研制剂的累积溶出度显示均呈现快速溶出,10min 溶出曲线即进入平台段,因此选择 15min 作为取样时间点,限度为 80%。

2.3 对照品溶液配制

取赛立替尼对照品,精密称量,加 5mL 乙腈使其溶解,用溶出介质定量稀释制成每 1mL 中约含 0.2mg 的溶液,摇匀,作为对照品溶液。

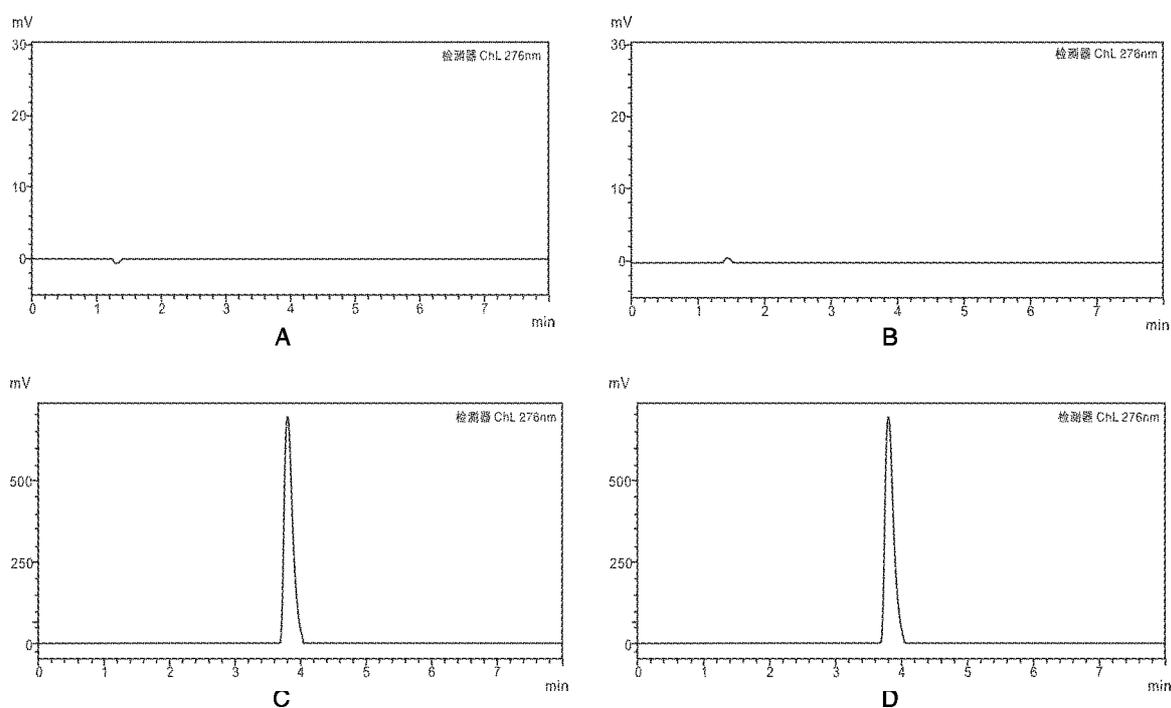
2.4 溶出度测定方法学验证

2.4.1 专属性考查

按照处方量分别配制空白辅料、对照品、样品溶液,按照“2.1”项下的色谱条件,分别将空白溶剂、空白辅料、对照品溶液、样品溶液注入液相色谱仪,进样量为 10 μ L,记录色谱图,见图 1。

表 2 自制制剂和参比制剂在不同转速下的累积溶出度

累积溶出度(%)	介质	5 min	10 min	15min	30 min	45 min
20141101 批	50 rpm	78.7	88.3	90.5	91.7	92.3
	60 rpm	86.2	95.7	96.4	96.8	97.2
Zykadia	50 rpm	86.5	88.9	89.6	90.4	90.7
	60 rpm	87.8	96.2	96.2	96.7	96.8



A 空白溶剂 B 空白辅料 C 对照品溶液 D 样品溶液

图 1 专属性考查色谱图

2.4.2 线性关系考查

精密称取赛立替尼对照品,用溶出介质定量稀释制

成分别含赛立替尼 0.10mg \cdot mL⁻¹、0.15mg \cdot mL⁻¹、0.20mg \cdot mL⁻¹、0.25mg \cdot mL⁻¹、0.30mg \cdot mL⁻¹ 的溶液。按照“2.1”项下

的色谱条件注入液相色谱仪,进样量为 $10\mu\text{L}$,记录色谱图。以赛立替尼浓度为横坐标,峰面积为纵坐标进行线性回归,线性方程为 $Y=28834638X+63538$, $r^2=0.9999$,表明赛立替尼溶液在 $0.10\sim 0.30\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 浓度范围内线性良好。

2.4.3 回收率试验

按照“2.3”项下制备对照品溶液,精密量取 $10\mu\text{L}$,按照“2.1”项下色谱条件测定。选择溶出 50%、80%和 100% 3 个浓度进行回收率测定,即 $83.3\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $133.3\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $166.7\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。称取 25mg 的混合辅料,置 100mL 量瓶中,分别精密加入对照品 8.3mg、13.3mg、16.6mg(每种浓度配制 3 份),加入 5mL 乙腈使其溶解,加入溶出介质稀释至刻度,摇匀,过滤,取滤液作为供试品溶液,精密量取 $10\mu\text{L}$,同法测定。结果测得回收率分别为 99.10%、99.16%、99.18%;RSD 分别为 0.81%、0.58%、0.92% ($n=3$)。

2.4.4 进样精密度考查

精密称取赛立替尼对照品 20mg,置 100mL 量瓶中,加入 5mL 乙腈使其溶解,用溶出介质稀释至刻度,摇匀。按照“2.1”项下色谱条件,连续进样 6 次,每次进样 $10\mu\text{L}$,记录色谱图,RSD 为 0.04%,表明进样精密度良好。

2.4.5 稳定性试验

取回收率试验中低浓度供试品溶液分别在 0h、4h、8h、24h 分别测定,考查其稳定性,结果 24h 含量无明显变化,峰面积 RSD 为 0.51%,说明溶液在 24h 内稳定。

2.5 溶出度测定

2.5.1 均一性试验

取批号为 20141101 的赛立替尼胶囊 6 粒,以 0.01mol/L 盐酸溶液 900mL 为溶出介质,转速为 $60\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$,按照溶出度测定法操作,分别于 5min、10min、15min、30min、45min 取样 5mL,同时加入同温同体积空白溶出介质,样品经 $0.45\mu\text{m}$ 微孔滤膜滤过,弃初滤液,取续滤液作为供试品溶液。另配制对照品溶液。按照“2.1”项下色谱条件测定 6 粒样品的溶出曲线,考查溶出的均一性,结果见图 2。试验结果表明,溶出均一性良好,6 粒样品各取样点累积溶出度 RSD 分别为 1.39%、0.61%、0.45%、0.51%、0.49%。

2.5.2 溶出重现性试验

取 3 批赛立替尼胶囊,批号分别为 20141101、

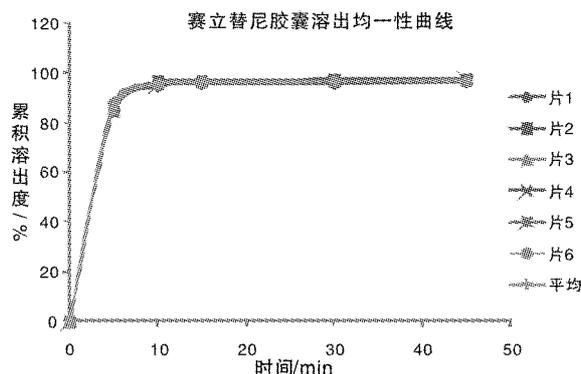


图 2 赛立替尼胶囊溶出均一性曲线

20141102、20141103,测定其不同时间点的平均累积溶出百分率,结果见表 3。由表 3 可知,本品各批间溶出、各时间点溶出 RSD 均小于 2%。因此本品批间溶出重现性良好。

表 3 赛立替尼胶囊溶出重现性各批样品累积溶出度 ($n=6$)

累积溶出度(%)	5min	10min	15min	30min	45min
20141101	85.7	95.1	95.6	96.3	96.6
20141102	85.1	95.2	97.5	97.8	98.1
20141103	84.8	94.8	96.3	96.7	97.5
Zykadia	87.8	96.2	96.2	96.7	96.8
RSD (%)	1.88	0.10	0.99	0.99	0.79

3 结论

本试验采用 RP-HPLC 法测定赛立替尼胶囊的溶出度,其在 $0.10\sim 0.30\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 浓度范围内线性良好;回收率、精密度测定结果均符合 2015 年版《中国药典》规定,故能够准确测定。

本试验建立了以 0.01mol/L 盐酸溶液 900mL 为溶出介质,桨法,使用沉降篮,转速为 $60\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 作为赛立替尼胶囊的溶出方法。实验结果表明,该方法具有良好的专一性、稳定性,能够客观地反映制剂的溶出情况,从而控制制剂质量。

参考文献

- [1] Dhillon S, Clark M. Ceritinib: first global approval[J]. *Drugs*, 2014, 74: 1285-1291.
- [2] 国家药典委员会编. 中华人民共和国药典(四部)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2015: 附录 0931.
- [3] FDA.DISSOLUTION[EB/OL].http://www.accessdata.fda.gov/scripts/cder/dissolution/dsp_SearchResults.cfm.
- [4] FDA.DISSOLUTION[EB/OL].http://www.accessdata.fda.gov/scripts/cder/dissolution/dsp_SearchResults.cfm.□

(下转第 76 页)

马来酸阿塞那平晶型制备探究

韩锦伟, 耿红超, 黄艳, 霍学兵

(阜阳欣奕华材料科技有限公司, 安徽 阜阳 236000)

摘要:以马来酸阿塞那平为例,分别用混悬液法、溶剂加热冷却法、饱和溶液缓慢沉淀法、反溶剂沉淀法、高压法、化合物加热/冷却法来制备寻找其不同的晶体形态。用不同的分析手段来鉴别产生的不同形态化合物的晶型。这几种常见的制备不同晶型的方法对于企业开发其他化合物寻找不同晶型有很好的借鉴意义。

关键词:马来酸阿塞那平;晶型制备;晶体形态

doi:10.3969/j.issn.1008-553X.2017.02.023

中图分类号:R914.5

文献标识码:A

文章编号:1008-553X(2017)02-0072-05

一种化合物可以以两种或多种结晶状态存在。当同一种化合物晶形不同时,可能具有不同的生物利用度、溶解度、溶出速率、化学物理稳定性、熔点、颜色、可滤性、密度和流动性。有些多晶型药物由于性状或吸湿性而难于制成制剂。晶型筛选主要是各种筛选技术获得药物可能存在的各类固体形态,采用多种固态分析技术表征各种形态的物理化学性质,采用多学科综合手段评估优势形态的生物制药性能,以筛选出适合生产、生物利用度高、有利于制剂的优势药物晶型。另一方面,很多原研化合物都有其晶型专利保护,这对于其他企业生产制备该化合物设置了专利壁垒。企业如何突破这些化合物晶型专利来寻找未列入专利保护的晶型是企业迫切需要解决的难题。本文以马来酸阿塞那平为例,分别用混悬液法^[1]、溶剂加热冷却法^[2]、饱和溶液缓慢沉淀法^[3]、反溶剂沉淀法^[4]、研磨法^[5]、化合物加热/冷却法来制备寻找其不同的晶体形态,这些方法为研究制备不同晶型提供了很好的借鉴意义。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

分析天平(赛多利斯 CP 225D);纯水机(ELGA 实验室纯水制备机);DSC 差示扫描量热仪(美国 TA 公司);TGA 热重分析仪(美国 TA 公司);400MHz 核磁共振仪(美国 Varian 公司);380 傅里叶变换红外光谱仪(美国热电尼高力公司);FDU-1100 冰冻干燥器(东京理化)。甲醇(色谱级,德国 Merck 公司);乙醇(色谱级,美国 Sigma 公司);异丙醇(色谱级,美国 Sigma 公司);正丁醇

(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);乙腈(色谱级,德国 Merck 公司);丙酮(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);甲基乙基酮(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);甲基异丁基甲酮(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);乙酸乙酯(分析纯,宜兴市第二化工公司);醋酸异丙酯(化学纯,上海化学试剂有限公司);甲基叔丁基醚(分析纯,美国 Fluka 公司);四氢呋喃(色谱级,德国 Merck 公司);2-甲基四氢呋喃(分析纯,上海佳诚化学试剂有限公司);N-甲基吡咯烷酮(分析纯,上海佳诚化学试剂有限公司);二甲亚砜(色谱级,美国 Sigma 公司);三氯甲烷(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);甲苯(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);正庚烷(分析纯,汕头西陵化工);甲酸(分析纯,江苏强盛化工有限公司);二甲基甲酰胺(色谱级,美国 Sigma 公司)。

1.2 实验过程

1.2.1 溶解度实验

通过人工稀释及目测,粗略判断马来酸阿塞那平在不同溶剂中的溶解度,溶解度结果见表1。根据化合物在不同溶剂中溶解度的差异来匹配不同的筛选方法。例如混悬液法主要根据化合物在溶解性较差的溶剂中会形成悬浮在液体中的浑浊液体;溶剂加热冷却法是在溶解性比较好的溶剂,在加热时尽可能多地溶解化合物,等液体冷却后化合物会析出晶体;反溶剂沉淀法是在溶解性好的溶剂中加入化合物,溶解后再加入一定比例的溶解性不好的溶剂使化合物析出。

1.2.2 晶型化合物筛选

收稿日期:2016-12-01

作者简介:韩锦伟(1982-),男,毕业于合肥工业大学,硕士研究生,从事质量管理工作,17755105199,hanjinwei@sineva.com.cn;通讯联系人:耿红超(1987-),男,毕业于香港浸会大学,硕士研究生,从事药物分析工作,18856893064,genghongchao@sivneva.com.cn。

表 1 马来酸阿塞那平在不同溶剂中的溶解度

溶剂	目测溶解度(mg/mL)	溶剂	目测溶解度(mg/mL)
甲醇	>100	二甲亚砜	>100
乙醇	>20	二氯甲烷	>100
异丙醇	>5	甲苯	<0.8
正丁醇	>10	1,4-二氧六环	>100
乙腈	>100	正庚烷	<0.3
甲基乙基酮	>100	四氢呋喃	>100
甲基异丁基甲酮	>20	丙酮	>100
乙酸乙酯	>10	水	>5
醋酸异丙酯	>5	正己烷	<1
甲基叔丁基醚	<0.5	甲酸乙酯	>50
2-甲基四氢呋喃	>12.5	乙酸甲酯	>50
二甲基甲酰胺	>100	乙酸正丁酯	<2
N-甲基吡咯烷酮	>100	乙酸正丙酯	>6

1.2.2.1 混悬液法

选择溶解度较差的溶剂配制不同溶剂的 PSD006 混悬液,将其在摇床上振荡 24h 后,离心取沉淀,室温挥

干,然后用 XRPD 鉴别判断是否形成新的晶型。实验所用溶剂组合见表 2。

表 2 马来酸阿塞那平混悬液法所用的不同溶剂组合

实验序号	溶剂 / 混合溶剂(V/V)	实验序号	溶剂 / 混合溶剂(V/V)
1-1	甲基叔丁基醚	1-18	正庚烷 : 2-甲基四氢呋喃 =3 : 1
1-2	甲苯	1-19	甲基叔丁基醚 : 正丁醇 =3 : 1
1-3	正庚烷	1-20	甲基叔丁基醚 : 乙酸乙酯 =3 : 1
1-4	异丙醇	1-21	醋酸异丙酯 : 甲苯 =3 : 1
1-5	醋酸异丙酯	1-22	甲基叔丁基醚 : 2-甲基四氢呋喃 =3 : 1
1-6	水	1-23	异丙醇 : 正庚烷 =1 : 1
1-7	甲基叔丁基醚 : 正庚烷 =1 : 1	1-24	丙酮 : 正己烷 =1 : 3
1-8	正庚烷 : 正丁醇 =1 : 1	1-25	2-甲基四氢呋喃 : 正己烷 =1 : 3
1-9	异丙醇 : 甲基叔丁基醚 =1 : 1	1-26	醋酸异丙酯 : 正己烷 =1 : 3
1-10	甲苯 : 正庚烷 =1 : 1	1-27	二氯甲烷 : 正己烷 =1 : 3
1-11	甲苯 : 甲基叔丁基醚 =1 : 1	1-28	异丙醇 : 正己烷 =1 : 3
1-12	醋酸异丙酯 : 甲基叔丁基醚 =1 : 1	1-29	乙醇 : 正己烷 =1 : 3
1-13	醋酸异丙酯 : 正庚烷 =1 : 1	1-30	甲基乙基酮 : 正己烷 =1 : 3
1-14	醋酸异丙酯 : 异丙醇 =1 : 1	1-31	甲基叔丁基醚 : 正己烷 =1 : 3
1-15	甲苯 : 异丙醇 =1 : 1	1-32	正丁醇 : 正己烷 =1 : 3
1-16	醋酸异丙酯 : 甲基叔丁基醚 =1 : 3	1-33	甲基异丁基甲酮 : 正己烷 =1 : 3
1-17	乙酸乙酯 : 正庚烷 =1 : 3	1-34	乙酸正丁酯

1.2.2.2 溶剂加热冷却法

选用溶解能力适中的良好溶剂,在 50℃ 水浴上配制马来酸阿塞那平的饱和溶液。然后将其放入 -20℃ 冰箱内,迅速冷却过夜至析出沉淀。离心取沉淀,室温挥干。然后用 XRPD 鉴别判断是否形成新的晶型。所选溶剂见表 3。

1.2.2.3 饱和溶液缓慢沉淀法

根据目测溶解度数据选取溶解度较好的溶剂,将马

来酸阿塞那平溶于不同的溶剂中,通过 0.22 μm 滤膜过滤,在室温条件下将溶剂挥干。然后用 XRPD 鉴别判断是否形成新的晶型。所选溶剂见表 4。

1.2.2.4 反溶剂沉淀法

在室温条件下,用溶解性能较好的溶剂配制马来酸阿塞那平的饱和溶液,然后加入一定比例溶解能力较差的反溶剂,使化合物沉淀析出。然后用 XRPD 鉴别判断是否形成新的晶型。所选溶剂见表 5。

表 3 马来酸阿塞那平溶剂加热冷却法所用的不同溶剂组合

实验序号	溶剂 / 混合溶剂(V/V)	实验序号	溶剂 / 混合溶剂(V/V)
2-1	乙醇	2-8	乙醇 : 乙酸乙酯 =1 : 1
2-2	乙腈 : 乙酸乙酯 =1 : 1	2-9	甲基乙基酮
2-3	乙醇 : 2- 甲基四氢呋喃 =1 : 1	2-10	丙酮
2-4	乙醇 : 甲基叔丁基醚 =1 : 1	2-11	甲基叔丁基醚
2-5	乙腈	2-12	二氯甲烷
2-6	乙醇 : 乙腈 =1 : 1	2-13	四氢呋喃
2-7	乙腈 : 甲基叔丁基醚 =1 : 1		

表 4 马来酸阿塞那平饱和溶液缓慢沉淀法所用的不同溶剂组合

实验序号	溶剂 / 混合溶剂(V/V)	实验序号	溶剂 / 混合溶剂(V/V)
3-1	四氢呋喃	3-9	丙酮
3-2	2- 甲基四氢呋喃	3-10	甲基乙基酮
3-3	乙酸乙酯	3-11	1,4- 二氧六环
3-4	甲基叔丁基醚	3-12	乙醇
3-5	二氯甲烷	3-13	甲醇
3-6	甲基乙基酮 : 醋酸异丙酯 =1 : 1	3-14	乙腈
3-7	甲基乙基酮 : 二氯甲烷 =1 : 1	3-15	甲基乙基酮 : 乙酸乙酯 =1 : 1
3-8	甲基乙基酮 : 甲基叔丁基醚 =1 : 1		

表 5 马来酸阿塞那平反溶剂沉淀法所用的不同溶剂组合

实验序号	溶剂 / 混合溶剂(V/V)	实验序号	溶剂 / 混合溶剂(V/V)
4-1	乙醇 : 二氯甲烷 : 正庚烷 =1 : 1 : 10	4-9	乙醇 : 乙酸乙酯 : 正己烷 =1 : 1 : 10
4-2	四氢呋喃 : 正庚烷 =1 : 10	4-10	乙醇 : 二氯甲烷 : 正己烷 =1 : 1 : 10
4-3	二氯甲烷 : 正庚烷 =1 : 10	4-11	乙醇 : 四氢呋喃 : 正庚烷 =1 : 1 : 10
4-4	丙酮 : 正庚烷 =1 : 10	4-12	乙醇 : 2- 甲基四氢呋喃 : 正己烷 =1 : 1 : 10
4-5	甲基乙基酮 : 正庚烷 =1 : 10	4-13	丙酮 : 正己烷 =1 : 10
4-6	乙醇 : 四氢呋喃 : 正己烷 =1 : 1 : 10	4-14	乙醇 : 丙酮 : 正庚烷 =1 : 1 : 10
4-7	乙酸乙酯 : 正己烷 =1 : 10	4-15	正丁醇 : 甲基乙基酮 : 正己烷 =1 : 1 : 10
4-8	正丁醇 : 甲基乙基酮 : 正庚烷 =1 : 1 : 10		

1.2.2.5 研磨法

通过调节 1、3、5、7ton 压力, 将马来酸阿塞那平压成不同的片子, 在研钵内将片子压碎。然后用 XRPD 鉴别判断是否形成新的晶型。所选压力见表 6。

表 6 马来酸阿塞那平压片法所用的不同压力组合

实验序号	压力(ton)	实验序号	压力(ton)
5-1	1	5-3	5
5-2	3	5-4	7

1.2.2.6 化合物加热/冷却法

在真空状态下加热马来酸阿塞那平化合物使其融化, 控制降温速率使融化状态下的 PSD006 化合物缓慢 / 快速地凝固。然后用 XRPD 鉴别判断是否形成新的晶型。所选速率见表 7。

2 结果与讨论

表 7 马来酸阿塞那平化合物加热 / 冷却法所用的不同降温速度

实验序号	降温速率	实验序号	降温速率
6-1	缓慢	6-2	快速

2.1 马来酸阿塞那平初始化合物的结构鉴定

马来酸阿塞那平化合物初始晶体结构鉴定采用 X 光粉末衍射仪、差示扫描仪、热重分析仪、红外光谱仪以及核磁共振仪来进行定性分析, 结果如图 1~ 图 6。马来酸阿塞那平初始晶体在显微镜下观察是双折射的彩色薄片形态, 熔点是 138.55℃~141.92℃, 在 133.81℃~289.87℃之间失重为 95.96%, 在 18°角峰衍射强度最大, 特征红外波长有 1687.79cm⁻¹、1576.56cm⁻¹、1477.89cm⁻¹、1444.04cm⁻¹、1351.95cm⁻¹ 以及 867.01cm⁻¹。

2.2 新晶型结构鉴定

上述实验制备出的化合物进行 X 光粉末衍射分析,

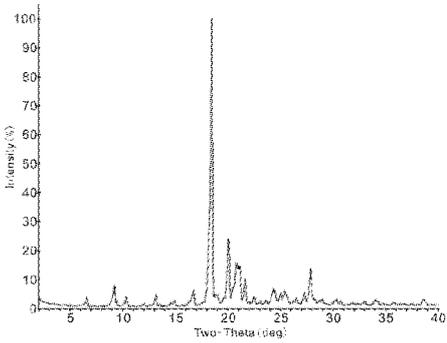


图 1 晶型 I XRPD 图

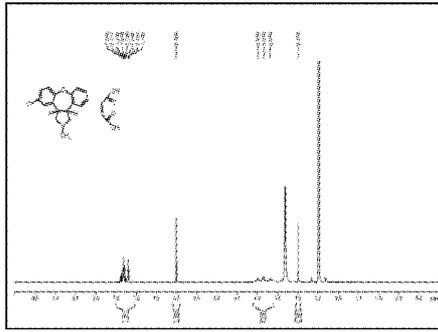


图 2 晶型 I H-NMR 图

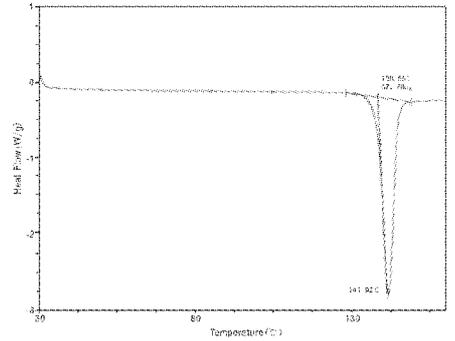


图 3 晶型 I DSC 图

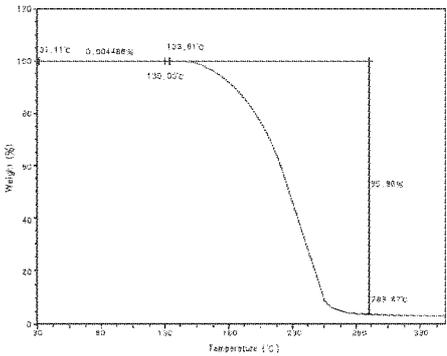


图 4 晶型 I TGA 图

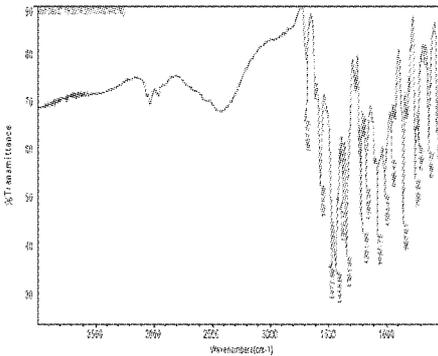


图 5 晶型 I FT-IR 图

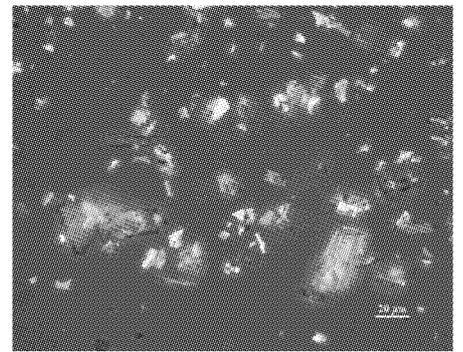


图 6 晶型 I 偏光显微镜

并与马来酸阿塞那平初始化合物的衍射峰图进行对比；加热冷却溶剂法中实验 2-9 所用溶剂甲基乙基酮，制备出了新的晶体化合物。进一步用 XRPD、DSC、TGA、

NMR、FT-IR 做进一步的结构确定来验证新的晶型结构。如图 7~ 图 12 所示。

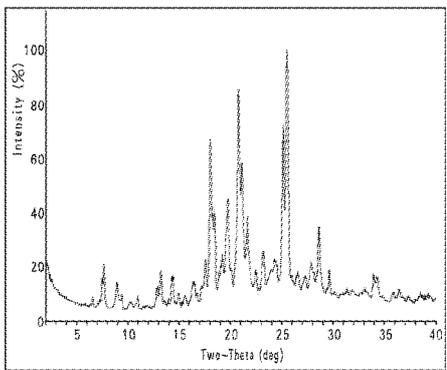


图 7 晶型 II XRPD 图

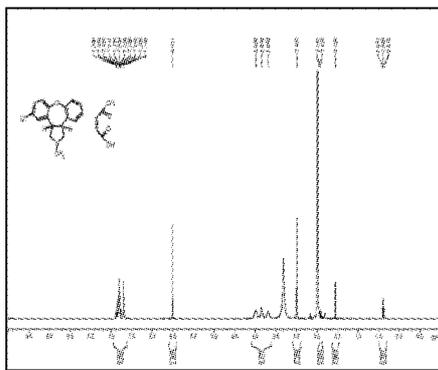


图 8 晶型 II H-NMR 图

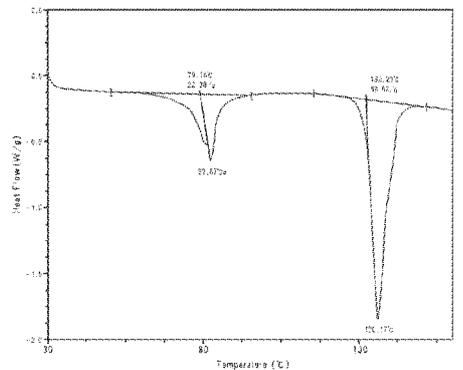


图 9 晶型 II DSC 图

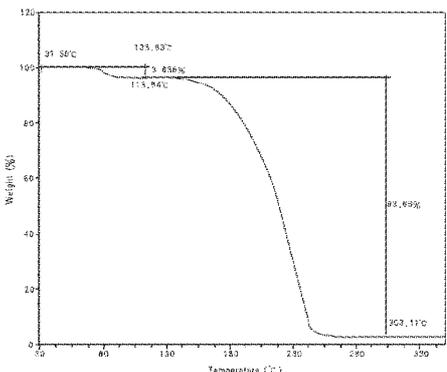


图 10 晶型 II TGA 图

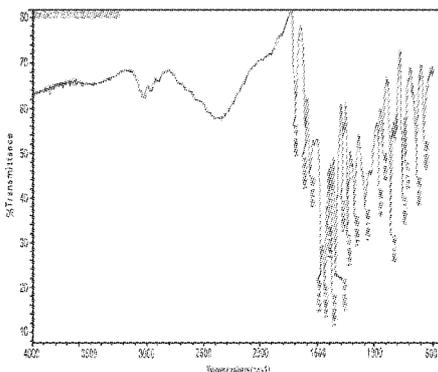


图 11 晶型 II FT-IR 图

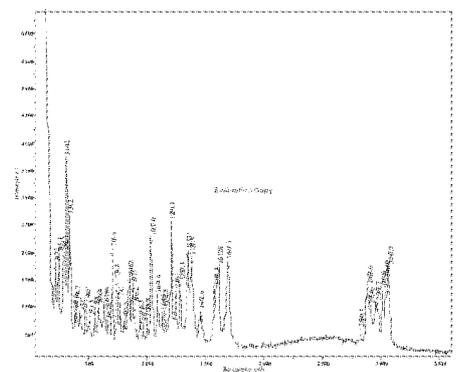


图 12 晶型 II Raman 图

新的晶体的 X 光粉末衍射谱图显示,在 25°角衍射峰强度较大,与初始晶型的 18°角衍射峰强有明显区别。DSC 图谱显示新的晶体在 105℃前有一个吸热峰,在 136.17℃处有一吸热峰,而初始晶型只在 141.92 处有一吸热峰。新的晶型 TGA 谱图显示,在 31.58℃~113.54℃处有 3.636%的失重,而初始晶型在此处无失重。新的晶型的 FT-IR 谱图显示,特征红外吸收峰与初始晶型并无区别。新的晶型 H-NMR 谱图与初始晶型 H-NMR 谱图对比,在 0.9mL/m³ 与 2.0mL/m³ 处增加了氢的位移峰。最终确定加热溶剂冷却法 2-9 实验确实制备出与原晶型不同的新的晶型。

3 结论

本文阐述的几种制备晶型的方法操作简单,覆盖面

广,成功率高,在工业生产及科研中有很好的借鉴意义。

参考文献

- [1] 季金苟,石朝辉,郭静,等.混晶型纳米 TiO₂ 混悬液的制备及其光催化活性研究[J].材料导报,2012,26(14):29-32.
- [2] 侯秀清,戚雪勇,王立军.布洛芬 3 种晶型的制备及其溶解度测定[J].江苏药学与临床研究,2003,11(6):62-63.
- [3] 刘飞,祝博,曹建新.利用液相沉淀法制备纳米球形碘化亚铜晶体[J].大连工业大学学报,2012,31(2):44-48.
- [4] 季华,乐园,沈志刚,等.反溶剂重结晶法制备多晶型比卡鲁胺[J].北京化工大学学报,2008,35(4):14-17.
- [5] 王廉卿,戎欣玉,刘魁,等.纳米药物晶体的制备技术及其应用[J].河北科技大学学报,2014(4):339-348.□

Preparation Study of Crystalline Compound

HAN Jin-wei, GENG Hong-chao, HUANG Yan, HUO Xue-bing

(Fuyang Sineva Material Technology Co., Ltd., Fuyang 236000, China)

Abstract: Set Asenapine Maleate as an example, the different crystal forms were prepared with the slurry method, solvent-thermal heating/cooling method, slow precipitation from saturated solutions method, the anti-solvent method, the high pressure method, thermal heating/cooling method and grinding method. At the same time identify the crystalline form of the different forms of the compound produced. These common methods of preparation of different crystal forms have a good reference value for company to find new crystal of other compounds.

Key words: Asenapine Maleate; crystal preparation; crystal morphology

(上接第 71 页)

Investigation on Dissolution Assay Method of Ceritinib Capsules

JING Tian-shui, QIU Ming-feng

(School of Pharmacy, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Objective: To establish a dissolution assay method of Ceritinib Capsules for determining its quality. Methods: According to the apparatus II of the dissolution and release rate test in the fourth part of Chinese Pharmacopoeia (2015 edition). Different releasing medium and rotational speed was respectively studied to acquire appropriate condition, the dissolution rate was analyzed and calculated by HPLC. Results: The HPLC method was shown to be accurate, precise and it had good linearity in the concentration range of 0.1 ~ 0.3mg · mL⁻¹. The dissolution method was established with paddle method. Dissolution medium was 0.01mol · L⁻¹ HCl 900mL. Rotational speed was 60r · min⁻¹. This method was well in stability. Conclusion: This method is sensitive, accurate and reliable, and it could be applied to determine the dissolution of Ceritinib Capsules.

