

* 文章编号:1000-5811(2012)06-0001-04

丝瓜络纤维的漂白防黄工艺

弓太生, 李 玲, 万蓬勃
(陕西科技大学 资源与环境学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:为解决丝瓜络日用品漂白加工成本高、易黄变的问题,文章研究丝瓜络纤维漂白防黄工艺。采用正交法,通过处理后的白度值及白度变化率表征处理效果,优化后得漂白和防黄工艺条件为:H₂O₂ 质量浓度为 1%、漂白时间 1 h、漂白温度 80 ℃、EDTA 浸泡时间 5 min。该工艺条件下丝瓜络白度值较高、不易黄变、且处理所用时间短,可以有效地提高丝瓜络日用品性能,节省企业工业化生产成本。

关键词:丝瓜络日用品;漂白防黄;白度;白度变化率

中图法分类号:TS943 **文献标识码:** A

Study on the blenching and preventing yellow process of luffa sponge

GONG Tai-sheng, LI Ling, WAN Peng-bo
(College of Resource and Environment, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: To solve luffa daily goods bleaching processing high cost and easy yellowing problems, the bleaching and anti yellow process of luffa fiber was studied in the work. By using the orthogonal method, via whiteness value after treatment and whiteness changing rate after yellow processing to characterize treatment effects, the process conditions after optimization were: 1% (w/w) H₂O₂ was used to treat at 80 ℃ for 1 h, EDTA immersion time was 5 minutes. In this craft conditions luffa sponge had high whiteness value, not easy yellowed, and short process time. It can effectively improve luffa daily necessities performance, and save production cost of enterprise.

Key words: luffa sponge daily goods; blenching and preventing yellow process; whiteness; whiteness changing rate

0 引言

丝瓜络是一年生攀援草本葫芦科植物丝瓜干燥成熟果实的维管束,由纵横交错的三维网状纤维组成,属于天然纤维。其可降解性能有利于环境保护,它的低成本及优良性能(无毒耐用、高透气、高吸水性、高强度等)为各种工业带来良好的经济效

益。丝瓜络作为一种可再生资源被应用于各个行业,如:作为药材应用于临床医学^[1,2],作为吸附剂的载体应用于工业废水处理^[3,4],作为增强剂用于复合材料的制备^[5-7],作为空气滤清和水箱水垢去除材料^[8]应用于汽车行业,作为厨房清洁、沐浴用品用于日常洗涤^[9-11],作为鞋垫、床垫、枕头、保健

* 收稿日期:2012-10-12
基金项目:陕西科技大学校级自选科研项目(ZX11-06);陕西科技大学研究生创新基金项目
作者简介:弓太生(1962—),男,山西太原人,教授,博士,研究方向:皮革终端产品的材料、结构与功能

腰枕等用作日常保健品。其中,丝瓜络日常用品是丝瓜络最容易、最直接产生经济效益的一个发展方向,其亲水亲油的两亲结构、独特的多孔性物理结构和优良的机械强度为加工丝瓜络日常用品提供了良好的保证。

丝瓜络颜色较黄,在加工成日常用品时需将其漂白。现有漂白剂的种类很多,如:Cl₂、SO₂、ClO₂和 H₂O₂ 等,其中 Cl₂、SO₂、ClO₂ 作用存在易返黄、对环境污染大、成本高等问题,相对而言,H₂O₂ 漂白剂较为理想。但 H₂O₂ 漂白后的丝瓜络放置一定时间后或经曝晒后,也会出现返黄现象,从而易使同一批产品在出库时颜色不一致,影响货物的质量。消费者购买后在使用过程中由于外界的湿热环境也会出现返黄现象,产品的美观性因而大打折扣,影响消费者心理预期及效用。如何使丝瓜络具有良好的白度且不易返黄是目前丝瓜络日用品加工企业亟待解决的问题。

漂白主要是通过化学品作用除去材料中的木质素或者改变木质素发色基团来实现的。H₂O₂ 的漂白作用主要是利用其电离的过氧氢根离子(HOO⁻)的氧化作用,改变木质素发色基团结构^[12]。其分解时产生 H₂O 和 O₂,是一种环境友好型漂白剂。材料返黄的原因很多,样品中的一些金属离子(如 Fe³⁺、Cu²⁺)对返黄有促进作用,过漂也易使样品返黄。防止返黄的方法是不过漂,同时还要消除金属离子的影响。已获知乙二胺四乙酸(EDTA)等助剂可以减少金属离子对返黄的影响。因此,本研究选用 H₂O₂ 做漂白处理剂、EDTA 做防黄处理剂对丝瓜络进行漂白防黄处理。通过对 H₂O₂ 浓度、漂白时间、漂白温度、EDTA 浸泡时间 4 因素进行 L₉(3⁴)正交优化,得到良好的工艺处理方案,使产品具有较好的白度和较低的白度变化率,且生产成本较低。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

材料:河南漯河华辉加工厂从国外引进的丝瓜络新品种“艾莱克”。

试剂:过氧化氢(30%):分析纯,乙二胺四乙酸二钠(EDTA-二钠):分析纯。

仪器:GT-7035-UA 型耐黄变试验机,WS/SD d/o 色度白度计,EL-B 立式气动小轧车,干燥箱,恒温水浴锅,烧杯,电子天平等。

1.2 漂白防黄工艺设计

1.2.1 工艺流程

丝瓜络去皮、清洗→双氧水漂白→水洗→脱水→0.025 mol/L EDTA 浸泡→轧车轧成片材→干燥→黄变处理→白度计检测黄变处理前后的白度。

1.2.2 正交试验设计

通过大量探索性试验,发现影响丝瓜络漂白防黄的主要因素为:H₂O₂ 浓度(w/w)、漂白时间、漂白温度、EDTA 浸泡时间。每个因素采用 3 个水平,通过四因素三水平正交设计 L₉(3⁴),可得 9 种试验方案,每因素的水平变化如表 1 所示。

表 1 漂白防黄正交因素水平表

水平	因素			
	w(H ₂ O ₂)	漂白时间/h	漂白温度/℃	EDTA 浸泡时间/min
1	0.6%	0.5	40	5
2	1%	1	60	10
3	1.4%	1.5	80	15

1.3 性能测试

1.3.1 白度

用 WS/SD d/o 色度白度计,通过参照 GB/T8424.2-2001《纺织品 色牢度试验 相对白度的仪器评定方法》测定材料的白度。

1.3.2 白度变化率

将轧车轧过干燥后的丝瓜络片材用 GT-7035-UA 型耐黄变试验机在 50±2 ℃下处理 12 h,通过黄变处理前后的白度计算白度变化率。白度变化率越高说明材料的返黄程度越严重。

$$K = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100\%$$
 (1)

式(1)中:K—白度变化率;W₁—黄变处理前白度;W₂—黄变处理后白度。

2 结果与分析

2.1 正交试验结果

以白度和白度变化率为衡量指标,表 2 为正交试验方案中各序号试验所得结果。

表 2 测试结果

试验号	因素				指标	
	A	B	C	D	白度/%	白度变化率/%
1	0.6%	0.5	40	5	28.83	17.31
2	0.6%	1	60	10	34.83	19.95
3	0.6%	1.5	80	15	39.32	17.32
4	1%	0.5	60	15	33.34	15.77
5	1%	1	80	5	39.05	20.89
6	1%	1.5	40	10	31.41	11.30
7	1.4%	0.5	80	10	35.16	13.51
8	1.4%	1	40	15	31.36	11.35
9	1.4%	1.5	60	5	37.37	20.63

2.2 结果分析

表 3 测试指标均值与极差

指标	均值与极差	A	B	C	D
白度	k_1	34.327	32.443	30.533	35.083
	k_2	34.600	35.080	35.180	33.800
	k_3	34.630	36.033	37.843	34.673
	R	0.303	3.59	7.31	1.283
	主→次	CBDA			
白度变化率	k_1	18.19	15.53	13.32	19.61
	k_2	15.987	17.397	18.783	14.92
	k_3	15.163	16.413	17.237	14.81
	R	3.027	1.867	5.463	4.8
	主→次	CDAB			

2.2.1 H₂O₂ 浓度对白度和白度变化率的影响

随着 H₂O₂ 质量浓度的增大,丝瓜络白度逐渐增大,白度变化率减小(图 1),且当 H₂O₂ 质量浓度由 0.6%增加到 1%时,变化较为明显,说明此阶段 H₂O₂ 的电离程度强.当 H₂O₂ 质量浓度由 1%增加到 1.4%时,变化较小,但依旧向有利方向变化.据文献报道^[13]当 H₂O₂ 用量较高时,漂白过程会产生二次氧化,生成了新的有色成分(甲氧基对醌),使破坏的发色基团与新产生的发色基团所产生的效果相抵消,且过量的 H₂O₂ 会对木质素、纤维素、半纤维素、碳水化合物等继续造成破坏.所以在 H₂O₂ 漂白过程当中不能使用过量的 H₂O₂,否则不但浪费药品,而且还会降低漂白效果.因此,结合试验结果和文献报道,取 H₂O₂ 质量浓度为 1.4%,综合考虑成本也可选择 1%.

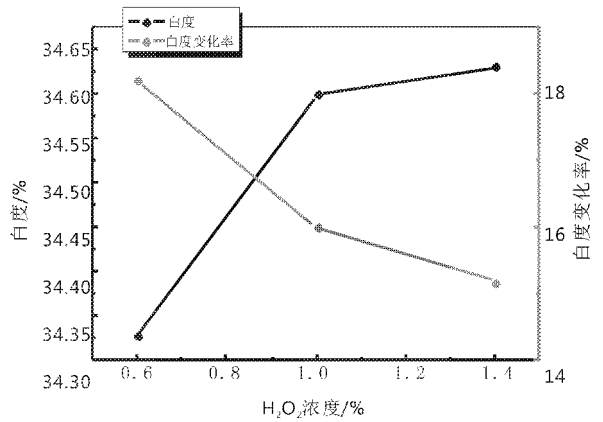


图 1 H₂O₂ 浓度对白度及白度变化率的影响

2.2.2 漂白时间对白度和白度变化率的影响

随着 H₂O₂ 处理时间的增长,白度有较大幅度的提高.且当处理时间超过 1 h 时,白度提升的同时还可以有效的降低白度变化率(图 2).综合考虑白度及白度变化率,漂白时间选取 1.5 h.

2.2.3 漂白温度对白度和白度变化率的影响

从极差值可以看出温度是影响白度及白度变化率最主要的因素.随着温度的升高漂白效果显著提高,当漂白温度为 80 ℃时,白度变化率有所下降

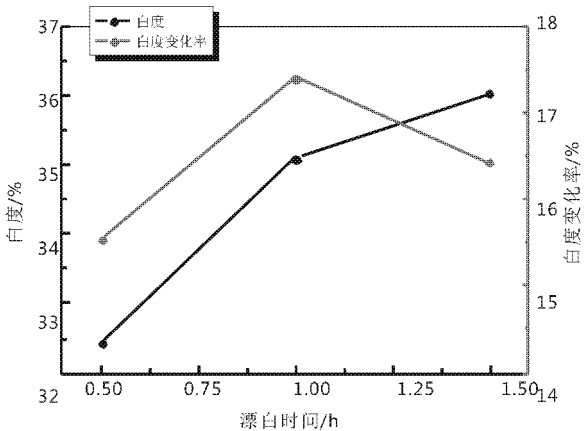


图 2 漂白时间对白度及白度变化率的影响

(图 3).由于丝瓜络纤维的强度较高,温度的提升可能会对强度有所影响,但其降低后的强度依然可以满足产品的需求.当温度为 40 ℃时,尽管白度变化率较小,但白度值也较低,不能满足产品要求.因此,选取漂白温度为 80 ℃.

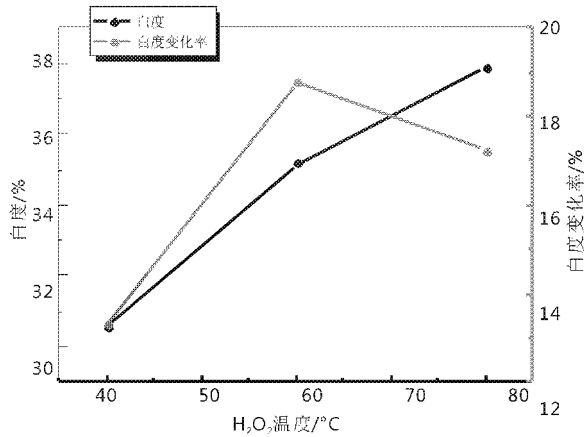


图 3 漂白温度对白度及白度变化率的影响

2.2.4 EDTA 浸泡时间对白度和白度变化率的影响

当用 0.025 mol/L EDTA 浸泡时间由 5 min 增加到 10 min 时,白度变化率明显下降,但白度也有一定程度的下降;当浸泡时间由 10 min 增加到 15 min 时,虽然白度变化率降低很小,但白度增加较大(图 4).因此,通过比较分析选 EDTA 处理时间为 15 min.

2.3 验证实验

通过上述分析可得漂白防黄优化实验工艺为: H₂O₂ 质量浓度 1.4%、漂白时间 1.5 h、漂白温度 80 ℃、EDTA 浸泡时间 15 min. 正交实验中,通过比较黄变处理前后的白度,确定出最佳结果为 5 号实验,因此验证实验中选用正交分析最优工艺、实验最佳工艺及拟定对比试验工艺(H₂O₂ 质量浓度 1.4%、漂白时间 1 h、漂白温度 80 ℃、EDTA 浸泡时间 15 min)进行二次试验,其实验结果如下:

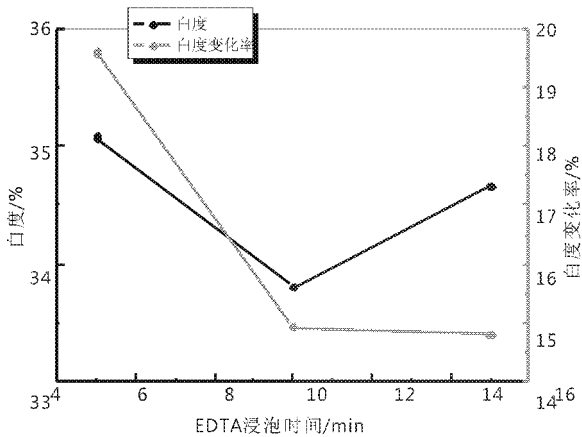


图 4 EDTA 浸泡时间对白度及白度变化率的影响

表 4 验证实验条件及测试结果

试验号	因素				指标		
	A	B	C	D	黄变处	黄变处	白度变化率
					理前白度	理后白度	
					/ %	度 / %	/ %
1	1.4 %	1.5	80	15	38.47	30.49	20.74
2	1 %	1	80	5	39.01	30.89	20.89
3	1.4 %	1	80	15	39.68	30.47	23.21

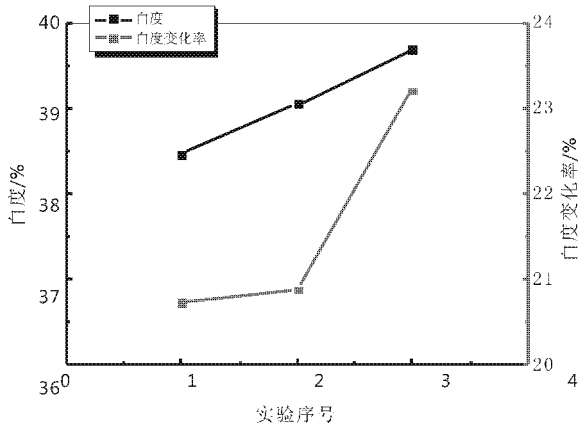


图 5 验证试验方案比较

比较 1 号正交分析最优工艺和 3 号拟定对比试验工艺,可知:随着漂白时间的延长,白度有所下降,这可能是由于在 H_2O_2 浓度较高的状况下,延长漂白时间使漂白过程产生了二次氧化,生成了新的有色成分,使破坏的发色基团与新产生的发色基团所产生的效果相抵消,而导致白度下降.经黄变处理后,两组实验的白度值相差很小,且延长时间会减慢生产速度,增加生产成本.因此,3 号工艺比 1 号工艺更佳.比较 2 号实验最佳工艺和 3 号拟定对比试验工艺, H_2O_2 质量浓度提高时,白度有所提高,但经黄变处理后,白度下降较快,白度值低于 H_2O_2 质量浓度低的实验方案(图 5).且浓度的增加会增加生产成本,漂白时间和 EDTA 浸泡时间的延长会降低生产效率,不利于企业的生产,因此选取 2 号试验最佳工艺作为最终的漂白防黄优化

试验工艺.

上述正交分析中,随着 EDTA 处理时间的延长,白度变化率会变得较小与此处的验证实验有一定的出入,这可能一方面是由于 H_2O_2 浓度的不同,另一方面是由于材料白度越高、越易返黄.同时与仪器、操作、环境也有一定的关系.

3 结论

本文的研究目的在于确定丝瓜络日常用品的漂白防黄最佳工艺参数,通过 $L_9(3^4)$ 及验证实验,得出最佳工艺参数为: H_2O_2 质量浓度 1 %、漂白时间 1 h、漂白温度 80 $^{\circ}C$ 、EDTA 浸泡时间 5 min,该处理条件下白度值较高,且白度变化率不大.整个操作所用设备及操作过程简单,药品成本低,耗时不长,优化后的工艺可用于工业化大生产.

参考文献

[1] 关颖,李菁,朱伟杰,等.丝瓜络对小鼠心肌缺血性损伤的预防研究[J].中国病理生理杂志,2006,22(1):68-71.

[2] 戴大临,文艺,许禾声,等.丝瓜络中无机元素的 EDS 分析[J].电子显微学报,2006,25(增刊):255-256.

[3] Asreen Akhtar, Asma Saeed, Muhammed Iqbal. Chlorella sorokiniana immobilized on the biomatrix of vegetable sponge of luffa cylindrical: a new system to remove cadmium from contaminated aqueous medium[J]. Bioresource Technology, 2003, 88(2): 163-165.

[4] 张召基.天然纤维 LS-SBBR 工艺强化生物除磷与自养脱氮研究[D].武汉:武汉理工大学,2007.

[5] C. A. Boynard, J. A. D'Almeida. Morphological characterization and mechanical behavior of sponge gourd (luffa cylindrical)-polyester composite materials[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2000, 39(3): 489-499.

[6] Boynard C A, Monteiro S N, D'Almeida J R M. Aspect of alkali treatment of sponge gourd fibers on the flexural properties of polyester matrix composites[J]. J Appl Polym Sci, 2003, 87(12): 1 927-1 932.

[7] Lassaad Ghali, Mourad Aloui, Mondher Zidi, et al. Effect of chemical modification of luffa cylindrical fibers on the mechanical and hygrothermal behaviours of polyester/luffa composites[J]. Bioresources, 2011, 6(4): 3 836-3 849.

[8] 王中强.用丝瓜络防止柴油机水箱结垢[J].四川农机, 2001, 24(2): 13.

[9] 付晓峰.餐具洗刷专用工具[P].中国专利: 200720042404, 2008-01-02.

[10] 姬学亮,高安全,景中建.降低丝瓜络油脂残留量的研究[J].日用化学工业, 2004, 34(3): 201-203.

[11] 张金六.丝瓜络擦拭巾[P].中国专利: 200830002064, 2009-04-22.

[12] 李建颖,邵青,邓宇.微波技术在植物纤维漂白中的应用研究[J].中国造纸, 2003, 23(7): 1-3.

[13] 赵彦巧,李建颖,邓宇,等.微波辐射 H_2O_2 漂白麦草浆的研究[J].辐射研究和辐射工艺学报, 2010, 28(6): 333-338.



* 文章编号:1000-5811(2012)06-0005-05

有机蒙脱土对活性染料的吸附性能研究

李 慧¹, 弓太生¹, 韩文忠², 冯青云¹, 龚国利³

(1. 陕西科技大学 资源与环境学院 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 杭州新生印染有限公司, 浙江 萧山 311221; 3. 陕西科技大学 生命科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:十六烷基三甲基溴化铵, 二甲基二烯丙基氯化铵和十二烷基磺酸钠对天然钠基蒙脱土进行有机化插层改性, 增加层间距, CTAB 的扩层效果最佳, DMDAAC 次之, SDS 的扩层作用最小。80 ℃对 CTAB-MMT 对 M-8B, X-BR 和 K-R 3 种活性染料的吸附有利, 吸附过程为吸热过程。pH 对 K 型活性染料的吸附影响较小, 60 min 可达最大值。pH=8 时对 X 型活性染料短时间吸附即可达到较大的吸附量, pH=4 对 M 型活性染料的吸附 60 min 可达最大吸附量。DMDAAC-MMT 和 SDS-MMT 对染料的吸附条件为 pH=4~5, 50 ℃吸附 50 min, 而低温短时有利于 DMDAAC-MMT 对 K 型活性染料的吸附, 且这种吸附受 pH 的影响较小。

关键词:有机蒙脱土; 活性染料; 吸附性能; 吸附量

中图分类号:TS193

文献标识码:A

Organic montmorillonite adsorption of performance for reactive dyes

LI Hui¹, GONG Tai-sheng¹, HAN Wen-zhong², FENG Qing-yun¹, GONG Guo-li³

(1. College of Resource and Environment, Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Light Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Hangzhou XinSheng Printing & Dyeing Co., Ltd, Xiaoshan 311221, China; 3. College of Life Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Natural MMT was intercalated by CTAB, DMDAAC and SDS. The influence of CTAB on enlarging layer was the best, subsequently was DMDAAC and SDS was least. Adsorptions process of CTAB-MMT for M-8B, X-BR and K-R reactive dyes were endothermic process and 80 ℃ of adsorption temperature was favorable. The influence of pH value on adsorption for K-type reactive dyes was much less than that of for other two kinds of reactive dyes, and the maximum adsorption capacity was reached when adsorbing 60 min. The large of adsorption capacity of CTAB-MMT for x- type reactive dyes could be reached at 8 of pH value and short time adsorption. For M-type reactive dyes, the optimum adsorption conditions were 80 ℃ of adsorption temperature, 4 of pH value and adsorption 60 min. Low adsorption temperature and short adsorption time were benefit for adsorption of DMDAAC-MMT for reactive dyes, and it was less influenced by pH value. Adsorption at pH=4~5, 50 ℃ for 50 min was best adsorption condition of DMDAAC-MMT and SDS-MMT for reactive dyes.

Key words: organic montmorillonite; reactive dyes; adsorption property; adsorption capacity

* 收稿日期:2012-09-28

基金项目:陕西省科学技术研究发展计划社会发展科技攻关项目(2010K01-200);陕西省自然科学基金(2010JQ4020);陕西省教育厅科技计划项目(12JK1023);陕西科技大学研究生教育改革研究项目

作者简介:李 慧(1976—),女,内蒙古四子王旗人,讲师,博士,研究方向:功能纺织品的研究与开发

0 引言

蒙脱土是由 2 片硅氧四面体晶片中间夹带 1 片铝氧八面体晶片构成的三明治状结构,二者之间靠共用氧原子连接.层间有可交换性阳离子,如 Na^+ 、 Ca^+ 、 Mg^+ 等,通常以水合阳离子的形式存在^[1].有机改性剂改性蒙脱土既能降低表面能,又能扩大层间距,增加对有机相的亲水性,有利于聚合物或单体的插层聚合,并可提高它的吸附性能^[2-4].

活性染料在使用时能与纤维形成牢固的共价键结合,其具备一系列其它纤维素纤维染料无法比拟的特点.但也存在以下主要问题,染料利用率不高,一般只有为 60~70%;产生大量有色污水,其色度超过几千倍,COD 值一般在 0.8~3 万 ppm,浓废水的 COD 值要超过 5 万 ppm.活性染料染色时需添加大量电解质,致使氯离子浓度高达 10 多万 ppm,大大地增加了处理活性染料染色废水的难度.有研究者曾发现蒙脱土或者改性蒙脱土对直接染料、阳离子染料和酸性染料具有一定的吸附能力^[5-7].

本文用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)以及十二烷基磺酸钠(SDS)作为有机改性剂对蒙脱土进行有机化改性,制备有机蒙脱土,研究对活性染料的吸附性能,优化得出最佳吸附条件,为有色印染污水处理和涂料染色提供理论依据和实验数据.

1 试验

1.1 实验材料

主要试剂:十二烷基磺酸钠(SDS)(AR);西安三浦精细化工厂;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)(AR);天津市天力化学试剂有限公司;二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC);天津市天力化学试剂有限公司;钠基蒙脱土:浙江丰虹黏土化工有限公司;活性艳兰 X-BR:汽巴精化;活性红 M-8B:汽巴精化;活性黄 K-R:汽巴精化;冰醋酸(AR);天津市河东区红岩试剂厂;氢氧化钠(AR);西安三浦化学有限公司;碳酸钠(AR);西安三浦化学有限公司.

主要仪器:SHB-3 循环水多用真空泵:巩义市予华仪器有限责任公司;WKJ-1 型温控继电器:西安市银河仪表厂;721 可见分光光度计:上海浦东物理光学仪器厂;PHS-25C 数字酸度计:上海大普

仪器有限公司;JJ-1 精密定时电动搅拌器:西安比朗生物科技有限公司.

1.2 试验内容

1.2.1 有机蒙脱土的制备

取蒙脱土干粉 5.0 g 放入三口烧瓶中,加入 200 mL 的蒸馏水搅拌均匀,用盐酸调 pH 值至 7~8.称取 2.5% 的十二烷基磺酸钠(SDS)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)缓慢加入烧杯中,40 °C 恒温搅拌,直至将其充分溶解.将烧杯中的表面活性剂溶液缓慢倒入三口烧瓶中后,于 60 °C 反应 6 h,反应结束将土浆倒出,减压抽滤,用蒸馏水洗涤数次,将滤饼于 80 °C 烘干,研磨粉碎,过筛,得到白色有机蒙脱土.

1.2.2 有机蒙脱土对活性染料的吸附

称取 50 mg 有机蒙脱土,加入 50 mL,50 mg/L 的活性艳兰 X-BR、活性红 M-8B 和活性黄 K-R 溶液中,在试验设定条件、一定温度、pH 值条件下,电磁搅拌器搅拌一定时间,吸附完成,静置吸附溶液,取上层清液于分光光度计测试吸光度值,按式(1)计算吸附量^[8,9].

$$\text{吸附量} = \frac{(\text{起始浓度} - \text{吸附后浓度}) \times \text{溶液体积}}{\text{有机蒙脱土用量}} \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 表面活性剂对蒙脱土插层作用的影响

通过 X-衍射分析表面活性剂对蒙脱土的插层作用,结果如图 1 所示.

由图 1 可知,天然蒙脱土的晶面衍射峰 $2\theta = 7.18^\circ$, SDS-蒙脱土 $2\theta = 7.0^\circ$, CTAB-蒙脱土 $2\theta = 4.5^\circ$, DMDAAC-蒙脱土 $2\theta = 6.4^\circ$ ^[10].天然蒙脱土的层间距 $\lambda = 12.4052 \text{ nm}$, SDS-蒙脱土 $\lambda = 12.6176 \text{ nm}$, DMDAAC-蒙脱土 $\lambda = 13.9731 \text{ nm}$, CTAB-蒙脱土,层间距明显增加, $\lambda = 19.4469 \text{ nm}$.表明阴离子表面活性剂 SDS 对蒙脱土有一定的插层作用,但插层作用较弱.阳离子表面活性剂对蒙脱土具有良好的插层作用,且 CTAB 的插层作用优于 DMDAAC. CTAB 具有较长的烷基链,通过离子交换作用插层到蒙脱土层间距后,对蒙脱土的天然层间距扩层作用明显. DMDAAC 是一种具有支链结构的阳离子表面活性剂,疏水链段较短,因此通过离子交换作用插层到蒙脱土层间距后,对蒙脱土的天然层间距扩层作用较长烷基链阳离子表

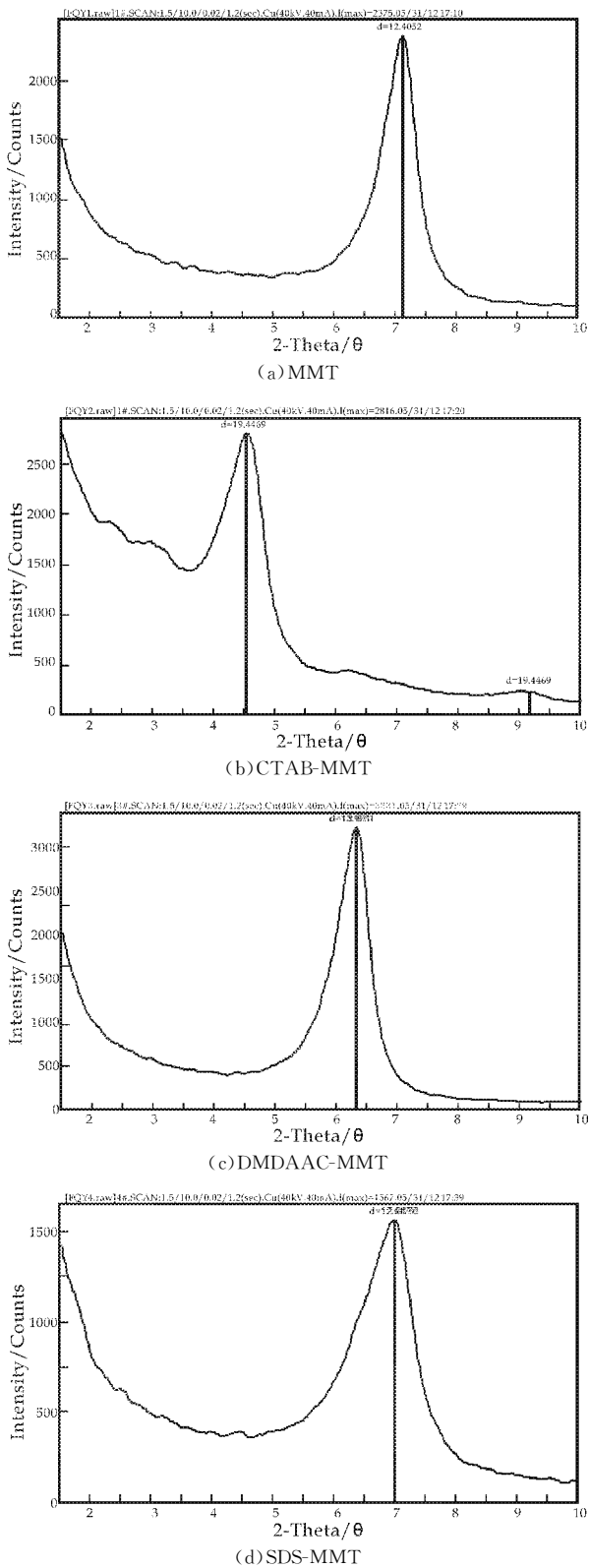


图 1 X-衍射图

面活性剂弱,但较阴离子表面活性剂强,因为阴离子表面活性剂不利于通过离子交换作用而起到插层作用。

2.2 有机蒙脱土对活性染料的吸附性能

通过测试 3 种染料的吸光度值得出各染料的

最大吸收波长以及吸光度值与染料浓度的线性拟合关系式分别为:M-8B 活性染料, $\lambda_{\max}=546\text{ nm}$, $y=0.002\ 1x-0.024$;X-BR 活性艳兰, $\lambda_{\max}=608\text{ nm}$, $y=0.007\ x-0.019$;K-R 活性黄, $\lambda_{\max}=396\text{ nm}$, $y=0.019\ x-0.034$ 。

2.2.1 温度对吸附性能的影响

有机改性蒙脱土添加量是 50 mg,染料浓度是 50 mg/L,在不同温度条件下,吸附 60 min,测试上层清液吸光度值,并计算其吸附量,结果如图 2 所示。

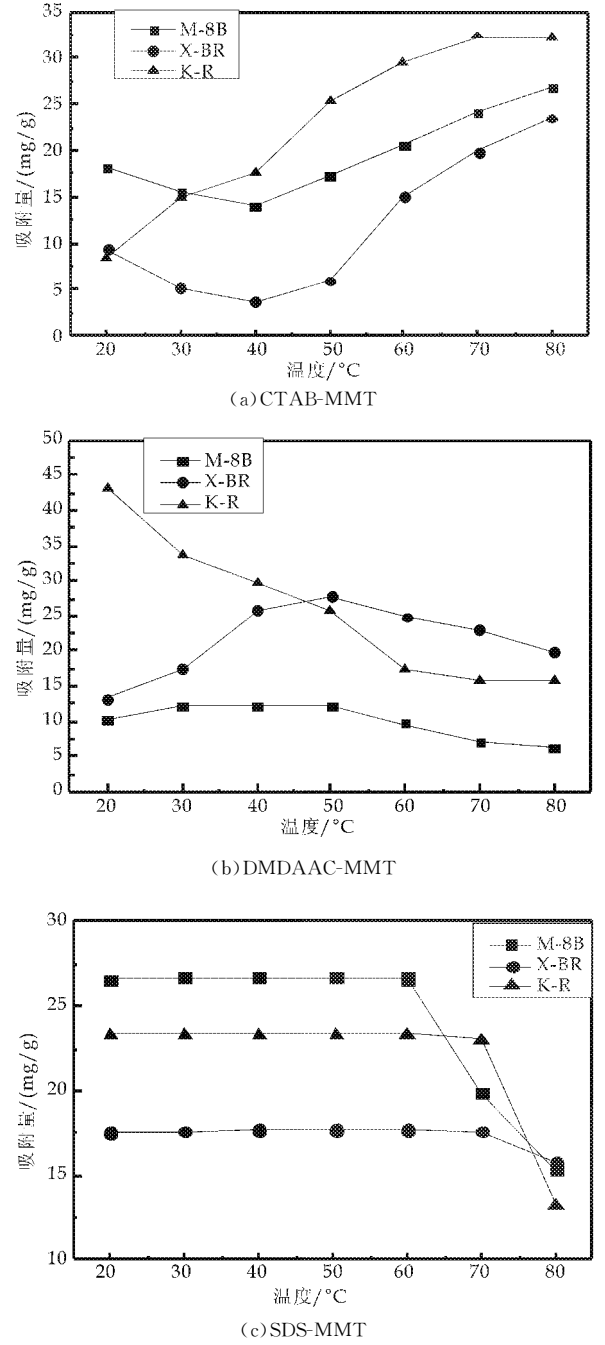


图 2 温度对有机蒙土吸附活性染料的影响

图 2(a)显示在测试温度范围内,CTAB-MMT

对 M-8B 和 X-BR 的吸附量先减小后增大,这是由于随着温度的升高染料分子的扩散运动加剧,20~40 ℃ 范围内,染料分子在有机蒙脱土层间的吸附速率较解吸速率小,宏观表现为温度升高而吸附量下降.继续升高温度,由于有机蒙脱土与染料分子的物理吸附作用力逐渐增加,宏观表现为随着温度的升高,吸附量增加.对 K-R 染料,随着温度的升高,吸附量逐渐增加,这是由于升高温度,染料分子的吸附速率均大于解吸速率,表现为吸附过程为吸热过程.研究发现 CTAB-MMT 对活性染料的最佳吸附温度应选择高温.因此,选择 80 ℃ 为 CTAB-MMT 的最适吸附温度.

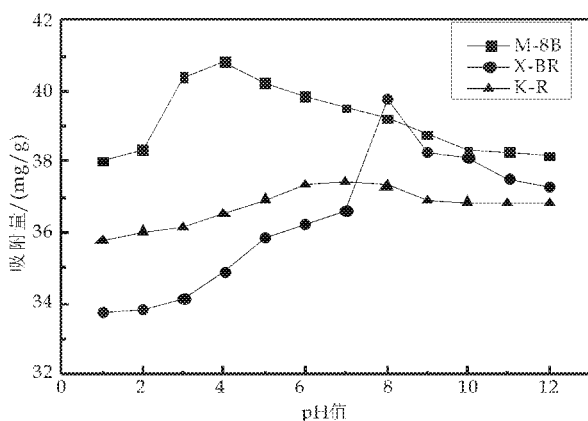
图 2(b)显示 DMDAAC-MMT 对染料的吸附过程与图 2(a)明显不同.20~50 ℃ 范围内对 M-8B 和 X-BR 的吸附量随温度的升高逐渐增加,而 50 ℃ 以后,吸附量却呈现下降趋势.由于 DMDAAC 改性剂中甲基的空间位阻效应,使得较高温度下,染料分子在层间的扩散运动阻力增加,同时 DMDAAC-MMT 与染料分子之间的相互作用力较弱,导致最大吸附量下降.对 K-R 染料的吸附低温时吸附量最大,温度升高,吸附量下降,60 ℃ 时基本达到吸附平衡,表现为吸附过程为放热过程.研究发现 DMDAAC-MMT 对活性染料的吸附温度应选择低温或中温.因此,选择 50 ℃ 为 DMDAAC-MMT 对 M-8B 和 X-BR 染料的最适吸附温度,20 ℃ 为对 K-R 染料的最适吸附温度.

图 2(c)显示 SDS-MMT 对 X-BR 和 K-R 的吸附在 70 ℃ 以前几乎不受温度的影响,对 M-8B 的吸附在温度低于 60 ℃ 时,表现出相同的变化趋势.继续升高温度,吸附量均明显下降.这与 SDS 对蒙脱土的扩层作用较弱有关,染料分子一旦扩散进入到 SDS-MMT 的层间,即发生强烈的物理吸附作用,而这种吸附作用力只有在温度较高时才能被破坏,表现为高温时解吸作用占主导,吸附量下降.因此,选择 50 ℃ 为 SDS-MMT 的最适吸附温度.

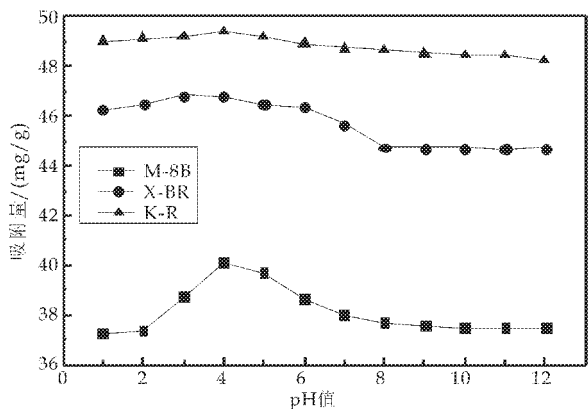
2.2.2 pH 值对吸附性能的影响

在图 2 得出的有机蒙脱土对染料的最适吸附温度条件下,测试有机改性蒙脱土添加量 50 mg,染料浓度 50 mg/L,吸附 40 min 后上层清液的吸光度值,并计算其吸附量,结果如图 3 所示.

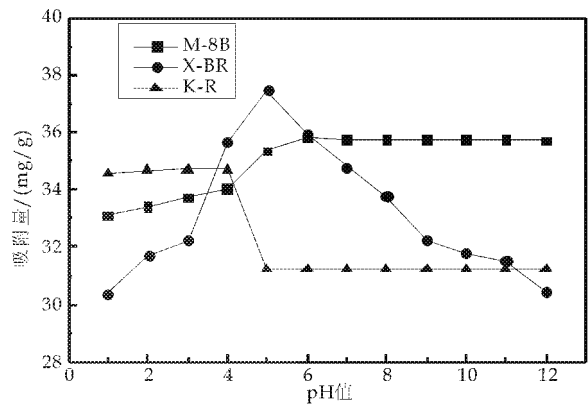
图 3(a)显示 CTAB-MMT 对 3 种染料的吸附量随体系 pH 的增加,均呈现先增加后减少的变化趋势,pH=4 时对 M-8B 的吸附量达到最大值,pH=8 时对 X-BR 的吸附量达到最大值,而 pH 对 M-8B 和 K-R 吸附量的影响较小.活性染料染色固色



(a) CTAB-MMT



(b) DMDAAC-MMT



(c) SDS-MMT

图 3 pH 值对有机蒙土吸附活性染料的影响

阶段的 pH 值一般在 10 左右,由图可知 pH=10 时,CTAB-MMT 对 3 种染料均可达到较高的吸附量.因此,可直接将 CTAB-MMT 加入到活性染料染色有色污水的脱色处理.

图 3(b)显示 DMDAAC-MMT 对 M-8B 的吸附量随 pH 值的增加先增加后减少,pH=4 时吸附量最大,为 40.12 mg/g,pH≥8 时达到吸附平衡,pH=10 时吸附量为 37.58 mg/g. X-BR 和 K-R 的 pH 值的增加虽有部分降低,但影响较小,pH≥8 时达到吸附平衡.同样得出 DMDAAC-MMT 可直

接用于活性染料染色有色污水的脱色处理.

图 3(c)显示 SDS-MMT 对 M-8B 的吸附量随 pH 值的增加而不断增加, pH=6 时吸附基本达到平衡,不再随 pH 的变化而发生太大的变化. 对 X-BR 的吸附量随 pH 值的增加先增加后减少, pH=5 时吸附量达到最大,对 K-R 的吸附量在 pH=4~5 之间发生突变,低于或高于 4~5,吸附量基本不发生变化. 因此,SDS-MMT 较适合于 M-8B 活性染料染色或者染料废水的处理中,而不适合吸附 K-R 和 X-BR 染料. 这与 SDS 对 MMT 的扩层作用无太大关系.

2.2.3 时间对吸附性能的影响

在图 1 得出的有机蒙脱土对染料的最适吸附温度条件下, pH=10, 测试有机改性蒙脱土添加量 50 mg, 染料浓度 50 mg/L, 吸附不同时间后上层清液的吸光度值, 并计算其吸附量, 结果如图 4 所示.

图 4(a)显示 CTAB-MMT 对 3 种染料的吸附随着吸附时间的增加, 吸附量逐渐增大, 达到吸附最大值后, 继续延长吸附时间, 吸附量反而下降. 这是由于在一定的吸附时间内, 染料通过分子扩散运动而进入到 CTAB-MMT 层间, 且通过物理作用力的方式吸附染料, 吸附时间延长, 层间开始主要体现出染料的解吸, 导致吸附量下降. 对 M-8B 和 K-R 染料吸附 60 min 可达到最大吸附量, 而对 X-BR 染料在 20 min 的短时间内即可达到最大吸附值, 吸附 30 min 吸附量快速下降到最小值, 之后吸附时间继续增加, 吸附量基本不发生变化, 表明该染料的吸附和解吸速度都非常快, 因此 CTAB-MMT 对 K-R 活性染料的吸附能力较高, 用于活性染料染色有色污水处理中的脱色效率也较高.

图 4(b)显示 DMDAAC-MMT 对染料的吸附受时间影响较大. 对 M-8B 和 X-BR 染料的吸附量随着吸附时间的增加, 先增加后减小. 吸附 40~50 min 达到最大吸附量, 继续增加吸附时间, 蒙脱土层间吸附的染料解吸速率大于吸附速率, 宏观表现为吸附量下降. 对 K-R 染料的吸附, 在开始吸附的短时间内即可达到最大值, 吸附 30 min 基本达到吸附平衡, 最大吸附量与平衡吸附量之间的差值为 0.9 mg/g 左右, 差值较小.

图 4(c)显示吸附时间对 SDS-MMT 对 3 种染料的吸附影响都较大. X-BR 随着吸附时间的增加, 吸附量逐渐降低, 50 min 后吸附量基本不变, 达到吸附平衡. 由于 SDS-MMT 的层间距较小, 吸附 10 min, 层间所能吸附的染料达到最大值, 随后

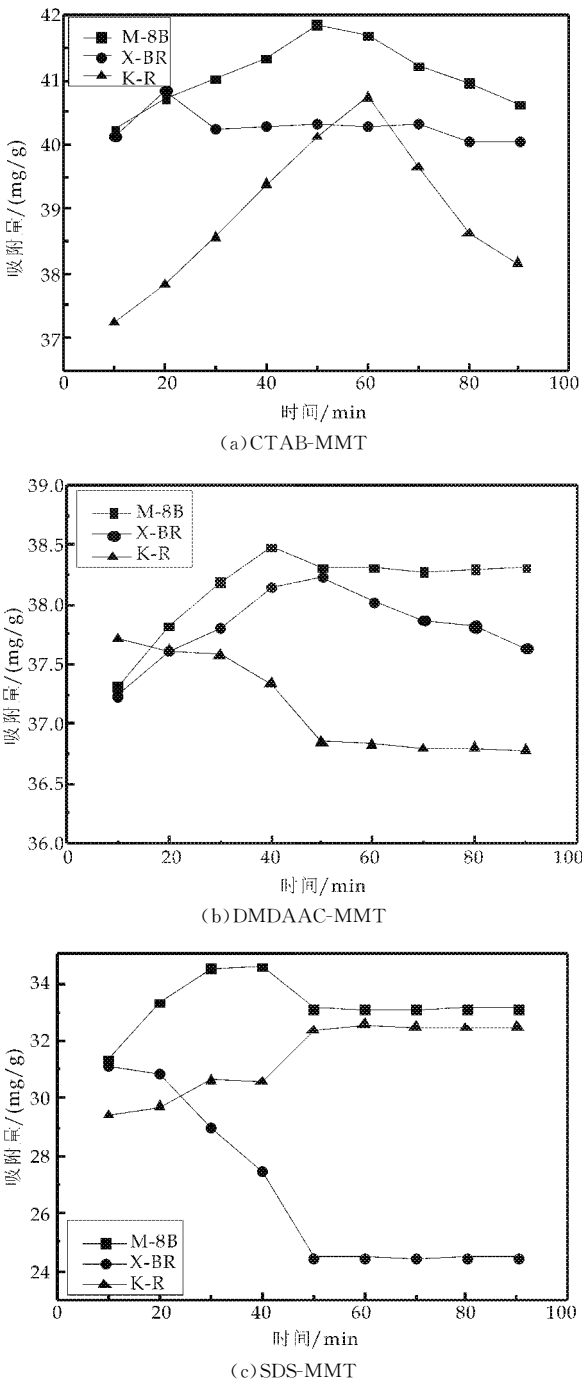


图 4 吸附时间对有机蒙脱土吸附活性染料的影响

吸附时间继续增加, 主要发生染料的解吸作用, 表现为吸附量随着吸附时间的增加而下降, 50 min 后吸附解吸达到动态平衡, 吸附量不再发生变化. 对 M-8B 的吸附随着吸附时间的增加先增加, 吸附 30~40 min 可达到最大吸附量, 吸附 50 min 即达到吸附平衡. 这是由于 M-8B 染料与 MMT 和 SDS 之间存在着物理作用力, 而这种作用力在吸附 34.5 mg/g 时达到最大, 吸附时间继续增加, 在较短时

(下转第 23 页)

* 文章编号:1000-5811(2012)06-0010-05

秸秆与煤混燃发电锅炉热效率计算及分析

李 娜

(华北水利水电学院 电力学院, 河南 郑州 450011)

摘 要:介绍了生物质发电的现状、特点、方式,主要阐述了生物质秸秆和煤直接混合燃烧发电的技术,在秸秆与煤混合燃烧的能量转化过程中对燃烧时锅炉热效率进行计算与分析,并探讨了提高秸秆与煤混合燃烧热效率的方法.

关键词:秸秆;煤;混燃;锅炉;热效率;计算分析

中图法分类号:TK6 **文献标识码:**A

The calculation and analysis of boiler thermal efficiency on co-firing of straw and coal

LI Na

(Institute of Electric Power, North China University of Water Conservancy and Hydropower, Zhengzhou 450011, China)

Abstract: In this paper, the present situation, characteristic and the way of biomass power generation are introduced. The technology is emphatically expounded that biomass straw and coal power generation is directly mixed burn. The boiler thermal efficiency of co-firing of straw and coal is calculated and analysed in the energy conversion processes. The way is discussed how to improve the thermal efficiency of co-firing of straw and coal.

Key words: straw; coal; co-firing; boiler; thermal efficiency; calculation analysis

0 引言

随着世界经济的高速发展和人们生活水平的日益提高,人们对能源的需求和依赖程度也急剧增长,然而煤炭、石油、天然气等化石燃料正在逐渐接近枯竭^[1]. 在我国,虽然能源资源丰富多样,但由于人口众多,目前人均能源资源相对不足. 我国人均煤炭探明储量只相当于世界平均水平的 50%,人均石油可采储量仅为世界平均值的 10%. 中国能源消耗总量仅低于美国居世界第二位. 同时,化石燃料的消耗也伴随着大量 CO₂ 等温室气体的排放,致使全球气候变暖^[2]. 能源短缺和环境恶化是人类当前共同面对的两大问题. 目前,生物质作为一种重要的可再生能源,正引起世界各国的重视.

