



01
2025

材料科学与应用技术

Materials Science and Applied Technology

Volume 4 Issue 1 February 2025 ISSN 3060-883X (Print) 2811-0307 (Online)



Nanyang Academy of Sciences Pte. Ltd.
Tel.: +65 65881289

E-mail: contact@nassg.org
Add.: 12 Eu Tong Sen Street #07-169 Singapore 059819



材料科学与应用技术 Materials Science and Applied Technology

Volume 4 Issue 1 February 2025 ISSN 3060-883X (Print) 2811-0307 (Online)



中文刊名：材料科学与应用技术

ISSN: 3060-883X (纸质) 2811-0307 (网络)

出版语言：华文

期刊网址：<http://journals.nassg.org/index.php/msat>

出版社名称：新加坡南洋科学院

Serial Title: Materials Science and Applied Technology

ISSN: 3060-883X (Print) 2811-0307 (Online)

Language: Chinese

URL: <http://journals.nassg.org/index.php/msat>

Publisher: Nan Yang Academy of Sciences Pte. Ltd.

《材料科学与应用技术》征稿函

Database Inclusion



Google Scholar



Crossref



China National Knowledge Infrastructure

版权声明/Copyright

南洋科学院出版的电子版和纸质版等文章和其他辅助材料，除另作说明外，作者有权依据Creative Commons国际署名—非商业使用4.0版权对于引用、评价及其他方面的要求，对文章进行公开使用、改编和处理。读者在分享及采用本刊文章时，必须注明原文作者及出处，并标注对本刊文章所进行的修改。关于本刊文章版权的最终解释权归南洋科学院所有。

All articles and any accompanying materials published by NASS Publishing on any media (e.g. online, print etc.), unless otherwise indicated, are licensed by the respective author(s) for public use, adaptation and distribution but subjected to appropriate citation, crediting of the original source and other requirements in accordance with the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International (CC BY-NC 4.0) license. In terms of sharing and using the article(s) of this journal, user(s) must mark the author(s) information and attribution, as well as modification of the article(s). NASS Publishing reserves the final interpretation of the copyright of the article(s) in this journal.

Nanyang Academy of Sciences Pte. Ltd.
12 Eu Tong Sen Street #07-169 Singapore 059819

Email: info@nassg.org

Tel: +65-65881289

Website: <http://www.nassg.org>



期刊概况：

中文刊名：材料科学与应用技术

ISSN: 3060-883X (Print) 2811-0307 (Online)

出版语言：华文刊

期刊网址：<http://journals.nassg.org/index.php/msat>

出版社名称：新加坡南洋科学院

出版格式要求：

- 稿件格式：Microsoft Word
- 稿件长度：字符数（计空格）4500以上；图表核算200字符
- 测量单位：国际单位
- 论文出版格式：Adobe PDF
- 参考文献：温哥华体例

出刊及存档：

- 电子版出刊（公司期刊网页上）
- 纸质版出刊
- 出版社进行期刊存档
- 新加坡图书馆存档
- 中国知网（CNKI）、谷歌学术（Google Scholar）等数据库收录
- 文章能够在数据库进行网上检索

作者权益：

- 期刊为 OA 期刊，但作者拥有文章的版权；
- 所发表文章能够被分享、再次使用并免费归档；
- 以开放获取为指导方针，期刊将成为极具影响力的国际期刊；
- 为作者提供即时审稿服务，即在确保文字质量最优的前提下，在最短时间内完成审稿流程。

评审过程：

编辑部和主编根据期刊的收录范围，组织编委团队中同领域的专家评审员对文章进行评审，并选取专业的高质量稿件进行编辑、校对、排版、刊登，提供高效、快捷、专业的出版平台。

材料科学与应用技术

Materials Science and Applied Technology

Volume 4 Issue 1 February 2025
ISSN 3060-883X (Print) 2811-0307 (Online)

主 编

邢宝林

河南理工大学, 中国

编 委

余 鹏 Peng Yu

刘恩超 Enchao Liu

高 飞 Fei Gao

郝名扬 Mingyang Hao

- 1 YS/T 1027-2024《磷酸铁锂》行业标准解读
/ 邱志平 孙言 金青青 周永辉 李意能
- 5 高强度直流变压器拉板制造工艺研发
/ 郭源成 康雅华
- 8 重型工程救援车辆车身结构强度分析与改进设计
/ 李亚蕾 吴茂伟 洪吉发
- 11 影响浸出母液稀土回收率和产品质量因素
/ 王朝鹏
- 14 非线性光学晶体 $\text{NaRbMgP}_2\text{O}_7$ 氧空位性质的理论研究
/ 曾青林 张延午 侯春菊 张旭
- 17 烧结法熟料窑氮氧化物的形成及调控的探究
/ 赵卫
- 20 超高性能混凝土 (UHPC) 的应用与发展思考
/ 徐莎莎 李伟 江慧 张宏泽
- 23 纤维增强复合材料表面防护涂层相关阐述
/ 马耀
- 26 生物基丁二酸结晶过程研究
/ 姚逸 张佳龙 滕飞 章无怨 曾祥斌
- 29 相变储能材料在建筑节能中的研究
/ 翟宝庆 袁灿灿
- 32 扫描电镜能谱仪在涂料中的应用研究
/ 郑苑萍 孙钢涛
- 1 Interpretation of the Industry Standard for YS/T 1027-2024
Lithium Iron Phosphate
/ Zhiping Qiu Yan Sun Qingqing Jin Yonghui Zhou
Yineng Li
- 5 Development of manufacturing process for high strength
AC adapter
/ Yuancheng Guo Yahua Kang
- 8 Structural strength analysis and improved design of heavy
engineering rescue vehicle body
/ Yalei Li Maowei Wu Jifa Hong
- 11 Factors affecting the recovery rate and product quality of
the leached mother liquor
/ Chaopeng Wang
- 14 Theoretical study on the vacancy properties of nonlinear
optical crystal $\text{NaRbMgP}_2\text{O}_7$ Oxygen
/ Qinglin Zeng Yanwu Zhang Chunju Hou Xu Zhang
- 17 Exploration into the Formation and Regulation of Nitrogen
Oxides in Sintering Process Clinker Kilns
/ Wei Zhao
- 20 Application and development thinking of super-high per-
formance concrete (UHPC)
/ Shasha Xu Wei Li Hui Jiang Hongze Zhang
- 23 The surface protective coating of fiber reinforced compos-
ite materials
/ Yao Ma
- 26 Research on the Crystallization Process of Biobased Suc-
cinic Acid
/ Yi Yao Jialong Zhang Fei Teng Wuyuan Zhang
Xiangbin Zeng
- 29 Research on phase-change energy storage materials in
Building energy conservation
/ Baoqing Zhai Cancan Yuan
- 32 Application study of SEM spectrometer in coating
/ Yuanping Zheng Gangtao Sun

Interpretation of the Industry Standard for YS/T 1027-2024 Lithium Iron Phosphate

Zhiping Qiu¹ Yan Sun¹ Qingqing Jin¹ Yonghui Zhou¹ Yineng Li²

1. Shenzhen Dynanonic Co., Ltd., Shenzhen, Guangdong, 518000, China

2. Qujing Dynanonic Co., Ltd., Qujing, Yunnan, 655011, China

Abstract

Lithium iron phosphate (LiFePO_4) is widely used in energy storage systems and new energy vehicles because of its excellent performance, low price and no pollution to the environment. With the progress of technology and changes in market demand, the performance requirements for lithium iron phosphate materials and their battery products are also changing and improving. The industry urgently needs to revise the “lithium iron phosphate” industry standards, aimed at further standardizing the development of lithium iron phosphate materials, improving product quality, promoting technological progress of lithium iron phosphate batteries and meeting market demand. This article interprets the newly revised “lithium iron phosphate” industry standard, explains the background of the development of the standard, and analyzes the basis for determining the main indicators in the standard, in order to help users understand the new standard easily.

Keywords

lithium-ion battery; lithium iron phosphate; industry standard

YS/T 1027-2024《磷酸铁锂》行业标准解读

邱志平¹ 孙言¹ 金青青¹ 周永辉¹ 李意能²

1. 深圳市德方纳米科技股份有限公司, 中国·广东 深圳 518000

2. 曲靖市德方纳米科技有限公司, 中国·云南 曲靖 655011

摘要

磷酸铁锂 (LiFePO_4) 具有综合性能优良、价格便宜、对环境无污染等优点, 在储能系统和新能源汽车方面得到广泛应用。随着技术的进步和市场需求的变化, 对磷酸铁锂材料及其电池产品的性能要求也在不断变化和提高。为进一步规范磷酸铁锂材料发展, 提高产品质量, 推动磷酸铁锂电池技术进步, 满足市场需求, 亟需修订《磷酸铁锂》行业标准。本文对新修订的《磷酸铁锂》行业标准进行解读, 阐释标准修订的背景, 对标准中主要技术指标确定的依据进行解析, 以帮助用户更好地理解新标准。

关键词

锂离子电池; 磷酸铁锂; 行业标准

1 引言

磷酸铁锂作为一种新型的锂离子电池正极材料, 因其结构稳定、容量高、安全性好、价格便宜等优良特性, 在电动汽车、电动工具、储能系统等领域应用日益广泛^[1-2]。自 2015 年 YS/T1027-2015《磷酸铁锂》行业标准首次发布实施后^[3], 该标准对行业的规范发展起到了重要的支撑作用。随着技术的进步和市场需求的变化, 对磷酸铁锂材料及其电池产品的性能要求也在不断提高, YS/T 1027-2015 由于部分

指标缺失、老化滞后, 无法满足当下市场需求。为满足行业发展的需要, 工业和信息化部于 2022 年正式立项修订《磷酸铁锂》行业标准(计划编号 2022-0061T-YS), 该项目由常州锂源新能源科技有限公司、四川锂源新材料有限公司、深圳市德方纳米科技股份有限公司、湖北万润新能源科技股份有限公司等磷酸铁锂主要生产企业合作起草, 旨在更新产品技术指标、保证标准内容与与时俱进, 新标准已于 2024 年 10 月 24 日正式发布。YS/T1027-2024《磷酸铁锂》行业标准对于推动行业技术进步、提高产品质量、保障市场公平竞争具有重要意义。本文主要分析 YS/T 1027《磷酸铁锂》新旧版本的技术内容变化, 以帮助相关从业人员更好地理解新标准的技术指标, 避免在执行新标准时产生疑惑。

【基金项目】云南省标准化研究项目“锂离子电池用磷酸盐系正极材料标准体系研究”。

【作者简介】邱志平(1991-), 男, 中国广东云浮人, 硕士, 工程师, 从事锂离子电池材料及其标准化研究。

2 《磷酸铁锂》行业标准解读

2.1 新旧标准技术指标对比

经过对比, YS/T 1027-2024 相对于 YS/T 1027-2015 发

生较大变化, YS/T 1027-2024 按用途将产品分为储能型产品和动力型产品, 调整了 12 项技术指标值, 新增了 10 项技术指标, 4 项技术指标不变, 详见表 1。

表 1 YS/T 1027 新旧标准技术指标对比

技术指标		YS/T 1027-2015	YS/T 1027-2024		变化内容
			储能型产品	动力型产品	
主元素含量 (%)	Li	3.9~5.0	3.9~5.0		不变
	Fe	33.0~36.0	33.0~36.0		不变
	P	18.0~20.0	18.0~20.5		上限提高
	C	/	1.0~1.6		新增
杂质元素含量 ^a (%)	Ca	≤0.03	≤0.03		不变
	Na	≤0.03	/		改为 Na+K 总量
	Na+K	/	≤0.06		
	Cu	≤0.005	/		改为 Ni+Cr+Cu+Zn 总量
	Zn	≤0.03	/		
	Ni+Cr+Cu+Zn	/	≤0.025		
水分含量 (%)		≤0.2	≤0.1		缩小范围
磁性异物	磁性异物含量 (%)	/	≤0.0003		新增
	大颗粒磁性异物个数 ^b (Pcs/kg)	/	≤200		新增
pH 值		9.0~11.0	8.0~10.0		缩小范围
外观质量		颜色均一, 无结块、无夹杂物	颜色均一的灰黑色粉末, 无结块、无夹杂物		新增“灰黑色”
晶体结构		符合 JCPDS (01-83-2092)	符合 JCPDS (01-83-2092)		不变
粒径分布 (μm)	D ₁₀	/	≥0.20		新增
	D ₅₀	2.0~5.0	0.50~2.00		缩小范围
	D ₉₀	/	≤15.00		新增
	D ₉₉	/	≤25.00		新增
	D _{max}	≤40	/		删除
振实密度 (g/cm ³)		≥0.70	≥0.60	≥0.70	细分
压实密度 (g/cm ³)		/	≥2.30	≥2.45	新增
粉末电阻率 (Ω·cm)		/	≤80	≤50	新增
比表面积 (m ² /g)		≤20.0	8.0~15.0		缩小范围
电化学性能	0.1C 首次放电比容量 (mAh/g)	≥140.0	≥153.0	≥154.0	提高
	0.1C 首次充电效率 (%)	≥85.0	≥95.0		提高
	1C 放电比容量 (mAh/g)	/	/	≥130	新增
	循环寿命 ^c (次)	≥2000	≥5000	≥4000	提高

^a因需要掺杂的元素不能视为杂质, 如 Ti、V、Mg、Zr 等。

^b大颗粒磁性异物为粒径不小于 10 μm 的磁性异物。

^c循环至达到第一次放电容量 80% 时的循环次数为产品的循环寿命。

2.2 化学成分

在化学成分方面, YS/T 1027-2024 主要发生以下变化:

①将磷含量的上限放宽至 20.5%; ②磷酸铁锂需进行碳包覆以提高导电率, YS/T 1027-2024 增加了碳含量的指标, 规定碳含量在 1.0%~1.6% 范围内; ③Li、Na 和 K 元素为同族元素, 在循环过程中 Na 和 K 元素可能通过扩散作用影响锂离子与正极材料之间的作用, 导致正极材料的结构破坏, 加速电池性能的衰退, YS/T 1027-2024 将 Na 含量指标改为 (Na+K) 总含量, 规定 (Na+K) 的含量应不大于 0.06%; ④当正极材料中存在 Ni、Cr、Cu、Zn 等金属杂质时, 电池化成阶段的电压达到这些金属元素的氧化还原电位后, 这些金属就会先在正极氧化再到负极还原, 当负极处的金属单质累积到一定程度时, 其沉积金属坚硬的棱角就会刺穿隔膜, 造成电池自放电, 严重影响电池的性能和使用寿命, YS/T 1027-2024 将 Cu、Zn 含量指标改为 (Ni+Cr+Cu+Zn) 总含量, 规定 (Ni+Cr+Cu+Zn) 含量应不大于 0.025%。

2.3 水分含量

磷酸铁锂中的水分含量过高时, 会导致结构发生变化, 形成不稳定的氢氧化物, 从而影响其比容量和稳定性。同时, 过高的水分还可能引起磷酸铁锂电池的膨胀或开裂, 降低其循环稳定性。水分含量对电池的电化学性能也有显著影响, 例如, 在充放电过程中, 正极材料中的水分可能参与电化学反应, 生成对电池性能有害的物质, 如氢氟酸 (HF), 这会进一步导致电池容量衰减、安全性下降、循环性能恶化。YS/T 1027-2024 对水分含量要求更为严格, 要求水分含量应不大于 0.1%。

2.4 磁性异物

磷酸铁锂中的磁性异物, 如 Fe、Cr、Ni、Zn 的单质或化合物, 在电池充放电过程中可能会引发电池内部短路, 导致电池迅速发热, 甚至可能引发火灾或爆炸, 从而降低电池的安全性。磁性异物还可能引起电池的自放电现象, 即电池在存储或未使用状态下自行放电, 导致电池容量的损失和寿命的缩短。因此, 在生产过程中, 磷酸铁锂生产企业应尽最大能力降低磁性异物含量, 提高产品的品质。YS/T 1027-2024 新增了磁性异物含量和大颗粒磁性异物个数的要求, 规定磁性异物含量应不大于 0.0003%, 大颗粒磁性异物个数应不大于 200 Pcs/kg。

2.5 pH 值

pH 值过高, 表明材料含碱量高, 在配制正极浆料时会导致黏度过高, 不利于正极片的涂布。而适宜的 pH 值有助于确保磷酸铁锂在充放电过程中保持稳定, 避免发生不必要的化学反应, 从而延长电池的使用寿命。YS/T 1027-2024 缩小了 pH 值的范围, 规定 pH 值在 8.0~10.0 范围内。

2.6 外观质量

YS/T 1027-2024 在外观质量方面明确要求产品的颜色为“灰黑色”, 因为经过碳包覆工艺处理的磷酸铁锂呈现灰

黑色。

2.7 晶体结构

YS/T 1027-2015 和 YS/T 1027-2024 都规定产品的晶体结构应符合 JCPDS (01-83-2092), 无变化。

2.8 粒径分布

理想的粒度分布可以优化锂电池的能量容量和倍率性能, 一般来说, 倍率型材料通常具有较小的 D_{50} 值, 以缩短 Li^+ 在正极颗粒内部固相扩散的距离。而高压实型材料则采用较大的 D_{50} 值, 并通过双峰分布等方式实现最密堆积效果, 提高电池的体积能量密度。YS/T 1027-2024 在粒径分布方面有较大变化, 新增了 D_{10} 、 D_{90} 、 D_{99} , 缩小 D_{50} 的范围值, 删去 D_{\max} , 规定粒度分布特征值范围满足: D_{10} 不小于 $0.20 \mu\text{m}$, D_{50} 应在 $0.50\sim 2.00 \mu\text{m}$ 范围内, D_{90} 应不大于 $15.0 \mu\text{m}$, D_{99} 应不大于 $25.0 \mu\text{m}$ 。

2.9 振实密度

振实密度是材料形貌和粒度分布的外在表现, 会间接影响电池的能量密度。振实密度较高的磷酸铁锂能够在单位体积内填充更多的活性物质, 从而提高电池的能量密度。YS/T 1027-2024 对储能型产品和动力型产品有不同的振实密度要求, 新能源汽车更为关注动力电池的体积, 因此规定动力型产品的振实密度应不小于 0.70g/cm^3 , 而储能电池对体积要求就没那么高, 规定储能型产品的振实密度应不小于 0.60g/cm^3 。

2.10 压实密度

压实密度与电池的容量密切相关, 一般来说, 压实密度越大, 单位体积内能堆积的活性物质质量就越大, 从而电池的容量也就越高。适当的压实密度可以提高电池的放电容量, 降低内阻, 减少极化损耗, 从而延长电池的循环寿命。YS/T 1027-2024 新增了压实密度的指标, 规定储能型产品的压实密度应不小于 2.30g/cm^3 , 动力型产品的压实密度应不小于 2.45g/cm^3 。

2.11 粉末电阻率

磷酸铁锂粉末电阻率是评估其导电性能的重要参数, 直接影响锂离子电池的充放电性能、循环寿命以及安全性。磷酸铁锂本身的电子导电性较差, 这导致其在实际应用中, 尤其是在高倍率充放电时, 其实际比容量较低, 这是制约磷酸铁锂电池产业发展的一个难点。通过优化颗粒形貌、粒度分布、碳包覆以及添加导电剂等措施, 可以降低电阻率, 提高电池的导电性能和整体性能。YS/T 1027-2024 新增了粉末电阻率的指标, 规定储能型产品的粉末电阻率应不大于 $80 \Omega \cdot \text{cm}$, 动力型产品的粉末电阻率应不大于 $50 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

2.12 比表面积

比表面积反映了单位质量材料颗粒的总表面积。比表面积较大的磷酸铁锂颗粒具有更多的表面活性位点, 有利于锂离子的嵌入和脱嵌, 从而提高电池的电化学性能。然而, 比表面积过大也可能导致材料的电化学性能过于活跃,

引起团聚、极片加工困难等问题。YS/T 1027-2024 缩小了比表面积的范围值,规定磷酸铁锂的比表面积应在 $8.0 \text{ m}^2/\text{g} \sim 15.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 的范围内。

2.13 电化学性能

2.13.1 0.1C 首次放电比容量

磷酸铁锂的首次放电比容量是一个重要的电化学性能指标,受到多种因素的影响,包括制备工艺、材料纯度、颗粒尺寸、烧结温度以及测试条件等,其理论比容量为 170 Ah/kg 。YS/T 1027-2024 提高了首次放电比容量的指标值,规定了储能型磷酸铁锂的首次放电比容量不小于 153.0 mAh/g ,动力型磷酸铁锂的首次放电比容量不小于 154.0 mAh/g 。

2.13.2 0.1C 首次充放电效率

首先,从材料结构来看,磷酸铁锂材料本身具有较好的电化学性能,包括较高的理论比容量、较好的循环稳定性和较高的安全性等,这些特性使得磷酸铁锂电池在首次充放电过程中能够保持较高的效率。其次,从实际应用中的测试数据来看,磷酸铁锂电池的首次充放电效率也表现出了较高的水平。YS/T 1027-2024 提高了首次充放电效率的指标值,规定磷酸铁锂的首次充放电效率应不小于 95.0% 。