Key words: Ceritinib Capsules; dissolution; RP-HPLC

咪唑类离子液体制备工艺的优化

万恒¹,张毅^{1,2},余磊^{1,2},徐超^{1,2}

(1.武汉软件工程职业学院环境与生化工程学院,湖北 武汉 430205;

2.武汉市药物增溶工程技术研究中心,湖北 武汉 430205)

摘要:以溴代正丁烷和1-甲基咪唑为原料,采用常规有机合成的实验方法,探究如何提高制备溴化1-丁基-3-甲基咪唑([Bmim]Br)离子液体的反应速率及产品收率,从而确定较优化的实验方法及反应条件。实验考查了反应温度、投料方式、原料的摩尔比及原料预处理时间等因素对反应的影响。实验结果表明:溴代正丁烷和1-甲基咪唑两原料经一定的时间预处理后,在反应温度为80℃,原料摩尔比为n(1-甲基咪唑):n(溴代正丁烷)=1:1.2,直接混合的投料方式时,反应时间为50min,产品收率为96.56%。最后利用HPLC对溴化1-丁基-3-甲基咪唑离子液体进行检测分析,表明其纯度为97.81%。

关键词:咪唑类离子液体;溴化1-正丁基-3-甲基咪唑;制备工艺;优化

doi:10.3969/j.issn.1008-553X.2017.02.024

中图分类号:TQ413.2 文献标识码:A 文章编号:1008-553X(2017)02-0077-03

离子液体是由有机阳离子和有机/无机阴离子构成的室温下离子态液体^[1]。近年来随着“绿色化学”理念的兴起,人们试图利用离子液体优良的物化特性来替代传统有机溶剂,从而降低或者消除传统化工行业中重污染、高能耗的工业生产过程,实现绿色健康发展的需求^[2]。离子液体作为绿色溶剂,具有许多其他有机溶剂不可比拟的独特性能,如离子液体本身具有较低的蒸汽压、不易燃烧、热稳定性和化学稳定性好,可溶解多种有机物和无机物,易与其他物质分离,可以循环利用等诸多优点^[3-4]。作为新材料,离子液体已被广泛用于萃取分离^[5]、电化学^[6]、生物催化^[7]以及材料合成^[8]等领域。而溴化1-丁基-3-甲基咪唑([Bmim]Br)离子液体作为咪唑类离子液体中间体,具有离子液体典型的特征。传统制备溴化1-丁基-3-甲基咪唑([Bmim]Br)的实验方法中需要有机溶剂作为反应介质,有机溶剂有1,1,1-三氯乙烷、正庚烷、环己烷等,此类有机溶剂对环境 and 人体均有一定危害,且反应所需时间长,不利于工业生产^[9]。Gedye等^[10]发现微波辐射加热技术用于有机合成,显著提高了反应效率,自此微波辐射加热技术成为有机合成广泛使用的技术。Deetlefs等^[11]和Cravotto等^[12]成功将其应用于离子液体的制备,合成大量不同类型的离子液体。此外,Mouslim^[13]用超声波辅助合成法制备离子液体,

并以此法合成出26种新型功能化咪唑类离子液体。微波辐射加热技术和超声波辅助合成法制备离子液体时,无需使用溶剂,反应速度快,产品易分离、收率高,但因其生产成本低,设备复杂,不利于产品工业化生产。本文研究溴化1-丁基-3-甲基咪唑([Bmim]Br)离子液体的工艺改进,确定较佳的反应条件,为溴化1-丁基-3-甲基咪唑([Bmim]Br)离子液体的工业化生产奠定基础。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1-甲基咪唑(分析纯,广州金圣吉公司);溴代正丁烷(化学纯 $\geq 98\%$,南京化学试剂股份有限公司);乙酸乙酯(分析纯 $\geq 99.5\%$,天津富宇精细化工有限公司);无水氯化钙(分析纯 $\geq 96\%$,天津广成化学试剂有限公司);氨水(分析纯,开封东大化工有限公司试剂厂);无水乙醇(分析纯 $\geq 99.7\%$,天津富宇精细化工有限公司)。

DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器(河南予华仪器有限公司);SHZ-D(III)循环水式真空泵(河南予华仪器有限公司);RE-52B旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂);高效液相色谱;硅胶板(青岛海洋化工厂分厂)。

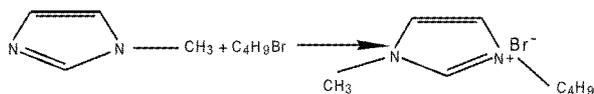
1.2 反应原理

1-甲基咪唑与溴代正丁烷在1-甲基咪唑中的氮原子上发生季铵化反应,生成溴化1-丁基-3-甲基咪

收稿日期:2016-12-21

作者简介:万恒,男,毕业于武汉软件工程职业学院,研究方向:离子液体合成与应用;通讯联系人:张毅(1984-),男,毕业于中国地质大学(武汉),讲师,研究方向:离子液体开发,18986132055,51840559@qq.com。

唑。反应方程式如下:



1.3 实验步骤

1.3.1 实验准备

将实验所需原料 1-甲基咪唑和溴代正丁烷进行新蒸预处理,并对玻璃仪器进行清洗,烘干备用。因为制备的产品具有较强的吸水性,故该实验的升温反应应在油浴中进行。

1.3.2 投料反应

快速按反应摩尔比称取经新蒸预处理的 1-甲基咪唑和溴代正丁烷,设定反应温度分别为 24℃、60℃、80℃,投料方式分别为滴加和直接混合,其中滴加是将恒压滴液漏斗中的 1-甲基咪唑滴加到装有一定量溴代正丁烷的 250mL 三口烧瓶中(溴代正丁烷稍过量,保证 1-甲基咪唑反应完全);直接混合是将两原料按比例混合加入到 250mL 三口烧瓶中,需在回流冷凝管上部加装无水氯化钙的干燥管,以防空气中水蒸气对实验的影响。用 TLC 的方法监测原料反应情况,观察到原料点消失,趁热取出反应液[Bmim]Br,用 80mL 乙酸乙酯萃取,取下层粘稠液体减压旋蒸,水浴冷却析晶。

1.3.3 实验中观察到的现象

投料反应开始前原料为澄清透明液体。当反应瓶内的温度升到一定时,反应混合体系开始变成白色浑浊状液体,并有回流产生。在继续升温反应过程中,白色浑浊的反应混合体系逐渐变成透明油状液体,最后油状液体变粘稠。

2 结果与讨论

2.1 投料方式对反应的影响

取经一定时间预处理的 1-甲基咪唑和溴代正丁烷,采用滴加(滴加时,控制滴加速度分别约为滴/4s、滴/8s)和直接混合的投料方式进行实验,用 TLC 的方法监测在原料点消失后,进行后处理。由表 1 可知,在不同的投料方式下,直接混合的投料方式下产品的收率较高。

表 1 投料方式对反应的影响

投料方式	产率 (%)	反应时间(min)
滴/4s	94.04	90
滴/8s	95.81	90
直接混合	96.56	50

2.2 温度对反应的影响

以直接投料方式在设定反应温度分别为 24℃、60℃、80℃下进行实验,用 TLC 的方法监测在原料点消

失后,进行后处理,结果见表 2。由表 2 可知,反应温度为 80℃时,产品的收率较高。

表 2 温度对反应的影响

温度(℃)	产率(%)	反应时间(h)
24	77.25	2.7
26	86.46	2
80	94.04	1.5

2.3 原料摩尔比对反应的影响

在反应温度 80℃、直接混合的投料方式条件下,反应原料的摩尔比分别按 1:1.2,1:1.5,1:2 进行实验,用 TLC 的方法监测在原料点消失后,进行后处理,结果见表 3。由表 3 可知,反应温度为 80℃以直接混合的投料方式时,反应原料的摩尔比为 1:1.2 时,产品的收率较高,但此时有大量的溴代正丁烷未参加反应,不经济,且不利于后期产品的纯化。

表 3 原料摩尔比对反应的影响

原料摩尔比	产率(%)	反应时间(h)
1:1.2	94.04	1.5
1:1.5	94.04	1.5
1:2	95.81	1.5

2.4 原料预处理时间对反应影响

为缩短反应所需时间,实验对原料预处理时间进行考查。取经 0h、3h、5h、7h、9h、12h 预处理的 1-甲基咪唑和溴代正丁烷,在反应温度为 80℃,反应原料摩尔比为 1:1.2 条件下,以直接混合的方式进行实验,结果见图 1。由图 1 可知,反应温度为 80℃,原料摩尔比为 1:1.2,以直接混合的投料方式时,原料预处理时间为 12h,产品的收率较高。

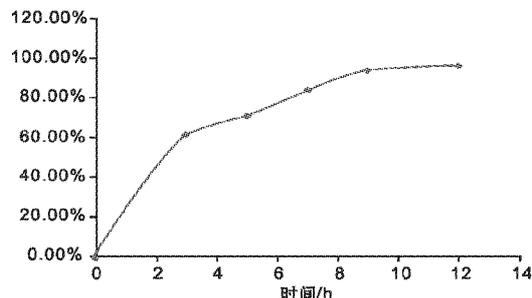


图 1 原料预处理时间对反应的影响

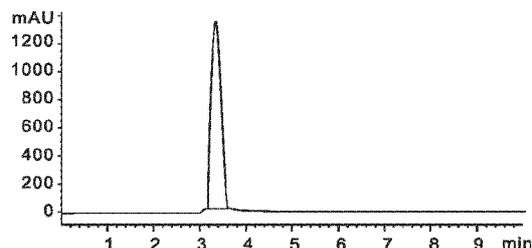


图 2 溴化 1-丁基-3-甲基咪唑离子液体液相图

2.5 检测分析

在优化的实验条件下投料反应并对得到的产品用 HPLC 法分析其纯度。色谱条件为:安捷伦 XDB-C18 色谱柱,流动相为甲醇:水=40:60(V/V),流速 0.8mL/min,检测波长为 230nm,柱温 25℃。检测结果如图 2 所示,经分析峰面积及峰高可知,该反应产品的纯度为 97.81%。

3 结论与展望

由实验得知,制备溴化 1-丁基-3-甲基咪唑([Bmim]Br)离子液体优化条件为:使用无溶剂法,原料经新蒸(12h)预处理,参加反应的原料摩尔比是 n(1-甲基咪唑):n(溴代正丁烷)=1:1.2,反应温度为 80℃,采用直接混合的投料方式,控制反应时间约为 50min,产品的产率为 96.56%,纯度为 97.81%。与文献报道相比,经过优化后,反应条件有了较大改善,同时大幅缩短反应时间和提高反应收率,使得反应的综合效率有了显著提升。

近年来,离子液体作为一种新兴的绿色功能材料,其在化工各领域的应用得到了飞速的发展,人们对离子液体的研究也越来越重视。目前对离子液体的研究大多集中在咪唑、吡啶、季铵盐等阳离子的离子液体,对其他类型分子结构离子液体的研究相对较少,因此开发具有低成本、高活性的新型离子液体将是今后合成与应用领域的主要方向。

参考文献

- [1] 张星辰.离子液体——从理论基础到研究进展[M].北京:化学工业出版社,2009.
- [2] 于长顺,刘晓畅,许绚丽,等.离子液体及其研究应用进展[J].大连工业大学学报,2012,31(2):127-131.
- [3] 方东,施群荣,巩凯,等.咪唑型室温离子液体的绿色合成研究[J].化学试剂,2007,29(1):46.

- [4] Niu Xiaoxia, Li Xili, Zhao Jihong, et al. Preparation and Coagulation Efficiency of Polyaluminium Ferric Silicate Chloride Composite Coagulant from Wastewater of High-purity Graphite Production[J]. Journal of Environmental Sciences, 2011, 23(7): 1122-1128.
- [5] Matsumoto M, Mochiduki K, Fukunishi K, et al. Extraction of Organic Acids Using Imidazolium-based Ionic Liquids and Their Toxicity to Lactobacillus Rhamnosus[J]. Separation and Purification Technology, 2004, 40(1): 97-101.
- [6] Sekiguchi K, Atobe M, Fuchigami T. Electropolymerization of Pyrrole in 1-Ethyl-3-methyl Imidazolium Trifluoromethanesulfonate Room Temperature Ionic Liquid [J]. Electrochemistry Communications, 2002, 4(11): 881-885.
- [7] Wahl S L, Trost E M, Wagner B, et al. Performance of D-amino Acid Oxidase in Presence of Ionic liquids [J]. Journal of Biotechnology, 2006, 124(1): 163-171.
- [8] 曹洁明,房宝青,王军,等.离子液体在无机纳米材料合成上的应用[J].化学进展,2005,17(6):1028-1033.
- [9] 何爱珍,王坤,刘红光,等.离子液体中间体 1-丁基-3-甲基咪唑溴盐的合成[J].精细石油化工进展,2009,10(11):22-24.
- [10] Gedye R, Smith F, Westana Y K, et al. The Use of Microwave Ovens for Rapid Organic Synthesis [J]. Tetrahedron Letters, 1986, 27(3): 279-282.
- [11] Deetlefs M, Seddon K R. Improved Preparations of Ionic Liquids Using Microwave Irradiation [J]. Green Chem., 2003, 5(2): 181-186.
- [12] Cravotto G, Gaudino E C, Boffa L, et al. Preparation of Second Generation Ionic Liquids by Efficient Solventfree Alkylation of N-Heterocycles with Chloroalkanes [J]. Molecules, 2008, 13(1): 149-156.
- [13] Messali M. An Efficient and Green Sonochemical Synthesis of Some New Eco-friendly Functionalized Ionic Liquids [J]. Arab. J. of Chem., 2014, 7(1): 63-70. □

Optimization of Preparation Process of Imidazole Ionic Liquids

WAN Heng¹, ZHANG Yi^{1,2}, YU Lei^{1,2}, XU Chao^{1,2}

(1. Department of Environmental and Biochemical Engineering, Wuhan Vocational College of Software and Engineering, Wuhan 430205, China; 2. Wuhan Drug Solubilization and Delivery Technology Research Center, Wuhan 430205, China)

Abstract: With bromobutane and 1-methylimidazole as raw materials, the conventional organic synthesis method was used to investigate how to improve the reaction of preparing 1-butyl-3-methylimidazolium bromide [Bmim] Br ionic liquid rate and product yield, so as to determine the optimal experimental methods and reaction conditions. The effects of reaction temperature, feeding mode, molar ratio of raw materials and pretreatment time on the reaction were investigated. The experimental results show that the optimum conditions for bromobutane and 1-methylimidazole two raw material pretreatment after a certain time, the reaction temperature is 80℃, the molar ratio of raw materials for n(1-methylimidazole):n(1-Bromobutane)=1:1.2, directly mixed feed when the reaction time is short of about 50min, calculated the yield of the product was 96.56%. Finally, the use of HPLC for the detection of 1-butyl-3-butyl bromide ionic liquid was analyzed, the results showed that the purity was 97.81%.

Key words: imidazole ionic liquid; 1-n-butyl-3-methylimidazolium bromide; preparation process; optimization

多孔碳材料复合锰铝水滑石的制备及电化学测试

吴霞,何伟,周瑞,郝文莉,骆文,苑小宇

(昌吉学院化学与应用化学系,新疆 昌吉 831100)

摘要:以活性炭为载体,采用共沉淀法制备复合锰铝水滑石。实验结果表明:NaOH 调节 pH=9.5,反应时间为 3h,反应温度为 75℃,锰铝摩尔比为 4:1 时,得到的 Mn/Al 水滑石结晶度较好,纯度较高。同时测试了复合材料的电化学性能,结果表明:共沉淀法制备得到的活性炭复合 4:1 的锰铝水滑石具有一定的电容性能。

关键词:活性炭;锰铝水滑石;共沉淀法

doi: 10.3969/j.issn.1008-553X.2017.02.025

中图分类号:TQ423

文献标识码:A

文章编号:1008-553X(2017)02-0080-03

活性炭是一种多孔性的含碳物质^[1],广泛应用于电化学超级电容器电极材料。因为活性炭具有高度发达的孔隙结构、优良的物理化学性质^[2],用于电化学超级电容器电极时,其又具有功率密度大,充放电速度快,使用寿命长,工作温度范围宽等良好的特点而受到人们的青睐,使其在电化学方面拥有广阔的发展前景。

1 水滑石概述

水滑石是一种层柱状双金属氢氧化物,是一类近年来发展迅速的阴离子型黏土^[3]。由于其主体成分一般由两种金属的氢氧化物构成,因此又称为层状双金属氢氧化物(Layered Double Hydroxides,简称 LDHs)。比较常见的 Mg/Al 组分的 LDHs,称为水滑石^[4](Hydrotalcite,简称 HT);其他组分的 LDHs 也可称为类水滑石(Hydrotalcite like compound,简称 HTlc);它们的层插化学产物称为柱撑水滑石(Pillared Hydrotalcite)。水滑石、类水滑石和柱撑水滑石统称为水滑石类材料^[5]。可以通过调变金属离子和阴离子种类、大小等,改变水滑石类层状化合物的化学和物理性质,从而制得不同性能的材料。水滑石的结构特点使其层间阴离子可与各种阴离子进行交换。

利用水滑石的这种性质可以调整层间阴离子的种类,制备不同类型的水滑石,从而赋予水滑石不同的性质。水滑石在药物缓释^[6]、分子储存^[7]、催化^[8]和电化学方面^[9]都有广泛应用,可以用作电容器的电极材料,如过渡金属 Ni 作水滑石类化合物的层板离子时,具有电活性,可以作为电极材料,目前已有将水滑石作为电化学材料的应用研究^[10]。

本文先以共沉淀法制备的 Mn/Al 水滑石作为电极材料,研究其电容性能。随后在水滑石体系引入活性炭,制备出复合电极材料,并测试其电容性能。

2 实验部分

2.1 活性炭的预处理

活性炭活化是通过浓硫酸使其发生磺化反应,温度控制在 95℃ 以上,过程中需要冷凝回流,防止爆沸,放置在磁力搅拌器下搅拌,恒温水浴加热反应。反应 4~5h 之后静置 24h,过滤,离心,水洗至中性,然后放于烘箱中 100℃ 下干燥,研细备用。

2.2 活性炭/锰铝水滑石的制备

配制 200mL 硝酸盐溶液:取 4~8mL 50%硝酸锰溶液置入 100mL 容量瓶中,再取硝酸铝 3.75g 配制 100mL 溶液中。上述两溶液加入 250mL 烧杯中混合均匀。配制 1mol/L NaOH 溶液放置在恒压分液漏斗中。逐滴加入碱液至溶液碱性(pH=9~10),此过程中会有白色悬浮物出现。搅拌反应 4h 后,静置反应溶液 24h。过滤,离心直至水洗至中性,100℃ 烘干备用。为了得到条件最好的反应产物,选取了三组反应物硝酸盐比例即 2:1,3:1,4:1,根据 XRD 图谱选择出一组比例作为下一步活性炭复合的样本。

2.3 活性炭/锰铝水滑石的氧化处理

将干燥后的活性炭复合水滑石样品研磨均匀,置于坩埚中,于马弗炉中煅烧,10℃/min 升温至 500℃,保温 4h,反应完全后,冷却至室温,取出样本进行测试。

2.4 电化学测试

收稿日期:2016-12-21

基金项目:2016 年校级大学生创新训练项目“活性炭的活化研究及电化学测试”(201610997039);2015 年院级硕士研究生启动基金“活性炭/水滑石的改性研究及其在电化学中的应用”(2015SSQD005)

作者简介:吴霞(1987-),女,新疆哈密人,讲师,研究方向:碳材料,13579968602,18699139806,1269143055@qq.com。

2.4.1 电极的制备

选择镍网做载体,规格为 $4.2\text{cm} \times 1.2\text{cm}$,放入配制好的 6mol 的稀盐酸和丙酮中浸泡 1h ,水洗至中性, 50°C 烘干。按照质量比称取乙炔黑 0.0150g 和活性 PTFE 0.002g ,将上述三种物质混合,滴加无水乙醇搅拌均匀成半干后,把处理好的活性炭水滑石和上述两种物质涂在镍网上,于 70°C 烘干,静置,得到实验测试用电极。

2.4.2 测试装置

实验采用天津市兰立科化学电子高技术有限公司的 LK98B II 电化学工作站,进行循环伏安测试。电化学

性能测试采用三电极体系。工作电极是待测电极,饱和甘汞电极作为参比电极,铂丝作为辅助电极。以 1mol/L 的 NaOH 溶液为电解液。电化学工作站的电位窗口为 0.5V 到 0.2V 。循环伏安测试的扫速为 10mV/s 。

3 结果与讨论

由图 1 可以看出,当锰铝比为 $4:1$ 时,图谱的衍射峰强度大,且峰形尖锐,说明共沉淀合成 $4:1$ 锰铝水滑石具有较高的结晶度,所以选择共沉淀法制备活性炭复合锰铝水滑石。

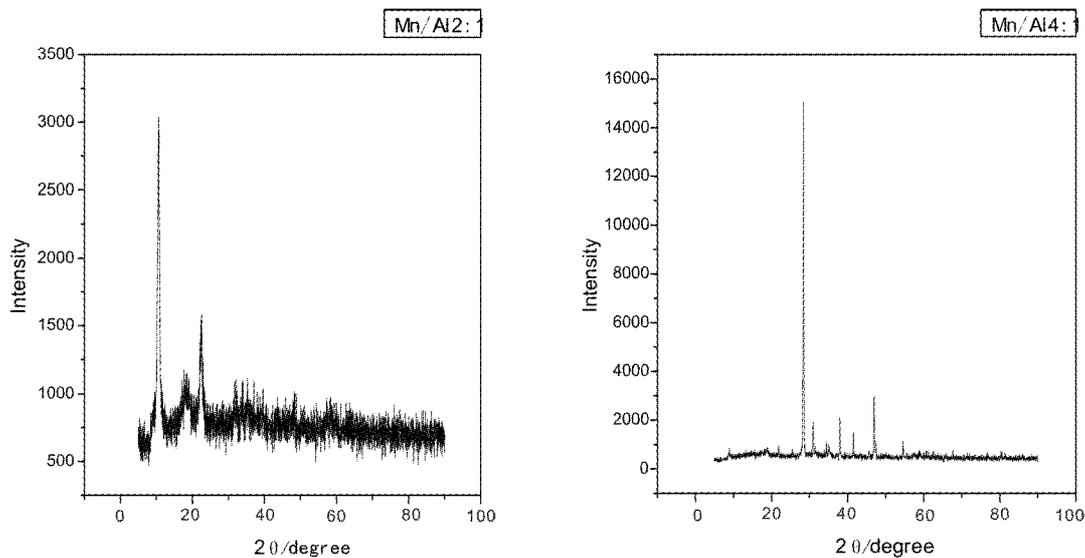


图 1 样品的 XRD 图谱

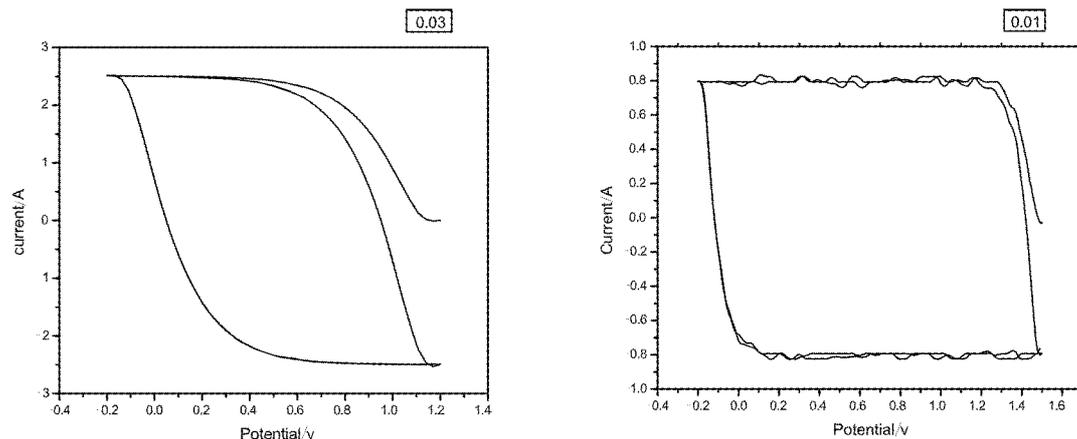


图 2 样品的循环伏安图谱

XRD 图谱说明 $4:1$ 锰铝水滑石样品结晶性较好,因此我们选择此样品 10mV/s 扫速下进行循环伏安法测试,结果如图 2 所示。从图 2 可以看出,由于没有特殊的氧化还原峰,同时图形呈现规则的矩形,说明样品具有一定的电容值。因此该样品较适合用作超级电容器的电

极材料。

参考文献

- [1] 李连生,马淑杰,惠建斌,等. 稀土水滑石催化合成邻苯二甲酸二戊的研究[J]. 高等学校化学学报, 1995, 16(8): 1164-1167.

(下转第 85 页)

不同引发体系对丙烯酰胺 / 丙烯酸盐共聚物溶液性能的影响

汪艳,刘彭城,胡琼

(安徽省天润化学工业股份有限公司,安徽 蚌埠 233010)

摘要:用五种不同类型的引发剂,采用水溶液聚合法制备了超分子量聚丙烯酰胺 / 丙烯酸盐共聚产品。固定丙烯酰胺和丙烯酸盐单体配比、丙烯酰胺和丙烯酸盐浓度,改变引发剂种类和用量,考查了不同种类引发剂和用量对丙烯酰胺 / 丙烯酸盐共聚物分子量以及不同种类引发剂对粘弹性的影响,从而得到一组配伍性能较好的引发剂,使丙烯酰胺 / 丙烯酸盐共聚物分子量达到 2.1×10^7 。

关键词:引发剂;水溶液聚合法;丙烯酰胺;丙烯酸盐;高分子量

doi: 10.3969/j.issn.1008-553X.2017.02.026

中图分类号:TQ326.4 文献标识码:A 文章编号:1008-553X(2017)02-0082-04

由于聚丙烯酰胺分子结构特点和品种多样性使其广泛用于国民经济的各个领域,是水溶性高分子中应用最为广泛的品种之一,被称为“百业助剂”^[1],其优异的增粘性能被广泛用于油田三采驱油领域^[2]。目前丙烯酰胺与丙烯酸盐共聚物属于该类聚合物中的一种,由于丙烯酰胺与丙烯酸盐共聚物分子量最高只能做到 1.8×10^7 ,对于某些特殊领域其应用受到一定限制^[3]。要提高分子量,就要选择合适引发剂及相匹配的引发剂用量。本文就此做了大量研究,从而得出不同引发体系对丙烯酰胺 / 丙烯酸盐共聚物分子量的影响,并探讨了不同引发体系对丙烯酰胺 / 丙烯酸盐共聚物溶液性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

丙烯酰胺(AM)水溶液,工业级,安徽省天润化学工业股份有限公司;丙烯酸(AA),聚合级,上海华谊丙烯酸有限公司;高锰酸盐,化学纯;巯基丁二酸,化学纯;过硫酸盐,化学纯;乳酸,化学纯;双二乙醇胺钠,化学纯;三氯化钴,化学纯;过氧化氢,化学纯;羟胺,化学纯;二氯化钴,化学纯;二甲胺,化学纯;以上均为国药集团化学试剂有限公司产品。

1.2 反应步骤

在 250mL 三颈瓶中加入丙烯酰胺水溶液、丙烯酸和纯水,使其混合后达到所需浓度。用滴液漏斗加入预先配制好的氢氧化钠溶液,氢氧化钠滴加过程中,用冰浴控制体系温度不超过 30℃,最后将体系 pH 调至 7~8。取下滴液漏斗,将体系温度降至 0℃~2℃,向体系中一次性加入还原剂,将预先配制一定浓度一定体积的氧

化剂缓慢滴加到反应体系中,直至温度不再上升。反应结束后,用乙醇和丙酮混合物沉淀丙烯酰胺和丙烯酸共聚物,在真空干燥箱中干燥至固含量 86%~92%。产品为均匀的粉末状或颗粒状。

1.3 分子量的测定

分子量根据 GB12005.2-89 进行测定。用毛细管内径为 0.55mm(±2%)的乌氏粘度计,纯水作为溶剂配成含氯化钠 0.1mol/L,聚丙烯酰胺浓度为 $(1.5 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-4})$ g/mL 的溶液,最后将测试溶液定容至 100mL。分子量用下列公式求得:

$$M = (\eta_{sp} / 0.000373)^{1.515}$$

式中:M—分子量; η_{sp} —特性粘数;0.000373—经验常数;1.515—经验常数。

平行测定两次,误差不得超过 0.5S。

1.4 粘弹性测试

将所得聚合物溶解在 12.3g/L NaCl 溶液中,使聚合物配制后粘度为 2.5×10^{-2} Pa·s 的条件下用 Haake 流变仪 6000 测试聚丙烯酰胺共聚物的粘弹性。

2 结果与讨论

2.1 1号高锰酸盐/巯基丁二酸引发体系不同用量对产品分子量的影响

固定还原剂巯基丁二酸的用量 20mg/kg,考查改变高锰酸盐的用量对分子量的影响,结果见图 1。

由图 1 可知,当高锰酸盐用量为单体质量 700mg/kg 时,分子量最高为 1.8×10^7 ,之后随高锰酸盐用量的增加分子量减小。

2.2 2号过硫酸盐/乳酸引发体系不同用量对产品分子

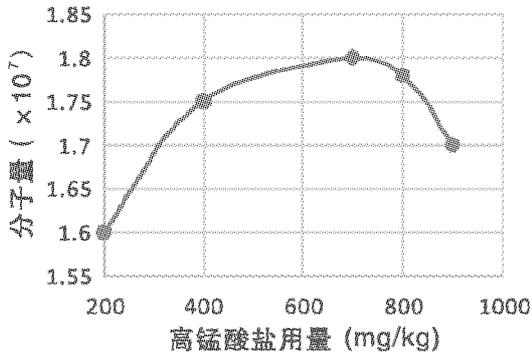


图1 高锰酸盐用量对聚合物分子量的影响

量的影响

固定还原剂乳酸的用量 20mg/kg, 考查改变过硫酸盐的用量对分子量的影响, 结果见图 2。

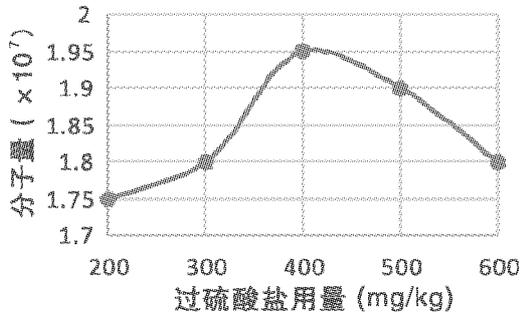


图2 过硫酸盐用量对聚合物分子量的影响

由图 2 可知, 当过硫酸盐用量为单体质量 400mg/kg 时, 分子量最高为 1.95×10^7 , 之后随过硫酸盐用量的增加分子量减小。

2.3 3号双二乙醇胺钠/三氯化钴引发体系不同用量对产品分子量的影响

固定还原剂三氯化钴的用量 20mg/kg, 考查改变双二乙醇胺钠的用量对分子量的影响, 结果见图 3。

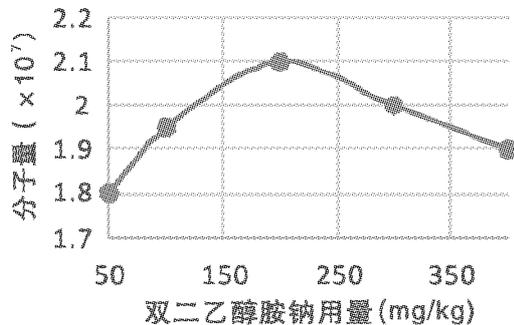


图3 双二乙醇胺钠用量对聚合物分子量的影响

由图 3 可知, 当双二乙醇胺用量为单体质量 200mg/kg 时, 分子量最高为 2.1×10^7 , 之后随双二乙醇胺钠用量的增加分子量减小。

2.4 4号过氧化氢/羟胺引发体系不同用量对产品分子

量的影响

固定还原剂羟胺的用量 20mg/kg, 考查改变过氧化氢的用量对分子量的影响, 结果见图 4。

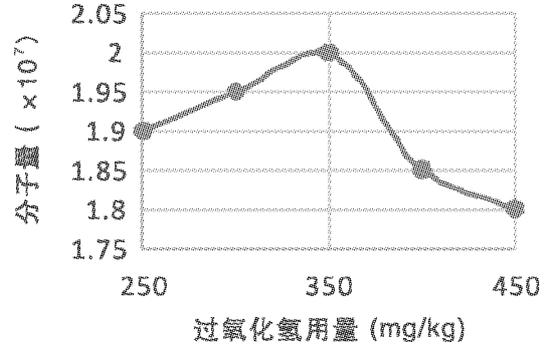


图4 过氧化氢用量对聚合物分子量的影响

由图 4 可知, 当过氧化氢用量为单体质量 350mg/kg 时, 分子量最高为 2.0×10^7 , 之后随过氧化氢用量的增加分子量减小。

2.5 5号二氯化钴/二甲胺引发体系不同用量对产品分子量的影响

固定还原剂二甲胺的用量 20mg/kg, 考查改变二氯化钴的用量对分子量的影响, 结果见图 5。

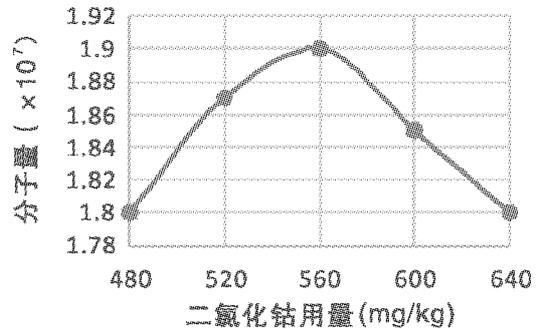


图5 二氯化钴用量对聚合物分子量的影响

由图 5 可知, 当二氯化钴用量为单体质量 560mg/kg 时, 分子量最高为 1.9×10^7 , 之后随二氯化钴用量的增加分子量减小。

2.6 不同引发剂类型对产品分子量的影响

五组不同类型引发剂: ① 高锰酸盐 / 巯基丁二酸; ② 过硫酸盐 / 乳酸; ③ 双二乙醇胺钠 / 三氯化钴; ④ 过氧化氢 / 羟胺; ⑤ 二氯化钴 / 二甲胺。考查其对产品分子量的影响, 结果见图 6。

固定丙烯酰胺 / 丙烯酸盐配比不变, 通过改变不同类型引发剂用量, 得出五种类型引发剂制备出共聚物的最高分子量曲线图。由图 6 可知, 3 号引发体系所得分子量最高, 为 2.1×10^7 。通过比较这几种不同引发剂聚合的总活化能可以看出, 双二乙醇胺钠 / 三氯化钴引发

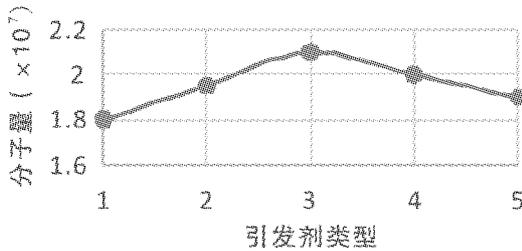


图 6 不同类型引发剂对聚合物分子量的影响

表 1 不同类型引发剂体系用量

引发剂编号	氧化剂	用量(mg/kg)	还原剂	用量(mg/kg)
1	高锰酸盐	700	巯基丁二酸	20
2	过硫酸盐	400	乳酸	20
3	双二乙醇胺钠	200	三氯化钴	20
4	过氧化氢	350	羟胺	20
5	二氯化钴	560	二甲胺	20