生物质是指通过光合作用而形成的各种有机载体,它是存储太阳能的可再生能源,资源丰富且含硫量和灰分低,而含氢量较高,被称为绿色煤炭^[3]. 同时,在燃烧过程中产生的 CO₂ 和生物质再生需吸收的 CO₂ 是动态平衡,实现了 CO₂ 的零排放. 我国是农业大国,生物质资源主要分布在广大农村地区,因此我国生物质储存量非常大,全国每年可利用的生物质资源总量估计可达 7 亿吨,大约相当于 3.5 亿吨标准煤. 生物质是替代煤、石油和天然气等矿物燃料的重要能源. 在农村,随着生活

* 收稿日期:2012-09-08

基金项目:郑州市科技发展计划项目(074SCCG32108-5);河南省教育厅自然科学研究计划项目(2011A520028)

作者简介:李 娜(1982—),女,河南濮阳人,硕士研究生,研究方向:能源开发和利用

水平的提高人们绝大部分采用煤炭、天然气能源, 农作物的大量秸秆等其他生物质被遗弃或在田间焚烧^[4], 既浪费了资源又污染了环境. 因此通过各种能源转换技术, 将生物质转化为电能, 既可以缓解我国化石能源的压力, 缓解煤电紧张的局面, 又满足了经济发展的电力需求并保护了环境. 在生物质来源中秸秆占绝大部分且集中易收集, 如玉米秸秆、小麦秸秆、稻秆、棉花秸秆等等, 所以探索农作物秸秆作为能源发电具有很大的现实意义.

1 秸秆发电技术

20 世纪 70 年代的世界石油危机, 促使一直依赖石油作为唯一能源的丹麦推行能源多样化政策. 丹麦 BWE 公司率先研发秸秆生物燃烧发电技术, 在这家欧洲著名能源研发企业的努力下, 丹麦于 1988 年诞生了世界上第一座秸秆生物燃烧发电厂. 目前国土面积只有我国山东省面积 1/4 的丹麦已建立了 130 家秸秆发电厂, 秸秆发电等可再生能源占到全国能源消费量的 24% 以上. 秸秆发电技术现已走向世界, 被联合国列为重点推广项目. 瑞典、芬兰、西班牙等多个欧洲国家由 BWE 公司提供技术设备建成了秸秆发电厂.

我国秸秆发电起步晚, 目前仍属起步阶段. 2005 年, 河北省石家庄市建立了我国第一座秸秆燃烧发电厂, 该项目将采用丹麦 BWE 公司秸秆燃烧发电技术建设一个 2×1.2 万千瓦的秸秆发电厂, 每年可燃烧秸秆 20 多万吨, 发电 1.2 亿千瓦时, 年可节约煤炭 16 万吨, 减少二氧化硫排放量 60 多吨, 减少烟尘排放量 400 吨. 按照每吨秸秆 100 元的收购价测算, 通过收购秸秆, 每年可使当地农民增收 2 000 万元. 河南省目前已经有多个秸秆发电项目, 主要分为两种模式, 一种是新建项目, 目前主要在鹤壁、浚县、南阳、周口等地, 大多采用进口技术, 散装运储上料, 适用于麦秸秆; 另一种是小火电改造, 已实施的有长葛和新密, 大多采用常温固化技术, 即压块和造粒, 适用于玉米秸秆.

2 秸秆发电技术

秸秆生物质发电技术是利用秸秆转化为电能的技术. 从燃烧技术上划分, 秸秆发电可分为与煤直接混合燃烧技术、秸秆气化燃烧技术和并联燃烧技术 3 种. 其中, 直接混燃技术, 是将秸秆燃料送入炉内燃烧发电, 这种方式比较适合对运行电厂, 增加设备少、燃烧效率高、改造简单、投资少. 由于草本生物质灰分中 K 和 Cl 含量较高, 当掺烧比例较

大时, 会引起锅炉积灰及其腐蚀^[5], 因此秸秆的掺烧比例不易太大. 秸秆气化燃烧是将秸秆原料在气化炉中缺氧条件下进行气化, 产生可燃气 (主要成分 CO 、 CH_4 、 H_2 和 C_mH_n 等) 热值较低^[6].

2.1 秸秆与煤直接混燃发电的预处理

无论哪种燃烧方式, 秸秆原料的预处理都是重要的环节, 将秸秆原料处理成符合对应的燃烧要求. 尽管生物质资源量非常大, 但由于体积和能量密度小, 如一般农作物秸秆的自然堆积密度一般小于 120 kg/m^3 , 而褐煤为 $560 \sim 600 \text{ kg/m}^3$ 、烟煤为 $800 \sim 900 \text{ kg/m}^3$ 、无烟煤达 $1\,400 \sim 1\,900 \text{ kg/m}^3$, 因此如何提高生物质的体积能量密度也很重要. 目前采用的主要技术有打包制作成高压成型块生物质, 高压成型块体密度高达 $450 \sim 650 \text{ kg/m}^3$, 热值达 $800 \sim 2\,800 \text{ kWh/m}^3$, 这样有利用农作物秸秆的收集、运输和存储. 秸秆在进料前, 为了燃烧的充分和送料的均匀性, 需要经过干燥, 含水量应低于 18%, 再经过粉碎机粉碎至小于 2 cm 的小段, 然后和煤按照一定比例均匀混合.

2.2 秸秆燃烧发电工艺流程

秸秆燃烧发电系统是一个以秸秆和煤为混合燃料的火力发电, 其生产过程概括起来是先将秸秆加工成适合锅炉燃烧形式的粉状或块状和煤一起送入锅炉进行充分燃烧, 使秸秆和煤中的化学能转化为热能, 锅炉的水吸热后产生饱和蒸汽, 饱和蒸汽在过热器内继续加热进入汽轮机, 驱动汽轮机发电机组旋转, 经蒸汽的内能转化为机械能, 最后由发电机将机械能变成电能, 其生产过程如图 1 所示.

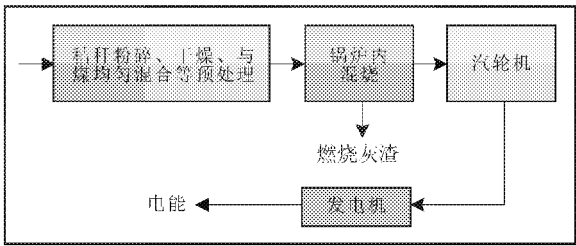


图 1 秸秆和煤直接混合燃烧发电生产过程框图

3 秸秆与煤混合燃烧锅炉热效率计算及分析

秸秆与煤直接混燃是一种简单易行潜力巨大的发电方式, 是将秸秆粉碎后和煤按照一定比例拌匀在锅炉内混合燃烧发电. 通过建立秸秆和煤混合燃烧模型, 对秸秆和煤混合燃烧过程中锅炉燃烧热效率进行计算和分析.

3.1 秸秆与煤混燃基于的模型

混燃锅炉的模型是基于济南锅炉厂生产的 130 t/h CFB 锅炉其参数见表 1,冷空气温度为 20 ℃.设计混燃煤的元素分析和工业分析如表 2.由于水稻在我国种植广泛,本文选取稻秆作为混燃燃料的研究对象.稻秆的元素分析和工业分析如表 3 所示.

表 1 济南 130 t/hCFB 锅炉主要设计参数

序号	名 称	符号	数 值
1	最大连续蒸发量	D_{MCR}	130 t/h
2	过热蒸汽压力	P_{gq}	3.82 MPa
3	过热蒸汽温度	$t_{gq}^{\prime\prime}$	450 ℃
4	给水温度	t_{gs}	170 ℃
5	热空气温度	t_{rk}	150 ℃
6	排烟温度	θ_{py}	150 ℃
7	冷空气温度	t_{lk}	20 ℃

燃料中 C、H、S 等为有效组分,N 为惰性组分,水分、灰分等为杂质.C、H、O、N、S 和 ASH 的收到基为碳、氢、氧、氮、硫和灰分的质量百分比,M 的收到基为水分含量.热值是指单位体积气体燃料所包含的化学能,是衡量燃料品质的重要指标.煤的工业分析和元素分析如表 2^[7].

表 2 煤的工业分析和元素分析(质量百分比)

元素分析			
碳	C	%	61.74
氢	H	%	3.35
氧	O	%	9.95
氮	N	%	0.69
硫	S	%	0.63
灰分	ASH	%	7.19
水分	M	%	16.45
工业分析			
全水分	M^y	%	16.45
固有水分	M^f	%	10.25
固定碳	FC	%	52.8
挥发分	V^y	%	23.56
灰分	ASH^y	%	7.19
低位发热量	$Q_{ar,net}$	kJ/kg	22 902

表 3 常见秸秆的工业分析和元素分析

生物质原料		玉米秸秆	稻秆
元素分析	C/%	42.47	38.09
	H/%	3.27	6.15
	O/%	52.82	37.31
	N/%	1.18	0.70
	S/%	0.26	0.28
工业分析	固定碳/%	16.30	14.54
	挥发分/%	68.09	67.77
	灰分/%	7.09	13.56
	水分/%	8.52	4.13
低位热值/(kJ/kg)		15 500	13 670

3.2 秸秆与煤混燃热量计算分析

根据热力学第一定律,指热力系内物质的能量可以传递,其形式可以转换,在转换和传递过程中各种形式能的总量保持不变,可以简单的表述为:输入总热量=有效热量+损失热量.锅炉的热平衡方程式为:

$$Q=Q_1+Q_2+Q_3+Q_4+Q_5+Q_6 \tag{1}$$

式中:Q 为锅炉输入总热量,kJ/kg; Q_1 为锅炉有效利用热量,kJ/kg; Q_2 为排烟热损失,kJ/kg; Q_3 为化学不完全燃烧热损失,kJ/kg; Q_4 为物理不完全燃烧热损失,kJ/kg; Q_5 为锅炉散热热损失,kJ/kg; Q_6 为灰渣热损失,kJ/kg.

锅炉效率的确定有两种方法.一种称为正平衡法,即有效利用热量与输入总热量之比.如下式:

$$\eta=\frac{Q_1}{Q}\times 100\% \tag{2}$$

另一种是在锅炉设计或热效率试验时常用的反平衡法,通过测定锅炉的各项热损失,从而计算出锅炉热效率的方法,通常在锅炉热力计算中,由于 q_3 、 q_5 和 q_6 这三个数值非常小,因此在实际计算中大多根据设计情况取用或为实测值.同时,玉米秸秆的掺烧对这些参数影响也非常小,故在此可忽略.由下式可求得锅炉的热效率:

$$\eta=1-q_2-q_3-q_4-q_5-q_6\approx 1-q_2-q_4 \tag{3}$$

锅炉的正平衡试验法虽然简单易行,但用于热效率较低的工业锅炉,一般在 $\eta<80\%$ 时比较准确.反平衡法比较复杂,但通过各项热损失的测定和分析,可以找出提高锅炉效率的途径.反平衡法适用于大容量、高效率的现代化电站锅炉.故本文采用反平衡法计算锅炉效率.

(1)对于锅炉的输入热量包括有燃料应用基低位发热量、燃料的物理显热、外来热源加热空气时带入的热量.锅炉的输入总热量 Q 为各类燃烧物质完全燃烧时释放的热能总和,计算公式如下:

$$Q=Q_{ar,net}+i_r+Q_{uxr} \tag{4}$$

式中, $Q_{ar,net}$ 为燃料的收到基低位发热量,kJ/kg; i_r 为燃料物理显热,kJ/kg; Q_{uxr} 为外来热源加热空气时带入的热量,kJ/kg.

(2)锅炉有效利用的热量 Q_1 由下式计算:

$$Q_1=[D_{gr}(h_{gr}^{\prime\prime}-h_{gs})+D_{xr}(h_{xr}^{\prime\prime}-h_{xr})]/B \tag{5}$$

式中: $h_{gr}^{\prime\prime}$ 、 h_{gs} 、 $h_{xr}^{\prime\prime}$ 、 h_{xr} 分别为过热蒸汽焓、给水焓、再热器出口蒸汽焓、再热器进口蒸汽焓、环境温度 T_0 对应的焓,kJ/kg; D_{gr} 为锅炉的过热蒸汽流量,t/h; D_{xr} 为锅炉的再热蒸汽流量,t/h; B 为锅炉的燃料量,t/h.

(3) 锅炉排烟热损失 Q_2 是指由于排烟所拥有的热量随烟气排入大气中而没有被利用的热量, Q_2 可由排烟焓和冷空气焓来计算, 其值由下式计算:

$$Q_2 = (h_{py} - h_{lk})(1 - \frac{q_4}{100}) \quad (6)$$

$$q_2 = \frac{Q_2}{Q_r} \times 100\% = \frac{h_{py} - \alpha_{py} h_{lk}}{Q_r} (100 - q_4) \% \quad (7)$$

式中: h_{py} 和 h_{lk} 分别为排烟焓和冷空气的焓, 排烟温度为 $150\text{ }^\circ\text{C}$, 冷空气温度取 $20\text{ }^\circ\text{C}$, kJ/kg ; α_{py} 为过量空气系数; q_2 和 q_4 分别为排烟热损失百分数和物理不完全燃烧损失百分数, %。

燃料经过燃烧氧化反应 $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$, $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$, $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ 后, 如过量空气系数 $\alpha_{py} = 1$, 又达到完全燃烧, 则烟气中只含有 CO_2 、 SO_2 、水蒸气、 N_2 四种气体, 这时烟气的体积称为理论烟气体量。

每 1 kg 设计用煤燃烧所需理论空气量如下:

$$V^0 = \frac{1}{0.21} \left(1.866 \frac{C_{ar}}{100} + 0.7 \frac{S_{ar}}{100} + 5.55 \frac{H_{ar}}{100} - 0.7 \frac{O_{ar}}{100} \right) \quad (8)$$

同理, 每 1 kg 稻秆燃烧所需理论空气量计算方法相同。

稻秆掺烧时理论空气的焓计算得:

$$h_k^0 = V^0 (ct)_k \quad (9)$$

式中: $(ct)_k$ 为 1 m^3 干空气连同其携带的水蒸气在温度 $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$ 时的焓, kJ/kg 。

每 1 kg 煤燃烧产生的理论烟气体量如下式:

$$V_y^0 = 1.866 \frac{C_{ar}}{100} + 0.7 \frac{S_{ar}}{100} + 0.8 \frac{N_{ar}}{100} + 0.79V^0 + 11.1 \frac{H_{ar}}{100} + 1.24 \frac{M_{ar}}{100} + \frac{1.61}{100} d_k V^0 \quad (10)$$

其中理论水蒸气的产生由 3 部分组成:

a. 燃料中氢完全燃烧产生的水蒸气

$$11.1 \frac{H_{ar}}{100} = 0.111 H_{ar} \quad \text{m}^3/\text{kg}$$

b. 燃料中水分形成的水蒸气

$$\frac{22.4}{18} \times \frac{M_{ar}}{100} = 1.24 \frac{M_{ar}}{100} \quad \text{m}^3/\text{kg}$$

c. 燃料中氢完全燃烧产生的水蒸气

$$\frac{1.293V^0 d_k}{1\ 000} = \frac{1.293 \times V^0 \times 10 \times 1.24}{1\ 000} = \frac{1.61}{100} d_k V^0 \quad \text{m}^3/\text{kg}$$

同理, 可得每 1 kg 稻秆燃烧产生的理论烟气体量。

生物质和煤混合燃烧的排烟的主要成分包括: RO_2 、 N_2 、水蒸气及飞灰。

例如, 当稻秆能量掺烧比占 5% 时, 按照锅炉的设计参数, 每千克混合燃料中含煤为 0.919 kg , 含 0.081 kg 的稻秆。

理论烟气的焓为:

$$h_y^0 = V_{\text{RO}_2}^0 (ct)_{\text{RO}_2} + V_{\text{N}_2}^0 (ct)_{\text{N}_2} + V_{\text{H}_2\text{O}}^0 (ct)_{\text{H}_2\text{O}} \quad (11)$$

式中: $(ct)_{\text{RO}_2}$ 、 $(ct)_{\text{N}_2}$ 、 $(ct)_{\text{H}_2\text{O}}$ 分别为三原子气体、氮气、水蒸气在 $t\text{ }^\circ\text{C}$ 时的焓值, kJ/kg 。其中由于 $V_{\text{CO}_2} \gg V_{\text{SO}_2}$ 且两者的比容比较接近, 所以取 $(ct)_{\text{RO}_2} = (ct)_{\text{CO}_2}$ 。

燃烧时飞灰的焓为:

$$h_{fh} = \frac{A_{ar}}{100} \alpha_{fh} (ct)_h \quad (12)$$

式中: $(ct)_h$ 为 1 kg 灰在 $t\text{ }^\circ\text{C}$ 时的焓值, kJ/kg ; A_{ar} 为灰分基; α_{fh} 为飞灰中灰分的份额。其中, 实际烟气的焓为:

$$h_y = h_y^0 + (\alpha - 1) h_k^0 + h_{fh} \quad (13)$$

式中, α 为空气过量系数, 这里取 $\alpha = 1.20$ 。

当稻秆能量掺烧时的 q_2 :

$$Q_2 = (h_{py} - h_{lk}) \left(1 - \frac{q_4}{100} \right) \quad \text{kJ/kg};$$

$$q_2 = \frac{Q_2}{Q_r} \times 100\%$$

(4) 物理不完全燃烧热损失, 有一部分没有参与燃烧或未燃尽而被排出炉外所造成的损失。主要由灰渣损失、飞灰损失组成。

其中 q_4 的计算公式如下所示:

$$q_4 = (327.29 A_{ar} / Q_{ar, net}) \{ [\alpha_{fh} r_{fh} / (100 - r_{fh})] + [\alpha_{hz} r_{hz} / (100 - r_{hz})] \} \times 100\% \quad (14)$$

式中: A_{ar} 为燃料收到基灰的含量, %; α_{fh} 和 α_{hz} 分别表示飞灰和炉渣占灰渣总量的份额, 且 $\alpha_{fh} + \alpha_{hz} = 1$; r_{fh} 和 r_{hz} 分别表示飞灰和炉渣中可燃物质量分数, %。

3.3 秸秆与煤不同混燃比例时热效率的分析

选取稻秆的能量混燃比例分别为 0% 、 5% 、 10% 、 15% 和 20% , 这里采用的稻秆燃烧占单位质量燃料的能量比例, 经计算可以得到混燃所需稻秆质量, 以及代替煤的质量。选用煤燃烧工况下, 煤的低位发热量为 $22\ 902\text{ kJ/kg}$ 。

用部分稻秆来代替煤, 定义输入锅炉的热量占完全燃煤燃烧输入锅炉的热量的百分比为混燃比例。完全燃煤燃烧额定工况下锅炉燃煤量为 16.82 t/h , 煤的低位发热量为 $22\ 902\text{ kJ/kg}$, 额定工况下输入锅炉的总热量约为 $3.851\ 6 \times 10^8\text{ kJ/h}$ 。混燃

比例 5%意味着稻秆提供给锅炉的热量为 3.8516×10^8 kJ/h 的 5%,如表 4 所示.

表 4 燃料质量随混燃比例的变化

混燃比例/%	0	5	10	15	20
稻草秸秆质量/kg	0	0.084	0.168	0.252	0.336
代替煤质量/kg	0	0.05	0.1	0.15	0.2
稻草秸秆质量/(t/h)	0	1.408	2.816	4.224	5.632
代替煤的质量/(t/h)	0	0.842	1.684	2.526	3.368
消耗的燃烧总质量/(t/h)	16.82	17.39	17.95	18.52	19.08
排烟热损失率 q_2 /%	4.9	5.1	5.15	4.95	5.26
物理不燃烧率 q_4 /%	0.33	0.36	0.4	0.43	0.47
锅炉燃烧热效率/%	94.77	94.54	94.45	94.62	94.27

在稻秆与煤混合燃烧的问题上,从稻秆与煤混合燃烧比例着手,计算不同混燃比时排烟热损失、化学不完全燃烧热损失、物理不完全燃烧热损失、灰渣热损失的大小及对锅炉热效率的影响.本文对稻秆占混合燃料能量比例为 0%、5%、10%、15%到 20%的情况进行数值计算,得出混燃比例的变化对锅炉热效率的影响趋势如图 2 所示.

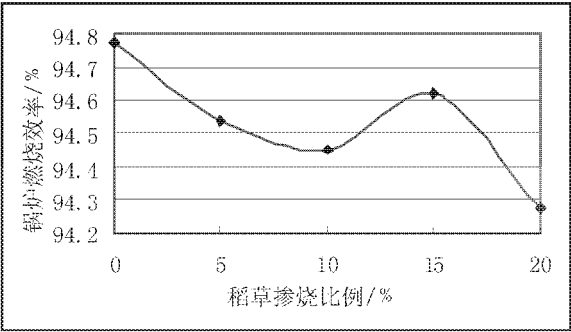


图 2 稻秆掺烧比例对锅炉热效率的影响

经计算分析可知,随着稻秆在混合燃料中能量比例的增加, q_2 先增大后减小,这是因为随着稻秆的增加每千克混合燃料的低位发热量减少,同时由于稻秆燃烧产生的烟气量减少,故排烟焓损失也在减少.在不掺烧稻秆时 $q_2 = 4.9\%$,稻秆能量比占 5%时, q_2 为 5.1%,随着稻秆的掺烧比例增加 q_2 又逐渐减小.在稻秆的掺烧比例不同时,其中灰分及烟气含量的变化和物理不完全燃烧损失对燃烧热效率的影响较大.物理不完全燃烧热损失率 q_4 ,随着稻秆掺烧比例的增加,飞灰和炉渣内物理未燃烧部分也增加, q_4 逐渐变大,但在此过程中稻秆掺烧比例 q_4 变化对锅炉热效率的整体影响较小.其中,锅炉热力计算中,由于 q_3 、 q_5 和 q_6 这 3 个数值非常小,因此稻秆的掺烧对 3 个数值的影响也很小,这里可忽略稻秆混燃对 3 个数值的计算.

通过稻秆混燃比例的变化对锅炉热效率综合影响的数值计算,得出了随着稻秆比例的增加,混燃热效率呈现先下降后增加的趋势,在稻秆能量比

占 10%左右时,混燃热效率较低,后又逐渐增加,在稻秆掺烧能量比为 15%左右时其锅炉燃料效率较高,其后又逐渐降低.但同时,稻秆灰的化学成分与煤灰的化学成分有很大差异,受稻秆的灰熔融特性和对锅炉腐蚀的影响,稻秆与煤混燃的热量分数不易超过 20%^[8].

4 结束语

本文通过对稻秆和煤混合燃烧的数学模型的建立,对稻秆的不同掺烧比例的锅炉热效率进行数值计算,找出稻秆掺烧比例对燃烧效率的影响,得到了稻秆与煤混燃的较合理的比例,这对稻秆直接混燃发电方面具有参考意义.同时,在稻秆掺烧对热效率的影响忽略一些方面会给热效率计算带来一些误差,本文仅计算分析了稻秆掺烧比例对热效率影响,不同的生物质对热效率的影响会存在差异,这些方面仍需进一步探索.

参考文献

[1] 李廉明,余春江,柏继松.中国秸秆直燃发电技术现状[J].化工进展,2010,29(增刊):84-90.

[2] 杨晋萍,史飞,张雁茹,等.电站燃煤锅炉掺烧生物质技术[J].电力技术,2010,19(10):13-14.

[3] 段菁春,肖军,王杰林,等.生物质与煤共燃研究[J].电站系统工程,2004,20(1):1-3.

[4] 张铁柱.我国生物质发电行业现状及前景分析[J].农村电气化,2011,33(8):56-58.

[5] 安敬学.燃煤电厂锅炉混燃生物质的应用研究[D].北京:华北电力大学,2010.

[6] 刘广清,董仁杰,李秀金.生物质能源转化技术[M].北京:化工工业出版社,2009.

[7] 王德元.生物质能利用系统综合评价研究[D].武汉:华中科技大学,2008.

[8] 殷炳毅.生物质混煤的灰熔融特性研究[D].山东:山东大学,2008.



* 文章编号:1000-5811(2012)06-0015-04

基于 BP 神经网络的计算机油墨配色系统的研究

赵晨飞, 韩 卿, 兀旦晖

(陕西科技大学 轻工与能源学院, 陕西 西安 710021)

摘 要: 计算机配色可提高油墨配色的速度和精度, 具有重要作用. 基于两种颜色空间和 BP 神经网络的计算机配色系统被研究. 实验结果表明基于光谱颜色空间配色系统的配色精度更高, 可应用于目前的各种印刷方式中. 基于 BP 神经网络的配色系统具有很强的适用性, 推进了印刷的数字化流程.

关键词: 油墨; 计算机配色; BP 神经网络; 光谱

中图法分类号: TS802.3; TS801.9

文献标识码: A

The research of ink's computer color matching system based on BP neural network

ZHAO Chen-fei, HAN Qing, WU Dan-hui

(College of Light Industry and Energy, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Computer color matching can improve the ink's color matching speed and accuracy, which plays an important role. In this paper the two kinds of computer color matching system based on two color spaces and BP neural network are discussed. The experimental results show that the color matching system based on the spectral color space is of higher accuracy which can be applied to the current various printing way. The color matching system based on BP neural network has strong applicability, can improve the printing's digital workflow.

Key words: ink; color matching by computer; BP neural network; spectral

0 引言

油墨的颜色^[1]是印刷中一个极为重要的指标, 是检测印刷品质量的关键因素, 因此在新型油墨的研制中必须考虑油墨的色彩. 在油墨材料不断发展的同时, 油墨配色的理论、方法、工艺技术^[2-5]也在不断的变革和发展. 最初是人工凭经验配色, 再过渡到根据仪器进行配色, 发展到现在主要是计算机配色. 计算机配色的参数有密度、色度等. 计算机油墨配色^[6]主要是应用神经网络^[7]的计算机配色系

统这也是目前研究的热点, 本文采用 BP 神经网络建立油墨配色系统, 具有较强的逼近非映射能力以及自学习、自组织和自适应能力.

1 基于 BP 神经网络的计算机配色系统

本系统建立集测色仪 X-Rite 600、计算机及配色软件于一体的电脑配色系统. X-Rite 600 可以测量油墨颜色的表示参数: XYZ 值、 $L^* a^* b^*$ 值、光谱反射曲线. 这几个参数都可以表示不同的油墨颜色, 本文中我们研究的系统主要是把 $L^* a^* b^*$ 值和

* 收稿日期: 2012-09-30

作者简介: 赵晨飞(1978—), 女, 湖南娄底人, 讲师, 研究方向: 印刷工程

光谱反射曲线作为神经网络的输入值. 在 4 色印刷中, 黄、品、青、黑 4 色油墨的网点百分比可作为油墨的配比, 作为神经网络的输出值. 神经网络^[8]可以对简单的非线性函数进行复合, 经过少数复合即可实现前述的复杂对应关系. 基于 BP 神经网络的配色系统解决了油墨的色彩值与网点百分比之间的关系, 即油墨的色彩值与油墨配比的关系, 达到了计算机配色的目的.

建立的 BP 神经网络配色系统的示意图如图 1 所示. 通过仪器 S-Rite 600 测量某个色块的 $L^*a^*b^*$ 值或光谱反射曲线值, 把测量值输入训练好的 BP 神经网络配色系统, 由该系统运算给出指导性的配方.

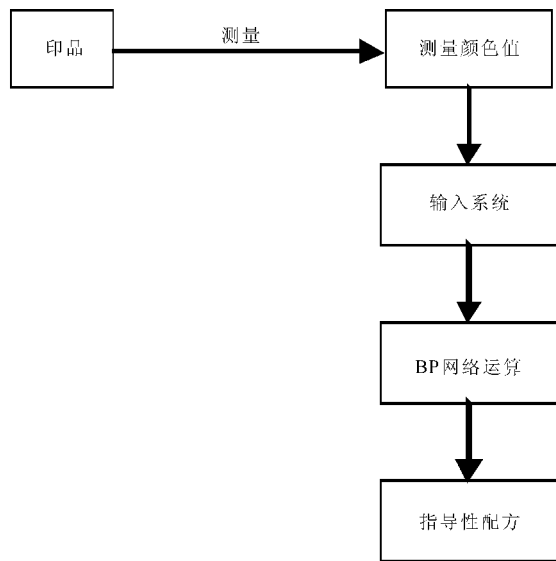


图 1 系统工作流程图

对于本系统来说油墨色块的颜色测量值是输入值, 相应各种油墨所占的油墨配比是输出值. 无论是色彩值的变化还是颜料百分比的变化都是连续的. 选用的 BP 神经网络模型可满足连续输入、连续输出及有监督训练这 3 个条件, 非常适合解决非线性问题.

2 BP 神经网络模型的参数确定

文中研究的配色系统是以测量色块的颜色值的不同进行分类, 大体上有以下两种.

(1) 基于 $L^*a^*b^*$ 颜色空间的模型

从理论上讲一个三层的 BP 网络能够实现任意精度的对应. 本系统采用的就是单隐层的三层 BP 网络. 由于任何油墨的色彩都可以通过 L 、 a 、 b 值表示, 所以系统采用的 BP 网络有 3 个输入节点, 分别输入印品色彩的 L 、 a 、 b 值. 在印刷过程中一般采用黄、品、青、黑 4 色油墨, 可以采用调配某

色油墨所需要的这 4 色油墨的百分比为输出节点, 本系统的 BP 网络输出层结点数定为 4 个. 如果隐层单元数太少或太多都是不利的, 因此隐层神经元数的选取是 BP 网络的关键. 对于隐含单元数 h 有以下经验公式^[8]:

$$h = \sqrt{n + m} + a \quad (1)$$

其中: n 为输入单元数; m 为输出单元数; a 为 0~10 之间的常数.

根据公式(1), 可得到本系统隐层单元数的范围为 2~12.

(2) 基于光谱颜色空间的模型

光谱反射曲线是指色块在不同波长的光照下 (通常是 400~700 nm) 的反射率, 被称为颜色的指纹, 用该参数来表示颜色是最精准的. 在印刷中取数据时一般是每隔 10 nm 就取一个反射率值, 也就是光谱反射曲线值作为颜色的输入值, 因此基于光谱颜色空间的神经网络模型有 31 个输入值. 在该配色模型中采用青、品、黄、黑 4 色油墨的网点百分比为输出节点. 根据公式 1 的原则, 隐层单元数可为 6~16.

BP 神经网络含有 31 个输入节点, 数据量太多, 增加了模型的复杂程度. 如何减少输入光谱数据, 成了一个难题. 下面我们观察不同的青、品红、黄、黑网点百分比时光谱反射曲线的特征.

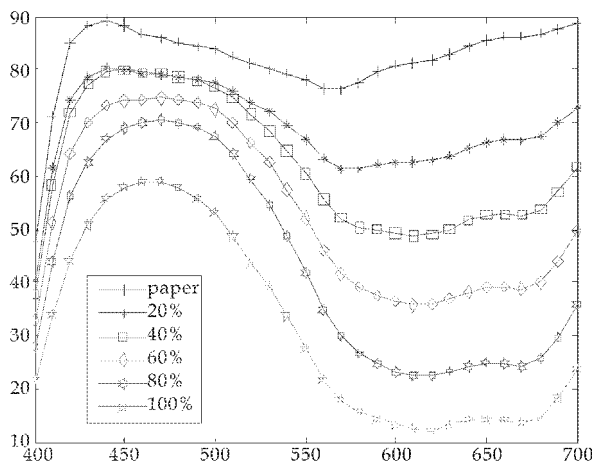


图 2 青油墨印刷色块的反射率

从图 2~5 可以看出:

对于青、品、黄、黑的单色油墨, 网点百分比越高, 光谱反射率越大.

青油墨反射率高的波长区间为 430~530 nm, 品红油墨反射率高的波长区间为 400~480 nm 和 580~700 nm, 黄油墨反射率高的波长区间为 500~700 nm, 黑油墨在整个波长区间反射率变化不

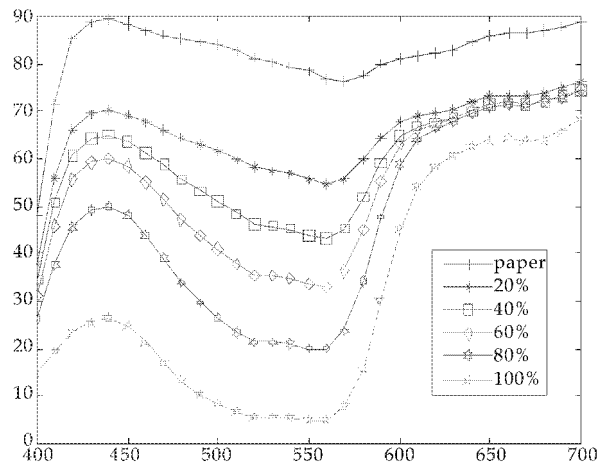


图 3 品红油墨印刷色块的反射率

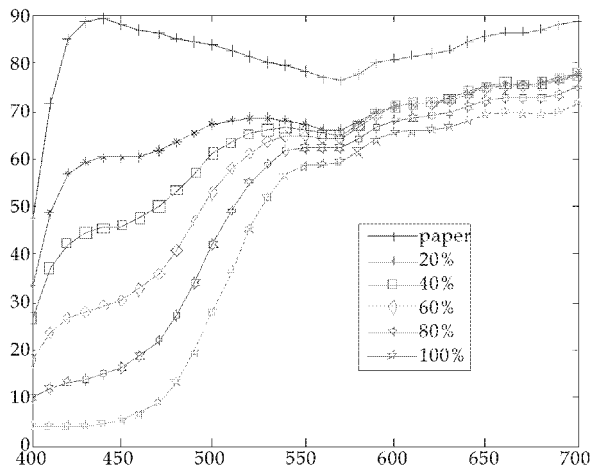


图 4 黄油墨印刷色块的反射率

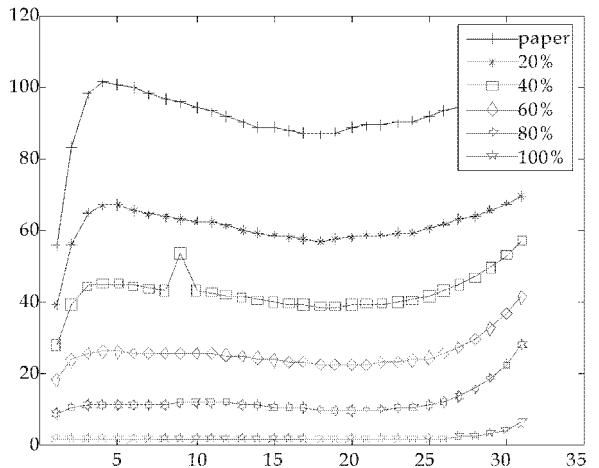


图 5 黑油墨印刷色块的反射率

大。
青油墨反射率随网点变化较大的波长区间为 430~530 nm 和 580~700 nm,品红油墨反射率随网点变化较大的波长区间为 430~580 nm,黄油墨反射率随网点变化较大的波长区间为 430~530 nm,黑油墨反射率在整个波长区间随网点大小变

化比较均匀。
因此,可以把光谱区间进行分段取点以表征不同颜色的光谱变化.综上所述,把 430 nm、480 nm、530 nm、580 nm、630 nm、680 nm 的反射率作输入值,大大减小了训练的数据量,这种配色模型称为改进的基于光谱的 BP 计算机配色模型.由公式 1 可确定隐层单元数范围为 3~13.

3 神经网络模型的训练

BP 网络的收敛条件要求初始输入的变量必须在[0,1]区间内取值,因此对输入数据进行预处理,以便使输入变量满足要求.为了保证网络的收敛,要求初始权值在输入累加时,能使每一个神经元的状态值接近于 0,以保证开始时不落到那些平坦区上.训练样本个数的选择也有一定的要求,太多或太少都不好,且样本的分配区域尽可能广,样本分布不存在过于集中的现象.在实验中通过观察发现色块主要是单色印刷和双色、三色、四色叠印而成.印刷色块的颜色值有一定的规律,即在采用相同的油墨印刷时,颜色值的范围是从最小网点百分比的油墨组成的色块测量到的颜色值到最大网点百分比的油墨组成的色块颜色值.因此在单色、双色、三色、四色色块中选择有代表性的颜色 40 个样本进行训练.

基于 Lab 颜色空间的模型采用改进的 BP 网络法即弹性梯度下降法,弹性梯度下降法的训练函数为 trainrp,经过计算机仿真,隐层单元数选择为 5 时再经过 302 次迭代后,满足了均方根误差小于 0.5×10^{-2} 的要求,网络训练结束.基于光谱颜色空间模型采用 Levenberg-Marquardt (L-M) 优化算法,训练函数为 trainlm,经过计算机仿真隐层单元数选择为 15 时经过 198 次迭代后,满足了均方根误差小于 0.5×10^{-2} 的要求,网络训练结束.改进的基于光谱颜色空间采用弹性梯度下降法,经过计算机仿真,隐层单元数选择为 12 时经过 501 次迭代后,满足了均方根误差小于 0.5×10^{-2} 的要求.

4 神经网络模型的检验

本文随机抽取 10 个非训练用的样本,输入两个系统进行计算,将系统输出数据与样本标准配方数据的网点误差列于表中.表 1 为基于 $L^*a^*b^*$ 颜色空间模型的检验,表 2 为基于光谱颜色空间模型的检验.表 3 为改进的基于光谱颜色空间模型的配方检验.

表 1 基于 $L^*a^*b^*$ 颜色空间配方差

配色样本	油墨配方误差/%			
	青	品红	黄	黑
1	9.7	4.7	4.2	3.8
2	1.6	0.7	0.9	0.1
3	4.6	14.9	1.7	3.7
4	2.5	3.0	4.6	2.5
5	4.9	10.3	1.4	7.3
6	3.4	1.2	0.5	0.1
7	3.2	7.8	8.1	8.6
8	0.5	8.5	7.4	2.9
9	4.8	7.4	0.8	5.2
10	14.6	0.3	1.5	4.8

表 2 基于光谱颜色空间的配方差

配色样本	油墨配方误差/%			
	青	品红	黄	黑
1	8.8	3.9	3.8	2.8
2	1.3	0.4	0.8	0.2
3	3.6	13.9	3.7	3.3
4	2.2	4	2.5	3.5
5	4.8	9.3	7.3	6.3
6	4.3	1.1	0.1	0.4
7	2.9	7.6	8.6	5.5
8	0.4	7.7	2.9	0.9
9	3.8	6.5	5.2	4.2
10	10.3	0.2	4.8	2.6

表 3 改进的基于光谱颜色空间的配方差

配色样本	油墨配方误差/%			
	青	品红	黄	黑
1	9.0	4.3	4.1	3.1
2	1.5	0.5	0.9	0.2
3	4.2	14.2	3.0	3.5
4	2.3	4.1	2.8	3.2
5	4.9	9.8	7.0	6.8
6	4.7	1.3	0.4	0.3
7	3.0	7.9	8.4	5.6
8	0.4	7.7	5.2	2.0
9	4.1	7.2	3.2	4.8
10	11.2	0.2	3.8	3.6

从表中数据可以发现,这三个模型输出的数据配方误差值在可以接受的范围内,配方误差最大的超过 10%,且分布在暗色调.三个模型中,基于光

谱颜色空间的 BP 神经网络的配方精度最好,基于 $L^*a^*b^*$ 颜色空间的配方精度最差,改进的基于光谱颜色空间的配方精度居中.

5 结束语

基于 BP 神经网络的计算机配色系统具有可行性,可应用在胶印、凹印、柔印、丝印等油墨配色中,具有广阔的应用前景.在神经网络的计算机配色系统中,基于 $L^*a^*b^*$ 颜色空间模型的配色精度低于基于光谱颜色空间模型的配色精度,对于基于光谱颜色空间的配色模型来说,通过分段选取特征点可减少配色模型的输入个数,但配色精度一般.

基于 BP 神经网络的配色系统存在一定的局限性,只限于印刷条件和印刷材料不变的情况下配色,且只适用于青、品红、黄、黑四色配色.

参考文献

[1] 田辰远,王 珑.胶印专色油墨调配经验小结[J].印刷技术,2009,10(5):33-35.

[2] 郭倩倩,刘 昕.油墨配色的理论与实验研究[J].西安理工大学学报,2006,22(3):19-21.

[3] 骆光林,高 虎,等.基于双常数 Kubelka-Munk 理论的凹印油墨配色方法[J].包装工程,2006,27(12):43-45.

[4] J A Congno ,D Jungman ,J C Conno. Linear and quadratic optimization algorithms for computer color matching[J]. Color Res App,1988,13(6):40-42.

[5] 周春霞,唐正宁.包装印刷专色油墨的计算机配色理论研究[J].包装工程,2006,27(5):18-19.

[6] 李效周.计算机配色系统在油墨配色上的应用[J].今日印刷,2006,7(5):30-32.

[7] Bishop J M, Bushnell M J. Application of neural networks to computer recipe prediction[J]. Color Research and Application,1991,16(1):3-9.

[8] 张立明.人工神经网络的模型及其应用[M].上海:复旦大学出版社,2003:24-98.

* 文章编号:1000-5811(2012)06-00019-05

新型表面活性剂在油田上的研究进展

王学川, 李新苗, 强涛涛

(陕西科技大学 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘 要:和传统表面活性剂相比,树枝形高分子表面活性剂和 Gemini 表面活性剂的优势在于拥有多个亲水(油)基,这就使得这两种表面活性剂比一般表面活性剂具有更高的表面活性.综述了树枝形高分子表面活性剂和 Gemini 表面活性剂两种新型表面活性剂的研究现状,在油田破乳、杀菌、油田防膨及三次采油等方面显示了良好的应用前景.

关键词:树枝形高分子表面活性剂; Gemini 表面活性剂; 油田应用

中图法分类号:TQ 423.9 **文献标识码:**A

Research progress of novel surfactants in oil field

WANG Xue-chuan, LI Xin-miao, QIANG Tao-tao

(Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Compared with conventional surfactants, dendritic surfactants and Gemini surfactants are composed of more than two hydrophilic (hydrophobic) groups, which make them possess higher surface activity than conventional surfactants. This review summarized researcher status of dendritic surfactants and Gemini surfactants, introduced the applications in oil field, which exhibited attractive prospect in demulsification of crude oil emulsion, sterilization, prevent inflation in oil field and enhanced oil recovery(EOR).

Key words: dendritic surfactants; Gemini surfactants; application in oil field

0 引言

随着石油工业发展的需要,近年来,表面活性剂在钻井、采油、原油破乳脱水、炼油等各个生产环节中应用日益广泛,对于保证钻井安全、提高原油采收率、提高油品质量等方面起着举足轻重的作用,是油田开发中不可替代的化学助剂之一^[1].随着开采程度的深入,受采油地质条件的影响,对驱油用表面活性剂有了更高的要求,如耐温抗盐、超低的界面张力等,由于所需要的表面活性剂浓度较高、用量较大,费用也就相当可观;在石油开采和集

输用化学剂中,破乳剂的用量最大.随着竞争的日益加剧,对破乳剂的要求不断提高,价格则要求尽可能低,在环境保护方面要求也越来越严,一些常规的破乳剂已不能满足原油生产的多种需求.故寻找高效油田用表面活性剂一直是油田化学工作者迫切研究的课题之一.传统的表面活性剂为单疏水链单亲水基的两亲分子,该类分子的结构特点决定了表面活性的提高受到限制^[2],要研制高效表面活性剂,就必须突破传统表面活性剂的分子结构.进入 20 世纪 80 年代后,寻求高效表面活性剂的研究取得了一些进展,新型高效油田用表面活性剂不断

* 收稿日期:2012-10-14

基金项目:陕西省“13115”科技创新工程重大科技专项项目(2010ZDKG-61);陕西科技大学研究生创新基金项目

作者简介:王学川(1963—),男,山西芮城人,教授,博士生导师,研究方向:绿色化学品和清洁技术研究

被开发出来,其中最具代表性的是树枝形高分子表面活性剂和 Gemini 表面活性剂.

1 树枝形高分子表面活性剂

1.1 树枝形高分子表面活性剂的结构和性能

树枝形高分子表面活性剂外形对称,端基官能团丰富,且多为亲水基. 和传统表面活性剂不同的是树枝形高分子表面活性剂有多个亲水(亲油)基团,分子内部有空腔,且随着代数的增加,其结构趋向于球形. 同时,由于树枝形高分子多端基的特点,可以根据需求对树枝形高分子端基改性,这就使得树枝形高分子表面活性剂比一般表面活性剂更具有多样性和更高的表面活性.

树枝形高分子的末端由于含有大量的活性基团,能够强烈地吸附油-水界面,占据顶替原界面重新成膜,而新界膜的强度低,保护作用减弱,从而破坏乳状液的稳定性,有利于破乳. 此外,由于树枝形高分子的相对分子质量较大,可以分散在乳液中,使细小水珠絮凝聚结,而大颗粒水珠随着界面的破坏,容易和临近的小水珠自然聚结,从而实现油水分离. 实验结果表明,只有当树形分子本身不是乳化剂时才能有效破乳,树形分子的端基结构在破乳中起着重要的作用,端基不同,表面活性差别很大,而且随着树形分子代数的增加,破乳效果更好^[3].

1.2 两类树脂型表面活性剂在油田上的应用

1.2.1 树枝形聚合物破乳剂在油田上的应用

王俊等^[4]采用发散法,以乙二胺为核,交替与丙烯酸甲酯和乙二胺反应,合成了支化代为 1.0~3.0 的聚酰胺-胺型树枝状高分子(PAMAM)系列,并考察了 PAMAM 对 O/W 型模拟原油乳状液的破乳性能. 树枝形聚酰胺-胺在 Dendritech 和 Midland 已产业化,商品名是 Starburst. Maria B. Manke 等^[5]在美国和加拿大的很多地方对该类破乳剂进行了现场评估,结果表明,该破乳剂和现有的破乳剂相比,高效、经济、绿色环保.

Zhiqing Zhang 等^[6]分别以醇、胺、酚胺为起始剂,在氮气保护下, KOH 为催化剂,通过阴离子聚合,在 120~140 °C 0.3MPa 下与不同比例的环氧丙烷、环氧乙烷反应合成了五种两亲性树枝形嵌段共聚物: SP31, BP31, AE31, TA31, SD31, 其中 SD31 分子结构如图 1 所示. 在两亲性共聚物中,环氧乙烷增加了亲水性,而环氧丙烷增加了亲油性,两个基团的适当比例使其在水相和油性中均有良好的溶解性. 由于树形分子有很强的吸附性,可以

快速进入本体溶液和油水界面,且树形表面活性剂的界面活性高于界面活性剂,所以很容易取代界面活性剂使原油破乳. 亲水性的聚氧乙烯留在水相而亲油性的聚氧丙烷留在油相,如图 2 所示.

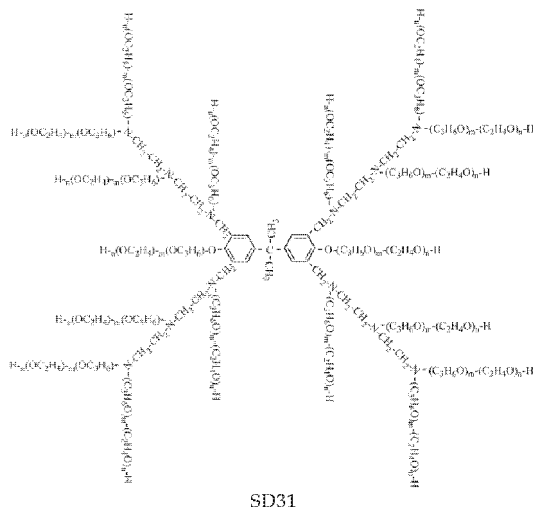


图 1 树形嵌段共聚物 SD31 的分子结构

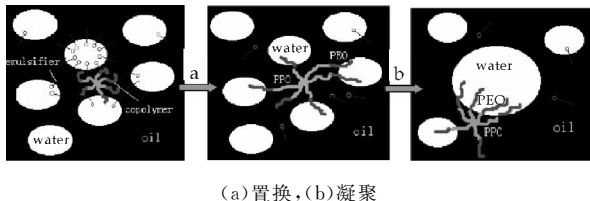
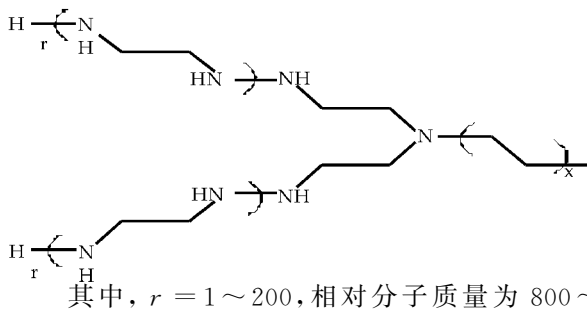


图 2 树形共聚物捕捉水分子的物理模型

J Wang 等^[7]以树枝状聚酰胺-胺(PAMAM)为基本结构,采用发散法合成了不同端基和代数的 6 种树枝形聚合物,如图 3 所示. 测定了水的界面张力,研究了树形分子对 O/W 型的模拟原油乳液的破乳性能. 结果表明,端基为酯基的三类树枝形分子对原油乳状液的破乳效果不明显,而端基为氨基的三类树枝形分子对原油乳化剂的破乳效果明显,而且优于市售的聚醚类破乳剂.