2.13.3 1C 放电比容量

应用于新能源汽车的锂离子电池往往需要瞬时大功率供电,这就要求应用于动力电池的正极材料具有优异的倍率性能。YS/T 1027-2024 新增了动力型产品大倍率放电比容量的指标,规定动力型产品 1C 放电比容量应不小于 130.0 mAh/g ,而储能电池很少大功率放电的应用场景,因此对储能型产品的 1C 放电比容量不作要求。

2.13.4 循环寿命

磷酸铁锂由于其稳定的晶体结构,电池的容量衰减速度相对较慢,提高了电池的循环寿命。YS/T 1027-2024 提高了循环寿命的指标值,规定放电容量达到第一次循环放电容量的 80% 时,储能型产品循环次数应不小于 5000 次,动力型产品循环次数应不小于 4000 次。

3 标准实施展望

《2024—2029 年中国磷酸铁锂产业链需求预测及发展趋势前瞻报告》显示,2023 年磷酸铁锂产能不断释放,截至 2023 年年底,中国磷酸铁锂产能达到 341.7 万吨,整体产能利用率不足 50% ,从规划产能来看,2026 年年底各企业合计规划磷酸铁锂产能将达到 1297.9 万吨^[4]。产能的严

重过剩影响了行业的健康发展,《磷酸铁锂》行业标准的修订和实施可在淘汰落后产能方面发挥着关键作用,促进落后产能的退出,增强优势产品的竞争力,保证行业整体的可持续发展。此外,淘汰落后产能有助于减少能源消耗和污染物排放,从而改善环境质量。对于提高整个社会的资源利用效率、经济效益,以及实现内循环的可持续发展具有深刻的意义。

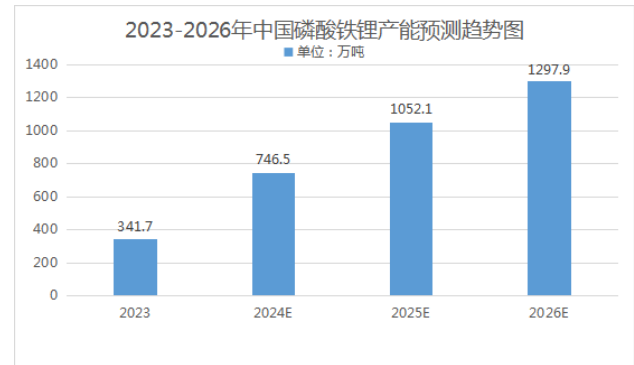


图 1 中国磷酸铁锂产量预测趋势图

4 结语

本文对新修订的《磷酸铁锂》行业的技术指标进行解读,旨在帮助标准从业者和相关企业更好地理解新标准的主要技术内容,使该标准真正成为更多相关配套标准的制定依据。通过上述解读可以发现,在修订《磷酸铁锂》行业标准的过程中,充分考虑了当前磷酸铁锂技术水平和未来发展趋势,提出了合理的技术指标,这有助于引导企业加大研发投入,推动技术创新,提高产品的竞争力。标准的修订和实施有助于推动磷酸铁锂生产企业不断提升产品质量,确保产品符合标准要求。随着标准的不断完善和推广,磷酸铁锂产业将朝着更加规范化、标准化的方向发展。

参考文献

- [1] 梅洋,张强.锂离子电池磷酸铁锂正极材料的研究进展[J].化工科技,2024,32(02):88-92.2024.02.005.
- [2] 林鹤,马亮,王全恒,等.磷酸铁锂电池的优势及其性能对比分析[J].专用汽车,2024,(05).1004-0226.2024.05.028.
- [3] YS/T 1027-2015 磷酸铁锂[S].
- [4] 2024—2029年中国磷酸铁锂产业链需求预测及发展趋势前瞻报告[Z].

Development of manufacturing process for high strength AC adapter

Yuancheng Guo¹ Yahua Kang²

1. Shenyang Vocational and Technical College, Shenyang, Liaoning, 110045, China

2. Shenyang Transformer Group Co., Ltd., Shenyang, Liaoning, 110027, China

Abstract

large power transformer body weight of hundreds of tons, clamps and pull plate is the hundreds of tons of weight of the body bones, play a supporting and protective role. But because of the limitation of the structure and size, the pull plate can not have enough margin in the thickness as the clamp, the thin and narrow tension plate becomes the key point, the weak point of the whole force, and the strength of the tension plate becomes a crucial link. This paper describes the manufacturing and development process of high strength AC adapter plates for UHV body assembly, focusing on the selection of chinese-made steel and the development of welding technology, two key points in the R & D process are analyzed and elaborated in detail.

Keywords

AC adapter; pull plate; steel; welding

高强度直流变压器拉板制造工艺研发

郭源成¹ 康雅华²

1. 沈阳职业技术学院, 中国·辽宁 沈阳 110045

2. 特变电工沈阳变压器集团有限公司, 中国·辽宁 沈阳 110027

摘要

大型电力变压器器身重达几百吨, 夹件及拉板则是这几百吨重器身的骨骼, 起到支撑保护作用。夹件厚重, 强度方面可以通过提高板厚来保障; 但由于结构及尺寸的限制, 拉板则不能像夹件那样在厚度上有足够的裕度, 在频繁的器身起吊过程中, 又薄又窄的拉板成了整个受力的关键点、薄弱点; 进而拉板的强度成为至关重要的一个环节。本文介绍了针对特高压直流变压器器身总装中所需的高强度拉板的制造研发过程, 文中重点从中国国产化钢材的选择、焊接工艺的研发两方面展开, 将研发过程中的两大攻关要点进行了详细的分析与阐述。

关键词

直流变压器; 拉板; 钢材; 焊接

1 概述

以往中国变压器制造商生产或组装的大容量直流变压器, 其中的拉板部件均依赖整体进口, 即从德国或瑞典进口。相关制造商一直对钢材的种类、焊接工艺参数、产品性能数据等严格保密, 中国一直无法自主生产。为了打破垄断, 实现该部件可以自主化生产、掌握该部件的制造核心技术、降低该部件产品成本, 技术人员开展了针对直流变压器拉板自主化生产的工艺研发工作。

2 拉板国产钢材选择

2.1 进口拉板钢材指标概述

拉板结构如图 1 所示, 其中项 1、2 为拉板条, 项 3 为钩板, 项 4 为螺杆。利用一件进口拉板实物, 研究人员开展了针对各个部位的化学成分分析及机械性能测试。

根据对拉板进行实物测量的情况, 判定拉板由钩板、拉板条及螺杆三部分焊接组成。

通过分别在钩板、拉板条及螺杆中取样进行化学成分分析及力学性能试验, 归纳其钢材特点及共性要求如下:

螺杆: 为调质状态供货, 抗拉强度不低于 800MPa, 屈服强度不低于 700MPa, 伸长率不低于 15%; 化学成分碳在 0.17~0.23 之间, 属低碳钢范畴, 硫、磷杂质均 ≤0.035, 其他为微量合金元素。

中间板(拉板条): 为调质状态供货, 抗拉强度不低于 980MPa, 屈服强度不低于 785MPa, 伸长率不低于

【作者简介】郭源成(1983-), 男, 中国辽宁辽阳人, 本科, 副教授、高级工程师, 从事机械、金属材料研究。

11%；化学成分碳在 0.13~0.18 之间，属低碳钢范畴，硫杂质 ≤ 0.3 ，磷杂质 ≤ 0.025 ，其他为微量合金元素。

钩板：为调质状态供货，抗拉强度不低于 790MPa，屈服强度不低于 685MPa，伸长率不低于 16%；化学成分碳在 0.12~0.21 之间，属低碳钢范畴，硫杂质 ≤ 0.3 ，磷杂质 ≤ 0.025 ，其他为微量合金元素。

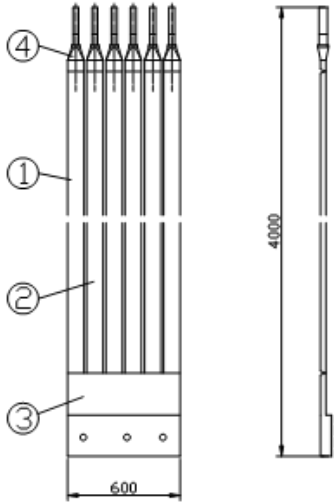


图 1 拉板结构示意图

根据上述分析结果，得出进口拉板的材质特点应为：每种钢材的屈服强度与抗拉强度均存在一定数值差，至少在 100~195MPa，这说明材质具有非常不错的塑性；含碳量均在 0.12~0.23 范围，均为低碳钢；屈服强度均在 700MPa 以上，为高强度；均为调质状态供货，为调质钢。

2.2 中国产拉板材料选择

对应进口拉板的各项性能指标，通过市场调研，选取的钢材如下：

螺杆：选择了中国产的 20CrMnTi。选择理由是其含碳量为 0.17，为低碳钢；屈服强度为 1140MPa，为高强度；

硫杂质为 0.0005、磷杂质为 0.014，满足要求；钢材的屈服强度与抗拉强度均存在 300MPa 差值，材质的伸长率为 14%。20CrMnTi 钢的力学性能见表 1。

表 1 20CrMnTi 钢的力学性能

钢种型号	材料规格	σ_b (MPa)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	伸长率 (%)
20CrMnTi	$\phi 30\text{mm}$	1440	1140	14

拉板条：选择了中国产的 BWELDY960QL。选择理由是含碳量为 0.18，为低碳钢；屈服强度为 960MPa，为高强度；硫杂质为 0.01，磷杂质为 0.02，满足要求；钢材的屈服强度与抗拉强度存在 30MPa 差值，材料的塑性不占优势，伸长率为 12%。BWELDY960QL 钢的力学性能见表 2。

钩板：选择了国产的 S690Q。选择理由是含碳量为 0.09，为低碳钢；屈服强度为 815MPa，为高强度；硫杂质为 0.006，磷杂质为 0.016，满足要求；钢材的屈服强度与抗拉强度存在 35MPa 差值，材质的塑性不占优势，伸长率为 31%。S690Q 钢的见表 3。

表 2 BWELDY960QL 钢的力学性能

钢种型号	材料规格	σ_b (MPa)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	伸长率 (%)
BWELDY960QL	板材 10mm 厚	980	960	≥ 12

表 3 S690Q 钢的力学性能

钢种型号	材料规格	σ_b (MPa)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	伸长率 (%)
S690Q	板材 20mm 厚	850	815	31.0

3 拉板国产化焊接工艺研发

3.1 进口拉板焊接情况

通过对进口拉板螺杆与拉板条之间焊缝 1 部位、拉板条与钩板之间焊缝 2 部位取样进行化学成分分析及力学性能试验，得出表 4 和表 5 中数值。

表 4 进口拉板焊缝部位的化学成分

取样部位	化学成分 (%)									
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Ti	V
焊缝 1	0.08	0.60	1.70	0.015	0.012	0.20	1.50	0.50	-	-
焊缝 2	0.071	0.50	1.76	0.02	0.019	0.20	1.51	0.45	0.3	0.2

表 5 进口拉板焊缝部位的力学性能

取样部位	σ_b (MPa)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	伸长率 (%)	-20℃冲击功 (J)
焊缝 1	780	720	18	52
焊缝 2	775	710	17	50

3.2 中国产焊丝选择

根据进口拉板焊缝部位的化学成分及力学性能数据,经过对中国高强焊丝市场的调研,最终选择了两种中国产高强焊丝进行进一步的焊接工艺研究,焊丝分别是中国产的SLD-80直径1.2mmMAG焊丝以及中国产的TUnionGM100直径1.2mmMAG焊丝。

为验证所选的两种焊丝与所选的三种钢材之间的焊接性能,分别使用两种焊丝进行20CrMnTi与BWELDY960QL(试件1)、S690Q与20CrMnTi(试件2)两种异种钢材

之间的焊接性能试验。试验前,从避免产生冷裂纹、热影响区脆化、热影响区软化角度出发,制定预焊工艺参数为:打底焊接电流140~150A,盖面焊接电流150~160A,焊接电压30V,保护气为85%Ar+15%CO₂混合气、保护气体流量15~20L/min,焊接速度为18~20m/h,层间预热温度130~140℃。具体焊接流程为:预热—打底焊—打磨—层间预热—盖面—清根—层间预热—封底焊。

焊接试验后,将焊接试件焊缝部位进行力学性能试验,得出表6中相关数据。

表6 两种中国产焊丝焊接试件焊缝部位力学性能

焊丝名称	试件编号	σ_b (MPa)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	伸长率 (%)	-20℃冲击功 (J)
SLD-80	试件1	≥1040	≥940	10.85	≥30
	试件2	≥1152	≥1031	21.9	≥27
TUnionGM100	试件1	≥1041	≥948	11.1	≥29
	试件2	≥1162	≥1051	12.7	≥28

通过上述表6中数据与进口拉板力学性能表5中数值进行对比,中国产拉板焊缝部位的屈服强度、抗拉强度均明显优于进口拉板,延伸率略低于进口拉板,-20℃冲击性能低于进口拉板性能。但从表6中数据可以判定使用的预焊接工艺参数及焊接工艺流程较为合适,能够充分保证三种国产高强度钢焊后焊缝部位的力学性能。

4 结论

通过上述试验研究,技术人员选用的几种中国产钢材焊接材料,通过适当的焊接工艺焊接出的直流变压器拉板,

其抗拉强度及屈服强度均优于进口拉板,虽然-20℃冲击性能不及进口拉板,但考虑拉板的使用条件为只承受拉力而不承受剪切力及弯曲力,且使用环境温度均在70K左右,所以中国产拉板完全可以代替进口拉板,应用于各大直流变压器产品中。

参考文献

- [1] 郭源成,康雅华.变压器拉板制造工艺[J].变压器,2017,54(6): 17-18.
- [2] 陈祝年.焊接工程师手册[M].北京:机械工业出版社,2019.
- [3] 闻邦椿.机械设计手册[M].北京:机械工业出版社,2018.

Structural strength analysis and improved design of heavy engineering rescue vehicle body

Yalei Li Maowei Wu Jifa Hong

Jiangling Automobile Co., Ltd., Nanchang, Jiangxi, 330000, China

Abstract

This research focuses on the strength analysis and optimized design of the body structure of heavy engineering rescue vehicles. First, a detailed study of the existing body structure was conducted to identify potential weaknesses and problems under real-world operating conditions. Finite element analysis was then employed to evaluate the structural strength, pinpointing critical stress concentration areas and structural flaws. Based on the diagnostic results, improved design schemes were proposed to enhance overall strength and reliability, including measures such as adjusting material distribution and optimizing connection methods. After completing the improved design, experimental verification and performance testing were conducted to confirm the effectiveness of the proposed solutions in terms of load-bearing capacity, deformation resistance, and fatigue life. The findings demonstrate significant performance improvements in the optimized body structure, making it better suited for practical rescue missions. This study provides both theoretical and practical guidance for the design of engineering rescue vehicles and offers valuable insights for the optimization of similar engineering structures.

Keywords

Heavy engineering rescue vehicle; body structure; strength analysis; finite element analysis; optimized design; experimental verification

重型工程救援车辆车身结构强度分析与改进设计

李亚蕾 吴茂伟 洪吉发

江铃汽车股份有限公司, 中国 · 江西 南昌 330000

摘要

本研究针对重型工程救援车辆车身结构的强度进行了分析与优化设计。首先通过对当前车体结构的详细研究,揭示了其在实际使用中可能存在的薄弱部位和潜在问题。随后,运用有限元分析方法对车体结构进行强度评估,并定位关键的应力集中区和结构缺陷。基于问题诊断结果,提出改进设计方案,优化车体结构以提升整体强度和可靠性,并通过调整材料分布、优化连接方式等具体措施加以实现。在改进设计完成后,进一步通过实验验证和性能测试,验证了所提出方案在承载能力、抗变形性能及疲劳寿命等方面的提升效果。研究结果表明,优化后的车体结构性能显著提高,可以更好地满足实际救援任务需求。本研究不仅为工程救援车辆设计提供了理论和实践依据,也对类似工程结构的优化设计具有重要参考意义。

关键词

重型工程救援车辆; 车体结构; 强度分析; 有限元分析; 优化设计; 实验验证

1 前言

重型工程救援车辆在灾害救援和工程抢险中起着至关重要的作用,尤其是在地震、洪灾、滑坡等突发事件中的抢险救援以及矿山等特殊领域的极端施工条件下。这类车辆通常需要承载重型机械设备和极大的动态载荷,在复杂且恶劣的环境中执行高强度任务,因此对车身结构的强度、刚度、耐久性等性能提出了极高要求。然而,现阶段许多重型工程救援车辆由于设计和制造工艺上的局限,车身结构在实际使用中易出现应力集中、疲劳开裂、变形过大等问题,不仅影

响车辆安全,还降低了设备的使用寿命。

2 重型工程救援车辆车身结构分析理论与方法

随着重型工程救援车辆在复杂任务场景中的广泛使用,其车身结构的强度和可靠性已成为确保车辆安全性和功能性的关键要素。本节将重点阐述车身结构分析所涉及的相关理论、数值模拟技术与分析流程,以及测试与实验方法,形成一个完整的分析框架,为后续优化设计提供技术支持。

2.1 车身结构强度基本理论

车身结构强度是车辆设计的基础,其直接决定了车辆在承载动态与静态载荷时的安全性能。强度分析主要基于材料力学、结构力学及弹性力学理论,通过对车身框架及承载部件的应力、应变分布和变形行为进行量化分析评估其承载

【作者简介】李亚蕾(1990-),女,中国江西赣州人,硕士,工程师,从事整车开发及特种车改装研究。

能力。

2.2 数值模拟技术与分析流程

在现代工程分析中，数值模拟技术已广泛应用于车身结构的强度与可靠性评估。有限元分析（Finite Element Analysis, FEA）是当前最常用的数值模拟工具，能够以高精度预测车身结构在不同载荷条件下的力学响应及变形行为。

2.2.1 数值模拟的基础原理

数值模拟基于数学模型和数值计算方法，将复杂的工程问题转化为离散化的求解过程。通过对车身几何模型划分网格，并结合材料属性和边界条件的设定，可求解得出车身内的应力、应变及位移分布。有限元法特别适用于分析复杂几何和多种载荷作用下的车身结构。

2.2.2 分析流程

为了确保数值模拟结果的准确性与适用性，需遵循以下分析流程：

①几何建模：利用CAD软件建立车身三维模型，简化不重要的细节，同时保留关键部件以提升计算效率。

②网格划分：对车身结构进行网格划分，细化关键受力区域（如连接节点、承载横梁等）的网格密度，通常采用四面体或六面体单元。

③材料属性定义：根据实际车身材料的机械性能指标（如弹性模量、杨氏模量等），输入材料参数以确保模拟的真实性。

④载荷与边界条件设定：模仿实际使用工况，施加静载荷、动态载荷、冲击载荷等典型工况，并设定边界约束条件。

通过以上数值建模与模拟流程，可快速、直观地发现车身结构的潜在问题，精确预测不同设计方案对于强度和可靠性的影响。

2.3 测试与实验分析

为了验证数值模拟的合理性及预测结果的可靠性，对重型工程救援车辆的车身结构开展物理测试与实验分析是不可或缺的阶段。测试与实验为车身结构强度评估提供了真实数据支持，同时可以发现数值模拟中未能充分体现的实际问题。

2.3.1 结构强度测试

通过静态和动态实验，对车身关键部件的强度和材料性能进行检测：

①静态载荷试验：施加单一或组合类型的静态力，测试车身的支撑能力及发生的应力集中区域。

②动态冲击测试：模拟极端条件（如碰撞或冲击载荷），观察车身在高强冲击下的变形特性及吸能性能。

③疲劳寿命试验：在标准载荷周期作用下，分析构件的裂纹生成及扩展规律，推算出疲劳寿命。

2.3.2 数据采集与分析

实验过程中结合力传感器、位移传感器及高频动态应变计等测量设备，即时采集车身结构的响应数据，并配合高

速摄影与数字图像处理技术直观捕捉关键部位的变形过程。

3 车身结构的强度分析与问题诊断

3.1 基于有限元模型的车身原始设计强度分析

在重型工程救援车辆的设计过程中，车身结构的强度直接影响整车的运行安全与使用寿命。为全面了解现有车身设计的强度表现，本研究通过有限元分析（Finite Element Analysis, FEA）方法对车身进行建模与模拟，建立了反映实际运行工况的计算模型。

首先，根据车辆的结构特点及工作要求，建立车身的有限元模型。模型开发过程中，充分考虑了车身主要构件的形状、尺寸、材料属性及连接方式，同时采用了一定的网格划分技巧，提高计算结果的精度与效率。载荷条件包括满载、空载、高温运行以及高强度震动等典型工作状态，通过对这些复杂工况进行模拟，分析车身结构在多种载荷和环境影响下的应力分布及变形情况。

经过模拟分析发现，车身在某些关键工况下的应力集中区域较为明显。例如，在高载荷运行时，车身侧梁和底盘连接处的应力显著高于周围区域，超过了材料的设计强度范围。此外，车辆在复杂振动环境下的动力学表现显示，焊接节点及连接螺栓易出现局部疲劳，应力波动剧烈。这些结果表明，现有车身设计虽能满足一般强度要求，但在某些极限工况下存在明显风险。