注:上述用量均为占单体的质量浓度。

氧化氢 / 羟胺;⑤ 二氯化钴 / 二甲胺。考查其对产品粘弹性的影响,结果见图 7~ 图 11。

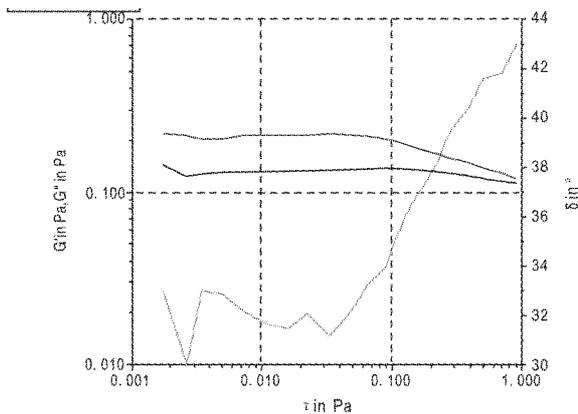


图 7 1 号引发体系水溶液粘弹性

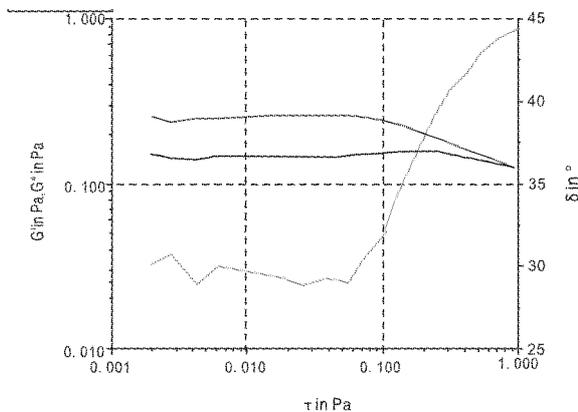


图 8 2 号引发体系水溶液粘弹性

图 7~ 图 11 分别为五种不同引发剂条件下,丙烯酰胺 / 丙烯酸钠共聚物水溶液在振荡频率为 1 的条件下,粘性模量和弹性模量随应力的变化曲线。

体系总活化能最低,所以其在最少用量下就可以使该体系引发聚合,引发剂用量高产生活性自由基过多,分子量下降。当共聚物分子量最高时,五种不同类型引发剂体系用量见表 1。

2.7 不同引发剂类型对产品粘弹性的影响

五组不同类型引发剂:① 高锰酸盐 / 巯基丁二酸;② 过硫酸盐 / 乳酸;③ 双二乙醇胺钠 / 三氯化钴;④ 过

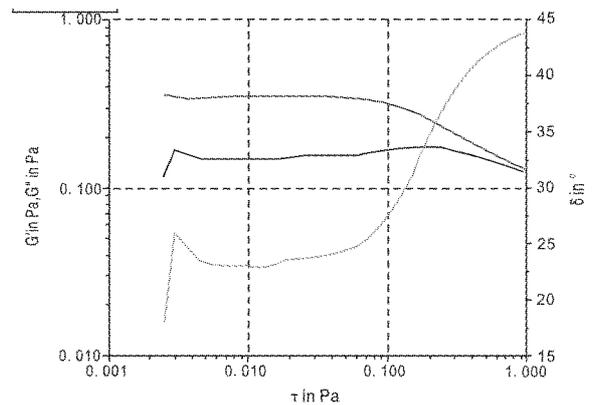


图 9 3 号引发体系水溶液粘弹性

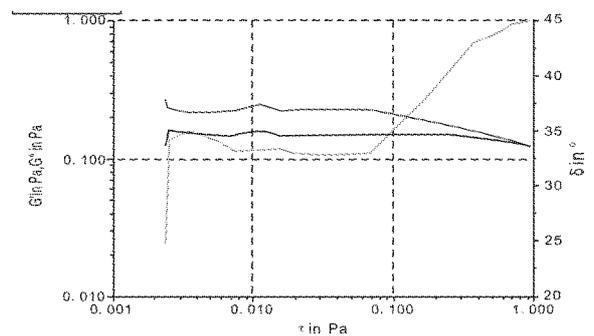


图 10 4 号引发体系水溶液粘弹性

由以上粘弹性曲线可以看出,3 号双二乙醇胺钠 / 三氯化钴引发体系有最高的弹性模量,模量值为 0.3Pa; 1 号高锰酸盐 / 巯基丁二酸引发体系有最低的弹性模量,模量值为 0.2Pa。该结论同分子量的结果相吻合:分子量越高,分子链由卷曲变为伸展所需模量越大,由伸展回缩的弹性也越大,故而具有更高的内摩擦力。

3 结论

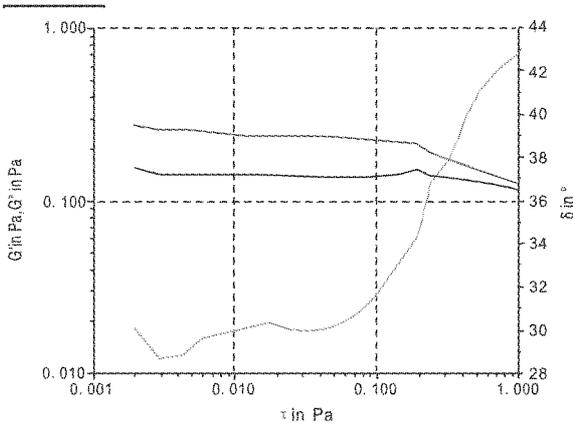


图 11 5 号引发体系水溶液粘弹性

- (1) 在高锰酸盐/巯基丁二酸引发体系中,当高锰酸盐用量为 700mg/kg 时,分子量最高为 1.8×10^7 。
- (2) 在过硫酸盐/乳酸引发体系中,当过硫酸盐用量为 400mg/kg 时,分子量最高为 1.95×10^7 。
- (3) 在双二乙醇胺钠/三氯化钴引发体系中,当双

二乙醇胺用量为 200mg/kg 时,分子量最高为 2.1×10^7 。

(4) 在过氧化氢/羟胺引发体系中,当过氧化氢用量为 350mg/kg 时,分子量最高为 2.0×10^7 。

(5) 在二氯化钴/二甲胺引发体系中,当过氧化氢用量为 560mg/kg 时,分子量最高为 1.9×10^7 。

(6) 双二乙醇胺钠/三氯化钴引发体系总活化能最低,所以最小用量为 200mg/kg,得最高分子量 2.1×10^7 。

(7) 五种引发体系制备共聚物粘弹性测试结果表明:双二乙醇胺钠/三氯化钴引发体系有最高的弹性模量,模量值为 0.3Pa;1 号高锰酸盐/巯基丁二酸引发体系有最低的弹性模量,模量值为 0.2Pa。该结论同分子量的结果相吻合。

参考文献

- [1] 张黎明. 高性能 PAM 类产品的研究[J]. 广州化工, 1997, 25(1): 65-74.
- [2] 方道斌. 丙烯酰胺聚合物[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006. □

Effects of Different Initiating Systems on the Properties of Acrylamide/Acrylate Copolymer Solutions

WANG Yan, LIU Peng -cheng, HU Qiong

(Anhui Tianrun Chemical Industry Co., Ltd., Bengbu 233010, China)

Abstract: Under five different types of initiator, ultra-high molecular weight poly (acrylamide/acrylate) copolymer products were prepared by aqueous solution polymerization process. The condition is that the ratio of acrylamide and acrylate monomers and the concentration of acrylamide and acrylic acid salt is fixed, the types and dosage of initiators is changed, the viscoelasticity and molecular weight of copolymer is changed. The best compatibility performance initiators make molecular weight of acrylamide/acrylate copolymer reach to 2.1×10^7 .

Key words: initiato; aqueous solution polymerization; acrylamide; acrylate; high molecular weight

(上接第 81 页)

- [2] 吕亮,吾国强,段雪,等. 水滑石的制备、表征及其在酯交换反应中的应用[J]. 精细石油化工, 2001(1): 9-12.
- [3] 刘金龙,工永杰,廖世键,等. 水滑石选择性催化合成三乙二酐单丁醚[J]. 催化学报, 2002(3): 283-285.
- [4] 徐征,吴越,贺鹤鸣,等. 低碳类在杂多酸柱水滑石上的烷基化[J]. 科学通报, 1994, 10(1): 6-10.
- [5] 徐征,贺鹤鸣,蒋大振,等. 杂多酸柱水滑石的合成及其上烯烃烷基化反应[J]. 物理化学学报, 1994, 10(1): 6-10.
- [6] 苏秦. 类水滑石材料的制备及其负载纳米金颗粒的催化氧化性能研究[D]. 华东师范大学, 2012.

- [7] 孔祥贵,刘国华,牛文成. 水滑石纳米材料特性及其在电化学传感器方面的应用[J]. 化工进展, 2013, 11: 2661-2667.
- [8] 杜以波, Evans D G, 孙鹏,等. 阴离子型层柱材料研究进展[J]. 化学通报, 2000(5): 20-24.
- [9] 宋延超. 水滑石及其复合物的合成与电容器性能的研究[D]. 哈尔滨工程大学, 2012.
- [10] 王军涛. 水滑石的合成与结构差异的研究及其插层组装[D]. 华东师范大学, 2005. □

一种多元素土壤调理剂的制备方法

王兴俊,王奎,王平,耿业朋
(安徽省化工设计院,安徽 合肥 230009)

摘要:土壤调理剂可以平衡供应各种不同的营养元素,使植物具有抗病虫害能力,达到“健身防病”的功效,从而减少化学农药的使用量。土壤调理剂中生物质灰渣中的元素可以被植物直接吸收,改变土壤肥力库,对土壤起到调理作用。土壤调理剂中生物质灰渣的合理利用,起到节能减排、保护环境的作用。土壤调理剂可以提高作物产量,改善作物品质,提高作物的抗性。

关键词:生物质灰渣;土壤调理剂;中、微量元素;土壤肥力库;作物抗性

doi: 10.3969/j.issn.1008-553X.2017.02.027

中图分类号:S156.2 文献标识码:A 文章编号:1008-553X(2017)02-0086-02

作物生长需要16种必不可少的营养元素(H、C、O、N、P、K、Ca、Mg、S、Cl、Fe、B、Mn、Zn、Cu、Mo)。而当今施入的高浓度复合肥大多仅提供了N、P、K、Cl、S等少量元素,高施肥量栽培特别是氮肥施入较多,作物易得“软骨病”,许多中微量元素不足是导致作物抗病力下降,引发病虫害的主要原因之一。因此,通过平衡供应各种不同的营养元素,达到植物“健身防病”的功效,从而减少化学农药的使用量,从源头上降低由于化学农药的使用而带来的环境污染以及农药残留等问题。

随着国家节能减排、节约资源、加强环保等政策的实施,生物质的综合利用越来越受到重视,如“生物质发电”“生物质合成油”等,这些项目的开发利用所产生的生物质灰渣是一种废弃物,如不能合理利用将会对环境造成污染。根据对生物质灰渣成分的分析,其中含有许多对植物有用的成分,如MgO、SiO₂、P₂O₅、SO₃、K₂O、CaO、MnO、Fe₂O₃、CuO、ZnO等,这些成分作物可直接吸收,对作物的生长极为有利。现在市场上供应的复合肥具有以下不足:只含有N、P、K、S、Cl等少数几种元素,造成作物营养不均衡,抗病虫害能力差;长期大量施用还会造成土壤板结,破坏土壤肥力库。因此,生物质灰渣中所含

有的微量元素刚好弥补了当今复合肥成分的不足,对作物的生长及土壤肥力库的增加具有积极的作用。

1 多元素土壤调理剂的研发及其制备方法

我们在进行“生物质发电”“生物质合成油”等项目的工程设计时,发现大量的生物质灰渣不能合理地利用,造成资源浪费和环境污染。因此我们抽调部分技术人员对上述项目产生的生物质灰渣进行专题研发,并获得发明专利(一种土壤调理剂及其制备方法;专利号:ZL2014 1 0038184.0),将其变废为宝,造福社会。

1.1 生物质灰渣的产生及其成分

生物质资源广泛,主要有农作物秸秆、农产品加工剩余物、林木采伐及森林抚育剩余物、木材加工剩余物、畜禽养殖剩余物、城市生活垃圾等。“生物质发电”项目是将生物质燃烧产生的热能转化为电能,其燃烧后的废渣即为生物质灰渣;“生物质合成油”项目是将生物质在造气炉中燃烧制成合成气,经过气体净化、费托合成等工序生成生物质柴油及费托蜡等,其造气炉产生的废渣也称为生物质灰渣。

根据对不同生物质灰渣成分的分析,得出其成分范围如表1。

表1 不同生物质灰渣成分分析

成分	MgO	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O
含量(%)	3.6~4.7	52~58	2.5~6.2	3.2~3.5	1.5~15
成分	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	CuO	ZnO
含量(%)	7~10	0.2~1.5	0.8~3.2	0.02~0.05	0.02~0.05

1.2 多元素土壤调理剂的配方

根据作物生长所需营养成分的均衡性,控制常量元素有效成分在30%~40%范围(即:N+P₂O₅+K₂O=

30%~40%),中量元素有效成分在20%~30%范围,微量元素有效成分在10%~20%范围,其他成分在10%左右。经过多次成分调整,历时近一年的作物实验,

收稿日期:2016-12-26

作者简介:王兴俊(1964-),男,中国化工学会化肥专业委员会会员,从事化肥生产技术及化工设计工作,1830488161@qq.com。

得出多元素土壤调理剂的重量组成见表 2。

表 2 多元素土壤调理剂的重量组成

序号	物料名称	比例(W%)
1	生物质灰渣	50~55
2	氯化钾	5~10
3	液氨	2~3
4	尿素	5
5	磷酸一铵	25
6	70%稀硫酸	2~3
7	添加剂	5~10

1.3 多元素土壤调理剂的制备

工艺流程简述:

- (1) 称取一定量的尿素、磷酸一铵、氯化钾、生物质灰渣及添加剂,加入反应混合器中搅拌均匀。
- (2) 向管式反应器中通入一定量的液氨和浓度为 70%的稀硫酸进行反应,氨稍过量,反应生成料浆。
- (3) 将料浆喷淋到反应混合器的混合物料中,进一

步搅拌均匀。

(4) 将搅拌均匀的混合物料送入辊压式造粒机挤压成型。

(5) 将挤压后的颗粒料经筛分 1 初筛,符合要求的颗粒进入远红外烘干机烘干。在烘干加热过程中,颗粒中的尿素成分处于半熔融状态并产生粘性,此时将颗粒排出烘干机进入筛分 2。经筛分 2 将不符合要求的颗粒与筛分 1 的返料合并返回反应混合器重新造粒。成品颗粒经滚筒包膜机包膜后进入自动包装机包装入库。

(6) 反应混合器、烘干机及筛分机的尾气采用水或稀酸溶液吸收,吸收液配入管式反应器循环使用。整个生产过程没有“三废”产生。

注:带管式反应器的混合器为我院实用新型专利(《一种新型多元素复混肥反应混合器》,专利号 ZL 2014 2 0016843.6)。

工艺流程框图见图 1。

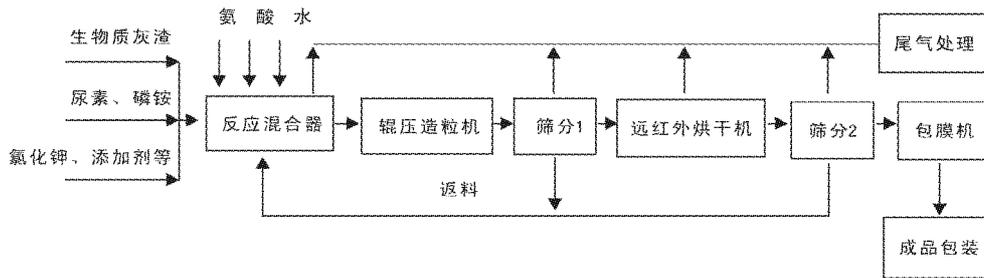


图 1 多元素土壤调理剂的制备工艺流程图

2 成本及效益

以 1 吨多元素土壤调理剂为计算基准:

生物质灰渣:500kg,为废物利用;氯化钾:75 kg × 1.5 元 / kg=112.5 元;液氨:25 kg × 2.5 元 / kg=62.5 元;尿素:50 kg × 2.5 元 / kg=100 元;磷酸一铵:250 kg × 3 元 / kg=750 元;70%稀硫酸:25 kg × 0.7 × 0.4 元 / kg=7 元;添加剂:75 kg × 0.4 元 / kg=30 元;原料合计:1062 元。

人工、水电、设备折旧等费用约 400 元。

每吨多元素土壤调理剂成本价为 1462 元。

多元素土壤调理剂市场售价 2000~2200 元 / t,扣除销售成本,每生产 1 吨多元素土壤调理剂可营利 500 元左右,因此有很好的经济效益。

3 多元素土壤调理剂的使用方法

多元素土壤调理剂可作为基肥或追肥,使用方式可以撒施、沟施或穴施,也可以与其他肥料进行混合使用。

亩用量:蔬菜、经济作物、果树等 30~60kg;育苗按苗床面积的 1%~5% 施用。

4 结论

本文制备的多元素土壤调理剂具有很好的经济效

益、环境效益和社会效益。

(1) 多元素土壤调理剂通过平衡供应各种不同的营养元素,使植物具有抗病虫害能力,达到“健身防病”的功效,从而减少化学农药的使用量。

(2) 多元素土壤调理剂中生物质灰渣中的元素可被植物直接吸收,改变土壤肥力库,对土壤起调理作用。

(3) 多元素土壤调理剂中生物质灰渣的合理利用,起到节能减排、保护环境的作用。本项目生产过程中也没有“三废”产生,具有很好的环境效益。

(4) 多元素土壤调理剂可以提高作物产量,改善作物品质,提高作物的抗性。

(5) 根据成本及效益计算,每生产 1 吨多元素土壤调理剂可营利 500 元左右,具有很好的经济效益。

(6) 本生产装置的建设可以解决部分人员就业问题,具有一定的社会效益。

参考文献

- [1] 方天翰.复混肥料生产技术手册[M].北京:化学工业出版社,2003.
- [2] 陆景陵.植物营养学[M].北京:中国农业大学出版社,2003.
- [3] 赵义涛.土壤肥料学[M].北京:化学工业出版社,2009.□

淮北市临涣矿区煤质特征研究及应用评价

王从保

(安徽省地质矿产勘查局 325 地质队, 安徽 淮北 235000)

摘要:通过对淮北临涣的大量煤质资料进行整理,系统分析其可采煤层的煤质特征及变化规律,并对该地区煤的工业用途进行了评价。

关键词:临涣;煤质特征;变化规律

doi:10.3969/j.issn.1008-553X.2017.02.028

中图分类号:P618.11 文献标识码:A 文章编号:1008-553X(2017)02-0088-03

临涣镇位于淮北市濉溪县中南部,距濉溪县城 37 千米,总面积 168 平方千米。临涣镇矿藏以煤炭为主,煤炭可采储量为 16500 万吨,主要分布在镇域南部^[1-2]。

1 实验样品选择

本文选择临涣四个主可采层煤层为研究对象,由浅到深依次为 7 煤、8 煤、9 煤、10 煤,对 6 个钻孔的 15 个煤样进行分析,主要包括工业分析、元素分析、胶质层指数以及粘结指数等重要指标的测定,并以此为根据,得到该区的煤质特征变化规律,并对其化工利用途径进行探讨。

表 1 煤样编号对照表

钻孔号	煤层号	煤样实验编号
2016-4 孔	10 煤	10-3
2016-7 孔	10 煤	10-2
2016-1 孔	10 煤	10-1
2016-4 孔	9 煤	9-4
2015-2 孔	9 煤	9-3
2015-1 孔	9 煤	9-2
2016-1 孔	9 煤	9-1
2016-4 孔	8 煤	8-3
2016-7 孔	8 煤	8-2
2016-1 孔	8 煤	8-1
2016-4 孔	7 煤	7-5
2016-7 孔	7 煤	7-4
2015-3 孔	7 煤	7-3
2015-2 孔	7 煤	7-2
2015-1 孔	7 煤	7-1

2 结果与讨论

2.1 工业分析

表 2 中 M_{ad} 、 A_d 、 V_{daf} 、 $FC.d$ 分别为分析基水分、干基灰

表 2 原煤工业分析结果

煤样编号	M_{ad} (%)	A_d (%)	V_{daf} (%)	$FC.d$ (%)	煤层平均灰分 A_d (%)
10-3	0.70	12.79	22.36	67.71	
10-2	0.67	10.77	23.49	68.27	11.02
10-1	0.58	9.50	26.75	66.29	
9-4	0.82	17.46	25.51	61.48	
9-3	1.06	29.92	27.03	51.14	24.00
9-2	1.08	24.97	33.58	49.84	
9-1	0.65	23.66	26.44	56.16	
8-3	1.00	27.15	24.43	55.05	
8-2	0.99	12.75	25.77	64.77	18.42
8-1	0.72	15.35	24.81	63.65	
7-5	0.82	14.74	26.58	62.59	
7-4	0.87	18.72	27.57	58.87	
7-3	1.16	27.18	27.31	52.93	24.14
7-2	0.98	30.24	27.16	50.82	
7-1	1.16	29.81	33.38	46.76	

分、干燥无灰基挥发分、固定碳。

由表 2 可知,临涣矿区煤的水分较低,质量分数在 0.58~1.16 之间,各煤层均属于低水分煤;各煤层煤样灰分产率差异较大,其中 7 煤波动范围最大,灰分最高;随着赋存深度的增加,灰分的波动减小,最深部的 10 煤灰分产率最低;实验煤样多属于中低灰分煤,个别属于高灰分煤^[3]。

由表 3 可知,四个主要可采煤层的煤样经密度为 1.4g/cm^3 的重液浮选之后,灰分都有了明显降低,干基灰分均在 10% 以下。

2.2 热值、硫值分析

表 4 中 $S_{t,d}$ 、 H_{daf} 、 $Q_{net,d}$ 分别为干基全硫、干燥无灰基

收稿日期:2016-12-10

作者简介:王从保(1970-),男,毕业于赣州地质学校,地质测试工程师,从事地质实验工作,0561-2360502,13956477371,1359794895@qq.com。

表 3 精煤工业分析结果

煤样编号	M _{ad} (%)	A _d (%)	V _{ad} (%)	FC.d(%)
10-3	0.44	7.91	21.78	63.20
10-2	0.74	8.12	23.46	70.79
9-4	0.44	5.60	25.01	70.32
9-2	0.93	7.57	32.14	61.52
9-1	0.56	7.24	27.28	67.14
8-3	0.42	7.21	25.16	67.42
8-2	0.62	6.96	25.44	67.75
8-1	0.46	7.05	23.09	68.47
7-5	0.42	6.43	26.83	69.86
7-4	0.71	7.36	26.86	69.37
7-3	0.78	9.80	25.26	69.44
7-2	0.78	9.47	25.83	67.46
7-1	1.16	8.97	32.41	62.72

表 4 发热量、硫份、氢值分析结果

煤样编号	S _{t,d} (%)	H _{ad} (%)	Q _{net,d} (MJ/kg)
10-3	0.46	4.78	30.89
10-2	0.50	4.76	31.00
10-1	0.44	4.85	31.77
9-4	0.49	4.78	28.73
9-3	0.64	4.89	23.64
9-2	0.49	5.15	25.04
9-1	0.62	4.76	25.31
8-3	0.69	4.99	25.53
8-2	0.81	4.77	31.00
8-1	0.70	4.78	29.52
7-5	0.32	5.13	30.49
7-4	0.59	4.77	27.98
7-3	0.51	4.97	24.62
7-2	0.46	5.05	24.04
7-1	0.44	5.35	23.55

全部小于 1%,属于低硫煤^[4]。

2.2.2 含氢量

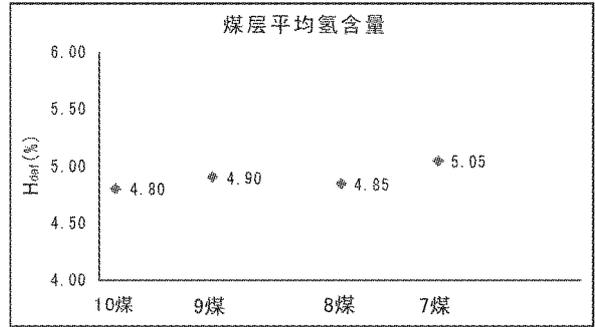


图 2 煤层氢含量

由图 2 可知,四个煤层的氢含量非常接近,约在 4.8%~5.0%之间,不随灰分的变化而高低起伏。

2.2.3 发热量

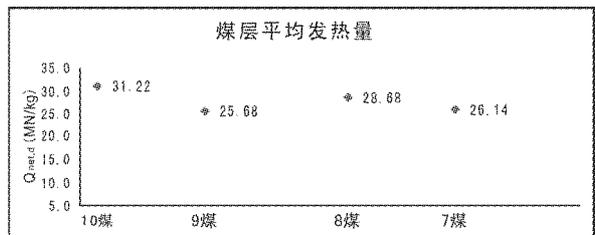


图 3 各煤层发热量

由图 3 可知,10 煤热值较高,属于特高热值煤,其他三个煤层煤的热值在 25.68MJ/kg~28.68MJ/kg 之间,属于高热值煤^[5]。

表 5 粘结性和结焦性分析结果

煤样编号	GR·I	X(mm)	Y(mm)	曲线型	熔合情况
10-3	83.4			-	
10-2	100.2				
10-1	96.8	13.5	29.5	之字型	完全熔合
9-4	95.4	26.0	27.5	山型	完全熔合
9-2	90.0	29.5	21.0	之字型	完全熔合
9-1	92.2				
8-3	95.0				
8-2	97.4	15.0	33.0	山型	完全熔合
8-1	98.4				
7-5	99.8				
7-4	99.6	21.0	33.5	山型	完全熔合
7-3	98.5				
7-2	95.4				
7-1	96.4	28.5	22.0	之字型	完全熔合

注:GR·I、X、Y 分别为粘结指数、胶质层的最终收缩度、煤的胶质层最大厚度。

由表 5 可知,临涣矿区的煤粘结性较强,主要有三

氢、干基低位发热量。

由于数据较多,为了更加直观地比较各项指标,拟以散点图的方式显示各煤层的三项指标。

2.2.1 含硫量

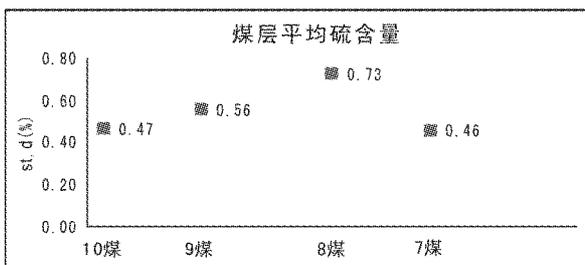


图 1 煤层含硫量

由图 1 可知,除了 8 煤硫含量较高,大于 0.7%之外,其他煤层硫含量都在 0.5%左右,四个煤层的硫含量

个煤种,即焦煤、肥煤、1/3 焦煤,其中肥煤较多^④。

3 结束语

淮北市临涣矿区主要有三个煤类:1/3 焦煤、焦煤和肥煤。全区属于中低灰、特低硫、高和特高热值、中等或中高挥发分煤。受沉积环境变化及深成变质作用的影响,煤质指标在垂向上有一定变化,主要表现为随赋存深度增加灰分呈现降低趋势,煤层稳定性增高。

综合煤层各项指标,该区煤适用于以下用途:

(1) 发电用煤:发热量高,属于高热值煤,含硫量较低,符合电厂用煤质量要求,是较理想的发电工业用煤。

(2) 炼焦用煤:本区煤炭经洗选后灰分和硫分可以达到炼焦用煤指标,由于本区煤类有 1/3 焦煤、焦煤和

肥煤,煤类品种较齐全。按照我国焦化厂的配煤指标,本区煤炭的挥发分、胶质层、灰分 and 全硫等指标均符合要求,将以上指标煤经过适当的比例配合,可以炼出质量较好的焦炭。

参考文献

- [1] 濉溪县地方志(年鉴)编纂委员会.濉溪年鉴.濉溪县人民政府,2013:157.
- [2] 临涣镇.濉溪县人民政府官网.
- [3] GB/T 15224·1-2004,煤炭质量分级第 1 部分:灰分[S].
- [4] GB/T 15224·2-2004,煤炭质量分级第 2 部分:硫分[S].
- [5] GB/T 15224·3-2004,煤炭质量分级第 3 部分:发热量[S].
- [6] GB 5751-1986,中国煤炭分类[S].□

·信息·

浙江省重点技术创新专项计划发布

丰利“锂电池负极材料石墨球形化成套装备及技术的开发”项目上榜

日前,浙江省经信委下发了浙经信技术(2017)20 号《关于公布 2016 年浙江省重点技术创新专项计划和浙江省重点高新技术产品开发项目计划的通知》。国家高新技术企业浙江丰利粉碎设备有限公司上报的“锂电池负极材料石墨球形化成套装备及技术的开发”项目榜上有名,被列入 2016 年浙江省重点技术创新专项计划。

据悉,浙江省重点技术创新项目计划是贯彻落实省委《关于全面实施创新驱动发展战略,加快建设创新型省份的决定》精神以及《中国制造 2025 浙江行动纲要》,加快培育发展高新技术产业和新兴产业,推动制造强省建设的一项重大举措。经筛选列入计划的重点项目可获得省有关专项支持,优先参加省重点推广应用新技术、新产品目录评选和省重大质量攻关项目招标,优先申报创新能力建设项目,且可优先推荐给财政、税务和金融部门,享受有关财政及税收优惠政策。

石墨是国家战略性稀缺资源,石墨产业是国家战略性新兴产业。近年来,随着电子信息、新能源、环保、航空航天等高科技产业的迅猛发展,石墨在高精尖领域得到越来越广泛的应用。随着近年对节能及环保需求的日益增加,锂电池的应用越来越广泛,尤其是电子产品不断向小型化轻量化发展,对电池及电池材料的能量密度和容量提出了越来越高的要求,对石墨的细度、粒度分布及杂质含量也提出了更高的要求。

浙江丰利依托拥有的省企业技术中心和省级重点研发中心,在已有粉碎技术的基础上,通过对国外设备的研究和自身的实践摸索,开发出针对锂电池负极材料石墨球形化专用生产线,攻克了同类设备成品回收率低,粒度分布不均匀,球形度不好等,而且大多数为单机小样生产,未能形成规模化发展等诸多缺陷。该生产线能同时完成球形石墨超微粉体的粉碎、球形化、粒度分级和成品包装;将每道工序通过先进的工艺有机结合,采用独特的整形及分级技术,能使产品粒度区间变窄、分布集中,并采用先进的筛分与混合技术控制产品中异物,确保产品的稳定性、均一性、一致性;加工后的产品结晶配向良好,圆形度高,质量稳定;生产线采用全自动控制,操作简便,大大降低了能耗,提高了生产效率。

目前,项目产品已在我国的石墨集产地黑龙江、内蒙古、天津、河南、江西、广东、山东、河北等省市加工企业广泛使用,同时远销德国、瑞士、巴西、日本等国,成为海内外石墨球形化领域效率更高,运用更广的成套设备,将有效促进石墨球形化成套设备的技术提升,助推锂离子电池行业的整体发展。

(吴红富)

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

·技术进步·

蒸汽凝结水闭式回收技术的应用

马圣

(中盐安徽红四方股份有限公司,安徽 合肥 231602)

摘要:将生产中的蒸汽凝结水在闭式凝结水回收器经过闪蒸后进行回收利用,每年可节约蒸汽量 2.4 万吨、循环冷却水量 216 万吨。该技术在工业化生产的节能与环保方面具有较强的实用性和先进性。

关键词:蒸汽凝结水;闭式回收器;蒸汽量;循环冷却水量

doi: 10.3969/j.issn.1008-553X.2017.02.029

中图分类号: TQ085; TS262.5 **文献标识码:** B **文章编号:** 1008-553X(2017)02-0091-03

节能降耗是化学工业提高经济效益的重要指标,能耗则更是衡量装置技术先进性、资源和能源的综合利用水平、管理水平高低以及反映企业环境保护水平的重要指标。在中盐合肥化工基地一期 28 万吨/年合成氨系列产品工程项目中,在煤气化、净化、合成氨等装置都采用了国际和国内的先进工艺技术,合理利用能源,以最小的能源消耗取得最大的经济效益。在工艺蒸汽管网系统中,首次采用了蒸汽凝结水闭式回收装置,节能降耗和环保效果显著。

1 蒸汽凝结水闭式回收装置的工作原理

收集各生产装置内不同规格和等级的蒸汽凝结水,进入闭式凝结水回收器进行闪蒸^[1]。闭式凝结水回收器工作压力为 0.1~0.15MPa,工作温度约 125℃~135℃,

回收器出口闪蒸汽采用蒸汽管网中 1.0MPa 蒸汽作为动力,经喷射热泵加压后送到 0.5MPa(G)蒸汽管网利用;回收器底部的二次闪蒸凝结水温度约 120℃,经凝结水泵加压至 0.5MPa(G)送氯碱装置溴化锂制冷机组,显热被吸收后凝结水温度降至约 75℃~80℃,再进入板式换热器用循环水换热降温至 40℃,送脱盐水处理循环利用^[2]。

闭式回收系统包括以下单元:凝结水收集、凝结水闪蒸、凝结水加压、凝结水冷却和蒸汽升压以及防汽蚀装置,含控制回路^[3]。

我公司闭式凝结水回收装置自 2012 年 10 月经系统调试合格后,正常投入运行至今。

2 凝结水闭式回收装置工艺方案

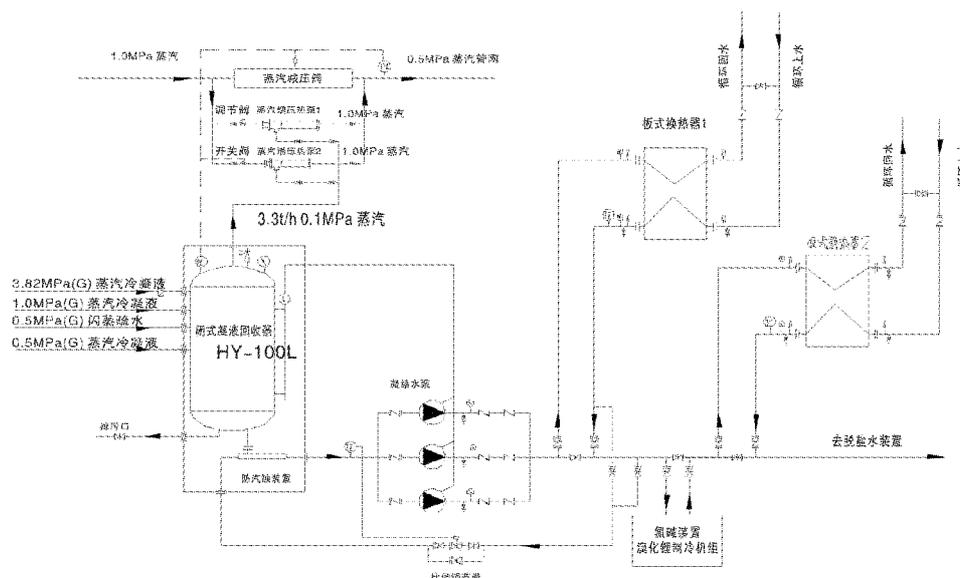


图 1 闭式凝液回收工艺流程图

收稿日期:2016-12-01

作者简介:马圣(1974-),男,工程师,从事化工工艺开发工作,13955159492,ms3210@126.com。

2.1 闭式回收系统工艺流程图(图 1)

蒸汽凝结水规格及流量见表 1。

2.2 工艺蒸汽管网系统基本参数

表 1 蒸汽凝结水规格及流量

凝结水来源		凝结水		流量	
来自装置	压力 /MPa(G)	温度 /℃	压力 /MPa(G)	最小 /kg/h	最大 /kg/h
空分、气化等装置	0.5	120~150	0.3	10000	18000
纯碱装置	0.5	150	0.5	50000	65000
气化、净化等装置	1.0	150	0.9	3000	10000
合成氨装置	3.82	220	3.6	1000	2500
合计				64000	95500

2.3 工艺计算结果

2.3.1 闪蒸汽量(正常运行)