1.2.2 超支化聚合物表面活性剂在油田的应用

德国 BASF 公司通过乙亚胺开环聚合制备超支化聚乙烯亚胺^[8],该产品已实现产业化,商品名是 Lupasol,在 BASF 和 Milwaukee 有销售,结构式为:



2000 000. 该产品极易溶于水,在 1~40 ppm 用量即可达到很好的破乳效果,还可以用于含油废水的处理,处理后水可直接注入地层^[5].

张姝妍等^[9]以十八胺、丙烯酸甲酯和乙二胺为原料,通过迈克尔加成反应和酰胺化缩合反应,制备了 1.0 G 超支化分子,且考察了十八烷基超支化分子对 O/W 型原油模拟乳液的破乳性能,并与传统的线性破乳剂 SP169 进行了对比. 结果表明:在温度为 50 ℃、添加量为 20 mg/L、破乳时间为 120 min 的条件下,其脱水率达到了 76.2%,脱出水中的含油量为 41.9 mg/L;而破乳剂 SP169 在相同的条件下的脱水率为 61.5%,脱出水中的含油量为 52.4 mg/L.

BASF 公司的 Wagner 等^[10]以己二酸和三羟甲基丙烷为原料,甲苯为溶剂,在 130 ℃下反应 11 h 合成超支化聚酯. Bernd Bruchman 等^[11]通过对 Wintershall 公司的原油乳液进行破乳对其破乳性能进行了研究,其中原油乳液含水量为 55%. 取 100 mL 乳液于具塞量筒中,加入 5%破乳剂后用力振摇 30 s,在 52 ℃水浴下每隔一段时间记录水层的体积,结果表明,240 min 后,水层的体积为 54 mL,可以很好地实现油水分离.

树枝状高分子表面活性剂有多个亲水(亲油)基团,端基多为亲水基,亲油基为从核心向外支化的链节,它们被端基包围在分子内部,形成一个亲油“洞穴”,对原油进行乳化. 郑性能等^[12]采用一步法合成了聚酰胺-胺端氨基树枝状聚合物,通过端氨基和卤代烃反应得到了 4 种季铵盐,此类季铵盐易溶于水,可在岩石表面形成纳米尺度的分子膜,有效地降低地层的毛细管阻力和改变岩石的润湿性,从而提高了注入水的驱油效率,这为中低渗透地层驱油剂的开发提供了新的思路.

2 Gemini 表面活性剂

2.1 Gemini 表面活性剂的结构和性能

Gemini 表面活性剂又称双子表面活性剂,是通过一个连接基将两个传统表面活性剂分子在其亲水头基或接近亲水头基处连接在一起而形成的一类新型表面活性剂,结构如图 4 所示. Gemini 表面活性剂的端基可长可短,其极性基团可以是阳离子、阴离子或非离子,在极低的浓度下有很高的表面活性,并可以发生自组装^[13],连接基的长度不同,其表面、界面以及在溶液的聚集性质都不同^[14],由于其结构的特殊性,双子表面活性剂表现出了许多常规表面活性剂所不具备的独特性能,如

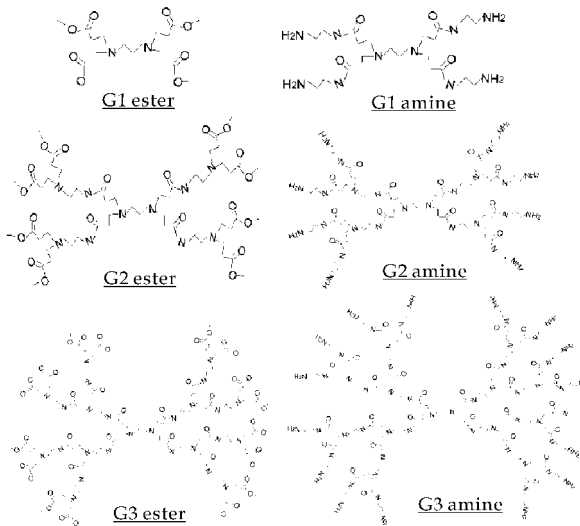


图 3 树形聚合物的结构

很低的 Kraff 点和很好的水溶性,这是普通表面活性剂难以比拟的;CMC 比传统表面活性剂溶液低 2~3 个数量级,与传统非离子表面活性剂复配产生更大的协同效应^[1],因而具有很强的应用潜力.

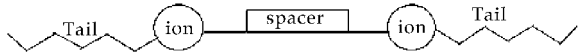


图 4 Gemini 表面活性剂结构示意图

2.2 Gemini 表面活性剂在油田上的应用

Gemini 表面活性剂由于粘度高,在很低浓度下可有效改变油水流量比,扩大波及体积,可波及到聚合物波及不到的空间,兼具聚合物和传统表面活性剂的性能,且可以在油水界面形成超低界面张力($<10^{-2}$ mN/m),增加毛管数,使油滴更易流动^[15],在油田开发中具有极大的潜在应用前景.

李健婷等人^[16]以十二叔胺和环氧氯丙烷为原料,在 80 ℃反应 4 h 先合成季铵盐,然后再在催化条件下,85 ℃反应 8 h 聚合成超支化 Gemini 季铵盐. 研究了超支化季铵盐的性能,结果表明此类表面活性剂具有许多表面活性剂不具备的优异性能,具有极低的 CMC、耐酸、耐碱、耐盐,能和几乎所有常用表面活性剂混溶而不沉淀. 考察了超支化 Gemini 季铵盐在油田上的杀菌效果,该表面活性剂在极低浓度下具有极好地杀菌能力,和其他表面活性剂配合杀菌效果更佳. 与高分子聚合物配合用于油田三次采驱油,可大大提高驱油效率降低成本;与水溶性高分子配合用于油田防膨,效果显著.

陈洪等^[17]用烷基二醇和脂肪酰氯反应,提纯后用磺化试剂对中间体进行磺化,合成脂肪酸双酯双磺酸盐表面活性剂 DMES-n 如图 5 所示. Yongjun Guo 等^[18]研究了 DMES-n 和聚丙烯酰胺以及

TX-100 组成的二元复合驱油体系,通过测定温度、矿化度、剪切率、老化时间、吸附性以及色谱分离评价了该高分子表面活性剂体系的稳定性,并最终得到最优配方,HAPAM 为 1 750 mg/L,混合表面活性剂 3 000 mg/L,其中 DMES-14 和 TX-100 的比例从 1 : 4 到 1 : 5,其中 1 : 4 的高分子表面活性剂在很低浓度下可以和不同原油达到超低界面张力,从而证明较低的表面活性剂组成与油藏的配伍性更好.实验表明,在不同的评价体系下,始终保持较高的粘度和超低界面张力,因此可以作为复合驱体系来提高采收率.

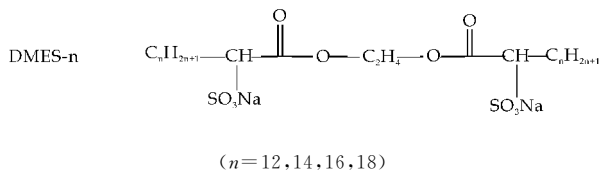


图 5 DMES-n Gemini 表面活性剂的结构

刘庆旺等^[19]以十六烷基二甲基叔胺和 1,4-二溴丁烷为原料制备了新型 Gemini 表面活性剂.结果表明该表面活性剂在较低的浓度下就能大大的降低油水界面张力,且与普通表面活性剂具有很好的协同效应,可以作为一种新型的驱油剂来使用.

Annamária B^[20]等以甲醇为溶剂,0℃下烷基苯磺酸钠和聚氧化丙烯双胺(JeffamineD230)2 : 1 反应合成双烷基苯磺酸聚氧化丙烯双胺盐.通过电导率法和滴定微热量法研究了该表面活性剂 15~75℃下水中胶束性质,用连续流动分析法测定了该表面活性剂在 25℃下从水溶液到岩心的等温吸附线,该等温吸附线是一个 S 型曲线.该表面活性剂在很大浓度范围内会在表面发生聚集,在一个数量级浓度范围内表面吸附达到饱和,小于单体烷基苯磺酸钠的浓度.这一研究结果在化学驱提高石油采收率领域引起广泛关注.

3 结束语

树枝形表面活性剂和 Gemini 表面活性剂的特殊结构,使得树枝形表面活性剂和 Gemini 表面活性剂在油田上拥有巨大的潜在应用前景.树枝形表面活性剂的破乳性能优于目前常用的聚醚型破乳剂,为原油破乳剂的研发开辟了新的方向.树枝形表面活性剂用于原油乳液破乳在国外已进行了大量研究,许多专利已产业化,美国、加拿大的一些油田已使用树枝形表面活性剂对原油进行破乳以及对含油废水的处理,树枝形表面活性剂可以有效地进行油水分离,方法简单,对油田注井体系

没有过高的要求,经济环保,可达到注入水的要求.

目前,国内有关树枝形表面活性剂在油田上的应用报道较少,而 Gemini 表面活性剂在三次采油中的应用尚处于起步阶段.由于树枝形聚合物端基有大量活性基团、内部有空腔,可以对端基进行改性,研发具有耐温抗盐、高表面活性、超低界面张力的各种表面活性剂;通过在分子结构设计、研究不同种类、不同长度连接基的 Gemini 表面活性剂在化学驱中的应用等方面加大研究力度,逐步深入研究其驱油效率和驱油机理,将对油田开发具有重要的意义.

参考文献

- [1] 沈平平,俞稼镛.大幅度提高石油采收率的基础研究[M].北京:石油化工出版社,2001:73-75.
- [2] 杨 燕,刘永兵,蒲万芬,等.双子表面活性剂的研究进展[J].油气地质与采收率,2005,12(6):67-69.
- [3] J. Wang, C. Q. Li, H. J. Qu, et al. Terminal group effects on demulsification using dendrimers[J]. Taylor & Francis, 2010, 9(28):883-891.
- [4] 王 俊,陈红侠,于翠艳,等.树枝状聚酰胺胺对 O/ W 型模拟原油乳液的破乳性能[J].石油学报(石油加工),2002,18(3):60-64.
- [5] Maria B. Manke, Michale J. Howdeshell. Method of clarifying oily waste water[P]. US: 20061024319, 2007-04-01.
- [6] Zhiqing Zhang, Guiying Xu, Fang Wang, et al. Demulsification by amphiphilic dendrimer copolymers[J]. Colloid and interface Science, 2005, 1(282):1-4.
- [7] Jun Wang, Cui-Qin Li, Jie Li. Demulsification of crude oil emulsion using polyamidoamine dendrimers[J]. Taylor & Francis, 2007, 9(42): 2 111-2 120.
- [8] BASF AKTIENGESSELLSCHAFT. Process for continous production of homopolymers of ethyleneimine[P]. EP: 19960942273, 1998-09-23.
- [9] 张妹妍,葛滕杰,李翠勤,等.十八烷基超支化分子的结构表征与破乳性能[J].化学研究,2008,19(1):80-82.
- [10] Wagner E, Bruchman B, Keller P. Method for producing highly functional hyperbranched polyesters [P]. DE: 10219508A1, 2003-11-13.
- [11] Bernd Bruchman, Andreas Eichhorn. Use of hyper-branches polyesters and /or polyester amides for separating oil-in-water emulsions [P]. US: 20100240857A1, 2008-10-02.
- [12] 郑性能,叶仲斌,叶正荣,等.树枝状分子驱油剂的合成和评价[J].新疆石油地质,2009,30(5):637-640.
- [13] B S Sekhon. Gemini (dimeric) Surfactants[J]. General Article, 2004, 3(9):42-49.
- [14] Jiping Yang, Jianyun Xie, Guangming Chen, et al. Surface, interfacial and aggregation properties of sulfonic

acid-containing gemini surfactants with different spacer lengths[J]. *Langmuir*, 2009, 25(11): 6 100-6 105.

[15] Levitt D. B. , Jackson A. C. , Heinson C, et al. Identification and evaluation of high-performance EOR surfactants. *SPE Reservoir Eval. Eng.* , 2009, 12 (2): 243-253.

[16] 李健婷, 刘艳芳, 彭雪萍. 超支化 Gemini 季铵盐的合成、性能与应用[J]. *精细与专用化学品*, 2006, 14(增刊): 40-41.

[17] Chen H. , Ye Z. B. , Fan L. , et al. The preparation of a sulphonated fatty acid double ester gemini surfactant [P]. CN:101357307A, 2009-02-04.

[18] Yong-jun Guo, Jian-xin Liu, Xin- Zhang, et al. Solution property investigation of combination flooding systems consisting of gemini-non-ionic mixed surfactant and hydrophobically associating polyacrylamide for enhanced oil recovery[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(4): 2 116-2 123.

[19] 刘庆旺, 许 琳. 一种新型驱油剂的合成及评价[J]. *科学技术与工程*, 2009, 9(12): 3 237-3 239.

[20] Annamária B. Páhi, Zoltán Király, ágnes Mastalir, et al. Thermodynamics of micelle formation of the counterion gemini surfactant Bis (4-(2-dodecyl) benzenesulfonate)-jeffamine salt and Its dynamic adsorption on sandstone[J]. *Phys. chem.*, 2008, 112(48): 15 320-15 326.

(上接第 9 页)

间内染料的解吸作用较大,且吸附和解吸快速达到动态平衡. 对 K-R 染料则表现为随着吸附的增加,吸附量逐渐增加,吸附 50 min 后达到吸附平衡,但这种变化不明显,初始吸附量与平衡吸附量只相差 3.2 mg/g. 因此, SDS-MMT 对染料的吸附会受到染料的分子结构和染料特性的影响.

3 结束语

通过 CTAB、DMDAAC 和 SDS 对天然钠基蒙脱土进行有机化改性,可增加钠基蒙脱土的层间距,有利于对活性染料的吸附. CTAB 的扩层作用优于 DMDAAC 和 SDS,以 SDS 的扩层作用最小,与天然蒙脱土相比仅增加 0.212 4 nm. 有机改性蒙脱土可直接用于 pH=10 的活性染料有色污水脱色处理,是一种天然的、环保的染色废水脱色剂.

参考文献

[1] 郑国辉, 邢国秀, 刘诗丽. 蒙脱土壳聚糖复合材料对活性艳红 KE-3B 的吸附行为研究[J]. *山东化工*, 2010, 11(39): 16-20.

[2] 陈际帆, 周少奇. 表面活性剂和硅烷偶联剂有机复合改性蒙脱土的制备及性能表征[J]. *应用化工*, 2009, 6(38): 827-832.

[3] Liberto de Pablo, Chávez M L, Abatal M. Adsorption of heavy metals in acid to alkaline environments by montmorillonite and ca-montmorillonite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 3(171): 1 276-1 286.

[4] Fatimah I, Huda T. Preparation of cetyltrimethylammonium intercalated indonesisa montmorillonite for adsorption of toluene[J]. *Applied Clay Science*, 2012.

[5] 胡康博, 王毅力, 李春荣, 等. 改性蒙脱土颗粒吸附直接染料的分形特征[J]. *环境科学学报*, 2010, 30(11): 2 174-2 183.

[6] Márcia M. F, Silva M M, Oliveira M C, et al. Adsorption of an industrial anionic dye by modified-KSF-montmorillonite: evaluation of the kinetic, thermodynamic and equilibrium data[J]. *Chemical Engineering Journal*. 2012.

[7] 马娟娟, 卓宁泽, 陆嘉伟, 等. 壳聚糖插层蒙脱土符合材料吸附酸性染料的动力学和热力学研究[J]. *离子交换与吸附*, 2011, 2(27): 129-136.

[8] 蓝 磊, 童张法, 李仲民, 等. 改性膨润土对废水中六价铬的吸附过程研究[J]. *环境污染与防治*, 2005, 27(5): 352-354.

[9] Hu B J, Luo H J. Adsorption of hexavalent chromium onto montmorillonite modified with hydroxylaluminum and cetyltrimethylammomium bromide[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 3(257): 769-775.

[10] 赵 斌, 王小治. 表面活性剂用量对有机膨润土稳定性的影响[J]. *安全与环境学报*, 2008, 8(2): 36-39.



* 文章编号:1000-5811(2012)06-0024-04

秸秆粉/PP 微孔发泡复合材料的发泡工艺研究

葛正浩¹, 石美浓¹, 田普建¹, 秦宇渤²

(1. 陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 西安东风仪表厂, 陕西 西安 710021)

摘要:本文主要通过 AC 发泡剂含量、EVA 含量、偶联剂种类和含量及挤出机的工艺参数等单因素来研究最佳发泡工艺。结果表明:AC 发泡剂含量为 4 份时,密度最小为 0.95 g/mm^2 , 冲击强度最大为 14.88 KJ/m^2 ;随 EVA 含量的增加,密度减小,冲击强度增大,12%以后密度与冲击强度基本不变,密度达到最小 0.84 g/mm^2 ,冲击强度最大 11.4 KJ/m^2 ; MAH-g-PP 6 份时冲击强度达到最大为 11.56 KJ/m^2 ;制备发泡母粒时挤出机螺杆温度为 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 时,密度达到 0.94 g/mm^2 ,冲击强度达到 12.04 J/m^2 。

关键词:PP; 秸秆粉; 发泡; 木塑复合材料; 力学性能

中图法分类号:TB332

文献标识码: A

Study on foaming process of straw/PP microcellular foam composite material

GE Zheng-hao¹, SHI Mei-nong¹, TIAN Pu-jian¹, QIN Yu-bo²

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Xi'an Dongfeng Instrument Factory, Xi'an 710021, China)

Abstract: This paper mainly through the AC foaming agent content, EVA content, coupling agent varieties and contents, different kinds of wood powder and extruder process parameters of the single factor to research best foam process. The results show that: AC foaming agent content for four a, density minimum for 0.95 g/mm^2 , impact strength most is 14.88 KJ/m^2 , With the increase of the content of EVA, density decreases, and impact strength increases, 12% after the impact strength and density basically unchanged, density minimum 0.84 g/mm^2 , impact strength biggest 11.4 KJ/m^2 , MAH-g-PP and impact strength of the maximum 11.56 KJ/m^2 , preparation foaming masterbatch when extruder screw temperature of $150\text{ }^\circ\text{C}$, density 0.94 g/mm^2 , impact strength 12.04 J/m^2 .

Key words:PP; straw powder; foaming; wood and plastic composites; mechanical properties

0 引言

木塑复合发泡材料可以克服一般木塑复合材料诸如密度大、成本高的缺点,同时改善隔音隔热性能^[1]。目前国内的木塑发泡产品主要为挤出发泡

成型的异型材,其表面质量及附加值较低、形状较为复杂的功能性产品几乎没有。采用注塑发泡成型的木塑复合发泡材料的优点为可改善现有木塑发泡制品形状不能完全满足实际使用要求的状态,扩大木塑发泡制品的使用范围,表面光泽度高,外观

* 收稿日期:2012-09-15

作者简介:葛正浩(1964—),男,上海人,教授,博士,研究方向:机构学、材料成型加工

尺寸更加精确,可以进一步节约能源,降低生产成本,提高生产效率,具有良好的经济和社会效益^[2-4].

本文采用化学发泡法,在普通注塑机上制得了各项性能较好的秸秆粉/PP 基发泡复合材料的试样.主要通过 AC 发泡剂含量、EVA 含量、偶联剂种类和含量及挤出机的工艺参数等单因素来研究最佳发泡工艺^[5-8].

1 实验部分

1.1 样品

聚丙烯,牌号 T30 S,庆阳石化分公司;秸秆粉,山东大龙木粉厂;AC 发泡剂,桂林广和新材料科技有限公司;马来酸酐接枝聚丙烯,宁波能之光新材料有限公司;DN-302,南京道宁化工有限公司;硅烷偶联剂,山东多维桥化工有限责任公司;钛酸酯,南京曙光化工有限公司;PE 蜡,临沂正元石蜡化工有限公司;EVA,扬子石化-巴斯夫有限责任公司;超微细滑石粉,莱州市双龙矿粉厂;氧化锌,天津开发区海品化学试剂厂;纳米碳酸钙,山西新泰纳米材料有限公司;扩散粉,深圳金华圣化工有限公司.

1.2 主要设备及仪器

注塑机,TT1-130F2V 全自动塑料注射成型机,东华机械公司;塑料挤出机,TE-20 同向双螺杆挤出机,科倍隆科亚(南京)机械有限公司;混料机,张家港市生光降解塑料机械厂;破碎机,昶康机械(型号 CKPE-9);干燥箱,中华人民共和国上海市实验仪器厂;电子秤,202-2 型,上海实验仪器总厂;镊子,市售;XJU-22 悬臂梁冲击试验机,君瑞仪器设备有限公司;拉伸试验机,型号 CMT5105,深圳市新三思材料检测有限公司;弯曲试验机,型号 CMT5504,深圳市新三思材料检测有限公司.

2 试样制备与性能测试

2.1 试样制备

用一定数目的筛网分检出秸秆粉中的杂质,然后将秸秆粉放入干燥箱中,在 85 ℃ 下干燥 2 h,去除其中的水分和挥发物.采用马来酸酐接枝聚丙烯(或 DN-302,钛酸酯,硅烷偶联剂)作为偶联剂,PE 蜡作为润滑剂,加上其它助剂,制备秸秆粉/聚丙烯复合材料^[9].采用 AC 发泡剂、LDPE、EVA 和超微细滑石粉,制备发泡母粒.将以上原料分别加入高速混合机中,搅拌 15 min,速度为 300 rpm^[10,11].然

后用双螺杆挤出机在 170~180 ℃ 温度范围内得到 PP/秸秆粉粒料,在 140~150 ℃ 温度范围内得到发泡母粒,将 PP/秸秆粉粒料和发泡母粒按比例混合,用注塑机制备出试样(GB/T 1040. 2-2006)^[12,13].

2.2 性能测试

本次试验研究的是 PP/秸秆粉木塑复合材料的发泡效果及材料的力学性能.因此,对标准制件的测量主要是称量制件的重量、材料的冲击韧性的测量、拉伸和弯曲性能的测量.这些数据,可以用作不同配料的质量比较和生产上品质验收依据,有的还可以作为使用性能指标和工程设计数据.

(1)标准试样密度的测量

实验中要比较的是材料的密度,这里通过测量制件的重量,计算材料的密度.根据实验室现有的条件,采用的是电子秤.将称量好的试件数据记录后,在数据处理时换算为密度.根据国家标准 GB1033-86 塑料密度和相对密度试验方法.

(2)材料力学性能的测量

本次试验中冲击强度的测量主要采用的是摆锤式简支梁冲击试验.根据国家标准 GB1043-79 塑料简支梁冲击试验方法.

拉伸性能,根据国家标准 GB1040-79 塑料拉伸试验方法.

弯曲性能,根据国家标准 GB1042-79 塑料弯曲试验方法.

3 结果分析与讨论

3.1 AC 发泡剂含量对发泡材料密度和力学性能的影响

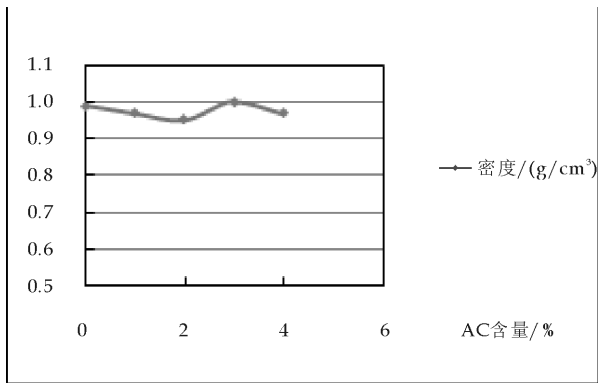


图 1 AC 发泡剂含量对密度的影响

如图 1,2 所示:随 AC 发泡剂含量的递增,发泡材料密度先增加后减小;抗拉、抗弯强度逐渐减小;而冲击强度逐渐增加.其原因是当 AC 含量比较少时,发气量不足,试样内部的泡孔数量少且尺

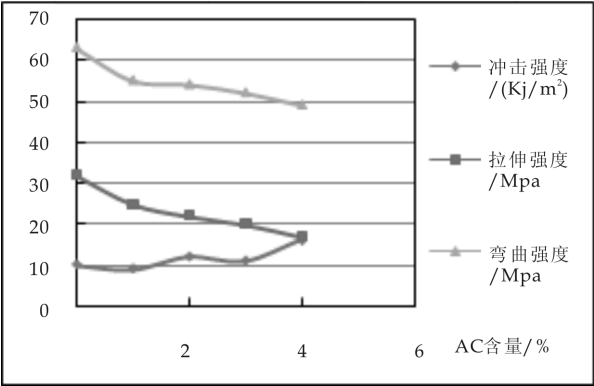


图 2 AC 发泡剂含量对力学性能的影响

寸比较大,泡孔分布不均,甚至会出现大的空洞,故密度比较小;随着 AC 含量的继续增加,泡孔尺寸变得细小且分布均匀,试样的表观密度开始下降;当 AC 含量增加到一定程度时,放热型 AC 在发泡过程中放热量迅速增加,使得熔体局部过热,使得熔体强度降低,不能承受气泡内压,泡孔开始塌陷或合并,最终导致表观密度上升^[14].

3.2 EVA 含量对发泡材料密度和力学性能的影响

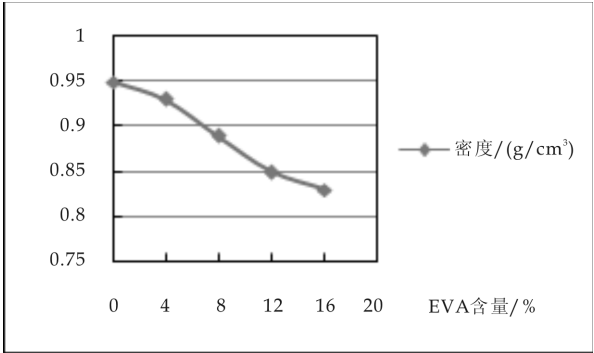


图 3 EVA 含量对密度的影响

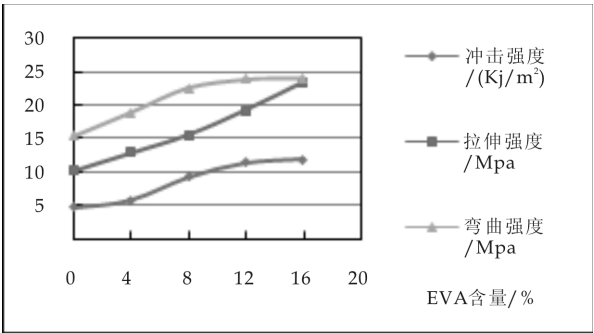


图 4 EVA 含量对力学性能的影响

如图 3,4 所示:表面改性剂 EVA 的添加量为 12% 时,可以提高复合发泡体系的弯曲强度和拉伸强度,但对密度的影响较小. 但 EVA 添加量超过秸秆粉质量的 12% 时,冲击强度、拉伸强度和弯曲强度增加趋势变缓慢,其原因是:秸秆粉表面改性

剂用量过多,出现过剩的情况,秸秆粉表面覆盖过多的表面改性剂,形成较厚的界面过渡层,造成秸秆粉与 PP 之间界面结构的不均匀性. 而且表面改性剂的力学性能弱于树脂基体,过多会造成材料的力学性能不能随表面改性剂的使用量增加而增加;当秸秆粉表面改性剂用量太少时,秸秆粉表面没有被完全包覆,难以形成良好的过渡分子层,起不到有效的改善界面相容性的效果,材料的力学性能不能得到提高.

3.3 偶联剂种类和含量对发泡材料密度及力学性能的影响

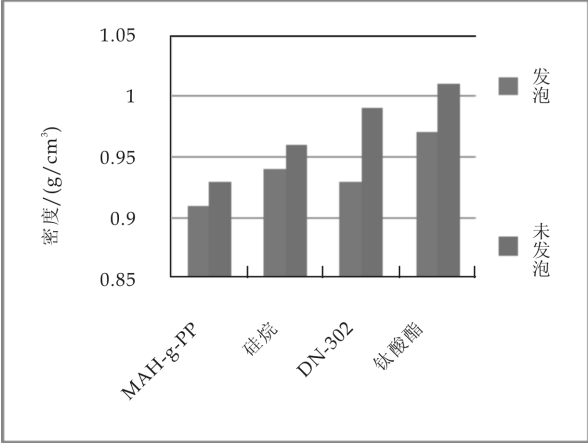


图 5 偶联剂种类对密度的影响

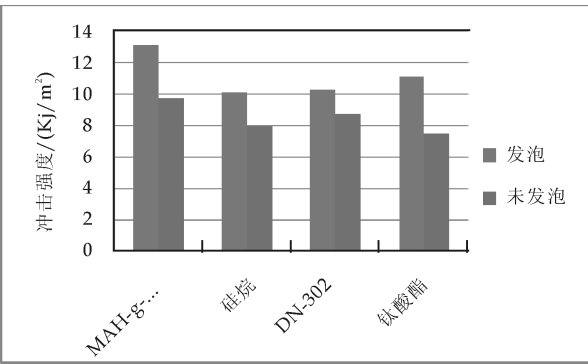


图 6 偶联剂种类对冲击强度的影响

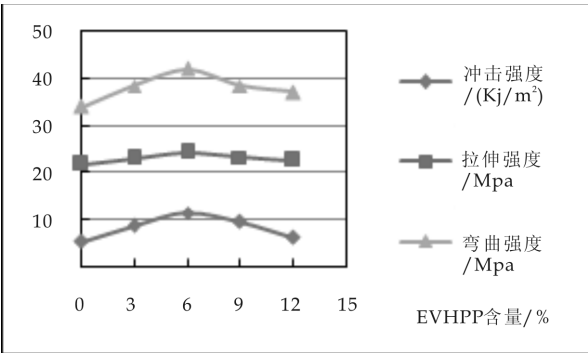


图 7 偶联剂含量对力学性能的影响

如图 5,6,7 所示:偶联剂 MAH-g-PP 的含量

为 6 份时,发泡材料的密度最小为 0.91 g/mm²,冲击强度最大为 13.13 KJ/m².不同偶联剂对木塑复合材料机械性能的影响各不相同,这和偶联剂的结构有关,尤其是和其烯烃结构有关.当 MAH-g-PP 用量超过 6 份时,复合材料力学性能的变化均减小,这是因为 PP 树脂和稻壳中刚性分子的阻碍作用,并不是所有的轻基都能参与反应,所以随相容剂用量增多,发生酯化反应的几率会大大下降,可见 MAH-g-PP 用量在木塑复合材料中有一个饱和值.

3.4 挤出机的工艺参数对发泡效果的影响

如图 8,9 所示:挤出机三区、四区和五区的螺杆温度为 150 ℃时制备的发泡母粒对秸秆/PP 的

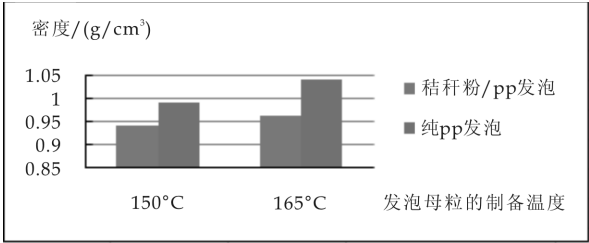


图 8 挤出工艺对密度的影响

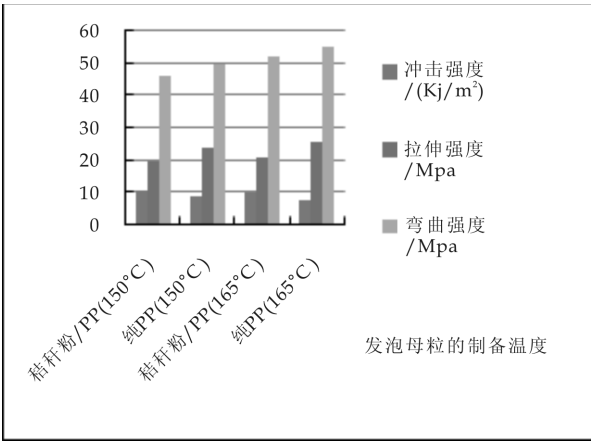


图 9 挤出工艺对抗弯、抗拉、冲击强度影响

发泡效果最好.产生上述现象的可能原因是:相对于 150 ℃,165 ℃时有一部分秸秆纤维可能被炭化,致使秸秆纤维的含量减少,导致秸秆纤维增强塑料的效果降低;同时,165 ℃时,木塑熔体的粘度较小,秸秆纤维在熔体中的分布比较均匀,被包裹效果好^[15].

4 结束语

- (1)AC 发泡剂含量为 4 份时,密度最小为 0.95 g/mm²,冲击强度最大为 14.88 KJ/m².
- (2)随 EVA 含量的增加,密度减小,冲击强度增大,12%以后密度与冲击强度基本不变,密度达

- 到最小 0.84 g/mm²,冲击强度最大 11.4 KJ/m².
- (3)MAH-g-PP 6 份时冲击强度达到最大为 11.56 KJ/m².
- (4)制备发泡母粒时挤出机螺杆温度为 150 ℃时,密度达到 0.94 g/mm²,冲击强度达到 12.04 J/m².

参考文献

[1] 克列阿索夫,王伟宏,宋永明,等译.木塑复合材料[M].北京:科学出版社,2010.

[2] 许民.生物质-塑料复合工学[M].北京:科学出版社,2006.

[3] 李坚.生物质复合材料学[M].北京:科学出版社,2008.

[4] 高振华,邸明伟.生物质材料及应用[M].北京:化学工业出版社,1970.

[5] 刘龙敏,黎四芳,蔡兰珍.发泡剂 ADC 改性的研究现状和发展趋势[J].塑料,2002,31(3):22-25.

[6] 杨治伟,王国全,侯宇峰,等.纳米氧化锌/AC 复合发泡剂在 PP 发泡中的应用研究[J].塑料,2003,32(3):25-28.

[7] 陈立军,陈焕钦.活性物质对 AC 发泡剂性能的影响研究及其活化机理[J].绝缘材料,2005,38(1):30-32.

[8] 吴俊涛,周琼,甄红宇,等.发泡剂 AC 的若热分解活化机理及影响因素[J].橡胶工业,1999,46(7):387-394.

[9] 杨明山编著.聚丙烯改性及配方[M].北京:化学工业出版社,2009.

[10] 周月明,徐洪耀,张兴智.新型用复合发泡剂研究[J].安徽大学学报(自然科学版),2005,29(3):70-75.

[11] 祁宗.EVA 改性木粉/再生聚乙烯复合材料发泡过程的研究[D].北京:北京化工大学,2008.

[12] 张军.聚丙烯(PP)/木塑复合材料注塑发泡成型的研究[D].北京:北京化工大学,2010.

[13] 王大伟.聚丙烯/木粉发泡复合材料的制备与性能研究[D].广州:广东工业大学,2007.

[14] 谢博.注射发泡 PP/木塑复合材料的微孔结构及其性能研究[D].南京:南京航空航天大学,2011.

[15] 李晓芳.PP 基木塑复合材料的研究[D].济南:山东大学,2010.

* 文章编号:1000-5811(2012)06-0028-04

水热活化前驱物对制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 晶相的影响

宁青菊, 郭芳芳, 乔畅君, 张二博
(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用溶胶-凝胶法制备出 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 前驱物, 分别在温度为 160 ℃、180 ℃、200 ℃ 的水热条件下活化前驱物, 并进行煅烧。通过热分析、XRD、SEM 测试手段对样品进行表征, 结果表明: 前驱物水热活化条件为 180 ℃、10 h, 煅烧条件为 800 ℃、8 h, 可以制备出纯度较高的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 晶相, 其纯度大于 95%; 制备的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉体分散性好且为球形颗粒, 颗粒尺寸分布比较均匀, 平均粒径约为 0.65 μm。
关键词:水热活化; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; 前驱物; 溶胶-凝胶法
中图法分类号:O782 **文献标识码:**A

The effect of hydrothermal activation precursor on the preparation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

NING Qing-ju, GUO Fang-fang, QIAO Chang-jun, ZHANG Er-bo
(College of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Precursor $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ was synthesized by sol-gel method, and activated by hydrothermal treatment under the temperature of 160 ℃, 180 ℃ and 200 ℃ respectively. The samples of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ were characterized by thermal analysis(TG-DSC), XRD and SEM, and results show that optimized conditions comprise that the temperature and the action time of the hydrothermal treatment are 180 ℃ and 10 h respectively and the temperature and the action time of calcination are 800 ℃ and 8 h respectively. A crystalline phase of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ with high purity (more than 95%) was obtained; and the prepared $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ powder has the advantages of good dispersity, spherical particles, and uniform distribution of the particle size, and the average particle size is about 0.65 μm.
Key words: hydrothermal activation; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; precursor; sol-gel method

0 引言

尖晶石结构钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)是一种“零应变”的嵌入材料, 优异的安全性能、倍率性能和循环性能使其成为下一代锂离子动力电池理想的负极材料, 必将广泛用于电动车、动力汽车及高储能电池领域。由于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 低的电导率、低的比容量等缺点阻碍了其大规模应用, 因而提高 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料性能的技术成为研究热点, 如控制形貌、制备、掺杂等技术, 尤其是制备技术。目前, 钛酸锂的制备主

* 收稿日期:2012-09-21

基金项目:国家自然科学基金项目(51102159); 陕西省教育厅科技计划项目(11JK08370); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ08-07)

作者简介:宁青菊(1963—), 女, 山西稷山人, 教授, 硕士, 研究方向:功能材料

要包括固相法、液相法(包括溶胶-凝胶法、水热合成法等)、熔盐法等。固相法是将 Li_2CO_3 和 TiO_2 等前驱体按一定化学计量比混合均匀,然后高温煅烧。该方法具有操作简便、成本较低、易于工业化生产等优点,是制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的传统方法之一。Eitaro Matsui 等^[1]人在 973 K 煅烧成功得到了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纯相,其平均晶粒尺寸大约在 70 nm。但该方法普遍存在合成温度高,烧结时间长,能耗大,粉体团聚现象严重,粒径均匀性、一致性和重现性较差等缺点^[2-4]。

与固相法相比,液相反应法具有化学均匀性好、产物粒径小和反应条件温和等优势^[5,6],成为目前制备高纯度 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 特殊形貌的常用方法。熔盐法因可以提高反应物的活性,是合成粉体常用的方法,但由于产物中存在 Cl^- ,在合成电子材料方面存在一定的局限性。

为了制备特殊形貌、纳米尺寸的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉体,本文采用溶胶-凝胶法、冷冻干燥技术制备前驱物,研究水热活化前驱物对合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 晶相的影响。

1 实验

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 前驱体的制备:按 $\text{Li}:\text{Ti}=4:5$ 的比例称取分析纯的硝酸锂和钛酸丁酯和柠檬酸分别溶解在乙醇中(钛酸丁酯与乙醇的体积比为 1:5),然后将 3 种溶液混合(钛酸丁酯与柠檬酸摩尔比分别为 0.1,0.5,1.0),然后水浴加热搅拌形成淡黄色的凝胶,将其置于 $-35\text{ }^\circ\text{C}$ 冷冻,经过真空干燥获得前驱物。

水热处理 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 前驱体:将前驱物粉末加入 35 mL 水热釜,再加入 24.5 mL 蒸馏水。放入烘箱中,分别在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 水热处理 10 h。再烘干得到处理后的前驱物粉末。

样品表征:X 射线衍射(XRD)通过 D/max2200PC 型 Guinier-Hiigg 相机获得相结构,用 FE-SEM(S-4800 型,日本日立公司生产,二次电子成像,分辨率为 1.0 nm)观察样品的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 热分析

图 1 为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 前驱物的 TG-DSC 曲线。由图可以看出,前驱物在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 、10 h 条件下水热活化与未活化的 TG 曲线类似,两者的 DTA 曲线在低温阶段相似,在高温阶段出现了明显的差异。在

室温 $-170\text{ }^\circ\text{C}$,TG 曲线下下降趋势较大,失重量小于 10%,在此温度范围有一明显的放热峰分别对应 $164.5\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $168.8\text{ }^\circ\text{C}$,主要为物理吸附水的分解过程。在温度为 $170\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$ 的范围,失重量为最大,主要为前驱物中的结构水、有机物及官能团,如: NO_3^- 的分解、燃烧等,这一阶段的 DTA 曲线一直为放热过程,没有出现明显的放热峰。随着温度继续升高,失重进入平稳阶段,基本上没有失重现象,说明组成中已基本上没有有机物及其他挥发成分^[6]。未水热活化的前驱物在高温阶段有一个较大的馒头放热峰,这一结果表明:材料内部出现结构微调,且各种含 Ti 的晶相都有可能析出。在此阶段的初期 Ti-O-Li 键开始形成, Li^+ 随机的分布于其断键位置,平衡电价。由于在制备前驱物的过程中有可能出现成分偏析,从而在热处理过程中会引起局部成分不一致,导致晶相析出的复杂化^[7]。将前驱物在水热条件下进行处理,可以使得在制备前驱物过程中造成成分的不均匀而在这一过程中得到了均化,使得 Ti:Li 按照所设计的比例均匀分布,有利于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 晶相的析出。

图 1 中水热活化的样品 DTA 曲线有两个非常明显的放热峰,分别对应的温度为 $556.2\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $813.6\text{ }^\circ\text{C}$ 。将前驱物在该温度下热处理,经 XRD 测试分析,没有出现明显的晶相析出,分析原因,有可能是在这一温度出现大量的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 晶核,而第二个放热峰为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 晶相的析晶温度。因此水热活化的前驱物在煅烧时需在 $556.2\text{ }^\circ\text{C}$ 温度条件下保温一定的时间,形成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 晶核,而后在约 $813.6\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度条件下保温一定的时间使其长大。通过溶胶-凝胶法制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 晶相,水热处理前驱物更有利于制备粒径小、纯度高的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 晶相。

2.2 XRD 分析

图 2 为前驱物将不同水热温度活化,于 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、8 h 条件下煅烧制备的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品 XRD 图,其中(a)为未将水热处理前驱物的煅烧样品,(b)、(c)、(d)分别对应的前驱物将 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 水热 10 h 的样品。由图可知,在前驱物未进行水热处理时,粉体的主晶相为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 Li_2TiO_3 和 TiO_2 。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 Li_2TiO_3 的两个主峰非常明显。当前驱物在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 水热处理 10 h, Li_2TiO_3 和 TiO_2 的两个主峰的强度都有大幅度的降低,而 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 相的强度有所增强。由此可以说明,在未水热时,由于各种成分分布的不均匀性,易

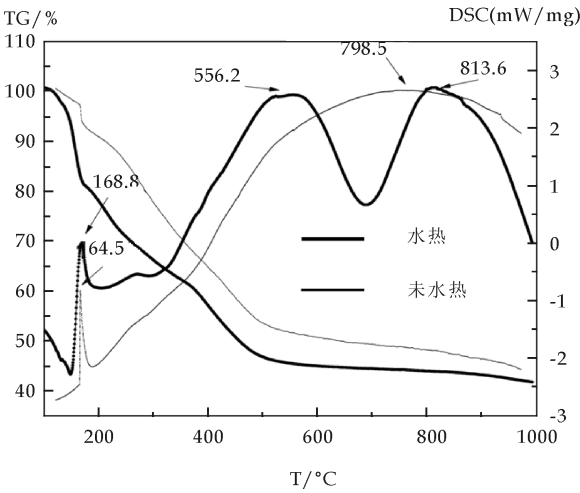
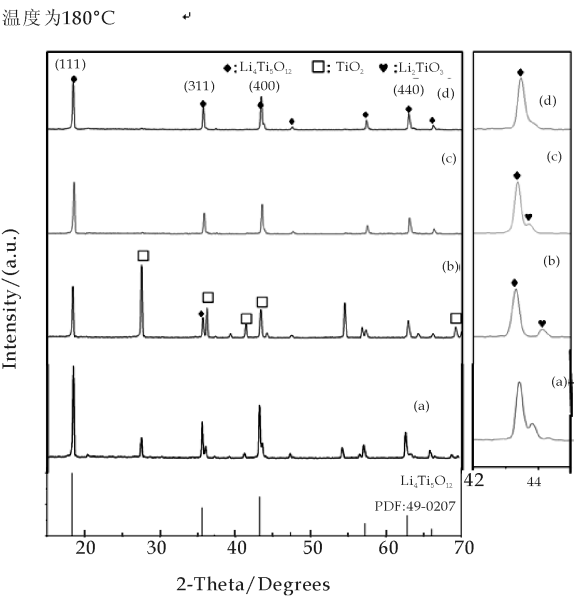


图 1 前驱物的 TG-DSC 曲线

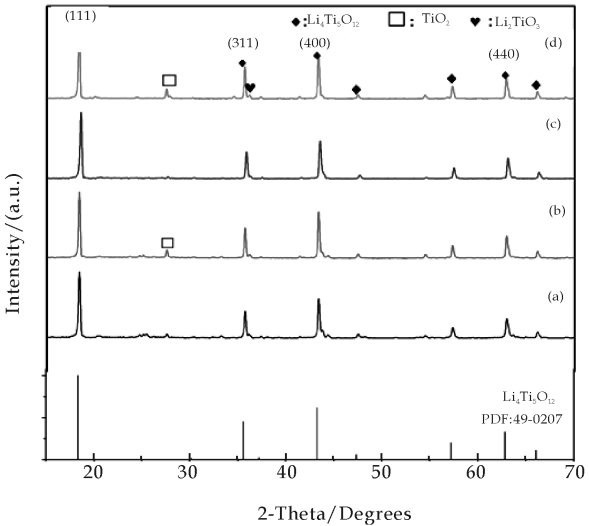
于形成含 Ti 的中间产物 Li_2TiO_3 和 TiO_2 。在高温高压的水热条件下,有利于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 相的形成。从前驱物分别为 160 °C, 180 °C, 200 °C 水热 10 h 的样品中可以看出,在 160 °C 水热条件下,样品的主晶相为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 Li_2TiO_3 和金红石型 TiO_2 ,而在 180 °C 和 200 °C 条件下的样品主晶相为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,并含有极少量的 Li_2TiO_3 和 TiO_2 。随着水热温度的升高, TiO_2 晶相含量逐渐降低,出现这种现象的原因可能是因为在 160 °C 水热条件下,由于温度太低,其所提供的能量不足以对成分进行均化。并且水热条件下有水的存在,使得部分 LiNO_3 流失,从而造成酸丁酯水解出来的水合 TiO_2 过量,过量的 TiO_2 在煅烧的过程中由锐钛矿型转化成金红石型。在水热温度为 180 °C 和 200 °C 时,后者主晶相的强度相对前者都有所增加,但后者的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纯度较前者比较差。综上所述,当水热温度为 180 °C 时样品纯度最佳,故最佳水热温度为 180 °C。

烧结温度对制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的晶相有极大的影响,本论文分别在 700 °C、750 °C、800 °C、850 °C 温度条件下样品煅烧 8 h。由图 3 可以看出,样品在 700 °C 的 XRD 图中明显的存在 TiO_2 峰,这有可能是因为此段温度比较低, LiNO_3 分解的 Li_2O 不能完全和 TiO_2 反应,还有一部分反应生成了中间物质 Li_2TiO_3 ,所以相对来说合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 相对强度比较低。在 750 °C 时,明显的看到 TiO_2 在 25~27° 的峰强度降低,在 800 °C 条件下煅烧的样品该峰消失。当烧结温度为 800 °C 时,杂相非常少, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 相衍射峰的强度高且尖锐,说明结晶性能好。当烧结温度为 850 °C 时, TiO_2 的 2θ 在 25~27° 峰又重新出现。其原因是不同的烧结制度都会造成锂盐的挥发,所以在相同条件不同烧结温度



(a) 为未将水热处理前驱物的煅烧样品 (b)、(c)、(d) 分别对应的前驱物将 160 °C, 180 °C, 200 °C 水热 10 h

图 2 前驱物在不同水热温度活化的样品 XRD 图下,温度越高,锂盐越易挥发, $\text{Li}:\text{Ti}$ 偏离 4:5 越严重,在高温条件下造成 Ti 的过量,因而煅烧温度过高不利于提高 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 晶相的纯度。经过计算,800 °C 条件下得到的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 晶相的纯度大于 95%。



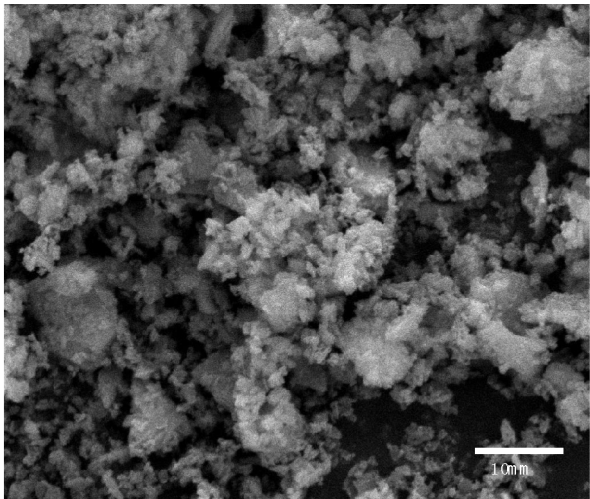
(a) 700 °C, (b) 750 °C, (c) 800 °C, (d) 850 °C

图 3 不同煅烧温度下样品的 XRD 图

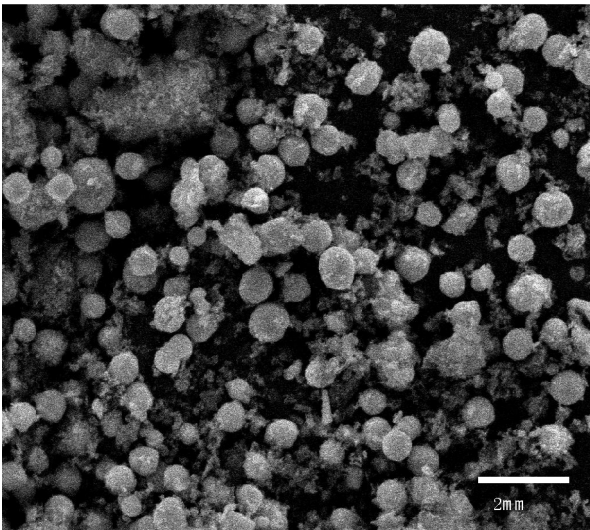
2.3 SEM 分析

图 4 为 800 °C 温度条件下煅烧 8 h 的样品 SEM 图片,其中图 4(a) 为前驱物未水热活化的样品,图 4(b) 为前驱物在 180 °C, 10 h 条件下水热活化的样品。由图 4(a) 可以看出,前驱物未水热活化的样品其颗粒尺寸分布范围很大,其中有极微小的

颗粒,且存在大颗粒的团聚现象.而前驱物将水热活化处理之后,小颗粒数量减小,基本上不存在团聚现象,且形成球形颗粒,颗粒尺寸分布比较均匀,平均粒径约为 $0.65\ \mu\text{m}$.其原因主要是:前驱物经过水热处理,其成分分布均匀,在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 成核温度下保温,可以形成大量的晶核,且晶核相距一定的距离,在晶核长大的过程中,周围的离子以 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的化学计量比被吸附在其表面并进行结构调整,形成尖晶石型的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 结构,因而形成的粉体分散性较好.