3.2 关键薄弱部位识别与问题诊断

在对车身设计的有限元强度分析基础上，进一步识别了车身结构中的薄弱部位，并系统诊断其问题原因及失效模式。具体分析内容如下。

3.2.1 车身材料特性分析

通过对车身不同部位的材料强度、塑性及疲劳特性进行分析发现，部分车身薄板材料的抗疲劳性能较低，尤其在频繁震动环境下，边缘区域的微裂纹逐步扩大，成为潜在的早期失效点。

3.2.2 连接部位的可靠性评估

焊接和螺栓连接是车身结构中应力集中最为突出的区域。有限元计算结果显示，车身底盘与纵梁的焊接部位在长时间振动工况下出现应变集中，局部材料开始塑性变形。此外，螺栓连接件在高温高载荷条件下易出现松动和滑移，对整体结构造成潜在的不良影响。

3.2.3 支撑零部件的强度性能分析

支撑结构零件（如横梁、加强板）是车身传递和分布载荷的重要单元。在有限元分析中发现某些支撑零件刚度不足，在较大载荷作用下出现明显挠曲变形，从而影响整车的刚度与稳定性。同时，这些部件与车身的连接处容易产生疲劳裂纹，降低了结构整体的强度储备。

基于上述分析，将车身设计中的薄弱区域分为两大类：一类是材料问题导致的强度不足，例如某些非关键部位选材强度偏低或厚度设计不合理；另一类是结构设计问题造成的

应力集中过大,如焊接部位、支撑节点的应力分布不均。在对失效模式进行分类诊断后发现,大多数问题主要源于材料性能不足、设计强度冗余低以及焊接工艺的不完善。

最后,通过总结有限元分析结果与诊断结论可以看出,车身设计存在的主要问题显著影响了其使用寿命及安全性。因此,在后续改进设计工作中,需重点关注薄弱部位的材料优化、结构改良及加工工艺的提升,以确保车身结构能够满足重型工程救援车辆的特殊使用需求。

4 改进设计方案与优化措施

为了解决重型工程救援车辆车身结构在强度性能上的不足,并提升车辆在复杂救援任务中的可靠性与耐久性,本文基于前述强度分析与问题诊断结果,提出了针对性的改进设计思路与优化措施。以下分别从改进设计理念、具体改进内容及改进后的性能评估三个方面展开论述。

4.1 改进设计理念

重型工程救援车辆的主要设计目标是满足复杂工况下的高强度加载要求,因此,改进设计的核心是通过优化材料特性、改进车身结构以及合理分配载荷传递路径来提升车身强度与整体力学性能。在保证车辆原有功能与操作灵活性不受影响的前提下,通过引入轻量化设计理念,减少不必要的过载问题,从根本上提高车辆的使用寿命与抗疲劳性能。此外,改进设计还必须兼顾生产工艺的可行性与成本控制,以确保优化方案具有实际推广价值。

4.2 具体改进内容

4.2.1 材料优化

车身材料的选用直接影响车辆的强度、刚度及疲劳性能。针对现有结构中材料强度不足、局部疲劳开裂的问题,改进方案建议采用以下措施:

①高强度钢替代传统钢材:对关键承载区域(如底盘车架与侧护板)使用屈服强度更高的合金钢,以显著提高其承载能力和抗冲击性能。

②复合材料的引入:在车身非承载部分(如盖板与装饰件)引入轻质复合材料(如碳纤维增强塑料),减轻整车重量的同时保持良好的刚度。

③表面涂层与热处理优化:对关键部位材料进行表面镀层处理与热处理工艺,提升抗腐蚀性疲劳寿命。

4.2.2 结构优化设计

为了进一步提升车辆结构的稳定性与抗变形能力,采用拓扑优化技术对车身结构进行重新设计。具体改进如下:

①关键部分加固设计:通过有限元分析结果发现,车底盘框架的应变集中区域为强度薄弱点,因此可加装高强度横梁以分散载荷集中效应。

②连接节点优化:针对焊接和螺栓连接部位的疲劳失效风险,改进连接工艺,采用柔性支撑设计以降低应力集中,并增加预紧力引导结构。

③结构质量分布调整:对车身质量分布重新优化,使

重心位置尽量靠近车辆纵向中心线,提升整车行驶的稳定性和抗倾覆能力。

4.2.3 动力传输与载荷分布优化

车辆动力传输系统与载荷分布的合理性对于保证其长时间运行的可靠性至关重要。改进方案包括:

①动力总成布置优化:将发动机和变速器优化布局以减少传动路径中的弯折和能量损失,提升传动效率并减少局部振动。

②悬架系统改良:增加主动悬架的可调节功能,根据不同工况调节悬架刚度以适应特殊路况,减少不规则载荷传递。

③载荷均匀分配设计:通过重新设计货斗和辅助支撑结构,提高车辆载荷分布的均匀性,避免局部超载引起的结构损伤。

4.3 改进后设计评估

为验证上述改进设计方案的有效性,采用数值仿真与实际工况载荷模拟对改进后的结构性能进行了全面评估,具体包括以下方面:

①强度性能验证:通过有限元分析对比改进前后的应力与变形分布,结果显示关键部位的应力峰值降低了约20%,显著提升了车身的抗疲劳性能。

②动力学性能验证:仿真分析表明,优化后的动力传输系统提高了传动效率,且降低了车辆运行中的振动幅度;悬架改进使车身在崎岖路面的动态平稳性提升了15%以上。

③耐久性验证:基于累计疲劳损伤模型对车辆进行使用寿命预测,改进后的车身寿命预计延长了25%。

通过以上几个方面的评估可以看出,优化设计方案有效提高了车辆的整体性能,满足了其在复杂救援场景中的使用需求,同时也具备较高的实用性与经济性。

5 结语

本文围绕重型工程救援车辆车身结构的强度分析及优化设计展开研究,结合理论分析、有限元仿真及实验验证,取得以下主要结论:通过车身结构的有限元分析,明确了现有结构在极端载荷条件下的应力分布特点和薄弱部位,为后续优化设计提供了关键依据;通过优化设计方案,包括材料选型优化、结构加强,以及关键连接部位的改进,显著提升了车身结构的综合性能;优化方案在高承载、高冲击环境下的表现较为优异,能够更好地满足重型工程救援车辆的实际工况需求。

参考文献

- [1] 郝新春.某重型载货车车架设计分析与轻量化研究[D].吉林大学,2014
- [2] 余高翔.基于拓扑优化和高强钢应用的雷达车车架轻量化设计研究[D].武汉理工大学,2010
- [3] 柏林.重型载货汽车车架有限元分析及拓扑优化[D].合肥工业大学,2010

Factors affecting the recovery rate and product quality of the leached mother liquor

Chaopeng Wang

Guangxi Zhishan New Material Technology Co., Ltd., Qinzhou, Guangxi, 535000, China

Abstract

In the process of leaching mother liquor of ionic rare earth ore, the chemical loss of some rare earth will be caused, and some impurities and rare earth ions will jointly precipitate rare earth mineral products impurities exceed the standard. This paper studies the factors affecting the recovery and product quality of rare earth, and proposes the measures to improve the recovery and product quality of rare earth. It is pointed out that the PH value of extracted mother solution between 5.18 and 5.55 can control the ratio of the aluminum trioxide and reduce the REO loss; the PH of purified mother solution between 6.6 and 7.1 can take into account the recovery rate of rare earth precipitation and the consumption of mixed rare earth carbonate crystallization, optimize the solid-liquid separation effect, improve the firing rate of mixed rare earth carbonate, and help increase the total amount of product REO.

Keywords

ionic rare earth; Leachate; Metal impurities; Rare earth recovery rate; Product purity

影响浸出母液稀土回收率和产品质量因素

王朝鹏

广西至善新材料科技有限公司, 中国·广西 钦州 535000

摘要

离子型稀土矿浸出液在精制和稀土沉淀分离时会导致部分稀土化学损失, 有一些金属杂质与稀土共同沉淀致使碳酸稀土产品杂质超标。文章研究了火山岩型离子型稀土矿浸出液在精制和稀土沉淀分离过程影响稀土损失率及产品纯度的因素并提出优化措施。指出浸出液精制pH值控制5.18~5.55既能使铁离子完全沉淀去除、控制 $Al_2O_3/TREO$ 比在较低范围, 又能降低TREO沉淀损耗率; 稀土沉淀分离pH值6.6~7.1间, 可兼顾高稀土回收率和低碳酸氢铵单耗; 提高碳酸稀土结晶质量减少晶间水、改进固液分离工艺降低含液率, 能提升碳酸稀土产品烧得率和纯度。

关键词

离子型稀土; 浸出液; 杂质; 稀土回收率; 产品纯度

1 前言

火山岩型离子型稀土矿中稀土品位较北方矿物型稀土矿低, 普遍在0.02%~0.20%范围内。工业上通过电解质溶液中阳离子与稀土离子进行交换使稀土离子进入溶液并收集(常称浸出液)。浸出稀土离子同时, 矿体中 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 和 Mn^{2+} 等杂质离子也可能随同稀土离子一同被交换出来, 如进入产品将会使后续的元素分离工况恶化; 另外稀土离子浸出液中稀土浓度很低, 虽浓度峰值可达0.4%~0.6%, 但通常在0.015%~0.25%之间, 无法做到经济运输和电解质载体(水)循环利用, 也达不到稀土萃取分离工艺经济浓度要求, 因此须在矿山利用化学沉淀分离原理对浸出液进行精制除杂和稀土沉淀分离浓缩。

第一步通过碳酸氢铵调节浸出液PH使铝、钙、镁、铁等杂质离子沉淀去除的过程中, 会导致部分稀土离子生成碳酸稀土沉淀到渣中; 第二步稀土沉淀分离过程, 由于在特定PH范围内碳酸稀土有一定溶解度, 一些稀土仍保持溶液状态存在于溶液中, 同时精制工序未沉淀去除的残余杂质离子与稀土离子一起沉淀进入产品。生产实践中, 稀土浓度小于0.018%的浸出液精制过程稀土元素损失大及沉淀分离出的产品中杂质含量过高, 通常不进行精制和稀土回收处理, 而是直接再调节硫酸铵浓度和pH值后循环用于浸矿。作者根据某火山离子型稀土矿开采选矿实践经验, 整理分析浸出液精制和沉淀分离过程中的杂质行为数据, 以期提高稀土回收率和产品纯度。

2 稀土元素及金属杂质在浸出液处理中的行为

2.1 工艺室测试

为摸清稀土及Al、Ca、Mg、Fe、Si等主要杂质在浸

【作者简介】王朝鹏(1972-), 男, 壮族, 中国广西河池人, 硕士, 高级工程师, 从事化工技术与生产管理研究。

出液处理过程中的去向,作者进行了浸出液(浸出剂硫酸铵,质量符合 GB/T535 要求, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液 pH 和浓度在不同浸矿阶段有所不同, pH 在 2.8~4.0、浓度在 0~2.5% 范围内控制)精制除杂和沉淀分离实验,以 NH_4HCO_3 (质量符合 GB/T3559 要求) 溶液作为除杂剂和沉淀剂,调节浸出液和精制液 pH 值,在不同酸度条件下进行杂质沉淀去除、稀土沉淀分离工艺测试。

2.1.1 根据浸出液沉淀去除金属杂质后得到的精制液和生成的除杂渣检测结果

①稀土元素在溶液 PH 不大于 5.18 时不生成碳酸稀土沉淀物,仍以溶液形式存在,杂质金属去除过程几乎没有导致稀土元素损失; $\text{PH} \geq 5.18$ 时,稀土离子开始与碳酸根反应生成碳酸稀土沉淀进入除杂渣导致损失,当调整逐步提高除杂 PH 时,浸出液中的离子型稀土元素生成碳酸稀土沉淀而产生的损失也逐渐增大;浸出液精制 pH 值控制在 5.18~5.55 范围时,稀土生成沉淀的化学损失可控制在不大于 5.0%;浸出液精制 pH 值控制在 5.55 以上时,稀土生成碳酸盐沉淀进入除杂渣中造成大量损失,工序经济性下降。

②浸出液在加入 NH_4HCO_3 溶液调节 pH 值后, Al_2O_3 在 pH 值为 4.9 之前就开始生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀进入渣中, pH 值越高浸出液中 Al_2O_3 生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀而去除的比率越高, pH 值不小于 5.18 时,精制液中 Al_2O_3 与稀土质量比率 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TREO}$) 不大于 1.0%,可保证产出的碳酸稀土杂质铝含量达到标准要求的 不大于 1.5% 的要求。浸出液中 Fe^{3+} 远低于 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SiO_4^{2-} 等, pH 值在 5.18 前或几乎完全生成沉淀进入渣中。

③测试发现,浸出液中杂质 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SiO_4^{2-} 在溶液 pH 值为 4.9~5.9 范围内不能生成碳酸盐或氢氧化物沉淀,以离子形式与稀土离子共存于溶液中无法分离。

2.1.2 精制母液的稀土沉淀分离

①精制母液 pH 值在用碳酸氢铵溶液调节到不小于 6.6 时, 99.0% 以上可生成碳酸稀土沉淀,再上调 pH 值时溶液中残余稀土量基本不再下降,浓度变化不大。

②精制母液中铝离子在稀土沉淀分离阶段, pH 值不小于 6.0 时,几乎已全部生成氢氧化铝沉淀进入到碳酸稀土产品中最后成为稀土氧化物产品主要杂质。

③精制母液残留的 Ca、Mg、Si 在稀土通过碳酸氢铵调节碱度反应生成碳酸稀土沉淀实现分离浓缩阶段 (pH 范围 6.0~7.1) 仍以溶液形式存在,不生成碳酸盐沉淀进入产品。但当溶液 pH 值大于 8.0 时, Ca、Mg 会生成络合沉淀,因此需要沉淀分离阶段防止局部高碱。

2.1.3 工艺测试结论

浸出液去除 Fe、Al 等的精制阶段适宜 pH 值范围为 5.18~5.55,可兼顾最终产品的纯度和有价元素的收率;稀土生成碳酸稀土沉淀而与溶液分离的适宜 pH 值范围为 6.6~7.1,可兼顾高收率和低原料单耗;在精制和稀土沉淀分离工艺条件下, Ca、Mg、Si 等几乎不生成沉淀,如提取稀土后废水不循环利用则不会影响碳酸稀土和稀土氧化物产品纯度,但如果提取稀土后废水循环利用,需要持续考察其影响。

2.2 矿山数据讨论

生产实践中,某火山岩型离子型稀土矿某矿块浸出液精制、沉淀分离数据整理如表 1、表 2、表 3 所示。

表 1 浸出液精制阶段(矿块初期浸出液),单位:微克/毫升

项目	TREO	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	pH 值	铝	钙	铁	镁	二氧化硅
浸矿液	/	4381.3	5.32	2.19	205.7	0.05	177.9	51.4
浸出液	277.5	3594.8	4.04	56.04	219.0	0.41	186.1	64.5
精制母液	265.9	3709.0	5.29	2.79	218.5	0.02	187.7	55.4
分离稀土溶液	4.5	4539.1	7.10	-0.19	211.3	-0.02	181.3	50.9
碳酸稀土产品	TREO: 90.98%			1.31%	4.13%	/	0.81%	灼烧得率 15.1%

注: (1) TREO 精制损失率 4.18%、分离残余率 1.69%,除杂精制后 $\text{Al}/\text{TREO}=1.05\%$ 。

(2) 钙、镁杂质为产品附着水带入。

(3) 稀土、金属杂质、硅含量均以氧化物形式计。

表 2 浸出液精制阶段(矿块后期浸出液),单位:微克/毫升

项目	TREO	pH 值	铝	钙	镁
浸出液	193.2	4.48	61.29	559.0	364.9
精制母液	175.5	5.85	5.07	661.1	396.1
分离稀土溶液	2.6	7.33	0.00	540.2	355.6
碳酸稀土产品	总量 90.0%	烧得率 17.8%	1.99%	3.19%	0.46%

注: (1) TREO 精制损失率 9.16%、分离残余率 1.48%,除杂精制后 $\text{Al}/\text{TREO}=2.89\%$ 。

(2) 稀土、金属杂质、硅含量均以氧化物形式计。

表3 精制的产生废渣中稀土和铝含量

项目	TREO	Al ₂ O ₃	固含率	备注
渣浆 (固液混合物)	0.97%	3.22%	27.9%	/
固体渣(无水分)	3.76%	12.53%	100%	105℃烘到恒重
洗涤固体渣 (无水分)	3.23	10.51	100%	纯净水洗涤后 105℃烘到恒重

通过以上表1、表2、表3数据分析:

①实践中,浸出液除杂精制阶段pH值调到5.29时,TREO沉淀损失率4.18%,可控在<5.0%的期望值内;pH值调到5.85时,TREO沉淀损失率高达9.16%,损失超预期,经济上不可接受,稀土沉淀损失趋势与工艺室测试趋势一致。②浸出液TREO≥200ppm情况下,纯化精制指标较易把握,精制指标也较好,TREO沉淀损失低;浸出液TREO<200ppm情况下,精制指标较难把握,TREO沉淀损失大,典型的,表2中纯化精制pH值高至5.85才使Al₂O₃/TREO值降至2.89%,但TREO损失率已高达9.16%,这一状况将同时导致稀土回收率低、碳酸稀土产品铝超标。③表1、表2发现,浸出液中钙、镁、硅等在精制和稀土沉淀分离阶段几乎不形成碳酸盐或氢氧化物沉淀析出,仍留在液相中随着沉淀分离稀土后的溶液继续调配成浸矿液不断循环利用而不断累积浓度升高,最终以附带水形式进入产品,在后续碳酸稀土灼烧生成氧化稀土时留在产品中影响产品纯度。④表3中列出的在浸出液除杂精制过程产生的固体渣浆中的TREO和Al₂O₃含量低于工艺室测试除杂渣,原因是出液除杂精制过程加入黄土(主要化学成分为二氧化硅、三氧化二铝)作为加速沉降助剂原因所致。⑤除杂后的稀土精制母液在pH值7.15左右进行沉淀分离浓缩后,分离稀土后的溶液TREO残余率可控制小于1.1%,与工艺室测试规律一致。⑥参照GB/T28882《离子型稀土矿碳酸稀土》,由表1、表2发现,产出的混合碳酸稀土产品TREO小于92.0%,烧得率小于25%,不达标,需要分析原因和工艺优化。

3 提高稀土浸出液纯化精制和沉淀分离过程稀土回收率和混合碳酸稀土纯度措施

3.1 精制过程TREO损失率高和稀土碳酸盐Al₂O₃超标

纯化精制过程实践中,不同工人及方式将浸出液通过NH₄HCO₃调节到一定pH值,但TREO沉淀损失率不完全一致,说明操作过程中细节(如NH₄HCO₃溶液浓度、局部的浓度差、时间快慢等)的不一致,混合离子型稀土各元素与HCO₃⁻离子的反应程度各不一样。根据反应机理和测试,Al³⁺在PH在不小于4.6环境中就可以生成Al(OH)₃沉淀,pH值达到5.2时基本完全沉淀,而实践中TREO在PH≥5.18时才开始生成沉淀;另外,在PH≥5.2时,由于溶液中RE³⁺浓度远大于Al³⁺浓度,RE³⁺存在浓度优先反应生成碳酸盐沉淀造成有价元素损失,由于OH⁻不足致使Al³⁺不能完全反应。据此猜测,浸出液纯化精制过程造成TREO

沉淀损失的主要因素为溶液中局部碳酸氢铵浓度过高PH大于5.2导致。优化措施:①如果除杂剂制备系统的容量允许,尽量降低NH₄HCO₃的浓度,生产上适宜的浓度常为2.5%~5.0%;②NH₄HCO₃溶液的添加方式由定点局域管式添加改为全面均匀的喷雾或雾化添加;③精制过程加强浸出液池内搅拌,增强杂质和除杂剂扩散,减小池内物质浓度差。

3.2 稀土碳酸盐产品烧得率低、纯度低

经统计分析,其碳酸盐产品总量偏低非因为在沉淀过程中钙、镁、硅的沉淀造成,而是稀土碳酸盐在沉淀分离后的陈化过程稀土碳酸盐结晶不佳,晶格内、晶间水过多,同时浸出液中钙、镁、硅和硫酸根浓度过高;②陈化后的稀土碳酸盐产品固液分离不充分,含液率偏高。以上原因共同作用使产品经过灼烧(碳酸盐转氧化物),液相中全部钙、硅、硫酸根和部分镁失水后残留在产品中。解决办法:①优化沉淀与陈化,制备晶型稀土碳酸盐,减少晶间水和晶格水;②通过优化压滤设备参数如提高进料和压榨压力、优化洗涤和吹干系统等,或选择更先进适用的固液分离设备(如卧式螺旋离心机等),提高分离效果,降低稀土碳酸盐含液率;③降低/排出循环浸矿液系统累积的钙镁硅等离子。

4 总结和展望

①稀土矿浸出液适宜纯化精制pH值范围5.18~5.55,此范围既可使Fe³⁺生成沉淀渣除去、控制Al₂O₃/TREO比值在要求范围内,最大限度降低TREO沉淀损失率。如制备系统容积允许,尽量降低NH₄HCO₃的浓度,控制在2.5%~5.0%为佳;NH₄HCO₃液添加方式由定点局域管式添加改为全面均匀的喷雾式添加;精制过程中加强浸出液池搅拌,增强杂质和除杂剂扩散,减小池内浓度差。②纯化精制后的稀土浸出液沉淀分离稀土的pH值范围为6.6~7.1,可兼顾较高的稀土回收率和经济的用于沉淀稀土的碳酸氢铵单耗。③优化沉淀与陈化技术,制备晶型稀土碳酸盐,减少晶间水和晶格水;优化固液分离设备参数和洗涤和吹干系统等,或选择更适用、更先进的固液分离设备,可降低稀土碳酸盐含液率;定期排出浸矿液循环系统中累积的钙镁硅等离子可提高稀土碳酸盐的纯度。

参考文献

- [1] 原伟泉,匡敬忠,胡海洋,等.离子型稀土浸出过程杂质形成与去除研究进展[J].金属矿山,2024(07):119-128.
- [2] 周芳,黄素华,冯健,等.风化淋积型稀土矿铵盐浸出过程中稀土离子和铝离子分布规律研究[J].中国有色金属学报,2022,32(1):195-205.
- [3] 贺伦燕.碳酸稀土晶粒状沉淀制取工艺研究[J].稀有金属与硬质合金,1993(4):18-21.
- [4] 冯宇川,潘有理,施朝英,等.沉淀除杂法提高稀土纯度的研究[J].江西科技师范学院学报,2006(04):115-117.
- [5] 柳松,马荣骏,李先柏.晶型稀土碳酸盐的制备及其在提取稀土中的应用[J].稀有金属与硬质合金,1995(01):24-27.