最小量 $W_1=3460\text{kg/h}$; 最大量 $W_2=5290\text{kg/h}$

2.3.2 冷却水量计算

换热器 1: 从闭式凝结水回收器底部出来的凝结水换热量 $Q=63307440\text{kJ/h}$; 凝结水流量 $=90000\text{kg/h}$; 蒸汽凝结水进口温度 $T_1=120^\circ\text{C}$, 凝结水出口温度 $T_2=80^\circ\text{C}$ 。

循环水量: 循环上水温度为 33°C , 循环回水温度为 43°C , 循环水的最大流量 $T=405\text{t/h}$ 。

换热器 2: 从氯碱溴化锂机组减温出来的凝结水和氯碱装置出来的凝结水换热量 $Q=105512400\text{kJ/h}$; 凝结水流量 $=150000\text{kg/h}$; 蒸汽凝结水进口温度 $T_1=80^\circ\text{C}$, 凝结水出口温度 $T_2=40^\circ\text{C}$ 。

循环水量: 循环上水温度为 33°C , 循环回水温度为 43°C , 循环水的最大流量 $T=600\text{t/h}$ 。

2.4 设备选择方案

2.4.1 闪蒸型凝结水回收器

选用 1 台 HY-100LS 型闪蒸型凝结水回收器, 收集各生产装置内(除氯碱装置外)不同压力的高温凝结水, 并进行闪蒸, 闪蒸压力为 $0.1\sim 0.15\text{MPa}$ 。产生的闪蒸汽由蒸汽升压热泵升压到 0.5MPa 后进入 0.5MPa 蒸汽管网利用。

2.4.2 板式换热器

设置型号为 HX-S/S-90-0.8 型换热器 1, 用主装置循环水给从 HY-100LS 型闪蒸型凝结水回收器送出的 $120^\circ\text{C}\sim 125^\circ\text{C}$ 冷凝结水进行换热降温至 80°C 。

设计进水温度最高到 125°C , 出水温度 80°C , 流量 95t/h , 换热面积 90m^2 , 循环水用量 405t/h 。

设置型号为 HX-S/S-180-0.8 型换热器 2, 放置于 404B 界区管廊处, 用热电空分装置循环水给所有回收的冷凝结水进行换热降温至 40°C 。

设计进水温度 80°C , 出水温度 40°C , 流量 150t/h , 换热面积 180m^2 , 循环水用量 600t/h 。

2.4.3 凝结水泵

选用 3 台流量为 50t/h , 扬程为 50m , 型号为 KQL80/200-15/2 的耐高温凝结水泵(二用一备), 将 $120^\circ\text{C}\sim 125^\circ\text{C}$ 的冷凝结水升压至 0.5MPa , 送板式换热器 1 或送氯碱溴化锂制冷机作为热源。

2.4.4 蒸汽升压热泵

选用 1 台 HS-24 型蒸汽升压热泵, 1 台 HS-12 型蒸汽升压热泵, 利用 1.0MPa 蒸汽吸收 $0.1\sim 0.15\text{MPa}$ 闪蒸汽, 形成 0.5MPa 蒸汽进入 0.5MPa 蒸汽管网。

2.5 工艺方案说明

2.5.1 收集闪蒸

设置 1 套 HY-100LS 闪蒸型凝结水回收器收集所有凝结水。除氯碱以外, 其他装置 0.5MPa(G) 、 1.0MPa(G) 和 3.82MPa(G) 蒸汽的凝液设置单独的进口, 分别进入 HY-100LS 闪蒸型凝结水回收器进行分层闪蒸, 高压蒸汽冷凝液在上层闪蒸, 低压蒸汽冷凝液在下层闪蒸。氯碱凝结水单独加压输送, 不在本工程内。

2.5.2 闪蒸汽升压

因凝结水要利用循环水降温到 40°C 以满足凝结水精处理装置的进水要求, 消耗大量循环水, 同时热量被浪费, 另全厂有 54.3t/h 的 1.0MPa(G) 蒸汽需要减压到 0.5MPa(G) , 浪费较大。

考虑到蒸汽合理地进行梯级利用, 最大程度节约能源, 经热工计算后将闪蒸压力设定为 $0.1\sim 0.15\text{MPa}$, 通过 2 台蒸汽升压热泵, 利用 1.0MPa 蒸汽吸收 $0.1\sim 0.15\text{MPa}$ 闪蒸汽, 形成 0.5MPa 蒸汽进入 0.5MPa 蒸汽管网利用。

蒸汽升压热泵: 设置 1 台 HS-24 型、1 台 HS-12 型蒸汽升压热泵。

闪蒸汽量: 闪蒸汽最小值 3460kg/h , 最大值 5290kg/h 。 0.5MPa(G) 蒸汽的用户总用气量约 55t/h , 非采暖季, 用气量大约 45t/h 。

正常生产时采用 1 台 HS-24 型和 1 台 HS-12 型热泵同时投用, 产生 36t/h 0.5MPa 蒸汽, 吸收乏汽 3.3t/h ,

当冷凝液量达到最大值时,闪蒸罐内压力最高会上升到 0.15MPa,基本能吸收正常工况下的闪蒸汽。正常生产及采暖季 0.5MPa 蒸汽不足部分由减压阀补充(从 1.0MPa 减压至 0.5MPa)。

本方案有 12、24、36 三种组合工况可以选择,根据闪蒸量大小变化依次启停,以保证全量程调节,达到各种工况均能最佳回收闪蒸汽的效果。

设置自控系统:以 0.5MPa 蒸汽管网压力信号为系统控制源,2 台蒸汽增压热泵根据 0.5MPa 蒸汽需要量的增加依次开启,根据 0.5MPa 蒸汽需要量的减少依次关闭。系统可以实现连续可调,根据压力波动调节,稳定在 0.5MPa。

采用热泵后可回收约 3300kg/h 的蒸汽到 0.5MPa 管网,减少 300t/h 循环水用量。

2.5.3 加压降温系统

(1) 水泵加压

HY-100LS 后设置 3 台耐高温的 KQL80/200-15/2 (50t/h,50m)型凝结水泵,根据凝结水回收量开启 1 台或 2 台水泵;3 台水泵采用 1 拖 3 运行,当水量小于 50t/h 时,1 台水泵变频运行;当水量大于 50t/h 时,1 台水泵工频运行,1 台水泵变频运行,保证回收器内液位稳定,凝结水输出连续稳定。

为了保证在各种工况下水泵均不发生汽蚀,在水泵前加装大腔体回流加压防汽蚀装置。保证无论是换热器后温度 80℃的凝结水还是温度 120℃~125℃回流水,均能保证水泵不汽蚀。回流量根据泵入口压力和罐内液位由气动调节阀控制。

大腔体回流加压防汽蚀装置采用近饱和水引射加压设计,保证引射过程中不发生闪蒸引起的带汽现象,通过增加泵入口压力的方式保证水泵不汽蚀。

(2) 降温系统

如果凝结水不去溴化锂机组降温,则直接进入 HX-S/S-90-0.8 型板式换热器 1,用主装置循环水对 120℃~125℃凝结水进行换热降温至 80℃。降温后再到设置于 404B 的换热器 2,与氯碱的凝结水一起被降温

到 40℃左右,进入精处理系统。

如果去溴化锂机组被降温到 80℃,降温后再到设置于 404B 的换热器 2,与氯碱的凝结水一起被降温到 40℃左右,进入精处理系统。

(3) 热量利用

设置凝结水去氯碱装置以高温凝结水为热源的溴化锂制冷机组的接口,可以常年利用凝结水的热能。

3 节能和环保效益

3.1 节能

(1) 节约蒸汽量

闭式凝结水回收装置吸收乏汽量约为 3.3t/h,吸收的乏汽反馈回工艺蒸汽管网循环使用。系统运行时间按一年运行 7200h 计算,蒸汽价格按 200 元/t 蒸汽计算,则每年节约的蒸汽费用为:

$$3.3 \times 7200 \times 200 = 4752000 \text{ 元 / 年}$$

(2) 节约循环冷却水量

系统投运后,因高温凝结水乏汽闪蒸后温度下降,可减少用于冷却蒸汽凝结水的循环水用量约 300t/h。

3.2 环保效益

一般情况下,化工企业蒸汽凝结水乏汽直接向大气排放,不仅造成能源浪费,在气温低的秋冬季节更易造成环境污染。采用闭式凝结水回收装置后,回收了部分蒸汽,减少了碳排放,杜绝了乏汽外排造成的环境污染问题。

4 结论

蒸汽凝结水闭式回收技术投用后,节能降耗和环保效果显著,可以在石油加工、化工等行业予以推广运用。

参考文献

- [1] 王立言,郑长延.高温冷凝水回收装置简介[J].电力与能源,1988,9(4):17-18.
- [2] 张雷,潘亚洁,崔亨哲,等.密闭式蒸汽冷凝水回收技术的应用[J].可再生能源,2005,22(2):48-49.
- [3] 王敬辉.冷凝水回收装置的应用[J].资源节约与环保,2010,29(5):88-90.□

Application of Closed Recycling Technology of Steam Condensation Water

MA Sheng

(CNSG Anhui Hong Sifang Co., Ltd., Hefei 231602, China)

Abstract: In production steam condensate in the closed recycling device after flashing was recycled. 24,000 tons of steam and 2.16 million tons of circulating cooling water was saved. The technology in the industrial production of energy saving and environmental protection has a strong practical and advanced nature.

Key words: steam condensate; closed recycling device; steam; circulating cooling water

众泰煤焦化地面除尘站爆鸣原因分析及防控措施

张志杰, 屠金才

(拜城县众泰煤焦化有限公司, 新疆 拜城 842300)

摘要:介绍了众泰煤焦化的地面除尘站系统装置及工艺流程,通过分析查找,认为布袋反吹效果差和系统翻板损坏是造成地面除尘站出现爆鸣和布袋燃烧事故的原因,并采取了相应的安全和技术防控措施,取得了预期效果。

关键词:地面除尘站;爆鸣;布袋燃烧;脉冲反吹;吸力

doi: 10.3969/j.issn.1008-553X.2017.02.030

中图分类号: X701.2

文献标识码: B

文章编号: 1008-553X(2017)02-0094-02

拜城县众泰煤焦化有限公司拥有2009年投产的TJL4350D型焦炉两座,每座焦炉44孔,年产焦炭约60万吨。公司建有一套地面除尘站以消除焦炉出焦、装煤产生的烟尘污染以满足环保要求。除尘系统出现故障不仅影响除尘站的正常运行,而且也影响安全生产,造成环境污染。

1 地面除尘站工艺流程简述

该焦炉除尘系统采用推焦装煤二合一地面除尘,装煤与出焦除尘共用10个布袋除尘室,出焦集尘方管和装煤集尘管均采用盖板密封。除尘系统为装煤、出焦“二合一”除尘系统,系统主要由离心风机、主电机、变频器、仪表系统、压缩空气系统及管网系统组成。在炼焦生产过程中,烟尘通过导管被吸入除尘干管,在高温分离式阻火器内将大颗粒粉尘分离,直接流入灰斗。较小的粉尘均匀地进入布袋除尘器中部箱体后,吸附在滤袋的外表面。含尘气体经滤袋过滤后进入净气室,经风机抽至烟囱排入大气。当滤袋阻力达到限定值1500Pa时,清灰装置按差压程序打开电控脉冲阀进行脉冲喷吹,此时压缩空气将滤袋表面附着的粉尘抖落,经灰斗由排灰机构排出。除尘系统采用PLC自动控制技术,由炼焦车间中控室集中控制,同时还设置了手动控制开关,便于检修。地面除尘站利用出焦过程中吸附在滤袋上的焦粉作为装煤时除尘器的涂层,使装煤过程中吸入的絮状烟尘在过滤时吸附在涂层上。同时为确保煤烟气中焦油等粘性物质不与滤袋直接接触而粘结堵塞滤袋,装煤除尘管上设有预喷涂设施,利用焦粉或石灰石粉进行预喷涂。为保护布袋,增加系统的安全性,在装煤、出焦烟气被捕集到通风槽,进入除尘器之前,设有高温烟气分离式阻火

器,以增加系统的防护功能。地面除尘站工艺流程如图1所示。

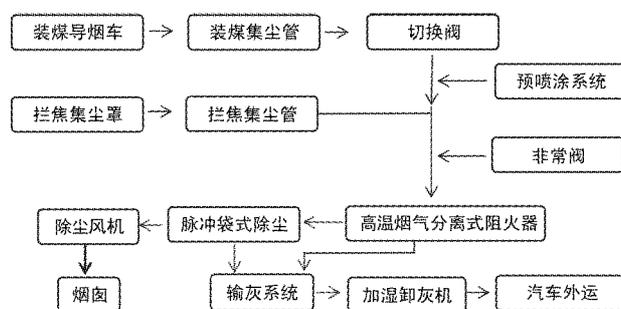


图1 地面除尘站工艺流程

2 事故经过和分析

2016年10月12日,在装煤时值班人员听到轻微爆鸣声,随后发现地面除尘站烟囱有轻微冒黄烟现象。经检查黄烟来自4#灰仓。将布袋取出检查后,确定有21条布袋燃烧损坏,地面站其他设施均正常。事故造成地面除尘站暂时停运和一定的经济损失。对此公司组织相关部门展开事故调查和专题分析,并制定了相关防范措施,以保证除尘系统的正常运行。

(1) 通过调查DCS运行数据得知,在发生爆鸣事故的时段系统运行参数正常。装煤推焦作业按照作业计划进行,没有误操作。

(2) 因温度变化较大等原因,导烟车翻板有部分变形,公司正组织对导烟车翻板进行维护保养。事故发生时,装煤的碳化室对应的翻板没有及时更换完毕,造成系统漏风,管内吸力不足,使系统部分功能达不到设计指标。

(3) 除尘布袋长期积灰且温度过高,造成布袋燃

收稿日期:2016-12-21

作者简介:张志杰(1979-),男,毕业于南京工业大学,工程师,研究方向:煤化工焦化技术与管理,0997-8634002,17709978936,378711089@qq.com。

烧。主要由以下原因造成:①脉冲反吹动作压力为1500Pa,两到三个出焦装煤周期反吹一次,反吹不及时,造成布袋积灰;②布袋最长为5.5m,布袋布置密集,布袋支架有部分变形,造成布袋中间有交叉现象,导致积灰。

3 防范措施

为避免焦炉地面除尘系统出现此类事故,根据事故经过及原因分析,借鉴相关经验,制定如下技术措施:

3.1 安全技术措施

(1) 在除尘岗位操作技术规程的安全技术规定中,明确加强含尘气体在高温分离式阻火器入口处的温度监控,当入口温度超过100℃时,自动连锁打开非常阀混入新鲜空气降温,防止除尘料斗内积温。定期测定除尘运行时管道内的气体成分,使煤气含量在4.5%的爆炸极限以下,以确认其安全性。

(2) 为防止发生收集灰尘的二次燃烧即灰尘的自然现象,应及时对除尘器灰斗进行排灰,增加卸灰的频率,每班2次,使灰斗和中间灰仓内部处于排空或有少量灰的状态。

3.2 装备技术措施

(1) 更改出焦装煤与系统脉冲反吹之间的逻辑关系,设定为每个出焦装煤周期对布袋进行一次脉冲反吹的逻辑关系。布袋前后的压差数据仅上传控制室并在DCS显示,作为检验反吹效果和检修布袋的参考数据,而不再作为系统反吹的触发条件。

(2) 定期检查更换导烟车和集尘管的翻板,发现问题及时更换,保证系统吸力正常。

(3) 装煤操作与除尘风机高速信号自动连锁,装煤车操作界面中,完善除尘导管对接、除尘电机高速启动、

装煤开始这三个顺序动作之间的逻辑关系锁定。

(4) 进一步探索从装煤到除尘非常阀关闭的连锁关系或取完煤后非常阀的延时开启,使除尘管道中的粉尘尽量抽尽,并充满足够的空气,避免在装煤时可能出现的煤气和粉尘爆炸。

(5) 完善运行程序,在装煤指令结束后设定除尘电机高速停止延时10s,并写入装煤推焦车司机岗位技术操作规程,以抽净除尘系统中的煤气,防止形成爆炸性气体。

(6) 定期检查、更换部分发生形变的布袋除尘器支架,避免布袋出现交叉现象。

(7) 确认采购的除尘器除尘布袋是否具有防静电效果,必要时可采用金属丝纤维防静电滤袋。

4 结论

为了达到较好的除尘及安全效果,对焦炉除尘系统进行修整,增大系统吸力,保证混风量;监控可燃物浓度与助燃剂配比,使之不在爆炸极限范围内。通过改变布袋脉冲反吹逻辑关系,提高反吹效果。优化操作,消除了高温火源。采用上述措施后,有效遏制了装煤出焦除尘系统的爆炸爆鸣及布袋燃烧现象,取得了较好的效果。

参考文献

- [1] 王宏伟,田矿.唐山建龙焦炉地面除尘站的设计方案和系统特点[J].工业安全与环保,2014(3):96-98.
- [2] 王献国,尚红林.锅炉布袋除尘器滤袋损坏原因分析及防控措施[J].机械与自动化,2013(6):135.
- [3] 陈勇,赵洪荣.莱钢4.3米焦炉各部位及煤车除尘管道爆鸣原因及控制技术[D].2014年十一省(市)金属(冶金)学会冶金安全环保学术交流会议论文集.□

Cause Analysis and Prevention Measures of Ground Dust Collecting Station Explosion of Zhongtai Coking Coal Plant

ZHANG Zhi-jie, TU Jin-cai

(Baicheng Zhongtai Coal Coking Co., Ltd., Baicheng 842300, China)

Abstract: This paper introduced the ground dust collecting station system of Zhongtai coal coking Co., Ltd., analyzed the causes of explosion whistle and bag burning in the ground dust collecting station. We considered that the bad effect of bag back blowing and the damage of reverse turning bed are the cause of the accident. And formulated corresponding safety and technical control measures, achieved good results.

Key words: ground dust collecting station; explosion whistle; bag burning; pulse blowback; suction

·环保与循环经济·

一种厌氧反应器处理低有机物浓度污泥的启动试验研究

赵爽,金慧宁,李仙光, Kim Soomyung, 李晨彬, 王凤庆, 张怀玉
(江苏维尔利环保科技股份有限公司, 江苏 常州 213000)

摘要:研究了 IMD (Impuls Mixing Digester) 厌氧反应器处理低有机物浓度污泥的启动过程。初始有机负荷为 $0.5\text{kg VS/m}^3\cdot\text{d}$, 逐渐提高至 $4.5\text{kg VS/m}^3\cdot\text{d}$ 。反应器达到设计负荷稳定运行后, VS 去除率达到 42.06%, 污泥沼气产率达到 $8.11\text{m}^3/(\text{m}^3\text{污泥})$, VS 沼气产率平均为 $0.97\text{Nm}^3/\text{kg VS}$, 沼气中的甲烷含量达到 62%。

关键词:IMD; 市政污泥; 厌氧消化; 低有机物浓度

doi:10.3969/j.issn.1008-553X.2017.02.031

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1008-553X(2017)02-0096-04

近年来污水处理厂的数量和规模不断增长, 根据《住房城乡建设部关于全国城镇污水处理设施 2015 第三季度建设与运行情况通报》, 截至 2015 年 9 月, 我国已建成城镇污水处理厂 3830 座, 污水处理能力约 1.62 亿 m^3/d 。城市污水厂运行过程中会产生大量的剩余污泥, 我国城镇污水处理厂湿污泥(含水率 80%)年产生量将达 4000 多万吨, 即日产污泥约 9.5 万吨^[1]。随着“十三五”的到来, 污泥量还会增加, 预测到 2020 年, 我国城镇污泥的产生量将达到 6000~9000 万吨。剩余污泥中携带大量的病原微生物和重金属, 若不能得到有效处置, 将会造成环境的二次污染。大量污泥的产生无疑给我国的环境安全带来巨大的压力。

污泥的厌氧消化是一种具备可持续性的污泥处理技术, 其优点为: 可降低生物质总量, 消除气味, 提高卫生水平, 改善脱水性能, 能耗低, 可回收甲烷能源等^[2]。污

泥的厌氧消化技术在发达国家已经有几十年的历史, 尤其在欧洲得到了大规模应用, 污泥厌氧消化技术也是当前污泥处理研究领域的热点^[3]。

IMD (Impuls Mixing Digester) 是一种新型的厌氧反应器, 采用循环泵循环起搅拌作用, 促进进料与厌氧反应器内微生物的混合, 反应器内部无需机械搅拌装置和填料, 适用于有机浆液、剩余污泥等的厌氧消化处理, 具有效率高、能耗低、易维护等特点。本试验以某市政污水处理厂的浓缩池污泥为处理对象, 研究 IMD 厌氧反应器处理低有机物浓度污泥的启动情况。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

本试验以某市政污水处理厂浓缩池污泥为处理对象, 浓缩池污泥为初沉池污泥和生化系统排放的剩余污泥, 浓缩池污泥性质如表 1 所示。

表 1 浓缩池污泥性质

指标	pH	TS (%)	VS (%)	sCOD (mg/L)	VFAs (mg/L)	TN (mg/L)	NH ₃ -N (mg/L)	碱度 (CaCO ₃ 计 mg/L)
数值	7.02	2.84	37.55	102.10	13	116.52	75.13	793.26

1.2 试验装置

本试验采用的厌氧消化装置如图 1 所示。

由于原污泥的含固率较低, 本试验将部分浓缩池污泥进行脱水后, 再按照一定比例与未经过脱水的浓缩池污泥在均质池中进行混合, 控制均质池污泥 TS 在 5% 左右, 然后进入 IMD 厌氧反应器。

均质后的污泥通过进料泵送入 IMD 厌氧反应器底

部, 输送过程中经过换热器换热, 反应器内物料温度控制在 37°C 左右。IMD 厌氧反应器内物料通过底部的循环泵产生流动, 趋向混合均匀, 提高厌氧效率, 减少停留时间。

经过厌氧消化的污泥进入后发酵罐, 后发酵罐上方为沼气贮存气囊, 厌氧反应器内产生的沼气通过反应器顶部管道也进入气囊。污泥厌氧发酵产生的沼气通过脱

收稿日期: 2016-11-11

作者简介: 赵爽(1988-), 女, 毕业于西安建筑科技大学, 研究方向: 固废处理, 15210313955, zhaoshuang@jswelle.com。

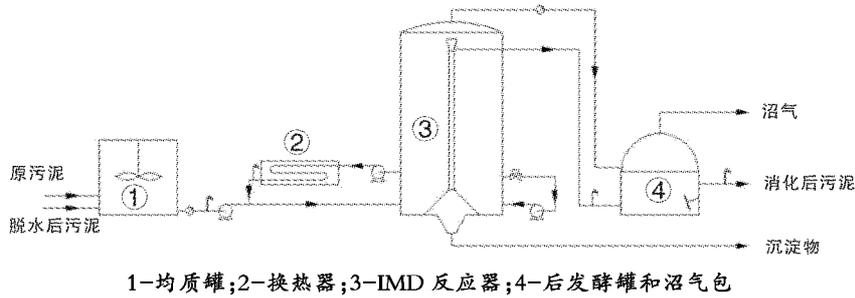


图1 厌氧消化系统示意图

硫提纯后,用作蒸汽锅炉燃料,蒸汽用于换热器供热。

1.3 试验设计

IMD厌氧消化罐内初始加入1/3体积的接种污泥,接种污泥取自其他污泥厌氧消化系统,接种污泥的TS为5.11%,VS为28.40%。每天加入调配后的污泥 8.6m^3 ,直至料位达到设计高度。根据已测的VS浓度,计算进料量,启动初期有机负荷控制在 $0.5\text{kg VS}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ 左右,反应器在各负荷下稳定运行10天,再将有机负荷提高 $0.5\text{kg VS}/\text{m}^3\cdot\text{d}$,直至有机负荷达到 $4.5\text{kg VS}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ 。

有机负荷达到 $4.5\text{kg VS}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ 并稳定运行15天后,进行一次冲击负荷试验,观察反应器的耐冲击性能。冲击负荷试验进料量为 $100\text{m}^3/\text{d}$,有机负荷约 $6.5\text{kg VS}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ 。

每天在均质罐出料和厌氧罐出料处取样,测定pH、TS、VS、sCOD、VFAs、TN、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、碱度,并检测沼气中甲烷和二氧化碳浓度。

1.4 检测设备和方法

本试验的测试指标和测定方法见表2。

表2 测试指标和方法

指标	方法
pH	pH计
TS	重量法
VS	重量法
sCOD	重铬酸钾法
VFAs	比色法(HACH)
TN	过硫酸钾紫外比色法
$\text{NH}_3\text{-N}$	纳氏试剂法
碱度	滴定法(默克试剂盒)
CH_4 、 CO_2 浓度	pGAS200Ferment-沼气分析仪

2 结果和讨论

2.1 厌氧反应器进料污泥性质

浓缩池污泥一般已在浓缩池内停留1~2天,处于厌氧环境,包括了初沉池污泥和生化系统产生的剩余污泥,初沉池污泥含有较多无机物,导致浓缩池污泥整体的VS较低。由于人工控制厌氧反应器进料污泥浓度,进料TS波动较小,而VS受污水厂进料情况影响,波动较

大。厌氧反应器进料性质如表3所示。

表3 厌氧反应器进料污泥性质

指标	数值
pH	7.02 ± 0.36
TS(%)	5.01 ± 0.27
VS(%)	37.51 ± 3.71
sCOD(mg/L)	122.49 ± 11.81
VFAs(mg/L)	21 ± 9
TN(mg/L)	114.21 ± 28.47
$\text{NH}_3\text{-N}$ (mg/L)	72.85 ± 26.51
碱度(CaCO_3 计 mg/L)	823.77 ± 79.10

2.2 VS去除情况

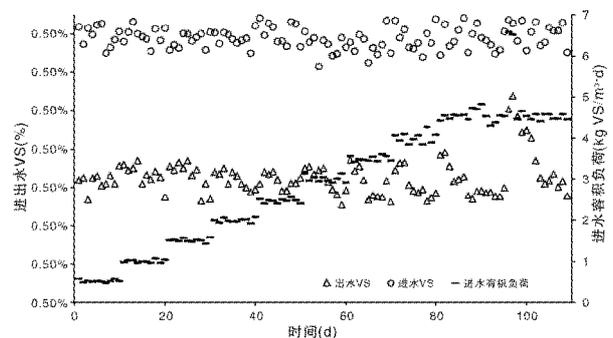


图2 厌氧反应器进料负荷、VS和出料VS变化情况

图2给出了进料容积负荷提升和进出水VS变化情况,由图2可以看出:在有机负荷 $0.5\text{kg VS}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ 阶段出料VS稳定,平均VS去除率为38.77%。在有机负荷提升至 $1.0 \sim 2.5\text{kg VS}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ 的过程中,出料VS有所波动,但变化幅度较小。在厌氧反应器的有机负荷在 $3 \sim 4.5\text{kg VS}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ 各阶段的初期,出料VS有较明显的增加,并在4~5天内下降至1.08%(湿重)以下。这可能是由于进料量逐渐提高后,对厌氧系统的影响较显著,厌氧微生物需要较长时间适应负荷的增加。

有机负荷提升至 $4.5\text{kg VS}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ 且系统运行稳定后,出料VS平均为1.07%(湿重),VS去除率达42.06%。此负荷下稳定运行15天后进行冲击负荷试验,将进料量提高至 $100\text{m}^3/\text{d}$,有机负荷为 $6.5\text{kg VS}/\text{m}^3\cdot\text{d}$,连续冲击2天。从图2中可看出,冲击负荷试验阶段,出料VS上

升幅度较大,上升至 1.58%(湿重),有机负荷恢复到 $4.5\text{kg VS}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ 后出料 VS 逐渐下降,约经过 7 天至 1.12%(湿重)。

2.3 出料 sCOD 变化情况

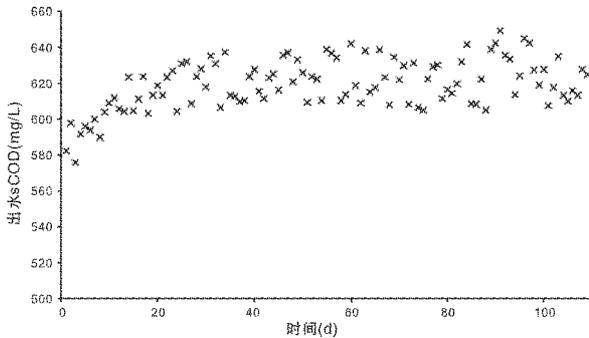


图 3 出料 sCOD 变化情况

反应器出料的 sCOD(溶解性有机物的化学需氧量)变化情况如图 3 所示,在有机负荷为 $0.5\sim 2\text{kg VS}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ 的阶段,sCOD 略有上升,从 $582.54\text{mg}/\text{L}$ 上升至 $637.73\text{mg}/\text{L}$,之后 sCOD 未出现明显变化趋势,而是在 $605.31\sim 649.38\text{mg}/\text{L}$ 之间波动。冲击负荷试验阶段,出料 sCOD 也未出现明显变化。这可能是因为厌氧系统中的微生物和胞外聚合物(EPS)被分解产生蛋白质、糖类和 VFA 等溶解性有机物^[4],同时这些溶解性有机物又被厌氧菌吸收利用,因此厌氧系统中溶解性有机物的产生和消耗是一个动态平衡的过程。

2.4 VFA 和碱度

在厌氧系统中 VFA 和碱度、pH 是反应器启动成功与否的重要判断依据。VFA 与碱度的比值可用于判断厌氧消化系统是否稳定,一般宜控制在 0.20 以下,碱度应作为长期监测参数,用于判定消化池的 pH 值缓冲能力^[5]。图 4 给出了出料 VFA 和碱度的变化情况。本试验中在各负荷提高的初始阶段,VFA 浓度有所增高,之后又逐渐降低,这可能是由于水解酸化菌较甲烷菌对环境敏感度低,浓缩池污泥中水解酸化菌较占优势,而随着运行时间的延长和有机负荷的不断提高,反应器内碱度积累,缓冲能力增强,甲烷菌代谢能力增强,因此出料 VFA 浓度整体呈下降趋势,厌氧罐内 pH 在 7.8~8.0 之间波动。从整个启动过程来看,出料碱在前期增长较快,到试验进行第 54 天时碱度几乎不再增长。VFA 和碱度的比值从 0.47 逐渐下降至 0.17 左右,表明厌氧反应器的 pH 缓冲能力逐渐提高。

图 5 给出了出料氨氮和总氮的变化情况,氨氮和总氮浓度均呈现缓慢增加的趋势,这可能是由于随着有机负荷的增加和厌氧微生物的增殖,复杂含氮有机物被分

解,导致了出料氨氮浓度和碱度的增加^[6]。

在设置的冲击负荷阶段,出料的 VFA 明显提高,达到 $474\text{mg}/\text{L}$ 。碱度在此期间变化不大,VFA 与碱度比值为 0.32。

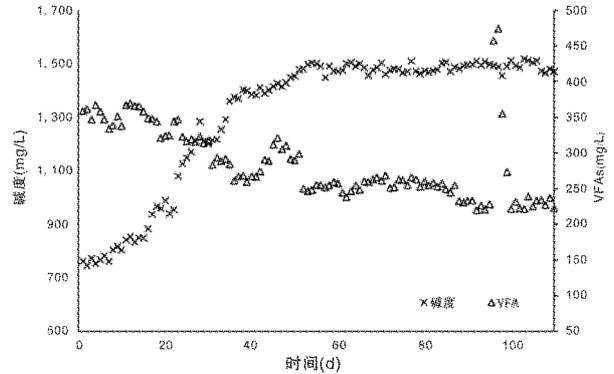


图 4 厌氧反应器出料 VFA、碱度变化情况

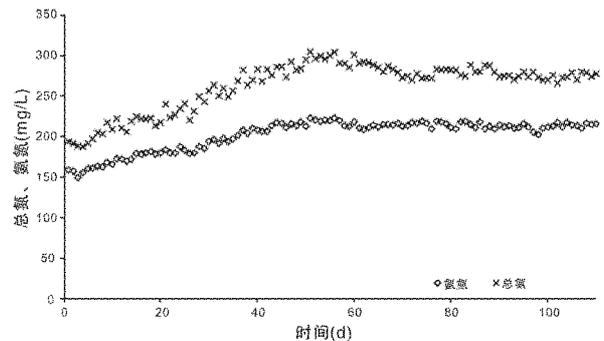


图 5 厌氧反应器出料总氮、氨氮变化情况

2.5 沼气

图 6 给出了厌氧反应器产气量变化,由图 6 可见,试验过程中随着容积负荷的提高,厌氧反应器产气量明显增长。对不同有机负荷阶段后 3 天的吨污泥产气量、VS 去除率和 VS 产气率进行比较发现:启动过程中吨污泥产气量增长较大,从 $5.77\text{m}^3/(\text{m}^3\text{污泥})$ 增长到 $8.11\text{m}^3/(\text{m}^3\text{污泥})$;VS 去除率逐渐增高,从 37.80% 增长到 44.27%;而在负荷从 $0.5\text{kg VS}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ 提高至 $2\text{kg VS}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ 的过程中,VS 沼气产率逐渐增高,从 $0.84\text{m}^3/\text{kg VS}$ 增加至 $0.96\text{m}^3/\text{kg VS}$,之后变化不大,在 $0.96\sim 0.99\text{m}^3/\text{kg VS}$ 之间波动,平均为 $0.97\text{m}^3/\text{kg VS}$ 。说明启动过程中,污泥产气率的增加,主要是由于被分解的 VS 的量的增长,厌氧系统对污泥的处理能力逐渐增加。蒋玲燕等^[7]对某市政污水处理厂污泥厌氧消化系统的运行情况进行了分析,处理对象为初沉池污泥和生物处理系统的剩余污泥,其吨污泥产气量平均为 $10.73\text{m}^3/\text{m}^3\text{污泥}$,沼气产气率平均为 $0.82\text{Nm}^3/\text{kg VS}$,最大值为 $1.04\text{Nm}^3/\text{kg VS}$,其吨污泥产气量高于本试验所得结果,而两者相对于 VS 去除量的沼气产率较为接近,这是由于本试验所处理污泥

的VS含量较低所致。

在试验过程中,沼气中甲烷成分逐渐提高,试验开始时为40.46%,后期基本稳定在62%左右;二氧化碳含量也略有增长,从初期的20%逐渐增长至31%。冲击负荷试验阶段,沼气产量明显上升,沼气中甲烷含量没有明显变化,说明短时间的冲击负荷导致VFA增加,但仍在厌氧系统缓冲能力之内,未对甲烷菌造成明显抑制。

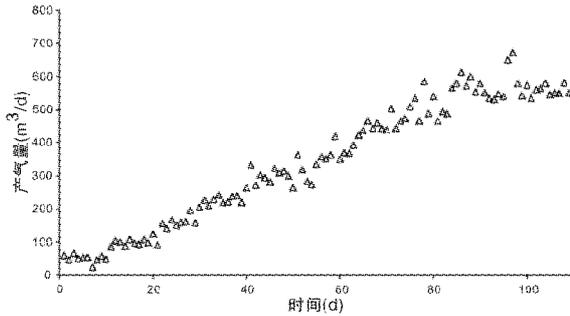


图6 厌氧反应器产气量变化

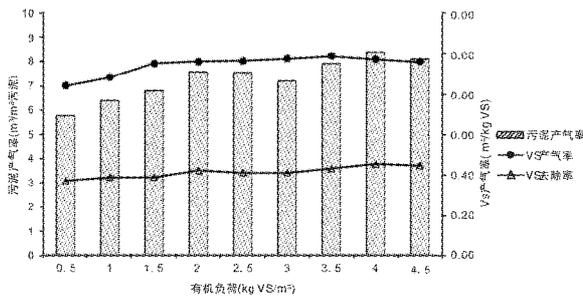


图7 污泥产气率和VS产气率变化

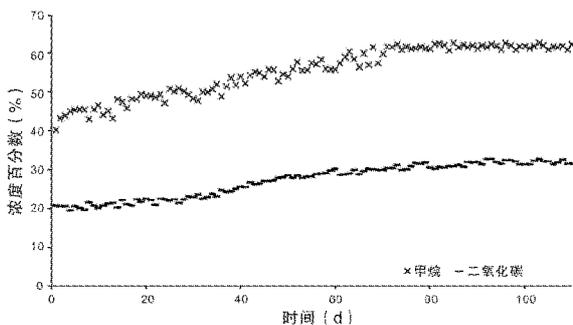


图8 沼气中甲烷和二氧化碳含量

3 结论

本试验研究了IMD厌氧反应器处理低有机物浓度污泥的启动过程,得到以下结论:

(1) 随着有机负荷提高,污泥VS去除率逐渐提高。4.5kg VS/m³的有机负荷下的VS去除率为42.06%。

(2) 出料sCOD在启动过程早期略有上升,在605~649mg/L之间波动。

(3) 启动过程中出料VFA逐渐下降,碱度逐渐上升,二者比值从0.47下降至0.17,表明启动过程中厌氧系统的缓冲能力逐渐增强,厌氧系统越来越稳定。

(4) 厌氧系统完成启动过程并稳定运行时的污泥产气率为8.11m³/ (m³污泥),而VS产气率平均为0.97m³/kg VS。

(5) 采用IMD厌氧反应器能高效地处理低有机浓度污泥,厌氧系统稳定。

参考文献

- [1] 严迎燕,浅谈我国城镇污水处理厂污泥处理处置现状[J]. 广东化工,2016,43(11):204-205.
- [2] Pilli S.Ultrasonic Pretreatment of Sludge: A Review [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2011,18(1):1-18.
- [3] Yang G. Current State of Sludge Production, Management, Treatment and Disposal in China[J]. Water Research, 2015.
- [4] 陈泾涛.生活污泥厌氧消化关键技术的研究[D]. 成都:中国农业科学院研究生院,2015.
- [5] 陆颖文.厌氧酸化对脱水污泥资源化利用及对污泥性能的影响研究[D]. 上海:复旦大学,2013.
- [6] 左剑恶,胡纪萃,陆正禹,等.厌氧消化过程中的酸碱平衡及pH控制的研究[J]. 中国沼气,1998,16(1):3-7.
- [7] 蒋玲燕,杨彩凤,胡启源,等.白龙港污水处理厂污泥厌氧消化系统的运行分析[J]. 中国给水排水,2013,29(9):33-37.□

A Study on Start-up Procedure of Low Organic Sludge Treatment with an Anaerobic Reactor

ZHAO Shuang, JIN Hui-ning, LI Xian-guang, Kim Soomyung, LI Chen-bin, WANG Feng-qing, ZHANG Huai-yu
(Jiangsu WELLE Environmental Co., Ltd., Changzhou 213000, China)

Abstract: This paper was the start-up procedure of anaerobic digestion treatment for low organic sludge with Impuls Mixing Digester (IMD). Initial volumetric organic loading rate was 0.5kg VS/m³·d, and was gradually increased to 4.5kg VS/m³·d. After the start-up procedure, when the system was stably running, the VS removal rate reached 42.06%, the biogas-producing rate of sludge reached 8.11m³/ (m³ sludge), the average biogas-producing rate of VS was 0.97Nm³/kg VS, CH₄ content of biogas reached 62%.