(a)前驱物未水热



(b)前驱物水热

图 4 样品的 SEM 图

3 结论

(1)溶胶-凝胶法制备出的前驱物经水热活化在煅烧时需在 $556.2\ ^\circ\text{C}$ 温度条件下保温一定的时间,形成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 晶核后在约 $813.6\ ^\circ\text{C}$ 的温度条件下保温一定的时间使其长大,有利于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

晶相的形成.

(2)前驱物水热活化条件为 $180\ ^\circ\text{C}$, $10\ \text{h}$,煅烧条件为 $800\ ^\circ\text{C}$, $8\ \text{h}$,可以制备出纯度较高的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 晶相,其纯度大于 95% .

(3)前驱物将水热活化处理,制备的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉体基本上不存在团聚现象,且形成分散性好的球形颗粒,颗粒尺寸分布比较均匀,平均粒径约为 $0.65\ \mu\text{m}$.

参考文献

[1] Eitaro Matsui, Yuichi Abe, Mamoru Senna, et al. Solid-state synthesis of $70\ \text{nm}\ \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ particles by mechanically activating intermediates with amino acids[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008,91(5):1 522-1 527.

[2] Arumugam Sivashanmugam, Sukumaran Gopukumar, Ramasamy Thirunakaran, et al. Novel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Sn}$ nano-composites as anode material for lithium ion batteries[J]. Materials Research Bulletin, 2010, 46(4):492-500.

[3] Y. C. Chen, C. Y. Ouyang, L. J. Song, et al. Lithium ion diffusion in $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: From ab initio studies[J]. Electrochimica Acta, 2011,56(17):6 084-6 088.

[4] Hongfa Xiang, Bingbing Tian, Peichao Lian, et al. Sol-gel synthesis and electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{graphene}$ composite anode for lithium-ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011,509(26):7 205-7 209.

[5] Jin Wang, Xiao-Min Liu, Hui Yang, et al. Characterization and electrochemical properties of carbon-coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ prepared by a citric acid sol-gel method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011,509(3):712-718.

[6] 刘东强,赖琼钰,郝艳静,等. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 溶胶-凝胶法合成及其机理研究[J]. 无机化学学报, 2004,20(7):829-832.

[7] 高 玲,仇卫华,赵海雷. 合成温度对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电化学性能的影响[J]. Battery Bimonthly(电池), 2004,34(5):351-352.



* 文章编号:1000-5811(2012)06-0032-04

Al₂O₃-NbAl/TiAl 基高温复合材料的研究

樊宁霞, 王 芬, 朱建锋

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以 Ti-Al-TiO₂-Nb₂O₅ 为反应体系,利用热压烧结工艺原位合成了 Al₂O₃/TiAl 复合材料.通过 Mo 元素掺杂对体系进行增强,借助 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)等分析研究了掺入不同含量 Mo 时, Ti-Al-TiO₂-Nb₂O₅ 体系的热压反应过程及其对体系微观组织结构、力学性能等的影响.结果表明:放热反应加速了系统的反应,从而降低了该体系的反应温度;产物体积密度随着 Mo 掺杂量的增大而增大;抗弯强度和断裂韧性呈峰值变化.

关键词:Al₂O₃/TiAl 复合材料; Mo 掺杂; 原位合成; 热压烧结

中图法分类号:TB331

文献标识码:A

The research of high-temperature composite materials of Al₂O₃-NbAl/TiAl

FAN Ning-xia, WANG Fen, ZHU Jian-feng

(College of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The Al₂O₃/TiAl composite materials were synthesized by hot pressing with Ti-Al-TiO₂-Nb₂O₅ powder as raw materials. By doping Mo element on the system was for enhanced. The reaction mechanism of Ti-Al system was investigated by X-ray diffraction analysis (XRD), scanning electron microscopy (SEM) analysis of the hot-pressing process of Ti-Al-TiO₂-Nb₂O₅ system and other effects. The results show that exothermic reaction accelerates the reaction system, which reduces the temperature of the system. Relative density of the product increases with the amount of Mo doping. Flexural strength and fracture toughness are peak changes in the amount.

Key words: Al₂O₃/TiAl composite materials; Mo doping; in-situ synthesis; hot pressing

0 引言

金属间化合物是由金属元素与类金属元素形成的化合物,由于其原子的长程有序排列和原子间金属键及共价键的共存性,使其有可能同时兼顾金属的较好塑性和陶瓷的高温强度,是一类低密度、

高熔点、性质介于金属与陶瓷之间的有序结构化合物,从而成为航空、航天、交通运输、化工、机械等诸多工业部门的重要结构材料和半导体、磁性、储氢、超导等方面的功能材料.由于 TiAl 基合金结构中存在部分共价键,而使原子间具有较牢固的结合,因此其具有比重低、高温强度高、刚度和弹性模量

* 收稿日期:2012-06-21

基金项目:国家自然科学基金项目(51171096)

作者简介:樊宁霞(1988—),女,陕西韩城人,在读硕士研究生,研究方向:金属基高温复合材料

大以及较好的抗氧化性能、抗蠕变性能和抗疲劳性能等优点,被更为广泛地应用^[1,2].

然而, TiAl 金属间化合物由于室温塑性低、加工成形性差等缺点,其应用范围也受到很大的限制. 目前,可以通过合金化^[3]改善 TiAl 合金室温脆性,其基本机制为:(1)细化晶粒;(2)调控合金显微组织,获得具有较大体积百分量的细小的全片层组织;(3)净化合金. 同时可以通过微量元素的掺杂,如添加少量 Nb, Si, P, Ha 和 Mo, 还可改善 TiAl 基合金的抗氧化性.

在 Ti-Al-TiO_2 体系中,可通过掺杂可以生成 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiAl}$ 复合材料^[4-7],并使其性能得到改善^[8,9]. 本研究通过 $\text{Ti-Al-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 体系掺杂 Mo, 以热压烧结方式原位合成 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiAl}$ 复合材料,生成的 Al_2O_3 颗粒,改善了体系的性能,达到增强目的. 通过测量试样的平面应变断裂韧性, XRD 分析材料物相组成,扫描电子显微镜(SEM)观察各相形貌及分布状态,来研究其增韧相的增韧机理,达到增韧 TiAl 复合材料的目的是.

1 实验

实验所用原料为 Ti 粉(纯度为 99.3 wt%)、Al 粉(纯度为 99.5 wt%)、 TiO_2 粉(纯度为 98.0 wt%)、Mo 粉(纯度为 99.95 wt%),实验中每种原料的细度小于 200 目.

以生成 10.0 wt% Al_2O_3 为基础,按照 35.58Al-50.53Ti-5.35TiO₂-8.54Nb₂O₅ 进行配料,在此基础上分别加入 0.2 wt%、0.5 wt%、1 wt%、3 wt%和 5 wt%的 Mo 粉,各配方依次编号为 M1、M2、M3、M4、M5.

球磨时,采用无水乙醇做研磨质,料:球:乙醇比为 1:3:1,总的球磨时间为 2 h,使原料混合均匀. 球磨后的粉料置入真空干燥箱内进行干燥,然后过筛(200 目),装入密封袋备用;称量固定的粉料压制成片;烧结前称量 1.2 g 装入孔径为 30 mm 的石墨模型内. 装入模型前,先以石磨纸作为模具与粉料之间的隔垫物,以防止高温时金属液的熔渗导致模型破坏.

装完后将石墨模型置入真空热压碳管炉(额定功率为 40 kW,最高工作温度为 2 000 °C,压头行程为 100 mm,极限真空度为 6.67×10^{-3} Pa)内,在 1 250 °C、30 MPa 压力及真空条件(10^{-2} MPa)下进行热压烧结,在保温 2 h 后随炉冷却,得到 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiAl}$ 复合材料,最后将所得材料进行性能测试及分析.

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 是在 $\text{Ti-Al-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 体系中掺入 1 wt% Mo(配方 M3)时,在不同烧结温度的物相分析. 当反应温度在 500 °C 时,由于温度较低,该体系中各物相没有明显的变化,主要物相还是以反应物为主,并没有明显的新相生成;反应温度达到 700 °C 时,原料开始发生反应,生成了 TiAl_3 相和 TiAl 相,并含有少量的 Ti_3Al 相和部分未反应的起始原料;反应温度进一步升高到 900 °C 时,反应物基本消失,体系中的主要物相为 TiAl 相,并出现了 Al_2O_3 相,而 Ti_3Al 相明显减少;当反应温度为 1 100 °C 时,体系中的主要物相还是 TiAl 相,而 Ti_3Al 相趋于消失;当反应温度为 1 250 °C 时,体系中的主要物相仍然是 TiAl 相,只是稍有减少,并且体系中还有明显的 Al_2O_3 相和少量的 Ti_3Al .

整个反应过程说明该反应主要为 TiAl_3 相、 Ti_3Al 相和 TiAl 相之间的相互转换. 从图 1 中可以看出由于体系中掺入 Mo 的含量相对较少,且在整个体系中由于 Nb_2O_5 的氧化物种类多且衍射峰复杂,与其他相有重合,不能体现出与钼和铌有关的物相.

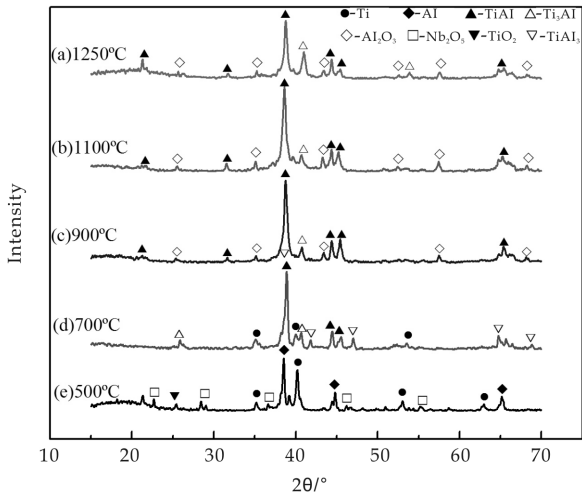


图 1 掺杂 1 wt% Mo 原位合成 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiAl}$ 复合材料在不同烧结温度的物相分析

2.2 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiAl}$ 复合材料微观结构分析

图 2 是掺杂 1 wt% Mo 合成 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiAl}$ 复合材料中基体相和 Al_2O_3 增强相的能谱分析图. 结合图 1 对体系的 XRD 物相分析图可以明显看出:黑色层状结构为基体相,由 Ti 和 Al 的含量分别为 50.26 at% 和 47.88 at% 可以看出基体中的主要物相是 TiAl 和少量的 Nb 系化合物;白色颗粒为增

强相, 由于增强相中 Al 和 O 的含量分别为 67.63 at% 和 29.35 at%, 增强颗粒为 Al_2O_3 .

结合图 2 材料的能谱分析图和图 3 中掺杂不同含量 Mo 合成 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiAl}$ 复合材料的 SEM 扫描图, 可以明显看出: 暗色的呈明显片层状结构的为 TiAl 基体相, 白色区域为增强相 Al_2O_3 颗粒, 增强相 Al_2O_3 成网状分散在基体相周围, 粒子呈弥散分布, 随掺入 Mo 含量的增加, 基体和增强相

粒子相互连接形成连续、均匀的空间网络, 网络间包围的基体晶粒变小, 团聚现象较少, 增强颗粒均匀分布于基体周围, 基体晶粒和 Al_2O_3 颗粒结合性较好, 未见较大的空隙, 基体相和 Al_2O_3 颗粒均有所细化, 且分布逐渐均匀, 使材料的均匀性得到改善. 但当掺入 Mo 的含量到达某值的时候, Al_2O_3 颗粒出现了明显的团聚现象.

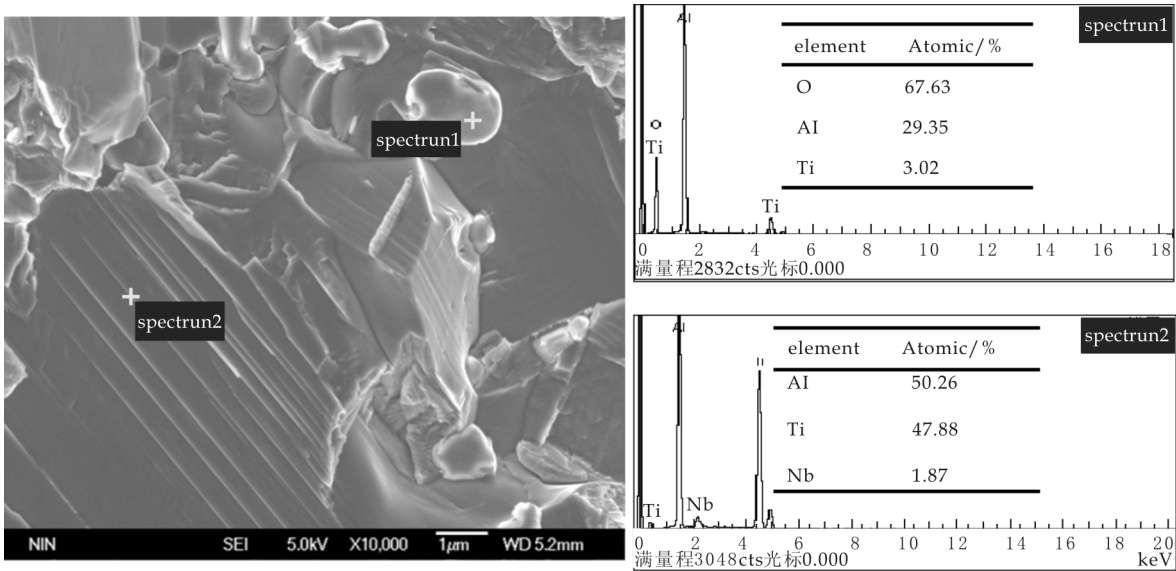


图 2 掺杂 1 wt% Mo 合成 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiAl}$ 复合材料的能谱图

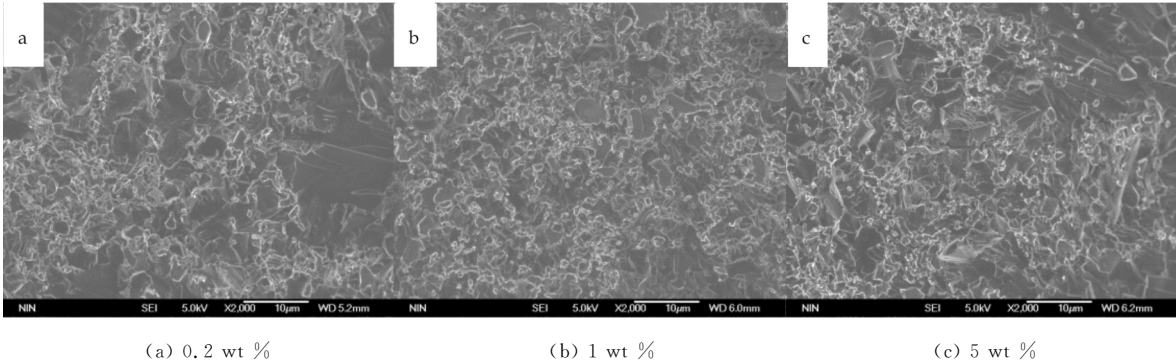


图 3 掺杂不同含量 Mo 合成 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiAl}$ 复合材料的 SEM 扫描图

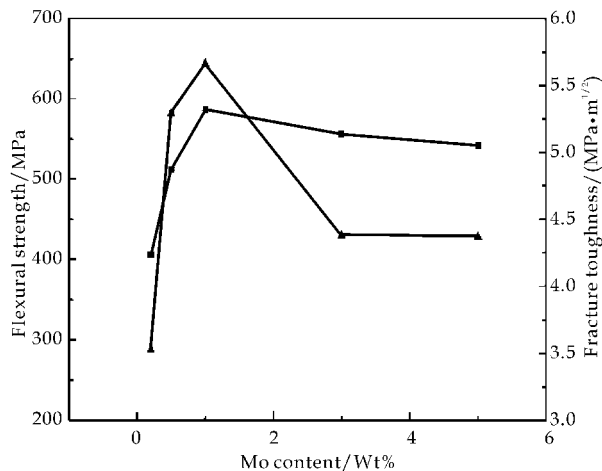
2.3 掺入不同含量 Mo 对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiAl}$ 复合材料力学性能的影响

图 4 是掺入不同含量 Mo 在 1 250 °C 烧结制得 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiAl}$ 复合材料的断裂韧性和抗弯强度. 由图 4 中可以看出材料断裂韧性在掺入 Mo 含量小于 1 wt% 时不断增大, 在掺入 Mo 含量为 1 wt% 达到最大, 约为 $5.780\ 3\ \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 随后随着掺入 Mo 含量的增加断裂韧性又降低. 由于断裂韧性与显微结构密切相关, 所以随着 Mo 掺入量的变化, 材料的断裂韧性随 Mo 的掺入量呈峰值变化.

材料的抗弯强度是一个对组织缺陷十分敏感

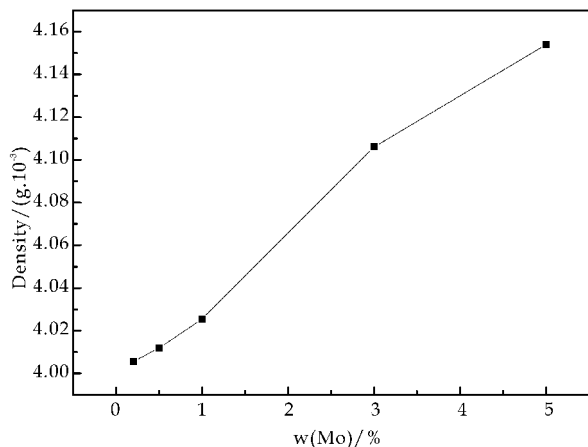
的物理量, 其影响因素诸多, 如材料组分、晶粒大小、孔隙率等. 由图 4 可以看出抗弯强度与 Mo 掺入含量有关, 当掺入 Mo 含量小于 1 wt% 时抗弯强度不断增大, 在 Mo 含量为 1 wt% 达到最大, 约为 644.673 MPa, 随后随着掺入 Mo 含量的增加抗弯强度又降低, 所以体系抗弯强度随 Mo 的掺入量呈峰值变化.

图 5 是采用 SD-200L 液体比重计进行测定掺入不同含量 Mo 对材料体积密度的影响. 从图 5 中可以看出随掺入 Mo 含量的增加, 体积密度也逐渐增加, 主要原因是反应物中加入适量 Mo, 生

图 4 掺入不同含量 Mo 合成 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiAl}$

复合材料的断裂韧性和抗弯强度的影响

成的 Al_2O_3 颗粒弥散在基体颗粒之间,细化了基体晶粒,增强体 Al_2O_3 颗粒本身也亦得到细化,晶粒之间结合较为紧密,降低了材料的气孔率,提高体积密度。

图 5 掺入不同含量 Mo 合成 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiAl}$

复合材料的体积密度的影响

综上所述可知:由于 Mo 元素的引入,使材料的反应生成热量提高,促进了其烧结致密化,强化了材料,同时生成的 Al_2O_3 颗粒弥散在基体颗粒之间,细化了基体晶粒的同时,增强体 Al_2O_3 颗粒本身也亦得到细化,晶粒之间结合较为紧密,降低了材料的气孔率,材料性能得到改善;并且 Mo 元素填充了界面的孔洞部分,提高了产物的致密度,故随着 Mo 元素掺入量的增加,产物的密度也随之逐渐增大,抗弯强度和断裂韧性也逐渐增大。但随着 Mo 元素掺入量的进一步提高, Al_2O_3 含量亦逐渐提高,达到一定程度后, Al_2O_3 相过多,团聚现象增强,使得材料的延性降低,导致材料抗弯强度和断裂韧性降低。

3 结论

(1)本研究反应主要为 TiAl_3 相、 Ti_3Al 相和 TiAl 相之间的相互转换,最终以 TiAl 相为主要物相, Al_2O_3 颗粒为增强相。铝热反应过程释放了大量热量,提高了体系内的温度,促使体系内反应的较早发生,降低了反应温度。

(2) TiAl 基体呈明显的层状结构,增强相 Al_2O_3 成网状分散在基体相周围,加入适量的 Mo 元素使基体晶粒逐渐细化,增强相 Al_2O_3 粒子团聚度减弱,沿晶界弥散分布,总体结构更加均匀,但加入过量的 Mo 又会减弱材料的性能。

(3)随着 Mo 元素的掺入,填充了界面的孔洞部分,提高了产物的致密度,使合成 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiAl}$ 复合材料的体积密度随着 Mo 掺入量的增加而增加;而断裂韧性和抗弯强度均呈峰值变化,当掺入 Mo 含量为 1 wt% 时,材料的断裂韧性和抗弯强度达到最大值。

参考文献

- [1] 孔凡涛,陈玉勇,田 竞,等. TiAl 基金属间化合物研究进展[J]. 材料科学与工艺,2003,11(4):441-444.
- [2] 黄 旭,齐立春,李臻熙. TiAl 基复合材料的研究进展[J]. 稀有金属材料与工程,2006,35(11):1 845-1 848.
- [3] 阎蕴琪,张 振,周 廉. $\gamma\text{-TiAl}$ 基金属研究现状与未来展望[J]. 材料导报,2000,14(2):31-33.
- [4] 蔡利芳,张永忠,席明哲. 原位合成法在材料制备中的应用及进展[J]. 金属热处理,2005,30(10):1-6.
- [5] 艾桃桃,王 芬,朱建锋. 复合材料原位合成及反应机制的研究[J]. 金属热处理,2007,32(4):38-42.
- [6] 孟繁琴,程晓民,胡 斌,等. 原位反应法制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 基复合材料的研究[J]. 特种铸造及有色合金,2004,25(4):63-64.
- [7] J. C. Rawers, W. R. Wrzesinski. Reaction-sintered hot-pressed TiAl [J]. Journal of Materials Science, 1992,27(9):432-435.
- [8] 艾桃桃,王 芬. 原位合成 Al_2O_3 颗粒增强双相 TiAl 基复合材料的组织与性能[J]. 中国有色金属学报,2007,17(11):1 849-1 854.
- [9] 樊建中,姚忠凯,李义春,等. 颗粒增强铝基复合材料研究进展[J]. 材料导报,1997,11(3):51.



* 文章编号:1000-5811(2012)06-0036-04

水热前驱溶液 pH 值对 Sm_2O_3 微晶 相组成及显微结构的影响

殷立雄, 黄剑锋, 郝 巍, 李嘉胤, 曹丽云, 吴建鹏
(陕西科技大学 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘 要:以 $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 为起始原料,采用水热法可控制备了 Sm_2O_3 微晶.利用 X-射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)分别对产物的物相和形貌进行了表征.结果表明:在水热条件下,反应温度为 $200\text{ }^\circ\text{C}$,前驱溶液 pH 为 9 时,水热产物主晶相为 Sm_2O_3 ,杂相为 $\text{Sm}(\text{OH})_2\text{Cl}$,呈现细棒状结构.在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧,保温 1 h 均可得到纯的 Sm_2O_3 立方相微晶.随着 pH 值的增大,所制备的 Sm_2O_3 微晶的形貌变成规则的棒状结构,当 pH 为 9 时,棒状结构尺寸约为 $0.2\sim 0.3\text{ }\mu\text{m}$.

关键词:水热法; Sm_2O_3 ; 微晶

中图法分类号:TB383

文献标识码:A

Influences of precursor pH value on the phase and microstructure of Sm_2O_3 microcrystallites prepared by hydrothermal method

YIN Li-xiong, HUANG Jian-feng, HAO Wei, LI Jia-yin, CAO Li-yun, WU Jian-peng
(Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Sm_2O_3 microcrystallines with controllable morphologies were prepared by hydrothermal method using $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and NaOH as raw materials. The phase and morphology of as-prepared samples were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM). Results indicate that the main phase Sm_2O_3 and another phase $\text{Sm}(\text{OH})_2\text{Cl}$ can be obtained by a hydrothermal method at $200\text{ }^\circ\text{C}$ within $\text{pH}=9$ with thin rod-like structure. Pure cubic Sm_2O_3 microcrystallines can be achieved by firing the precursor at $800\text{ }^\circ\text{C}$ for 1 h. As the pH value increases, the morphology of products changes to regular rod-like structure, and the Sm_2O_3 microcrystallines sizes are in the range $0.2\sim 0.3\text{ }\mu\text{m}$ at $\text{pH}=9$.

Key words: hydrothermal method; Sm_2O_3 ; microcrystallites

0 引言

稀土元素独特的电子构型,使稀土化合物或

稀土氧化物的超微粉体材料具有许多特殊的性质和应用,特别是在光、电、磁和催化等方面出现了常规材料不具备的特性^[1]. 纳米 Sm_2O_3 可以用于陶

* 收稿日期:2012-09-08

基金项目:陕西省自然科学基金项目(2010JM6017);咸阳市科技计划项目(2010K10-11);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ12-12)

作者简介:殷立雄(1974—),男,甘肃临洮人,博士,研究方向:纳米材料、薄膜和涂层材料等

瓷电容器和金属钐的制备、汽车尾气处理和医学等方面。另外,纳米 Sm_2O_3 还具有核性质,可用作原子能反应堆的结构材料、屏蔽材料和控制材料,使核裂变产生巨大的能量得以安全利用^[2,3]。同时 Sm_2O_3 具有较好的光学性能,据报道其禁带宽度为 $2.88\sim 3.56\text{ eV}$ ^[4,8],受到研究者的关注。

到目前为止,已发展了一些制备 Sm_2O_3 的方法,如低温自蔓延燃烧法^[5]、溶胶-凝胶法^[2]、微乳液法^[6]、原位合成法^[7]等。还有较少报道采用水热法^[4]、溶胶-凝胶法^[8]等已制备了 Sm_2O_3 薄膜。然而,这些方法均制备出形貌不规则的 Sm_2O_3 ,且颗粒出现团聚,同时未见报道制备出特殊一维结构的 Sm_2O_3 微晶。Cheng^[9]等人研究制备了 Sm_2O_3 掺杂 CeO_2 ,并且应用于固态氧化物燃料电池的固态电解质,Hou^[10]等人采用固相法制备了 $\text{Co}/\text{Sm}_2\text{O}_3$ 磁性纳米核壳结构。水热法制备粉体可实现形貌可控,粉体分散性较好,无团聚;结合后期热处理可制备纯度高、结晶性较好的粉体且以无机物为前驱物,水为反应介质,原料易得,降低了制备成本^[2]。所以本文以 $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 为原料,利用水热-热处理相结合的方法,通过控制工艺参数,可控制制备了结晶性较好的一维结构棒状 Sm_2O_3 微晶。

1 实验

1.1 Sm_2O_3 微晶的制备

首先称取 $14.59\text{ g SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 30 mL 去离子水中,并不断加热搅拌,加热温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$,形成均匀的溶液;再分别采用浓度为 5 mol/L 、 1 mol/L 的 NaOH 溶液调节 pH,形成白色乳状溶液。随后按照 70% 的填充比将适量的乳状液装入到有效容积为 25 mL 的带有特氟隆内衬的水热反应釜中,然后将水热釜放入数显电热鼓风干燥箱中,设定水热温度 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 和控制水热反应时间 48 h 。反应结束后自然冷却到室温,取出水热釜,将所制备的淡黄色沉淀通过离心分离,然后采用去离子水和无水乙醇洗涤数次,随后在电热真空干燥箱中 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 4 h 得到前驱体。将研细的前驱体放入马弗炉中在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧,保温 1 h ,得到 Sm_2O_3 微晶。

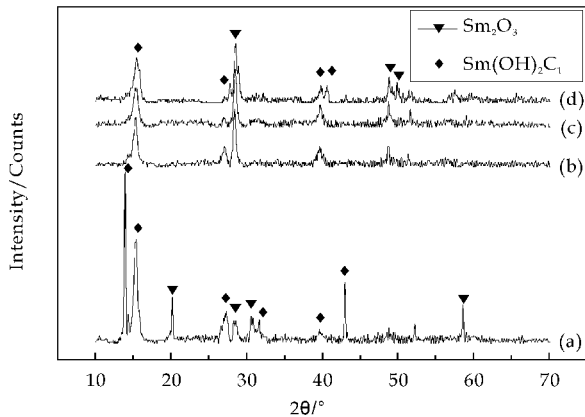
1.2 测试与表征

产物的物相采用日本理学产 D/max2200PC 型自动 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪对产物进行物相分析,测试条件为:铜靶 $K\alpha$ 射线, X

射线波长 λ 。采用日本 JEOL 公司产 JSM-6390A 型扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观察产物的显微结构。

2 结果分析与讨论

图 1 为 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下不同前驱液 pH 值所制备的 Sm_2O_3 微晶的 XRD 图谱。从图中可知:前驱物溶液的 pH 值在水热条件下对于产物的物相有很大的影响。当 pH 值为 7 时,产物主要为 $\text{Sm}(\text{OH})_2\text{Cl}$;当 pH 值增大至 8 时,产物物相出现明显变化,产物主相为 Sm_2O_3 ,物相 $\text{Sm}(\text{OH})_2\text{Cl}$ 在 15° 的衍射峰明显降低,而在 $28\sim 29^\circ$ 的 Sm_2O_3 相的衍射峰明显增强,且 48° 左右的衍射峰也出现,说明随着 pH 从 7 增大至 8,产物物相出现明显变化。当前驱物溶液 pH 值继续增大到 9,最后至 10 时,所得产物 XRD 图谱衍射峰又出现变化,pH 为 9 时, $\text{Sm}(\text{OH})_2\text{Cl}$ 在 27° 处衍射峰强度减弱,并出现向右偏移,当 pH 增大至 10 时,可见该峰已明显变弱且在 $28\sim 29^\circ$ 处衍射峰强度增大,说明 $\text{Sm}(\text{OH})_2\text{Cl}$ 随 pH 增大逐渐向 Sm_2O_3 相转变。同样的变化,可在 $49\sim 50^\circ$ 两衍射峰强度的变化看到。但在 40° 左右仍存在 $\text{Sm}(\text{OH})_2\text{Cl}$ 相的衍射峰,且该处的两衍射峰在 pH 增大时反而强度增加,说明该物相中某些晶面的生长随着 pH 增大有着优势生长趋势。



(a)pH=7 (b)pH=8 (c)pH=9 (d)pH=10

图 1 不同 pH 的前驱物溶液中
所制备产物的 XRD 图谱

图 2 为不同前驱溶液 pH 值水热所制备产物的 SEM 图。从图中可以看出:不同前驱溶液 pH 对产物形貌有显著的影响。当 pH 值为 7 时(如图 2 (a)所示),前驱液为中性溶液,此时水热处理后所得产物形貌为分散的棒状结构,其直径约为 500 nm ,长度约为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 。并且棒状结构表面光滑,且

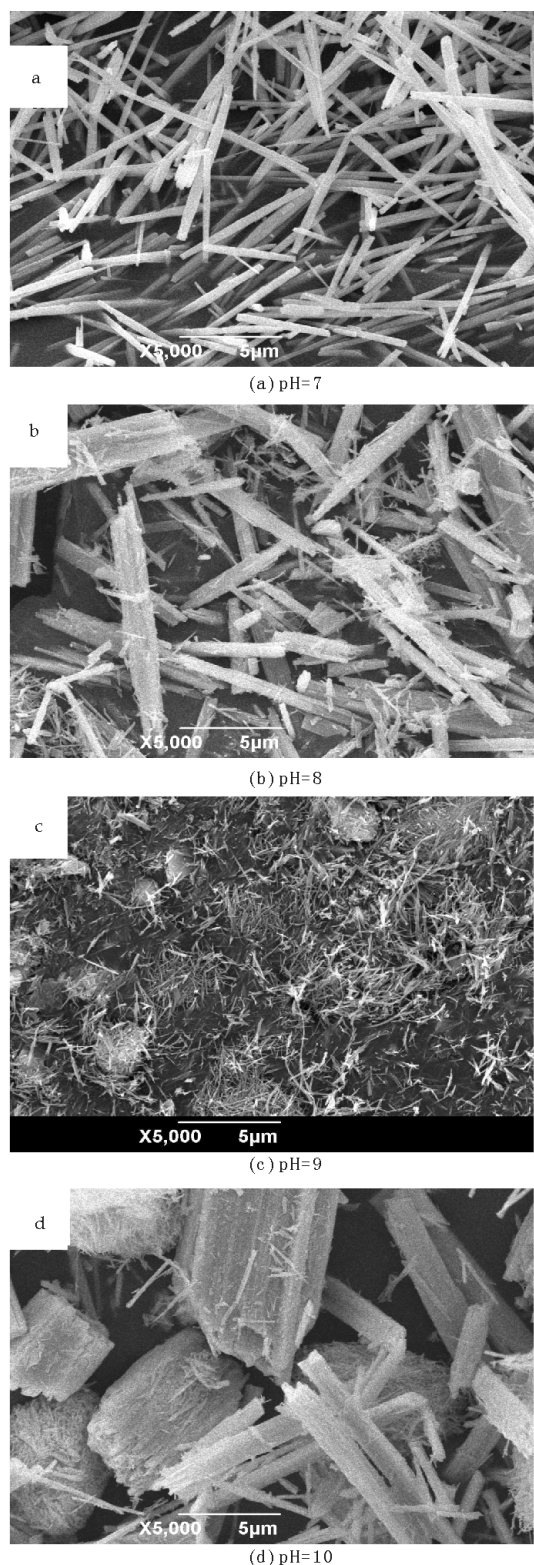
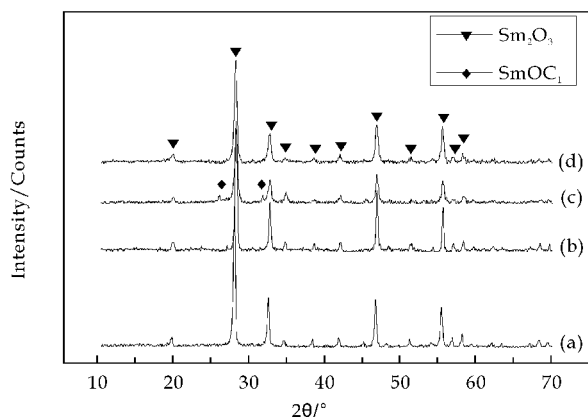


图 2 不同 pH 值的前驱物溶液中所制备产物的 SEM 图

呈具有规则边缘的方形棒状形貌。由图中棒状结构表面的短棒以及细棒结构可推测较粗的棒状结构可能为细棒与短棒在较粗棒表面吸附并溶解重结晶过程形成的。当 pH 升至 8(如图 2(b)所示)时,水热处理前驱液所得棒状结构表面出现长度不均

的细棒结构,且粗棒的边缘参差不齐,其表面吸附的纳米棒形成的。当 pH 升至 8(如图 2(b)所示)时,水热处理前驱液所得棒状结构表面出现长度不均的细棒结构,且粗棒的边缘参差不齐,其表面吸附的纳米棒也与粗棒呈交叉状形貌。进一步升高 pH 值至 9(如图 2(c)所示)时,所得产物为均一、分散纳米棒结构,未出现 pH 低时存在的粗棒结构。进一步升高 pH 值至 10 时(如图 2(d)所示),所得产物形貌呈现边缘不规则的方形大块状结构。

图 3 为不同前驱溶液 pH 值下制备的样品经过 800 °C 煅烧保温 1 h 后得到 Sm_2O_3 微晶的 XRD 谱图。从图中可以看出:当水热处理后所得的样品在经过高温煅烧后,晶体结构已发生明显变化。几乎所有 pH 值下所得水热处理样品经过煅烧后都得到了纯度较高的立方相 Sm_2O_3 微晶(JCPDS No. 74-1807)。主要因为在不同前驱液 pH 值条件下,煅烧温度适中,且煅烧时间充分,因此所得产物为较稳定的立方相 Sm_2O_3 微晶且结晶性较好。



(a)pH=7 (b)pH=8 (c)pH=9 (d)pH=10

图 3 不同 pH 值下制备的样品经过煅烧后所得产物的 XRD 图谱。

图 4 为不同前驱溶液 pH 值所制备样品经过 800 °C 煅烧保温 1 h 所得 Sm_2O_3 微晶的 SEM 图。由图可知:不同 pH 值对于最终煅烧产物形貌有显著影响。当 pH 值为 7 时,产物形貌不均一,含有粗棒状,细棒状以及无规则团聚的结构。当 pH 值为 8 时,反应所得产物结构显著变化,呈现无规则团聚的纳米粒状结构。再将 pH 值升至 9,所得产物形貌又趋向于小的纳米棒状结构,此时反应体系中 OH^- 浓度与 Sm^{3+} 浓度比例增大后 Sm_2O_3 出现结晶取向生长,因而出现棒状的结构。继续增大溶液中 pH 值至 10 得到长度直径均一的棒状结构。与 pH 值为 9 的细棒结构相比,pH 值为 10 时所得棒状结构形貌更规则,边缘生长良好。但是,pH 值为

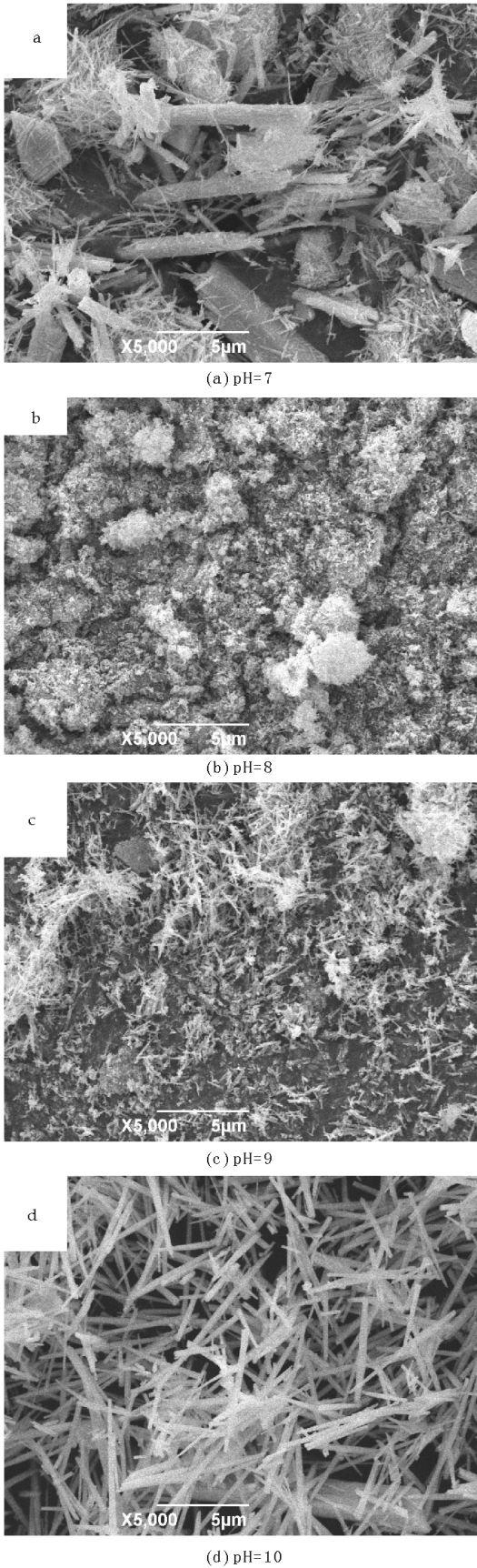


图 4 不同 pH 值下制备的样品经过煅烧后所得产物的 SEM 图

9 的棒状结构尺寸较小。

3 结束语

以 $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料,在水热条件下,反应温度为 200 $^{\circ}\text{C}$,前驱溶液 pH 为 9 时,水热产物主晶相为 Sm_2O_3 ,杂相为 $\text{Sm}(\text{OH})_2\text{Cl}$,呈现细棒状结构.经过 800 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧,保温 1 h 均可得到纯的 Sm_2O_3 立方相微晶,产物的结晶性逐渐提高.随着 pH 值的增大,所制备的 Sm_2O_3 微晶的形貌有不规则的块状或者棒状变成规则的细棒状结构,当 pH 为 9 时,棒状结构尺寸约为 0.2~0.3 μm .

参考文献

[1] 邓庚凤,钟淑梅,陈辉煌,等.溶胶-凝胶法制备超细氧化钐的工艺研究[J].稀土,2007,28(2):40-42.

[2] 黄艳. Sm_2O_3 光学薄膜的制备、结构及性能研究[D].西安:陕西科技大学,2008.

[3] 林河成.氧化钐的生产及应用[J].四川稀土,2008,1(上):23-27.

[4] 黄艳,黄剑峰,曹丽云,等.水热法制备 Sm_2O_3 微晶薄膜[J].人工晶体学报,2007,36(3):627-630.

[5] 薄丽丽,杨武,倪刚,等.低温自蔓延燃烧法制备纳米 Sm_2O_3 [J].西北师范大学学报,2005,41(5):40-42.

[6] 耿寿花,朱文庆,常鹏梅,等.反相微乳液介质中纳米 Sm_2O_3 的制备[J].物理化学学报,2008,24(9):1609-1614.

[7] 袁艳萍,翁维正,李建梅,等.乙烷氧化脱氧制乙烯纳米 Sm_2O_3 催化剂的研究[J].厦门大学学报(自然科学版),2003,42(2):208-212.

[8] 黄剑峰,黄艳,曹丽云,等.溶胶-凝胶法制备 Sm_2O_3 光学薄膜[J].硅酸盐学报,2006,34(11):1341-1344.

[9] Ming-Yao Cheng, Ding-Han Hwang, Hwo-Shuenn Sheu, et al. Formation of $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ nanoparticles by urea-based low-temperature hydrothermal process[J]. Journal of Power Sources, 2008, 175: 137-144.

[10] Yanglong Hou, Zhichuan Xu, Sheng Peng, et al. A facile synthesis of SmCo_5 magnets from core/shell $\text{Co}/\text{Sm}_2\text{O}_3$ nanoparticles[J]. Advanced Materials, 2007, 19: 3349-3352.



* 文章编号:1000-5811(2012)06-0040-04

多铁电性材料的研究进展

董子靖, 蒲永平

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:多铁性材料是指材料的同一个相中包含两种或两种以上铁的基本性能. 综述了多铁性材料的发展历史、耦合机理和当前的研究概况; 描述了单相多铁性材料和复合多铁性材料的性能特点与研究进展, 包括种类、当前研究所存在的问题及相应的改善途径; 展望了多铁电性材料的发展趋势.

关键词:多铁电性; 铁电; 铁磁; 研究进展

中图法分类号:TB34

文献标识码:A

Research progress on the multiferroic materials

DONG Zi-jing, PU Yong-ping

(College of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The multiferroic materials refers to the materials in which two or more of the primary ferroic properties occur in the same phase. In the paper, the history of development, coupling principles and the research profile of multiferroic materials are introduced. The research progress and performance characteristics in single-phase multiferroic materials and multiphase multiferroic materials are described in detail, including the classifications, some technical issues of multiferroic materials and the solutions. Finally, the development trend of these functional materials is prospected.

Key words: multiferroic; ferroelectric; ferromagnetic; progress

0 引言

多铁电性材料是指在低温下同时具有两种或两种以上铁电性(或反铁电性)、铁磁性或铁弹性的材料,其可以通过铁性的耦合协同作用而产生一些新的功能.

早在 1894 年, P. 居里就利用对称性的理论, 预测出自然界中存在磁电效应; 20 世纪 50 年代的前苏联采用磁性的 d^n 阳离子取代 $d^0 B$ 位阳离子,

制备出居里温度和尼尔温度都很低的铁电、铁磁材料; 1994 年, 瑞士科学家 Schmid 明确提出“多铁性材料”的概念^[1].

多铁电性材料在外加磁场时, 能产生一种可重排的自发磁化; 在外加电场时, 能产生一种可重排的自发极化; 在外加应力时, 能产生重排的自发形变, 而且不同铁性之间还会存在耦合作用. 例如, 磁电耦合即磁场可以改变电极化方向, 电场可以调制磁化状态. 如图 1^[2] 所示, 其基本铁序: 铁电 P 、铁

* 收稿日期: 2012-05-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(51072106, 51102159); 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-11-1042); 陕西省科技厅国际科技合作项目(2012KW-06); 陕西省教育厅科研专项(12JK0447)

作者简介: 董子靖(1990—), 女, 陕西咸阳人, 在读硕士研究生, 研究方向: 铁电介电材料

磁 M 、铁弹 ϵ , 可以通过对应外场 (分别为电场 E , 磁场 H , 压力 σ) 使相应的极化矢量实现反转. 它们相互间的交叉调控, 意味着多铁性耦合, 如磁场调控电极化状态和电场调控磁化状态. 图 1 中 O 代表其他可能的 (铁) 序, 例如轨道序、涡旋序、手性序等.