Theoretical study on the vacancy properties of nonlinear optical crystal NaRbMgP₂O₇ Oxygen

Qinglin Zeng Yanwu Zhang Chunju Hou Xu Zhang

College of Science, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou, Jiangxi, 341000, China

Abstract

The formation energy of oxygen vacancy in nonlinear optical crystal NaRbMgP₂O₇, the local structure characteristics and electronic structure properties in neutral oxygen vacancy and positive state have been calculated by using first principles. The results show that the formation energy of neutral oxygen vacancy is 3.28eV. The introduction of oxygen vacancy has different effects on the atoms in the pyrophosphate base group. In the neutral state, there are more than two electrons in the system, the P atom of the nearest oxygen vacancy captures nearly one electron, and the other electron is mainly distributed in the oxygen vacancy, and has little influence on the P atom of the second nearest oxygen vacancy. In the neutral state, the oxygen vacancy introduces occupied defect states into the band gap, resulting in a decrease in the energy gap of about 1.1 eV. +1 charge state, the occupied defect states are reduced, and +2 charge state, the occupied defect states disappear, and new unoccupied defect states are formed in the band gap.

Keywords

nonlinear optical crystal; NaRbMgP₂O₇; Oxygen vacancy; First principle

非线性光学晶体 NaRbMgP₂O₇ 氧空位性质的理论研究

曾青林 张延午 侯春菊 张旭

江西理工大学理学院, 中国 · 江西 赣州 341000

摘要

运用第一性原理计算了非线性光学晶体NaRbMgP₂O₇中氧空位的形成能、中性氧空位和正电态下的局部结构特征与电子结构性质。结果显示, 中性氧空位的形成能为3.28eV。氧空位的引入对焦磷酸根基团中的原子产生了不同的影响。在中性态下, 体系多余两个电子, 氧空位最近邻的P原子俘获近一个电子, 另一个电子主要分布在氧空位处, 而对氧空位次近邻的P原子影响较小, 中性态下氧空位在带隙中引入了占据的缺陷态, 导致能隙降低了约1.1 eV。+1电荷态下, 占据的缺陷态减少, +2电荷态下, 占据的缺陷态消失, 带隙中形成新的未占据的缺陷态。

关键词

非线性光学晶体; NaRbMgP₂O₇; 氧空位; 第一性原理

1 引言

深紫外光谱区的激光因其波长短、单光子能量大、成像分辨率高等优点可应用于光刻、数据存储、高分辨率成像、微加工和核聚变等领域, 因此探索和开发深紫外非线性晶体材料是关键。目前, 硼酸盐类化合物 β -BaB₂O₄、LiB₃O₅ 和 KBe₂BO₃F₂ 在紫外或近紫外表现良好, 但仍无法应用于深紫外区^[1]。近期, 福州物质结构研究所报道了一种含有磷酸基团的非线性光学晶体 NaRbMgP₂O₇^[2], 该晶体在 723K 发生低温相 LTP 到高温相 HTP 的转变。高温相具有较好的倍频活性和高的激光损伤阈值, 是一种具有潜力的深紫外非线性光学晶体材料。本研究对 NaRbMgP₂O₇ 晶体的高温相的氧空位进行了系统的理论研究, 以期为该材料应用提供理论指导。

【作者简介】曾青林(1999-), 男, 中国江西赣州人, 本科, 从事晶体结构与缺陷研究。

2 计算方法

本研究基于密度泛函理论框架, 采用 PAW 势^[3]和 PBE-GGA^[4]分别描述离子-电子和电子-电子间的相互作用, 平面波的截断能为 660eV, 采用 Monkhorst-Pack 方案进行 k 点网格采样^[5]。计算采用 72 个原子的 NaRbMgP₂O₇ 超胞去掉一个 O 模拟氧空位。由于氧空位形成中, 多余的两个电子会伴随氧原子的脱离而逃逸晶格呈现正的带电态。因此带电态以中性氧空位为基础, 通过加一空穴或两空穴来实现。氧空位的形成由 $E_f = E^{N-1} - E^N + u_o$ 来计算, E^{N-1} 是有氧空位体系的总能, E^N 是完美晶体的总能, u_o 为氧原子的化学势。

3 计算结果与分析

3.1 氧空位的结构性质

图 1 (a) 是 NaRbMgP₂O₇ 晶体高温相结构, 每个 P 原

子与近邻四个 O 原子形成 PO_4 四面体，并与近邻 PO_4 共享一个 O 形成二聚体 $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ 。结构中 Mg 原子与五个近邻 $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ 中的氧原子成键形成三维离子网络结构，Na、Rb 原子与 P-O-P 链位于同一平面。二聚体 $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ 中的原子编号如图 1 (b)，其中 $\text{P}_1\text{-O}_1$ 与 $\text{P}_2\text{-O}_1$ 的键长相当（见表 1），

明显长于其他的 P-O 键长。空位形成能计算显示， $\text{V}(\text{O}_5)$ 的形成能最低为 3.28eV，明显低于 KH_2PO_4 中氧空位的形成能 5.25eV^[6]。 $\text{P}_1\text{-O}_2$ 与 $\text{P}_2\text{-O}_5$ 的键长相当，但 $\text{V}(\text{O}_5)$ 的形成能低于 $\text{V}(\text{O}_2)$ ，可能因为 P_2O_4 四面体中 $\text{P}_2\text{-O}_1$ 和 $\text{P}_2\text{-O}_6(\text{O}_7)$ 键长大原子间相互作用较弱，利于原子的弛豫。

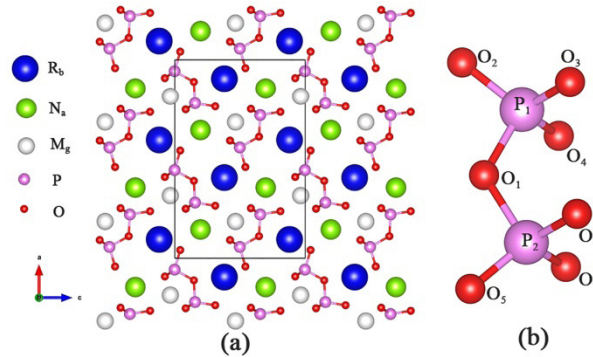


图 1 (a) $\text{NaRbMgP}_2\text{O}_7$ 晶体结构，图 1 (b) $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ 局部结构

表 1 晶体结构中结构参数和重叠布局 键长单位：Å，重叠布局单位：|e|

		完美	中性态	带电态	
			0	+1	+2
键长	$\text{P}_1\text{-O}_1$	1.628	1.620	1.634	1.818
	$\text{P}_1\text{-O}_2$	1.528	1.527	1.51	1.463
	$\text{P}_1\text{-O}_3(\text{O}_4)$	1.535	1.542	1.529	1.502
	$\text{P}_2\text{-O}_1$	1.648	1.751	1.691	1.536
	$\text{P}_2\text{-O}_5$	1.525	—	—	—
	$\text{P}_2\text{-O}_6(\text{O}_7)$	1.547	1.580	1.517	1.471
重叠布局	$\text{P}_1\text{-O}_1$	0.45	0.49	0.38	0.22
	$\text{P}_1\text{-O}_2$	0.71	0.70	0.73	0.77
	$\text{P}_1\text{-O}_3(\text{O}_4)$	0.68	0.66	0.68	0.72
	$\text{P}_2\text{-O}_1$	0.40	0.27	0.39	0.62
	$\text{P}_2\text{-O}_5$	0.76	—	—	—
	$\text{P}_2\text{-O}_6(\text{O}_7)$	0.66	0.52	0.61	0.81

表 1 给出各种情况下的键长和重叠布局，中性条件下， $\text{P}_1\text{-O}_1$ 、 $\text{P}_1\text{-O}_2$ 和 $\text{P}_1\text{-O}_3(\text{O}_4)$ 的键长和重叠布局均与完美晶体中的相近，说明 $\text{V}(\text{O}_5)$ 对 P_1O_4 四面体影响较弱。而 $\text{P}_2\text{-O}_1$ 和 $\text{P}_2\text{-O}_6(\text{O}_7)$ 的键长变长，重叠布局变小，成键变弱， $\text{V}(\text{O}_5)$ 空位的存在导致 P_2 原子的有效电荷由完美晶体中的 2.11|e| 减小至 1.22|e|（见表 2），减少了近一个空穴的电量，说明 $\text{P}_2\text{-O}_1$ 和 $\text{P}_2\text{-O}_6(\text{O}_7)$ 成键强度减弱是由 P_2 的荷电量减小所致，但带电态对 $\text{P}_1\text{-O}_1$ 产生了显著影响，其键长由中性态下 1.620 Å 明显增至 +2 带电态下的 1.818 Å，重叠布局也相应地由 0.49|e| 减 0.22|e|。 $\text{P}_1\text{-O}_2$ 、 $\text{P}_1\text{-O}_3(\text{O}_4)$ 的键长略有减小，但重叠布局均在 0.7|e| 附近， $\text{P}_2\text{-O}_1$ 、 $\text{P}_2\text{-O}_6(\text{O}_7)$ 的键长随带电的增加明显减小，成键强度增大。各种条件下， P_1 原子的有效电荷与完美晶体中的相近， P_2 原子由中性状态的 1.22|e| 增加

至 +2 带电态的 2.06|e|，增加了近一个空穴的电量。 O_1 的有效电荷由中性态的 -0.96|e| 变为 +2 态下的 -0.88|e|， O_1 荷电量减少导致了 $\text{P}_1\text{-O}_1$ 键的减弱。

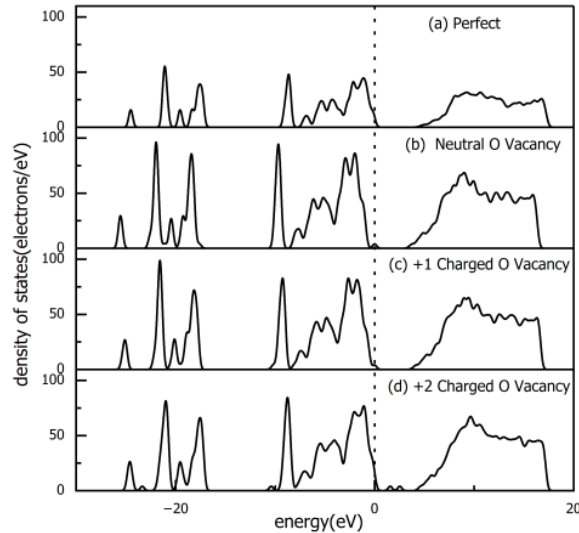
表 2 空位周围相关原子的有效电荷 电荷单位：|e|

	完美	中性态	带电态	
		0	+1	+2
P_1	2.13	2.12	2.12	2.13
P_2	2.11	1.22	1.58	2.06
O_1	-0.98	-0.96	-0.93	-0.88
O_2	-1.05	-1.07	-1.04	-1.04
$\text{O}_3(\text{O}_4)$	-1.04	-1.04	-1.03	-1.02
O_5	-1.07	—	—	—
$\text{O}_6(\text{O}_7)$	-1.02	-1.02	-0.96	-0.91

3.2 氧空位的电子结构性质

晶体的激光损伤阈值与晶体的带隙宽度有关，而缺陷态是影响带隙的关键因素，图 2 是不同情况下的电子态密度。不同情况下的总态密度与图 2 (a) 晶体的轮廓相似，但带隙特征各异。中性氧空位(图 2b)在距费米能级约 1.1eV 处引入了占据的缺陷态，导致理论带隙值由 4.3eV 降至约 3.2eV，杂质能级积分值为 1.98e，表明有近两个电子占据在

杂质能级上，类似于 KDP^[6] 中性氧空位的情况。对 +1 电荷态如图 2 (c)，移除一个电子导致占据缺陷态峰值减小，占据的缺陷态下移，对于 +2 电荷态(图 2d)，带隙中出现了两个未占据的缺陷态，表现出空穴掺杂的特征。带电态下的缺陷态特征与 KDP 中的明显不同，说明焦磷酸根和磷酸根在氧空位形成时呈现不同的情况。



(a) 完美晶体；(b) 中性氧空位；(c) +1 电荷态氧空位；(d) +2 电荷态氧空位

图 2 NaRbMgP₂O₇ 的总态密度图

4 结论

通过对 NaRbMgP₂O₇ 晶体中氧空位形成能与不同电荷态下电子结构的研究，发现焦磷酸根中氧空位形成能明显低于 KDP 的磷酸根中氧空位的形成能。电子结构结果显示中性态下和带电态均会在带隙中引入缺陷态，导致带隙宽度的降低，并且 +2 电荷态下，吸附的两个空穴并不能消除中性态下多余的两个电子的影响，氧空位有可能会对该晶体的激光损伤阈值产生影响，需后续实验进一步验证。

参考文献

- [1] W. Wang, D. Mei, S. Wen, J. Wang, Y.J.C.C.L. Wu, Complex coordinated functional groups: A great genes for nonlinear optical materials, 33 (2022) 2301-2315.
- [2] S. Zhao, X. Yang, Y. Yang, X. Kuang, F. Lu, P. Shan, Z. Sun,

- Z. Lin, M. Hong, J. Luo, Non-Centrosymmetric RbNaMgP₂O₇ with Unprecedented Thermo-Induced Enhancement of Second Harmonic Generation, J Am Chem Soc, 140 (2018) 1592-1595.
- [3] P. E Blöchl. Projector augmented-wave method[J]. Phys. Rev. B, 50(1994), 17953-17979.
- [4] J P Perdew, K Burke, M.Ernzerhof Generalized gradient approximation made simple[J]. Physical review letters, , 77:18(1996): 3865.
- [5] H. Monkhorst, J. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations [J]. Phys. Rev. B, 13(1976) 5188.
- [6] C.S. Liu, C. J. Hou, N. Kioussis, S. G. Demos, H.B. Radousky, Electronic structure calculations of an oxygen vacancy in KH₂PO₄, Phys.Rev.B,72 (2005) 134110.

Exploration into the Formation and Regulation of Nitrogen Oxides in Sintering Process Clinker Kilns

Wei Zhao

Chinalco Zhongzhou New Materials Technology Co., Ltd., Jiaozuo, Henan, 454174, China

Abstract

The pollution caused by nitrogen oxides is becoming increasingly prominent and is an urgent environmental problem that needs to be solved. The emission of nitrogen oxides has become a key focus of pollution control and reduction in China at present. This article analyzes the formation mechanism, classification, corresponding influencing factors, and regulation of nitrogen oxides during the operation of clinker kilns. Based on production practice, it discusses the adjustment of slurry composition and fixed carbon, as well as the control of air, coal, temperature, sintering state and other conditions during the operation of clinker kilns. Corresponding measures are proposed to enhance the matching between operating conditions and reducing atmosphere in clinker kilns, effectively improving the ability of clinker kiln system to regulate nitrogen oxide emission indicators.

Keywords

nitrogen oxides; nitrogen oxide formation; nitrogen oxide regulation

烧结法熟料窑氮氧化物的形成及调控的探究

赵卫

中铝中州新材料科技有限公司, 中国·河南 焦作 454174

摘要

氮氧化物引起的污染问题日益突出,是当前迫切需要解决的环境问题,氮氧化物的排放已经成为我国现阶段污染治理和减排的重点。本文通过对熟料窑运行过程中氮氧化物的形成机理和分类及对应影响因素和调控进行分析,结合生产实践从料浆成分、固定碳的调整,熟料窑操作过程中风、煤、温度、烧结状态等条件控制,提出相应的对增强熟料窑内操作条件与还原气氛相匹配等方面进行探讨,有效提高熟料窑系统调控氮氧化物排放指标的能力。

关键词

氮氧化物; 氮氧化物形成; 氮氧化物调控

1 引言

由于氮氧化物引起的污染问题日益突出,氮氧化物的排放已经成为我国现阶段污染治理和减排的重点,也成为当前迫切需要解决的环境问题。某氧化铝生产企业熟料窑是氮氧化物排放的主要根源之一,在生产过程中,窑内燃料燃烧时,空气中的 N_2 及燃料中的含氮化合物被氧化成 NO_x 。在熟料窑 NO_x 的排放管控初期,因缺乏调控经验,熟料窑还原效果达不到 NO_x 排放浓度的要求,因环保管控未能达标直接影响到熟料窑运行效能,故对熟料窑运行过程中氮氧化物的形成及调控进行分析,对烧结法熟料窑连续稳定运行显得尤为重要。

2 熟料窑生成氮氧化物的原理

熟料窑运行过程中,由于窑内高温环境的氧气会同 N_2 反应生成的热力型 NO_x ;同时熟料窑使用燃料中固定氮在氧化作用下与 N_2 产生的燃料型 NO_x ;而熟料窑操作过程中出现低温火焰时,则由于含碳自由基的存在产生的瞬时型 NO_x 。以上三种 NO_x 是熟料窑生成氮氧化物的主要形式。

2.1 热力型 NO_x

主要是熟料窑运转时产生的高温使得一次风中的 O_2 与 N_2 充分接触反应而生成的,其在温度低于 $1500^\circ C$ 时基本不生成热力型 NO_x ,一般在温度高于 $1500^\circ C$ 时生成,温度每提高 $100^\circ C$,反应速率增大6-7倍。即熟料窑内的高温使得一次风中的 O_2 与 N_2 发生反应生成的,熟料窑的燃料以烟煤为主,热力型 NO_x 为辅。

2.2 燃料型 NO_x

主要是熟料窑使用烟煤作为燃料,烟煤中的 N_2 在高温燃烧状态下反应而产生,在熟料窑烧结过程中形成的燃料型

【作者简介】赵卫(1973-),男,中国河南偃师人,工程师,从事轻金属冶炼研究。

NO_x 约占 57% 以上。烟煤在熟料窑烧成带即煤管出料阶段容易形成燃料型 NO_x，即燃料中的含氮有机化合物受热分解产生的 N、CN、HCN 等中间产物氧化生成 NO_x。相比热力型，熟料窑运转中燃料型 NO_x 更易于生成。

2.3 瞬时型 NO_x

熟料窑烧成过程中碳氢化合物燃料在加煤量过多时，在窑烧成带周边会快速生成 NO_x。由于燃料挥发物中碳氢化合物高温分解形成的 N 和 HCN，并与 O₂ 作用快速生成，其形成时间只需要 50ms，且与温度关系不大。但在熟料窑烧成过程中瞬时性 NO_x 生成量很少。其不构成窑烧成系统氮氧化物的主要来源，一般忽略不计。

3 影响熟料窑 NO_x 的因素

3.1 热力型 NO_x

熟料窑烧成温度最高可达到 1300℃ 以上，而较高的烧成温度对热力型 NO_x 生成量起到决定性作用，其也是确定热力型 NO_x 的最大生成量的关键因素。所以熟料窑操作中要在能确保物料正烧成状态的前提下，改善物料成分与降低正烧成温度之间匹配度，例如采取降低生料浆水分和适度提高料浆碱比指标等措施，同时要监控燃料煤粉的水分（小于 5%）、粒度（小于 50mm）、灰分（小于 11%）、挥发分（V 大于 28%）等指标，做到稳定均匀添加，避免急烧操作，促成降低熟料窑烧成带温度且确保烧成熟料质量的效果，以达到热力型 NO_x 的稳步降低的目的。

热力型 NO_x 生成量与氧浓度的平方根成正比，熟料窑中氧含量高是关系热力型 NO_x 生成量的关键因素。熟料窑操作条件的调整可对氮氧化物生成产生影响，作业中通过对窑头鼓风机入的空气即一次风，和窑尾排风机在窑内造成负压，通过冷却机入的空气即二次风的系统调整等手段，控制原则应当是在保证燃料完全燃烧的基础上使空气过剩系数越小越好。实际生产中通常是通过窑头温度（500-650℃）及 O₂ 含量的检测来判断过剩空气的大小，以达到控制窑内氧气浓度及烧成温度的增加，进而有效控制 NO_x 生成量的攀升。