Key words: IMD; municipal sludge; anaerobic digestion; low organic substrate

絮凝沉淀-生物法处理日化企业生产废水

张自红

(合肥市环境保护局经济技术开发区分局,安徽 合肥 230601)

摘要:采用絮凝沉淀-生物法处理日化企业生产废水,可使出水达到“污水综合排放标准”(GB8978-1996)一级排放标准。结合某企业污水处理实际工程,介绍日化企业生产废水处理工程的设计和运行情况。该工艺成熟可靠,操作简单,运行费用适中,占地面积少,可为类似日化企业的污水处理提供参考。

关键词:絮凝;沉淀;生物法;日化废水

doi: 10.3969/j.issn.1008-553X.2017.02.032

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-553X(2017)02-0100-03

某日化企业是一家全球性日用消费品制造商,主要生产牙膏、洗发液、化妆品、洗衣液、洗衣粉等高消耗日用品。随着市场需求的增加,该企业扩大了生产规模。新建生产线因设备冲洗等原因,产生了高浓度有机废水。随着环保法规的逐步健全,加之企业环保意识的不断提高,该企业投资600余万元兴建了污水处理站。现在该污水处理工艺运行正常,已通过当地环保部门验收。本文将介绍该污水处理工程的有关设计情况。

1 工艺设计

1.1 废水排放情况

生产废水主要来自各条生产线的设备清洗工序。根

据类似生产工艺估算及厂方提供的资料^[1],确定设计方案的水质、水量等资料。设计水量 $600\text{ m}^3\cdot\text{d}^{-1}$,进水 $\text{COD}_\text{Cr}=8500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{BOD}_5=5000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,出水达到“污水综合排放标准”(GB8978-1996)一级标准后排入附近水域。

1.2 工艺选择

该废水为典型的高浓度有机废水,可生化性较好($\text{BOD}_5/\text{COD}_\text{Cr}=0.59$),因而选择生化法作为主体工艺^[2-3]。在生化工艺之前,采用化学混凝沉淀法对废水进行预处理,以降低废水中有机物的浓度。废水及污泥处理工艺路线如图1所示。

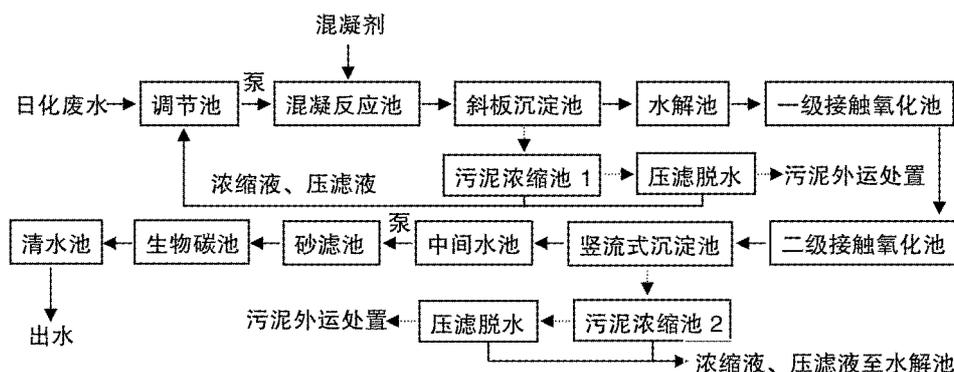


图1 污水、污泥处理工艺流程简图

1.3 工艺说明

1.3.1 调节池

调节池用于接收和储存各车间的生产废水,具有调节水质、水量等作用。为确保安全,以及方便后续工艺段操作,调节池停留时间(HRT)24h,尺寸 $L\times B\times H=15.0$

$\text{m}\times 10.0\text{ m}\times 5.0\text{ m}$ (有效水深4.0m);调节池分为2格,当检修及清理时,停用1格。池内设潜水排污泵4台($Q=30\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, $H=10\text{ m}$, 2.2 kW),2用2备,潜水搅拌机2台(不锈钢, $\Phi=320\text{ mm}$, 4 kW),电磁流量计2台(DN80),超声液位计2台。

收稿日期:2016-12-06

作者简介:张自红(1976-),男,毕业于合肥工业大学环境工程专业,工程师,从事环境管理工作,0551-63886131,13955125056,278899814@qq.com。

1.3.2 混凝反应池

混凝反应 HRT 30min。混凝反应池设为 2 组,单组尺寸 $L \times B \times H=5.0\text{m} \times 12.0\text{m} \times 3.0\text{m}$ (有效水深 2.5 m),池体内壁采用玻璃钢防腐;每组反应池分为 3 格(单格尺寸 $L \times B \times H=5.0\text{m} \times 4.0\text{m} \times 3.0\text{m}$),每格安装机械搅拌器 1 台。在第一格池内投加混凝剂(依据小试结果,在废水中添加 $2\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 聚合硫酸铁(PFS)和 $2\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 助凝剂聚丙烯酰胺(PAM),可有效去除废水中的有机物),开启搅拌器,搅拌强度逐档降低,以避免絮体破碎。

1.3.3 斜管沉淀池

设斜板沉淀池 2 座,用于沉淀分离混凝反应过程中形成的絮体。取表面负荷 $3.0\text{m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$,斜板沉淀池单池尺寸 $L \times B \times H=2.5\text{m} \times 2.0\text{m} \times 4.5\text{m}$ (其中清水区 1.0m,斜板区 0.9m,缓冲区 1.5m,污泥区 0.8m,超高 0.3m)。池内安装玻璃钢斜管填料,填料长度 1.0m,安装倾角 60° 。

1.3.4 水解池

为了进一步提高废水的可生化性,设水解池 1 座,水解工艺 HRT 6h,水解池尺寸 $L \times B \times H=6.0\text{m} \times 6.0\text{m} \times 4.5\text{m}$ (有效水深 4.2m)。回流部分污泥,以提高水解效果。池内设搅拌器 2 台,确保泥水充分混合。

1.3.5 接触氧化池

废水经水解后,溢流至生物接触氧化池。在生物接触氧化池内,微生物在代谢过程中,实现对有机污染物的降解。生物接触氧化池分为两级。

一级生化池按有机负荷 $2.0\text{kg BOD}_5 \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 、 COD_Cr 去除率 80%、 BOD_5 去除率 85%设计,有效容积 204m^3 ,尺寸 $L \times B \times H=17.0\text{m} \times 6.0\text{m} \times 2.5\text{m}$ (有效水深 2.0m),HRT 8.2h;二级生化池按有机负荷 $1.0\text{kg BOD}_5 \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 、 COD_Cr 去除率 70%、 BOD_5 去除率 80%设计,有效容积 58m^3 ,尺寸 $L \times B \times H=6.0\text{m} \times 4.8\text{m} \times 2.5\text{m}$ (有效水深 2.0m),HRT 2.3h。池内安装软性填料及微孔曝气装置;鼓风机曝气选用三叶罗兹风机 2 台(1 用 1 备)。

1.3.6 竖流式沉淀池

生物接触氧化池出水自流进入竖流式沉淀池,进行泥水分离。沉淀池表面负荷取 $1.0\text{m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$,HRT 2.0 h,尺寸 $L \times B \times H=5.0\text{m} \times 5.0\text{m} \times 3.0\text{m}$,池内设污泥泵 2 台(50WQ10-10-0.75,交替使用)。

1.3.7 中间水池

设中间水池 1 座,用于贮存沉淀池出水。中间水池 HRT 4h,尺寸 $L \times B \times H=6.0\text{m} \times 6.0\text{m} \times 3.5\text{m}$ (最高水深 3.0m);池内设污水泵 2 台($Q=30\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, $H=10\text{m}$,2.2kW,1 用 1 备),电磁流量计 1 台,超声液位计 1 台。

1.3.8 砂滤池

设砂滤池 1 座,用于滤除沉淀池出水中的悬浮固体。池内填充厚度为 0.7m 的石英砂滤料(粒径 0.7~1.2 mm),过滤速度 $8\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$,有效过滤面积 3.2m^2 ,砂滤池尺寸 $L \times B \times H=2.0\text{m} \times 2.0\text{m} \times 3.5\text{m}$;采用高速水流反冲洗,冲洗强度 $12\text{L} \cdot (\text{s} \cdot \text{m}^2)^{-1}$ 。

1.3.9 生物碳池

设生物活性碳池 1 座,用于进一步去除沉淀池出水中的有机物。池内填充厚度为 2.0m 的颗粒活性炭($\Phi 2 \sim 3\text{mm}$);活性炭池滤速 $6\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$,尺寸 $L \times B \times H=2.2\text{m} \times 2.2\text{m} \times 3.5\text{m}$;池内安装小阻力配水系统一套,采用气水联合反冲洗的方式对碳池进行反冲洗。

1.3.10 清水池

设清水池 1 座,用于贮存生物碳池的出水,兼作砂滤池及生物碳池的反冲洗水池。清水池 HRT 8h,尺寸 $L \times B \times H=8.0\text{m} \times 10.0\text{m} \times 5.0\text{m}$ (有效水深 4.5m);池内设反冲洗水泵 3 台(单级离心泵, $Q=80\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, $H=12\text{m}$,7.5 kW,2 用 1 备),用于对砂滤池和生物碳进行反冲洗。

1.3.11 污泥处理系统

污泥处理系统由物化污泥浓缩池、生化污泥浓缩池、污泥脱水间构成。污泥经浓缩脱水后干泥外运。

(1) 物化污泥浓缩池。设物化污泥浓缩池 2 座,用于浓缩混沉淀过程中生成的物化污泥。单池尺寸 $L \times B \times H=3.5\text{m} \times 3.5\text{m} \times 6.0\text{m}$ 。设污泥泵(气动隔膜泵, $Q=400\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, $H=8.6\text{bar}$)4 台,用于向厢式压滤机进料。

(2) 生化污泥浓缩池。设生化污泥浓缩池 1 座,用于浓缩生化处理产生的剩余污泥。池体尺寸 $L \times B \times H=4.5\text{m} \times 4.5\text{m} \times 6.0\text{m}$ 。设污泥泵(螺杆泵, $Q=20\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, $H=0.3\text{MPa}$)2 台,用于向带式浓缩脱水一体机进料。

(3) 污泥脱水机房。污泥脱水机房尺寸 $L \times B \times H=24.0\text{m} \times 14.0\text{m} \times 9.0\text{m}$,分上下 2 层;脱水机房内安装厢式压滤机(过滤面积 120m^2 , $N=3\text{kW}$)2 套,带式浓缩脱水一体机(处理量 $10 \sim 20\text{m}^3$)1 套。

1.3.12 公用辅助设施

(1) 鼓风机房。鼓风机房建于污泥脱水机房内,鼓风机房内安装罗茨鼓风机($Q=12\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $P=58.8\text{kPa}$, $N=22\text{kW}$)3 台,2 用 1 备,用于向生物接触氧化池及生物碳池供氧,同时向生物碳池的气水反冲洗系统提供气源。

(2) 综合间。综合间尺寸: $L \times B \times H=16.0\text{m} \times 10.0\text{m} \times 8.0\text{m}$,分为 2 层,包括加药间、药剂贮存间、控制室、低压配电间、化验室、值班室等)。

2 处理效果预测

依据小试实验结果,并参照类似工程的运行数据,

对本方案的效果进行预测(表 1)。废水经处理后,出水的要求。各项指标可达到“污水综合排放标准”(GB8978-1996)

表 1 污染指标预测表

工 艺	COD _{Cr} /mg·L ⁻¹	去除率 /%	BOD ₅ /mg·L ⁻¹	去除率 /%
混凝反应沉淀	8500→1700	80	5000→1000	80
水解	1700→1360	20	1000→800	20
一级接触氧化	1360→272	80	800→120	85
二级接触氧化	272→82	70	120→24	80
砂滤、生物碳	82→57	30	24→17	30
GB8978-1996 一级标准	100		20	

3 运行费用估算

3.1 人员管理费用

污水站定员 3 人,每人按月工资 2500 元计,则人工费为 0.42 元 / 吨污水。

3.2 电费

污水站日耗电约 800kW·h, 每 kW·h 用电量按 1.0 元计,则电耗为 1.33 元 / 吨污水。

3.3 药剂费

污水站(污水及污泥处理系统)所需药剂为 PFS、PAM 及石灰,PFS 投加量按 2.0kg·m⁻³ 污水计,PAM 投加量按 20g·m⁻³ 污水计,石灰投加量按 2.0 kg·m⁻³ 污水计,PFS、PAM 及石灰的价格分别按 1800 元 / 吨、8000 元 / 吨和 800 元 / 吨计。则药耗为 5.38 元 / 吨污水。总运行费用为 0.42 + 1.33+5.38=7.13 元 / 吨水。

4 环境效益

本工程预计每年处理污水约 2.16 × 10⁵m³, 削减 COD_{Cr} 约 1.82 × 10³ 吨。因而,本项目必然会大大减轻对水体的污染,具有良好的社会效益和环境效益。

废水经处理后,污染物浓度大大降低,出水中主要污染指标已达到(或接近)生活杂用水水质标准;若进一步处理,出水可作为该公司生产用水或其他杂用水。

参 考 文 献

- [1] 戴亮,贺文智,李冰璟,等. 日用化学品行业废水处理技术的研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(S1):273-278.
- [2] 夏良树,陈仲清. SBR 法降解处理日化厂废水的实验研究[J]. 安全与环境学报,2006,6(3):107-109.
- [3] 黄亮, 田许华. 高浓度日用化工废水处理研究 [J]. 广东化工, 2012,39(8):39-40.□

Treatment of Daily Chemical Industry Wastewater by Coagulation, Sedimentation and Biological Process

ZHANG Zi-hong

(Environmental Protection Bureau Economic and Technological Development Zone Branch of Hefei City, Hefei 230601, China)

Abstract: Wastewater from daily chemical industry was treated by coagulation, sedimentation and biological process. The effluent quality conformed to the first-order criterion of GB8978-1996. Combining with a sewage treatment project, the design of wastewater treatment project in daily chemical industry was introduced. The design of similar daily chemical industry wastewater treatment projects can obtain references from this process because of its strongpoint of reliable treatment effect, easy operation, moderate cost and small occupation of land.

Key words: coagulation; sedimentation; biological process; daily chemical industry wastewater

环境空气监测中颗粒物异常的特征及原因分析

牛刚

(合肥市环境监测中心站,安徽 合肥 230031)

摘要:根据合肥市范围内环境空气自动监测点位的 PM10 与 PM2.5 数据,分析了不同监测仪器组合下的 PM10 与 PM2.5 监测数据异常情况。结果表明:当 PM10 采用振荡天平法时,PM10 与 PM2.5 的倒挂率较高;冬季和夏季异常现象发生率明显高于其他季节;PM10 与 PM2.5 在线监测数据异常的概率受方法、仪器、数据采集频率等影响。

关键词:PM10;PM2.5;自动监测数据;倒挂

doi:10.3969/j.issn.1008-553X.2017.02.033

中图分类号:X831 **文献标识码:**A **文章编号:**1008-553X(2017)02-0103-03

近年来,随着经济的飞速发展和城市规模扩大,空气中的颗粒物不断增多,导致能见度恶化,雾霾频发。由颗粒物引起的区域性大气污染问题日趋严重,影响公众健康和城市景观,乃至社会经济的和谐发展。

合肥市是我国 47 个环境保护重点城市之一,作为全国第一批执行新 GB3095—2012 “环境空气质量标准”^[1]的城市之一,于 2012 年 12 月开展对新标准规定的六项污染物的监测和发布,也是国内较早开展大气污染物自

动监测工作的城市。数据发布使人们对颗粒物监测结果产生困惑,公众对监测数据产生疑问,影响了在现实条件下对空气质量的理解和判断。本文结合合肥开展颗粒物监测中多种型号监测仪器同时运行的结果,从监测方法和原理、仪器配置情况、测量误差等方面对颗粒物监测中的异常现象进行了原因分析和研究。

1 颗粒物监测倒挂特征现象分析

1.1 不同品牌型号仪器监测方法的比较

表 1 不同品牌监测仪器组合下倒挂率统计

PM10 监测方法及型号	PM2.5 监测方法及型号	小时值倒挂率(%)	日均值倒挂率(%)
振荡天平法(RP1400)	β 射线恒温加热法 (METONE BAM1020)	19.2	4.3
β 射线恒温加热法 (METONE BAM1020)	β 射线恒温加热法 (METONE BAM1020)	0.5	0
振荡天平法联用膜动态补偿 系统(1405DF)	振荡天平法联用膜动态补偿 系统(1405DF)	0	0
振荡天平法(RP1405)	β 射线动态加热法	26.5	16.5

从表 1 可以看出,仪器在不同监测方法组合下,倒挂率差别较大。总体来看,当 PM2.5 采用 β 射线恒温法时,PM10 采用振荡天平法,倒挂率较高;当 PM2.5 采用 β 射线动态加热法,PM10 采用振荡天平法联用膜动态补偿系统,倒挂率较高;当两者采用完全相同的监测方法时,倒挂率很低或未出现倒挂现象。

1.2 不同季节的监测数据倒挂情况

不同季节、不同气象条件下,颗粒物总量有较大变化。秋冬季总量高,夏季总量低。我们选取合肥市 2015 年倒挂率较高的 5 个监测站点数据进行分析,每年的

12~2 月为冬季时间,以此类推。春、夏、秋、冬四个季节的倒挂情况见图 1。

PM10 与 PM2.5 倒挂情况存在明显的季节差异,从图 1 可以看出,春季倒挂率最低,点位中倒挂率最高出现在夏季和冬季,说明倒挂率与大气湿度存在相关性。春季大气湿度最低,倒挂率亦最低;夏季和冬季湿度高,倒挂率亦相对较高。

1.3 昼间和夜间的监测数据倒挂情况

通过选取合肥市倒挂率较高的五个监测点位数据,将全部倒挂数据分为昼间时段和夜间时段进行分析。

收稿日期:2016-12-08

作者简介:牛刚(1972-),男,工程师,从事环境空气质量监测与大气污染预报工作,18156037291, nxx2004@126.com。

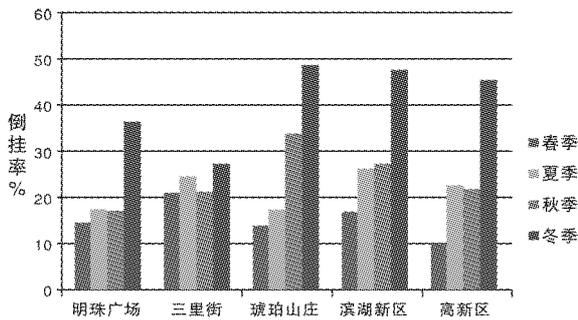


图 1 多监测站点四季倒挂率比较

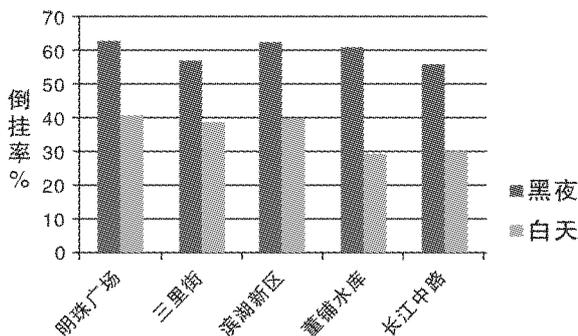


图 2 多监测站点昼夜倒挂率比较

每天的 19 时至 8 时为夜间,8 时至 19 时为昼间,从图 2 可以看出,五个监测站点的夜间时段倒挂率均明显高于昼间,分析原因应该是夜间湿度高于昼间所致。

2 颗粒物倒挂原因分析

2.1 颗粒物监测方法不同

根据监测原理不同,“环境空气质量标准”中对颗粒物的监测方法有微量振荡天平法和 β 射线法两种方法。微量振荡天平法是利用采样滤膜的振动频率与颗粒物的重量存在线性关系,通过振动频率计算得到颗粒物重量。 β 射线法是利用 β 射线的衰减量来测定颗粒物质量增加量的关系来计算颗粒物的质量浓度。当 PM10 与 PM2.5 采用不同的监测方法时,监测结果可能会有差异。

具体来说,国际上常用的颗粒物监测方法主要有振荡天平法、振荡天平联用膜动态补偿系统法和 β 射线法。振荡天平法在测量过程中为了防止空气中水分对测量过程的影响,需将采集样品后的滤膜加热并保持在 50℃,在此过程中将会使颗粒物中的部分挥发性组分挥发而造成损失;而振荡天平联用膜动态补偿法,由于增加了样气除湿装置,所以不需将样品高温加热,同时利用补偿系统对挥发性组分的挥发损失进行了补偿,因此振荡天平法联用膜动态补偿法测得结果高于振荡天平法。对于 β 射线法,采样管采用恒温加热时,加热温度过高也将造成颗粒物中挥发性组分的损失;而采用动态加热时,可以根据空气中相对湿度大小自动调节加热温度,在防止采样管结露的同时,最大限度地减少了采

样管加热造成的挥发性组分损失,因此测得结果高于恒温加热法。目前,国内外对于 PM10 的自动监测方法尚没有统一,如在美国获得认可的 PM10 自动监测方法是振荡天平法,而在英国则是振荡天平法联用膜动态补偿系统法。随着人们对颗粒物自动监测技术认识的深入,开展 PM2.5 自动监测时,国内外普遍要求采用 β 射线加动态加热系统法和振荡天平联用膜动态测量系统法。

前述颗粒物监测时不同监测方法经过比较后,表明它们之间本身存在显著偏差。在我国,环境空气质量标准并未规定对挥发性组分的补偿方式和采样管的加热方式。在国家环境空气监测网能力建设仅要求了 PM2.5 的监测方法为振荡天平联用膜动态补偿系统法、 β 射线加动态加热系统法。而对 PM10 的监测方法并没有做出明确要求。因此监测方法之间的差异可能会导致数据倒挂。

2.2 颗粒物仪器测量误差影响

即使仪器品牌和监测方法统一,使用加热模式一样,由于测量误差的存在,也会出现不同的监测结果。根据“环境空气颗粒物 PM10 和 PM2.5 连续自动监测系统技术要求及检测方法”(HJ653-2013)的相关技术标准,PM10 和 PM2.5 允许有 15% 的测量误差。在特定条件下观察浓度时,由于测量误差的影响,可能导致 PM10 浓度低于 PM2.5。在允许误差范围内,监测结果在实际工作中可以接受,两者数据仍然有效。

2.3 颗粒物监测数据获取频率不一致

以合肥市明珠广场为例,该点位的 PM2.5 监测仪器为动态加热法(METONE BAM1020),PM10 采用振荡天平法(RP1405),前者每 1h 获取一次浓度,后者每 5s 获取一次浓度,两者数据同时上传到监测平台,导致 PM2.5 小时浓度值比实际时间延迟 1h。如果空气质量恶化较快,PM2.5 浓度快速升高时,在监测平台上显示的 PM10 与 PM2.5 小时浓度值可能出现倒挂。考虑到上述原因,在进行倒挂率统计时,将 PM2.5 小时浓度前移 1h 进行比较,该点位小时值倒挂率由 8.6% 降至 4.8%,说明监测仪器采样频率不同对倒挂现象产生较大影响。

2.4 环境大气湿度影响

综合以上情况分析,大气状况相对稳定,空气中以细颗粒物为主,倒挂现象经常出现在大气湿度较大的时段。当出现雾霾或连续较长时间降雨时,不同仪器对挥发性组分的补偿不同以及测量误差等因素都可能导致倒挂现象的出现。大气湿度只是倒挂的外部因素,引起监测数据倒挂还有仪器本身的内部因素。

3 结论与建议

通过对不同季节和时段的倒挂现象分析,通常来说,春季倒挂率较低,夏、秋、冬等湿度较大的季节倒挂率较高,夜间倒挂率明显高于昼间,当出现雾霾天气等较差的空气质量状况时,倒挂率较高。倒挂现象的出现与仪器本身的数据获取频率、不同监测仪器组合、采样管的加热方式以及测量误差等因素有关。当空气湿度较大,PM10与PM2.5浓度接近时,由于以上因素影响容易出现倒挂。只要监测仪器运行正常,无论是否出现倒挂,监测数据均认为是有效的。

为了得到较准确的在线监测数据,建议PM10与PM2.5均采用相同的监测仪器和加热方式,这样出现倒挂的几率可减小到最低。

参考文献

- [1] GB3095-2012,环境空气质量标准[S].
- [2] 潘本峰,郑皓皓,李莉娜,等.空气自动监测PM10和PM2.5“倒挂”现象特征及原因[J].中国环境监测,2014,30(5):90-95.
- [3] Human Exposure & Atmospheric Sciences Division. List of Designated Reference and Equivalent Methods [S]. North Carolina: National Exposure Research Laboratory, United States Environmental Protection Agency, 2011.
- [4] 解淑艳,王晓彦.环境空气中PM2.5在线监测方法比较及应用[J].中国环境监测,2013,29(2):150-155.
- [5] HJ653-2013,环境空气颗粒物(PM10和PM2.5)连续自动监测系统技术要求及检测[S].□

Features and Cause Analysis of Abnormal Data of Particulate Matter in Ambient Air Monitoring

NIU Gang

(Environmental Monitoring Central Station of Hefei, Hefei 230031, China)

Abstract: According to the PM10 and PM2.5 data Station of all air automatic monitoring points in Hefei, this paper analyzed the PM10 and PM2.5 inversion phenomenon with different monitoring instruments. Result showed that when use a tapered element oscillating microbalance (TEOM) device to monitor PM10, could get more reverse data between PM2.5 and PM10 than using a beta attenuation monitor. The influence of probability PM10 and PM2.5 online monitoring data “upside down” by monitoring method, monitoring equipment, frequency of data acquisition etc.

Key words: PM10; PM2.5; automatic monitoring data; upside down

·信息·

浙江丰利省级企业技术中心通过复评

前不久,国家高新技术企业浙江丰利粉体设备有限公司省级企业技术中心,通过浙江省经信委、省财政厅、省国税局、省地税局和杭州海关等5部门的评价审核。

据悉,浙江省企业技术中心每两年进行一次评价。省级企业技术中心评定不仅在企业销售规模等经济指标上设有较高门槛,更注重企业的创新能力、创新示范作用等综合水平,同时要求企业在行业中具有显著的规模优势和竞争优势。省有关部门予以省级认定,并给予相应的政策扶持。浙江丰利早在2000年就建成了我国粉体设备行业首家省级高新技术企业研究开发中心,并在每次评价中均顺利通过。

近年来,浙江丰利依托拥有的省企业技术中心和省级重点研发中心,将先进的超微粉体技术与绿色环保产业有机结合,在新品研发、标准制订、品牌建设与推广等方面发挥着多重作用:

开发的“废塑料复合材料回收处理成套装备”入选《国家鼓励发展的重大环保技术装备目录》;研发的“废塑料复合材料回收处理成套设备及综合利用技术装备”入选《浙江省高端装备制造业发展重点领域(2015)》;和宁波工程学院联合研发的“皮塑废弃物粉体相容增强关键技术及其循环应用”项目荣获2014年度省科学技术发明二等奖。该项目有效实现了皮塑废弃物粉碎装备产业化,皮粉增强橡胶制品生产以及回收塑料的再生资源化利用等,取得了良好的社会和生态效益。

研发的超低温微粉制备成套设备已获国家专利(ZL201420037961.5)。该专利针对生物医药行业一些非常规材料的粉碎需要,利用超低温微粉制备核心技术,即先把在常温下难以粉碎的物质冷冻到脆化点以下,然后在粉碎机内粉碎到所需的细度,且原成份不会破坏。该设备的问世,将给我国生物医药工程行业提供生产高附加值粉体材料的新设备,解决了在常温下难以粉碎的生物医药材料的粉碎难题,将一改长期以来依赖进口的局面。

起草的行业标准《机械冲击式超微粉碎设备试验方法》《流化床气流粉碎机》已通过国家工信部批准,于2016年9月1日开始实施,从而宣告结束我国超微粉碎设备行业无JB标准的历史。

FLFS牌“超微粉碎设备”再次通过浙江名牌战略推进委员会“浙江名牌产品”复评,有效期至2017年12月。连续5届获此殊荣,这在我国粉碎设备界仅此一家。“丰利”商号再次被认定为浙江省工商局(浙工商企[2015]3号)的浙江省知名商号,有效期6年。HWV系列旋风磨,被中国粉体行业用户评为2015年度粉体行业最受关注产品,名列粉体设备类产品榜首。

此次浙江丰利技术中心再次通过评价考核,不仅是对浙江丰利科技创新能力优势、较强的自主创新能力和较为完善的自主创新体系的认可,同时彰显了浙江丰利在科技投入上的气魄和企业技术创新方面的卓越业绩。(吴红富)(浙江丰利热线:0575-83105888、83100888、83185888、83183618;丰利网址:www.zjfengli.com)

ClO₂ 催化氧化技术进行化纤聚合污水 深度处理的中间试验

项国华

(中国石化股份有限公司安庆分公司公用工程部,安徽 安庆 246001)

摘要:针对某化纤厂聚合装置产生的聚合污水污染物成分复杂、难以生化降解的问题,通过中间试验,采用 ClO₂ 催化氧化技术对二级处理后的污水进行深度处理。试验中通过控制合适的 ClO₂ 氧化剂、氧化空气等用量,污水中难降解溶解性聚合物去除效果明显。

关键词:催化氧化;二氧化氯;深度处理

doi: 10.3969/j.issn.1008-553X.2017.02.034

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1008-553X(2017)02-0106-03

化纤聚合污水来源于单体聚合生产过程的各个工段,特别是在聚合工序。由于工艺过程中加入共聚单体、引发剂、活化剂、分子量调节剂、聚合终止剂、纺丝浴中的 NaSCN 等多种原料,各种助剂和共聚物都不同程度地残留在污水中,污染物较多,且溶于水。这些可溶性物质生化性很差,目前国内一般采用多级生化方法进行处理,但只能将部分可生化的污染物质脱除,不易生化的溶解性聚合物物质仍存留于污水中。COD 难以进一步有效降低,出水水质难以达到排放标准,往往需要与其他类型污水进行综合处理。近年来广泛应用的超滤、曝气滤池等常规深度处理方法也不适宜对其进行深度处理。

在分析了电催化氧化、Fenton 化学氧化、微波催化氧化等多种高级氧化方法的可行性后,由于 ClO₂ 参与的多相催化氧化技术是在高活性及高稳定催化剂的作用下,氧化剂可有效降解水中的难降解污染物质,反应无须在高温、高压下进行,因此本次实验采用 ClO₂ 催化氧化技术对该化工污水深度处理进行中间试验,预期将大幅降低污水中的 COD。

1 中试试验部分

1.1 中试设施

MBBR 生物流化床 A/O 生化模拟系统一套;污水流量为 0.2t/h,悬浮填料为 PE 塑料载体,池底微孔曝气供氧,配套平流斜板沉淀池。

ClO₂ 催化氧化深度处理实验装置一套,主要包括:①储水池(有效容积为 0.81m³);②纤维滤芯保安过滤器(φ × h=0.25m × 0.70m);③循环吸收罐(φ × h=0.8m ×

1.5m);④催化氧化塔(φ × h=0.8m × 2.0m,催化剂有效体积为 0.5m³,催化剂有效空隙率为 0.15m³,有效催化剂的重量为 250kg);⑤二氧化氯发生器(L × b × h=1.25m × 0.5m × 1.1m)。