由于市场的需要, 多铁性材料已经发展成为了种类繁多的一类新型材料, 大致可分为单相多铁性材料和多铁性复合材料.

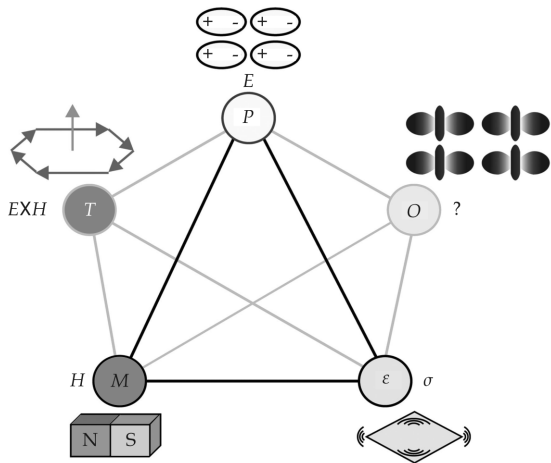


图 1 多铁性材料中的相互作用

1 单相多铁性材料

单相多铁性材料是指同时表现出铁电性和铁磁性的单相化合物, 而且铁电性与铁磁性之间存在磁电耦合效应, 从而可能实现铁电性和铁磁性的相互调控. 多铁性材料的晶体结构类型主要有: 钙钛矿型化合物、六角结构化合物、方硼石型化合物和 $BaMF_4$ 化合物等. 其中, 铋类钙钛矿型化合物更是研究热点. 铋系多铁性化合物则主要有 $BiFeO_3$ 、 $BiMnO_3$ 、 $BiCr_3$, 以及在理论上和实验上都有所突破的 B 位上有两种离子构造的单相层状钙钛矿结构的 Bi 系多铁材料. 最典型的代表是 Azuma 等人^[3]合成的 Bi_2MnNiO_6 和 Spaldin^[4,5] 预言的 Bi_2FeCrO_6 等.

1.1 单相多铁性材料存在的问题

尽管单相多铁性材料具有一系列优越性能, 但其还是不可避免地存在一些问题, 制约着它的实际应用.

第一, 从导电性来看, 多铁性材料要实现铁电和铁磁的共存, 材料必须为绝缘体, 而一般的铁磁体都具有导电性. 例如, 纯 $BiFeO_3$ 陶瓷由于 Fe^{3+} 易变价而形成氧空位导致材料的绝缘性低, 其性能方面存在一些缺陷, 如材料中漏电流大、易穿透而

难以得到饱和极化强度.

近年来, 一些研究者通过不同方法得到了 $BiFeO_3$ 材料的饱和电滞回线. Wang Y P 等^[6]采用快速液相烧结法获得纯相 $BiFeO_3$ 陶瓷, 并测得室温下饱和电滞回线. 他们认为烧结过程中产生的液相 Bi_2O_3 能促进烧结并可能抑制了杂相的生成. 针对漏电流大的问题, 目前最普遍的方法就是将块状多铁性材料制成薄膜. 经研究, 将 $BiFeO_3$ 制成薄膜后漏电流得到了降低, 然而材料的磁电效应也随之降低.

第二, 多数多铁性材料转变温度在室温以下, 很难应用. 很少有像 $BiFeO_3$ 材料一样, 在室温条件下同时具有铁电性与弱铁磁性的铁电体. $BiMnO_3$ 块体材料虽然同时存在铁电和铁磁性, 但其铁电相变温度 T_E 为 750 K, 铁磁相变温度 T_C 为 105 K, 顺磁居里温度为 130 K.

第三, 一些材料中同时存在铁电性和磁性, 它们之间也不一定具有强的磁电耦合性, 因为它们两者之间是相互独立、互不干扰的. 如 Bi 系多铁材料中的 $BiMnO_3$ 为铁磁和铁电共存, 但是其介电特性几乎不随外加磁场而改变.

第四, 纯净的单相多铁性材料很难制. 邱忠诚等^[7]采用水热法合成 $BiFeO_3$ 粉体, 在较宽的实验条件下获得单相 $BiFeO_3$ 粉体, 并且实现了形貌可控.

1.2 单相多铁性材料的改善途径

近年来针对单相 $BiFeO_3$ 的多铁性改善研究较多, 这主要是由于一般的纯相 $BiFeO_3$ 有漏电流大、剩余极化小、铁电可靠性差、矫顽场大等方面的缺点, 限制了它的应用. 目前改善的方法有以下 3 种.

(1) 施加强磁场. Popov 等^[8]对 $BiFeO_3$ 施加强磁场, 发现在 200 kOe 时, 有电子极化的突跃和线性磁电效应的出现.

(2) 制成薄膜材料, 改变其结构. Wang 等^[9]制备的 (111) 方向外延生长的 $BiFeO_3$ 薄膜, 极化强度提高了 1 个数量级.

(3) 稀土掺杂改性. 共有 3 种方式:

① A 位离子掺杂. 通常来说, 在 $BiFeO_3$ 的 A 位离子替代中, 可以掺杂 La, Sm, Gd, Dy 等稀土元素, 以取代 $BiFeO_3$ 的 Bi^{3+} , 减少氧空位数目, 稳定氧八面体, 进而减小漏电流. 余洋等^[10]用固相反应和快速退火冷却法制备了 15% Ho 掺杂的 $Bi_{0.85}Ho_{0.15}FeO_3$ (BHFO) 陶瓷, 结果表明 Ho 掺杂有助

于减少 BiFeO_3 陶瓷中的杂相,改善其各项性能,并且 BHFO 陶瓷具有典型的电滞回线;清华大学 Liu Y P 等^[11]采用共沉淀法制备了 $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ 粉末,并得到了纯相陶瓷,发现掺杂 La 增强了铁电及铁磁性能,并且降低介电损耗,提高了介电常数。

②B 位离子掺杂. BiFeO_3 呈弱铁磁性,在 BiFeO_3 的 B 位离子掺杂中,Mn 是比较常用的.Gehring 等^[12]认为,加入 Mn^{4+} 到 Fe^{3+} 位置可使磁化变大,不过 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 仍然以反铁磁性为主,稍呈弱铁磁性.在 B 位还可以用 Nb、Cr 等^[13,14]替代。

③A、B 位离子共掺杂. Singh 研究小组^[15],采用 La、Ni 元素分别替代 BiFeO_3 中的 Bi、Fe 元素,使 BiFeO_3 的漏电流降低了将近三个数量,并在室温下观测到了饱和的电滞回线,剩余极化强度可达 $70 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。

2 多铁性复合材料

自然界中单相物质具有多铁效应的较少,并且尼尔温度多在 100 K 左右,随着温度的升高其磁电效应降低很快.为得到磁电性能较好的材料,除了采用上文提到的改善途径外,合成多铁性复合材料也是一种有效的方法.相对于单相磁电材料,多铁性复合材料具有磁电转换系数大、有较高的 Neel 和 Curie 温度等诸多优点^[16,17]。

多铁性复合材料是一种新型多功能材料,是将铁电相与铁磁相材料经一定的方法复合形成的,不仅具有前者的压电效应和后者的磁致伸缩效应,而且还能产生出新的磁电转换效应,这种效应是铁电相与铁磁相的乘积效应。

对磁电复合材料而言,各组成相可不存在磁电性;但压磁相在外加磁场下发生应变,应变通过压磁相与压电相之间的机械耦合作用传递给压电相,然后通过压电效应产生电极化,从而呈现磁电效应^[18]. 1972 年,荷兰 Philips 实验室的 Van Suchtelen 把铁磁相 CoFe_2O_4 和铁电相 BaTiO_3 的颗粒均匀混合后烧结,得了最早的磁电复合材料^[19]。

磁电效应是一种乘积效应,在铁电/铁磁复合材料中是通过铁电相的压电效应和铁磁相的磁致伸缩效应的乘积特性来实现磁电性能转化的,如式(1)所示^[20]:

$$M_E = \lambda \times d \quad (1)$$

其中 λ 为磁致伸缩系数, d 为压电系数.因此,

要获得较大的磁电耦合系数,必须保证铁电相具有高的压电常数和铁磁相具有大磁致伸缩系数、良好的绝缘性,铁磁相与铁电相有适当的混合比,且两相间要有良好的耦合.然后通过有效的应力,将耦合进行传递以使复合材料表现出较高的耦合系数。

目前,在铁电/铁磁复合材料中研究最多的铁磁材料是 LSMO、 NiFe_2O_4 、 CoFe_2O_4 、 CuFe_2O_4 、 Ni_2MnGa 、 $\text{Ni}(\text{Co}, \text{Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$, 以及 Terfenol-D ($\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{2-y}$) 等;研究最多的铁电材料是 BaTiO_3 、PZT、P(VDF-TrFE)、PVDF 聚合物、PZN-PT 单晶、 $(\text{BaSr})\text{Nb}_2\text{O}_6$ 陶瓷等。

2.1 复合多铁性材料的种类

按照复合方式不同,多铁性复合材料可以分为四种^[21]:

(1)铁电相和铁磁相的颗粒复合材料.其主要是将铁磁磁致伸缩相和铁电压电相的纳米颗粒混合,通过烧结形成多铁性陶瓷材料.这种制备方法较为简单,磁电耦合系数较高,可以达到上百 $\text{mV}/(\text{cm} \cdot \text{Oe})$,并且两相比简单,烧结温度容易控制,材料成本比较低,在烧结过程中铁电相与铁磁相一般要求不发生化学反应。

(2)铁电相和铁磁相的层状复合材料.该种材料主要是将铁电相和铁磁相的片状材料通过粘合剂粘合而成,从早期的铁电相和铁磁相两层结构,到铁电-铁磁-铁电的三层结构.采用绝缘粘合剂将铁电相和铁磁相粘在一起的方法,可以有效防止漏电流的产生. Ryu 等人^[22]利用胶体粘结 Terfenol-D 和 PLZT 等 2 种材料,成功制备了铁电/铁磁复合材料.层状磁电复合材料的主要特点是材料结构简单,制备方法简单,最主要的优点是可以得到很大的磁电耦合系数,室温下可达到几个甚至几十个 $\text{V}/(\text{cm} \cdot \text{Oe})$,远远高于颗粒复合材料的数值。

(3)加入聚合物的铁电相和铁磁相的复合材料.一般是将铁电相和铁磁相混合入聚合物中,又可称之为聚合物固化法.清华大学南策文研究小组在研究铁电相和铁磁相的层状复合材料的基础上,将铁电材料 PZT 做成棒状结构,然后植入由稀土合金 $(\text{Tb}, \text{Dy})\text{Fe}_2$ (Terfenol-D)和树脂混合而成的基体中,又称之为 1-3 型结构^[23]。

(4)薄膜复合材料.可分为两种:第一种是在铁电相(一般是单晶)镀上铁磁相薄膜或铁磁相(一般是单晶)镀上铁电相薄膜;第二种是在基片上间隔着镀上铁电相和铁磁相的双层膜或多层膜.薄膜复合材料的制备方法主要包括脉冲激光沉积法

(Pulsed laser deposition)、溶胶-凝胶法(Sol-Gel)、射频溅射法(Radio frequency sputtering)、化学溶液沉积法(Chemical solution deposition)等。

2.2 多铁性复合材料存在的问题

2.2.1 铁电/铁磁复合材料的设计问题

目前虽然可以制备出具有良好性能的多铁性复合材料,但其可设计性不强,即不能充分做到在给定的性能要求、使用环境及经济条件限制的情况下,利用材料的复合效应,从材料的选择途径和工艺结构途径上进行设计。并且研究者们对于复合理论的解释亦不够成熟,这也是为什么不能准确设计出具有指定特性的多铁性复合材料的原因。

李薏等^[24]研究了 2-2 型 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 多铁复合薄膜,发现复合薄膜中 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 层均具有高度(100)择优取向,当复合薄膜中 CoFe_2O_4 层达到 400 nm 厚时,在外加磁场作用下,薄膜中 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 铁电层自发极化方向的改变,这会诱发该复合薄膜产生巨大磁电耦合效应。这对于今后铁电/铁磁复合材料的设计是一个很好的依据。

2.2.2 工艺问题

制备复合磁电功能材料的传统方法有原位合法、烧结法和聚合物固化法等。这些方法都需要铁电相与铁磁相分散均匀,否则就可能导致铁电相或铁磁相的团聚、链接,从而降低材料的电阻率和磁导率,影响材料的使用;后来新型的制膜方法如真空蒸发沉积、磁控溅射沉积、离子束溅射沉积、金属有机物化学气相沉积、脉冲激光沉积以及激光分子束外延法等,在精细薄膜复合材料上显示出了很大的优势,高质量的铁电-铁磁压层薄膜、超晶格结构以及其他一些人工设计的复杂结构不断产生。

目前复合工艺虽然种类很多,但工艺要求也很高,并没有一种简单的常温制备较强磁电耦合效应材料的制备方法。磁电效应是一种乘积效应,制备工艺直接影响磁电耦合系数,但不论采用何种方法,都只能实现铁电体与铁磁体在微米尺度,甚至是宏观尺寸上的复合,不可能实现铁电相与铁磁相晶粒间的完全乘积、耦合。因此,必须在探索新的制备工艺或改进现有技术的基础上,力求减少宏观缺陷、提高复合材料的致密度,进一步提高磁电耦合系数,改善复合材料的磁电性能。

2001 年, Ryu 等报道了 $\text{Tb}_{0.27-0.30}\text{Dy}_{0.73-0.70}\text{Fe}_{1.90-1.95}$ (Terfenol-D) 和 PZT 陶瓷的三明治结构,其磁电系数远远高于所有的已知的单相或者

0-3 复合磁电材料,而且居里温度远远大于室温,是所有磁电材料中最有希望得到实际应用的磁电材料,因此已经成为近些年来的研究热点。美国军方更是投入巨资来研究这种新型高性能磁电复合材料及器件。

2.2.3 应用方面的研究问题

由于铁电/铁磁复合材料同时具有铁电性、铁磁性和磁电效应,因此在微型传感器、微电子机械系统(MEMS)器件和高密度信息存储器等方面具有广阔的应用前景。然而目前人们对铁电/铁磁复合材料的研究仍处于探索阶段,以铁电/铁磁复合材料应用为目的地、并将其转化为实际应用器件的研究仍将是人们今后研究的重点。

$\text{Tb}_{0.27-0.30}\text{Dy}_{0.73-0.70}\text{Fe}_{1.90-1.95}$ (Terfenol-D)/ $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ (PMNT) 复合磁电材料,是最有希望获得实际应用的超高性能磁电材料之一。目前,国外已经有初步的研究结果表明 Terfenol-D/PMNT 复合材料具有非常优异的磁电性能,其磁电系数达到 $10.3\text{ V}/(\text{cm} \cdot \text{Oe})$;而且它具有超高的磁场灵敏度;其最大变压比(输入与输出电压比)可达到 300,在变压器方面有巨大应用前景,非常适合于野外操作需要高压的场合。这种复合制作的磁电传感器预期会比传统的磁探测器精度提高很多倍(至少 5~6 倍),而且质量轻、体积小、探测范围广、灵敏度高。

3 前景展望

随着信息技术的不断发展,多铁性材料磁电耦合效应的这些性质将得到更加广泛的应用。虽然多铁性材料很早就被提出并研究过,但由于制备及检测技术的限制,并没有获得更深入的研究成果。随着各种新设备、新技术的应用,多重铁性材料在最近几年引起了科学家们的广泛关注和兴趣。这种集结了电、磁、力学等信息的检测、转换、耦合、传输、处理和存储等功能为其特征的新型材料,正向精细化、多功能、小型化的智能结构方向发展^[25]。无论如何,多铁性材料仍具有潜在的、巨大的商业应用前景,值得人们更进一步地去深入研究。

参考文献

- [1] 晏伯武. 多铁性材料及其研究进展[J]. 现代技术陶瓷, 2009, 30(4): 17.



* 文章编号:1000-5811(2012)06-0044-04

纳米杂化氟代聚丙烯酸酯(FLDV-SiO₂) 乳液的性能研究

安秋凤, 吴 婧, 宁姣姣, 亢玲娟, 许 伟

(陕西科技大学 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘 要:用 IR、EDS、XRD、TGA 等仪器研究了纳米杂化阳离子氟代聚丙烯酸酯(FLDV-SiO₂)乳液的物化和应用性能。结果发现:FLDV-SiO₂ 乳液带有正电,其 ζ 电位平均为 +45.26 mV,主要由粒径(Φ)处于 50~200 nm 和 300~1 000 nm 区间的两种乳胶粒所构成;FLDV-SiO₂ 可在纤维表面形成一种较粗糙疏水膜,该膜包裹在纤维表面,能使处理后涤纶织物的静态接触角达到 156.4°,拒水性达到 100 分、拒油等级达到 6 级;乳液用量及固化温度等对 FLDV-SiO₂ 的应用性能有影响。在乳液用量 < 2 g/100 gH₂O 条件下,用 FLDV-SiO₂ 乳液处理后的涤纶织物其拒水拒油性会随乳液用量的增加而增强。另外,高温烘焙固化有利于 FLDV-SiO₂ 表现出较佳的应用效果。

关键词:氟代聚丙烯酸酯乳液; 纳米 SiO₂; 疏水; 织物

中图法分类号:TS195.2

文献标识码:A

A Nano-SiO₂ hybrid fluorinated polyacrylate(FLDV-SiO₂) emulsion and its performance on fabrics

AN Qiu-feng, WU Jing, NING Jiao-jiao, KANG Ling-juan, XU Wei

(Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: A nano-SiO₂ hybrid fluorinated polyacrylate emulsion(FLDV-SiO₂) as well as its physical and performance properties on fabrics were investigated by IR,EDS,XRD,TGA and other instruments. Experiment results indicated that the FLDV-SiO₂ emulsion was cationic and had a mean ζ voltage of about +45.26 mV. The particle sizes (Φ) of FLDV-SiO₂ emulsion were between 50~200 nm and 300~1 000 nm. FLDV-SiO₂ could form a rugged polymer film on the polyester fibers/fabrics, which could provide the treated fabrics with a strong hydrophobicity and oil-repellency. As a result, the water contact angle on such fabrics reached as high as 156.4°,and the water- and oil-repellency respectively achieved 100 and grade 6. In addition, the amount of FLDV-SiO₂ emulsion and the cure temperature have effects on FLDV-SiO₂ performance. As the dosage of FLDV-SiO₂ emulsion increased in application, the water- and oil-repellency of fabrics treated by FLDV-SiO₂ were significantly raised. Meanwhile, the high temperature allowed FLDV-SiO₂ to show better performance on the treated fabrics.

Key words: fluorinated polyacrylate emulsion; nano-SiO₂; hydrophobic; fabric

* 收稿日期:2012-08-30

基金项目:陕西省科技厅 13115 工程项目(2010ZDKG-35);陕西省教育厅产业化培育项目(2011JG25);陕西省科技厅自然科学基金项目(2012JM6013)

作者简介:安秋凤(1965—),女,陕西西安人,教授,博士,研究方向:功能性有机氟/硅材料的合成、应用及其基础理论研究

0 引言

用氟代聚丙烯酸酯乳液处理纤维织物,能赋予织物优异的拒水拒油污性能^[1-3],在其体系中进一步引入纳米粒,可使氟代聚丙烯酸酯成膜时的膜形貌粗糙化,进而产生超疏水效果^[2-5].如 Chang^[3]将氟代聚丙烯酸酯溶液与纳米 SiO₂ 共混,曾使水在疏水处理后基质界面的静态接触角达到了 150~160°.而 Muñoz-Bonilla^[4]将有机氟负载在固体微球表面,也使水在界面上的接触角达到了 163~165°.

但拼混法引入的纳米粒,使用过程易从纤维基质表面脱落,将其键合入氟代聚丙烯酸酯分子侧链,有望解决此问题.基于此,参照专利^[5]文献方法,在氟代聚丙烯酸酯乳液合成过程中,我们将全氟烷基丙烯酸酯(FA)与长碳链甲基丙烯酸十二醇酯(LMA)、N,N-二甲基丙烯酸氨乙酯(DM)、乙烯基三乙氧基硅烷(VTES)(质量比 FA:LMA:DM:VTES=30~90:0~50:4.5~15:0.5~15)在水相先进行种子乳液共聚,合成 FA-co-LMA-co-DM-co-VTES 四元共聚(FLDV)乳液,然后再在弱碱性条件下加入正硅酸乙酯(TEOS,TEOS 与 VTES 的摩尔比约为 30~10:1)进行水解缩聚(具体方法参见 CN101538342 实施例),从而合成了一种侧链携带有部分水合 SiO₂ 纳米粒的氟代聚丙烯酸酯(FLDV-SiO₂)乳液,将其用于纤维织物的后处理,获得了理想的疏水效果.

本文主要报道新法合成的纳米杂化氟代聚丙烯酸酯乳液物化性能和应用性能方面的部分研究结果.

1 实验部分

1.1 试剂和原材料

侧链携带有水合硅溶胶纳米粒的长碳链氟代聚丙烯酸酯(FLDV-SiO₂, Scheme1)乳液,参照专利 CN101538342 方法^[5]合成,固含量约为 15.0%.其结构如图 1 所示.

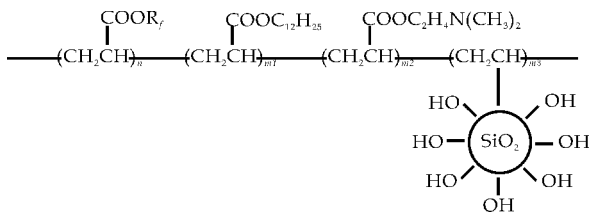


图 1 FLDV-SiO₂ 的结构

硬挺剂 XJ-807,工业品,常州旭杰纺织材料有

限公司;100%的涤纶织物,密度(经向×纬向,根/10 cm)为 474×235,浙江东海翔集团有限公司.

1.2 乳液主组分的结构表征与乳液物化性能测定

样品预处理:取适量 FLDV-SiO₂ 乳液,将其倾置在玻璃或单晶硅表面,用流平法制成膜,然后置于通风橱中自然晾干,再依次用去离子水、乙醇等洗涤除杂,经真空干燥后备用.

红外(IR)光谱:用 Brucker VECTOR-22 型红外光谱仪(德国 Brucker Co.)进行测定.

FLDV-SiO₂ 组分中的 Si 元素含量:用 GENESIS 能量分散光谱仪(EDS,EDAX Inc.)测定.

热失重分析:用 Q500 型热重分析仪(美国 TA 公司)进行,升温速率为 10 °C/min.

小角度 XRD 谱:用日本理学公司 D/max2200PC 型 X 射线多晶衍射仪进行测定.

另外,乳液粒径及其分布、ζ 电位等性能指标,参照文献^[6]方法测定.

1.3 FLDV-SiO₂ 的应用及其在纤维表面成膜性

1.3.1 应用工艺

取 100 g 水,加 0~7.5 g 硬挺剂 XJ-807,搅拌,使 XJ-807 溶解成透明状,然后再加入 FLDV-SiO₂ 乳液混匀,配成整理用工作溶液.将待整理的布样置于上述整理液中一浸一轧,轧余率约 70%,然后在 100 °C 烘 5 min,再在 170 °C 定形 3 min.

1.3.2 FLDV-SiO₂ 在纤维表面的成膜性与应用性能测定

成膜性观察:取 FLDV-SiO₂ 处理前后的涤纶布样,抽真空喷金,然后用 Hitachi S-570 型扫描电镜或 JSM-6700F 场发射扫描电镜(FESEM)进行形貌观察、拍照.

应用性能测定:取 FLDV-SiO₂ 处理后的涤纶布样,在(20±2) °C、相对湿度为 65±2%条件下平衡 24 h,然后参照文献^[6]方法进行拒水性、拒油性、静态接触角以及柔软性(以弯曲刚度表示)等测定.

2 结果与讨论

2.1 FLDV-SiO₂ 乳液的性能指标

外观:略带蓝色荧光的白色乳液;固含量:14.80%;黏度:0.005 Pa·s;ζ 电位为+45.26 mV;离心稳定性:3 000 r/min×15 min 不漂油,底部沉淀≤1%;配伍使用性:能同阳、非离子树脂和助剂配伍使用.

用 Malvern 纳米粒度仪对 FLDV-SiO₂ 乳液

粒径分析发现(图略),FLDV-SiO₂ 乳粒主要由大、小两部分所组成,其中较小粒径(Φ)的乳粒主要处于 40~200 nm 之间,而较大粒径的乳粒主要处于 300~1 000 nm 之间.显然大粒径乳胶粒主要来自于侧链携带有硅溶胶纳米粒的氟代聚丙烯酸酯乳液.

2.2 乳液主组分 FLDV-SiO₂ 的结构表征与硅含量、SiO₂ 含量分析

将氟代丙烯酸酯与其他乙烯基单体共聚可合成侧链携带有各种官能团(如羟基、羧基、氨基、聚醚、磺化聚醚等基团)的氟代聚丙烯酸酯,而水相乳液共聚则是实施氟代聚丙烯酸酯聚合最经济、实用的方法.

从图 2 的 IR 谱可见,用专利 CN101538342 方法合成的纳米杂化氟代聚丙烯酸酯乳液,其主组分 FLDV-SiO₂ 中不饱和单体 C=C 键的伸缩振动吸收峰($\nu_{C=C}$, 1 640 cm⁻¹)已完全消失,取而代之在 1 734.3($\nu_{C-O, -COOR}^{as}$)和 1 149.9(s, ν_{C-F}) cm⁻¹ 分别出现了由酯基 C=O 键和氟碳基团-CF₂-、-CF₃ 中 C-F 键所产生的振动吸收.另外,由于侧链部分硅溶胶纳米粒的存在,故 FLDV-SiO₂ 的 IR 谱在相应 1 081.3(s, ν_{Si-O})、1 238.7(s, ν_{C-O} 和 ν_{Si-C}) 和 3 449.5(m, ν_{O-H}) cm⁻¹ 分别出现了由 Si-O、Si-C 键以及 Si-OH 所产生的特征吸收峰.

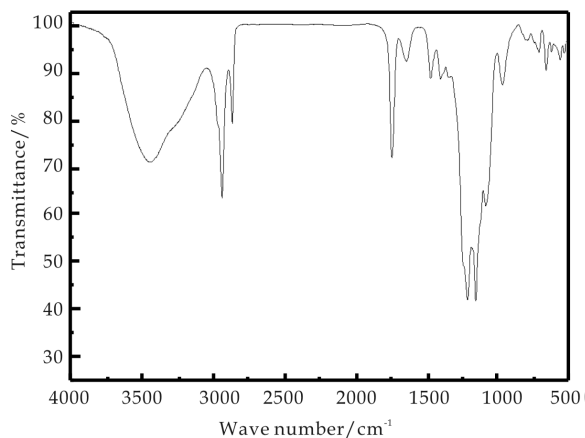


图 2 FLDV-SiO₂ 红外光谱

图 3 是 FLDV-SiO₂ 薄膜的 EDS 谱.从中可见,在 FLDV-SiO₂ 组分中确实存在有一定量 Si 元素,其含量约为元素总量的 2.4%.另外,小角度 XRD 谱(图 4)在 $\theta=22^\circ$ 附近出现了明显归属于无定形硅溶胶 SiO₂ 的弥散吸收峰,也表明在 FLDV-SiO₂ 体系中确有 SiO₂ 纳米粒存在.图 5 是 FLDV-SiO₂ 的 TGA 谱,可以看出聚合物在 200 °C 以下的质量损失主要是由样品中残留水分的失重所引起;

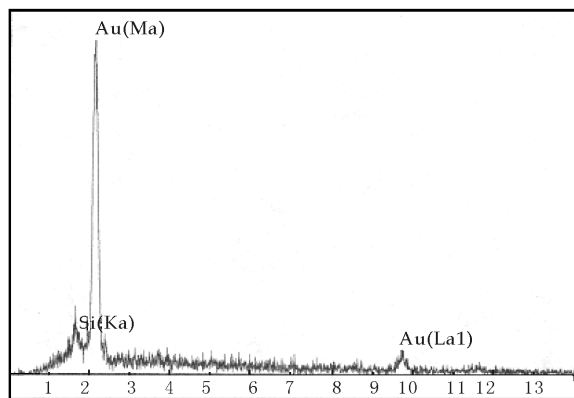


图 3 FLDV-SiO₂ 的 EDS 谱

而在 250~500 °C 范围内的热分解,则主要为分子主链及硅羟基缩合引起.

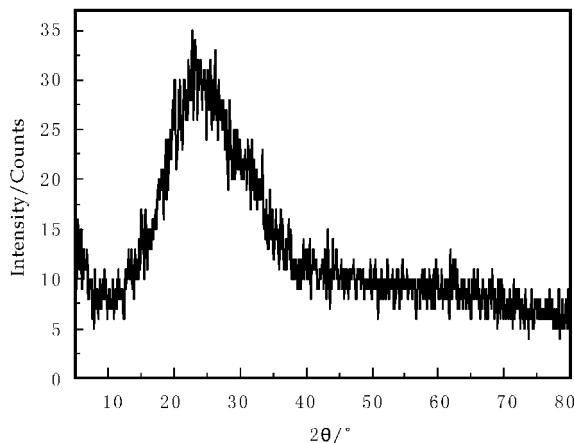


图 4 FLDV-SiO₂ 的 XRD 谱

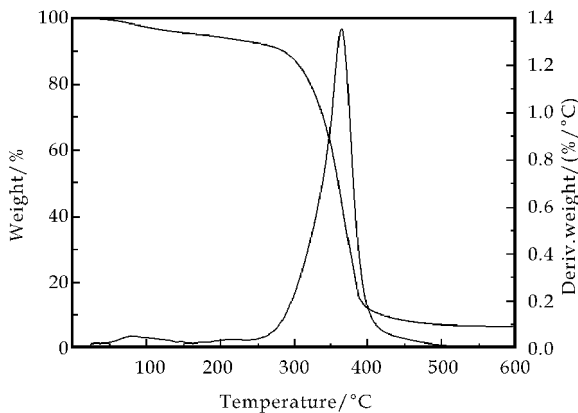
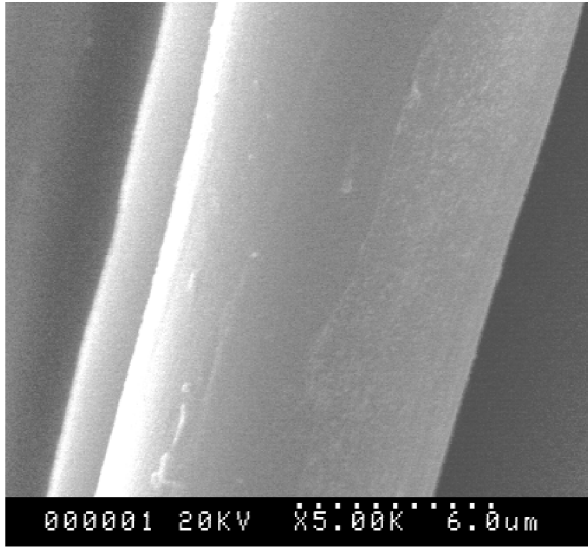


图 5 FLDV-SiO₂ 的 TGA 谱

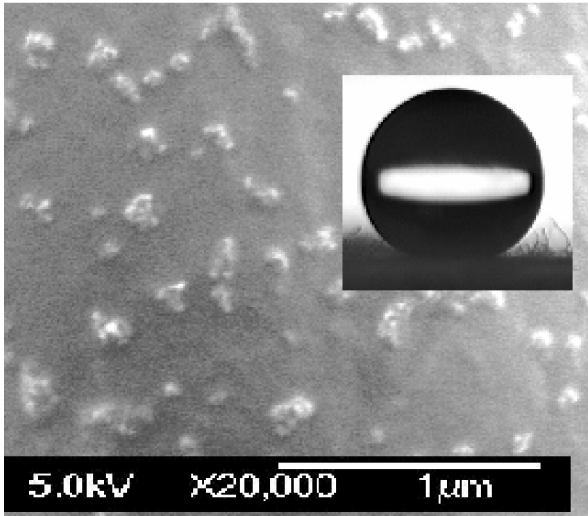
2.3 FLDV-SiO₂ 在纤维表面的成膜性及 SEM 观察

涤纶是一种化学合成纤维,其表面活性基团很少,且受喷丝制造方法限制,纤维表面非常光滑,这点从图 6(a)SEM 照片可明显观察到.在纳米杂化氟代聚丙烯酸酯 FLDV-SiO₂ 乳液处理后的涤纶纤维表面($\times 5\,000$ 的 SEM 图略),由于有硅溶胶 SiO₂ 纳米粒存在,因此在图 6(b)中明显可见有大

小不同固体粒子附着在纤维表面的现象.而仿生研究表面,粗糙的界面有利于疏水处理后的基质表现出更大的静态接触角和较小的滚动角^[7-9].因此,在 FLDV-SiO₂ 处理后的涤纶织物表面,水的静态接触角(CA)可达到 156.4°,拒水性达到 100 分,拒油等级达到了 6 级,表现出了优异的防水防油效果.



(a)空白(×5000)



(b)FLDV-SiO₂处理的纤维的局部放大图(×20000)

图 6 FLDV-SiO₂ 处理的涤纶布样与空白的 SEM 照片

2.4 FLDV-SiO₂ 乳液以及硬挺剂用量对处理后涤纶织物性能的影响

增加工作溶液中有机氟乳液的用量,可增加阳离子防水剂组分在负电性纤维表面的吸附量,从而影响防水效果.从表 1 试验结果可发现,随 FLDV-SiO₂ 乳液用量从 0.5 g/100 gH₂O 增加到 3.0 g/100 gH₂O 时,经其处理后的涤纶织物其静态接触角从 125.5°增加到 156.4°,而织物的拒水等级从

80 分增加到了 100 分,显然,随纳米杂化氟代聚丙烯酸酯乳液用量的增加,整理后织物的拒水性增强.而当 FLDV-SiO₂ 乳液用量大于 3.0 g/100 gH₂O 后,其整理后织物的拒水性基本上保持不变.

表 1 FLDV-SiO₂ 乳液以及硬挺剂 XJ-807 用量对处理后涤纶织物性能的影响

FLDV-SiO ₂ 乳液用量 /(g/100 gH ₂ O)	硬挺剂 XJ-807 用量 /(g/100 gH ₂ O)	整理后涤纶织物的性能	
		静态接触角 θ/°	拒水等级 /分
0.5	—	125.5	80
1.0	—	143.9	95
2.0	—	155.6	100
	1.0	153.9	100
	2.5	154.2	100
	5.0	153.6	100
	7.5	149.5	100
3.0	—	156.4	100
4.0	—	156.2	100
空白	—	0	0

* 用二次蒸馏水测定,水滴大小为 5 μL.

另外,将强亲水硬挺剂与强疏水性乳液共混使用,可能对整理后织物的防水性能产生影响.但表 1 数据可见,新合成的纳米杂化氟代聚丙烯酸酯 FLDV-SiO₂ 乳液,其与环保型亲水性硬挺剂 XJ-807 共混使用性良好,在 XJ-807 用量低于 5.0 g/100 gH₂O 条件下,经 FLDV-SiO₂ 和 XJ-807 共同整理后的织物均能表现出理想的防水效果;但当 XJ-807 用量大于 5 g/100 gH₂O 时,经二者同浴整理后的涤纶,其表面拒水等级会适度降低,静态接触角也相应变小.可见过量使用硬挺剂,多少对整理效果有不利影响,其中以 XJ-807 用量≤5 g/100 gH₂O 最宜.

2.5 烘焙固化温度对 FLDV-SiO₂ 乳液应用性能的影响

烘焙固化温度可影响纳米杂化氟代聚丙烯酸酯乳液的反应性和分子链之间的交联度,并影响氟代聚丙烯酸酯分子在纤维表面的定向排列方式.基于此,以 FLDV-SiO₂ 乳液(用量为 2 g/100 gH₂O)处理、并已在 100 °C 烘 5 min 后的涤纶为研究对象,考察了固化温度对 FLDV-SiO₂ 应用性能的影响,其结果见表 2.

表 2 固化温度对 FLDV-SiO₂ 防水性能的影响

固化温度/℃	FLDV-SiO ₂ 整理后涤纶织物的性能	
	静态接触角 θ/°	拒水等级/分
120 °C×3 min	137.6	85
150 °C×3 min	140.3	90
170 °C×3 min	155.6	100
空白——涤纶	0	0

* 文章编号:1000-5811(2012)06-0048-05

PBS 降解产物对土壤微生物生理特性的影响研究

张 敏¹, 董珍珍¹, 李成涛¹, 陈 瑜¹, 何文清², 宋吉青²

(1. 陕西科技大学 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 中国农业科学院 农业环境与可持续发展研究所, 北京 100081)

摘 要:以陕西的花园土为供试土壤,采用室内模拟,在土壤中添加一定量的聚丁二酸丁二醇酯(PBS),研究不同分子质量的 PBS 降解产物对土壤呼吸强度和微生物(细菌、真菌、放线菌和微生物总量)数量的影响.研究表明:PBS1(Mn 为 1.60×10^4)和 PBS2(Mn 为 3.00×10^4)处理组均有利于土壤呼吸强度的增加,其中 PBS2 处理组的促进作用更加明显;PBS1 和 PBS2 处理组在浓度较高时均有利于细菌、真菌、放线菌、微生物总量等数量的增加,但是两者在浓度较低时作用不明显.

关键词:聚丁二酸丁二醇酯(PBS); 聚酯降解产物; 土壤微生物; 土壤呼吸强度; 环境综合评价

中图法分类号:X172 文献标识码: A

Study on the impact of PBS degradation products on the soil microbes physiological features

ZHANG Min¹, DONG Zhen-zhen¹, LI Cheng-tao¹,
CHEN Yu¹, HE Wen-qing², SONG Ji-qing²

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Institute of Environment and Sustainable Development in Agricultural, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China)

Abstract: Use the garden soil for the test soil, the indoor simulation, add a certain amount of Poly (butylene-Succinate) (PBS) in the soil, study the influence of the different molecular PBS degradation products on the soil respiration intensity and the number of microbial (bacteria, fungi, actinomyces and microbial total). The results showed that the soil respiration intensity were all increased contributed to the treatment group of PBS1 (Mn for 1.60×10^4) and PBS2 (Mn for 3.00×10^4), the facilitation of PBS2 treatment group was more apparent. In high concentration PBS1 and PBS2 treatment group were beneficial to bacteria, fungi, actinomyces, microbial of increase in the number of total amount, but both effect was not obvious in low concentration.

Key words: poly (butylene-Succinate)(PBS); polyester degradation products; soil microbial; soil respiration intensity; environment comprehensive evaluation

* 收稿日期:2012-07-16
基金项目:咸阳市科技计划项目(2010K05-02);科技部“863”计划项目子课题(2011AA100503)
作者简介:张 敏(1958—),女,甘肃兰州人,教授,博士生导师,研究方向:可生物降解高分子材料的降解和机理

0 引言

农用地膜大部分以高压聚乙烯或聚氯乙烯为材料,废弃后埋在土壤里经久不烂,大概需要几百年的时间才能完全分解掉.长此以往,不仅会破坏土壤结构,致使土壤次生盐碱化,影响土壤肥效,阻碍作物的生长发育等,最终会导致农作物大幅度减产^[1-4].

可生物降解塑料是指其制品能代替普通塑料,各项性能可满足使用要求,在保存期内性能不变,而废弃后在自然环境条件下,能被微生物利用,降解成二氧化碳和水的材料^[5,6].可生物降解塑料对减少白色污染,有显著的经济和社会效益.但是目前国内外关于生物降解材料大量使用后是否会对环境带来新的安全问题的研究相对很少.

本研究室在研究了不同化学结构的新型可生物降解材料的合成、力学性能、结晶性、降解性的同时,研究了 PBS 降解过程中以及降解后对植物、动物、土壤及微生物生理特性的影响^[7,8].土壤微生物是反映土壤肥力的有效生物学指标,是土壤生态系统中最活跃的组分,主要参与土壤物质循环和能量流动,促进土壤有机质的矿化分解和土壤中 C、N、P、S 等元素的循环与转化^[9,10].

因此,本文着重研究了 PBS 降解产物对土壤微生物生理特性的影响,为 PBS 进一步推广使用提供一定的理论依据.

1 材料与方法

1.1 实验材料和仪器

选用的 PBS 为研究室合成^[11,12].编号为 PBS1 的数均分子质量(Mn)为 1.60×10^4 ,重均分子质量(Mw)为 3.12×10^4 ,分散系数(Mn/Mw)为 1.95;编号为 PBS2 的 Mn 为 3.00×10^4 ,Mw 为 6.06×10^4 ,Mn/Mw 为 2.02.

人工气候箱(QHX-400B5-III,上海新苗医疗器械制造有限公司).

1.2 实验方法

供试土壤采自陕西花园土.采样时,先去除 0~5 cm 土层表土,采取 5~20 cm 土层土样,过孔径 2 mm 筛.每个 2 000 mL 的烧杯加入 1 000 g 土,调节土壤的含水量至田间最大持水量的 60%,在 25℃ 的条件下预培养 7 天.

把 PBS 粉末与土壤混均配置成质量分数分别为 0.022%、0.22%、2.2% 的处理样(即 PBS,PBS

$\times 10$,PBS $\times 100$ 处理样),每种处理样重复 3 组,并设置空白对照.每隔 10 天测定土壤呼吸强度和土壤中可培养细菌、真菌及放线菌的数量.

土壤呼吸强度采用密闭静室碱液吸收法测定^[13].各类微生物计数均采用平板菌落计数法^[14]进行,培养基分别为牛肉膏蛋白胨琼脂培养基、马丁氏培养基、高氏 1 号培养基等.

2 结果与讨论

2.1 不同浓度 PBS 处理组对土壤呼吸强度的影响

由图 1 可以看出 PBS1 处理组和 PBS2 处理组对土壤呼吸强度影响的趋势大体相同,均有利于土壤呼吸强度的增加,并且 PBS 浓度越大,促进作用

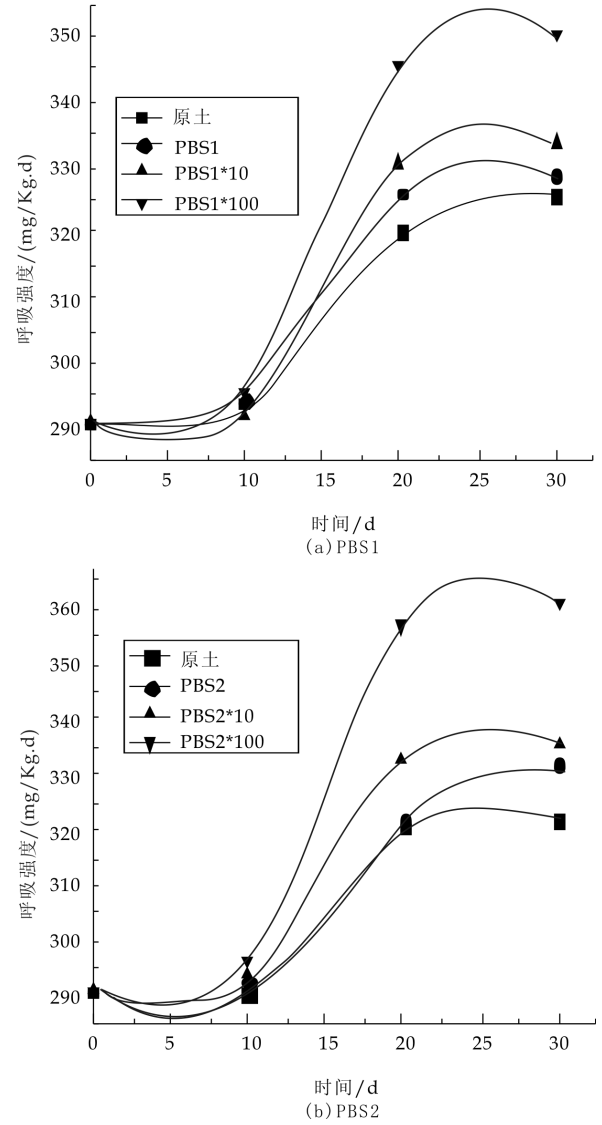


图 1 不同浓度 PBS 对土壤呼吸强度的影响

越显著.且 PBS2 $\times 100$ 处理组相比 PBS1 $\times 100$ 处

理组更有利于土壤呼吸强度的增加。

这是因为 PBS1 和 PBS2 均增加了土壤的松散度,从而增加了土壤呼吸强度.同时 PBS1 数均分子质量小,降解快,其降解产物不利于土壤中含量最多的细菌的生长,则在一定程度上稍微抑制了土壤呼吸强度的增加。

2.2 不同浓度 PBS 处理组对微生物群落结构的影响

2.2.1 不同浓度 PBS 处理组对细菌数量的影响

从图 2 可以看出 PBS1×100 和 PBS2×100 处

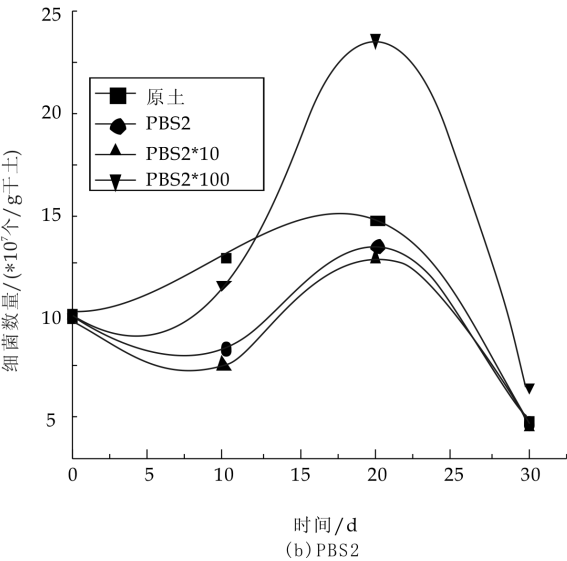
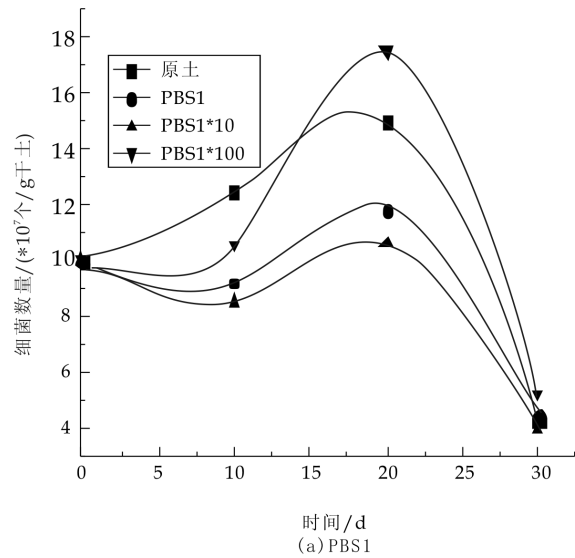


图 2 不同浓度 PBS 对细菌数量的影响

理组在 0~10 天均抑制细菌生长,而在 10~20 天 PBS1×100 和 PBS2×100 处理组由对细菌生长轻微的抑制作用转为较强的促进作用.在 20~30 天这种促进作用稍有减弱.低浓度的处理组在 0~10 天抑制细菌数量的增加,但这种抑制作用在第 10

~30 天逐渐减弱,可以忽略不计。

PBS1×100 和 PBS2×100 均促进细菌数量的增加.但 PBS2×100 处理组更有利于细菌数量的增加,由于 PBS1 处理组的数均分子质量相对于 PBS2 处理组偏低,从而降解速率较快,降解产物显酸性,对细菌生长稍有抑制作用;而 PBS2 处理组主要是由于 PBS 的加入增加了土壤松散度,从而增加了细菌的数量.各种处理组在初期均抑制细菌生长,因为环境的改变使细菌数量稍有减少。

2.2.2 不同浓度 PBS 处理组对真菌数量的影响

从图 3 可以看出 PBS1 和 PBS2 处理组在 0~

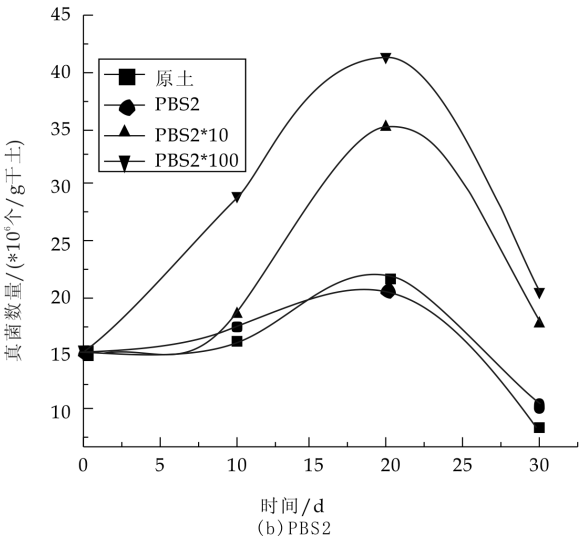
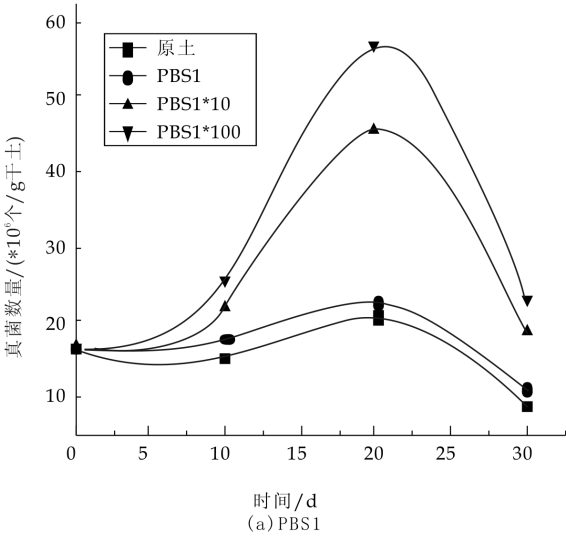


图 3 不同浓度 PBS 对真菌数量的影响

30 天均有利于真菌数量的增加.在 0~10 天也没有因为环境的改变而影响真菌数量的增加,可能是因为比起细菌来说,PBS 更容易被真菌降解吸收。

PBS1×100 处理组相对 PBS2×100 处理组更有利于真菌数量的增加,是因为低分子量的 PBS1

更有利于被真菌降解利用,且 PBS 的降解产物显酸性,利于真菌的生长. PBS1 和 PBS2 处理组均增加了土壤松散度,有利于真菌数量的增加.