减少物料反应也是控制热力型 NO_x 生成的一个重要因素。热力型 NO_x 生成过程较为缓慢，熟料窑的高温区域位于窑的烧成带，物料在烧成带的反应时间长短与 NO_x 生成量呈线性关系。在确保物料正烧成状态前提下，为减少物料在窑烧成带的停留时间，可通过适当提高熟料窑转速，降低入窑物料（生料浆）细度，以增大物料反应比表面积和反应速度及完全程度，一般物料（生料浆）细度要求 120# 筛上残留小于 14%；同时控制窑内烧成火焰的长度，缩短窑内氧化区的长度，扩大还原区长度，有效减少氮氧化物的生成。

3.2 燃料型 NO_x

熟料窑中的燃料型 NO_x 是燃料烟煤所含的氮化合

物在窑内燃烧过程中氧化而生成的，因烟煤中氮的热解温度一般为 600-800℃，其要低于煤粉燃烧时的温度，此时烟煤燃烧时易生成燃料型 NO_x，且在烟煤燃烧 NO_x 产物中占 65%~85%。熟料窑所用烟煤挥发分含量相对较高，即由气相氮的氧化（挥发分）构成的挥发分 NO_x 是熟料窑产生燃料型 NO_x 的主体。

涉及熟料窑生成燃料型 NO_x 的因素有烟煤的氮含量、挥发分含量、熟料烧成温度、燃烧时段氧浓度、反应时间和 O₂ 含量以及研磨后煤粉的物化学特性有关。一般熟料窑用烟煤的含氮量约为 0.6~1.5%，氮的转化率（β）约为 70%，其中挥发分含量 V 大于 28%；而熟料窑用煤挥发分增大对应 NO_x 转换量就增大，且挥发分 NO_x 转化程度同 O₂ 浓度的平方呈正比，特别是火焰温度越高 NO_x 转换量就越大。故熟料窑在用煤品种上需充分考虑氮含量和挥发分含量对排放的影响，以及通过煤粉细度调控降低挥发分的析出及燃烧的速度，从而从操作层面控制燃料型 NO_x 生成量。

3.3 瞬时型 NO_x

在熟料窑烧成过程中燃料部分产物与一二次风中的 N₂ 发生反应而生成的瞬时型 NO_x，因其生成量较小，一般不作重点关注。

4 生产中总结的降低 NO_x 排放的经验措施

4.1 低氮燃烧

低氮燃烧属于前端脱硝技术（LNB 技术），其从燃烧角度可分为空气分级燃烧（对氮氧化物的降低约在 15%~30%）、燃烧分级燃烧（对氮氧化物的降低约在 20%）和烟气再循环燃烧（对氮氧化物的降低约在 20%~30%），无论哪一种低氮燃烧技术或低氮燃烧器，其核心在于配风，方式有两种：

一是通过减少气体中的氧含量，相当于控制空气过剩系数为 1 或小于 1，在此状态下，空气中的氧气全部与燃料发生反应，而与氮气发生反应的氧气相对较少，产生 NO_x 的概率对应就减少了。

二是降低烧成火焰温度及延长燃烧时间。降低烧成火焰温度和延长燃烧时间，影响回转窑的质量和产量，不符合回转窑高产、优质的要求。

低氮燃烧因为严格控制风量，往往造成煤粉的不完全燃烧。降低 NO_x 的浓度与充分燃烧有着根本冲突，若过分追求降低 NO_x 的浓度，煤粉的燃烧效率低，煤耗大增，得不偿失。

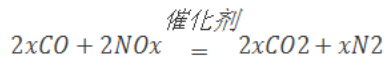
运行效果：烟煤的效果比无烟煤效果好（无烟煤燃烧温度较高）烟煤的排放效果 NO_x 达到 250~300mg/m³，优质烟煤可达 200 mg/m³，NO_x 的排放效果达不到中州的要求（< 100 mg/m³）

运行中需要关注的问题：①降低 NO_x 的浓度与充分燃烧有着根本冲突，煤耗较高；② NO_x 排放最好效果要可以

达到小于 $100\text{mg}/\text{m}^3$ 的。

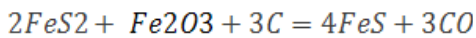
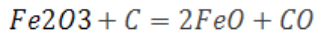
4.2 生料浆成分的影响

根据脱硝核心技术原理,固定碳在窑内产生的 CO 也能起到一定的抑制氮氧化物生成或脱硝作用。其反应方程式为:



同时我们在生产中发现,生料固定碳含量与窑内氧含量和氮氧化物的排放关系密切,虽此还原反应需要催化剂促进反应,但窑内温度较高,很有可能给此反应提供相应的能量,起到催化剂的作用。

资料显示 Fe 及其氧化物和 CO 的作用下,能够有效降低氮氧化物分解温度,对 $\text{N}_2\text{O}/\text{NO}$ 分解有一定的促进作用。使氮氧化物的分解温度能从 827°C 降低至 $647^\circ\text{C} \sim 727^\circ\text{C}$, 在 850°C 时, NO 的分解率能从 10% 提高到 45%~70%。



4.3 生料浆固定 C

将生料煤和干生料浆通过计量,经磨碎、混合、搅拌含一定固定碳含量的生料浆,将其喷射进入回转窑中进行加热,生料煤和氧气反应生成 CO,在脱硫完成后,多余的 CO 把废气中的 NO_x 还原成 N_2 ,实现回转窑烟气的脱硝。该脱硝方法能够有效实现湿法回转窑烟气脱硝,并且烟气脱硝率在 49.7% 以上,安全有效。生料浆中的固定碳控制到位,加上熟料窑热工制度分布合理,NO_x 可以控制到 $100\text{mg}/\text{m}^3$ 以下(详见图 1)。

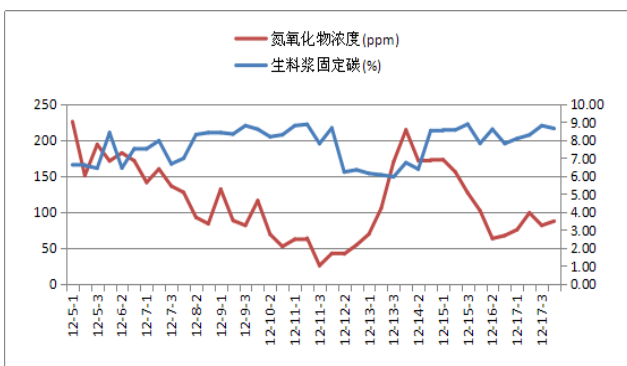


图 1 生料浆固定碳与氮氧化物关系

4.4 窑尾含氧量

对熟料窑头、窑尾密封装置及烟道、电收尘漏风进行综合治理,控制空气过剩系数,降低废气中 O_2 含量,设法建立 $\alpha < 1$ 的富燃料区,使燃料氮在其中尽可能多地转化成挥发分 N,从而在还原性气氛条件下促使燃料氮转变为分子氮 (N_2)。即尽可能地抑制 NO_x 的生成,而且对已生成的 NO_x,则要创造条件尽可能地促使 NO_x 的破坏和还原。料浆配方方面,降低物料水分,生料浆倒槽 [F/A] 大于 0.080,

降低脱氮反应的初解温度和提高转化率。

4.5 熟料窑操作的配合

①在保证煤粉充分燃烧以及不影响煤磨废气的基础上,尽量减少前风用量,减少一次风入容量,降低窑内氧含量;降低空气过剩系数:窑头、尾密封,已经进行了治理^[1]。②在保证窑尾烘干效果的前提下,适度关小排烟机转速,降低窑尾排风量。③控制好窑内烧结温度,严禁高烧,降低氮氧化物的生成速度,控制氮氧化物的生成量^[2]。④控制火焰长度,降低氧化区的长度,减少氮氧化物的生成时间。⑤氮氧化物持续偏高时,要根据情况适当加产加压,增加生料雾化面积,增加料层厚度,增加用煤量,也会有助于降低氮氧化物的生成。⑥生料浆配制上,要保证生料加煤量,提高 CO 气体含量, A 槽生料浆固 C 要维持在 5.5% 以上^[3]。⑦停窑检修期间,要对窑尾扬料板进行恢复,增加扬料板数量,增加换热效果,对控制氮氧化物也有一定效果。

4.6 富氧燃烧技术

富氧燃烧技术,又称为空气分离/烟气再循环技术或氧燃料燃烧技术。

①采用烟气再循环的方式,使燃烧炉内 CO_2 浓度提高。 O_2 与烟气中的 CO_2 以一定比例混合,作为燃料的氧化剂,使燃料燃烧可保持燃烧温度,最终得到了与空气燃烧方式一样的热能。

富氧燃烧由于提高了 O_2 浓度,加快了燃料燃烧速度,使炉内温度升高,并且不再进入空气,不再产生热力型 NO_x,由于其 O_2/CO_2 循环燃烧的特性,使生成的 NO_x 在窑内停留的时间增加,增强了 NO_x 与 CO 的还原反应,从而提高脱硝效率,降低最终 NO_x 排放量。

②不采用烟气循环方式,只提高一次风中的 O_2 浓度,加快燃料燃烧速度,提高窑内温度,加剧热力型 NO_x 的生成,提高最终 NO_x 排放量。

5 结论

①实际上在熟料窑生产中,使用烟煤的挥发分较高,为控制燃料型 NO_x 排放:一是在保证燃料完全燃烧前提下,控制和减少空气过剩系数;二是控制空气与燃料的前期混合;三是提高熟料的局部燃料浓度。②结合热力型 NO_x 产生的条件,前提是控制熟料窑烧成带高温烧结状态;其次是控制熟料窑内较高的氧浓度,可采取:一是减少烧料窑燃烧最高温度区域范围;二是降低熟料窑燃烧的峰值温度;三是降低熟料窑系统燃烧的过量空气系数和局部氧浓度。③在调整生料浆指标与降低 NO_x 的要求相匹配的同时,可考虑通过采用富氧燃烧等新技术降低 NO_x 排放。

参考文献

- [1] 杨重愚.氧化铝生产工艺学[M].冶金工业出版社,1982.
- [2] 梅剑珊.氧化铝生产工艺[M].冶金工业出版社,1993.
- [3] 郭万里.氧化铝制取工艺[M].山西人民出版社,2006.

Application and development thinking of super-high performance concrete (UHPC)

Shasha Xu Wei Li Hui Jiang Hongze Zhang

SINO-SINA Building Materials Co., Ltd., Zhengzhou, Henan, 450000, China

Abstract

Concrete, as the main raw material in the development of the construction industry, directly affects the quality of the whole project, so the quality control of concrete is of great significance. Ultra-high performance concrete (UHPC), as a new type of concrete, has strong mechanical properties and durability, and plays an important role in modern architecture. In this context, the construction personnel are required to strengthen the attention to the ultra-high concrete, combined with the construction needs, the application of the concrete strategy and the subsequent development. This paper starts from the ultra-high performance concrete, analyzes its properties, advantages and applications, and then combines with the actual development of construction engineering, studies the future development of ultra-high performance concrete, to help the ultra-high performance concrete to give full play to its advantages in the construction industry.

Keywords

ultra-high performance concrete UHPC; durability; performance

超高性能混凝土 (UHPC) 的应用与发展思考

徐莎莎 李伟 江慧 张宏泽

中德新亚建筑材料有限公司, 中国 · 河南 郑州 450000

摘要

混凝土作为建筑行业发展中主要原料, 直接影响整个工程的质量, 所以混凝土的质量控制意义重大。超高性能混凝土 (UHPC) 作为新式的混凝土类型, 具有较强的力学性能以及耐久性, 在现代建筑中发挥着重要作用。在此背景下, 要求建筑人员加强对超高性能混凝土的重视, 结合施工需要, 对混凝土的应用策略及后续的发展进行。本文从超高性能混凝土入手, 对其性能、优势、应用等进行分析, 然后结合建筑工程的发展实际, 研究超高性能混凝土未来发展, 助力超高性能混凝土在建筑行业充分发挥其优势。

关键词

超高性能混凝土 UHPC; 耐久性; 性能

1 引言

超高性能混凝土, 简称 UHPC (Ultra-High Performance Concrete), 也称作活性粉末混凝土 (RPC, Reactive Powder Concrete), 是过去三十年中最具创新性的水泥基工程材料, 实现工程材料性能的大跨越。“超高性能混凝土”包含两个方面‘超高’——超高的耐久性和超高的力学性能。相较于传统的混凝土材料来说, 超高性能混凝土具有多样化的优势, 在现代建筑中被广泛应用, 为了充分发挥超高性能混凝土的优势, 要求相关人员根据超高性能混凝土的特点, 对其组成、优势、特点以及功能进行分析, 在此基础上制定合适的应用策略。为了保证混凝土能够适应未来建筑的发展需要, 还需要对其发展趋势进行研究, 确保其发展趋势符合社

会需要, 以保证建筑工程的质量。

2 超高性能混凝土 (UHPC) 概述

2.1 概念

超高性能混凝土 (Ultra-High Performance Concrete, 简称 UHPC) 是一种具有极高强度和耐久性的特殊混凝土材料, 通常具有更高的抗压强度、抗拉强度和更低的渗透性, 相比传统混凝土, 其性能远远超过常规混凝土^[1]。

2.2 特点

相较于传统的混凝土来说, 超高性能混凝土具有多样化的特点, 主要体现在抗压强度、较强的抗渗透性、抗冻性、抗化学腐蚀性、孔隙率极低、更高的抗裂性和延展性等方面。总的来说, 超高性能混凝土 (UHPC) 是一种非常先进的建筑材料, 具备众多传统混凝土所不具备的优点, 特别适用于那些对结构性能和耐久性有高要求的领域。

【作者简介】徐莎莎 (1985-), 女, 中国山东聊城人, 硕士, 工程师, 从事无机非金属材料研究。

表1 超高性能混凝土 (UHPC) 与传统混凝土的性质差异

性质	超高性能混凝土 (UHPC) 与传统混凝土的性质差异	
	传统混凝土	超高性能混凝土 (UHPC)
抗压强度 (MPa)	20-40	170-227
水胶比	0.40-0.70	0.14-0.27
圆柱劈裂抗拉强度 (MPa)	2.5-2.8	6.8-24
最大骨料粒径 (mm)	19-25	0.4-0.6
孔隙率	20% ~ 25%	2% ~ 6%
透气性 k (24 小时 40C) (mm)	3 × 10	0
吸水性 (225 小时) (kg/mm)	2 × 10	3.5 × 10

3 超高性能混凝土 (UHPC) 的优点与缺陷

3.1 优势

首先, 超高性能混凝土的抗压强度通常可达到 150 MPa 以上, 远超常规混凝土的 30-50 MPa, 甚至可达到 250 MPa。而且与传统混凝土相比, UHPC 在抗拉和抗弯性能上有显著提升, 改善了传统混凝土的脆性; 其次, 超高性能混凝土还具有较强的耐久性, 由于其极低的孔隙率, UHPC 的抗渗透性较好, 能有效防止水和其他化学物质侵入, 减少腐蚀。而且 UHPC 对酸碱等化学物质的抵抗力强, 适合在恶劣环境中使用。在寒冷环境下, UHPC 表现出较强的抗冻融性能, 延长了使用寿命; 然后, 超高性能混凝土具有更长的使用寿命, 由于其优异的耐久性和高强度, UHPC 可用于承受更大负荷的结构, 延长建筑物或基础设施的使用寿命, 减少维护和更换的频率。

3.2 缺点

超高性能混凝土虽然具有诸多优势, 但也存在一些难点, 主要体现在以下方面。首先, 由于原料昂贵 (如微硅粉、超细矿粉等), 以及生产工艺复杂, UHPC 的成本远高于常规混凝土。这使得其在一些预算紧张的项目中难以广泛应用; 其次, UHPC 需要精确的混合和搅拌技术, 施工过程中要求严格控制水胶比、骨料配比及水泥种类等参数。而且 UHPC 的混合比例非常精确, 任何细微的差异都可能导致性能上的显著差异, 因此需要高度专业化的技术和设备; 此外, UHPC 的浇筑和硬化过程需要较长时间, 施工周期较常规混凝土较长, 可能会影响项目进度。而且生产超高性能混凝土的搅拌设备和浇筑工具需要具备高效能, 因此对施工队伍的设备投资要求较高。

4 超高性能混凝土 (UHPC) 的应用

4.1 超高性能混凝土在桥梁建设中的应用

超高性能混凝土 (UHPC) 在桥梁建设中的应用具有显著的优势, 特别是在提高桥梁的耐久性、承载能力和抗震性能方面。首先, 超高性能混凝土可以用作桥梁构件, UHPC 由于其超高的强度和优异的抗压性能, 广泛用于桥梁的主梁和桥墩等关键承重构件。这些构件可以承受更大的荷载, 减少材料使用量, 并且提高结构的整体稳定性。而且 UHPC

桥面板由于具有较高的抗压强度和耐久性, 在交通密集的桥梁上能够有效抵御长期车辆荷载的作用, 并且具有更好的抗滑性能; 其次, 超高性能混凝土还可以用作桥梁加固, 对于老旧桥梁, 使用 UHPC 进行加固是一种有效的方式。通过在原有桥梁构件表面涂抹或浇筑一层 UHPC, 可以增强桥梁的承载力和抗裂性能, 延长桥梁的使用寿命。而且在一些结构薄弱或节点易受损的地方, UHPC 可用于局部加固, 提升整体的耐久性和抗震性能; 然后, 可以用作桥梁伸缩缝和连接件, UHPC 具有极好的抗裂性能和低收缩特性, 因此可以用于桥梁伸缩缝和连接部分, 减少因温度变化或荷载作用导致的开裂现象, 从而提升桥梁的稳定性和长期使用性^[2]。综上, 超高性能混凝土 (UHPC) 因其优异的力学性能、耐久性、抗渗透性和抗裂性, 在桥梁建设中具有极高的应用价值。

4.2 应用在道路与交通设施施工中

超高性能混凝土 (UHPC) 在道路与交通设施中的应用正日益增多。首先, 可以用道路路面施工中, 在高速公路、重载交通道路等特殊路面中, UHPC 具有较强的抗压和抗裂性能, 可以提升路面的耐久性, 延长使用周期, 减少裂缝的产生和维护成本。尤其在长期高强度荷载作用下, UHPC 的优越性更加明显。在寒冷地区, UHPC 由于其低吸水性 and 抗冻融性能, 能有效抵抗温度变化带来的冻胀问题, 减少冬季对路面的损害; 其次, UHPC 因其高强度、低渗透性、抗裂性能优越, 被广泛应用于隧道衬砌、加固和修复。它能够提供更的抗压和抗剪强度, 延长隧道结构的使用寿命。在某些特殊环境下, 如地下水位较高或化学腐蚀严重的地区, UHPC 能够提供额外的耐腐蚀性, 保护隧道结构不被外部侵蚀; 然后, 也可以用在道路隔音墙与护栏中, 在交通繁忙的区域, UHPC 可用于道路隔音墙的建设。UHPC 具有良好的加工性和可塑性, 可以制作成不同的形态和外观, 不仅提高了功能性, 还可以根据周围环境进行美化。使用 UHPC 制造交通护栏不仅能提供高强度的防护性能, 还具有较好的耐候性和抗撞击能力, 尤其适用于高速公路或交通密集的区域, 能够有效提升交通安全。综上, 超高性能混凝土 (UHPC) 在道路与交通设施中的应用具有显著优势, 随着技术的不断发展, UHPC 将在更多道路与交通设施项目中得到应用。

4.3 在建筑结构中的应用

超高性能混凝土 (UHPC) 因其优异的力学性能、耐久性和抗渗透性, 正逐步在建筑结构中得到广泛应用。首先, UHPC 可以用于建筑物基础中的承重结构, 特别是在需要承受高荷载或复杂地质条件下。其高强度和抗裂性能确保了基础的稳定性和安全性。而且由于 UHPC 具有较强的抗震能力, 它能够为建筑提供更强的抗震性能, 尤其适用于高烈度地震区的建筑基础; 其次, UHPC 的高强度使其在高层建筑和大跨度建筑中具有很大的应用潜力。用 UHPC 替代传统混凝土, 可以大大减小结构截面尺寸, 从而提高建筑的净空空间、减少结构自重, 提升空间利用率。而且 UHPC 的高抗弯、抗剪能力可以增强建筑框架的稳定性, 尤其在高层建筑和多层建筑中, 能够提高结构的承载力, 减少材料使用量; 然后, 也可以应用在建筑外立面与装饰中, UHPC 在建筑外立面上的应用, 主要体现在外墙板、幕墙等装饰性和功能性结构中。UHPC 的良好加工性能允许它在外观上呈现出丰富的造型, 能够适应现代建筑设计需求。由于其高强度和耐久性, UHPC 外墙板能够有效抵抗外部环境的侵蚀, 减少维护费用^[3]。而且 UHPC 可以用于制造具有复杂造型的装饰件和艺术结构 (如雕塑、装饰条等), 其优异的成型性和细腻的表面效果使其成为现代建筑中美学设计的重要材料。综上, 超高性能混凝土 (UHPC) 凭借其卓越的力学性能、耐久性和抗渗透性, 在建筑结构中得到了越来越广泛的应用。