1.2 试验流程

试验原水取自该化纤厂聚合装置经预处理后的污水水源。原水先进 MBBR 模拟 A/O 法生化系统,沉淀池出水经储水池均质后进入 ClO₂ 催化氧化实验装置。试验流程如图 1。

本文重点讨论催化氧化深度处理部分。在深度处理系统中,污水由储水池经泵加压提升至过滤器,去除污水中的悬浮物,然后进入循环吸收罐,通过循环泵将二氧化氯发生器产生的二氧化氯充分溶解到污水中;混合了二氧化氯的污水进入到催化氧化塔,在二氧化氯诱导剂的诱导下,水中有机污染物在催化剂和空气的作用下被氧化剂分解,降低了污水中的 COD。

1.3 试验方法

深度处理系统开始连续运行后,在保证催化氧化出水 COD 小于 100mg/L 的条件下,得到了各项实验参数,基本确定了催化氧化工艺最优运行工况。

1.3.1 运行条件

进水水质(即 A/O 模拟生化系统出水)控制范围:① pH 为 6~9;② COD 介于 150~250mg/L;③ NH₄-N 值 ≤ 15mg/L;④ 悬浮物 SS ≤ 70mg/L。

操作条件:①进水量约 0.2t/h;②0.05MPa 压缩空气量 ≤ 12m³/h;③30%盐酸、30%氯酸钠量若干;④0.3MPa

收稿日期:2016-12-22

作者简介:项国华(1971-),男,毕业于广东石油化工高等专科学校,工程师,从事环保与生产管理工作,15155089815,xianggh9201@163.com。

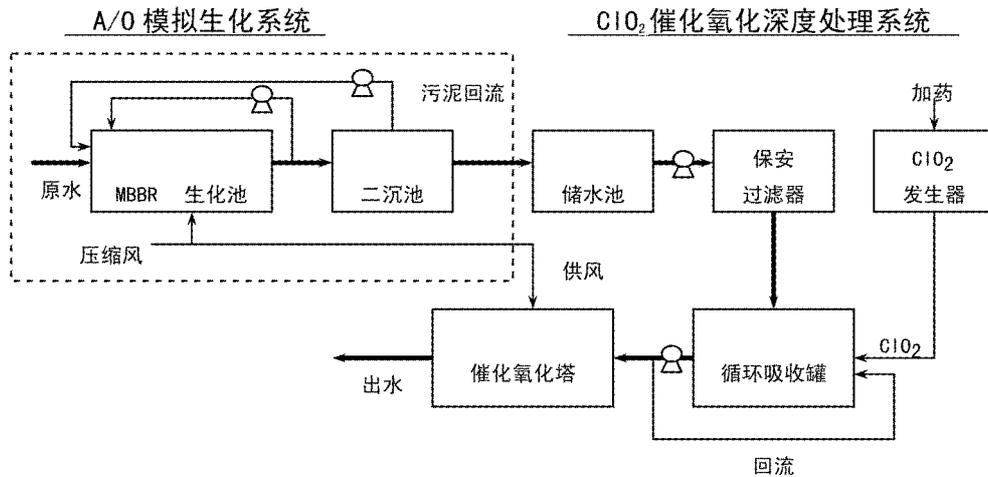


图1 试验流程图

新鲜水耗量若干;⑤pH为6~9。

1.3.2 试验方法优化

首先在 $M_{\text{COD}} : M_{\text{ClO}_2} = 4 : 1$ 左右调节进水量为0.1t/h,根据盐酸与氯酸钠的投加量,逐渐增大进水量,减少供气比,考查出水水质的情况;其次在进水量一定的情况下,改变供气比,考查供气比对出水水质的影响,初步确定最优供气比;最后在供气比一定的情况下,调整进水量,改变加药比,考查处理水量与加药比对出水水质的影响,最终确定系统出水稳定情况下的处理水量和加药比。确定运行工况后,连续稳定运行,考查试验效果。

2 结果与讨论

2.1 氧化机理

由风机送入塔内的压缩空气(气相)、药剂发生器产

生的高效氧化剂ClO₂(溶于水后为液相)、固定在载体上的复合型金属催化剂(固相),构成ClO₂催化氧化反应的主体,空气中的氧气也作为氧化剂参与反应,降低了处理成本,提高了处理效率,又能使反应速度大大加快,缩短废水在塔内的停留时间。水中有机污染物在催化剂的作用下被氧化剂分解,苯环、杂环类有机物被开环、断链,大分子变成小分子,小分子再进一步被氧化为二氧化碳和水,从而使废水中的COD值大幅度降低。另一方面,污水中残留的氨氮,在强氧化剂作用下,也被转化成硝态氮,氨氮彻底得到降解。

2.2 试验结果分析

试验装置逐渐达到稳定运行工况,取当月上中旬试验数据进行分析,见表1。

表1 试验装置稳定运行后的试验数据

日期	水量 (t/h)	风量 (m ³ /h)	HCl量 (mL/h)	NaClO ₃ 量 (mL/h)	进水COD (mg/L)	出水COD (mg/L)	COD去除 率(%)	进氨氮 (mg/L)	出氨氮 (mg/L)	氨氮去除 率(%)
1	0.30	12	50	25	199	92	38.69	0.56	0.10	82.14
2	0.22	11	60	30	219	97	55.71	0.56	0.10	82.14
3	0.22	12	60	30	222	91	54.50	0.10	0.10	0.00
4	0.20	10	60	30	221	94	52.94	0.24	0.10	58.33
5	0.20	11	60	30	197	92	48.22	0.56	0.10	82.14
6	0.18	10	60	30	229	95	58.52	0.10	0.10	0.00
7	0.20	10	60	30	212	87	49.53	1.68	0.10	94.05
8	0.18	11	60	30	208	86	53.85	0.56	0.10	82.14
9	0.20	10	60	30	205	94	44.39	0.10	0.10	0.00
10	0.21	9	60	30	232	89	63.36	2.24	0.10	95.54
11	0.20	11	64	38	209	91	56.46	1.68	0.10	94.05
12	0.22	10	54	36	206	91	55.83	1.68	0.10	94.05
13	0.20	10	67	30	200	94	63.00	1.68	0.10	94.05
均值	0.21	11	60	31	212	92	53.5	0.90	0.10	66.05

上述试验结果表明:污水 COD 去除率超过 50%以上,氨氮降解效果明显。

2.3 试验条件分析

2.3.1 氧化剂的作用

二氧化氯氧化剂易溶于水,溶解度为氯的 5 倍,在循环吸收罐前被回流水吸入罐内,与污水充分混合,在水中以纯粹的溶解气体存在,不易发生水解反应。二氧化氯具有较强的氧化能力,其氧化还原电位 $E_0 = -1.50V$,在氧化过程中,正四价[Cl]变成负一价[Cl],有 5 个电子转移,它的理论氧化能力是氯的 2.63 倍。二氧化氯分子有 19 个价电子和一个未成对的电子,本身就象一个游离基,可以激活有机物分子中的活泼氢,生成进一步氧化反应的自由基。生成的中间体不稳定,易于发生开环裂解,直至完全分解为无机物。以二氧化氯作氧化剂的催化氧化反应中,对含有苯环化合物的废水有相当好的降解作用。本试验处理生化后低浓度污水,二氧化氯低剂量参与反应,可有效提高运行经济性。

2.3.2 pH 值的控制

污水中污染物的成份较多,各种成份在污水中水化行为不完全一样;另外,有机物苯环上的取代基不同,离解情况也不一样。这些都会直接影响到催化氧化过程的进行,考虑到不同 pH 条件下催化剂及氧化剂活性等因素,此次试验控制 pH 在 6.0~7.5 的范围。

2.3.3 催化剂的影响

本次试验催化剂用煤质碳作载体,柱状颗粒粒径为 2.0~3.0mm,比表面积大于 $800m^2/g$ 。以浸渍法加工,再焙烧而成,催化剂以过渡金属复合而成。应极力避免催化剂受污染失活。本试验在二沉池出水增加保安过滤器,目的是解决原水中突发性的污染问题。

另外,实验中充分考虑了物料在设备内反应时的返混现象,避免流态化操作的发生。

2.4 运行经济性分析

ClO_2 催化氧化试验中,在进水量为 0.2t/h,有效催化剂用量为 $0.5m^3$,供气量为 $10m^3/h$,盐酸投加量为 60mL/h 左右,氯酸钠投加量为 30mL/h 左右的情况下,催化氧化最低出水 COD 为 74mg/L,平均出水 COD 为 98.4mg/L,低浓度难降解污水 COD 去除率达到 53%,试验取得预期效果。在此运行工况下,吨水盐酸与氯酸钠药剂投加费: $0.21+0.32=0.53$ 元;吨水供气费用为:1.1kW \times 0.7 元/kW=0.77 元;吨水其他耗电费用估算: $0.4kW \times$

0.7 元/kW=0.28 元,合计吨水处理成本为 1.58 元(不含折旧费)。另外,中试过程中过滤器和催化氧化塔的反冲洗水采用新鲜水,其反冲洗出水 COD 为 225mg/L,可回流到生化系统处理,避免二次污染。

2.5 遗留问题浅析

因试验时间仅持续 2 个多月,尚未暴露出明显问题,但仍有一些有待探讨的不足之处:①在一般二氧化氯发生器的化学反应中,提高反应物浓度或降低生成物浓度都有利于反应向生成物方向进行,但 $NaClO_3$ 溶液浓度过高,反应生成物 NaCl 在残液中的浓度相应也高,会在反应器或投药管中生成结晶,造成管路或催化剂载体堵塞;②不同类型污水应选用相应合适催化剂,此次试验仅选取一种复合型催化剂,因时间紧迫,未对其他类催化剂进行试验对比;③活性组分流失和催化剂表面积炭是导致催化剂失活的主要原因。此外,pH 值波动会引起金属离子析出,反应温度及反应器负荷过高会导致积碳问题,对这些问题因条件限制未进一步展开进行测试。

3 结论

(1) ClO_2 催化氧化技术以前多应用于高浓度污水处理,试验结果表明,其也可应用于化纤聚合污水生化系统二沉池出水后污水的深度处理,COD 去除率可达 50%。

(2) 采用 ClO_2 作氧化剂,催化氧化反应在常温常压下进行,反应条件温和,操作也较稳定,氧化能力强,对有机物的进一步降解效果明显。

(3) ClO_2 催化氧化技术处理难降解污水具有较好经济性,在二沉出水的深度处理中,吨水运行成本为 1.58 元(不含折旧费)。

(4) 应极力避免催化剂受污染失活问题,运行中应避免毒性、高 pH 值、高浓度等突发性冲击事故发生。

(5) 试验表明,以 ClO_2 作氧化剂的催化氧化反应中,对含有苯环化合物、低分子聚合物的废水有明显的降解作用。

参考文献

- [1] 陈家庆.环保设备原理与设计[M].北京:中国石化出版社,2008.
- [2] 李培红.工业废水处理与回收利用[M].北京:环境科学与工程出版中心,2001.
- [3] 张艳萍.污水深度处理与回用[M].北京:化学工业出版社,2009.

□

锅炉房改建项目合理用能评估文件的编制实践

辛诺

(中海油能源发展股份有限公司工程技术分公司,天津 300452)

摘要:某公司因现有锅炉系统生产的蒸汽量无法满足产品提升改造后用(蒸)汽需求,决定对锅炉房进行改建。该锅炉房改建项目年能耗为73500吨标煤以上,需编制合理用能评估报告书。通过锅炉房改建项目合理用能评估文件的编制实践,发现:①该项目改建完成后的能源消耗量为84605.646吨标煤/年,单位能源消耗量为0.1017吨标煤/吨(蒸汽),比改建前单位能源消耗量减少了0.0082吨标煤/吨(蒸汽)。②该改建项目属于“允许类项目”,符合“中国节能技术政策大纲”的要求;能源消耗品种选择符合生产工艺要求,符合天津市相关节能政策要求。

关键词:改建;锅炉房;合理用能;评估;报告编制

doi: 10.3969/j.issn.1008-553X.2017.02.035

中图分类号:F206

文献标识码:A

文章编号:1008-553X(2017)02-0109-03

固定资产投资项目合理用能评估工作是一项重要的节能管理制度,对贯彻科学发展观,落实节约资源的基本国策,加强节能工作,促进技术进步、产业结构调整和产业升级具有重要意义。根据《固定资产投资项目节能评估和审查暂行办法》^[1]的规定,新建、改建和扩建的固定资产投资项目需要在申请审批/核准前完成合理用能评估和审查。

为满足行政许可管理的要求,天津市某公司锅炉房改建项目委托编制了合理用能评估。该评估报告通过了合理用能审查部门的评估,为开展锅炉房改建项目合理用能评估报告编制工作提供了实践案例。

1 合理用能评估文件类别的确定

某公司位于天津市某工业园区内,因现有锅炉系统生产的蒸汽量(最大蒸汽供给量为55t/h)已无法满足产品提升改造后的用(蒸)汽需求(最大蒸汽需求量为78t/h),故决定对锅炉房进行改建,即:该公司拟将2台10t/h燃煤蒸汽锅炉更换为2台30t/h燃气蒸汽锅炉,并改建锅炉房内相关的辅助设施,使锅炉系统最大蒸汽生产量由55t/h(2台10t/h燃煤蒸汽锅炉、1台35t/h燃煤蒸汽锅炉)提升到95t/h(2台30t/h燃气蒸汽锅炉、1台35t/h燃煤蒸汽锅炉)。

根据该公司锅炉房改建项目概况,可知:该项目改建后锅炉系统生产最大蒸汽生产量(95t/h,蒸汽的折标系数为0.08832kgce/kg)时所需能源消耗量最小值为73500吨标煤/年,大于3000吨标煤/年的限定^[1],故需编制合理用能评估报告书。

2 合理用能评估报告编制工作完成情况

2.1 规范化编制完成评估报告

对于锅炉房改建项目来说,其属于固定资产投资项目的范畴。根据实践经验,天津市固定资产投资项目须严格参照《固定资产投资项目节能评估报告书内容深度要求》^[2]开展并完成合理用能评估文件的编制工作。按照评估和审查管理规范^[3]要求,该锅炉房改造项目完成了文件编制各阶段工作的相关内容,并取得了一定的工作成果,详见表1。

2.2 量化核算能耗水平

该改建项目用能情况是否合理是通过量化的能源消耗指标表现出来的,这不仅是凸显合理用能评估报告内容深度的重要形式,也是节能评估报告审查部门和行政管理部的关注焦点。

经测算,该锅炉房改建项目完成后的能源消耗情况(详见表2),包括:天然气消耗量从改建前的0.000标立方米/年增加到改建后的4103.288万标立方米/年;电力消耗量从改建前的144.005万千瓦时/年减少到改建后的132.474万千瓦时/年;燃煤消耗量从改建前的65834.376吨/年减少到改建后的41705.035吨/年。在此基础上,亦可进一步核算该项目改建前后的单位能源消耗量(详见表2),单位能源消耗量从改建前的0.1099吨标煤/吨(蒸汽)减少到改建后的0.1017吨标煤/吨(蒸汽),减少了0.0082吨标煤/吨(蒸汽),在一定程度上彰显了合理用能评估工作的工作成果,将有助于明确锅炉房改建项目开展合理用能评估报告的编制意义。

收稿日期:2016-12-10

作者简介:辛诺(1983-),毕业于中国石油大学(北京),工程师,从事节能环保管理工作,13820703580, xinnuo@cnooc.com.cn。

表 1 锅炉房改造项目合理用能评估报告编制过程

工作阶段	工作内容	工作成果
评估依据	—	略
项目概况	—	<p>① 某公司位于天津市某工业园区内,因现有锅炉系统生产的蒸汽量(最大蒸汽供给量为 55t/h)已无法满足产品提升改造后的用(蒸)汽需求(最大蒸汽需求量为 78t/h),故决定对锅炉房进行改建;</p> <p>② 该公司现有 3 台锅炉(1 台 35t/h 燃煤蒸汽锅、2 台 10t/h 燃煤蒸汽锅),且仅有 35t/h 燃煤蒸汽锅炉能保障正常运行;</p> <p>③ 该公司拟将 2 台 10t/h 燃煤蒸汽锅炉更换为 2 台 30t/h 燃气蒸汽锅炉,并改建相关的辅助设施。</p>
能源供应情况评估	(1)能源资源条件 (2)项目对所在地能源消费的影响评估	<p>① 天然气由该公司所在地工业园区燃气管网提供,供应量为 40 万 m³/d,经调压后的管道出口压力为 40~50kPa;</p> <p>② 电力由公司所在地的华北电网供电,总供电量 25 万千瓦;</p> <p>③ 该项目完成后的燃气消耗量为 4103.288 万标立方米/年(0.468 万标立方米/天),占整个工业园区供应量的 1.2%,不会对项目所在地能源消费产生重大影响;</p> <p>④ 该项目完成后的电力消耗量为 132.474 万千瓦时/年(0.0151 万千瓦时/天),比改造前减少电力消耗量为 0.00132 千瓦时/天,不会对项目所在地电力消费产生影响;</p> <p>⑤ 该项目完成后的燃煤消耗量为 41705.035 吨/年(4.761 吨/天),比改造前减少燃煤消耗量为 2.754 吨/天,因燃煤为非管网/非线路配送,故不会对项目所在地燃煤消费产生影响。</p>
项目建设方案节能评估	(1)项目选址的节能评估 (2)总平面布置的节能评估 (3)生产工艺的节能评估 (4)用能工艺和用能设备的节能评估	<p>① 该项目拟在锅炉房原址进行改建,故不涉及因选址变更造成的能源额外消耗;</p> <p>② 该项目拟在拆除的锅炉原有位置上进行改建,故不涉及因设备位置变更造成的能源额外消耗;</p> <p>③ 该项目拟选用 2 台 30t/h 燃气蒸汽锅炉替代原有 2 台 10t/h 燃煤蒸汽锅炉,燃料变更为天然气,提高了锅炉热效率,有利于实现节能;</p> <p>④ 由于燃气蒸汽锅炉配套所需设备配置较少,控制系统灵活性高,锅炉供热负荷适应性强,故可提高锅炉热效率,有利于实现节能。</p>
项目能源消耗和能效水平评估	(1)能源消费量的节能评估 (2)能源消费结构的节能评估 (3)能源利用效率的节能评估	<p>① 改建完成后,该项目能源消耗量为 84605.646 吨标煤/年,比改造前增加能源消耗量为 31655.828 吨标煤/年;</p> <p>② 改建完成后,该项目涉及的能量消耗种类包括天然气、燃煤、电力三类。其中,天然气消耗量为 4103.288 万标立方米/年(51012.079 吨标煤/年)、燃煤消耗量为 41705.035 吨/年(33430.756 吨标煤/年)、电力消耗量为 132.474 万千瓦时/年(162.811 吨标煤/年);</p> <p>③ 该项目改造后,能源消耗以天然气消耗为主,其消耗量占能源消耗总量的 60.3%;其次为燃煤消耗,其消耗量占能源消耗总量的 39.5%;</p> <p>④ 改建完成后,该项目单位能源消耗量为 0.1017 吨标煤/吨(蒸汽),比改建前单位能源消耗量减少了 0.0082 吨标煤/吨(蒸汽);</p> <p>⑤ 按现有产品生产用(蒸)汽需求量(最大蒸汽需求量为 42t/h)计,该项目改建完成后,可节约能源消耗量为 3016.944 吨标煤/年。</p>
节能措施评估	(1)技术措施评估 (2)管理措施评估	<p>① 该改建项目选用的锅炉为燃气蒸汽锅炉。因燃气蒸汽锅炉配套进口全自动燃气燃烧器和电脑 PLC 控制系统,可使锅炉高效稳定运行;</p> <p>② 该改建项目选用的风机、水泵等辅机设施均配备了变频调速功能,可实现电力的节约使用;</p> <p>③ 该公司增设了能源管理岗位,并建立了能源管理组织,可严格管理能源消耗。</p>
存在问题及建议	—	<p>① 日常生产蒸汽需求量不稳定,存在高峰和低谷现象,建议:采用蒸汽蓄热器移峰填谷;</p> <p>② 该项目改建完成后产生大量的蒸汽冷凝水未回收利用,建议:采用蒸汽冷凝水回收设备以回收冷凝水热能;</p> <p>③ 为确保锅炉操作稳定运行,建议:加强操作人员的技能培训;</p> <p>④ 过热/裸露热载体表面会增大能源消耗量,建议:加强蒸汽管线的保温措施;</p> <p>⑤ 采暖采用蒸汽换热器换热后制取热水的方式,将会造成高品质热能的浪费,建议:采用蒸汽凝结水用于换热器换热以制取热水用于采暖。</p>
结论	—	<p>① 该改建项目属于《产业结构调整指导目录(2011 年本)》中“允许类项目”,符合“中国节能技术政策大纲”的要求;</p> <p>② 该改建项目能源消耗品种选择符合生产工艺要求;</p> <p>③ 该改建项目节能措施实用性强,合理可行;</p> <p>④ 该项目改建完成后,单位能源消耗量为 0.1017 吨标煤/吨(蒸汽),比改建前单位能源消耗量减少 0.0082 吨标煤/吨(蒸汽);</p> <p>⑤ 该改建项目符合天津市相关节能政策要求。</p>

表 2 改建前后主要指标变化情况

主要指标	改造前	改造后
电力消耗量,万千瓦时/年	144.005	132.474
【折标系数】	【0.1229kgce/kW·h】	【0.1229kgce/kW·h】
天然气消耗量,标立方米/年	0.000	4103.288
【折标系数】	【1.2432kgce/Nm ³ 】	【1.2432kgce/Nm ³ 】
能源消耗量		
燃煤消耗量,吨/年	65834.376	41705.035
【折标系数】	【0.8016tce/t】	【0.8016tce/t】
小计,吨标煤/年	52949.818	84605.646
单位能源消耗量,吨标煤/吨(蒸汽)	0.1099	0.1017
【蒸汽生产量】	【55吨/年】	【95吨/年】

3 结论

通过锅炉房改造项目合理用能评估报告编制工作,可得到以下主要结论:

(1) 该锅炉房改建项目年能耗最小值为 73500 吨标煤/年,大于《天津市固定资产投资项目合理用能评估和审查管理暂行办法》中的 1000 吨标煤/年的限定,故需编制合理用能评估报告书。

(2) 该项目改建完成后,项目能源消耗总量为 84605.646 吨标煤/年,以天然气消耗为主,单位能源消耗量为 0.1017 吨标煤/吨(蒸汽),比改建前单位能源消

耗量减少了 0.0082 吨标煤/吨(蒸汽)。

(3) 该改建项目属于《产业结构调整指导目录(2011 年本)》中“允许类项目”,符合“中国节能技术政策大纲”的要求;能源消耗品种选择符合生产工艺要求;节能措施实用性强,合理可行;符合天津市相关节能政策要求。

参考文献

- [1] 固定资产投资项目节能评估和审查暂行办法 [EB/OL]. http://www.sdpc.gov.cn/zcfb/zcfbl/2010ling/t20100921_372517.htm, 2010-9-21/2013-12-24.□

Probing the Assessment Document on Rational Energy Use in a Project of Rebuilt Boiler Room

XIN Nuo

(Energy Technology and Services-oilfield Engineering Research Institute, CNOOC, Tianjin 300457, China)

Abstract: A company decides to rebuild the boiler room because of the steam production which can not meet the need of product upgrade. The energy consumption of the boiler room is 73500 tce/a, which means the assessment document on rational energy use should writing a report to assess the energy using. Thought the practice of writing the assessment document, we found that: ① the rebuilt project consumes 84605.646 tons carbon equivalent per year, which makes a decrease of 0.0082 tons carbon equivalent per year than the alteration of boiler room project. ② the project of rebuild boiler room belongs to the "permitted projects", makes the meet of the "China Energy Saving Technology Policy Outline" requirement, meets the production process requirements on the variety of energy consumption, and meets the relevant energy saving policy in Tianjin..

Key words: rebuilt; boiler room; rational energy use; assessment; document writing

更正启事

本刊 2017 年第一期第 56-59,62 页刊登的论文“轻烃分子筛脱水工艺计算”作者单位应为“东华工程科技股份有限公司”。由于编辑部工作疏漏,错刊为“安徽省化工设计院”,特此更正,并向作者赵磊及东华工程科技股份有限公司致歉!

《安徽化工》编辑部

电动机磁平衡纵差动保护

梁越明

(安徽省化工设计院,安徽 合肥 230009)

摘要:目前大容量电动机的纵差动保护(称常规纵差动保护)还有不少采用开关柜及电动机绕组中性点处的电流互感器,一般开关柜距电动机较远,两侧电流互感器二次阻抗存在严重的不匹配状态,使纵差动保护灵敏度受到很大影响。电动机的磁平衡纵差动保护可有效克服这一问题,具有很高的灵敏度,大大提升了纵差动保护性能。分析、讨论了关于磁平衡纵差动保护中的有关问题。

关键词:高压大容量电动机;磁平衡纵差动保护;继电保护

doi: 10.3969/j.issn.1008-553X.2017.02.036

中图分类号: TM301.2; TM772

文献标识码: B

文章编号: 1008-553X(2017)02-0112-03

按技术规程要求,容量在 2000kW 及以上的电动机应装设纵差保护和综合保护。就目前情况,还有不少电动机采用常规纵差保护,即纵差保护一侧电流互感器装设在开关柜,另一侧电流互感器装设在电动机中性点侧。一般情况下,电动机距开关柜较远,即使两侧电流互感器型号、变比相同,因中性点侧电流互感器有较长的二次电缆,所以两侧电流互感器的二次阻抗存在不匹配状态,造成电动机差动保护启动时回路中有过大的不平衡电流。

为防止纵差动保护在启动过程中的误动现象,常规纵差动保护采取了相应措施。一种措施是将制动特性的最小动作电流和制动特性斜率适当提高甚至加倍,这种措施一方面大大降低了启动过程中纵差动保护的灵敏度,另一方面为躲过外部短路故障时电动机反馈电流或外部短路故障切除电动机自启动电流产生的不平衡电流,正常运行时保护灵敏度也受到限制;另一种措施是将纵差动保护分成启动过程中的纵差动保护和正常运行时的纵差动保护,定值分开独立整定。这种措施与第一种措施无本质上差别,因而具有相同的缺点。至于按躲过启动电流影响来整定参数的常规纵差动保护,因不采取任何措施,当然灵敏度就降得更低了。

在理论上,上述常规纵差动保护提高灵敏度最有效的措施是在开关柜电流互感器二次进行阻抗补偿,接入与另一侧等长的相同二次电缆,实际上做起来比较困难。因此,常规纵差动保护在上述情况下灵敏度受到限制,具有较大的定子绕组相间短路故障死区,这不能不说是常规纵差动保护的一个缺点。

1 磁平衡纵差动保护工作原理

为克服上述情况下常规纵差动保护的缺点,可采用磁平衡纵差动保护,也可称自平衡纵差动保护。

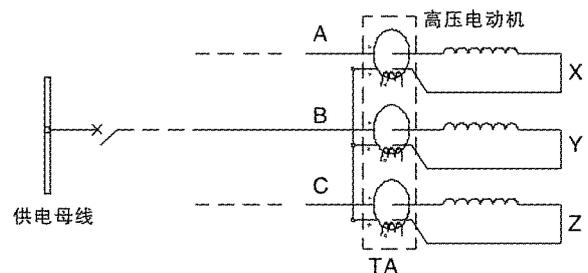


图1 磁平衡纵差动保护原理接线图

图1示出了磁平衡纵差动保护的原理接线图,构成纵差动保护的电流互感器TA在电动机处,电动机定子绕组末端X、Y、Z经TA一次绕组后短接,其接入的方向与定子绕组始端A、B、C接入方向相反。检测TA二次电流大小就构成了电动机的差动保护,只要电动机定子绕组始、末端流过相同电流,TA铁芯中的磁通就平衡,二次绕组无电流,故称磁(自)平衡纵差动保护。工作原理简述如下:

(1) 电动机定子绕组相间短路时:图2示出了定子绕组K点BC相短路时电流的分布,由图可见,B、C相TA一次绕组流过短路电流,纵差动保护动作。

当故障点K向机端移动时,保护灵敏度提高;当故障点K向中性点移动时,保护灵敏度降低;当移动到接近中性点处时,因故障点过渡电阻的影响,故障电流并不完全流经故障点,有相当一部分电流经中性点回路分

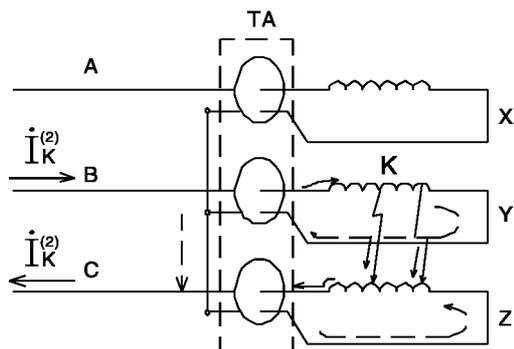


图2 定子绕组K点BC相短路时的电流分布

流,如图2中虚线电流所示,所以TA二次电流很小,出现保护的死区。

(2) 电动机起动、外部短路故障、外部短路故障切除电动机自启动时:虽然电动机起动电流、外部短路故

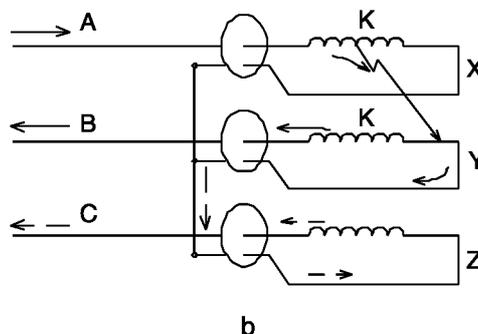
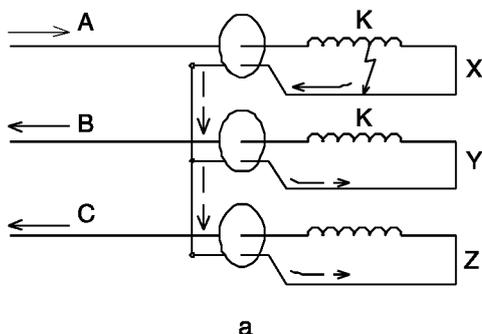


图3 定子绕组对中性点短路时的电流分布

(6) 电动机外部单相接地时,磁平衡纵差动保护的不平衡电流由定子绕组每相正序电容 C_{M1} 、零序电容 C_{M0} 形成的电流组成。三相不平衡电流可表示为:

$$I_{UNB} = \omega \sqrt{\left(C_{M1} + \frac{C_{M0}}{2}\right)^2 + \frac{3}{4} C_{M0}^2} \cdot \frac{U_{JN}}{\sqrt{3}} \quad (1)$$

此时的不平衡电流比电动机正常运行时的不平衡电流 $\omega C_{M1} \frac{U_{JN}}{\sqrt{3}}$ 大。

(7) 电动机定子绕组单相接地时:设接地点到电动机定子绕组中性点的匝数与定子绕组一相匝数之比为 α , 则当供电电网中性点不接地时,电动机磁平衡纵差动保护通过的电流 I_D 为:

$$I_D = \omega (C_{\Sigma} - C_{M0}) \alpha \frac{U_{JN}}{\sqrt{3}} \quad (2)$$

式中: C_{Σ} —供电网络每相对地总电容。

当供电电网中性点经电阻 R 接地时,电动机磁平衡纵差动保护通过的电流 I_D 为:

障电动机反馈电流、外部短路故障切除电动的自启动电流均很大,但定子绕组始、末端均流过同一电流,故TA二次绕组无电流,保护不反应。

(3) 电动机定子绕组匝间短路时:因定子绕组始、末端流过同一电流,保护不反应。

(4) 电动机定子绕组断相时:与匝间短路相同,保护不反应。

(5) 电动机定子绕组对中性点短路时:图3(a)示出了A相定子绕组对本相中性点发生短路时的电流分布,这相当于本相定子绕组发生匝间短路故障,故保护不反应。图3(b)示出了A相定子绕组对B相中性点发生短路时的电流分布,可以看出这相当于AB相相间短路故障时的情况,故保护可反应这种故障。

$$I_D \approx 3 \sqrt{\left(\frac{1}{3R}\right)^2 + (\omega C_{\Sigma})^2} \cdot \alpha \frac{U_{JN}}{\sqrt{3}} \quad (3)$$

综上所述,电动机的磁平衡纵差动保护可灵敏反应定子绕组的相间短路故障(含定子绕组对另两相中性点短路);不反应定子绕组的匝间短路和定子绕组的断线故障。就反应故障类型来说,与常规纵差动保护并无区别。但电动机起动、外部短路故障电动机的反馈电流、外部短路故障切除自启动过程中不会形成不平衡电流,这与常规纵差动保护截然不同。对外部单相接地故障,有不大的不平衡电流。

2 磁平衡纵差动保护的動作电流

根据磁平衡纵差动保护的工作原理,动作电流应可靠躲过外部单相接地时的不平衡电流,动作电流 I_{op} 为:

$$I_{OP} = K_{rel} \cdot \omega \sqrt{\left(C_{M1} + \frac{C_{M0}}{2}\right)^2 + \frac{3}{4} C_{M0}^2} \cdot \frac{U_{JN}}{\sqrt{3}} \quad (4)$$

式中: K_{rel} —可靠系数,取 1.5 ~ 2; C_{M0} —定子绕组每相零序电容; G —由绝缘材料确定的系数,当采用 B 级绝缘

时,取 $G=0.0187$; P_N -电动机额定功率,单位为 MW; $\cos \phi$ -电动机额定功率因数,取 0.8; U_N -电动机额定线电压,单位为 kV。

I_{Op} 约为电动机额定电流的 30%,相当于常规纵差动保护制动特性的最小动作电流。显然,定子绕组相间短路故障时灵敏度大大提高了。

为躲过电容暂态过程的影响,保护应设 100~120ms 延时。

3 关于磁平衡纵差动保护中的电流互感器

为使磁平衡纵差动保护正确工作,电流互感器 TA 的参数应认真确定。电流互感器 TA 的二次额定电流宜取 1A,在保证正确度条件下以提高带负载能力。电流互感器的容量一般可取 15~20VA。保护区内机端三相短路时电流互感器 TA 不应饱和,其误差不超过规定值,即当一次电流为:

$$I_{Lmax} = \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot I_{kmax}^{(2)} = \frac{U_{jN}}{\sqrt{3}Z} \quad (5)$$

式中: U_{jN} -电动机电压级电网平均额定线电压; Z -电动机供电电网最大运行方式时的阻抗。

在所接二次负载阻抗(主要是电缆电阻)下,其误差不超过 10%。如 $I_{Lmax}=15000A$,则 TA 变比可取 800/1A,TA 容量取 20VA,型号可取 5P20。

4 定子绕组单相接地时磁平衡纵差动保护行为

当供电电网中性点不接地或经消弧线圈接地时,电动机定子绕组单相接地因式(2)示出的 I_0 小于式(4)的动作电流 I_{Op} ,所以磁平衡纵差动保护不会动作。当供电电网中性点经电阻 R 接地时,电动机定子绕组单相接地磁平衡纵差动保护是否动作与电动机容量、中性点接地电阻 R 大小、接地点位置有关。一般情况下,电动机容量小、接地点接近机端时磁平衡纵差动保护会动作;电动机容量较大时一般不会动作。