2.2.3 不同浓度 PBS 处理组对放线菌数量的影响

从图 4 可以看出在 0~30 天各种处理组均有利于放线菌数量的增加. 这种促进作用在 10~20 天越发明显,在 20~30 天逐渐减弱. 由于在 0~10 天放线菌数量稍有增加,没有因为环境的改变而数量减少,可能放线菌同样比细菌更容易利用 PBS.

PBS2×100 处理组相比 PBS1×100 处理组更有利于放线菌数量的增加,是由于 PBS1 的数均分子质量小,更容易降解,但其降解产物显酸性不利于放线菌生长.

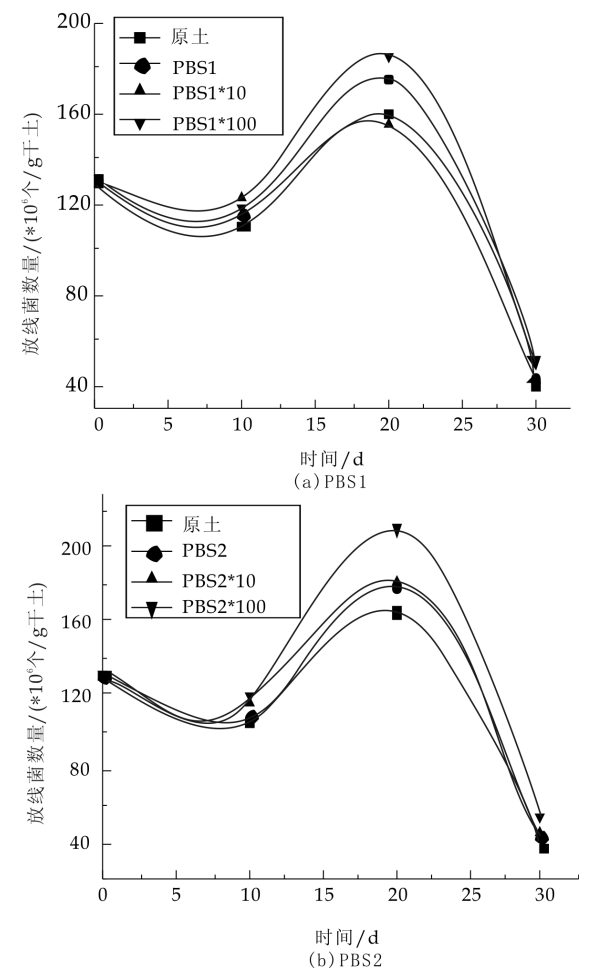


图 4 不同浓度 PBS 对放线菌数量的影响

2.2.4 不同浓度 PBS 处理组对微生物总量的影响

从图 5 可以看出 PBS1×100 和 PBS2×100 处理组有利于微生物总量的增加,而其他各组对微生物数量的增加稍有抑制作用. PBS2×100 处理组

的促进作用更加明显.

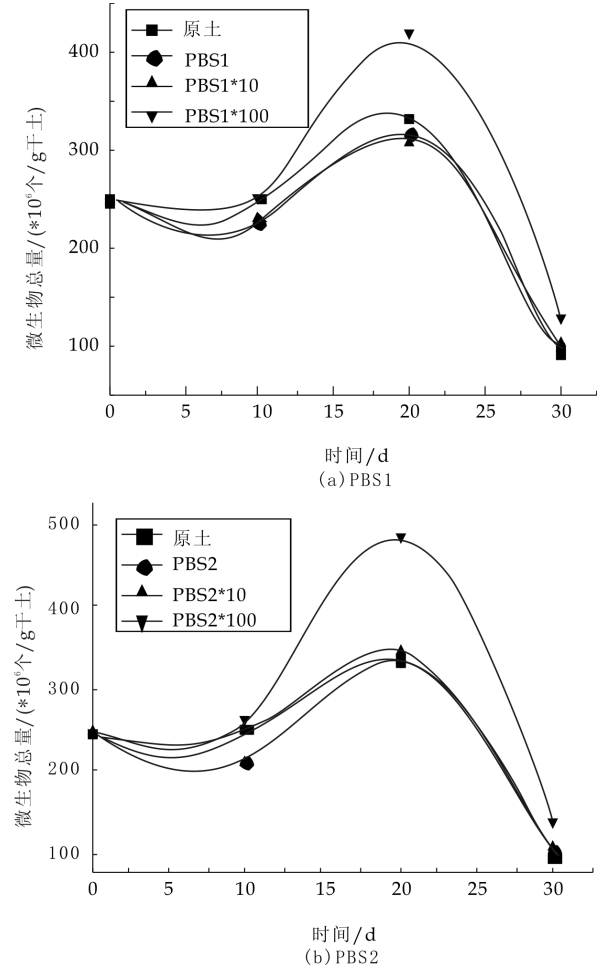


图 5 不同浓度 PBS 对微生物总量的影响

3 结论

- (1) PBS1 和 PBS2 处理组均有利于土壤呼吸强度的增加, PBS2 处理组的促进作用更加明显.
- (2) PBS1 和 PBS2 处理组在浓度较高时均有利于细菌、真菌、放线菌、微生物总量数量的增加. 在浓度较低时,或是轻微的抑制,或是轻微的促进,作用不明显.

参考文献

[1] Kenneth Moller, Thomas Gevert, Arne holmstrom examination of a low density polyethylene(LDPE) film after 15 years of service as an air and water vapour barrier[J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 73(1): 69-74.
[2] 徐 刚,杜晓明,曹云者,等. 典型地区农用地膜残留水平及其形态特征研究[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(1): 79-83.
[3] 马 辉,梅旭荣,严昌荣,等. 华北典型农区棉田土壤中地膜残留特点研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(2): 570-573.

- [4] 严昌荣,王序俭,何文清,等. 新疆石河子地区棉田土壤中地膜残留研究[J]. 生态学报, 2008,28(7):3 470-3 484.
- [5] Mingliang Ding, Min Zhang, Jinming Yang. Study on the enzymatic degradation of PBS and its alcohol acid modified copolymer[J]. Biodegradation, 2012, 23(1):127-132.
- [6] Mingliang Ding, Min Zhang, Jin-ming Yang. Study on the enzymatic degradation of aliphatic polyester-PBS, and its copolymers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012,124(4):2 902-2 907.
- [7] 张 敏,苏康宇,李成涛,等. PBS 基共聚物及其模拟降解产物对赤子爱胜蚓急性生态毒性的研究[J]. 生态环境学报, 2010,19(10):2 425-2 429.
- [8] 张 敏,董珍珍,李成涛,等. PBS 降解过程对植物发芽和生理特性的影响研究[J]. 生态环境学报, 2012, 21(3): 531-535.
- [9] Abbot L K, Murphy D V. Soil biological fertility[M]. Amsterdam:Kluwer Academic Publishers, 2003.
- [10] 谷雪景,赵 吉,王 娟. 内蒙古典型草原土壤微生物生物量研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(4): 1 444-1 448.
- [11] 张 敏,来水利,宋 洁,等. 1,4-环己烷二甲醇对可生物降解聚酯 PBS 的共聚改性[J]. 高等学校化学学报, 2008,29(6):1 246-1 249.
- [12] 张 敏,田小艳,王 蕾,等. PBS 不同化学结构共聚物的性能[J]. 塑料, 2009,38(5): 27-30.
- [13] 中国科学院南京土壤研究所微生物室. 土壤微生物研究法[M]. 北京:科学出版社, 1985:44-46,54-57,216-220.
- [14] 许光辉,郑洪元. 土壤微生物分析方法手册[M]. 北京:农业出版社, 1986.

(上接第 43 页)

- [2] 董 帅,刘俊明. 多铁性材料:过去、现在、未来[J]. Physics Today, 2010,39(10):38.
- [3] Azuma M, Takata K, Saito T, et al. Designed ferromagnetic, ferroelectric $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ [J]. J Am Chem Soc, 2005,127 (24):8 889-8 892.
- [4] Baettig P, Spaldin N A. Ab initio prediction of a multiferroic with large polarization and magnetization[J]. Appl Phys Lett, 2005,86(1):012505.
- [5] Baettig P, Ederer C, Spaldin N A. First principles study of the multiferroics BiFeO_3 , $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$, and BiCrO_3 : structure, polarization, and magnetic ordering temperature[J]. Physical Review B, 2005,72(21):214 105-214 112.
- [6] Wang Y P, Zhou L, Zhang M F, et al. Room-temperature saturated ferroelectric polarization in BiFeO_3 ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering [J]. Appl. Phys. Lett., 2004,84(10):1 731-1 733.
- [7] 邱忠诚,周剑平,朱刚强,等. 较为宽松条件下水热合成铁酸铋粉体[J]. 无机化学学报, 2009,25(4):751-755.
- [8] Popov Y F, Kadamtseva A M, Krotov S S, et al. Features of the magnetoel-ectric properties of BiFeO_3 in high magnetic fields[J]. Low Temp Phys, 2001,27(6):478-479.
- [9] Wang J, Neaton J B, Zheng H, et al. Epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin film heterostructures[J]. Science, 2003,299 (5 613):1 719-1 722.
- [10] 余 洋,胡忠强,邱 达,等. Ho 掺杂的 BiFeO_3 多铁陶瓷的制备及性能[J]. 武汉大学学报(理学版), 2009,55 (5):539-543.
- [11] Liu Y P, Wu J M. Electric and magnetic properties of la-and pr-modified BiFeO_3 ceramics[J]. Electrochem Solid Lett, 2007,10(6):39-41.
- [12] Gehring G A. On the microscopic theory of the magneto-electric effect[J]. Ferroelectrics, 1994,161(1):275-285.
- [13] Jun Y K. Effects of Nb-doping on electric and magnetic properties in multiferroic BiFeO_3 ceramics [J]. Solid State Communications, 2005,135(1/2):133-137.
- [14] Kim J K, Kim S S, Kim W J. Enhanced ferroelectric properties of cr-doped BiFeO_3 thin films grown by chemical solution deposition[J]. Appl. Phys. Lett., 2006,88(13): 132 901-132 903.
- [15] 倪志宏,郑红芳. 多铁 BiFeO_3 薄膜的掺杂改性研究[J]. 科技致富向导, 2011,19(23):10,31.
- [16] 熊 钢,杨卫明. 磁电复合材料的研究进展[J]. 咸宁学院学报, 2004,6(24):75-78.
- [17] 李扩社,李红卫,严 辉. 磁电复合材料的研究进展[J]. 稀有金属, 2008,3(32):369-374.
- [18] Nan C W. Magnetolectric effect in composite of piezoelectric and piezomagnetic phase[J]. Phys Rev B, 1994,50 (9):6 082-6 088.
- [19] Van Suchtelen J. Product properties: a new application of composite materials [J]. Philips Res Reports, 1972, 27 (1):28-37.
- [20] 赵浩峰,刘燕萍,张艳梅,等. 物理功能复合材料及其性能 [M]. 北京:冶金工业出版社, 2010:251.
- [21] 叶有祥,周 云,周盛华. 多铁性复合材料的研究进展 [J]. 科技信息, 2010,27(10):27,30.
- [22] Ryu J, Priya S. Effect of the magnetostrictive layer on magnetolectric properties in lead zirconate titanate/terfenol-D laninate composites [J]. J Ceram Sci, 2001, 84 (12):2 095-2 098.
- [23] Z. Shi, C. W. Nan, Jie Zhang, et al. Magnetolectric effect of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ rod arrays in a $(\text{Tb}, \text{Dy})\text{Fe}_2/\text{epoxy}$ medium[J]. Applied Physics Letters, 2005,87(1):12 503.
- [24] 李 莹,宋志刚,侯培中. 2-2 型 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 多铁纳米复合薄膜中磁场诱发铁电层准同型相变行为研究[J]. 吉林师范大学学报(自然科学版), 2011,32(3):20-22.
- [25] 路晓艳,刘玉岚,王 彪. 多重铁性材料的研究进展[J]. 材料导报, 2007,21(3):17-19.



* 文章编号:1000-5811(2012)06-0053-04

SnO₂ 及 SnO₂/Fe₂O₃ 复合微米材料的合成及表征

刘淑玲, 李苗苗, 李 淑, 李红霖, 闫 路

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:本文首先以 SnCl₂ · 2H₂O 为主要原料,无水乙醇为溶剂,利用溶剂热法于 180 °C 反应 24 h 得到了 SnO₂ 微球;再以所制备的 SnO₂ 微球为前驱体,FeCl₃ · 6H₂O 为主要原料,通过水热法得到 SnO₂/Fe₂O₃ 复合材料.利用 X 射线粉末衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)对所得产物进行了表征.结果表明:所得的 SnO₂ 为四方锡石型,形貌为微球,平均直径约为 2.0 μm;复合后得到的 SnO₂/Fe₂O₃ 微球平均直径约为 2.5 μm.其中,Fe₂O₃ 为六方赤铁矿型,在复合物的表面以小颗粒的形式存在,尺寸约为 200 nm.另外,也对 SnO₂ 与 SnO₂/Fe₂O₃ 微球的形成过程进行了讨论.

关键词:水热/溶剂热; SnO₂ 微米球; SnO₂/Fe₂O₃ 复合物

中图法分类号:O614.6; O614.81

文献标识码:A

Synthesis and characterization of SnO₂ and SnO₂/Fe₂O₃ micro-materials

LIU Shu-ling, LI Miao-miao, LI Shu, LI Hong-lin, YAN Lu

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: SnO₂ microspheres were prepared via solvothermal route at 180 °C for 24 h using SnCl₂ · 2H₂O as the raw material and ethanol as the solvent; then SnO₂/Fe₂O₃ composite was further obtained using FeCl₃ · 6H₂O as the raw material and water as the solvent in the presence of the as-prepared SnO₂ microspheres. X-ray powder diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) showed that the as-prepared SnO₂ has tetragonal phase (cassiterite), its morphology is microsphere, and the average diameter is about 2.0 μm. When SnO₂/Fe₂O₃ composite is formed, the diameter of microspheres increases to 2.5 μm. Newly-formed Fe₂O₃ particles has hexagonal phase, and appear on the surface of SnO₂ microspheres with the size is about 200 nm. In addition, the formations of SnO₂ and SnO₂/Fe₂O₃ microspheres are also discussed.

Key words:hydro/solvothermal; SnO₂ microsphere; SnO₂/Fe₂O₃ composite material

* 收稿日期:2012-09-03

基金项目:陕西省科技厅科技计划项目(2011K07-13);陕西省教育厅专项科研计划项目(11JK0602);教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室科技计划项目(11JS022);咸阳市科研计划项目(2011K09-09,2012K06-13);陕西科技大学自然科学基金项目(ZX11-15);陕西科技大学研究生创新基金项目

作者简介:刘淑玲(1961—),女,山西大同人,副教授,博士,研究方向:功能纳米材料的合成

0 引言

近年来,作为半导体材料的一个重要部分,金属氧化物基半导体复合材料因其潜在的用途,受到了研究者的关注,成为目前相当活跃的一个研究领域.通过两种或两种以上半导体材料的复合,不仅可以有效地改善单一材料的性能,而且往往会产生许多单一半导体材料所不具备的优异特性,如提高纳米粒子的稳定性,调节其光学性能、磁学性能、热学性能、电学性能以及表面活性和敏感特性,使其满足多种特殊需求,因而具有较高的应用价值^[1]. SnO_2 和 Fe_2O_3 都是非常重要的无机半导体材料,在锂离子电池、气敏传感器、催化等领域有着潜在的应用价值^[2].然而,研究发现与单一的 SnO_2 和 Fe_2O_3 材料相比, $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合材料在光催化^[3] 方面的性能有显著的提高.因此,制备 $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合材料也为研究人员提供了一条从材料结构调节其性能的可行途径.目前,制备金属氧化物及复合材料的方法有:水热/溶剂热法^[4, 5]、高温煅烧^[6]、模板法^[7]、微波辅助法^[8]、化学气相沉积法^[3] 等.本文首先利用溶剂热法在 180 °C 下反应 24 h 制备出 SnO_2 ,再以所制备的 SnO_2 为前驱体,制备了 $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合材料;并对所得产物进行了一系列的表征;在此基础上,提出了 SnO_2 和 $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的形成过程机理.

1 实验部分

1.1 实验试剂

氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),西安化学试剂厂;三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),天津市科密欧化学试剂有限公司;聚乙二醇-10000($\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$,PEG-10000),天津市科密欧化学试剂有限公司;十六烷基三甲基溴化铵($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$,CTAB),天津市科密欧化学试剂有限公司;氢氧化钠(NaOH),天津市红岩化学试剂厂;尿素(H_2NCONH_2),天津市登峰化学试剂厂;30% 过氧化氢(30% H_2O_2),郑州市派尼化学试剂厂;无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$),安徽安特生物化学有限公司.除 PEG-10000 为化学纯外,所有试剂均为分析纯.

1.2 产物的制备

1.2.1 SnO_2 微球的制备

将 1 mmol $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 15 mL 无水乙醇加入到 20 mL 的反应釜中,搅拌溶解后,继续在搅拌下依次加入 0.2 mL 30% H_2O_2 和 0.33 mmol

CTAB,再次溶解后,加入 0.25 mL 1 mol/L NaOH 溶液,搅拌 10 min 后,将反应釜封紧,置于恒温烘箱中保持 180 °C 反应 24 h.反应结束后,自然冷却到室温.将所得到的黄色沉淀进行抽滤,然后依次用乙醇和蒸馏水洗涤数次,最后将所得产物在 60 °C 下真空干燥 6 h.收集产物,以待进一步表征和后续实验所用.

1.2.2 $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合物的制备

将 0.1 mmol PEG-10000 和 10 mL H_2O 加入到 20 mL 反应釜中,充分搅拌溶解后,加入 0.2 mmol 新制备的 SnO_2 粉末,超声震荡 0.5 h,再在搅拌过程中依次加入 6 mL H_2O 、0.067 mmol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.1 mmol H_2NCONH_2 ,继续搅拌至溶解,将反应釜封紧,置于恒温烘箱中保持 180 °C 反应 12 h.反应结束后,待反应体系自然冷至室温,将所得红色粉末抽滤,并依次用乙醇和蒸馏水洗涤数次,再将产物于 60 °C 真空干燥 6 h.收集产物,以待进一步表征.

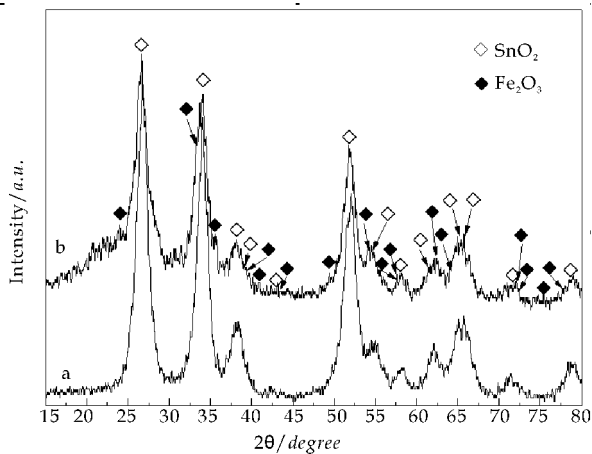
1.3 产物的表征

产物的物相和纯度通过日本 Rigaku D/Max-3c 型 X 射线粉末衍射仪(X-ray powder diffractometer, XRD)进行检测,采用 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$),测试电压 40 kV,管电流 40 mA,测量角度 2θ 为 15~80 °;样品的形貌、尺寸和微观结构通过 Quanta 200 型环境扫描电子显微镜(Environmental Scanning Electron Microscopy, ESEM, FEI 公司)进行检测.

2 结果与讨论

2.1 物相与纯度分析

产物的物相和纯度通过 X 射线衍射仪(XRD)进行检测.如图 1 所示为产物的 XRD 图.图 1(a) 为 SnO_2 微球的 XRD 图,分析图 1(a)可知:所制备的 SnO_2 为四方锡石型,经计算其晶胞参数为 $a=4.738 \text{ \AA}$, $c=3.187 \text{ \AA}$,与标准卡片值(JCPDS 卡片值:41-1445)相接近.图中各衍射峰峰形比较尖锐,也没有其他杂峰,说明所制备的 SnO_2 结晶度和纯度较高.图 1(b) 是 $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 复合物的 XRD 图,从图可知,复合后 SnO_2 的物相没有发生变化,而新生成 Fe_2O_3 颗粒为六方赤铁矿型,经计算其晶胞参数为 $a=5.036 \text{ \AA}$, $c=13.749 \text{ \AA}$,与标准卡片值(JCPDS: 33-0664)相近,但其衍射峰强度不高,可能是由于它的结晶度不高所导致.但无杂峰,说明产物纯度高.

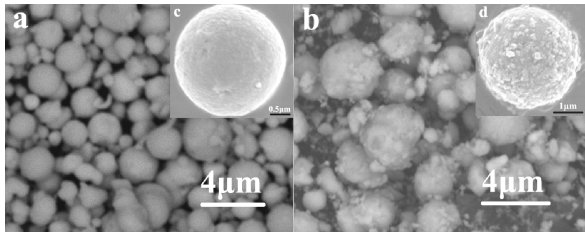


a. SnO₂ 微球 b. SnO₂/Fe₂O₃ 复合物

图 1 产物的 XRD 图

2.2 产物的形貌与尺寸分析

产物的形貌与尺寸通过扫描电子显微镜 (SEM) 进行观察. 如图 2 所示为 SnO₂ 及 SnO₂/Fe₂O₃ 微球的 SEM 图. 由图 2(a) 可知, 得到的 SnO₂ 的形貌为球状, 且有少量的孪生结构, 平均直径约为 2.0 μm, 图 2(c) 是放大的单个 SnO₂ 微球, 从图可知 SnO₂ 微球表面较光滑; 分析图 2(b) 可知, 将两种氧化物复合后, 所得 SnO₂/Fe₂O₃ 微球的平均直径增加, 约为 2.5 μm, 而且其周围被 Fe₂O₃ 颗粒包围, 图 2(d) 是放大的单一 SnO₂/Fe₂O₃ 复合微球, 从图可清楚地看到其表面较粗糙, 附着有大量尺寸约为 200 nm 的 Fe₂O₃ 颗粒.



(a) SnO₂ 微球 (b) SnO₂/Fe₂O₃ 复合物 (c) 单个 SnO₂ (d) 单个 SnO₂/Fe₂O₃ 复合物

图 2 产物的 SEM 图

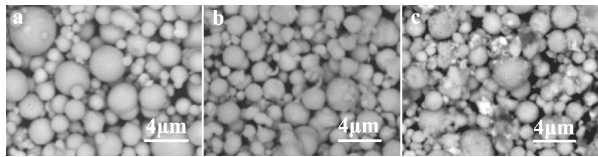
2.3 反应条件对前驱体 SnO₂ 形貌和尺寸的影响

在本文中, 前驱体 SnO₂ 微球的制备是得到复合材料的关键, 因此, 首先考察了不同实验参数对 SnO₂ 微球形貌和尺寸的影响.

2.3.1 温度对 SnO₂ 形貌和尺寸的影响

图 3 是不同温度下得到的 SnO₂ 形貌的 SEM 图. 从图可以看出当反应温度为 160 °C 时, 得到的产物(图 3(a) 所示) 主要是微球, 但球的大小很不均一, 较大的微球尺寸可达到 4.0 μm, 而较小的只有 0.7 μm; 180 °C 时(图 3(b) 所示) SnO₂ 微球的大

小比较均一, 且有少量的球以孪生形式存在; 200 °C 时产物(图 3(c) 所示) 除了微球, 还有大量的无规则物质出现, 这可能是由于温度升高, 部分球被破坏后形成的. 因此选择 180 °C 为制备 SnO₂ 球的最佳温度.

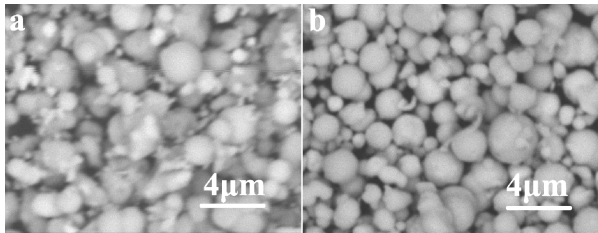


(a) 160 °C (b) 180 °C (c) 200 °C

图 3 不同温度下 SnO₂ 球的 SEM 图

2.3.2 NaOH 对产物形貌的影响

本文中, NaOH 对 SnO₂ 微球的形成至关重要, 图 5 为不加 NaOH 和加 NaOH 后的产物的 SEM 图. 从图 5(a) 可以看出, 不加 NaOH 得到的产物主形貌为微球, 但微球的周围存在许多无定形颗粒; 而加入 0.25 mL 1 mol/L NaOH(图 5(b) 所示) 后, 这些无规则颗粒消失, 得到的主要是微球结构. 这可能是由于适量的 NaOH 可以提供碱性环境, 有利于 SnO₂ 微球的形成.



(a) 不加 NaOH (b) 加 NaOH

图 4 有无 NaOH 时得到的 SnO₂ 微球的 SEM 图

2.4 溶剂热合成 SnO₂ 机理的初步分析

由于本文以 SnCl₂ · 2H₂O 为主要原料, 30% 双氧水为氧化剂, 1 mol/L NaOH 提供碱性环境, 因此, 我们推测 SnO₂ 的形成机理可能为: SnCl₂ · 2H₂O 首先在溶液中释放出 Sn²⁺; 接着被加入的双氧水氧化为 Sn⁴⁺; 加入 NaOH 后, OH⁻ 与 Sn⁴⁺ 结合生成 Sn(OH)₄, 再在 180 °C 的高温下恒温反应, Sn(OH)₄ 脱水转化成 SnO₂. 大致过程如图 5 所示.

2.5 SnO₂/Fe₂O₃ 复合微球的形成过程分析

为了得到 SnO₂/Fe₂O₃ 复合微球, 我们以已制备出的 SnO₂ 作为前驱体, 以聚乙二醇-10000 (PEG-10000) 作为表面活性剂, 在水热条件下成功地制备出了 SnO₂/Fe₂O₃ 复合物. 其中 PEG-10000 对复合物的形成起到非常重要的作用. 首先 PEG-10000 可以提高前驱体 SnO₂ 在溶液中的分散度.

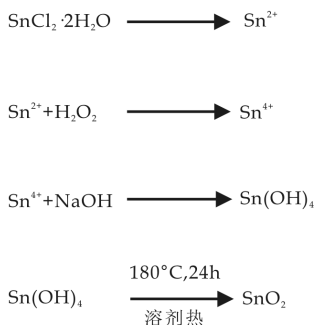


图 5 溶剂热制备 SnO₂ 的反应过程

当 SnO₂ 处于 PEG-10000 所形成的超分子体系中, SnO₂ 晶粒之间的分散度增加^[9]; 其次, 在水热过程中, 聚合物 PEG-10000 起到了固定 Fe₂O₃ 晶粒的作用, 防止其直接沉积和聚集; 而且, 聚合物可以通过一个衔接机制, 使得晶粒之间相互结合^[10, 11]. 其复合过程可以简单地描述如图 6 所示:

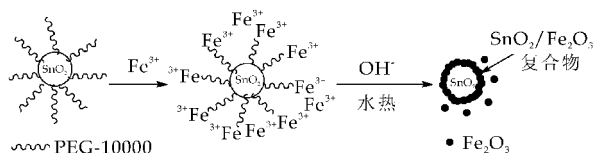


图 6 SnO₂/Fe₂O₃ 复合物的形成过程示意图

3 结束语

本文首先以 SnCl₂ · 2H₂O 为主要原料、无水乙醇为溶剂, 通过溶剂热法得到了 SnO₂ 微球, 再以 SnO₂ 微球为前驱体, PEG-10000 为表面活性剂, 通过水热法得到 SnO₂/Fe₂O₃ 复合物. 研究了反应温度和 NaOH 的加入对 SnO₂ 微球形成的影响. 结果表明: 得到的产物为四方相的 SnO₂, 复合物中的 Fe₂O₃ 为六方相; SnO₂ 与复合物微球的平均尺寸分别为 2.0 μm 和 2.5 μm, 且复合物表面的 Fe₂O₃ 尺寸约为 200 nm. 同时对 SnO₂ 与 SnO₂/Fe₂O₃ 的形成机理进行了讨论.

参考文献

[1] 闰俊萍, 张中太, 唐子龙, 等. 半导体基纳米复合材料光催化研究进展[J]. 无机材料学报, 2003, 18(5): 980-988.
[2] Niu M T, Huang F, Cui L F, et al. Hydrothermal synthesis, structural characteristics, and enhanced photocatalysis of SnO₂/α-Fe₂O₃ semiconductor nanoheterostructures [J]. Acs Nano, 2010, 4(2): 681-688.
[3] Jin Kang, Qin Kuang, Zhao-Xiong Xie, et al. Fabrication of the SnO₂/α-Fe₂O₃ hierarchical heterostructure and its enhanced photocatalytic property [J]. J. Phys. Chem. C, 2011, 115(16): 7 874-7 879.

[4] Naoaki Hayash, Shigetoshi Muranaka, Shinpei Yamamoto, et al. Microscopic studies of a SnO₂/α-Fe₂O₃ architectural nanocomposite using mossbauer spectroscopic and magnetic measurements[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2008, 181(12): 3 283-3 286.
[5] Ping Wu, Ning Du, Hui Zhang, et al. Self-templating synthesis of SnO₂-Carbon hybrid hollow spheres for superior reversible lithium ion storage[J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2011, 3(6): 1 946-1 952.
[6] Yu-Jin Chen, Peng Gao, Rui-Xuan Wang, et al. Porous Fe₃O₄/SnO₂ Core/Shell nanorods: synthesis and electromagnetic properties [J]. J. Phys. Chem. C, 2009, 113(23): 10 061-10 064.
[7] Rajaram S. Mane, Won Joo Lee, Habib M. Pathan, et al. Nanocrystalline TiO₂/ZnO thin films: fabrication and application to dye-sensitized solar cells[J]. J. Phys. Chem. B, 2005, 109(51): 24 254-24 259.
[8] 姚佳良, 王卫伟. 前驱物热稳定性对氧化铁/氧化锡制备的影响[J]. 化学研究与应用, 2010, 22(6): 777-781.
[9] Xian-Ming Liu, Shao-Yun Fu, Hong-Mei Xiao, et al. Preparation and characterization of shuttle-like α-Fe₂O₃ nanoparticles by supermolecular template [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2005, 178(9): 2 798-2 803.
[10] Epameinondas Leontidis, Tasoula Kyprianidou-Leonidou, Walter Caseri, et al. From beads-on-a-string to colloidal aggregation: novel crystallization phenomena in the PEO-SDS system [J]. Langmuir, 1999, 15(10): 3 381-3 385.
[11] Epameinondas Leontidis, Tasoula Kyprianidou-Leonidou, Walter Caseri, et al. From colloidal aggregates to layered nanosized structures in polymer-surfactant systems. 1. basic phenomena [J]. J. Phys. Chem. B, 2001, 105(19): 4 133-4 144.



* 文章编号:1000-5811(2012)06-0057-04

香豆素-4-乙酰苄肼类抗结核病药物的 3D-QSAR 研究

仝建波, 陈 洋, 徐夏梦, 杜经武, 程芳玲

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘要:采用三维全息原子场作用矢量(3D-HoVAIF)对 25 个香豆素-4-乙酰苄肼类抗结核病药物进行定量构效关系(QSAR)研究. 运用多元线性回归(MLR)和偏最小二乘回归(PLS)建模,同时采用内部及外部双重验证的办法对所得模型稳定性进行了深入分析和检验. MLR 建模和 PLS 建模的复相关系数(R_{cum})、留一法交叉校验复相关系数(Q_{LOO})以及外部样本校验复相关系数(Q_{ext})分别为 0.926、0.819、0.805 和 0.919、0.828、0.836. 结果表明,3D-HoVAIF 能较好表征抗结核药物分子结构信息,所建 QSAR 模型具有良好稳定性和预测能力,为抗结核病药物的研发提供一定的理论基础.

关键词:三维全息原子场作用矢量; 香豆素-4-乙酰苄肼类抗结核病药物; 定量构效关系

中图法分类号:O641

文献标识码: A

QSAR studies of coumarin-4-acetic acid benzylidene hydrazides anti-tuberculosis drug using three-dimensional structure descriptors

TONG Jian-bo, CHEN Yang, XU Xia-meng, DU Jing-wu, CHENG Fang-ling

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: A newly developed three-dimensional holographic vector of atomic interaction field (3D-HoVAIF) was used to describe the chemical structures of 25 anti-tuberculosis drugs as coumarin-4-acetic acid benzylidene hydrazides. Here quantitative structure activity relationships (QSARs) model were built by multiple linear regression (MLR) and partial least square regression (PLS). The estimation stability and generalization ability of the model was strictly analyzed by both internal and external validations. The correlation coefficients of established MLR model and PLS model (R_{cum}), leave-one-out cross-validation (Q_{LOO}), predicted values versus experimental ones of external samples (Q_{ext}) were 0.926, 0.819, 0.805 and 0.919, 0.828, 0.836, respectively. The results indicated that QSAR models had both favorable estimation stability and good prediction capabilities. Satisfactory results showed that 3D-HoVAIF could preferably express information related to biological activity of hydrazide derivatives.

Key words: three-dimensional holographic vector of atomic interaction field (3D-HoVAIF); anti-tuberculosis drug as coumarin-4-acetic acid benzylidene hydrazides; quantitative structure-activity relationship (QSAR)

* 收稿日期:2012-09-12

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(12JK0629,11JK0602);榆林市科技计划项目;国家自然科学基金项目(21275094);咸阳市科研计划项目(2011K09-09)(2012K06-13);陕西科技大学研究生创新基金项目

作者简介:仝建波(1975—),男,山西怀仁人,副教授,博士,研究方向:能源化工、药物化学、食品化学

0 引言

目前,世界范围内结核病仍是广泛流行的重要传染病,多重耐药结核分枝杆菌的出现和艾滋病合并结核感染的致死性协同作用使得这种情况雪上加霜^[1].全球每年有 800 多万人感染结核病,如果按这种趋势持续下去,到 2020 年将有 36 万人死于结核病.当前用于结核病治疗的药物发明于 1950 年,研发新药物刻不容缓.从 20 世纪 80 年代以来,随着耐药结核病(尤其是耐多药结核病)发病率的不断上升以及结核病与 HIV/AIDS 并发导致的结核病疫情再度上升,成为全球重大公共卫生问题和社会问题.然而,近 40 余年来几乎没有新作用机制的抗 TB 药物问世,目前临床上使用的传统抗结核药物联合治疗方案虽然可使 85% 以上的初治肺结核患者痊愈,但多存在不良反应、药物相互作用、疗程长、对耐多药结核病无效和对潜伏态的结核杆菌作用不强等缺点,因此研发抗结核新药,实现对结核病的有效治疗与控制迫在眉睫^[2].如果能通过进一步结构优化,提高活性,有望成为一类新的高效抗流感病毒药物,而构效关系研究是药物设计的一种重要方法,它对于设计和筛选生物活性显著的药物以及阐述药物的作用机理等具有指导作用.因而构建这些化合物的分子结构与生物活性之间的定量相关模型,对于研究、设计和开发出高效抗流感药物具有重要意义.

1 原理及方法

实验所需的 25 个香豆素-4-乙酰苄基类抗结核药物及其的体外抗菌活性数据的实验值均引自文献[3].该类化合物的结构通式如图 1 所示:

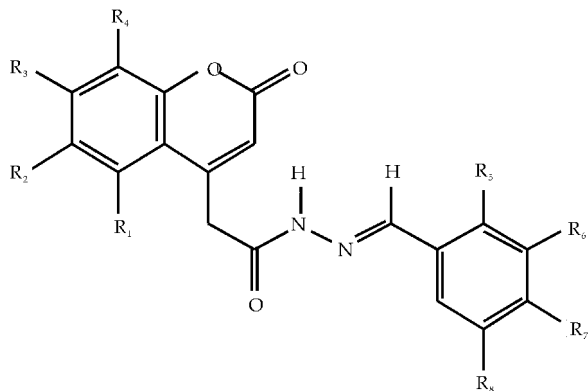


图 1 香豆素-4-乙酰苄基类的结构通式

1.1 结构表征

在药物分子中,常见的原子包括氢、碳、氮、磷、

氧、硫、氟、氯、溴、碘,它们分别属于元素周期表的 IA、IVA、VA、VIA、VIIA 5 个主族.按照原子所在的不同主族,将其划分为 5 大类^[4].同时考虑到同一族原子处于不同杂化状态时其化学性质有较大的差异,并且为了更好地表达分子的细微结构特征,继而在上述分类的基础上进一步把不同主族中的原子按其杂化状态细分为 10 类,这样一个分子内部不同类别原子之间的相互作用情况就有 55 种.3D-HoVAIF^[5,6]从分子立体结构中的两个不变量——原子相对距离和原子自身性质出发,基于 3 种常见的与生物活性直接相关的原子间非键作用(静电、立体和疏水作用)来表达不同的作用形式,因此最终对于每个有机分子将得到 165(3×55)个原子作用项来表征分子结构信息.

使用 Chemoffice 8.0 自动构建 25 个香豆素-4-乙酰苄基类抗结核药物分子的初始立体结构,用 Chem 3D 自带的 MOPAC 半经验量子化学软件在 AM1 水平上最终优化得到分子结构(截断值 0.000 1 KJ/mol),并采用 Müliken 布居分析法以单点(single-point)形式计算出原子的净电荷数量.将分子中每个原子的空间位置及电荷分别以笛卡尔坐标和净电子数目的形式输入到实验室自编的 C 语言应用程序 3D-HoVAIF.exe 加以处理,得到分子 3D-HoVAIF 描述子.

1.2 变量的筛选

一个较好的预测模型通常要求相关系数大,参数尽可能少,以便可靠地从 QSAR 模型中解读出研究对象的内在主要联系^[7].因此,对上述研究对象的物化参数进行变量的筛选就显得尤为重要.作者采用 SPSS 13.0 统计学软件对 165 个矢量进行逐步线性回归(step-wise multiple regression, SMR),SMR 按 Fisher 显著性检验依次引入变量,并采取有进有出的原则,最终筛选出 19 个显著性矢量.

1.3 模型的建立与验证

分别采用多元线性回归(Multiple linear regression, MLR)和偏最小二乘回归(Partial least squares, PLS)这两种典型的线性及非线性方法进行建模.而模型的验证在 QSAR 建模中是不可避免的,所建模型的外部预测能力和真实有效性进行验证是定量构效关系中非常重要的一个部分.虽然留一法(leave-one-out, LOO)交叉检验(cross-validation, CV)^[8]的复相关系数 Q_{LOO} 是目前较为广泛使用的一种模型验证方法,然而 Tropsha 等^[9-11]

最近的研究结果表明: Q_{LOO} 值的大小与模型预测能力并没有明显相关关系,对模型预测能力的评价只能通过外部样本集即测试集来进行.模型外部预测能力可以用 Q_{ext} (external Q) 来衡量^[12, 13]:

$$Q_{ext} = \sqrt{1 - \frac{\sum_{i=1}^{test} (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^{test} (y_i - \bar{y}_{tr})^2}} \quad (1)$$

上式中, y_i 为测试集样本中的实验值, \hat{y}_i 为测试集样本的预测值, \bar{y}_{tr} 为训练集样本实验值的平均值.

2 结果与讨论

2.1 多元线性回归

SMR 筛选出了 19 个变量,而一般要求变量个数最多不超过样品容量的三分之一.根据这一经验规则,并结合交互检验的复相关系数 Q_{LOO} 变化情况,最终确定选用 6 个变量回归建模,建立如下 QSAR 方程:

$$\begin{aligned} Y = & -20.920\ 86 - 3.483\ 19 \times V_{12} - 0.004\ 29 \\ & \times V_{148} + 0.245\ 94 \times V_{60} - 0.000\ 18 \times V_{128} \\ & - 5.373\ 01 \times V_{14} + 0.008\ 60 \times V_{63} \\ N = & 19\ R = 0.926\ SD = 0.253\ Q_{LOO} = 0.819 \\ SD_{LOO} = & 0.384 \end{aligned}$$

式中, N : 样本数; R : 相关系数; SD : 标准偏差; LOO : 留一法交互检验值.

为检验模型的稳定性和外部样本的预测能力,对模型进行内外部检验,内部采用留一法检验,对外部样本的预测能力用 Q_{ext} 来衡量, $Q_{ext} = 0.805$. 内外检验和外部检验的结果均表明,所建模型的稳定性较好.

2.2 偏最小二乘

将 SMR 每一步得到的原始变量矩阵经偏最小二乘回归 (PLS) 建模.为保证变量单位空间尺度一致,首先采用自定标法对逐步回归筛选变量进行标准化处理,随后用化学计量学软件 Simca-P 10.0 对训练集 19 个样本进行 PLS 建模,并以交互检验 Q_{LOO} 最高值所对应的主成分数作为模型的复杂程度.本实验每一步 PLS 建模所得到的复相关系数 (R_{cum}) 以及交互校验的复相关系数 (Q_{LOO}) 随变量引入的变化情况如图 2 所示,可以看到当取 6 个变量时建立 PLS 模型 Q_{LOO} 达到最大值.

使用 3D-HoVAIF 描述子对该类抗结核病药物分子建立 QSAR 模型包含 (6 个原始变量) 两个

主成分,解释了 Y 变量 91.9% 方差,交互检验所解释 Y 变量方差为 82.8%,可见模型有较高的自身拟合能力以及对外部样本预测能力.

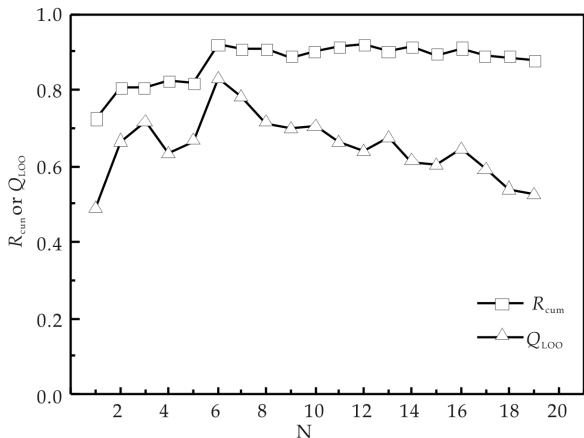


图 2 PLS 模型 R_{cum} 与 Q_{LOO} 随 SMR 引入变量的引入变化情况

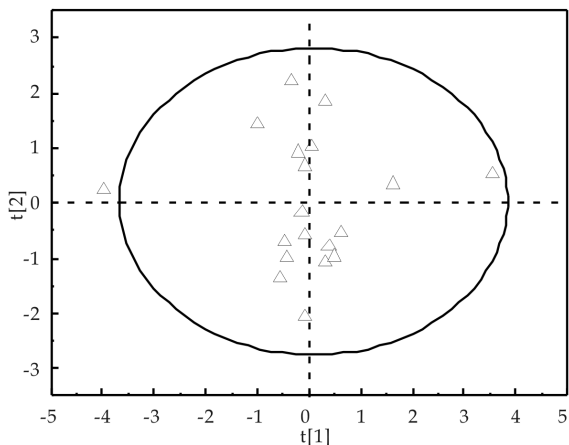


图 3 19 个训练集样本在前两个主成分上的得分分布散点图

图 3 为 19 个训练集样本在 PLS 前两个主成分得分空间分布情况,其中绝大多数样本都落在 95% 置信度 Hotelling T^2 椭圆置信圈内.

图 4 对主成分载荷贡献情况,可看到静电、立体和疏水作用对主成分都有不同程度的贡献,其中对 PC1 载荷贡献较大 (大于经验值 ± 0.3) 为静电项 V_{12} 、立体项 V_{63} 、和疏水项 V_{148} ,其中 V_{12} 与 Y 呈较大负的相关, V_{63} 、 V_{148} 与 Y 呈较大的正相关.对 PC2 载荷贡献较大的为静电项 V_{14} ,立体项 V_{60} 、 V_{63} ,疏水项 V_{128} ,其中 V_{128} 与 Y 呈较大的负相关, V_{14} 、 V_{60} 、 V_{63} 与 Y 呈较大的正相关.即香豆素-4-乙酰苄胺类抗结核病药物中 sp^3 杂化的 C 原子与 sp^2 杂化的 C 原子, sp^3 杂化的 N 原子与 sp^3 杂化的 C 原子之间的静电作用; H 原子与 sp^3 杂化的 N 原子, H 原子与 sp^3 杂化的 O 原子的立体作用; sp^2 杂化的

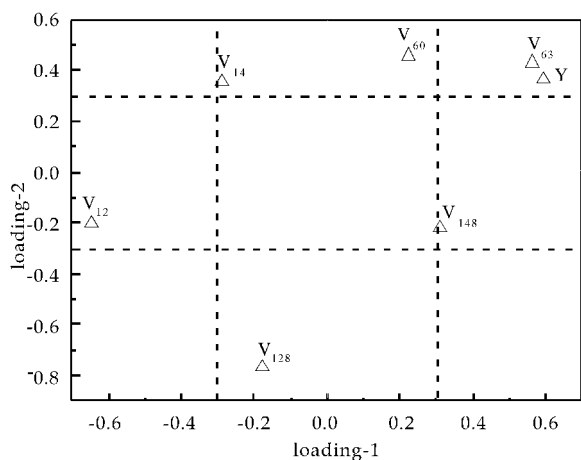


图 4 原始变量对主成分的载荷贡献

O 原子与 sp^3 杂化的 C 原子, sp^3 杂化的 N 原子与 sp^3 杂化 O 原子之间的疏水作用对活性影响较大, 增加其正面的影响并减少其负面影响将可能有助于抗结核病药物活性的提高. 由此可知抗结核病药物的体外抗菌性与其分子静电、立体和疏水性质密切相关.