5 超高性能混凝土 (UHPC) 的发展

5.1 成本降低与材料优化

随着对 UHPC 材料研究的深入, 越来越多的替代材料 (如高性能矿物掺合料、废弃物利用等) 开始得到关注。这些材料不仅能降低生产成本, 还能提高材料的环境友好性。例如, 使用工业副产品如钢渣、粉煤灰等替代部分水泥, 以实现更低的碳排放和资源循环利用。实际来看, 研究人员正在开发低成本的替代材料, 减少钢纤维、纳米材料等高成本添加剂的使用, 从而使 UHPC 的生产成本逐步降低, 推动其在更广泛领域的应用。

5.2 3D 打印与智能制造

随着 3D 打印技术的进步, 超高性能混凝土也逐渐与 3D 打印技术结合。在建筑和基础设施建设中, 通过 3D 打印技术可以实现复杂结构的制造, 减少材料浪费和人工成

本。这一技术的发展有助于推动 UHPC 在建筑和桥梁等领域的广泛应用。而且随着自动化和智能化技术的发展, UHPC 的生产工艺将更加精细化、自动化, 制造过程的标准化和精准化将有效降低成本, 提高生产效率^[4]。

5.3 绿色与可持续发展

随着全球对环保和可持续发展的重视, 未来的 UHPC 研究将更加关注如何通过环保材料和绿色工艺来生产。利用更多可再生材料、减少能耗以及降低碳排放将是未来 UHPC 技术发展的重要方向。未来, 研究将更加注重 UHPC 的生命周期性能评估, 开发适应不同环境条件下的 UHPC 配方, 确保其长期的耐久性和可靠性, 以延长基础设施的使用寿命, 减少维修和替换的频率。

5.4 功能性与智能化

随着材料科学的发展, 未来的 UHPC 可能不仅仅满足结构强度和耐久性的要求, 还能够具备其他功能, 如自修复功能、传感器集成等。例如, 通过在 UHPC 中加入自修复微胶囊, 可以使得混凝土在受到微裂纹时自动修复, 延长结构的寿命。未来的 UHPC 可能会集成智能传感器, 能够实时监测结构健康状态, 如温度、湿度、压力等信息, 以实现结构的实时监测和预警。这种智能化的材料将能够提高结构的安全性, 降低维护成本。

6 结语

综上所述, UHPC 作为新型材料, 突破了传统混凝土耐久性、抗压能力的缺陷, 为如今飞速发展的建筑需求提供了充足的想象空间。对于有着比较特殊功能的建筑, 比如建筑装饰、建筑结构以及道路桥梁等, UHPC 的耐腐蚀性及耐久性在此方面发挥着重大的作用。如今, UHPC 材料的优势已逐渐被社会所认知, 其今后的发展势必会达到更高的层面。

参考文献

- [1] 2022年中国超高性能混凝土 (UHPC) 技术与应用发展报告 (下) [J]. 混凝土世界, 2023, (08): 18-23.
- [2] 樊健生, 丁然. 超高性能混凝土在房屋建筑结构中的研究与应用进展 [J]. 硅酸盐学报, 2023, 51 (05): 1246-1258.
- [3] 刘子丹. 基于细观力学的超高性能混凝土力学性能及损伤机理研究 [D]. 长江大学, 2023.
- [4] 张静华. 超高性能混凝土在桥梁附属结构中的应用研究 [J]. 工程建设与设计, 2022, (14): 150-152.

The surface protective coating of fiber reinforced composite materials

Yao Ma

Jiangsu Xinyang New Material Co., Ltd., Yangzhou, Jiangsu, 225100, China

Abstract

This paper mainly covers the related research of the surface protective coating of fiber reinforced composite materials. Firstly, the necessity of protective coating is explained by exploring various environmental factors such as strong oxidation environment, high temperature and friction. Then, the production process of various coatings and their application in protecting the intrinsic structure of materials, preventing environmental erosion and improving the appearance of materials. Finally, we show the specific effects of various coatings in practical applications, and the possible future research directions are predicted. The results show that the appropriate protective coating can effectively enhance the surface properties of composite materials, reduce the influence of environmental factors, and then improve the service life of the material. Through intensive research and development, filler and coating technologies will play an increasingly important role in addressing the challenges of more er environments in the future.

Keywords

fiber reinforced composite; protective coating; surface properties

纤维增强复合材料表面防护涂层相关阐述

马耀

江苏新扬新材料股份有限公司, 中国·江苏 扬州 225100

摘要

本论文主要涵盖了纤维增强复合材料表面防护涂层的相关研究。首先, 通过探讨各种可能产生破坏的环境因素, 如强氧化环境, 高温与摩擦, 阐述了防护涂层的必要性。然后, 介绍了各种涂层的生产工艺以及其在保护材料内在结构、防止环境因素侵蚀、改善材料外观等方面的应用。最后, 通过实例展示了各种涂层在实际应用中的具体效果, 并对未来可能的研究方向进行了预测。研究表明, 适当的防护涂层能有效增强复合材料的表面性能, 降低环境因素对其的影响, 进而提高材料的使用寿命。通过深入研究和开发, 填充剂和涂层技术在未来应对更严苛环境的挑战中将发挥越来越重要的作用。

关键词

纤维增强复合材料; 防护涂层; 表面性能

1 引言

纤维增强复合材料以其卓越的机械性能, 逐渐成为航空、航天、国防等领域的重要材料。由于其在使用过程中, 往往需面对各种极端环境, 如强氧化环境、高温以及摩擦等, 这就对材料表面的防护措施提出了更高的要求。适当的防护涂层可以有效抵御环境因素的侵蚀, 保护材料内在结构, 改善材料外观, 进而延长其使用寿命。而随着科技的发展, 环境也日渐严苛, 涂层技术也随之而要求不断创新和突破。然而, 尽管涂层技术和材料已得到广泛的关注和研究, 但其在复合材料防护方面的应用仍然需要深入研究。因此, 本文将对这一问题进行综合研究和讨论。

2 纤维增强复合材料的使用背景与挑战

2.1 航空航天国防等领域纤维增强复合材料的应用现状

航空产业中, 纤维增强复合材料已成为制造大型商用客机翼梁和机翼的主要材料, 助力实现更好的燃油经济性和更长的航程。航天领域中, 它们则广泛用于火箭和航天器的结构材料, 诸如卫星上的面板和支撑结构, 以减少重量负担并提高载荷能力。国防领域内, 这些复合材料被用于制造轻质高强度的装甲和车辆结构元件, 以提高部队的机动性和生存能力。

2.2 面临的极端环境因素和其对材料性能的影响

纤维增强复合材料在航空、航天和国防领域的应用中, 常常遭遇极端环境的考验。这些环境因素包括强氧化条件、高温、紫外线辐射以及机械磨损等。强氧化环境容易导致材料表面的化学反应, 从而削弱材料的机械性能。高温则会

【作者简介】马耀 (1990-), 中国江苏淮安人, 本科, 工程师, 从事机械设计研究。

引起材料热变形和界面失效,显著降低材料的强度和刚性。紫外线辐射可能引发材料的老化,导致材料表面发生微观裂纹,进而扩展并影响整体结构完整性。机械磨损对材料表层造成物理削弱,影响其长久耐用性和稳定性。上述环境因素的共同作用不仅影响纤维增强复合材料的物理和化学性质,还可能缩短其使用寿命。这些挑战亟需有效的防护涂层技术,以确保材料能够在严苛条件下维持优异的性能表现,提高其服务可靠性和安全性。

3 防护涂层对纤维增强复合材料的重要性

3.1 防护涂层的定义和功能

防护涂层是指应用于纤维增强复合材料表面的特殊材料涂层,旨在提升复合材料在多种极端环境因素下的性能表现。其基本功能在于通过形成一层物理屏障保护材料的内在结构,从而减缓或防止环境因素对材料的直接侵蚀。这些环境因素包括强氧化剂、高温、摩擦、湿气以及其他物理化学因素等。防护涂层充当了化学保护的角色,与外部环境隔绝直至一定程度,延缓材料的老化和磨损。防护涂层的功能还涵盖了改善复合材料的外观和提高其耐用性。通过选择具有特定化学性质和物理特质的涂层材料,可以实现对材料表面光泽度的提升、颜色的变化以及表面平滑度的改善等。这不仅对材料在实际使用中的可靠性产生积极影响,也在一定程度上提升了其市场竞争力。防护涂层在纤维增强复合材料中的应用需要不断调整和优化,以便针对不同的应用场景和环境要求提供最为合适的解决方案,确保材料的稳定性和耐久性得以充分发挥。

3.2 防护涂层在材料内在结构保护环境因素阻挡外观改善方面的作用

防护涂层在纤维增强复合材料的应用中扮演着至关重要的角色,其主要作用体现在材料内在结构的保护、环境因素的阻挡以及外观的改善三个方面。

防护涂层能够有效保护纤维增强复合材料的内在结构。这些材料通常暴露在极端环境下,如高温、高湿度或者强化学腐蚀性环境,导致材料内部结构可能受到削弱。适宜的防护涂层可以形成一层稳定的屏障,防止有害物质的渗透和积累,从而维持材料的机械强度和整体完整性。

防护涂层在阻挡环境因素方面具有显著效果。高效能涂层能够抵御氧化、紫外线辐射和化学腐蚀等外部因素的侵袭,从而显著减少外界环境对材料造成的损害。这种防护作用不仅能延长材料的使用寿命,还能确保其在苛刻条件下长期保持预期性能。

再者,防护涂层的应用还大幅改善了复合材料的外观。通过选择合适的涂层,不仅可以提升材料的光泽度和平滑度,也能提供个性化的表面处理效果。这种视觉上的提升,结合内在保护的功效,使得纤维增强复合材料更适用于外观和性能要求高的应用场合。

4 防护涂层的制备工艺

4.1 涂层的生产工艺及对涂层性能的影响

防护涂层的制备工艺对涂层性能的影响显著,制备过程中需考虑多个关键因素。涂层的选择与其生产工艺直接相关,常用的方法包括喷涂、电泳沉积、化学气相沉积和物理气相沉积等。每种工艺在实现不同功能时皆有其独特的优越性和局限性。喷涂工艺以操作简便和快速见效为特征,广泛应用于要求低表面摩擦的涂层。喷涂涂层的均匀性和附着力较难控制,需根据材料特性进行调整。

电泳沉积则以其高均一性和良好附着力在微观保护中表现突出,该工艺使粒子悬浮液通过外加电场附着于基体表面,形成致密涂层。化学气相沉积和物理气相沉积技术能够在高温环境下形成高强度、耐高温的防护涂层。在化学气相沉积中,反应气体在高温下与基材表面发生化学反应,形成均匀的固态涂层,而物理气相沉积是采用蒸发或溅射技术,将涂覆材料沉积到基体表面。这两种方法常用于需承受高温和磨损的场合,能够显著提高复合材料的耐久性和稳定性。选择合适的工艺需综合考虑材料结构、环境适应性及成本因素,以最大化防护涂层的性能效益。

4.2 耐高温和抗摩擦防护涂层的制备工艺

耐高温和抗摩擦防护涂层的制备工艺是纤维增强复合材料防护中至关重要的环节。耐高温涂层通常采用陶瓷基体材料,如氧化铝、氧化锆和碳化硅,这些材料具有良好的热稳定性和抗氧化性能。化学气相沉积和等离子喷涂技术是制备此类涂层的常用方法,它们能够在高温条件下生成致密涂层,从而有效保护基材。

抗摩擦涂层则主要依赖于高硬度和低摩擦系数的材料,例如使用氮化钛、金属陶瓷和超硬钻石涂层^[1]。制备技术包括物理气相沉积和电镀等,其能在提升材料表面光滑度的显著减少摩擦磨损。有机与无机材料的复合也被用于优化耐磨性和高温性能。涂层的微观结构控制,通过维持适当的厚度和表面粗糙度,能进一步提升其使用效果。高效的制备工艺不仅能够延长复合材料的使用寿命,还可助力其在极端环境中的可靠应用。

5 防护涂层在纤维增强复合材料中的应用效果

5.1 各种涂层的实际应用效果对比

在纤维增强复合材料领域,不同防护涂层的实际应用效果可以从多个方面进行对比,包括耐腐蚀性能、耐高温能力和抗摩擦特性等。当前市场上常用的涂层包括聚氨酯涂层、环氧树脂涂层以及陶瓷基涂层等。聚氨酯涂层以其优异的耐化学腐蚀性和良好的机械性能广受欢迎,能够在高湿度及多变的化学环境中为复合材料提供可靠保护。其耐高温性能较弱,限制了在极端温度条件下的应用。

环氧树脂涂层在增强复合材料的黏结强度和防水性能方面表现出色,其在一般工业条件下的应用效果显著。在过高

的温度下,其性能可能会有所下降,不适用于超高温环境。陶瓷基涂层因其卓越的耐高温能力和显著的硬度成为航空航天领域的理想选择。这类涂层在面对极高的摩擦和氧化环境时,依然能有效维护基材的完整性,并延长材料的使用寿命。

总体来看,不同类型的防护涂层由于其材料特性差异,在应用时各有侧重,应结合具体工况进行选择,以达最佳效果。通过对不同涂层性能的深入研究和匹配可实现纤维增强复合材料在极端条件下的最佳保护。

5.2 防护涂层提升复合材料性能使用寿命的定量数据

在纤维增强复合材料的应用中,防护涂层能够显著提升材料的性能和使用寿命。通过定量数据分析,不同类型的涂层均展示出其在抗高温、耐摩擦、抗氧化等方面的增强效果。例如,某高温防护涂层在持续暴露于500℃的环境下,其表现出卓越的热稳定性,能够将材料的使用寿命延长约30%。抗摩擦涂层则能够在磨损测试中,将材料的摩擦系数降低至0.05以下,使得材料的磨损率降低50%以上。在强氧化环境测试中,防护涂层有效减缓了氧化速率,限制了材料性能衰减,提高了其耐久性。通过这些量化数据可以看出,合适的涂层选择和应用能够有效缓解环境因素对纤维增强复合材料的损害,大幅度延长其使用周期,为实际使用过程中提供可靠的保障。这些成果不仅验证了防护涂层在复合材料保护中的关键作用,还为进一步优化涂层技术提供了依据。

6 未来防护涂层的研究方向及预测

6.1 未来的研究趋势和挑战

未来防护涂层的研究趋势呈现出多样化和高要求的发展方向。随着纤维增强复合材料在航空、航天及其他高尖端领域的应用日益广泛,防护涂层技术需不断突破现有界限以应对新的挑战。首要趋势是研制创新型涂层材料,开发具有自愈合能力的智能涂层,以提高涂层在受到微小损伤后的自我修复能力,保证其长期的防护性能。环境友好型涂层的需求愈加突出,合成低挥发性有机化合物的生态涂层成为重要研究领域之一,以满足环保法规和可持续发展要求。

在挑战方面,提升涂层的多功能性和稳定性是当前研究亟待解决的问题。对极端温度变化和激烈摩擦条件下的涂层寿命的保障尤为关键。纳米技术的引入为涂层材料的性能提升提供了全新契机,通过纳米颗粒的加入,可显著提升涂层的强度、耐蚀性及耐磨性,但其制备和成本控制仍面临较大挑战。未来的研究中,需要跨学科的创新合作,通过材料科学、纳米技术、环境科学等多学科的互补与合作,推动防护涂层在新的应用领域继续拓展与完善。

6.2 防护涂层技术在应对未来更严苛环境中的潜力分析

防护涂层技术在应对未来更严苛环境中的潜力分析显示出其关键性。未来,随着科技的不断进步,材料常常需要在更复杂和极端的环境中运行,包括太空极寒、高温、高辐射等未知环境。现有的涂层技术在面对这些新挑战时,往往显得力不从心。研发新一代防护涂层成为必然趋势。这些涂层需要不仅具备出色的耐高温性、耐腐蚀性和机械稳定性,还需在结构轻量化和多功能集成化方面有所突破。

高分子复合涂层和纳米材料涂层被视为潜力巨大的研究方向。高分子材料因其良好的热塑性和机械韧性而广受关注,而纳米材料则因其在微观层面上能够实现更高的反应活性和超常规的物理特性而备受重视。通过对材料微结构的调整和分子化学的精准控制,未来的防护涂层将可能实现自修复、自适应等特性,从而大幅提升复合材料的使用寿命和适应能力。这不仅能提高材料在严苛环境中的可靠性,还能显著降低维修和更换的频率及成本,体现出极大的经济效益和社会价值。

7 结语

本论文详细地探讨了纤维增强复合材料表面防护涂层的重要性和应用。文章首先阐述了考虑各种可能对材料产生破坏的环境因素,由此引出防护涂层的必要性。之后,对各类涂层的制备工艺进行了系统介绍,并详述了防护涂层在保护复合材料内在结构、防止环境侵蚀,以及改善复合材料外在质感等方面的作用。最后,通过一系列实例,验证了防护涂层在实际应用中的效果,并对未来可能的研究方向进行了展望。此项研究为复合材料表面防护工作提供了理论和技术支持。然而,限于目前的研究水平,本文对涂层与复合材料之间的微观作用机制和涂层性能之间的相互关系等方面的研究尚不深入,有待进一步研究和探讨。同时,需要注意的是,各种涂层的制备工艺、性能,以及适配性等方向仍需要进行更系统的实验和理论分析。针对未来的发展,此专题认为填充剂和涂层技术的研究可能会引发新的研究热点,以有效应对更加严苛的使用环境。期待未来相关科研人员在此理论基础之上,进行更深入的研究,从而使防护涂层技术得到更大的发展和应用。

参考文献

- [1] 周菁.碳纤维增强复合材料性能研究[J].现代工业经济和信息化,2022,12(01):234-235.
- [2] 林乐乐.碳纤维表面特性对复合材料表面性能的影响研究[J].炭素技术,2020,39(04):57-61.
- [3] 胡玮.复合材料增强纤维性能分析[J].天津化工,2021,35(06):83-86.

Research on the Crystallization Process of Biobased Succinic Acid

Yi Yao^{1,2,3} Jialong Zhang^{1,2,3} Fei Teng^{1,2} Wuyuan Zhang^{1,2} Xiangbin Zeng^{1,2,3}

1. Liaoning Kingfa Biomaterials Co., Ltd., Panjin, Liaoning, 124211, China

2. Kingfa Technology Co., Ltd. Enterprise Technology Center, Guangzhou, Guangdong, 510520, China

3. Zhuhai Kingfa Biomaterials Co., Ltd., Zhuhai, Guangdong, 519050, China

Abstract

Succinic acid is an important C4 platform compound widely used in industries such as food additives, pharmaceuticals, fine chemicals, and degradable polyester synthesis. Biobased succinic acid has developed rapidly due to its abundant raw material sources, low carbon emissions, and sustainable development. It has gradually replaced petroleum based succinic acid as the mainstream product in the market. The production of bio based succinic acid includes multiple processes such as fermentation, separation, and purification. Among them, crystallization is one of the important processes in the production of bio based succinic acid, which has a significant impact on product purity and crystal size, and determines product quality. This article starts from the crystallization mechanism and elaborates on the influencing factors of biobased succinic acid crystallization, aiming to provide reference for the industrial application of this technology.