附带指出,供电开关柜上的电动机综合保护,可反应供电电缆和电动机的故障。其中接地保护的動作电流 $3(I_0)_{OP}$ 为:

$$(3I_0)_{OP} = \frac{I_k^{(1)}}{K_{sen}} \quad (6)$$

式中: K_{sen} -灵敏系数,取 5~6; $I_k^{(1)}$ -供电电缆单相接地电流,当供电电网中性点不接地时, $I_k^{(1)} = 3\omega(C_\Sigma - C_L - C_{M0}) \frac{U_{jN}}{\sqrt{3}}$,其中 C_L 为供电电缆—

相对地电容;当供电电网中性点经 R 接地时,

$$I_k^{(1)} = \frac{U_{jN}}{\sqrt{3}R}。$$

当磁平衡纵差动保护处附带配有接地保护时,则该接地保护的零序动作电流为:

$$(3I_0)_{OPM} = \frac{(3I_0)_{OP}}{K_{co}} \quad (7)$$

式中: K_{co} -配合系数,取 1.2~1.5。

为躲过暂态过程影响,该零序电流保护动作时限可取 0.2s,于是开关柜上综合保护中的零序电流保护动作时限取 0.5~0.6s。这样,供电电缆接地还是电动机定子绕组接地就可方便检出。

5 结论与建议

(1) 电动机起动过程中不会在磁平衡纵差动保护中产生不平衡电流,因而动作电流只需躲过外部单相接地时形成的不平衡电流,一般情况下动作电流为(25~30)% I_N (I_N 为电动机额定电流),所以灵敏度比常规比率特性纵差动保护大大提高了。磁平衡纵差动保护大大提升了电动机差动保护性能。

(2) 电动机磁平衡纵差动保护性能远优于常规比率差动保护,定子绕组相间短路故障的死区也远比常规比率差动小,而且整定计算十分简单,故在开关柜与电动机间相距较远场合,应推广使用这种纵差动保护,建议电动机制造厂生产带有这种电流互感器的系列电机。

(3) 为使磁平衡纵差动保护发挥应有性能,电流互感器参数应认真选定,其容量可取 15~20VA,二次额定电流宜取 1A,一次额定电流宜取较大值,以保证最严重短路故障情况下不发生饱和。

(4) 按技术规程要求,除磁平衡纵差动保护外,还应在开关柜上装设电动机综合保护,对供电电缆线上的短路故障与电动机的故障进行保护。

(5) 当电动机磁平衡纵差动保护电流互感器处配有零序电流互感器时,则构成的零序电流保护在动作电流、动作时限上应与开关柜上综合保护中的零序电流保护配合。

参考文献

- [1] GB/T14285-2006,继电保护和安全自动装置技术规程[S].
- [2] DL/T584-2007,3~110kV 电网继电保护装置运行整定规程[S].
- [3] 许正亚. 变压器及中低压网络数字式保护[M]. 北京:中国水利水电出版社,2004.□

·分析测试·

发射光谱法测定化探样品中的镍元素

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:采用原子发射光谱法测定地球化学样品中的镍元素,该方法检出限为 $2.76 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。选取六个国家一级标准物质进行 12 次测定,精密密度、准确度均能满足规范要求,与原子吸收分析方法之间没有显著性差异,同时应用于一批地球化学普查样品测试,合格率较为满意。

关键词:镍;发射光谱;化探样品

doi: 10.3969/j.issn.1008-553X.2017.02.037

中图分类号: O657; P575; P632

文献标识码: A

文章编号: 1008-553X(2017)02-0115-03

镍具有很好的可塑性、耐腐蚀性和磁性等性能,广泛用于钢铁、镍基合金、电镀、电池等领域。在地球化学区域调查中镍是必测元素,同时在土地质量地球化学评价工作中,镍也是环境评价指标中的必测指标。在分析化探样品中镍元素时,多采用火焰原子吸收法、X 射线荧光光谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱法或者电感耦合等离子体质谱法测定^[1]。对于小规模实验室,采用大型仪器设备投入成本高,因而多采用火焰原子吸收方法,但该方法化学干扰较严重,且盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸四酸溶矿环境污染大^[2]。本文探讨采用原子发射光谱法测定镍元素,分析条件与分析银、锡、硼元素一致,实现一次摄谱同时测定多种元素,提高工作效率,降低分析成本。

1 实验部分

1.1 实验仪器

分析天平:梅特勒 AL104 型,精确到 0.1mg。

烘箱:HG101-2 型南京电器三厂。

摄谱仪:WP 1 型一米平面光栅摄谱仪(北京瑞利分析仪器公司)。光栅刻线 1200 条/mm,倒线色散率 0.8 nm/mm,中心波长 292nm,三透镜照明系统。狭缝宽度 $9 \mu\text{m}$,光栏 0.8mm,中间光栏 2mm。光源:WJD 型交直流电弧发生器。

光电译谱:GBZ-3 型自动译谱仪,狭缝宽度 0.20 mm,高度 10mm。

1.2 实验试剂

缓冲剂:焦硫酸钾(分析纯)23g、氟化钠(分析纯)20g、氧化铝(分析纯)45g、石墨粉(光谱纯)12g,加入内标氧化锆(光谱纯)0.007g 磨匀。

2%蔗糖的乙醇水溶液:2 g 蔗糖溶于 50mL 乙醇、50mL 蒸馏水的混合溶液。

相板:天津紫外 I 型相板。

A 显影液:对甲氨基酚硫酸盐(分析纯)5g、无水亚硫酸钠(分析纯)130g、对苯二酚(分析纯)25g,溶于 2500mL 热蒸馏水,冷却。

B 显影液:无水碳酸钠(分析纯)100g、溴化钾(分析纯)5g,溶于 2500mL 热蒸馏水,冷却。

定影液:硫代硫酸钠(分析纯)240g、无水亚硫酸钠(分析纯)15g、冰醋酸(分析纯)15mL、硼酸(分析纯)7.5g、硫酸铝钾(分析纯)15g,溶于 1000mL 热蒸馏水,冷却。

电极规格:光谱纯石墨电极。上电极为 $\Phi 4.0 \times 10.0\text{mm}$ 平头柱状,下电极为 $\Phi 3.8 \times 4.0 \times 0.6\text{mm}$ 细颈杯状。

1.3 实验过程

分别称取试样和缓冲剂各 0.0350g,于玛瑙研钵中研磨至混合均匀,将样品装入下电极中,滴入 2 滴蔗糖的乙醇水溶液,105℃烘干。

标准系列采用地矿部物化探研究所研制的合成硅酸盐光谱分析标准 GBW07701~GBW07707,分别准确称取各号标准与缓冲剂各 0.0350g,处理方法与样品相同。

摄谱:交流电弧 5A 起弧,5s 后升至 14A,保持 35s,共 40s。

暗室处理:温度 18℃~20℃,A、B 混合显影液($V_A : V_B = 1 : 1$)显影 2min,定影液定影 15min,水洗 20min,晾干待测。

译谱及测定:对谱板谱线按表 1 分别测定内标线和分析线黑度,测试分析元素与内标元素黑度差值见表

2. 自动拟合黑度差 $\Delta P - \log C$ 标准曲线, 相关系数 $r = 0.995$, 计算样品中单个元素的含量。

表 1 元素的分析线对
Tab.1 Analytical line pairs

名称	元素	谱线波长(nm)
分析元素	Ni	341.48
内标元素	Ge	326.94

表 2 标准系列中被测定元素的含量及黑度
Tab.2 Concentrations and blackening intensities of element in standard series

标准系列编号	Ni 元素含量($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	黑度差 ΔP
GBW07701	2.6	4.26
GBW07702	5.6	21.03
GBW07703	10.6	54.37
GBW07704	20.6	71.23
GBW07705	50.6	113.33
GBW07706	101	135.59
GBW07707	200	150.81

2 实验结果

2.1 标准样品测试分析结果精密度和准确度

选取 6 个水系沉积物和土壤的国家一级标准物质进行 12 次平行测试, 计算结果的平均值、精密度、相对偏差和与标准值之间的 $\Delta \lg C$, 见表 3。

表 3 标准样品分析结果
Tab.3 Analytical results of standard samples

标准样品	ω 标准值 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	ω 平均值 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	RSD%	RE%	$\Delta \lg C$
GBW07402	19.40	21.26	6.69	9.60	0.040
GBW07405	40.00	40.44	7.83	1.11	0.005
GBW07406	53.00	51.62	7.62	-2.61	0.011
GBW07307	53.00	57.88	6.94	9.20	0.038
GBW07304a	28.00	24.71	8.13	-11.75	0.054
GBW07312	12.80	11.70	9.81	-8.59	0.039

按照地质矿产实验室测试质量管理 1:50000 区域地球化学调查规范要求^[9], 含量范围在检出限三倍以上时 $\Delta \lg C \leq \pm 0.13$, $RE\% \leq \pm 35$, $RSD\% \leq 25$, 本次实验均能满足规范要求。

2.2 分析方法检出限

按照本文制定的方法步骤, 分别只以缓冲剂和基物混匀后平行进行 12 次测定, 即相当于进行 12 次样品空白测定^[9], 检出限(L_D)依据计算公式 $L_D = X_0 + K S_0$ ($K=3$)^[9], 计算出元素的检出限为 $2.76 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2.3 与其他分析方法的比较

为比较此方法与其他分析方法是否存在显著性差异, 分别用本法和原子吸收分析方法对一个地球化学普

查样品进行 6 次测定^[9], 计算结果的平均值、标准方差、F 值和 t 值, 测定结果见表 4。

表 4 分析结果对照
Tab.4 Comparison of analytical results

序号	本法测试 Ni 元素 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	原子吸收法测试 Ni 元素 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
1	36.40	32.81
2	41.26	35.80
3	29.78	27.07
4	35.30	30.79
5	27.96	25.57
6	31.62	33.03
平均值	33.72	30.84
标准方差	4.89	3.88
F 检验		1.59
t 检验		1.13

查 F 值表^[7], $F_{5,5}=5.05$, 由表 4 结果得知, $F < F_{表}$ (置信度 90%); 查 t 值表^[7], 当置信度为 90% 时, $t_{0.10,10}=1.81$, $t < t_{表}$ 。故两种分析方法不存在显著性差异。

2.4 实际样品测试分析

为考查此方法在实际样品分析中的应用效果, 本法应用于一批地球化学普查样品的分析测试, 将结果和其他实验室分析结果相比较, 计算本法测定结果与其他实验室测定结果的相对偏差 $RD\% = 100 \times (C_{\text{本法}} - C_{\text{其他实验室}}) / [0.5 \times (C_{\text{本法}} + C_{\text{其他实验室}})]$ 。按照地质矿产实验室测试质量管理 1:50000 区域地球化学调查规范要求^[9], $RD\% \leq \pm 50\%$ 为合格, 统计本批样品合格率为 98%。

3 结论

采用原子发射光谱法, 在与分析银、锡、硼元素一致条件下测定镍元素, 其精密度、准确度、检出限均能满足地质矿产实验室测试质量管理 1:50000 区域地球化学调查规范要求。用 F 检验和 t 检验两种显著性检验方法, 将本法与原子吸收分析方法作比较, 结果没有显著性差异。将本法应用于一批地球化学普查样品测试, 合格率较为满意。发射光谱法由于仪器价格便宜, 可用于区域地球化学调查样品中多种元素的同时测定, 提高工作效率, 降低分析成本, 而且感光板所记录的光谱信息可长期保存, 便于资料保存和复查。

参考文献

- [1] 苏梦晓, 陆安军. 电感耦合等离子体原子发射光谱法、X 射线荧光光谱法和摄谱法测定地球化学样品中铜、铅、锌、镍的比较[J]. 冶金分析, 2015, 35(5): 48-53.
- [2] 陈伟锐, 董薇. 电弧原子发射光谱法测定地球化学勘查样品中镍元素[J]. 广东化工, 2013, 40(18): 124-125.

(下转第 119 页)

石墨炉原子吸收法测定化探样品中的痕量金

李政

(安徽省地球物理地球化学勘查技术院,安徽 合肥 230022)

摘要:采用泡沫塑料吸附、富集,硫脲解脱,石墨炉原子吸收法测定痕量金。实验得到了仪器最佳条件,讨论了影响分析结果的各种因素,并与 ICP-MS 测定结果进行了对比。方法检出限为 0.1000ng/g,精密度低于 6%。

关键词:化探样品;石墨炉原子吸收;痕量金

doi:10.3969/j.issn.1008-553X.2017.02.038

中图分类号:P575 文献标识码:A 文章编号:1008-553X(2017)02-0117-03

泡塑吸附-石墨炉原子吸收法已广泛应用于测定化探样品中的痕量金^[1-4]。但分析过程中,用标准曲线法测定,结果往往偏低,必须经过校正才能得到较好的结果,每次校正因子也不尽相同。本文主要讨论了灯电流、灰化温度、原子化温度、聚氨酯泡沫塑料、王水浓度、振荡时间等因素的影响。采用标准物质绘制标准曲线的方法,对国家一级标准物质进行测定,得出方法的准确度、精密度和检出限令人满意。对样品随机抽查,结果与 ICP-MS 分析结果一致。

1 实验部分

1.1 仪器工作条件

石墨炉原子吸收分光光度计(WFX-120型,北京瑞利仪器有限公司)。信号方式:背景校正;计算方式:峰高;波长:242.8nm;背景校正:D2灯;D2灯电流:40~80mA;狭缝宽度:0.4nm;金元素灯电流强度:4mA;液体进样量:20 μ L。

热解涂层平台石墨管(北京瑞利仪器有限公司)。

石墨炉原子吸收工作参数见表1。

表1 石墨炉原子吸收工作参数

步骤	温度(°C)	斜坡(S)	保持(S)	记录(S)
干燥	110	0	25	
灰化	750	0	20	17
原子化	2450	0	4	
除残	2700	0	2	

1.2 主要试剂

金标准储备液:1000 μ g \cdot mL⁻¹。

金标准工作液:10ng \cdot mL⁻¹,介质为10%王水,由标准储备液逐级稀释配制。

0.5%聚乙烯醇:0.5g聚乙烯醇溶于100mL热水。

0.5%硫脲:0.5g硫脲溶于100mL水中,现用现配。

泡沫塑料:市售聚氨酯泡沫塑料,剪成 Φ 1cm \times 2cm圆柱状,用10%的盐酸煮沸30min,再用水清洗,晾干备用。

试验所用试剂均为分析纯,水为二次蒸馏水。

1.3 样品处理

称取10g样品于10mL瓷舟中,放在马弗炉中,从低温升至650 $^{\circ}$ C,保持1.5h,取出冷却;转移至250mL烧杯中,加少量水润湿;加新鲜配制的王水40mL,放在电热板上,低温升至250 $^{\circ}$ C;熔至烧杯内液体体积小于30mL,取下冷却。加入1mL 0.5%聚乙烯醇溶液,转移至200mL容量瓶中,定容后充分摇匀、澄清。取上清液100mL于塑料瓶中,加入新鲜配制的王水5mL,放入预先处理好的泡沫塑料,塞上瓶塞放在振荡器上振荡40min。取出泡沫塑料,水冲洗,反复挤压干净,放入10mL比色管中,准确加入5mL硫脲溶液,塞上瓶塞,沸水浴中解脱40min。趁热取出泡沫塑料,反复挤压几次,使溶液与泡沫塑料充分交换,待比色管中溶液冷却后上机测定。

2 结果与讨论

2.1 灯电流

灯电流强度对测试灵敏度和准确度有影响:灯电流太弱,造成光信号不稳定,灵敏度低;灯电流过强,辅助电流也会随之增加,不仅会减少元素灯使用寿命,也会加快仪器光路老化。一般情况下,灯电流不超过最大电流的1/3或者2/3即可。

2.2 灰化温度

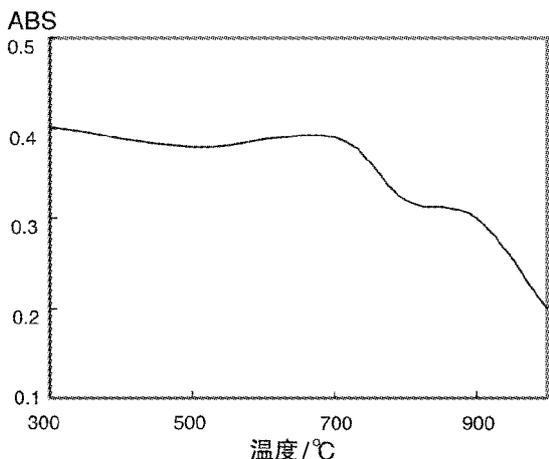


图 1 灰化曲线

由图 1 可知,在 300℃~700℃,吸光度变化不大,但在 700℃以后吸光度急剧下降,这可能是灰化温度太高,金部分挥发所致。故选择灰化温度为 650℃。

2.3 原子化温度

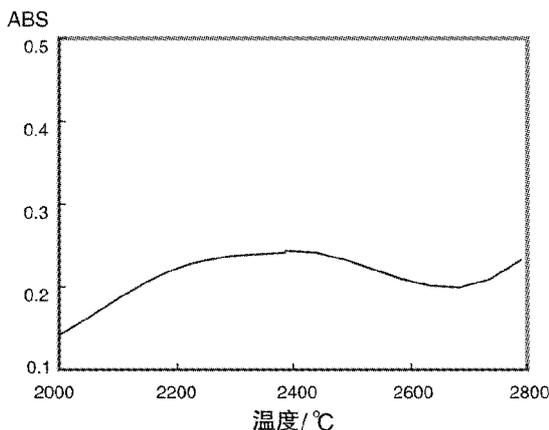


图 2 原子化曲线

由图 2 可知,随着温度的增加,吸光度逐渐增加,在 2400℃,吸光度达到最大,随着温度继续升高,吸光度反而下降。为保证一定的灵敏度,且有利于延长石墨管使用寿命,原子化温度选择 2450℃。

2.4 聚氨酯泡沫塑料的影响

选择弹性好,空隙小,手摸无粉状物质的市售聚氨酯泡沫塑料。使用前要处理,形状均匀,手指弹动时无颗粒掉下。否则,脱附时细小颗粒会留在比色管中,造成结果偏低。

2.5 王水浓度的影响

选择国家一级标准物质 GBW07229(标准值为 52 ng·g⁻¹),在不同酸度下测定其含量,见表 2。

表 2 王水对测定结果的影响

王水浓度(%)	5	10	20	30	40
测定值(ng·g ⁻¹)	42.3	52.2	51.2	50.3	46.7

结果表明,当王水浓度在 10%~30%,测定值与标准值较符合;大于 40%时,泡沫塑料明显变色,吸附率降低。

2.6 振荡时间的选择

选择王水浓度为 20%,振荡时间对测定结果的影响见表 3。

表 3 振荡时间对测定结果的影响

振荡时间(min)	30	40	50	60
测定值(ng·g ⁻¹)	46.3	52.5	50.6	53.1

结果表明,当振荡时间大于 40min 时,泡沫塑料可以完全吸收溶液中的待测元素。

2.7 标准曲线的对比

用金标准溶液绘制标准曲线(标准系列:0、1、2、5、10、20、40、50ng·mL⁻¹),测定金含量,结果见表 4,B 值。采用国家一级标准物质 GBW07242 (Au:0.5ng·g⁻¹)、GBW07243 (Au:1.5ng·g⁻¹)、GBW07244 (Au:5.3ng·g⁻¹)、GBW07245 (Au:11.4ng·g⁻¹)、GBW07246 (Au:21.5ng·g⁻¹)、GBW07247 (Au:50ng·g⁻¹)绘制标准曲线,测定金含量,结果见表 4,A 值。

表 4 比较不同方法绘制标准曲线对测定结果的影响

样品编号	测定值 A (ng·g ⁻¹)	测定值 B (ng·g ⁻¹)	标准值 (ng·g ⁻¹)
GBW07228	3.44	3.0	3.4
GBW07229	51.5	42.0	52.0
GAu-9b	1.51	1.3	1.5

由实验可知,测定值 A 与标准值比较接近;测定值 B 明显偏低,必须经过校正系数校正。对于大批量的化探样品,采用标准物质绘制标准曲线来测定样品含量,结果相对理想。

2.8 方法准确度、精密度、检出限

选择国家一级标准物质 GBW07228、GBW07229、GAu-9b,测定结果见表 5。实验结果表明,测定值平均值与标准值一致;测定值的相对标准偏差均小于 6%;检出限通过对空白溶液进行 11 次测定,并计算标准偏差而得到,经计算方法检出限为 0.1000 ng·g⁻¹。方法准确度、精密度、检出限均符合《地质矿产实验室测试质量管理规范》^[9]。

表 5 方法准确度、精密度

样品编号	测定平均值 (ng·g ⁻¹)	标准值 (ng·g ⁻¹)	ΔlogC	RSD(%)
GBW07228	3.44	3.4	0.051	3.23
GBW07229	51.5	52.0	-0.004	5.13
GAu-9b	1.51	1.5	0.003	1.55

2.9 与 ICP-MS 样品分析结果对比

从日常分析样品中随机抽取 10 例,分别用 ICP-MS 和本法测定,结果见表 6。

表 6 样品分析结果比较

样品号	泡塑吸附-石墨炉原子吸收法 ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)	ICP-MS ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)
2015-L101	1.5	1.6
2015-L203	2.9	2.8
2015-L315	3.7	3.8
2015-L445	2.2	2.3
2015-L015	6.1	5.9
2015-L116	4.5	4.5
2015-L129	12.3	12.2
2015-L222	52.0	52.3
2015-L338	44.6	45.9
2015-L006	25.5	24.6

由表 6 可知,两种方法测定结果较一致,未出现系

统偏差。

3 结束语

本法操作简单,易掌握,采用标准物质绘制标准曲线的方法,实现了标准物质与样品基体基本一致。通过对大批量样品的测定,各项技术标准均符合《地质矿产实验室测试质量管理规范》要求,适合大批量地质化探样品中金的测定。

参 考 文 献

- [1] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析(第二分册,3版)[M]. 北京:地质出版社,1991:187-231.
- [2] 宋丽华,金一.石墨炉原子吸收法和 ICP-MS 测定地质样品中微量金的比较[J]. 分析实验室,2009,12(28):227-229.
- [3] 张振森,林继先.石墨炉原子吸收光谱法测定地质样品中的微量金[J]. 分析化学,1981,9(6):703-705.
- [4] 马建学,许卓.石墨炉原子吸收法测定地球化学样品中的痕量金[J]. 开发应用,2009,8(33):37-39.
- [5] DZ/T 0130.5-2006,地质矿产实验室测试质量管理规范[S].□

Determination of Trace Gold in Geochemical Samples by GFAAS

LI Zheng

(Anhui Institute of Geophysical and Geochemical Prospecting Techniques, Hefei 230022, China)

Abstract: Using foam adsorption, thiourea relief, GFAAS to determine the trace gold elements in geochemical samples. According to the instrument results, obtain the best conditions, discuss the different factors that affect the results, and compare the different results from ICP-MS. The experiment detection limit was 0.1000ng/g , the accuracy was less than 6%.

Key words: geochemical samples; GFAAS; trace gold

(上接第 116 页)

[3] DZ/T0130.4-2006,地质矿产实验室测试质量管理规范[S].

[4] 张雪梅,张勤.发射光谱法测定勘查地球化学样品中银硼锡铅[J]. 岩矿测试,2006,25(4):323-326.

[5] 熊艳.深孔电极载体蒸馏光谱法测定化探样品中八个易挥发元

素[J]. 岩矿测试,2007,26(5):425-427.

[6] DB34/T2127.8-2014,区域地球化学调查样品分析方法[S].

[7] 武汉大学.分析化学(第四版)[M].北京:高等教育出版社,2000:250-253.□

Determination of Nickel in Geochemical Samples by Emission Spectrometry

LIU Qing-lin

(Geophysical and Geochemical Exploration Institute of Anhui Province, Hefei 230022, China)

Abstract: The method applied to determination of nickel in geochemical samples by atomic emission spectrometry, which the detection limit of was $2.76\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Selected six national standard materials for the 12 tests, the precision and accuracy can up to the requirements of specification. There is no significant difference with atomic absorption analysis method. The method applied to a number of geochemical survey samples tested, and the qualified rate of the result is satisfactory.

Key words: nickel; emission spectrometry; geochemical samples

气质联用法测定液晶材料中微量 2,6-二叔丁基对甲酚杂质

耿红超,韩锦伟,曹晶,霍学兵,丁兴立
(阜阳欣奕华材料科技有限公司,安徽 阜阳 236000)

摘要:目的:建立了一种用 GC-MS 检测材料中极微量 2,6-二叔丁基对甲酚的分析测试方法。结果:该方法重现性好,灵敏度高,可以用来快速检测液晶材料中的 2,6-二叔丁基对甲酚。该方法的 LOD 为 0.005mg/kg, LOQ 为 0.02mg/kg, 相对标准偏差(RSD, n=5)为 3.3%~5.5%, 2,6-二叔丁基对甲酚的添加回收率为 80%~110%。

关键词:2,6-二叔丁基对甲酚;气质联用

doi: 10.3969/j.issn.1008-553X.2017.02.039

中图分类号:O657.63 文献标识码:A 文章编号:1008-553X(2017)02-0120-02

2,6-二叔丁基对甲酚,简称 BHT,是一种常见的抗氧化剂,广泛应用于食品、塑料、医药、化妆品、石油产品以及各种功能性材料。但由于 BHT 致癌,以及对液晶显示的影响,很多企业对其管控越来越严,甚至禁止使用。因此有必要开发针对性的测试方法对其进行品质管控。本文采用气质联用(GC-MS)外标法,测定液晶材料中极微量 BHT,实现了对液晶材料中微量 BHT 的精确定量分析。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

2,6-二叔丁基对甲酚(色谱级,北京化学试剂公司);甲苯(Merck 色谱级);其他试剂均为 AR 或 CP。

Agilent 7890B 气相色谱仪,5977E 质谱检测器,色谱柱 HP-5MS,柱子 30m × 0.25mm × 0.25 μm。

1.2 色谱条件

色谱柱 HP-5MS 30m × 0.25mm × 0.25 μm; 进样口温度 300℃, 恒流模式 1.0mL/min, 高纯氮气, 分流 20:1 进样;柱箱温度 100℃保持 5 min, 然后 10℃/min 升到 290℃保持 6min;MS 检测器:离子源 230℃, 四级杆 150℃, SIM 模式, 10~15min (145m/z, 206m/z, 220m/z), 15~30min(400m/z)。

1.3 样品分析方法

1.3.1 标准曲线的制作

标准溶液的配制: BHT 直接用甲苯配制成 1、0.5、0.1、0.05、0.02 μg/mL 的标准溶液;所有溶液直接进色谱仪进行分析。实验中每个浓度平行进样三次,计算三次所得目标色谱峰面积的平均值,根据所得平均值作色谱

峰面积的标准工作曲线。

1.3.2 测试样品配制

称取 5g 样品,精确到 0.001g,在容量瓶中用甲苯稀释到 10mL 作为测试样品。测试样品直接进色谱仪进行分析。

1.3.3 BHT 含量计算

样品中微量 BHT 百分含量用如下公式计算:

$$W_1(\%) = c_1 \times 10^{-3}/m$$

式中: c_1 —按照标准曲线计算出目标组分的 BHT 浓度, μg/mL; m —测试样品的称样质量, g。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的选择

分别考查了 HP-5MS (30m × 0.25mm × 0.25 μm), DB-17MS (30m × 0.25mm × 0.25 μm), DB-1MS (30m × 0.25mm × 0.25 μm) 等色谱柱,考虑在杂质分离出的情况下,尽量缩短分析时间,最终选择上述 1.2 中的色谱条件。在此条件下, BHT 的保留时间是 12.1min (见图 1)。

2.2 方法的线性分析

在 1.2 的色谱条件下,分别对 1、0.5、0.1、0.05、0.02 μg/mL 浓度的 BHT 标准溶液进行测定,以峰面积和标准液浓度做标准工作曲线,发现在上述浓度范围内线性关系良好,回归系数不小于 0.998。工作曲线和回归系数见表 1。

2.3 方法的回收率和精密度

BHT 标准溶液(0.1 μg/mL)按照 1.3 方法对同一样品重复测定 5 次,峰面积重复性较好,计算 RSD 值在 3.3%~5.5%。详细数据见表 2。

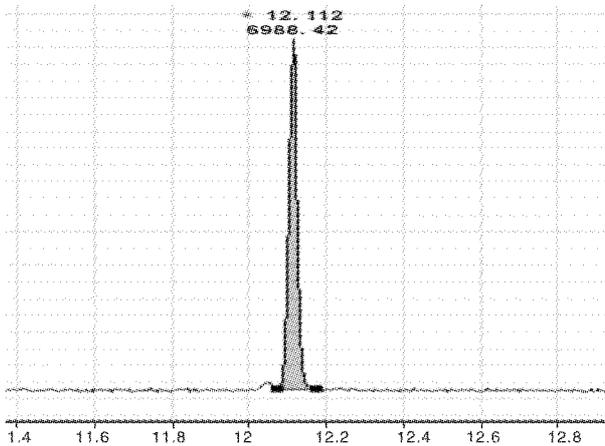


图 1 BHT 典型谱图

Fig.1 The typical chromatogram of BHT

注:12.112min 峰为 BHT

表 1 BHT 工作曲线和回归系数

Tab.1 The working curve and regression coefficient

杂质	工作曲线	回归系数
BHT	$A=38314.2c-6.3478$	0.9982

注:A 为峰面积,c 为分析杂质的浓度($\mu\text{g}/\text{mL}$)。

表 2 测试数据的 RSD

Tab.2 The test data of RSD

杂质	区域					RSD(%)
	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	
BHT	3817.2	3815.3	3833.7	3809.5	3821.3	4.44

在样品中加入已知量的杂质,回收率在 80%~110%,详细数据见表 3。

2.4 液晶样品测试

按照本文方法对国内外四款不同型号的液晶样品进行测试,结果见表 4。

表 3 杂质回收率数据

Tab.3 The data of recoveries of BHT

杂质	含量 (mg/kg)	添加量 (mg/kg)	基础重量 (mg/kg)	回收率 (%)
BHT	0.13	0.12	0.26	108.3
BHT	0.13	0.08	0.20	87.5

表 4 不同型号的液晶样品 BHT 含量

Tab.4 The content of BHT of different types of liquid crystal samples

杂质	样品 1 (mg/kg)	样品 2 (mg/kg)	样品 3 (mg/kg)	样品 4 (mg/kg)
BHT	0.08	0.05	0.11	0.04

3 结论

本文建立了一种液晶材料中微量 BHT 的分析测试方法,该方法重现性好,检出限低,可以满足测试液晶材料中微量 BHT 控制的测试要求。

参考文献

- [1] 王永洪. 端羟基聚丁二烯桥接 2,2'-甲撑(或硫代)双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)的合成及其对天然橡胶抗热氧老化作用的研究[D]. 华南理工大学,2012.
- [2] 张东普,苏树祥. 2,6-二叔丁基对甲酚的毒性实验研究[J]. 中华劳动卫生职业病杂志,1998(3):174-175.
- [3] 杨杰,方从容,杨大进,等. 液相色谱法和气相色谱法测定食品中抗氧化剂叔丁基羟基茴香醚、2,6-二叔丁基对甲酚和特丁基对苯二酚的研究和比对[J]. 卫生研究,2013,42(1):114-118.
- [4] 陶晓杰,汪浩,赵宇飞. 气相色谱法测定烘焙食品中抗氧化剂叔丁基羟基茴香醚(BHA)和 2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)[J]. 现代经济信息,2016(4):366-367.
- [5] 吴公平,殷帅,李昌亮. 气相色谱法测定 2,6-二叔丁基对甲酚的含量[J]. 药物分析杂志,2012(5):865-867.□

Determination of BHT in Liquid Crystal Materials by GC-MS Method

GENG Hong-chao, HAN Jin-wei, CAO Jing, HUO Xue-bing, DING Xing-li

(Fuyang Sineva Material Technology Co., Ltd., Fuyang 236000, China)

Abstract: Objective: A method for determination of BHT in liquid crystal material was established. Result: The method with good reproducibility and sensitivity can be well applied to simultaneous determination of BHT in liquid material. The limits of detection were 0.005mg/kg and the limits of quantitation detection were 0.02mg/kg. The relative standard deviation (RSD, n=5) ranged from 3.3% to 5.5%. The recoveries ranged from 80% to 110%.