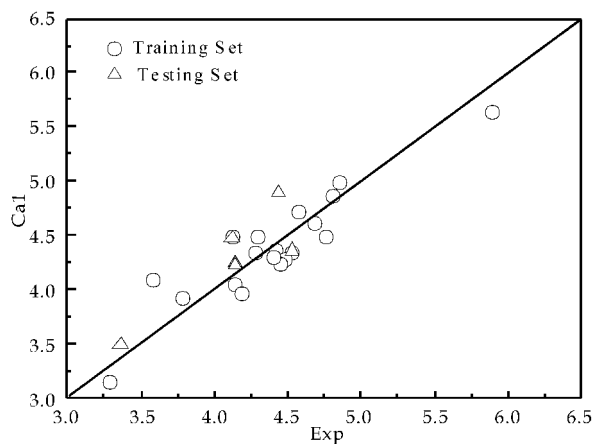


图 5 PLS 模型对 19 个训练集样本估计值 (圆形标记) 及对 6 个测试集样本预测值 (三角形标记) 与实验观测值相关

运用偏最小二乘所建模型的外部检验相关系数 Q_{ext} 为 0.836. 图 5 为使用 3D-HoVAIF 建立的 QSAR 模型的计算值与实验观测值相关情况, 几乎所有样本都均匀分布于过原点 45° 直线周围. 由此表明 3D-HoVAIF 能够恰当表征化合物的结构特征, 并在统计模型中作出正确反映. 结果表明, 所建模型的稳定性较好.

3 结束语

用 3D-HoVAIF 表征 25 个香豆素-4-乙酰苄肼类化合物, 并建立其结构和最小抑制浓度的模型. MLR 模型可以比较直观地看到影响模型的变量,

PLS 模型包含了静电、立体和疏水 3 种经典的作用项, 具有可解释性强, 物化意义明确的特点. 且两种模型稳定性及预测能力均较好. 说明 3D-HoVAIF 能够较好的表征药物分子内的复杂相互作用, 并且本方法避免了当今大多 3D 药物设计技术存在的应用过程存在的烦琐操作等缺点, 有望为香豆素-4-乙酰苄肼类抗结核病新药的研发提供一定的参考价值 and 理论指导.

参考文献

- [1] 游春芳, 黄永茂. 新合成抗结核药物研究进展[J]. 预防医学情报杂志, 2009, 25(2): 130-133.
- [2] 李艳萍, 刘明亮. 抗结核药物研究进展[J]. 国外医药抗生素分册, 2009, 30(6): 241-247.
- [3] Manvar A, Malde A, Verma J, et al. Synthesis anti-tubercular activity and 3D-QSAR study of coumarin-4-acetic acid benzylidene hydrazides[J]. Eur. J. Med. Chem., 2008, 43(11): 2 395-2 403.
- [4] Zhou P, Tian F F, Li Z L. Three dimensional holographic vector of atomic interaction field (3D-HoVAIF)[J]. Chemom. Intell. Lab. Syst., 2007, 87(1): 88-94.
- [5] 全建波, 王平, 李云飞, 等. 咪唑衍生物类抗艾滋病药物 3D-QSSR 研究[J]. 原子与分子物理学报, 2011, 28(1): 41-46.
- [6] 全建波, 周鹏, 张生万, 等. 三维全息原子场作用矢量用于 HEPT 类抗艾滋病药物的 QSAR 研究[J]. 物理化学学报, 2006, 22(6): 721-725.
- [7] 任伟, 孔德信. 定量构效关系研究中分子描述符的相关性[J]. 计算机与应用化学, 2009, 26(11): 1 455-1 458.
- [8] Wold S. Cross-validation estimation of the number of components in factor and principal components models[J]. Technometrics, 1978, 20(4): 897-903.
- [9] Golbraikh A, Tropsha A. Beware of q^2 ! [J]. J. Mol. Graphics Modell., 2002, 20(4): 269-276.
- [10] Tropsha A, Gramatica P, Gombar VK. The importance of being earnest: Validation is the absolute essential for successful application and interpretation of QSPR models[J]. QSAR Comb. Sci., 2003, 22(1): 69-77.
- [11] Gramatica P, Pilutti P, Papa E. Validated QSAR prediction of OH tropospheric degradation of VOCs: Splitting into training-test sets and consensus modeling[J]. J. Chem. Inf. Comput. Sci., 2004, 44(5): 1 794-1 802.
- [12] 全建波, 李云飞, 刘淑玲, 等. 分子电性作用矢量法取代芳烃的构效关系研究[J]. 原子与分子物理学报, 2010, 27(5): 839-843.
- [13] 全建波, 车挺, 李云飞, 等. 部分有机物蝌蚪麻醉活性的预测[J]. 原子与分子物理学报, 2011, 28(2): 208-212.

* 文章编号:1000-5811(2012)06-0061-05

充放电速率对聚吡咯稳定性的影响

王景平¹, 李节宾²

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西应用物理化学研究所, 陕西 西安 710061)

摘 要:聚吡咯(PPy)作为电池、超电容、传感器以及人工肌肉的电极材料国内外已经开展了较多的研究工作,但 PPy 的稳定性一直是制约其商业化的关键因素. 本文研究了在 1 M 的 Na₂SO₄ 和 1 M 的 NaCl 的电解液体系中充放电速率对 PPy 电极稳定性的影响. 结果表明扫描速率越高 PPy 电极的稳定性越好,这是由于在高扫描速率下,PPy 电极的比容量相对较小,即在 PPy 电极掺杂/脱掺杂的过程中进出 PPy 骨架的阴离子较少,PPy 体积变化相应较小,较小的体积变化在 PPy 反复的掺杂/脱掺杂的过程中必然对 PPy 骨架造成的损伤较小,这是其稳定性好的主要原因.

关键词:聚吡咯; 循环伏安; 稳定性
中图法分类号:TJ450.4 **文献标识码:**A

The effect of charge/discharge rate on polypyrrole stability

WANG Jing-ping¹, LI Jie-bin²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Applied Physics and Chemistry Research Institute, Xi'an 710061, China)

Abstract: Much work has done on polypyrrole(PPy) as electrode materials of batteries, supercapacitors, electrochemical sensors and artificial muscles. However, the poor stability of PPy is key factor of restricting its commercialization. In this paper, the effect of charge/discharge rate on PPy stability was investigated in 1 M Na₂SO₄ and 1 M NaCl. The results indicated that the higher the charge/discharge rate is, the better stability, which can result from the small volume change during doping/dedoping process of PPy due to small specific capacitance of PPy at high the charge/discharge rate.

Key words: Polypyrrole; cyclic voltammetry; stability

0 引言

20 世纪 70 年代后期, H. Shirakawa、A. G. MacDiarmid 和 A. J. Heeger 发现经过碘或其他强氧化剂如五氟化砷部分氧化聚乙炔的电导率达到了 103 S·cm⁻¹, 这一发现打破了有机高分子都是绝缘体的观念, 开创了导电高分子(Electronically

conductive Polymer, ECP) 研究的新时代. 在后面的研究中相继发现了聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩和聚对苯乙烯撑等多种 ECP. 在现有的导电聚合物材料中, 由于聚吡咯(PPy)具有电导率高、环境稳定性好、合成工艺简单以及环境友好等特点, 将 PPy 作为电池、超电容、传感器以及人工肌肉的电极材料已经开展了较多的研究工作^[1-4]. 但是, 稳定性较

* 收稿日期: 2012-10-08
基金项目: 陕西省自然科学基金项目(2011JM6003); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ12-05)
作者简介: 王景平(1973—), 男, 陕西白水人, 副教授, 博士, 研究方向: 电容器电极材料

差,尤其在电位窗大于 0.8 V,从而制约了 PPy 电极材料进一步商业化^[2, 5-7]. 要提高 PPy 电极的稳定性,必须研究对 PPy 电极稳定性影响的诸多因素以及作用的相关机制. 只有准确理解了其电性能衰减机制,才能有针对性的改善 PPy 电极的制备工艺和优化工作电解液体系,提高 PPy 的稳定性.

目前国内关于 PPy 的研究主要集中在 PPy 复合材料以及纳米 PPy 材料的制备方面. 而关于 PPy 电性能衰减机制的研究相对较少. 高劲松等人研究了 PPy 在不同电解液中的氧化降解机制,他们认为氧化态的 PPy 很容易发生去质子化反应,从而形成一种醌式结构,这种结构破坏了 PPy 的可逆性^[8, 9]. 国际上开展的关于 PPy 电性能在不同体系中衰减机制的研究工作非常有限,现有的文献认为 PPy 电极在不同电解液体系中的电性能的衰减主要归因两个方面,其一是在高氧化电位下吡咯环 β 位的碳过氧化导致的 PPy 分子链共轭性降低^[10-13];其二是离子反复的嵌入和脱出导致的 PPy 本身结构的破坏^[2, 7, 14, 15]. 目前,国内外还没有关于 PPy 的充放电速率对其稳定性影响的相关报道,本文主要研究了在两种最常用的电化学体系中 PPy 充放电速率对其稳定性的影响,研究发现充放电速率对 PPy 的稳定性有非常重要的影响,充放电速率越高其稳定性越好.

1 实验

1.1 实验所用材料

所用吡咯单体从 Fluka 公司购买,使用前蒸馏两次,并在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下密闭保存;实验所用其他试剂均为分析纯. 对甲基苯磺酸钠、对甲基苯磺酸均从

上海国药集团购买;KCl 从天津巴斯夫化工有限公司购买;Na₂SO₄ 从深圳金锦盛化工有限公司购买.

1.2 PPy 膜的制备

PPy 的制备在二电极的体系中进行,其中工作电极为金属钽电极($1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$),对电极为环状金属钽电极($2\text{ cm}\times 8\text{ cm}$). 聚合电解液中的吡咯的浓度为 0.1 M,对甲基苯磺酸钠的浓度为 0.3 M,对甲基苯磺酸的浓度为 0.1 M,所有的聚合均在冰水混合浴中进行. 聚合采用恒电流进行,电流密度为 $1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,聚合所用的电量为 $0.4\text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$.

1.3 表征与测试

PPy 的稳定性采用循环伏安法测试,所有电化学测试均在 Princeton applied research 的 VMP2 电化学工作站上进行.

2 结果与讨论

PPy 的稳定性一般可以通过其电容量的衰减反映出来,图 1 给出了不同 CV 扫描速率下 PPy 电极在 1 M 的 Na₂SO₄ 和 1 M 的 NaCl 的中电容量衰减的趋势,Na₂SO₄ 和 NaCl 是 PPy 测试最常用的两种电解质. 随充 CV 扫描速率的提高,PPy 电极在两种体系中的稳定性均有大幅度提高. 但在 PPy 电极运行的初期,均表现出电容量上升的趋势,这主要归因于 PPy 电极表面在水系电解液中存在一个溶胀的过程^[16],且扫描速率越高 PPy 电极的溶胀过程进行的越慢.

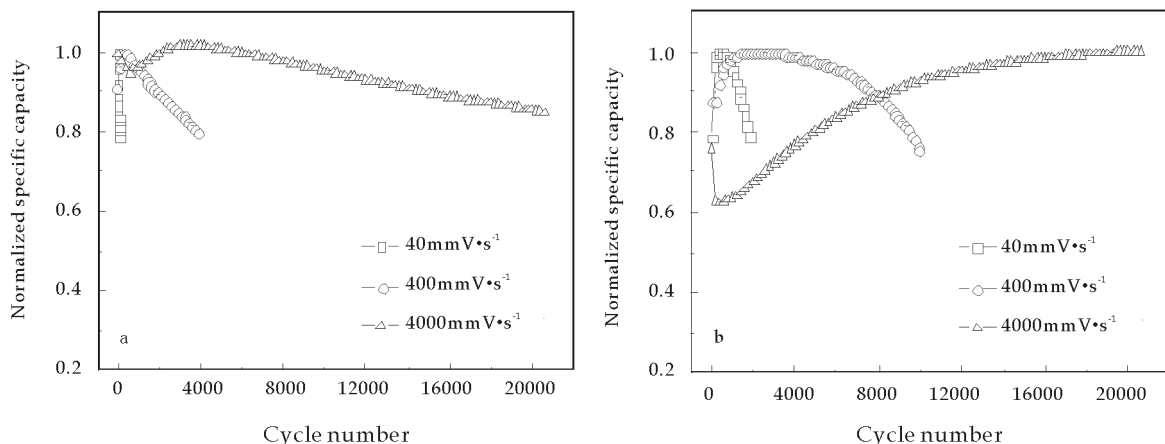


图 1 在不同扫描速率下 PPy 电极稳定

如图 1(a)所示,在 1 M 的 Na₂SO₄ 体系中,当

扫描速率为 $40\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,PPy 的稳定性最差,在

运行 70 个循环后,其电容量的衰减已经超过 20%。相对于 1 M 的 Na_2SO_4 体系,PPy 在 1 M 的 NaCl 中的稳定性有明显改善,当扫描速率为 $40\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,PPy 电极在 1 800 个循环后电容量的衰减才超过 20%;当扫描速率提高到 $400\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $4\,000\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,PPy 电极在 1 M 的 NaCl 中也表现出相对较好的稳定性.这可能主要归因于电解液中的 Cl^- 的体积小于 SO_4^{2-} 的体积,因此在阴离子掺杂/脱掺杂进出 PPy 骨架的过程中, Cl^- 必然使 PPy 的体积变化较小,较小的体积变化必然导致 PPy 电极有较好的稳定性.但扫描速率对 PPy 电极稳定性影响的相关机制还需进一步研究.

PPy 在不同扫描速率下稳定性的差异应该与其比容量本身的差异密切相关,图 2 给出了 PPy 在 1 M 的 Na_2SO_4 和 1 M 的 NaCl 体系中的 CV 曲线,同时也给出了不同扫描速率下的比容量.电极活性物质的比容量我们可以利用计算公式如下:

$$C_m = \frac{i \times t_d}{m \times \Delta V}$$

其中, i 是电流密度, t_d 为放电时间, m 是电极上活性物质的质量, ΔV 为放电电压降低的平均值.

如图 2(a)~2(c) 所示,当 PPy 电极在 1M 的 NaCl 的电解液中运行,CV 曲线的面积均大于其在 1 M 的 Na_2SO_4 中的面积,这表明 PPy 电极在 1 M NaCl 中有较高的比容量.而且 PPy 电极在 1 M NaCl 的 CV 曲线的四角更接近直角,这表明在 PPy 电极表面电流对电压的响应更快,即掺杂/脱掺杂 Cl^- 在 PPy 的骨架中有更高扩散速率^[6].但随着扫描速率的提高,两种电解液体系中的 CV 曲线逐渐由矩形转变到纺锤形,这主要是因为离子在 PPy 电极内部扩散速率恒定且相对较慢,跟不上扫描电压的变化所致^[6].

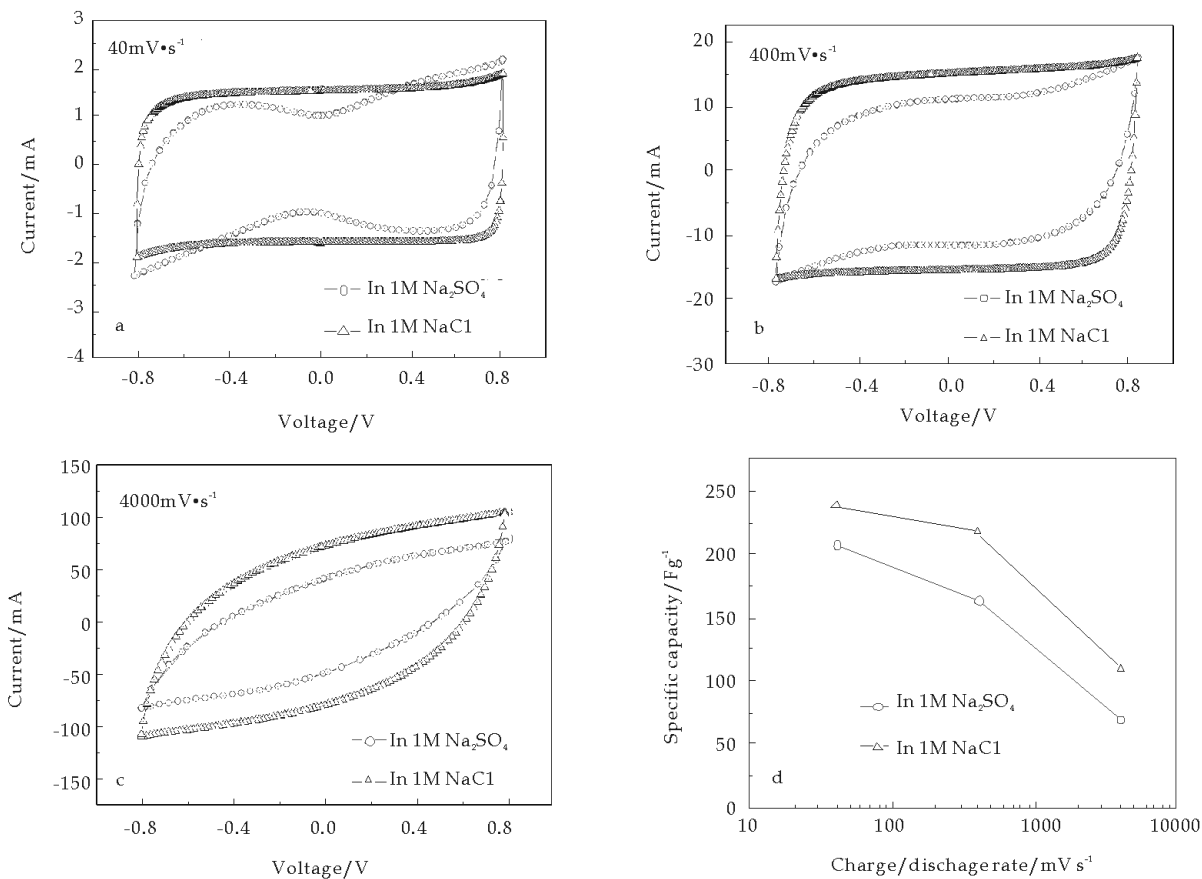


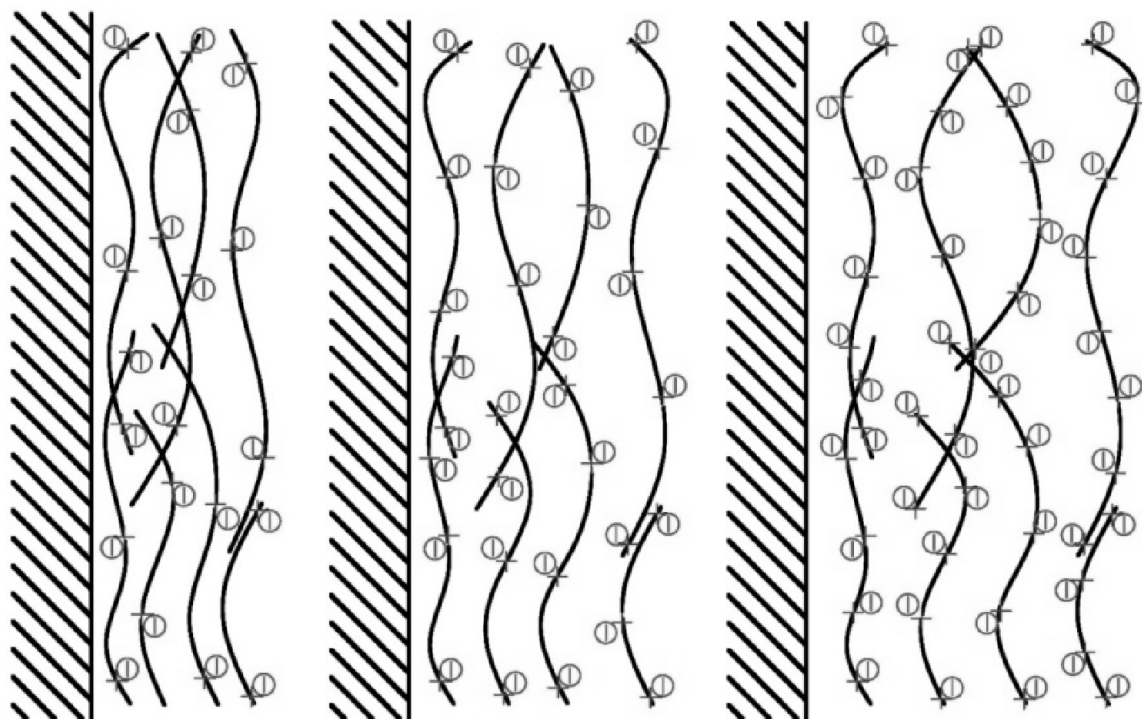
图 2 PPy 在 1 M Na_2SO_4 和 1 M NaCl 体系中的 CV 曲线及不同扫描速率下的比容量

从图 2(d) 可以看出,随扫描速率的提高,PPy 电极的比容量出现了下降.扫描速率由 $40\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 增加到 $400\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,PPy 比容量下降没有超过 20%;但当扫描速率增加到 $4\,000\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,两种电解液体系中比容量的下降均超过 50%.

比容量的下降表明进出 PPy 骨架的阴离子减少,如图 3(a) 所示,PPy 属于阴离子掺杂的导电聚合物,在没有氧化前,PPy 链上的阴离子相对较少.当 PPy 氧化时(充电),在低比容量下,进一步掺杂进入 PPy 骨架阴离子相对较少,其体积变化较小(图

3(b)所示);而在高的比容量下,进一步掺杂进入 PPy 骨架阴离子相对较多,其体积变化比较大(图 3(c)所示).当 PPy 在反复掺杂/脱掺杂的过程中,较大的体积变化必然对 PPy 骨架造成较大的损

伤,这可能是 PPy 电极在低扫描速率下稳定性差的主要原因.而由于充放电速率的增加所导致的 PPy 本身所受应力频率的增加对 PPy 骨架造成的损伤应该是次要的.



(a)电化学制备的 PPy

(b)比容量低的 PPy 氧化态

(c)比容量高的 PPy 氧化态

图 3 PPy 不同的掺杂状态

由以上可知,要提高 PPy 电极的稳定性和比容量将会非常困难,而稳定性的提高可能需要在一定程度上牺牲其比容量.而现有关于 PPy 电极的研究中,通常采用添加纳米增强材料来同时提高 PPy 电极的稳定性和比容量^[3, 16].

3 结论

将电化学制备的 PPy 电极在 1 M 的 Na_2SO_4 和 1 M 的 NaCl 的电解液体系中运行,分别采用不同的 CV 扫描速率研究 PPy 电极的稳定性,当 CV 扫描速率由 $40 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 增加到 $4\,000 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,PPy 电极的稳定性得到大幅度提高,但其比容量的下降超过了 50%. 比容量下降必然导致充放电过程中进出 PPy 骨架的离子数量减少,同时 PPy 体积变化较小,这可能是高扫描速率下 PPy 稳定性好的主要原因.由于扫描速率的提高使 PPy 本身所受应力频率的增加而对 PPy 骨架造成的损伤应该是次要的.

参考文献

[1] C. Wang, W. Zheng, Z. Yue, et al. Buckled, stretchable

polypyrrole electrodes for battery applications[J]. Advanced Materials, 2011, 23(31): 3 580-3 584.

[2] P. Simon, Y. Gogotsi. Materials for electrochemical capacitors[J]. Nature Materials, 2008, 11(7): 845-854.

[3] Rajesh, T. Ahuja, D. Kumar. Recent progress in the development of nano-structured conducting polymers/nanocomposites for sensor applications[J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2009, 136(1): 275-286.

[4] A. Graeme, P. K. Snook, S. B. Adam. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(1): 1-12.

[5] R. Kötz, M. Carlen. Principles and applications of electrochemical capacitors[J]. Electrochim Acta, 2000, 45(15-16): 2 483-2 498.

[6] J. P. Wang, Y. L. Xu, J. Wang, et al. High charge/discharge rate polypyrrole films prepared by pulse current polymerization[J]. Synthetic Metals, 2010, 160(17-18): 1 826-1 831.

[7] J. P. Wang, Y. L. Xu, J. Wang, et al. Toward a high power density and high stability polypyrrole supercapacitors[J]. Synthetic Metals. 2011, 161(11-12): 1 141-1 144.

[8] 高劲松, 陈 普, 陈衍珍, 等. 现场拉曼光谱研究聚吡咯的去质子化和氧化降解[J]. 电化学, 1995, 1(4): 389-396.

[9] 高劲松, 田中群, 薛 奇. 现场时间分辨拉曼光谱研究不同 pH 值溶液中聚吡咯电极的氧化还原和降解[J]. 光谱学与

光谱分析, 1996, 16(1): 47-52.

- [10] C. Debieime-Chouvy, T. T. M. Tran. An insight into the overoxidation of polypyrrole materials[J]. Electrochemistry Communications, 2008, 10(6): 947-950.
- [11] F. Cataldo, M. Omastov. On the ozone degradation of polypyrrole [J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 82(3): 487-495.
- [12] J. G. Ibanez, A. Alatorre-Ordaz, S. Gutierrez-Granados, et al. Nanoscale degradation of polypyrrole films under oxidative stress: An atomic force microscopy study and review[J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93(4): 827-837.
- [13] S. Ghosh, G. A. Bowmaker, R. P. Cooney, et al. Infrared and raman spectroscopic studies of the electrochemical

oxidative degradation of polypyrrole[J]. Synthetic Metals, 1998, 95(1): 63-67.

- [14] T. F. Otero, H. J. Grande, J. Rodriguez. Reinterpretation of polypyrrole electrochemistry after consideration of conformational relaxation processes[J]. Journal of Physical Chemistry B, 1997, 101(19): 3 688-3 697.
- [15] C. Weidlich, K. M. Mangold, K. Juttner. EQCM study of the ion exchange behaviour of polypyrrole with different counterions in different electrolytes[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(7-8): 1 547-1 552.
- [16] Jingping Wang, Youlong Xu, Jianbo Zhu, et al. Electrochemical in situ polymerization of reduced graphene oxide/polypyrrole composite with high power density[J]. Journal of Power Source, 2012, 208(15): 138-143.

(上接第 47 页)

从表 2 可见, 高温不仅有利于 FLDV-SiO₂ 分子间交联形成网状疏水膜, 使纳米组分有效固定在纤维表面, 而且有利于氟烷基定向朝外排列形成超疏水膜。比较可见, 在实验室条件下将织物于 170 °C 烘焙 3 min 即可达到满意效果。而大生产线上中试应用发现, 在车速为 45 m/min 条件下, 170 °C × 1.5 min 也可达同样整理效果。

3 结论

纳米 SiO₂ 杂化阳离子氟代聚丙烯酸酯 FLDV-SiO₂ 乳液, 主要由 Φ 为 40~200 nm 和 Φ 为 300~1 000 nm 两种乳胶粒所组成, 其平均 ζ 电位为 +45.26 mV。在 FLDV-SiO₂ 体系中, 确有 Si 元素以及硅溶胶 SiO₂ 纳米粒存在。

FLDV-SiO₂ 在纤维表面可形成一层较粗糙的疏水膜, 该膜能使处理后涤纶织物的静态接触角达到 155.6°, 拒水性达到 100 分、拒油等级达到 6 级。

另外, FLDV-SiO₂ 乳液用量、硬挺剂 XJ-807 用量以及固化温度对其应用性能有影响, 随乳液用量增加以及固化温度的增高, 经 FLDV-SiO₂ 乳液处理的涤纶织物其拒水拒油性增加。在硬挺剂 XJ-807 用量低于 5 g/100 gH₂O 时, 将 FLDV-SiO₂ 与 XJ-807 同浴使用, 不影响 FLDV-SiO₂ 乳液的整理效果; 而当 XJ-807 用量 > 5 g/100 gH₂O 时, 将 FLDV-SiO₂ 与 XJ-807 同浴使用会导致 FLDV-SiO₂ 整理的织物拒水性降低。

参考文献

- [1] Huang J Q, Meng W D, Qing F L. Synthesis and repellent properties of vinylidene fluoride-containing polyacrylates [J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2007, 128(12): 1 469-1 477.
- [2] Chang K C, Chen H, Huang C K, et al. Preparation of super-hydrophobic film with fluorinated-copolymer [J]. J. Appl. Polym. Sci., 2007, 104(3): 1 646-1 653.
- [3] Muñoz-Bonilla A, Bousquet A, Ibarboure E, et al. Fabrication and superhydrophobic behavior of fluorinated microspheres[J]. Langmuir, 2010, 26(22), 16 775-16 781.
- [4] Qu A, Wen X, Pi P, et al. Preparation of hybrid film with superhydrophobic surfaces based on irregularly structure by emulsion polymerization [J]. Appl. Surf. Sci., 2007, 253(24): 9 430-9 434.
- [5] 安秋风, 袁俊敏. 纳米杂化阳离子氟代聚丙烯酸酯乳液的制备方法[P]. 中国专利: CN101538342, 2009-09-23.
- [6] 安秋风, 亢玲娟, 王前进, 等. 硅烷化氟代聚丙烯酸酯乳液的合成及其在涤纶上的应用[J]. 纺织学报, 2011, 32(4): 75-78.
- [7] Zhang X, Shi F, Niu J, et al. Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application [J]. J. Mater. Chem., 2008, 18(6): 621-633.
- [8] Cho K L, Liaw I I, Wu A H-F, et al. Influence of roughness on a transparent superhydrophobic coating [J]. J. Phys. Chem., 2010, 114(25): 11 228-11 233.
- [9] Yabu H, Shimomura M. Single-step fabrication of transparent superhydrophobic porous polymer films[J]. Chem. Mater., 2005, 17(21): 5 231-5 234.



* 文章编号:1000-5811(2012)06-0066-05

提高低渗油藏采收率的技术分析 ——以西峰油田为例

郭 健^{1,2}, 赖小娟³, 张 力², 余雪英², 王 军², 苗 军²

(1. 西北大学 地质学系, 陕西 西安 710000; 2. 中国石油长庆油田公司第二采油厂, 甘肃 庆阳 745100; 3. 陕西科技大学 教育部轻工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘 要:提高采收率是油田“稳产和可持续”发展的关键技术,长庆油田在侏罗系油藏研究、试验起步较早,取得了一些经验与成果.西峰油田属特低渗裂缝油藏,随着开发时间的延长,诸多矛盾不断涌现,储量损失逐年加大.本文结合西峰油田三叠系油藏储层特点,借鉴侏罗系油藏提高采收率的研究与经验,对现有的提高采收率技术进行了分析,评价了堵水调剖的应用效果,总结了几种驱油技术在西峰油田适应性及组合应用的方法.

关键词:西峰油田; 提高采收率; 渗透率; 堵水调剖

中图法分类号:TE348

文献标识码:A

Enhanced oil recovery in low permeability reservoirs: taking xifeng oilfield as a case

GUO Jian¹, LAI Xiao-juan³, ZHANG Li², YU Xue-ying², WANG Jun², MIAO Jun²

(1. Department of Geology, Northwest University, Xi'an 710000, China; 2. The Second Oil Recovery Factory, Changqing Oilfield Branch Company, PetroChina, Qingyang 745100, China; 3. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Enhancing oil recovery is key technology for oilfield stable yield and sustainable development. Changqing oilfield started to study jurassic oil pool earlier and some experiences and achievement were obtained. Xifeng oilfield is abnormal low permeability pools, losing of the reserves increased and contradiction come forth continuously with the prolonging of the developing time. In this paper, according to characteristics of triassic oil reservoir in Xifeng oilfield, experience of enhancing oil recovery in jurassic oil pool was used for reference, the existing technology of enhancing oil recovery were analyzed, application effect of profile control by water plugging was evaluated, several flooding technologies in Xifeng oilfield and the combination application were summarized.

Key words: Xifeng oilfield; enhanced oil recovery; permeability; profile control by water plugging

* 收稿日期:2012-09-12

基金项目:陕西省教育厅科技计划项目(12JK0595,11JS023)

作者简介:郭 健(1982—),男,宁夏银川人,工程师,研究方向:油田化学品

0 引言

西峰油田作为长庆典型的低渗透油藏,于 2000 年左右投入开发,目前由于含水上升速度加快、水驱效率较低,油田注水开发稳产难度逐年增大,为保证持续稳定高效开发,寻求适宜西峰油田三叠系油藏行之有效的提高采收率的技术方法,开展技术与试验探索是非常迫切和重要的. 本文结合西峰油田三叠系油藏储层特点,借鉴侏罗系油藏提高采收率的研究与经验,对现有的提高采收率技术进行了分析,评价了堵水调剖的应用效果,总结了几种驱油技术在西峰油田适应性及组合应用方法.

1 西峰油田的开发现状及开发过程中存在的矛盾

1.1 开发现状

西峰油田目前共有 6 个开发区块:白马中、白马南、董志、白马西、庆阳、什社,主要开发 3 个区块:白马中区、白马南区和董志区. 采用菱形反九点井网(井距 500~540 m,排距 130~180 m)建产,截止 2009 年底,探明含油面积 415.97 km²,探明地质储量 2.375 9×10⁸ t;动用含油面积 201.01 km²,地质储量 1.335 3×10⁸ t,动用可采储量 2.746 75×10⁴ t;剩余可采储量:206 6.7×10⁴ t.

2010 年 10 月油井开井 1 355 口,井口日产液 4 011 t,日产油 2 736 t,综合含水 31.8%,平均动液面 1 372 m,地质储量采油速度 0.75%,地质储量采出程度 5.16%,可采储量采油速度 3.63%,可采储量采出程度 25.07%,剩余可采储量采油速度 4.64%. 水井开井 542 口,日注水 11 899 m³,注采比 2.25,累计注采比 2.1.

1.2 开发过程中存在的矛盾

西峰油田作为特低渗油藏,在开发过程中存在以下几个主要矛盾^[1]:

(1)注水压力上升,正常注水困难

西峰油田主力区块初始注水压力大,随着开发过程的深入,注水压力不断上升,白马南注水压力达到 18.5 MPa,董志、白马中目前平均注水压力分别为 18.1 MPa、17.0 MPa,随着压力的上升油田正常注水难度加大.

西峰油田主力区块初始注水压力大,随着开发过程的深入,注水压力都有上升趋势,特别是白马南由于物性差、井排距过大,有效驱替未建立,注入水压力扩散差,注水压力上升幅度最大,到注水第

53 个月注水压力达到 20.1 MPa. 董志、白马中注水压力不同程度上升,注水第 53 个月平均注水压力分别为 16.1 MPa、16.3 MPa.

表 1 西峰油田主力区注水压力变化表

年月	白马南		白马中		董志	
	井数	注水压力 /MPa	井数	注水压力 /MPa	井数	注水压力 /MPa
投产初	114	14.5	159	13.9	102	13.4
目前	132	18.5	152	18.1	118	17.0

(2)油层致密,基质中油难以驱替

无论是利用天然能量开发还是注水开发,油井产液必须有驱动力,而驱动力必须通过具有渗透能力的储层来传导. 但在实际开发过程中,由于西峰油田储层以裂缝+基质为主,与中高渗油藏相比^[2,3],渗透率低($2.72 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$),孔隙度小(10.5%). 常规的注水方式难以对基质中油进行有效驱替.

(3)含水上升是影响油田稳产的主要因素

截至 2010 年 11 月,西峰油田(主力区块)油井见水 742 口,占油井总井数的 58.2%,全年因含水上 升造成产能损失预计达到 2.0×10⁴ t 以上,影响油田产量递减 2.1%.

综合考虑动态监测结果、生产动态和储层特征,对不同储层不同区块的见水规律进行研究,油井含水上 升主要受裂缝、井网、沉积微相、油藏压力、储层物性因素影响.

一是微裂缝发育,井网主向含水上 升快. 西峰油田微裂缝发育,采取菱形反九点井网部署产建开发,井网方向与裂缝方向一致,裂缝主向井见水快,含水上 升快,截止 2010 年 11 月,西峰主向见水 285 口,占主向井数的 87.4%,与见水前对比,日损失产能 658 t.

二是局部随着采出程度升高,进入中含水采油期,含水上 升快. 白马中西 13 区随着采出程度(可采储量采出程度 59.4%)的增加,中含水开发阶段(综合含水 26.7%),含水上 升快,2010 年含水上 升 43 口,日影响油量 28.3 t.

2 堵水调剖评价与分析

2.1 效果评价

2011 年在西峰油田以白马中、董志区实施整体调剖 30 口,其中白马中区 26 口,董志区 4 口. 截至目前,对应油井中有 71 口见效,见效井日增油 28.6 t/d,累计增油 4 240 t,从实施区域生产曲线来看,调剖后区域内递减趋势减缓,含水保持平稳.

区块递减变小,通过历年治理,白马中区自然

递减指标逐年下降,其中西 17 区域含水上升率得到有效控制,生产形势稳定。

区块开发效果变好,通过实施区域堵水调剖,区块开发效果明显改善。

表 2 白马中堵水调剖前后吸水厚度对比表

剖面改善状况	序号	井号	调剖前吸水厚度/m	调剖后吸水厚度/m	吸水厚度对比/m
吸水状况变好	1	西 25-16	7.3	7.3	0
	2	西 30-29	7.2	5.7	-1.5
	3	西 31-36	14.2	12.6	-1.6
吸水厚度增加	1	西 31-18	4.8	6.3	1.5
	2	西 35-20	7.5	7.2	2.7
	3	西 31-20	7.3	12.7	5.4
	4	西 31-21	7.5	21.6	14.1
合计	7 口		52.8	73.4	20.6

表 2 列出了白马中堵水调剖前后吸水厚度对比情况.由此可见,水井吸水剖面改善,部分水井尖峰状吸水明显减弱,吸水层段发生移动,吸水剖面得到改善.通过对 9 口可对比井的吸水剖面数据分析,吸水剖面得到改善井 7 口,吸水厚度增加 11.9 m,其中吸水厚度增加井 4 口,增加厚度可达 23.7 m,避开高渗段吸水层段减小 2 口井,厚度下降 8.6 m,但从井组生产动态看,效果较好。

2.2 效果分析

2011 年在西峰油田共应用了以聚合物为主的复合交联体系和以无机凝胶为主的复合凝胶体系,调剖后区域内含水上升趋势得到了抑制,均有很好的适应性。

应用复合交联体系在白马中实施 14 口,该堵剂主要由聚合物、有机交联剂交联后的冻胶为主,成胶后具有一定的流动性,注水压力由 16.2 MPa 上升至 18.2 MPa,平均压力上升了 2.0 MPa,对应井 79 口中有 36 口见效,见效率 45.6%,日增油 39.6 t,累计增油 2 953 t,累计降水 3 646 m³。

应用复合凝胶体系在白马中、董志区实施 16 口,注水压力由 17.2 MPa 上升至 19.8 MPa,该堵剂主要由硅酸盐、盐酸为主,成胶前粘度较低,反应后形成的硅酸类凝胶封堵裂缝,平均压力上升了 2.6 MPa,对应井 93 口,日产液下降了 34.6 m³,日产油下降了 5 t,综合含水下降 4.4%。其中有 35 口见效,见效井日增油 13.2 t,累计增油 2 346 t,累计降水 2 539 m³。

从调剖后生产数据来看,调剖后两种体系均起到抑制含水上升、减缓递减的作用,但同时日产液有所下降,其中复合凝胶体系日产液下降幅度较大.主要是因为堵剂再对主裂缝通道实施成功封堵的同时,水驱方向发生了转变,但是西峰油田以基质+微裂缝为主的油层,部分方向难以驱替,在启动的新的低渗区时见效慢、幅度小。

与侏罗系油藏相比,西峰油田特低渗油藏水驱

的临界驱动压力梯度过高,其中高渗、特低渗水驱机理见图 1 和图 2^[4].除了原水窜方向,在其他方向上难以建立起有效驱动压差;油层致密,水驱方向转变后,向目标井驱油难度大.导致调剖后井组日产液下降,单井增油效果不明显。

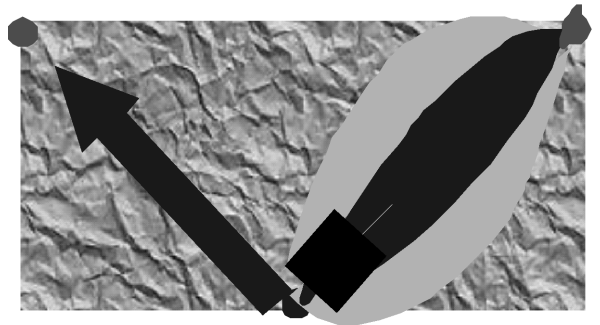


图 1 中高渗油藏调剖后水驱机理图

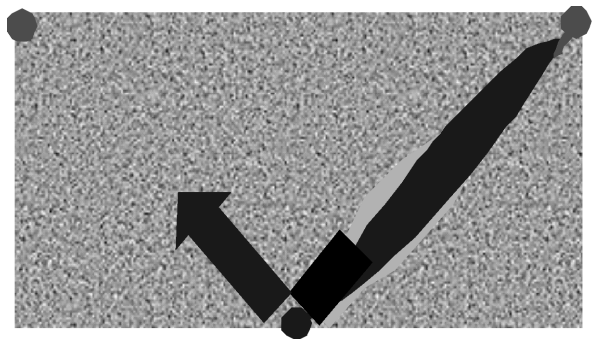


图 2 特低渗油藏调剖后水驱机理图

3 三次采油技术选择

目前国内外已形成三次采油四大技术系列,即化学法、气驱、热采和微生物采油^[5].在国外主要以气驱和热采为主,而化学驱成了我国油田提高石油采收率的主要研究方向^[6].长庆油田公司近年来针对超低渗油藏开展了多项三次采油技术与矿场试验,其中化学驱包括华 201 区聚合物驱、北三区聚一表二元驱、五里湾、北三区空气泡沫驱,气驱包括安塞注烃气驱、以及目前研究的 CO₂ 驱等。

3.1 注化学驱适应性分析

3.1.1 影响化学驱效果主要因素

在注化学驱过程中影响因素较多,在众多影响采收率的因素中,波及体积和驱替效率是两大关键性因素,而影响它们的因素又有很多,有非均质性及物性特征等地质因素、也有配液水矿化度、井网井位部署、注入流程、药品质量性能工艺因素.通过近年来现场矿场试验与研究,在施工工艺上有了明显的适应性,现场注入粘度与其他油田试验相比,均有较高的提升.所以影响注化学驱目前最主要的因素还是油藏储层物性特征^[7].

3.1.2 驱油技术分析

(1) 聚合物驱技术

聚合物驱技术主要是通过增加水相粘度和降低水相渗透率来改善流度比、提高波及系数,从而提高原油采收率的一项技术.2008 年在华 201 区侏罗系油藏延 8 层开始试验,截至目前已实施至第四阶段,累计注入聚合物溶液 $29.89 \times 10^4 \text{ m}^3$,注入孔隙体积 0.148 PV.注聚后注入压力逐步上升.目前 6 口井中平均注入粘度 $38.1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$,压力 11.8 MPa.与注聚前相比,压力提高 4.0 MPa;油藏递减大幅下降,与注聚前相比,月油量递减速度下降 1.85 t/月,月含水上升速度下降 0.42%,取得了显著的稳产效果.

与侏罗系油藏相比,西峰油田三叠系油藏具有 3 大特点.

一是油藏低孔低渗,聚合物溶液波及效率的能力有限.西峰油田长 8 油藏与国内外同类低渗透油藏相比,其渗透率远远低于其他油藏,与华 201 区相比,渗透率相差 22 倍,常规水驱难以在致密基质中驱替油,聚合物溶液粘度较高,所以更难以提高波及效率.

二是压力提升空间有限,聚合物难以注入.西峰油田注水压力较高(平均油压 18.1 MPa),在现有系统压力条件下,部分水井存在注水困难的问题.根据华 201 区注聚现场试验结果,在注入 0.148 PV 情况下,平均单井压力提高了 4.0 MPa,所以目前西峰油田注水系统远远无法满足注聚合物的要求,难以为化学驱注入预留出足够的压力上升空间.

三是油藏裂缝、微裂缝发育,容易对致密基质的局部和整体污染.通过对西峰油田 39 口井岩心观察,有 20 口井见到裂缝、微裂缝,以高角度斜裂缝为主(占裂缝总数的 47%,垂直裂缝占 27.5%,顺层缝占 25%).长 8 油藏较大天然裂缝可达到 300~500 m,密度约为 9~16 条/km,最大孔喉半

径 $1.63 \mu\text{m}$.

由于连通油水井的局部高渗孔隙通道和裂缝是储层中原油流向油井的主要通道.如果聚合物堆积在这些通道,油藏中的原油无法被驱动流向油井,必然导致油井产能的大幅度降低.

综上所述,由于聚合物粘度较高,聚合物驱油技术在西峰油田长 8 油藏适应性较差,下步还需要进一步研究与探索.

(2) 表面活性剂驱技术

表面活性剂注入性好,相比聚合物溶液更能进入低渗透油藏,主要驱油机理是降低油水界面张力,使地层表面润湿反转,从而提高洗油效率^[8].在低渗油藏中,使用适当的活性剂溶液,降低油水界面张力,对驱替孔喉油滴和微观非均质残余油是有利的.但是,由于低渗油藏中的残余油滴更多地滞留在特别细小的孔喉中,即使界面张力降得很低,驱油剂也很难进入这些细小的孔喉,驱动其中的残余油滴.所以,降低界面张力,驱动孔喉残余油滴和微观非均质残余油,对驱油效率的贡献比中高渗油藏相对要小些.

进行驱油模拟实验,结果见图 3.图 3 表明,渗

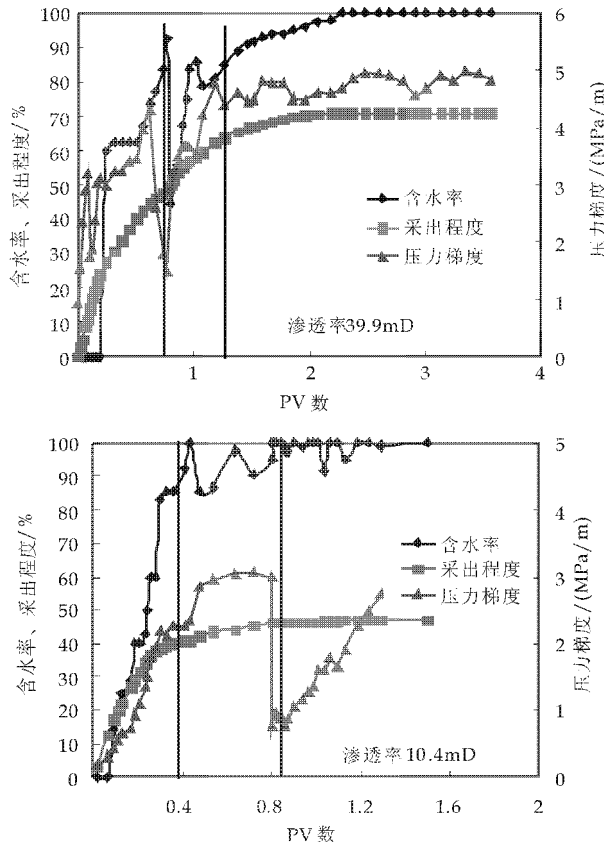


图 3 不同渗透率情况下采出程度对比图

透率由 39.9 mD 降至 10.4 mD,微观驱油效率低了约 2 倍.这表明,在低渗范围内,随油藏渗透率的降低,活性剂溶液驱替孔喉残余油滴和微观非均质

残余油对总驱油效率有贡献,但其贡献率大幅度降低.

表面活性剂驱油技术在低渗透油藏水驱后,基质中微观残余油饱和度比中高渗油藏高,波及效率比中高渗油藏低,活性剂驱提高驱油效率和波及效率的潜力均很大^[9].

3.2 注气驱适应性分析

目前国内外主要应用的气驱技术有 CO₂ 驱、

表 3 各油田 CO₂ 驱提高采收率预测表

油田名称	地质储量/万吨	水驱采收率/%	水驱后气驱采收率/%	提高采收率幅度/%	驱替类型
白豹油田	1 415.14	23.72	35.47	11.75	混相
西峰油田	12 683.17	23.65	33.93	10.28	近混相
安塞油田	20 037.81	21.6	27.61	6.01	非混相

岩心实验数据表明,水驱后 CO₂ 驱驱油效率提高了 10%~40%,从提高微观驱油效率来看,CO₂ 驱能大幅提高波及体系和水驱效率,在低渗透油藏优势更加明显,适合非均质性强的特低渗油藏.