Keywords

Biobased succinic acid; Low carbon emissions; Sustainable; Crystal; Product purity; Crystal grain size; Mechanism; Industrial application

生物基丁二酸结晶过程研究

姚逸^{1,2,3} 张佳龙^{1,2,3} 滕飞^{1,2} 章无怨^{1,2} 曾祥斌^{1,2,3}

1. 辽宁金发生物材料有限公司, 中国·辽宁 盘锦 124211

2. 金发科技股份有限公司企业技术中心, 中国·广东 广州 510520

3. 珠海金发生物材料有限公司, 中国·广东 珠海 519050

摘要

丁二酸是一种重要的C4平台化合物, 广泛应用于食品添加、医药、精细化工及降解聚酯合成等行业。生物基丁二酸因其原料来源丰富、碳排放低和发展可持续等特点, 发展迅猛, 已逐步取代石油基丁二酸成为市场的主流产品。生物基丁二酸的制造包括发酵、分离、提纯等多个过程, 其中结晶是生物基丁二酸生产的重要工序之一, 对产品纯度和晶体粒度有显著影响, 决定了产品质量。本文从结晶机理切入, 详细阐述了生物基丁二酸结晶的影响因素, 旨在为该技术的工业化应用提供参考。

关键词

生物基丁二酸; 碳排放低; 可持续; 结晶; 产品纯度; 晶体粒度; 机理; 工业化应用

1 引言

丁二酸, 又称琥珀酸, 是一种附加值很高的化工单体原料, 在食品、医药、精细化工及可降解塑料等领域有广泛的应用^[1]。丁二酸可与液碱、小苏打等碱性物质制备丁二酸二钠, 俗称干贝素, 在食品行业可用作调味剂和提鲜剂; 在精细化工行业, 丁二酸可通过酯化、加氢制备 1,4- 丁二醇; 在聚酯合成行业, 丁二酸可与 1,4- 丁二醇、己二酸、对苯二甲酸进行酯化、缩聚制备 PBS、PBSA 和 PBST 等降解塑料。

据预测, 2029 年全球丁二酸的市场规模预计将达到 1.1 亿美元, 未来几年年复合增长率 CAGR 为 5.9%。国内市场可降解塑料潜在市场规模超过 300 万吨, 其中用于生产 PBS 的丁二酸需求量将达 180 多万吨, 市场空间广阔^[2-3]。

丁二酸的合成路线包括化学法和生物法, 化学法作为传统方法, 其生产工艺是以顺酐为原料, 通过化学催化加氢获得丁二酸。近年来, 碳减排的理念备受关注, 化学法存在的能耗高、依赖石化资源等缺点制约了其发展。

不同于化学法, 生物法生产丁二酸的主要原料为可再生生物质资源, 如玉米、红薯和秸秆, 这些农作物来源广泛且价格低廉, 生产工艺绿色环保且碳排放显著降低, 具有更

【作者简介】姚逸 (1994-), 男, 中国安徽宣城人, 硕士, 工程师, 从事生物基材料、生物降解塑料研究。

低的碳足迹^[4]。当下,生物基丁二酸主流技术路线是以玉米淀粉为原材料,经过菌种发酵、分离、提纯、精制等环节制备而得,具有绿色、高效、可持续等优点。不过,与石油基丁二酸相比,目前生物法工艺成本稍高,但产品纯度好。总体来说,生物基丁二酸生产工艺优异,生产成本具有竞争力,更加适应当下国内大力推行的绿色可持续发展战略,更加符合碳达峰与碳中和目标的要求,行业发展前景广阔^[5]。

2 生物基丁二酸结晶过程研究

2.1 结晶机理

结晶是指溶液中的溶质在一定条件下,因分子规则性排列而形成晶体的过程,实际上是溶质从过饱和溶液中析出形成新相的过程,伴随晶核行程与晶体生长^[6]。结晶是一个复杂的传质与传热过程,其诱因通常是物质状态发生转变,液态或气态转变为固态。晶体在生长过程中受多方面影响,如物质的分子结构、热力学性质以及外界条件等。结晶与物质的分子结构密切相关,在液态或气态状态下,物质分子呈无序排列,运动自由度大,当外界条件发生变化,如温度、压力或溶剂挥发等,分子间相互作用发生改变,分子开始呈有序排列,逐渐形成晶体结构^[7]。

从宏观上看,晶体生长可以认为是质量和热量在结晶界面上的传输;从微观上看,则可以看做是原子、分子或其他结晶单元从流体中贴附到晶体界面上的现象。晶体化学成分均一,只有同类分子才能排列成晶体,因此结晶过程具有高选择性。此外,结晶过程具有低成本、设备简单、操作方便等优点^[8]。

2.2 结晶影响因素

生物基丁二酸的生产工艺各有不同,当下主流的生产方式是利用微生物发酵技术首先制备丁二酸发酵液,随后将发酵液经过膜过滤、萃取、离子交换、脱色、絮凝、沉淀和电渗析等纯化方法,制备丁二酸过饱和溶液,再通过降温冷却结晶得到生物基丁二酸晶体。

生物基丁二酸的结晶过程影响着产品的纯度和晶体粒度,其影响因素诸多,包括溶解度、过饱和度、停留时间、搅拌强度、添加晶种、结晶方式以及杂质^[9]。

2.2.1 溶解度

溶解度是物质的物理特性,其定义为在一定温度下,固态物质在 100g 溶剂中达到饱和状态时所溶解的溶质的质量,称为这种物质在这种溶剂中的溶解度。通常来说,溶解度越小,越容易结晶,因此,为了提升结晶效率和收率,应当选择目标物质溶解度随温度变化较大的溶剂,从而在降温过程中减少成核的发生^[10]。以水作为溶剂,丁二酸在高温溶解度大,低温时溶解度小,100℃饱和溶液降温至 30℃可析出 90% 以上的丁二酸。

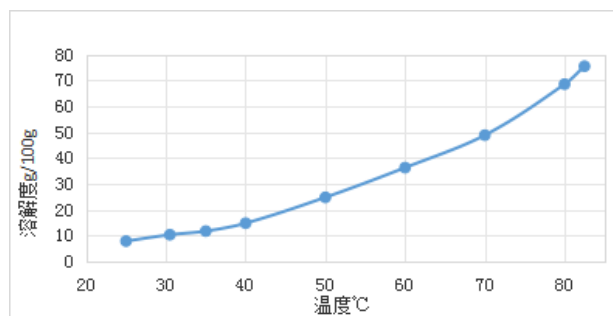


图1 丁二酸在水中的溶解度

2.2.2 过饱和度

在结晶中,过饱和度是一个非常重要的概念。在一定温度和压强下,当溶液中溶质的浓度高于其平衡溶解度时,溶液则处于过饱和态。其影响因素有三,如温度变化、溶质变化和溶剂变化。从热力学角度而言,过饱和溶液中溶质的化学势高于其晶态,而物质都趋向于以更稳定的状态存在,这是结晶能够发生的热力学基础。

过饱和度是推动结晶生长的动力,维持稳定的过饱和度和可以减少成核速率。通过精确控制溶液的浓度和温度变化,可以避免溶液在短时间内达到过饱和状态,从而减少成核的发生。过饱和度影响着结晶的成核速率,成核速率过快会导致晶体尺寸小、数量多且分布不均匀,从而影响最终产品的质量。当丁二酸溶液处于过饱和态,浓度的升高会使得存在的丁二酸分子更多,有利于晶体的形成和生长,原因是当溶液中的溶质达到饱和或过饱和状态时,多余的溶质就会以晶体的形式析出,形成结晶。但如果溶液浓度过高,可能会导致结晶不充分。实验结果表明,在浓度为 30% 时,丁二酸的结晶速率较快,同时也能保证结晶的充分性。

2.2.3 温度

温度的快速变化会导致溶液的过饱和度迅速增加,从而促进成核。通过缓慢降温或升温,可以减少成核的发生。在丁二酸结晶过程中,通过真空环境降低沸点,使溶液在较低的温度下沸腾,从而缓慢降温,减少成核速率^[11]。

温度是影响丁二酸结晶速率的重要因素,通常情况下,温度升高,溶液中的分子热运动加剧,有利于丁二酸分子的聚集。但当温度过高时,可能会出现结晶不充分或出现堆积现象,影响结晶速率。根据实验结果,通常在 26℃ 左右,可以获得较快的结晶速率。

2.2.4 停留时间

停留时间对结晶的影响主要体现在结晶体粒径的大小和产品的纯度。结晶时间越长,产生的结晶体粒径越大,这是因为随着时间的延长,溶液中的溶质有更多的机会形成晶体,从而导致晶体粒径增大。在重结晶过程中,结晶形成较慢时,晶体不易吸留或包夹母液,产品纯度通常较高;而形成较快时,晶体容易吸留或包夹母液,降低晶体的纯度。

2.2.5 搅拌

搅拌会加速丁二酸晶体生长与晶核的形成,其影响因

素主要包括搅拌强度与搅拌速率^[12]。

搅拌强度对成核速率有显著影响。适当的搅拌可以促进晶体的生长,同时避免过高的剪切力导致成核。在丁二酸的结晶过程中,通常需要提供大流量、低剪切的搅拌,有助于控制成核速率。

搅拌速率也是影响丁二酸结晶速率的因素之一。适当的搅拌可以协助溶液中的分子聚集,促进晶体生长。但是如果搅拌速度过大,会破坏晶体的形态,造成丁二酸分子的聚集不充分,导致结晶速率下降。一般来说,200~400r/min的搅拌速度可以获得较佳的结晶效果。

在溶液或悬浮液中,通过搅拌和混合可以使溶质均匀分布在溶剂中,减少结晶核的形成,从而延缓结晶的速度。

2.2.6 杂质

丁二酸溶液中通常包含有机与无机杂质,其中有机杂质包括糖类、杂酸、色素和蛋白等,无机杂质则主要是无机盐。杂质的存在会影响晶体成核与生长,也会改变溶液的过饱和度和溶解度。杂质通过吸附在晶面上,改变溶质固液界面的能量,从而影响晶体的成核和生长速率。杂质的存在会导致溶液的极限过饱和度发生变化,可能是因为盐析效应或化学相互作用引起的溶解度变化,这些变化会影响成核过程和晶体生长。总体来说,杂质会改变晶体和溶液之间界面的滞留层特性,影响溶质形成晶体,影响晶体的外形和生长速度。

2.2.7 晶种的添加

晶种是在结晶过程中用于形成晶核并促进结晶生长的添加物,它可以通过在溶液中加入微小的晶体颗粒来诱导溶质分子在晶格上的定向排列,从而加速结晶过程。晶种能够提供充足的活性位点和表面能,促进溶质分子的有序排列,进而促进结晶的形成。在间歇结晶过程中加入适量的晶种可以控制晶体的粒度分布与晶型。通过温度循环,可以进一步控制晶体的生长,减少细晶的产生。

在沉淀结晶的初期引入晶种诱导成核或抑制初级成核,是结晶的有效手段。晶种对于丁二酸结晶的作用机制包括诱导成核和抑制初级成核,诱导成核指将晶种作为小晶体,能够挤进预定的位置,形成较大的晶体,从而加速结晶过程;抑制初级成核指通过添加晶种,可以在较低的过饱和度下进行沉淀,有利于晶体生长,减少初级成核的发生。添加晶种有助于从溶液中析出结晶或沉淀,晶种通常是被析出物质的小晶体,能够挤进预定的位置,以便形成较大晶体。晶种的粒度分布直接影响着最终产品的粒度分布。通常认为,晶种应当具有更窄的粒度分布,获得晶种最好的办法是借助细晶消除操作或采用超声波起晶等方法制备粒度比较均一的晶种。

晶种可以直接加入,可以用饱和溶液或惰性溶剂分散加入,还可以随着某一反应剂或沉淀剂一起加入。添加晶种时,溶液的初始过饱和度不宜过高,高过饱和度容易导致晶种和二次核的聚结。添加晶种对丁二酸结晶的影响主要体

现在提高结晶速率和改善晶体质量,晶种是连续结晶的关键,其质量和形状将直接影响成品丁二酸的质量。

3 结语

丁二酸作为一种关键的化工原料,在诸多领域展现出广泛的应用价值。随着生物基丁二酸的快速发展,其凭借原料的多样性与可持续性、低碳环保等优势,已成为市场的主导产品。结晶作为生物基丁二酸生产中的核心环节,对产品的纯度和粒度具有决定性影响,进而影响整体质量。本研究通过对丁二酸结晶机理及特性的深入探讨,系统分析了影响结晶的各种因素,如过饱和度、停留时间、搅拌、添加晶种及杂质等,为丁二酸结晶技术的工业化应用奠定了坚实的理论基础。

未来,随着对生物基丁二酸需求的不断增长,优化结晶工艺、提高产品质量将成为该领域的研究热点。通过进一步探索丁二酸结晶过程中的关键控制因素,有望开发出更高效、更环保的结晶技术,以满足市场对高质量生物基丁二酸的需求。同时,加强丁二酸结晶技术的工业化应用研究,推动其在大规模生产中的稳定实施,将为丁二酸在食品、医药及精细化工等领域的广泛应用提供更加坚实的支撑。

参考文献

- [1] 钟驭涛,尚长宇,王言东,等. 利用酵母细胞工厂合成丁二酸的研究进展[J]. 生物工程学报,2024,40(8):2644-2665.
- [2] 李少山,肖刚. 1,4-丁二酸市场与生产技术分析[J]. 合成纤维工业,2023,46(1):63-67,74.
- [3] 张耀,邱晓曼,陈程鹏,等. 生物法制造丁二酸研究进展[J]. 化工学报,2020,71(5):1964-1975.
- [4] 魏世康. 生物发酵法制丁二酸生产工艺的研究与应用[J]. 中国酿造,2014(11):15-19.
- [5] 万屹东,高有军,马江锋. 生物法制备丁二酸的研究及产业化进展[J]. 生物加工过程,2020,18(5):583-591,630.
- [6] 张磊磊,田昌,张世玮,等. 一水合柠檬酸结晶过程中晶体颗粒在线测量研究[J]. 化学研究,2022,33(6):488-494.
- [7] 王志彦,彭胜,金旺,等. 混合二元酸结晶分离技术研究进展[J]. 煤化工,2023,51(4):24-28.
- [8] 贺良灿. 柠檬酸浓缩液冷却结晶过程实验研究[D]. 天津:天津大学,2010.
- [9] 穆岷,杨海鸥,杨基础. 丁二酸GAS重结晶过程的研究[C]//第三届全国超临界流体技术学术及应用研讨会论文集. 2000.
- [10] 洪怡. 生物基丁二酸结晶分离研究[D]. 江苏:南京工业大学,2013.
- [11] 于秋硕,马晓迅,徐龙. 表面活性剂对丁二酸冷却结晶动力学的影响研究[J]. 高校化学工程学报,2013(6):980-984.
- [12] 孙金泽,张海涛,马宏方,等. 丁二酸结晶釜搅拌结构数值模拟与分析[J]. 现代化工,2024,44(2):233-239,245.
- [13] 钱毓秀. 一种电解合成丁二酸连续式结晶的方法[J]. 安徽科技,2014(3):44-44.

Research on phase-change energy storage materials in Building energy conservation

Baoqing Zhai Cancan Yuan

Zhejiang Guofa Energy Conservation and Environmental Protection Technology Co., Ltd., Hangzhou, Zhejiang, 310000, China

Abstract

With the increasingly serious global energy crisis and environmental problems, the research and application of building energy saving technology has gradually become the focus of attention of the society. Phase-change energy storage materials have become an important part of energy-saving building design because of their superior performance in the process of energy storage and release. This paper will discuss the application status and prospects of phase change energy storage materials in the building field, analyze their advantages in temperature regulation, energy efficiency and building performance improvement, as well as the challenges and solutions faced in practical application. Through the in-depth study of phase change energy storage materials, it can provide new ideas and practical basis for building energy conservation.

Keywords

phase change energy storage materials; building energy saving; classification; application

相变储能材料在建筑节能中的研究

翟宝庆 袁灿灿

浙江国发节能环保科技有限公司, 中国 · 浙江 杭州 310000

摘要

随着全球能源危机和环境问题的日益严重, 建筑节能技术的研究与应用逐渐成为社会各界关注的焦点。相变储能材料因其在能量存储和释放过程中表现出的优越性能, 成为了节能建筑设计的重要组成部分。本文将探讨相变储能材料在建筑领域的应用现状与前景, 分析其在温度调节、能源利用效率和建筑性能提升等方面的优势, 以及在实际应用中所面临的挑战和解决方案。通过对相变储能材料的深入研究, 以期能够为建筑节能提供新的思路和实践依据。

关键词

相变储能材料; 建筑节能; 分类; 应用

1 引言

在当今社会, 建筑行业的能耗占据了全球总能耗的相当大一部分, 尤其是在空调和采暖等环节, 能源消耗尤为突出。为了应对这一问题, 各国纷纷推出了一系列建筑节能政策和技术措施, 力求通过新材料的应用和设计优化来减少能耗。相变储能材料作为一种新兴的高效节能材料, 以其独特的物理特性和良好的热性能, 逐渐被引入到建筑节能领域中。

2 相变储能材料的分类

2.1 材料化学组成

从材料的化学组成来看, 相变储能材料可以分为有机

材料、无机材料和复合材料。有机材料通常具有较低的相变温度和良好的热稳定性, 常见的有机相变材料包括石蜡、脂肪酸等。这类材料的优点在于它们的相变潜热较高, 能够在相对较小的体积中储存大量的热能。相较于有机材料, 无机相变材料如盐类和水合盐, 通常具有更高的热导率和热容量, 这使得它们在快速释放热能时表现优异。复合材料则是将有机与无机材料结合, 旨在综合两者的优点, 实现更高效的热能储存和释放。这种材料的设计往往针对特定应用需求, 提供更灵活的解决方案。

2.2 相变温度

从相变温度的角度来看, 相变储能材料可以根据其相变温度的高低分为低温、中温和高温材料。低温相变材料通常在 0°C 到 60°C 之间相变, 适用于建筑保温、冷链运输等领域^[1]。中温相变材料的相变温度范围一般在 60°C 到 200°C 之间, 适合用于工业过程热管理和太阳能热能存储。而高温相变材料则相变温度超过 200°C , 主要应用于

【作者简介】翟宝庆 (1974-), 男, 中国陕西咸阳人, 本科, 工程师, 从事工业企业的节能以及储能研究。

高温工业过程或太阳能热发电等领域。这种分类方式帮助工程师和研究人员根据不同的应用场景选择最合适相变材料，以实现最佳的能量利用效率。

2.3 相变形式

从相变形式来看，相变储能材料可以分为固-固相变、固-液相变和液-气相变。固-固相变材料在温度变化时，通过晶体结构的重排来存储和释放热能。这类材料的相变过程温和，适合于一些低温应用。固-液相变材料是最常见的类型，在此过程中材料从固态转变为液态或反之，通过相变潜热进行热能的储存和释放。这种材料广泛应用于建筑、家电和可再生能源系统等领域。液-气相变材料则是在气化和凝结过程中进行热能的存储与释放，常见于一些特殊的应用领域，如制冷和热泵技术等。

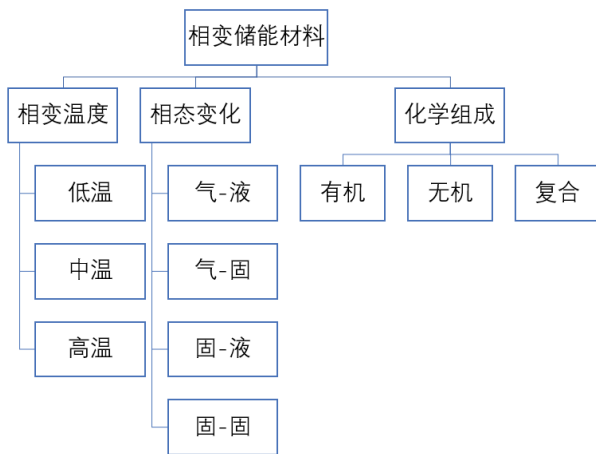


图 1 相变储能材料的分类方式

3 相变储能材料在建筑节能应用中存在的主要问题与优化策略

3.1 可用的相变储能材料的种类不足

建筑物的实际需求往往多样化，例如不同地区的气候条件、建筑物的结构特点、使用功能等都对相变材料的选择提出了不同的要求。然而，目前市场上广泛应用的相变储能材料主要集中于少数几类，如有机相变材料（如石蜡）、无机盐类相变材料（如硝酸盐）以及部分复合相变材料。这些材料各自存在优缺点，不同材料的熔点、导热性、相变焓值等参数在适用范围上有所差异，但能够全面满足建筑节能需求的材料种类仍然较为稀缺^[2]。举例来说，有机相变材料的熔点可调性较强，但其导热性能较差，且长期使用时会存在相分离或过冷的现象；而无机相变材料的导热性能较好，但往往存在腐蚀性、体积变化大等问题。因此，亟需进一步开发新型相变储能材料，尤其是那些能够在不同温度区间内高效稳定储能的材料，以适应更加多样化的建筑节能需求。

3.2 相变储能建筑材料的制备工艺尚不完善

相变储能材料的制备工艺不仅影响材料的性能，还直接关系到其在建筑材料中的应用效果。目前，常见的制备工

艺主要包括相变材料的封装技术、复合技术以及微胶囊化技术等。封装技术是通过将相变材料封闭在一定的容器中，以避免材料在相变过程中泄漏或腐蚀建筑结构；复合技术则是将相变材料与其他建筑材料复合，以提高其机械强度和导热性能；而微胶囊化技术则能够将相变材料分散在基质材料中，从而提高材料的稳定性和热响应速度。然而，尽管这些技术在一定程度上提升了相变储能材料的性能，实际应用中仍存在诸多不足。例如，复合技术则面临材料间兼容性不足的问题，复合后的材料性能往往不如单一材料理想。同时，微胶囊化技术虽然能够显著提高材料的稳定性，但在大规模生产过程中，胶囊壁材的选择、粒径控制等问题仍然有待进一步研究和优化。因此，未来在相变储能材料的制备技术上，需要进一步提升工艺水平，开发更加高效、经济的工艺流程，才能更好地实现相变储能材料与建筑材料的结合。

3.3 相变储能材料的使用成本偏高

首先是材料本身的制造成本较高，尤其是那些性能优异的高端相变材料，其生产工艺复杂，原材料价格昂贵；其次是相变储能系统的安装和维护成本也较高。相较于传统的建筑材料和节能技术，相变储能材料的应用需要更为精密的设计和施工，且在使用过程中还需要定期进行检查和维护，增加了长期使用中的费用。此外，由于相变储能材料的市场尚未成熟，规模化生产不足，导致材料的价格居高不下，进一步抑制了其在建筑领域的推广应用。为了解决这一问题，降低材料成本和提高经济效益是未来发展的重要方向^[3]。一方面，可以通过技术创新，简化制造工艺，扩大生产规模，从而降低生产成本；另一方面，政府和相关部门也可以通过政策支持、补贴等方式，鼓励相变储能材料的应用，以促进市场的成熟和材料成本的降低。