Key words: BHT; GC-MS

离子对试剂在草铵膦高效液相色谱分析方法中的应用

袁晓路¹, 曾辉², 吴海峡¹, 黄永升², 王佳²

(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:采用高效液相色谱法,以离子对缓冲盐+乙腈溶液为流动相,使用 Ultimate AQ-C18 色谱柱和二极阵列检测器,在 195nm 波长下对草铵膦进行定量分析。结果表明,该分析方法线性相关系数为 0.9998,标准偏差为 0.0195,变异系数为 0.0201%,平均回收率为 100.11%。

关键词:离子对试剂;草铵膦;高效液相色谱法

doi:10.3969/j.issn.1008-553X.2017.02.040

中图分类号:O657.72 文献标识码:A 文章编号:1008-553X(2017)02-0122-03

草铵膦是一类重要的除草剂。2016 年 7 月百草枯水剂在中国禁止销售后,草铵膦被公认为是百草枯的替代产品,具有极其广阔的市场前景。简便、准确、可靠的分析方法开发是一个重要的课题。次素英等^[1]报道了使用 Nucleosio SB 离子柱,以 0.1mol/L 的磷酸二氢钾为流动相的分析方法;黄红英等^[2]报道了较类似的分析方法并使用了较低浓度的磷酸二氢钾盐作为流动相。已报道的分析方法大多使用阴离子交换柱及适当浓度的磷酸二氢钾作为洗脱剂,这些分析方法的缺点是随着柱效的降低,化合物峰的保留时间会出现提前的情况。保留时间较短,导致草铵膦峰的理论塔板数较低。峰的响应值较低,不利于相关物质的检测。

针对草铵膦分析检测中遇到的问题,本文采用离子对缓冲盐作为流动相,有效地延长了草铵膦的保留时间,提高了草铵膦峰的理论塔板数。采用 C18 进行分析检测,较离子交换柱保留时间稳定,出峰的响应值较高。

1 材料与实验方法

1.1 试剂与仪器

草铵膦标样(质量分数为 99.5%,浙江大学生物工程研究所提供)、草铵膦原粉(由某公司提供)、十二烷基磺酸钠(离子对试剂)、四丁基溴化铵(离子对试剂)、磷酸(HPLC 级)、乙腈(HPLC 级)、超纯水(电阻率为 18.2 MΩ·cm,25℃)。

Agilent 1200 高效液相色谱仪;DAD 检测器;1200 色谱工作站。

1.2 液相色谱操作条件

流动相:缓冲盐:乙腈=80:20 的缓冲盐配制:十

二烷基磺酸钠 14.42g 溶于 800mL 纯水中,再加入 10mL 四丁基溴化铵(10%),用水稀释至 1000mL,再用 50%磷酸调 pH 至 4.5,混合均匀后超声脱气;色谱柱:Ultimate AQ-C18,5 μm,4.6*250 μm,柱温:35℃;检测波长:195nm,进样量:6 μL,目标化合物保留时间:12.19min。

上述液相色谱条件系典型操作参数,可以根据不同仪器特点对给定的操作参数作适当调整,以获得最佳的效果。草铵膦标样和草铵膦原粉的高效液相色谱图见图 1、图 2。

1.3 测定步骤

(1) 标样溶液的配制

称取草铵膦标样 0.04g (精确至 0.0002g),置于 100mL 容量瓶中,用乙腈溶解并稀释至刻度,摇匀。

(2) 试样溶液的配制

称取草铵膦原粉 0.04g (精确至 0.0002g),置于 100mL 容量瓶中,用乙腈溶解并稀释至刻度,摇匀。

(3) 测定

在上述操作条件下,待仪器基线稳定后,连续注入数针标样溶液,直至相邻两针标样溶液的相应值相对变化 <1.5%后,按照标样溶液、试样溶液、试样溶液、标样溶液的顺序进行测定。

(4) 计算

将测得的两针试样溶液以及试样前后两针标样溶液中草铵膦峰面积分别进行平均。试样中草铵膦质量分数(%)按下式计算:

$$\omega = \frac{A_2 \times m_1 \times P}{A_1 \times m_2} \times 100\%$$

收稿日期:2016-09-20

作者简介:袁晓路(1978-),男,工程师,从事企业管理及农药分析方法开发工作,15357966066,0555-6821888, yx10106_ruibang@163.com;通讯联系人:曾辉(1988-),男,毕业于大连理工大学,工程师,从事精细化学品开发工作,18155532579,0555-6755679, zenghui@mail.dlut.edu.cn。

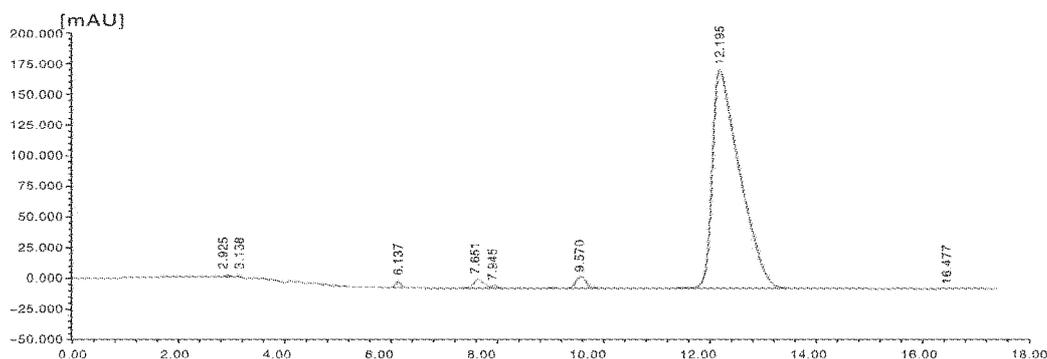


图1 草铵膦标样高效液相色谱图

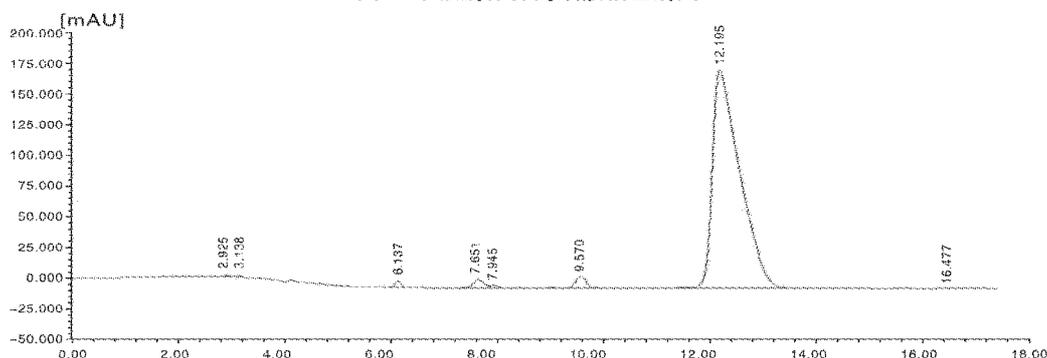


图2 草铵膦原粉高效液相色谱图

式中: A_1 —标样溶液中草铵膦面积的平均值; A_2 —试样溶液中草铵膦面积的平均值; m_1 —标样的质量, g; m_2 —试样的质量, g; P —标样草铵膦的质量分数, %。

2 结果与讨论

(1) 根据文献报道选择检测波长为 195nm。色谱柱选择常用的 Ultimate AQ-C18 反相柱。依据草铵膦物化性质, 选择乙腈和离子对试剂组成的混合缓冲盐作为流动相。为了得到更好的分离效果和峰形, 在 1000mL 流动相中加入适量磷酸调 pH 至 4.5。将流动相按不同比例在色谱柱上进行试验, 最终确定流动相为 ψ (混合缓冲盐: 乙腈)=80:20。在流速 1.0mL/min 时, 有效成分与杂质能得到很好地分离, 峰形对称, 基线平稳, 并且分析时间较短, 提高了工作效率。

(2) 分析方法的线性相关性实验。将 1.3 中配制的标样溶液在上述色谱操作条件下进行分析, 进样量分别为 1、2、3、5、6 μ L, 以草铵膦质量为横坐标, 峰面积为纵坐标绘制标准曲线, 得线性方程为 $y=1759.8x+10.8721$, 其线性相关系数为 0.9998。

(3) 分析方法的精密度实验。从同一产品中准确称取 5 个试样, 在上述色谱操作条件下进行分析, 测得草铵膦的标准偏差为 0.0182, 变异系数为 0.0195% (表 1)。

(4) 分析方法的准确度实验。从已知质量分数的草铵膦试样中称取 5 个试样, 分别加入一定量的草铵膦标样, 在上述色谱操作条件下进行分析, 测得草铵膦的平均回收率为 100.11% (表 2)。

表1 分析方法精密度实验结果

编号	1	2	3	4	5	平均值	标准偏差	变异系数
草铵膦(%)	95.32	95.35	95.34	95.30	95.32	95.33	0.0195	0.0002

表2 分析方法的准确度实验结果

编号	试样称样量(mg)	标样称样量(mg)	理论值(mg)	实测值(mg)	回收率(%)	平均回收率(%)
1	20.56	21.07	40.56	40.54	99.95	
2	20.01	20.81	39.78	39.87	100.23	
3	21.50	19.43	39.83	39.84	100.05	100.11
4	21.29	19.96	40.16	40.20	100.11	
5	19.88	20.33	39.18	39.26	100.20	

Materials Studio 软件在高中化学教学中的应用

马海华¹, 张海荣², 张秀娟^{2,3}, 陆慧娟², 李敏², 韩生华², 刘红艳^{2,3}

(1. 阳泉师范高等专科学校, 山西 阳泉 045200; 2. 山西大同大学化学与环境工程学院, 山西 大同 037003;

3. 太原理工大学煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 山西 太原 037000)

摘要: MS 软件是一款专业的化学计算软件, 可以将抽象的平面教学转变为形象直观的立体教学, 从而活跃课堂气氛, 提高学生化学学习的积极性和课堂效果, 培养学生的创新性思维, 开启学生探索化学的道路。从高中化学教学的实际情况出发, 将 Materials Studio 软件运用于高中化学的课堂教学中, 目的在于帮助学生更好地学习高中化学知识, 帮助教师提高教学质量。

关键词: Materials Studio 软件; 辅助学习; 结构化学; 有机化学

doi: 10.3969/j.issn.1008-553X.2017.02.041

中图分类号: G642.0

文献标识码: A

文章编号: 1008-553X(2017)02-0124-03

Materials Studio 软件(简称 MS 软件)是一款专业的化学计算软件, 它的功能十分强大。该软件可以绘制分子的 3D 模型, 优化分子模型, 计算分析分子的半径、键角、电荷密度等数据, 还可以通过三维角度观察晶体的结构, 确定其晶体参数和晶体类型。此外, MS 软件还可以通过动画的形式模拟有机反应进行的过程, 分析计算化学键的振动方向和振动谱图等^[1-3]。

将 MS 软件应用于高中化学教学中, 将肉眼不可见的微观分子转变为可见的模型, 有助于学生更好地观察分子的结构, 对分子做出更详细的分析, 将枯燥的结构化学和有机化学知识以更加形象生动的三维立体模型和反应模拟动画的形式展现出来^[4]。该方法可以辅助教师的教学, 同时也能极大激发学生学习化学的积极性, 使他们对化学产生探索的欲望, 更深入地学习化学知识, 探究化学世界的奥妙。

1 MS 软件在高中结构化学中的应用

在高中化学《物质结构与性质》的学习中, 分子模型和晶体结构的内容比较抽象, 对数理知识以及空间想象能力要求较高, 而高中生多是对化学宏观物质的学习, 对微观世界了解很少。由于课程本身枯燥抽象, 因而要求学生具备比较强的空间思维能力和想象力, 而这两种能力在学生的日常学习中并没有得到有效地锻炼, 所以使得课程的整个学习过程变得乏味无趣而且吃力。如果教师只是单一地凭借平面图形教学, 效果可能会不太理

想, 易使学生对这部分内容失去学习兴趣^[5-7]。但是在 MS 软件的辅助教学下, 将抽象的平面教学转变为生动形象的立体教学, 对复杂材料的结构进行模拟和重构, 把抽象的晶体结构(晶胞或者原子构型)以简单的可视三维原子球棍模型表示出来, 促进学生直观地理解复杂晶体结构, 提高晶体结构教学的效果, 如对 Al_2O_3 、 Na_2O 和 Fe_2O_3 晶体的结构分析。 Al_2O_3 、 Na_2O 和 Fe_2O_3 是高中阶段学生特别熟悉的物质, 其结构均较为复杂, 对于教师和学生来说, 都比较难以想象, 更加无法得知不同晶面所裸露在外部的原子, 而从 MS 数据库中可以直接将其结构模型导入, 如图 1 所示。在教学过程中, 通过建立晶胞模型, 可以形象地描述晶体结构几何对称理论体系, 使学生更容易学习这部分内容, 激发学生对这部分内容的学习兴趣。

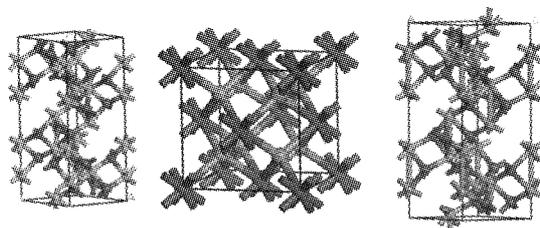


图 1 Al_2O_3 、 Na_2O 、 Fe_2O_3 模型
Fig.1 Al_2O_3 、 Na_2O 、 Fe_2O_3 model

2 MS 软件在高中有机化学中的应用

在《有机化学基础》的学习中, 学习有机物的结构和

收稿日期: 2016-09-30

基金项目: 国家自然科学基金(21506120); 山西大同大学博士启动基金项目(2012-B-07, QD201049)

作者简介: 马海华(1977-), 女, 讲师, 硕士研究生, 从事催化剂的研究工作, 13835317887, mhhtgr@163.com; 通讯联系人: 韩生华, 硕士, 实验师, 研究方向: 有机合成及催化剂, 13593005122, hanshenghua@sina.com。

有机反应过程,对于高中初次接触有机化学的学生来讲,单靠死记硬背将所有的有机反应方程式记住相对有些难度。而这些单调枯燥的有机反应方程式和有机反应机理,对于教师教学也是一个很大的挑战。学生难于理解和教师教学的困难,极大地影响了学生学习的积极性和教师的课堂教学效果。而利用 MS 软件将有机反应过程做成反应动画,通过计算找到有机物的各种性质,从不同的角度观察有机物的构型,有助于学生更好地理解有机反应发生的过程,认识有机物的结构,更好地学习有机化学,更容易记住反应方程式和有机物的结构^[8-10]。如对甲烷结构的分析,图 2 所示是甲烷三维球棍模型和 CPK 模型图示,可以直观地看到其构型是正四面体。虽然在教学过程中也有类似的甲烷球棍教学,但只是一个近似的结构模型,原子之间的距离并不代表实际分子的键长,不能通过教学模型测出其真实的键角和键长,也不能做出动态的旋转。而在 MS 软件中通过优化结构后,可以直接显示出该构型真实的键长和键角(C-H 键长 1.14 Å, H-C-H 键角 109.47°)。

利用 MS 软件从不同角度观察复杂分子的结构,比如乙烷与氯乙烷的结构对比,就非常形象直观。如图 3 所示,是将甲烷之中的一个氢原子用氯原子取代后的结构,在教学模型氯甲烷中,只是单纯地把其中的一个氢原子换成氯原子,其构型未发生变化,则无法直观判断出氯甲烷分子与甲烷分子构型的异同。通过 MS 软件可直观的分析出氯甲烷与甲烷的各项结构参数,进而分析其异同点。氯甲烷中 C-H 键长为 1.085 Å, C-Cl 键长为 1.792 Å, Cl-C-H 之间的键角为 108.57°, H-C-H 之间的键角为 110.44°。通过对比分析,从甲烷变为氯甲烷的过程中,构型由正四面体转变为非四面体。而氯甲烷中 H-C-H 相比甲烷中 H-C-H 之间的键角增大。由图 3 中氯甲烷的 CPK 模型可看出,氯原子的半径比较大,从而空间位阻大,导致 H-C-H 的键角略微变大。在高中阶段运用 MS 软件表述此内容时,可以直观地反映甲烷与氯甲烷的实质性区别。

利用 MS 软件还可以将反应做成 3D 动画,为了方

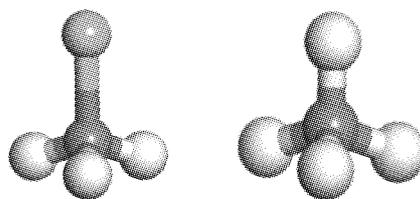


图 2 甲烷模型
Fig.2 Methane model

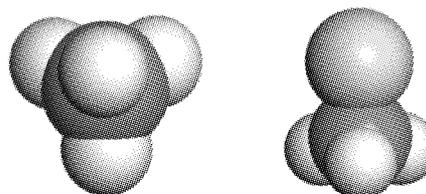
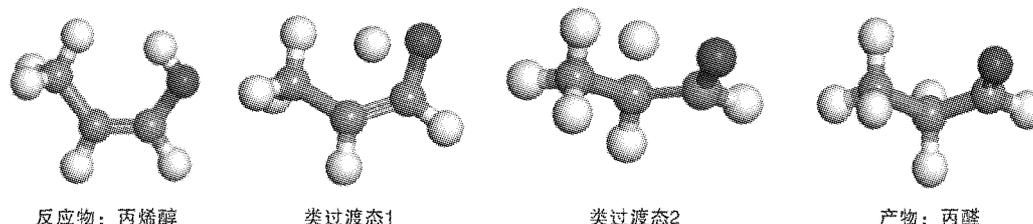


图 3 氯甲烷模型
Fig.3 Methyl chloride model

便在纸上显示,我们给出了如图 4 所示的反应物、产物以及两个类过渡态的结构。在丙烯醇与丙醛之间的转化中,首先,建立反应物丙烯醇和生成物丙醛的两个结构模型;然后对反应物和生成物的结构进行几何优化,优化完成后对反应物与生成物的原子配对;最后,生成一个从反应物到产物的动画。通过播放动画来展示反应轨迹过程,学生通过观看反应过程,直接观察到反应过程中反应物结构所发生的变化:氢原子从氧原子上脱离且逐渐靠近旁边的碳原子,在这一过程中反应物的结构一直变化,也可以直观发现化学反应过程的进行是旧键的断裂与新键的形成。最终脱离的氢原子与碳原子相连,碳原子与氧原子之间的键由单键变为双键, O-C-C 键角由 127.96°减小到 125.31°, H-C-C 键角由 113.61°减小到 111.05°,这样整个反应就已经完成。在观看动画的过程中,可以观察到键角和构型的变化,有利于学生独立思考反应过程,远比教师直接将文字告诉学生有更加显著的效果,从而激发学生的探索欲,养成独立思考的习惯,更容易记忆反应方程式,促进化学知识的学习。

3 结论

总而言之,MS 软件是一款专业的化学计算软件,无论是对化学教学还是化学学习研究都有很大的帮助。在



反应物: 丙烯醇

类过渡态1

类过渡态2

产物: 丙醛

图 4 丙烯醇与丙醛之间的转化模型

Fig.4 The transformed model of allyl alcohol and propanal

教学过程中, 不应该只凭借课本内容去进行教学活动, 应该善于运用各种化学专业软件和其他有助于教学的媒介, 将文字内容以多种形式展现在学生面前; 将呆板的教学模式转变为师生互动的现代教学模式, 有利于学生自主学习能力的提高。学生不再是单纯地接受内容, 而是在接受内容的同时有自己独特的见解, 并且有一个更加广阔视野, 对以后的工作学习都会有很大的帮助。

参考文献

- [1] 吴健. *Materials Studio* 在结构化学教学中一些应用[J]. 高校实验室工作研究, 2007, 3(3): 47-48.
- [2] 李步通. 图软件在结构化学中的应用 [J]. 广东化工, 2014, 41(9): 251-252.
- [3] 徐勇, 王志刚, 刘科高. *Materials Studio* (MS) 结构模拟重构在晶体结构教学中的应用[J]. 中国现代教育装备, 2013(19): 61-63.
- [4] 赵丽娇, 钟儒刚, 甄岩. 计算化学软件在大学有机化学教学中的应用[J]. 计算机与应用化学, 2008, 25(8): 1035-1037.
- [5] 刘涛, 韩玲利. 计算化学软件在结构化学及其实验教学中的应用[J]. 实验技术与管理, 2014, 31(6): 124-126.
- [6] 付婧婧, 黄丹, 廖奕. 计算化学软件在高中化学教学中的应用[J]. 中国校外教育, 2014(2): 161.
- [7] 杨丽明. 大学结构化学在高中化学教学中的地位与应用[D]. 辽宁: 辽宁师范大学, 2005.
- [8] 李玥姣. 化学软件在高中化学教学中的应用现状及实践初探[D]. 云南: 云南师范大学, 2013.
- [9] 张超, 盛绍顶, 汪晓华. 浅谈大数据在高校教学中的应用[J]. 安徽化工, 2015, 41(2): 97-99.
- [10] 钟爱国, 闫华, 戴国梁. MS 软件在苯的亲电多取代反应位预报中的应用[J]. 绍兴文理学院学报, 2010, 30(8): 46-47. □

The Application of Materials Studio Software in the Chemistry Teaching in Senior High School

MA Hai-hua¹, ZHANG Hai-rong², ZHANG Xiu-juan^{2,3}, LU Hui-juan², LI Min²,
HAN Sheng-hua², LIU Hong-yan^{2,3}

(1. Yangquan Normal University, Yangquan 045200, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi Datong University, Datong 037009, China; 3. Key Laboratory of Coal Science and Technology of Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Key Laboratory of Shanxi Province, Taiyuan 030024, China)

Abstract: *Materials Studio* is a professional chemical calculation software. It can transform abstract and plane teaching into visual and stereo one. And it makes class teaching more active. Thus, it can improve the students' enthusiasm and effect of learning chemistry. Besides, it also can cultivate students' innovative thoughts and open their exploration road of chemistry. Based on the chemistry teaching in senior high school, *Materials Studio* is applied to the teaching of chemistry, aiming to help students learn chemistry better and to assist teachers teaching better.

Key words: *Materials Studio* software; assisting learning; structure chemistry; organic chemistry

(上接第 123 页)

3 结论

实验结果表明, 本方法具有较高的准确度和精密度, 线性关系良好, 草铵磷的各个相关物质均有良好的分离度, 主峰有较高的理论塔板数, 可以应用于草铵磷工艺开发以及相关物质分析。

参考文献

- [1] 次素英, 郝立根, 何双艳. 草铵磷铵盐的高效液相色谱测定[J]. 农药, 2008, 47(5): 334-335.
- [2] 黄红英, 虞小华, 王国超. 草铵磷铵盐的高效液相色谱分析[J]. 浙江化工, 2011, 42(12): 29-31. □

Application of Ion Pair Reagents in HPLC Analysis of Glufosinate-ammonium

YUAN Xiao-lu¹, ZENG Hui², WU Hai-xia¹, HUANG Yong-sheng², WANG Jia²

(1. Anhui Costar Biochemical Co., Ltd., Maanshan 243100, China; 2. Provincial Key Laboratory Heterocyclic Chemistry, Maanshan 243100, China)

Abstract: A method for quantitative analysis of Glufosinate-ammonium by HPLC with ion pair buffer salt and acetonitrile solution as mobile phase, Ultimate AQ-C18 column and DAD at 195nm wavelength was described. The result showed that the linear correlation coefficient was 0.9998, the standard deviation was 0.0195, the variation coefficient was 0.0201%, the average recovery was 100.11%.

Key words: ion pairing agent; Glufosinate-ammonium; HPLC

核心实例教学法在复合材料工程专业实践教学中的探索

王静¹, 朱金波¹, 徐初阳¹, 祝培武², 赵凤刚², 林秀玲¹, 潘成岭¹, 潘育松¹, 张超¹, 杜超¹,
于清波¹, 杨继年¹, 王成军¹, 王永刚¹

(1.安徽理工大学材料学院,安徽 淮南 232001;2.上海培生船艇有限公司,上海 200124)

摘要:近年来随着复合材料行业的飞速发展,复合材料高级技术人才的需求从数量到质量都存在缺口,能够进行材料和结构设计的复合材料人才成为需求热点。而复合材料本科教学方面仍然存在重理论、轻实践的问题,实践教学内容陈旧,缺乏系统性。通过核心实例教学法贯穿实践教学环节,可以大幅度提升学生的综合素质能力,培养学生实际产品设计能力,激发学生专业兴趣,达到学以致用目的;同时本方法实践性强,能够与复合材料行业需求背景紧密结合,显著提高了学生的就业竞争力。

关键词:核心实例教学;复合材料工程;专业实践

doi: 10.3969/j.issn.1008-553X.2017.02.042

中图分类号:G424

文献标识码:A

文章编号:1008-553X(2017)02-0127-03

近年来我国经济持续快速发展,随着社会的发展进步,对人才的需求从数量型向技能型转变,需要的是高素质的实用型高技能技术人才。而在信息时代,本科教学最重要的任务不仅是传授知识,而且培养和提高学生实践技能,包括:综合运用所学知识解决实际问题的能力;进行文献调研和分析资料的能力;发现问题并提出问题推进科技发展的能力;创新能力、科研能力及实践能力等。只有多方面培养学生的实践技能,才能真正提高学生的就业竞争力和综合竞争力。

复合材料工程专业的培养目标着眼于培养复合型、应用型高级人才,强调以培养学生具有扎实的理论基础知识,又具有很强的创造性思维和应用能力,使学生成为面向复合材料与工程领域从事教学、科研、开发、生产运行及经营管理等方面的高级工程技术人才。如何提高复合材料工程专业这一新兴专业学生的实践技能呢?最好的方法就是根据行业实际需求,将理论和实践相结合,在实践中发现问题,进而寻求理论解决方案。

1 根据复合材料专业人才需求现状,积极探索实践环节创新方案

目前复合材料需求日益增长,我国复合材料的年均增长率已经达到28%。根据复合材料行业组织JEC集团统计,目前复合材料全球总产量约为900万t,中国占32%,产量超出了欧美,成为世界第一复合材料强国^[1-2]。建筑、汽车、风电等行业的快速发展将带动复合材料产业飞速发展,我国复合材料发展的速度是全世界增长最

快的。复合材料产品用量日益加大,而其性能也千差万别,所以必须根据其使用要求对其进行产品设计,主要包括材料设计、结构设计和工艺设计三个方面。对于复合材料与工程专业学生来说,专业课程覆盖面广,内容繁杂,在实践课程体系中需要掌握的知识与技巧非常多,很难抓住重点;而且传统的实践环节中只包含了基本的复合材料工艺实验,难以赶上行业新技术日新月异发展的脚步,这就对本科教学提出了新的要求,需要在认知实习、课程设计、毕业实习和毕业设计等实践环节中进行创新^[3]。结合复合材料行业需求和学科前沿,边实践边学习理论知识,进而提高学生的综合素质与实践能力。

目前高校开设材料类专业有高分子材料、非金属材料 and 金属材料等专业,开设复合材料专业的高校全国不过10所,企业对能够从事材料设计、结构设计和工艺设计相结合的人才需求很大,高校培养的相关专业毕业生数量和质量都远远不能满足企业需求量^[4-5]。企业更希望高校向他们输送能直接从事复合材料设计的人才。以国内最大的体育船艇企业——上海培生船艇有限公司为例,目前共有工程技术人员120人,其中材料类专业85人,包括无机材料、高分子材料、复合材料,主要分布于纤维制品、基体材料、复合材料、船艇、风电叶片等生产车间;工程技术人员中只有20人从事复合材料工艺,6人从事复合材料产品及结构设计,远远不能满足企业对复合材料综合设计的人才需求。近年来,不少大学根据

收稿日期:2015-09-30

基金项目:安徽理工大学校级教学研究重点项目(2012xjyy023)

作者简介:王静(1977-),女,教授,工学博士,研究方向:材料学,13855418833,jinwang@aust.edu.cn。

复合材料设计人员极度缺乏的现状,把培养“掌握复合材料的成型加工的基本知识,具有正确选择设备进行复合材料研究、复合材料设计、复合材料开发的初步能力”的人才列入培养目标,并开设了《复合材料产品设计》等相关课程^[9]。

我校复合材料与工程专业不仅开设了产品设计、模具设计以及复合材料工厂设计相关的课程,另外还对学生教学实践环节进行了大胆的改革和创新,精心设计典型实例如玻璃钢船艇、碳纤维复合材料船艇等,将课程设计、毕业实习和毕业设计三者相结合,将复合材料产品设计知识穿插在实践过程中传授,且每年都派出师生前往上海培生船艇有限公司实习,并邀请公司董事长祝培武和总工程师赵凤刚来我校对毕业设计进行现场指导。我校每年都有相当大比例的毕业生成功应聘国内船艇企业,还有一些在校研发的船艇设计获得了国家创业基金项目的资助。连续三年来,在我校材料学院五个专业中,复合材料专业的考研率以及考研平均成绩、就业率以及就业质量都名列前茅。

2 核心实例教学法在复合材料工程专业实践中的应用

近三年来,我们在复合材料工程专业进行实践教学改革,以核心实例教学法将课程设计、生产实习和毕业设计的选题相结合,取得了初步成果。课程设计是加深学生对专业课程基础知识和基本理论的理解和掌握,培养学生综合利用知识能力的实践环节之一,其目的是使学生在理论分析、设计与计算、制图、运用标准与规范、查阅设计手册与资料、计算机应用能力等方面获得基础而全面的训练。生产实习是通过实地了解复合材料工厂的生产过程及设备、企业管理、生产组织、技术改造和科研工作的情况,达到联系生产实际,巩固所学专业,培养分析问题和解决问题能力的目的,同时为毕业设计搜集所需的资料。毕业设计是本科学生培养计划中最后一个也是最大的综合性教学环节,是培养学生工程实践能力、理论研究能力和创新意识的重要途径。做好毕业设计工作对培养具有创新精神和实践能力的高素质人才具有极其重要的意义^[7-9]。

我们采用核心实例比如奥运会、亚运会指定的单人赛艇,限制条件为长度、宽度和总重量、成本以及强度、舒适性等,通过对生产流程中铺层、组装、油漆、配件装配四个环节的设计,完成单人赛艇的生产设计。其中主要设计内容有:①成型制备工艺的选择,主要是传统铺糊工艺与预浸料工艺。②实际生产中需要注意的问题,涉及到生产流程中材料的使用及安全问题。③赛艇整体设计,包括船体整体线性及一些材料性能的比较与选

择。④配件和赛艇生产成本计算。将复合材料与工程专业课程设计、毕业实习和毕业设计三个环节进行结合,贯穿起来统一选题。通过课程设计环节对船艇产品设计有初步感性认识,达到找出问题的目的;通过毕业实习环节深入了解船艇制备过程,为系统进行复合材料产品的设计奠定基础;通过毕业设计环节综合提高学生的设计能力;通过手绘和计算机辅助绘图以及铺层工艺计算最终完成产品设计。在条件允许的情况下,按照设计结果制备出真实的产品。通过国内领先技术企业对学生设计方面的技术支持和现场指导,采用核心实例贯穿实践教学环节,可以切实加强校企的交流与合作,充分利用社会资源和企业技术资源,拓宽复合材料产品设计的课题选择范围,提高学校设计课题的实用性和技术性,提高了学生的综合设计能力,增强了学生在就业市场上的核心竞争力,也提高了学生对口专业就业率。学生带着问题参加生产实习,在船艇公司现场工作两到三周的时间,有针对性地了解船艇的设计和生产过程,学到了实用而新颖的工艺,以及许多在课本上学不到的知识,从而有效地调动了学生学习的积极性、主动性。在教师的指导下,通过生产实习过程实现复合材料产品研究现状及存在问题的调研目的,使学生们在生产实际过程中发现问题和技术关键。通过生产实践过程及与企业技术人员交流等多种途径掌握解决问题的方法和步骤,增强学生的综合实践能力,为学生步入社会开展工作奠定基础。

3 核心实例由校内外导师共同设置,推进校企合作,解决实际问题

我们采用双师制教学,即学校教师和企业或研究院所工程师对学生联合培养。我们以本校复合材料专业副教授、教授担任校内导师,邀请培生船艇公司、海螺水泥公司、蚌埠玻璃设计院、上海硅酸盐研究所的工程师、研究员等高级技术人员担任校外导师,在毕业设计阶段分别从理论和实践角度对复合材料与工程专业学生进行产品设计指导。在复合材料产品设计课题的选择与完成过程中,校外导师根据实际研发要求提出设计任务书,并对学生设计产品的生产可操作性等方面重点指导;校内导师则积极从产品设计方法、产品配方设计、工艺流程和软件应用等方面进行指导。对于一些难度较大或者工作量大,研究价值较高的课题则由多位教师和企业技术人员、学生一起组建课题组,联合进行技术攻关研究,这样既能很好地保证复合材料产品设计的质量,提高我校复合材料专业毕业设计的整体水平,同时又能为企业解决工程技术上的实际问题。

复合材料产品设计过程是以学生为主体,教师为客

体参与的一项实践活动,我们按照学校要求布置了一人一题,让学生独立思考,解决问题。部分学生对考研和就业存在一些理解上的误区,以混到毕业证为根本目的,因此对实践教学环节重视不够,在设计过程中不认真查阅资料,存在部分论文抄袭现象。因此我们对于实践教学过程要严格管理,要求指导教师要有高度的责任心、责任感和耐心,能积极调动学生参与复合材料产品设计的主动性和创造性。在大学一年级就开始不断对学生进行专业思想教育,充分发挥学生自身的积极性和主动性,鼓励学生积极参与到复合材料产品设计研究工作中。同时在课程设计和毕业设计过程中进行质量监控,开题报告、中期检查、答辩过程都非常严格,以确保复合材料产品设计的质量和水平。采用核心实例进行复合材料产品设计,指导教师根据研发或生产实际拟定设计题目及设计主要内容,在此基础上制定详细的设计指导书、实习指导书、设计任务书和实习任务书。学生获得复合材料产品设计任务后,必须制定出拟定详细的开题报告,汇报课题所属领域的国内外研究现状、课题的重点和难点、产品设计方法和流程、产品设计软件学习情况、毕业实习企业同类产品设计及生产现状等。在完成设计任务后,学生应汇报产品具体设计过程及关键问题解决情况,并展望在此设计结果基础上制备出的复合材料的产品情况以及可以改进的地方等。

4 结论

对于工科院校来说,不断改进实践教学,形成新的教学理念,对于提高人才培养质量和社会适应性具有重要意义,也是本科教育能够长足发展的保障。通过三年来的实践教学改革,核心实例教学法贯穿实践教学环节,使得复合材料产品设计能力培养方案得到实施。从

学生角度看,可以大幅度提升学生的综合素质能力,培养学生综合运用知识的能力,达到学以致用目的,有助于学生对专业知识更深层次的理解,激发专业兴趣;同时本方法实践性强,能够与复合材料行业需求背景紧密结合,显著提高了学生的就业竞争力。从教师角度来看,复合材料与工程专业设计和实习与实践相结合,且以国内最先进或者最新的产品作为核心实例进行探索,也拓展了教师的视野和专业知识面,同时也有利于教师进一步搞好教学和科研工作。从企业和科研院所角度来看,可以大大缩短他们对新进人才的培养时间并降低培养成本,直接从高校应届毕业生中招聘到更加适合复合材料设计的高级综合性人才。

参考文献

- [1] 高萍.“十二五”复合材料发展重点和方向解读[J]. 玻璃钢与复合材料, 2012(1):92-93.
- [2] 全球复合材料销量年增长将达 6%[N]. 中国玻璃钢网. <http://www.51frp.com/news/html/Price/10159.html>.
- [3] 赵相君,张培培.开放性实验教学促进学生创新素质培养的探讨[J]. 湖北广播电视大学学报, 2013, 23(1):97-98.
- [4] 潘秋红,黄瑶,王雪刚.材料学科毕业设计要实现产学研结合[J]. 中国冶金教育, 2008(6):38-39.
- [5] 王翔,王钧,杨小利.复合材料与工程专业综合性实验的设计与探讨[J]. 科教文汇, 2012(9):54-55.
- [6] 安连锁,米增强,尚锦山,等.面向 21 世纪高等工程教育实验和工程实践教学体系改革的研究与探索 [J]. 实验技术与管理, 2000, 17(1):1-5.
- [7] 周竞学.理工科实验教学的内涵、功能及其类型[J]. 实验技术与管理, 2004, 21(4):71-74.
- [8] 侯学元,韩淑华.基于“核心实例贯穿式”的金工实训教学模式研究与实践[J]. 大学教育, 2014(11):147-149.□

Application of Core Examples Teaching Method in Practice Teaching of Composites Materials and Engineering

WANG Jing¹, ZHU Jin-bo¹, XU Chu-yang¹, ZHU Pei-wu², ZHAO Feng-gang², LIN Xiu-ling¹,
PAN Cheng-ling¹, PAN Yu-song¹, ZHANG Chao¹, DU Chao¹, YU Qing-bo¹,
YANG Ji-nian¹, WANG Cheng-jun¹, WANG Yong-gang¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China;
2. Shanghai Peisheng Boat Co., Ltd., Shanghai 200124, China)

Abstract: In recent years, with the rapid development of composite material industry, composite senior technical personnel demand gap became serious from quantity to quality. Personnel of composite materials and structure design become hot demand. But there still exists the problem of heavy theory, light practice in the undergraduate education of composite materials. Through core examples teaching methods, it can greatly enhance the students' practical ability of product design, the cultivation of comprehensive quality, stimulate students' interest, realize the purpose of learn in order to practice. At the same time the method is very practical, can be closely integrated with the composite industry demand background, significantly improve the students' employment competitiveness.

Key words: core examples teaching method; composite materials engineering; professional practice