4 相变储能材料在建筑节能中的应用

4.1 被动式建筑设计

被动式建筑设计的核心在于通过建筑材料和结构设计的优化，最大程度地利用自然资源进行调温、保温，从而减少对主动供暖和制冷系统的依赖。相变储能材料正是这一领域中极具潜力的技术手段，它通过在不同温度下的相变过程，实现能量的储存和释放，进而有效调节室内温度，提升建筑的整体节能性能。

在墙体中使用相变储能材料，尤其适用于南北向建筑，因为这些方向的墙体通常受太阳辐射的影响较大。相变储能材料的融化吸热过程可以有效减缓墙体的温升，避免室内温度在白天过高^[4]。而在夜间，当外部环境温度降低时，相变储能材料又会固化放热，进一步减轻夜间的温度下降速度。通过这样自然的热交换过程，建筑物内部的温度波动幅度被大大削减，室内温度更加宜居。

相变储能材料在屋顶的应用，可以在夏季通过相变吸热过程，减少屋顶对太阳辐射热量的吸收，降低室内温度，

从而减少空调等制冷设备的使用频率和能耗。而在冬季，屋顶相变储能材料的固化放热过程则有助于保持室内热量不易流失，减少采暖设备的使用需求。此外，屋顶相变储能材料的使用还可以延长建筑物的使用寿命，因为它能够减缓由于温度变化引起的热胀冷缩对建筑结构的损害。

除了墙体和屋顶，相变储能材料在窗户和遮阳系统中的应用也非常具有前景。窗户是建筑热交换的另一大关键部位，尤其是在日照强烈的地区，窗户往往是室内温度上升的主要原因之一。通过在窗户中嵌入相变储能材料，能够有效调节通过窗户的热量传导，降低室内温度的波动。例如，透明的相变储能材料可以直接应用于玻璃窗户中，不仅在不影响采光的情况下实现了热量调节，还能通过储热和释热过程提升窗户的隔热性能。在夏季，相变储能材料能够吸收外界热量，减少室内温度的上升；在冬季，它又能通过固化放热，缓解室外寒冷空气对室内的冷却作用。

遮阳系统是建筑设计中减少热量吸收的重要手段，尤其是在夏季，遮阳措施的有效性直接影响到建筑物的能耗水平。相变储能材料在遮阳系统中的应用，能够进一步增强这一系统的节能效果。传统的遮阳系统主要依赖于遮挡阳光来减少建筑内部的热量积累，而相变储能材料的引入则使遮阳系统能够主动调节热量。相变储能材料在日间和夜间的吸热与放热特性，能够帮助遮阳系统在白天减少太阳辐射热量进入室内的同时，在夜晚释放储存的能量，维持室内温度的平衡。这一过程不仅提高了遮阳系统的功能性，还通过减少内部温度波动，进一步提升了整体的建筑节能效果。

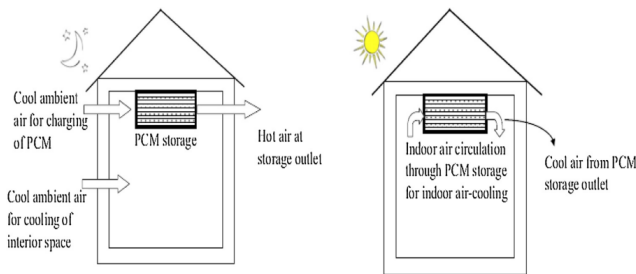


图2 相变储能材料在建筑中的应用

4.2 主动式建筑设计

相变储能材料的核心特性在于它们能够在相变过程中吸收或释放大量的热量，这种特性使得它们在暖通空调系统和热水系统中具有极大的应用潜力。通过合理设计和应用相变储能材料，可以显著提高建筑的能效，改善室内环境，进

而达到节能减排的目的。

在暖通空调系统中，相变储能材料的应用使得建筑的温度调节更加灵活和高效。相变材料通常能够在特定的温度范围内进行相变，吸收或释放热量，从而实现能源的有效存储和利用。这意味着，在电力需求较低的时段，建筑可以通过空调系统将多余的冷量或热量储存于相变材料中，而在需求高峰期，这些储存的能量可以被释放出来，帮助维持室内的舒适温度。例如，在夏季高温时段，白天的阳光照射使得建筑内部温度上升，此时空调系统可以将冷量存储在相变材料中，夜间气温下降时，这些相变材料又可以释放冷量，保持室内凉爽。这种灵活的调节手段，不仅降低了建筑的能耗，还优化了空调系统的运行效率，减少了对电网的压力。

除了在暖通空调系统中的应用，相变储能材料在热水系统中的潜力同样不容小觑。在许多建筑中，热水供应是一个重要的能耗环节，尤其是在冬季。相变储能材料能够在热水系统中储存热量，提高热水的利用效率^[5]。当太阳能热水系统或其他可再生能源系统在白天产生热水时，系统可以通过相变材料储存热量，待到夜间或阴雨天气时，这些储存的热量可以被提取出来，用于满足建筑的热热水需求。这样的设计不仅减少了对传统能源的依赖，还提高了可再生能源的利用率，进而推动了建筑的可持续发展。

5 总结

总的来说，相变储能材料在建筑节能中的应用展现了广阔的前景。随着科技的不断进步和人们对节能减排意识的增强，这一领域必将迎来更多的创新与发展。通过不断探索和实践，相变储能材料将在未来的建筑设计中发挥越来越重要的作用，助力人类实现可持续发展的目标。

参考文献

- [1] 颜江龙,魏霞.相变储能材料在建筑节能中的研究进展与应用[J].现代化工,2019,39(11):48-52.
- [2] 王晓风,宋小软,黄崧,骆诗丽.相变储能材料在建筑节能领域中的研究进展[J].化工新型材料,2024,52(S02):320-325+331.
- [3] 尹峰峰,孙焕喜.绿色建筑节能保温材料在建筑外墙中的应用研究[J].生态与资源,2024(1):0068-0070.
- [4] 刘伟斌.绿色建筑节能材料在建筑节能中的应用研究[J].中文科技期刊数据库(文摘版)工程技术,2024(10):0094-0097.
- [5] 陈小林.相变材料在建筑节能中的应用研究[J].新材料·新装饰,2024,6(23):5-8.

Application study of SEM spectrometer in coating

Yuanping Zheng Gangtao Sun

Jinduicheng Molybdenum Industry Co., Ltd., Xi'an, Shaanxi, 710000, China

Abstract

along with the rapid development of coating industry, people give higher requirements for coating research, transmission electron mirror spectrometer (SEM / EDS) as one of the main methods, the sample surface morphology analysis, can also complete the special micro area element research, both can closely from coating yan packing quality management, yan packing research, coating analysis and architectural coating is of great significance, but also for the continuous improvement of coating process and product quality to provide powerful technical support. This paper takes the application of SEM / EDS as an example to illustrate the application of SEM / EDS coatings.

Keywords

TEM micrometer; architectural coating; quality management; facial packing, coating; research

扫描电镜能谱仪在涂料中的应用研究

郑苑萍 孙钢涛

金堆城钼业股份有限公司, 中国·陕西 西安 710000

摘要

伴随着涂料工业的飞速发展,人们对于涂料研究给出了更高要求,透射电镜能谱仪(SEM/EDS)作为涂料微区研究中最主要的方法之一,对其试样表面形貌展开分析时,也可以对特殊微区完成元素组成研究,两者紧密结合可以从涂料颜填料质量管理,颜填料研究,镀层分析与建筑涂料全分析中具有重要意义,同时也为涂料工艺的不断完善和产品品质的提升提供有力的技术支持。本文以SEM/EDS各个方面运用为例,对于SEM/EDS涂料运用展开了系统阐述。

关键词

透射电镜能谱仪; 建筑涂料; 质量管理; 颜填料; 镀层; 研究

1 引言

伴随着科技的不断发展,涂料工业有了很大发展,涂料种类不断增加,作用日益多样化,有的时候配方乃至原料都有细微差别,还可以引起涂料性能的巨大变化,在这种情况下,涂料的微观分析与表征显得越来越重要。透射电镜能谱仪(SEM/EDS)作为显微分析的重要手段之一,在涂料研究中发挥着关键作用。它能够将微观世界的细节清晰的呈现出来,帮助研究人员深入了解涂料的结构和性能,从而为涂料的研发、生产和质量控制提供有力支持。

2 扫描电镜能谱仪(SEM/EDS)技术原理

2.1 扫描仪光学显微镜(SEM)

扫描仪光学显微镜(SEM)是利用对焦离子束在试样表层分步骤扫描成像。从射线管出射的激光束在加速电压影响下,经过电磁透镜聚集产生细微的离子束流,当细对焦离

子束流照射到试样表面时,它能产生多种信号,有二次电子,有背散射电子,有俄歇电子,也有许多能量不一的X射线。这些信号都是在试样的某一区域内产生的,用相应检测器单独接收可以给出试样的多种信息。在研究物质微观形貌、晶体学特征及微区化学成分等方面,为人们对微观世界的研究带来了极大的便利。例如,二次电子主要用于观察试样的表面形貌,其产额与试样表面的起伏和原子序数有关,能够清晰地呈现出试样表面的细节;背散射电子则对试样的成分和晶体结构较为敏感,可用于分析不同相的分布和晶体取向等信息。

2.2 能谱仪(EDS)工作原理

能谱仪是基于X射线能谱分析的原理,用于测定微区内的元素组成和含量。当电子束与试样相互作用时,会激发试样中的原子发射出特征X射线。不同元素的原子发射出的X射线具有特定的能量,能谱仪通过检测这些X射线的能量和强度,来确定微区内存在的元素种类及其相对含量。例如,通过对特征X射线能量的精确测量,可以准确识别出试样中的各种元素,而X射线的强度则与元素的含量成正比关系,从而实现元素含量的定量分析。

【作者简介】郑苑萍(1984-),女,中国陕西大荔人,本科,工程师,从事金属材料研究。

3 SEM/EDS 技术在颜填料质量控制中的应用

3.1 颜料及填料在涂料生产中的重要性

颜料及填料是涂料生产中不可或缺的主要原材料。它们不仅能够赋予涂料各种颜色和遮盖力，还能改善涂料的物理性能，如硬度、耐磨性、耐腐蚀性等。然而当前部分原材料生产工艺不够稳定，不同批产品的规格及参数往往并不完全一致，即使是细微差别，例如粒径分布，样品形貌等，都可能对涂料的性能有一定影响。此外，当前市场中原材料假冒问题比较严重，如果对原材料质量控制不严，将会对涂料质量造成很大的影响，乃至产生严重的经济损失。因此生产前需要把好每一批原料关，使之满足产品各项指标要求之后才能交付使用。

3.2 扫描电镜 (SEM/EDS) 在原料质量管控中的优势

扫描电镜 (SEM/EDS) 能充分发挥其在微观形貌研究中的优势，严格把控原料质量。伴随着现代化真空技术的发展，涡轮分子泵 (SEM) 被普遍地用于电镜行业，促使 SEM 抽气需要的时间显著减少，通常只需要数分钟即可满足分析所需的真空度，与以往抽气半小时乃至数小时相比，效率得到了大幅度的提高。再加上使用五轴马达台，能很轻松地对多个样本进行分析，从而快速、准确地判别样本质量。本项研究就涂料用云母氧化铁，空心玻璃微珠等最为普遍，并以此为例，探讨其质量控制问题。

3.3 云母氧化铁品质控制

云母氧化铁涂层因其优异的防护性能被称之为“铠甲漆料”，广泛运用于高铁线路、桥梁、船舶、集装箱等大型钢结构中。众多研究表明，云母氧化铁的片状结构对涂料性能有着重要影响，其高厚径比特性尤为突出。通过 SEM 观察不同批次云母氧化铁的微观形貌，可以清晰地看到其片状结构的完整性和尺寸分布情况。对于结构完整、厚径比符合要求的云母氧化铁，能够有效提高涂料的屏蔽性能和抗腐蚀性能；而对于片状结构受损或厚径比不符合标准的云母氧化铁，可能会导致涂料的防护性能下降。通过 SEM/EDS 对云母氧化铁的元素组成进行分析，还可以检测其中是否含有杂质元素，进一步确保其质量符合要求。

3.4 对玻璃微珠进行了质量评定

空心玻璃微珠是隔热保温涂料中具有重要主要用途原料。其类型、壁厚、粒径分布和圆整度等因素都会对建筑涂料的性能产生显著影响，因此对空心玻璃微珠的质量控制至关重要。利用 SEM 可以观察空心玻璃微珠的外观形态，如是否存在破损、变形等情况，同时测量其粒径分布，确保其符合涂料配方的要求。通过 EDS 分析空心玻璃微珠的元素组成，可以判断其化学组成是否符合标准，以及是否含有影响涂料性能的杂质元素。例如，若空心玻璃微珠中含有过多的金属杂质，可能会降低涂料的隔热性能和耐久性。

4 SEM/EDS 在研究颜填料中的运用

4.1 在钛白研究中的应用

研究来自实验室的钛白试件 c 及试样 d 时发现，由于钛白颗粒间的分子间作用力超过其自身重力，常规制样方法难以使其分散开来。以乙醇为助悬剂，通过超声波分散获得均匀的钛白乳浊液，然后用棉签蘸取少量乳浊液涂抹在锡纸上，待酒精完全蒸发后，使用 SEM 进行仔细观察，并结合 EDS 进行研究分析。通过 SEM 观察，可以清晰地看到钛白颗粒的形貌和聚集状态。由于钛白颗粒较小，且大部分呈米粒状结构，容易团聚，即使经过充分的超声波分散，仍会有一小部分颗粒聚集在一起。通过对钛白颗粒微观形貌的观察和分析，可以了解其分散性和团聚情况，为优化涂料配方和生产工艺提供依据。同时，利用 EDS 对钛白颗粒的元素组成进行分析，可以确定其是否含有其他杂质元素，以及钛白的晶型结构等信息。例如，对于金红石型钛白和锐钛矿型钛白，其元素组成和晶体结构存在一定差异，通过 EDS 分析可以准确鉴别。

4.2 硅藻土研究

硅藻土在远古时期基本上就是藻类植物动物化石，表面是许多条细小主骨，孔隙率大。这种独特的分子筛结构决定了硅藻土具有特殊的功能，如极强的物理吸附性能和离子交换法特性，进而可以有效地去除空气中的有害物质及刺鼻气味，净化空气。同时，由于硅藻土自身分子的多孔结构，还具有较强的降噪功能。

利用 SEM/EDS 可以将极细甚至纳米级别的硅藻土粒子放大至肉眼可见的水平，并进行元素分析。通过 SEM 观察，可以清晰地看到硅藻土的微观结构，如孔隙的大小、形状和分布情况，这些结构特征与其吸附性能和降噪性能密切相关。通过 EDS 分析硅藻土的元素组成，可以了解其化学成分，进一步揭示其物理化学性质的本质。例如，硅藻土中主要含有硅、氧等元素，其化学组成的稳定性对其性能的稳定性有着重要影响。

5 SEM/EDS 用于涂层分析

5.1 涂层分析的难点与挑战

涂层作为涂料工业的终极产品，体现了建筑涂料的最终所有作用。但经过烘干处理的漆膜并不像涂料一样易于生产加工，漆层很薄，而且还能存在一层或几层，给研究工作造成了非常大困难。例如，在对漆层上各镀层进行厚度研究时，常用的测厚方法往往无法满足要求。此外，漆层中的颜填料粒径分布、不同层次的结构和成分等信息，也难以通过常规方法进行准确分析。

5.2 SEM/EDS 在涂层分析中的应用

透射电镜能够观察漆层的层级、薄厚及漆层中颜填料的粒径分布状况，从而研究涂层的不同层次。应用 EDS 可

单独研究各镀层或者部分特点地区原素成分,将二者结合在一起可获得令人满意的分析数据。应用此方法可研究建筑涂料的功能原理、涂料施工工艺等。例如,在研究涂层的耐腐蚀性时,可以通过 SEM 观察涂层表面的微观形貌,是否存在针孔、气泡等缺陷,这些缺陷可能会影响涂层的防护性能。同时,利用 EDS 分析涂层中不同元素的分布情况,特别是耐腐蚀元素的含量和分布,从而评估涂层的耐腐蚀性。

5.3 涂层分析实例

以镀层横断面研究为实例。试件是涂覆时多道涂层塑胶板,因聚合物原材料柔韧度极强,钻削后涂层将产生变形,进而影响分析数据。本研究挑选液氮脆性断裂法得到样品的横截面,以避免切削变形的影响。由于喷金处理会让涂层表层细节被遮盖,因此也不对试件进行喷金。镀层为非导电率原材料,为防止表面电荷聚集分别选用的是低压(1.5kV)/小离子束斑(10nm)/二次电子观察方法以及低真空(10Pa)/背散射电子观察方法。因中间漆与底漆形态类似,采用二次电子模式难以分辨,但因中间漆与底漆中元素成分差别较大,所以采用背散射电子模式可有效区分两者。这表明,对于涂层分析,低真空背散射电子模式是一种较为有效的观测方式。

6 SEM/EDS 在涂料剖析中的应用

6.1 涂料的复杂组成与分析难点

涂料是通过成膜物质,有机溶液,改性材料及颜填料等构成的复杂系统,目前技术水平不能用单一研究方式来进行全面分析。每一种颜色的填料都具有特殊的微观结构及因素构成,这为 SEM/EDS 对颜填料的分析提供了切入点。然而,由于涂料颜填料成分复杂,且相互之间存在影响,其他研究方法往往难以达到理想的分析效果。

6.2 SEM/EDS 在涂料剖析中的优势

SEM/EDS 在对颜填料的分析方面具有显著优势。它可以直接对涂料中的颜填料进行观察和分析,通过 SEM 对颜填料进行相应倍数的放大,根据其微观形貌与其他成分进行鉴别。再利用 EDS 对颜填料的种类和包覆情况进行辨别,从而实现涂料成分的定性和定量分析。例如,在对材料中的钛白进行解析时,由于涂料颜填料成分复杂,相互干扰,其他方法难以准确分析。而 SEM/EDS 能够直观地解决这一问题,通过对钛白微观形貌的观察和元素组成的分析,准确确定钛白的种类和包覆情况。

6.3 涂料剖析实例

6.3.1 对样本完成物相分析

依据 X 射线衍射结果,建筑涂料含有锆黄,金红石型钛白粉,沉淀硫酸钡及碳酸钙。X 射线衍射(XRD)是一种常用的物相分析方法,能够确定材料中各种晶体相的组成。通过 XRD 分析,可以获得涂料中主要成分的晶体结构

信息,为进一步的微观分析提供基础。

6.3.2 对试样进行形貌分析

对分离出的颜填料采用超声分散法进行制样,再对制得的试样在 SEM 下进行观察并结合钛白形貌特征进行体系鉴定。

因为钛白颗粒物比较小,且大部分都是米粒状结构,钛白颗粒物非常容易团聚,所以就算超声波分散化更多,也会有一些一小部分颗粒物聚集在一起而没有颗粒物单独出现。根据钛白这一特殊颗粒构造可以从繁杂颜填料体系下方便辨别。

6.3.3 试样元素分析

通过 EDS 分析发现,这种钛白除含有 Ti、O 外还自带 Al、Si 等元素,表明试样中的钛白是一类硅铝包囊金红石型钛白。EDS 分析能够准确测定微区内的元素组成和含量,通过对钛白中元素的分析,可以确定其表面包覆的元素种类和含量,进一步了解钛白的改性情况和性能特点。

6.3.4 SEM/EDS 与 XRD 协同应用

对于颜填料的分析研究,SEM/EDS 与 XRD 协同运用可科学研究绝大多数颜填料,X 射线衍射仪(XRD)主要用于研究试件宏观的物质组成,能够确定材料中各种晶体相的种类和相对含量;而 SEM/EDS 则侧重于研究试件的微观外貌及微区元素组成。两者的协同应用能够实现宏观与微观的结合,相互补充,为涂料颜填料的分析提供更全面、准确的信息。例如,在研究一种复杂的颜填料体系时,首先通过 XRD 确定其主要的晶体相组成,然后利用 SEM/EDS 对不同相的微观形貌和元素组成进行分析,从而深入了解颜填料的结构和性能。

7 结论

运用 SEM/EDS 研究试样表面形貌时,阐述了一些特殊位置的元素组成,进而可以根据肉眼可见进行特殊位置的形貌分析与成分评定,既直观又方便快捷。以 SEM/EDS 这一特点为载体,它可在建筑涂料行业各方面发挥其的优势,对提升涂料工艺和提高产品质量有很大帮助。建筑涂料是一个繁琐的系统,无法用单一的研究方式来探讨那样繁琐的系统,SEM/EDS 若再根据别的剖析方式(比如 X 射线衍射,红外光谱分析),各种统计分析方法互相填补,就可以获得更精准的结论,进而有益于涂料工业的高速发展。

参考文献

- [1] 王英姿,侯宪钦.带能谱分析的扫描电子显微镜在材料分析中的应用[J].制造技术与机床,2007(9):80-83.
- [2] 张大同.扫描电镜与能谱仪分析技术[M].1版.广州:华南理工大学出版社,2011:7-10.
- [3] 沈苏江.云母氧化铁颜料薄片状粒子含量的评定[J].中国涂料,2012,27(4):53-55.