4 结论

(1)对调剖效果的认识.与 2010 年同期效果对比,2011 年调剖井组增油量较少,但是见效率高,主要原因是 2011 年主要在三叠系油藏开展区块整体调剖,三叠系油藏裂缝、微裂缝发育,方向性裂缝复杂,在部分致密基质中水驱方向波及效率低,所以该区域整体调剖是一个和缓、稳步调整水驱状态的过程,着眼于对油藏整体的调控.评价调剖效果需要从区域整体开发效果来看,不能从单纯增油量来看.

(2)对注化学驱技术的认识.聚合物驱:聚合物溶液在西峰油田特低渗油藏中由于受渗透率、压力等因素的限制,提高采收率能力有限,下步针对此类油藏研究应该主要从选择注入层系,将聚合物驱难以动用的特低渗透油层剔除,确定注入参数,保证聚合物溶液注的进、驱的动得同时,不会堵塞低渗透层等方面开展.表面活性剂驱:研究表明,降低油水界面张力的活性剂驱,可以提高低渗油藏的驱油效率,在西峰油田提高采收率应用方面是可行的,但是单独的表面活性剂驱吸附量大,表面活性剂损失大,用量大,成本较高,建议可以考虑在充分调剖后,适当注入一定量表面活性剂,即进行充分的二次采油与有限度三次采油相结合的办法.

(3)对注 CO₂ 驱的认识.从油田公司对三叠系

N₂ 驱以及空气驱等,近年来油田公司对已开发油田进行了气驱技术与筛选,认为 CO₂ 驱可以改善流度比、降低界面张力、提高渗透率,相比其他驱油技术更为适合低渗透油藏^[10].

特低渗油藏研究与试验方向来看,注 CO₂ 驱将是西峰油田提高采收率的主导技术.分析认为,在实施注 CO₂ 驱前期应该开展堵水调剖,通过堵、驱结合的方法使采收率最大化.

从数值模拟预测结果可以看出,组合技术排序为:深部调剖+聚合物驱、表面活性剂驱、空气泡沫驱、二氧化碳驱,四种组合技术最终采收率分别为 39.4%、40.2%、40.8%、43.1%.

参考文献

[1] 杨付林,王德民,杨希志,等.高浓度、大段塞聚合物驱油效果的研究[J].石油与天然气化工,2003,32(5):298-304.

[2] 魏浩光,岳湘安,赵永攀,等.特低渗透油藏天然气非混相驱实验[J].石油学报,2011,32(2):307-310.

[3] 刘 剑,张立娟,高伟栋,等.聚合物溶液在低渗透油层中的适应性实验研究[J].油气地质与采收率,2010,17(3):71-74.

[4] 李华斌.低渗透油藏低张力驱油条件及技术[M].北京:科学出版社,2010.

[5] 陈涛平,刘继军.高凝油热水驱提高采收率实验[J].大庆石油学院学报,2008,32(4).45-48.

[6] 李安夏.乐安油田草 4 块稠油热水驱及热化学驱实验研究[J].油气地质与采收,2011,18(3):64-66.

[7] Edin Alagic, Kristine Spildo, Arne Skauge, et al. Effect of crude oil ageing on low salinity and low salinity surfactant flooding[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering,2011,78(2):220-227.

[8] 郭东红,辛浩川,崔晓东,等.新型耐温耐盐表面活性剂驱油体系的研究[J].精细石油化工进展,2003,4(10):1-3.

[9] 李安夏.乐安油田草 4 块稠油热水驱及热化学驱实验研究[J].油气地质与采收,2011,18(3):64-66.

[10] 唐 钢,李华斌,苏 敏.复合驱界面张力与驱油效率的关系研究[J].大庆石油地质与开发,2005,24(3):81-83.



* 文章编号:1000-5811(2012)06-0071-04

Plackett-Burman 法筛选保加利亚乳杆菌发酵培养基氮源

陈 合, 李串娜, 舒国伟

(陕西科技大学 生命科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:研究了酸奶发酵菌种保加利亚乳杆菌的增殖培养基组成,考查了 7 种氮源对其生长的影响,以廉价易得的原料作为基础培养基,采用 Plackett-Burman(PB)试验设计筛选了影响保加利亚乳杆菌生长的重要因素.结果表明:新生牛血清($p=0.025\ 3$)、酵母粉($p=0.070\ 7$)、酪蛋白水解物($p=0.093\ 9$)3 种氮源对保加利亚乳杆菌的增殖效果比较明显,三者在大于 90% 的概率水平上差异显著,新生牛血清、酵母粉呈负效应,酪蛋白水解物成正效应.其他因素在大于 90% 的概率水平上差异不显著.因此,可选择该 3 种物质作为保加利亚乳杆菌的增殖因子.初步确定了 3 种氮源的添加量,为进一步优化确定培养基奠定了基础.

关键词:保加利亚乳杆菌;培养基;氮源;Plackett-Burman 设计

中图法分类号:TS201.3

文献标识码:A

Screening nitrogen source of fermentation medium of *Lactobacillus bulgaricus* by Plackett-Burman design

CHEN He, LI Chuan-na, SHU Guo-wei

(College of Life Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: As one of the yogurt fermentation bacterias-*Lactobacillus bulgaricus*, of which enrichment medium components, was optimized after examined seven kinds of nitrogens which affected its growth. Based on the cheap and readily available raw materials, the important factors that influence on the growth of *Lactobacillus bulgaricus* were filtered with Plackett-Burman (PB) experimental design method. The results showed that three kinds of nitrogen sources of newborn calf serum($p=0.025\ 3$), yeast extract($p=0.070\ 7$) and casein hydrolyzate ($p=0.093\ 9$) had a significant affect on the growth of *Lactobacillus bulgaricus*, which showed significant differences in more than 90% probability level. What's more, newborn calf serum and yeast extract showed a negative effect, the casein hydrolyzate had a positive effect. The other factors did not show significant differences in more than 90% probability level. So we chose the three substances as the multiplication factors of *Lactobacillus bulgaricus*. The trials initially identified the amount of three kinds of nitrogen sources in order to laid the foundation for further optimization of medium for the future.

Key words: *Lactobacillus bulgaricus*; medium; nitrogen sources; Plackett-Burman design

0 引言

保加利亚乳杆菌 (*Lactobacillus bulgaricus*, LB) 为人体乳酸菌益生菌^[1], 被广泛应用于食品发酵、乳酸饮料行业、饲料行业和医疗保健等领域^[2]. 它能够调节人体胃肠道微生态平衡、促进消化吸收、增强免疫功能、抗癌抗肿瘤等重要的生理保健功能, 因而受到越来越多消费者的喜爱和重视^[3,4].

保加利亚乳杆菌是酸奶发酵常用的菌种之一^[5], 在酸奶制作过程中, 选择发酵剂极为重要. 它直接影响酸奶的生产工艺过程及质量. 因此要获得发酵活力优良的酸奶发酵剂, 首先要培养高浓度乳酸菌, 筛选出适合乳酸菌生长的增殖培养基, 使乳酸菌得以大量增殖.

乳酸菌的生长营养要求比较复杂, 需要添加多种促进因子, 国内有许多对乳酸菌增殖培养基进行优化的报道^[6-8], 多数是在 MRS 培养基的基础上添加一些优化因子. MRS 培养基是实验室常用的培养基, 但其成本复杂、价格昂贵、制备繁琐, 不适合高效浓缩型发酵剂的工业化生产^[9].

Plackett-Burman(PB)设计法是一种两水平的试验设计方法. 该方法用最少的试验次数达到对因素的主效应尽可能精确的估计, 适用于从众多的考察因素中快速有效地筛选出最为重要的几个因素, 以供进一步的研究^[10]. PB 试验设计目前已经广泛应用于生物工艺的优化中, 如乳酸生产^[11]、益生菌生长主要影响因子的筛选^[12]、杯伞菌产胞外多糖主要因子的筛选^[13]、产 α -葡萄糖苷酶抑制剂主要因子的筛选^[14]等. 另外, 该方法还具有数据处理简单, 适用于任意多个实验因子的优点.

本研究以保加利亚乳杆菌为出发菌株, 以廉价易得的原料作为基础培养基, 通过 PB 实验设计优化筛选出对其生长影响较为显著的几种氮源, 为工业化大规模生产浓缩型发酵剂提供理论基础和参考依据.

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 菌种

保加利亚乳杆菌, 实验室提供.

1.1.2 主要试剂与仪器

主要试剂: 胰蛋白胨, 酪蛋白水解物, 大豆蛋白胨, 新生牛血清及以下培养基中所用试剂均为生化试剂级.

仪器: SW-CJ-1F 无菌操作台, 苏州净化; DH5000AB 电热恒温培养箱, 天津市泰斯特仪器有限公司; 手提式蒸汽压力灭菌器, 江阴滨江医疗器械厂; 722 型光栅分光光度计, 上海第三分析仪器厂; PHS-3C 型酸度计, 上海精科仪器公司; 电热鼓风干燥箱, 天津泰斯特仪器有限公司.

1.1.3 培养基

(1) MRS 培养基(g/100 mL): 葡萄糖 2 g, 蛋白胨 1 g, 牛肉膏 0.8 g, 酵母浸粉 0.4 g, 柠檬酸二铵 0.2 g, 磷酸氢二钾 0.2 g, 乙酸钠 0.5 g, MgSO_4 0.02 g, MnSO_4 0.004 g, 吐温-80 0.1 mL. 用于菌种的活化和计数.

(2) 发酵基础培养基(g/100 mL): 葡萄糖 5.43 g, 蛋白胨 1 g, 磷酸氢二钾 0.6 g. 用于菌种的培养.

1.2 试验方法

1.2.1 工艺流程

菌种活化→基础培养基培养(不同氮源的选择)→调节 pH→液体培养→取样制平板→活菌计数.

1.2.2 菌种活化方法

MRS 培养基经 118 °C 灭菌 15 min 备用, 然后将 LB 以 2% 的接种量接种于 MRS 培养基中, 37 °C 恒温培养 18 h, 取出后于 4 °C 冰箱保存.

1.2.3 培养方法

LB 经 MRS 培养基传代活化至活力恢复后, 以 3% (V/V) 接种量接入发酵培养基中, 35 °C 静置培养 20 h 后, 测定增菌液的 OD、pH 及活菌数.

1.2.4 Plackett-Burman 试验设计方法

根据有关文献记载及本课题组前期对保加利亚乳杆菌的研究, 采用 Plackett-Burman 试验设计从氮源(蛋白胨、酵母浸粉、牛肉膏、胰蛋白胨、酪蛋白水解物、大豆蛋白胨及新生牛血清)中筛选出对 LB 增殖比较明显的三种. 本文中所有 PB 试验设计、数据分析及模型建立等皆由统计软件 SAS9.1 辅助完成.

1.3 测定方法

1.3.1 菌体形态观察

采用甲苯胺蓝染色法: 涂片固定后, 滴加 0.2% 的甲苯胺蓝染色液, 染色 2 min 后水洗, 然后用 1% 的乙酸脱色 1~2 s 后用水冲去, 并用滤纸吸干多余水分后镜检.

1.3.2 OD 值及 pH 值测定

吸光度(OD 值)测定: 用 722S 型可见分光光度计, 在 600 nm 处进行测定. 同时, 以空白培养基

作为对照.

pH 测定:采用 pHS-3C 型 pH 计测定发酵液的 pH 值.

1.3.3 活菌数测定

通过梯度稀释法,在超净工作台中将增菌液适当稀释,选择合适的稀释度,取 0.1 mL 接种于经灭菌后且冷却至 45~50 ℃左右的 MRS 固体平板培养基上,于 37 ℃培养 48 h,选 30~300 个之间的菌落数进行活菌计数,每个稀释度做三个求均值,结果以 10⁸ cfu/mL 报告菌体浓度.

2 结果与分析

2.1 PB 试验结果

实验采用次数 N=12 的试验设计,对蛋白胨(X1)、酵母粉(X2)、牛肉膏(X3)、胰蛋白胨(X4)、酪蛋白水解物(X6)、大豆蛋白胨(X7)、新生牛血清

(X8)等 8 个因素进行考察,其中(X5)为虚拟因素.分别对应于表中的 8 列,效应值为活菌数(Y).每个因素取 2 个水平,对每个因子取高低 2 水平进行分析,低水平为原始培养条件,高水平约取低水平的 2 倍,培养 48 h 后进行菌落计数,试验设计和结果见表 1 和表 2.从表 2 可以看出,当 OD 值较高,达 1.195 时,活菌数也比较高,达到 44.4×10⁸ cfu/mL.

表 1 实验因素的编码水平表

符号	因子 /(g/100 mL)	编码水平	
		−1	1
A	蛋白胨	0.5	1
B	酵母粉	0.5	1
C	牛肉膏	0.5	1
D	胰蛋白胨	0.5	1
E	酪蛋白水解物	0.5	1
F	大豆蛋白胨	0.5	1
G	新生牛血清	0.5%	1%

表 2 Plackett-Burman 试验设计及结果

次数	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	OD	pH	Y/(10 ⁸ cfu/mL)
1	1	−1	1	−1	−1	−1	1	1	1.093	4.10	4.33
2	1	1	−1	1	−1	−1	−1	1	1.263	4.00	6.03
3	−1	1	1	−1	1	−1	−1	−1	0.977	4.10	11.167
4	1	−1	1	1	−1	1	−1	1	1.195	4.10	44.4
5	1	1	−1	1	1	−1	1	−1	0.844	4.00	15.23
6	1	1	1	−1	1	1	−1	1	1.084	4.04	4.3
7	−1	1	1	1	−1	1	1	−1	1.034	4.11	12.13
8	−1	−1	1	1	1	−1	1	1	1.092	4.16	2.7
9	−1	−1	−1	1	1	1	−1	1	0.718	4.35	16.3
10	1	−1	−1	−1	1	1	1	−1	1.125	4.26	27.53
11	−1	1	−1	−1	−1	1	1	1	1.034	4.01	1.36
12	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	0.748	4.32	14.3

2.2 PB 试验结果分析

在试验设计时,8 个因素中包含有 1 个空白项,其作用是减少试验误差.利用统计软件 SAS9.

1 分析试验结果,各氮源对 LB 的促进程度由 p 值确定,选择 p 值较小的因素为重要因素.试验结果分析,得各因素的 p 值见表 3.

表 3 Plackett-Burman 设计试验结果方差分析

代码	因素	低水平	高水平	T 检验	$Pr> t $	重要性排序
X1	蛋白胨	0.5	1	2.033 4	0.134 9	4
X2	酵母粉	0.5	1	−2.751	0.070 7	2
X3	牛肉膏	0.5	1	−0.079 875	0.941 4	8
X4	胰蛋白胨	0.5	1	1.567	0.215 1	5
X5	虚拟项			−0.246 76	0.821 0	7
X6	酪蛋白水解物	0.5	1	2.422 8	0.093 9	3
X7	大豆蛋白胨	0.5	1	−1.539 9	0.221 2	6
X8	新生牛血清	0.5%	1%	−4.16	0.025 3	1

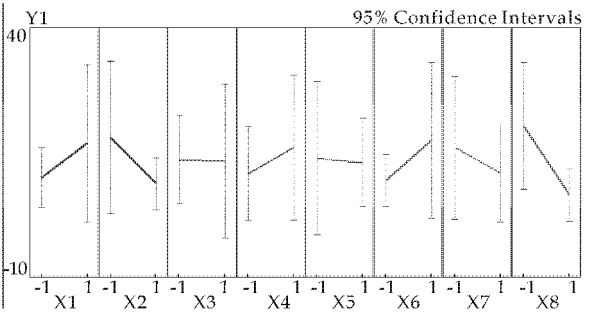


图 1 各因子 95% 的置信区间图

方差分析的 p 值检验回归系数的显著性, p 值越小越显著. 由表 3 的分析结果可以看出, LB 生长影响顺序: 新生牛血清(X8) > 酵母粉(X2) > 酪蛋白水解物(X6) > 蛋白胨(X1) > 胰蛋白胨(X5) > 大豆蛋白胨(X7) > 牛肉膏(X3). 由此可知, 新生牛血清(X8)是影响 LB 生长的显著因子, 酵母粉(X2)和酪蛋白水解物(X6)是影响 LB 的重要因子. 其余因子影响不显著, 虚拟因素对结果影响也不大, 表明该结果可信.

图 1 也说明 X8、X2、X6 对 LB 生长影响较大. 并且, X8 和 X2 对响应值 Y(活菌数)呈负效应关系, X6 对响应值 Y 呈正效应关系. 即响应值 Y 随 X8 和 X2 浓度的增大而减小, 随 X6 浓度的增大而增大.

3 结论

采用 Plackett-Burman(PB)设计从众多考察因素中快速有效地筛选出最为重要的几个因素. 本研究应用该方法快速筛选了对影响保加利亚乳杆菌增殖培养的氮源, 既省时也可同时比较分析各因素之间的交互作用, 保证了实验的精确性.

由 PB 实验设计结果可知, 在 7 种氮源中, 新生牛血清、酵母粉、酪蛋白水解物等 3 个因素对保加利亚乳杆菌的增殖比较明显, 因此可选择这三种物质作为保加利亚乳杆菌的增殖因子.

参考文献

[1] 张 刚. 乳酸细菌: 基础、技术和应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 212-266.

[2] Gardner N J, Savard T, Obermeier P, et al. Selection and characterization of mixed starter cultures for lactic acid fermentation of carrot, cabbage, beet and onion vegetable mixtures[J]. International Journal of Food Microbiology, 2001, 64(3): 261-275.

[3] 徐子钧, 李剑, 梁凤来. 利用 SAS 软件优化 L-乳酸发酵培养基. 微生物通报, 2004, 31(3): 85-87.

[4] 张和平, 张列兵. 现代乳品工业手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2005.

[5] 申 彤, 徐 静. 植物原料乳酸菌发酵剂增菌培养的研究[J]. 食品科技, 2006, 31(9): 47- 49.

[6] 张建友, 李艳武, 赵群波, 等. 冻干乳酸菌菌种增殖培养基的优化[J]. 中国乳品工业, 2002, 30(5): 40-43.

[7] 黄良昌, 吕晓玲, 姚秀玲. 德氏乳杆菌保加利亚亚种浓缩培养的研究[J]. 中国乳品工业, 2002, 30(1): 12-15.

[8] 田洪涛, 贾英民, 马雯, 等. 嗜热链球菌促生长物质研究及增殖培养基的优化筛选[J]. 食品科学, 2002, 23(5): 60-62.

[9] 万红兵. 高效浓缩型酸奶冻干发酵剂制备关键技术研究[D]. 保定: 河北农业大学, 2006.

[10] A Miller, R R Sitter. Using the folded-over 12-run plackett-burman design to consider interactions[J]. Technometrics, 2001, 43(1): 44-54.

[11] Payot T, Chemaly Z, Fick M. Lactic acid production by Bacillus coagulans-kinetic studies and optimization of culture medium for batch and continuous fermentations[J]. Enzyme Microb Technol, 1999, 24(3/4): 191-199.

[12] 杨承剑, 黄兴国, 李 伟, 等. Plackett- Burman 设计在益生菌生长主要影响因子筛选中的应用[J]. 饲料工业, 2007, 28(16): 31-33.

[13] 王允祥. 杯伞 AS 5. 112 胞外多糖发酵、生物活性及结构分析[D]. 南京: 南京农业大学, 2004.

[14] 吕凤霞. α-葡萄糖苷酶抑制剂的产生菌筛选、性质及其发酵条件的研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2003.

* 文章编号:1000-5811(2012)06-0075-04

改性天然高分子絮凝剂制备条件的 Plackett-Burman 法优化

杨 辉, 李 聪
(陕西科技大学 生命科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以一种木本植物为原料,以阳离子醚化剂(ETA)为改性剂,合成阳离子絮凝剂.根据 Plackett-Burman 中心组合方法进行六因素二水平试验设计,筛选 6 个影响絮凝效果的主要影响因素,选取透光率为响应值对絮凝剂的制备条件进行优化.结果表明,醚化剂用量、活化温度、碱浓度是主要影响因素.最佳工艺条件:活化温度为 37.5℃、碱浓度为 25%、醚化剂用量为 5.5 g.

关键词:Plackett-Burman 设计; 阳离子型; 天然高分子; 絮凝剂

中图分类号:O636 **文献标识码:**A

Optimization the preparation process of cationic natural polymer flocculant by Plackett-Burman design

YANG hui, LI Cong
(College of Life Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: A woody plants from Qinling mountains was used as raw material to prepare a cationic flocculants by modifying the plant powders with a cationic etherifying agent. A experiment program with six factors and two levels was designed by using central composite method of Plackett-Burman to select six main factors affecting the flocculation. The luminousness was chosen as the response value to optimize the preparation conditions of the flocculation. The results show that the main factors are etherification dosage, activation temperature and alkalinity. And optimal conditions are following : etherification dosage of 5.5 g, the activation temperature of 37.5℃ and the alkali concentration of 25%.

Key words:Plackett-Burman; cationic; natural Polymer; flocculating agent

0 引言

纤维素、木质素是地球上两大天然可再生资源^[1],由于其资源丰富、价格低廉、无毒、具有一定的生物降解性,已经引起了人们的广泛重视.纤维素和木质素分子中含有羟基、羧基等活性官能团,可发生烷基化、酯化和醚化等许多化学反应^[2].因此可经过化学修饰进行改性制备阳离子絮凝剂.本文以一种木本植物为原料,主要成分为纤维素和木质素.以实验室自制的阳离子醚化剂(ETA)为改性剂,合成阳离子絮凝剂,并将其用于发酵废水的处理,检验其絮凝效果.

Plackett-Burman 设计、响应面分析法、中心组合试验等统计学方法被广泛用于化学化工、生物工

* 收稿日期:2012-09-01
作者简介:杨 辉(1960—),男,陕西户县人,教授,博士生导师,研究方向:生物材料和发酵工程

程、食品工业等方面^[3-6]. Plackett-Burman 设计是一种经济有效的两水平实验设计方法,虽然该方法不能考查各因子间有无交互作用,但它可以利用最少的试验次数,从众多的考查因素中快速而准确地筛选出主要的影响因子,可以为下一步的响应面优化提供研究基础. 本文利用 Plackett-Burman 设计,筛选出合成改性阳离子型天然高分子絮凝剂的主要影响因素.

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

树粉,西安宁东林业局絮凝剂厂提供;氢氧化钠(分析纯),天津市恒兴化学试剂制造有限公司;阳离子醚化剂 T,实验室自制;酿造废水,该类废水,在自然状态下透光率很低,且沉淀少.

1.2 仪器与设备

D-2000Y 型电动搅拌器,天津市华兴科学仪器厂;DK-98I 电子恒温水浴锅,余姚市东方电工仪器厂;722 光栅分光光度计,上海精密仪器科学有限公司;万分之一电子天平,德国赛多利斯.

1.3 实验方法

1.3.1 阳离子絮凝剂的制备

准确称取 5 g 树粉,放入 100 mL 的三角瓶中,在一定温度下加入一定量的 NaOH 溶液,活化实验设定时间. 再加入一定量的醚化剂 T,在一定温度按设定时间进行醚化.

1.3.2 单因素实验设计

准确称取 5 g 树粉,放入 100 mL 的三角瓶中. 固定其他反应条件不变的情况下,分别以活化温度、活化时间、碱浓度、醚化温度、醚化时间、醚化剂用量为变量进行六因素的单因素试验.

1.3.3 絮凝效果检测

取制备好的絮凝剂 0.1 mL 加入 100 mL 酿酒发酵废水中,搅拌 30~60 s 后静置 90 min,到时间后吸取 30 mL 处的处理液,在波长为 620 nm 下测定其透光率.

1.3.4 Plackett-Burman 试验设计

在单因素试验的基础上选取活化时间、活化温度、碱浓度、醚化时间、醚化温度、醚化剂用量 6 个对絮凝效果影响显著的因素,按试验次数为 12,因子个数为 10(其中有 4 个为虚拟因子)的设计方案进行 Plackett-Burman 实验,给予 2 次重复试验,从而确定对絮凝剂絮凝效果影响最大的 3 个因素.

2 结果与分析

2.1 试验结果与分析

2.1.1 活化温度对絮凝效果的影响

活化时间 20 min、碱浓度 40%(wt)、醚化剂用量 1 g、醚化时间 1 h、醚化温度 20 ℃条件下,选取活化温度分别为 5 ℃、20 ℃、35 ℃、55 ℃下合成阳离子絮凝剂,试验结果如图 1 所示. 絮凝效果随温度的升高而变好,其原因是活化温度越高可加速树粉中羟基的转变. 随着温度的升高,单位体积内具有活性分子数目增加,且单位体积内的有效合成量增加,从而提高絮凝效果.

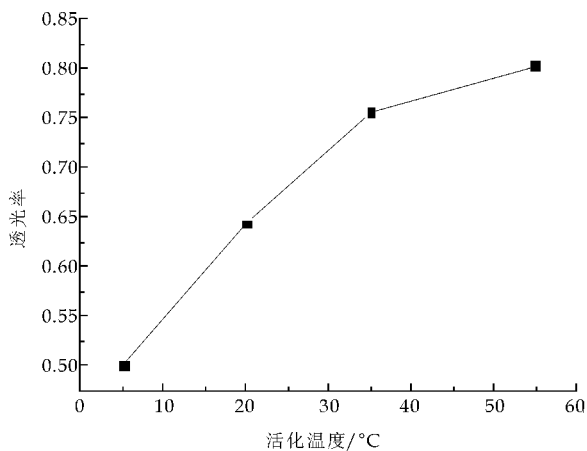


图 1 絮凝效果与活化温度之间的关系

2.1.2 活化时间对絮凝效果的影响

在活化温度 20 ℃、碱浓度 40%、醚化剂用量 1 g、醚化时间 1 h、醚化温度 20 ℃的条件下,选取活化时间分别为 20 min、50 min、80 min、120 min 合成阳离子絮凝剂,试验结果如图 2 所示. 絮凝效果随活化时间略有增加,活化过程中随着活化时间的延长使树粉中的可供活化的羟基充分被活化,但可供活化的羟基数是有限的,因此活化时间延长,絮凝效果不是很明显.

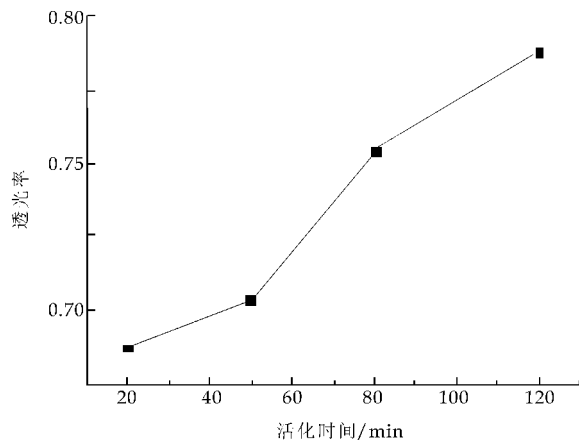


图 2 絮凝效果与活化时间之间的关系

2.1.3 碱浓度对絮凝效果的影响

当活化时间 20 min、活化温度 20 ℃、醚化剂用量 1 g、醚化时间 1 h、醚化温度 20 ℃时,选取碱浓度分别为 5%、10%、25%、40% 合成阳离子絮凝剂,试验结果如图 3 所示。絮凝效果随着碱浓度的增大而增大。在活化过程中碱的作用相当于催化剂,在反应过程中,碱先与树粉中的纤维素和木质素反应生成纤维素钠、木素钠,使树粉中羟基变为氧负离子,大大增加了树粉中纤维素和木质素羟基的亲核能力,当纤维素钠和木素钠与醚化剂接触时极易发生化学反应,使树粉具有活性。碱浓度的增加使单位体积内树粉的活性增加,从而提高树粉在处理废水时显著提高了絮凝剂的絮凝效果;另一方面碱浓度变大加速了醚化剂中环氧基和季氨基的分解,同时也加速了形成阳离子树粉的水解反应。

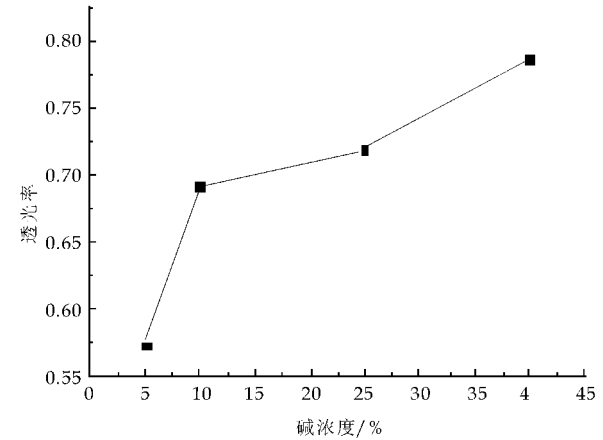


图 3 絮凝效果与碱浓度之间的关系

2.1.4 醚化剂用量对絮凝效果的影响

选取活化时间 20 min、活化温度 20 ℃、碱浓度 40%、醚化时间 1 h、醚化温度 20 ℃,在醚化剂用量分别为 1 g、5 g、10 g、15 g 情况下合成阳离子絮凝剂,实验结果如图 4 所示。可知醚化剂用量与絮凝效果成反比,这是由于被活化的纤维素和木质素中可用于反应的羟基是恒定的,醚化剂用量超过一定量后,可供取代的羟基量相对减少;另一方面醚化剂用量较多致使空间位阻加大,进行反应较困难。

2.1.5 醚化温度对絮凝效果的影响

在活化时间 20 min、活化温度 20 ℃、碱浓度 40%、醚化剂用量 1 g、醚化时间 1 h 的条件下,选取醚化温度分别为 20 ℃、40 ℃、60 ℃、80 ℃下合成阳离子絮凝剂,实验结果如图 5 所示。絮凝效果与醚化温度成正比关系,温度的升高可提高阳离子醚化剂与树粉的能量,同时增加树粉与醚化剂在单位体积内的有效碰撞,此时提高了醚化效果,使得单位体积内的阳离子型树粉含量增加,提高了絮凝

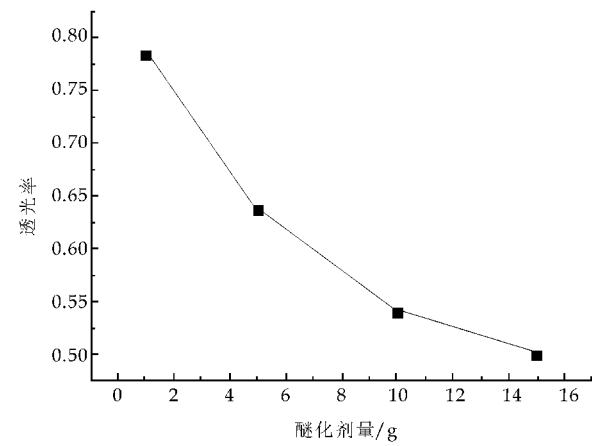


图 4 絮凝效果与醚化剂用量之间的关系
剂的絮凝效果。

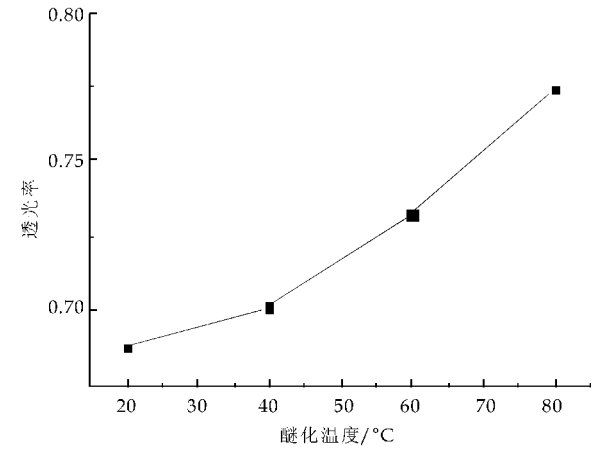


图 5 絮凝效果与醚化温度之间的关系

2.1.6 醚化时间对絮凝效果的影响

在活化时间 20 min、活化温度 20 ℃、碱浓度 40%、醚化剂用量 1 g、醚化温度 20 ℃时,选取醚化

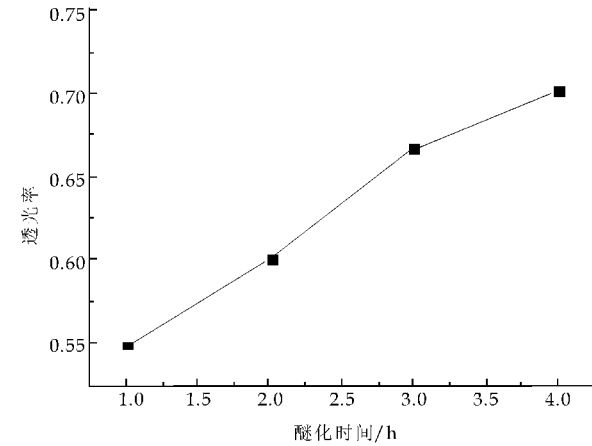


图 6 絮凝效果与醚化时间之间的关系

时间分别为 1 h、2 h、3 h、4 h 合成阳离子絮凝剂,试验结果如图 6 所示。时间的延长絮凝效果略微增加,这说明随着时间的增加,醚化剂与活化后的树粉可完全接触,醚化更充分。

2.2 Plackett-Burman 设计

根据单因素试验结果确定各个因子的范围为：活化温度(℃)20~55;活化时间(min)20~120;碱浓度(%)10~40;醚化时间(h)1~4;醚化温度(℃)20~80;醚化剂用量(g)1~10. 分别用 A、C、E、G、I、J 代表以上各因素,用 B、D、F、H 代表虚拟项,用“-1”和“1”代表各因素的两个高低不同水平进行试验,试验方案及结果如表 1 所示.

在试验设计时,10 个因素中包含 4 个虚拟因

素,其作用是减少实验误差. 方差分析的 P 值用来检验回归系数的显著性,P 值越小其显著性越高. 由试验数据拟合得到的方程为: $T = 0.448\ 875 + 0.027\ 808\ A - 0.005\ 642\ C + 0.052\ 542\ E - 0.007\ 258\ G + 0.003\ 125\ I - 0.103\ 492\ J$ 通过 SAS(8.2 版)软件方差分析可知(如表 2 所示)该回归模型在研究的整个回归区域内拟合很好,判定系数 $R^2 = 0.966\ 0$,说明筛选试验中 96.6%的数据可以由此模型解释.

表 1 Plackett-Burman 试验设计与结果

试验号	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	透光率
1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	0.493 7
2	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	0.354 4
3	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	0.342 8
4	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	0.318 5
5	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	0.613 0
6	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	0.685 1
7	-1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	0.486 4
8	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	0.332 9
9	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	-1	0.639 3
10	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	0.395 4
11	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	0.328 3
12	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0.396 7

利用 SAS(8.2 版)二级试验设计软件来分析所有影响因素的主次. 对 6 个影响因素进行显著性分析,由表 3 可知,因素 C(估计值为-0.011 28)、G(估计值为-0.014 52)、J(估计值为-0.206 98)对透光率为负效应,即在本试验中各因素的取值越小,透光率越大. 其余因素为正效应. 在 6 个因素中,A、E、J,即活化温度、碱浓度、醚化剂用量 3 个因素对絮凝效果影响显著(一般选择可信度大于

90%以上的因素作为重要因素). 其余因素影响不显著,因此确定活化温度、碱浓度、醚化剂用量是影响改性阳离子型絮凝剂的重要因素. 同时,SAS(8.2 版)软件给出 3 个因素的最佳取值:活化温度为 37.5 ℃、碱浓度为 25%、醚化剂用量为 5.5 g,在此条件的理论透光率为 49.77%,该数据在实际应用中实用性不大.

表 2 Plackett-Burman 试验设计结果方差分析

方差来源	自由度	平方和(SS)	均方(MS)	F	P>F
A	1	0.009 28	0.009 28	15.521 93	0.098 246
B	1	0.004 544	0.004 544	7.599 884	0.221 531
C	1	0.000 382	0.000 382	0.638 867	0.570 722
D	1	0.000 876	0.000 876	1.464 471	0.439 648
E	1	0.033 128	0.033 128	55.411 94	0.085 013
F	1	0.008 507	0.008 507	14.229 02	0.164 974
G	1	0.000 632	0.000 632	1.057 473	0.491 107
H	1	0.006 575	0.006 575	10.998 58	0.186 441
I	1	0.000 117	0.000 117	0.196 018	0.734 657
J	1	0.128 526	0.128 526	214.984 1	0.043 352
模型	10	0.192 566	0.019 257	32.210 23	0.136 345
残差	1	0.000 598	0.000 598		
总误差	11	0.1031 64			

* 文章编号:1000-5811(2012)06-0079-05

高产漆酶白腐真菌的分离与鉴别

龚国利, 陈志宣, 陈 松, 王 娜, 刘丽丽
(陕西科技大学 生命科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:研究目的是筛选高产漆酶的白腐菌株. 通过愈创木酚培养基和鞣酸培养基对白腐菌所产漆酶的显色作用来筛选白腐真菌, 并分析了所分离出的白腐菌的产漆酶能力. 运用此种方法, 成功获得 5 株高产漆酶的白腐真菌, 其中一株白腐真菌所产漆酶量达到了 211.7 IU/mL, 比普通白腐菌漆酶产量高出 1.12 倍. 最后, 用光学显微镜对所分离出的白腐真菌进行形态特征观察, 和文献报道的白腐菌形态特征一致.

关键词:白腐菌; 漆酶; 分离

中图法分类号:Q939.11 **文献标识码:** A

The separation and identification of white-rot fungi producing laccase

GONG Guo-li, CHEN Zhi-xuan, CHEN Song, WANG Na, LIU Li-li
(College of Life Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The purpose of this study is to screen the high yield and laccase white rot strains. Through the method to screening white-rot fungus that the guaiacol medium and tannic acid medium dialogue rot fungus produce of laccase color effect, and analyzed the separated from white-rot fungi yield laccase ability. By this method, successfully obtained five the high yield laccase white rot fungi, laccase produced by a white rot fungus reached 211.7 IU/mL, 1.12 times higher than the ordinary white rot fungi laccase production. Last using the light microscopy on the separated white rot fungal to morphological observation and found the morphological features are same with reported in the literature.

Key words: white rot fungi; laccase; separation

0 引言

自然界中木质素的完全降解主要是通过白腐真菌的分解作用来完成的. 白腐菌降解木质素, 是通过分泌胞外氧化酶——木质素降解酶^[1,2]来实现的. 其中, 木素过氧化物酶(LiP)、依赖锰过氧化物酶(MnP)和漆酶(Laccase)是白腐菌木素降解酶系的主要组成部分^[3].

由于漆酶具有强大的降解木质素的能力, 从而可以处理造纸厂排放的污水, 降低所排放污水的 COD 与 BOD. 另外, 漆酶还可以用于中药材的预处理. 中药的有效成分往往与木质牢牢结合在一起, 有效成分的提取率较低, 造成浪费. 用漆酶降解木质中的木质素与纤维素, 可使有效成分从木质中脱离开来, 因而使中药的有效成分最大限度地被提取.

* 收稿日期:2012-10-22

基金项目:陕西省科学技术研究发展计划社会发展科技攻关项目(2010K01-200);陕西省自然科学基金项目(2010JQ4020);陕西省教育厅科技计划项目(12JK1023);国家自然科学基金项目(20906058);陕西科技大学学术骨干培育项目(XSG2010009)

作者简介:龚国利(1976—),男,内蒙古丰镇市人,副教授,博士,研究方向:工业微生物发酵工程技术

多年来,许多研究人员已对漆酶及其产生菌进行了较为广泛的研究,主要涉及到菌株的生长特性、漆酶的合成调控、酶的分离纯化和酶学性质等多个方面^[4].但是由于大多数白腐菌属于担子菌,好氧,生长速度较慢,产酶周期长,而且发酵条件比较苛刻,影响因素较多,因而限制了漆酶的工业化生产和直接应用.因此选育新的漆酶产生菌,优化其产酶条件仍然是提高漆酶产量的一条重要途径和今后一段时期内的研究重点.

愈创木酚培养基和鞣酸培养基对白腐真菌所产漆酶具有显色的作用,通过反复筛选,可获得高产漆酶的白腐真菌.漆酶可以催化氧化酚类化合物脱去羟基上的电子或质子,形成自由基^[5],从而愈创木酚的酚羟基变为醌,呈现粉红色;鞣酸能利用木质素的真菌其所分泌的漆酶能使分类化合物聚合,会在菌落周围形成棕褐色氧化带,呈现阳性反应.

本研究通过对土壤和腐烂的树枝进行白腐真菌的培养,用愈创木酚培养基和鞣酸培养基对高产漆酶的白腐真菌进行筛选.对此研究所得到的白腐真菌进行了漆酶酶活的测定,发现通过此种方法可筛选到高产漆酶的白腐真菌,并对其进行了显微特征的观察,作为初步鉴定.

1 材料和方法

1.1 材料

1.1.1 样品采集

从不同环境的地表上采集土壤、腐烂的树枝等均匀分成三份,分别接种在 PDA、MEA、专项培养基上.待到菌株长出,反复转接纯化后,分别接种到愈创木酚培养基和鞣酸培养基上.

1.1.2 培养基

(1) PDA 培养基:40 g 土豆浸出液,0.6 g KH_2PO_4 ,0.3 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,4 g 葡萄糖,4 g 琼脂.

(2) MEA 培养基:干燥的麦芽汁提取物 30 g,真菌蛋白胨 5 g,琼脂 25 g,链霉素硫酸盐 20 g,邻苯基苯酚 0.06 g,蒸馏水 1 000 mL.

(3) 专项培养基: KH_2PO_4 1.0 g/L、 NaH_2PO_4 0.2 g/L、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.5 g/L、VB1 0.1 mg/L、 CaCl_2 0.1 mg/L、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.1 mg/L、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.01 mg/L、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.2 mg/L、葡萄糖 1.0 g/L、酒石酸铵 0.1 g/L、琼脂 18 g/L.

(4) 愈创木酚培养基: KH_2PO_4 1.0 g/L、 NaH_2PO_4 0.2 g/L、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.5 g/L、

VB1 0.1 mg/L、 CaCl_2 0.1 mg/L、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.1 mg/L、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.01 mg/L、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.2 mg/L、愈创木酚 1.0 g/L、 NH_4NO_3 0.1 g/L、琼脂 18 g/L、纯净水 1 000 mL.

(5) 鞣酸培养基^[6,7]: KH_2PO_4 1.0 g/L、 NaH_2PO_4 0.2 g/L、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.5 g/L、VB1 0.1 mg/L、 CaCl_2 0.1 mg/L、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.1 mg/L、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.01 mg/L、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.2 mg/L、鞣酸 1.0 g/L、 NH_4NO_3 0.1 g/L、琼脂 18 g/L、纯净水 1 000 mL.

1.1.3 溶液

(1) 酶液:干燥的麦芽汁提取物 30 g,真菌蛋白胨 5 g,链霉素硫酸盐 20 g,蒸馏水 1 000 mL,接种白腐菌在摇床培养箱里 30 ℃,7 天后过滤得酶液^[8].

(2) 缓冲液:将 5 g 乙酸钠加入 800 mL 蒸馏水中,用 NaOH 溶液调其 pH 至 4.5,用蒸馏水定容至 1 L.

1.1.4 主要试剂

邻苯基苯酚,购自阿法埃莎(天津)化学有限公司;链霉素硫酸盐,购自上海研拓生物科技有限公司.

1.2 方法

1.2.1 从自然界获得普通菌种

在野外采集土壤与腐烂的树枝样品,随机接种到 PDA、MEA、专项培养基中,5 天后挑取丝状或絮状白色菌丝接种到新鲜相同的培养基上,反复转接得到纯的菌株.

1.2.2 筛选高产漆酶菌种

分别从 PDA、MEA、专项培养基中挑出长势较好的菌株,挑取菌丝接种到愈创木酚培养基上培养 5~7 天后,挑出有粉红色变色圈的菌株,在愈创木酚培养基上反复接种,直到出现稳定的变色圈;把得到的菌株接种到鞣酸培养基上,挑出有深紫色变色圈的菌株^[9],在鞣酸培养基上反复接种直到出现稳定的变色圈为止.

1.2.3 酶活的测定

把筛选出的高产漆酶的白腐真菌,接种到 PDA 液体培养基中,在摇床培养箱中培养 8~14 天,取酶液进行酶活的测定.

酶活的测定方法如下所示.

粗酶液的制备:取适量培养液,用六层纱布过滤后,离心机离心(4 000 r/min)10 min,取上清液即为粗酶液.

缓冲液的配制:将 4.5 g 丁二酸加入 800 mL 蒸馏水中,用 NaOH 溶液调其 pH 至 4.5,用蒸馏

水定容至 1 L.

取 4 mL 底物于试管中,加入 1 mL 漆酶,混合均匀后,于 30 ℃ 水浴反应 30 min,测 OD₄₆₅ 值. 对照管中加 4 mL 上述缓冲液和 1 mL 酶液. 一个酶活单位定义为每分钟引起波长 465 nm^[10] 处吸光度一个 0.01 单位变化所需的酶液量.

酶活计算公式如式 1 所示:

漆酶活力(U/mL) = $\frac{\Delta OD \times V_1 \times 10^6}{\Delta t \times \epsilon \times V_2} \times N$ (1)

式中:ε—愈创木酚在 465 nm 的摩尔消光系数为 1.21×10⁴ (L · mol⁻¹ · cm⁻¹);Δt—酶反应时间(min);ΔOD—吸光度的变化值;V₁—比色皿中溶液的总体积(mL);V₂—酶反应中酶液的体积(mL);N—酶液稀释倍数.

1.2.4 显微鉴别

白腐真菌的显微切片制作:使用一个载玻片和一个盖玻片,在载玻片上用胶头滴管滴上一滴纯净水,用接种针挑取少量白腐真菌菌丝体,浸润在载玻片的纯净水中,用接种针轻轻剥离开来. 使用 1% 的美蓝染液^[11] 进行染色,盖上盖玻片,在盖玻片的一端滴上纯净水,用吸水纸在另一端吸收染料,目的是洗去多余的染料,使视野变得更加清晰.

在显微镜下观察. 其使用显微镜的原则:先低倍后高倍,先粗调后精调.

白腐真菌的显微特征:白腐真菌具有发达的菌丝体. 菌丝常为多核,一细胞内随机分布可多达 15 个核,少有隔膜,无锁状联合.

2 结果和分析

2.1 白腐菌株的获得

从土壤、腐烂的树枝中分离白腐真菌,分别在 PDA、MEA、专项培养基上进行培养,得到长满不同菌株的培养基. 结果如图 1 所示.

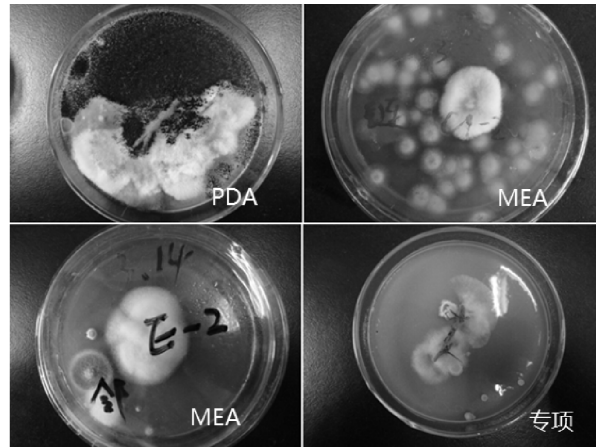


图 1 白腐真菌的初步分离

从图 1 可以看出,PDA 培养基、MEA 培养基、专项培养基在筛选培养白腐菌形态各异,区别如表 1 所示.

表 1 白腐菌分离

	长出菌丝所需的时间/d	布满平皿需的天数/d	是否易染菌	杂菌数量 (肉眼可见)
PDA	1	5	很容易	5~6
MEA	2	6	不易	2
专项	2.5	没有布满	不易	1

从表 1 中可以看出 PDA 培养基培养白腐菌营养充足,白腐菌长势旺盛,但是,其他杂菌也容易繁殖,并且杂菌数量庞大,会影响下一步的转接; MEA 培养基虽然不含有天然的土豆浸出液和大量的葡萄糖等营养成分,但有麦芽汁和蛋白胨,所以长势也相对旺盛,其有含有抑菌成分,所以不宜染菌,即使染菌,杂菌数量也很单一;专项培养基由于培养基不含有天然成分,所以长势并不乐观,因为是专门根据白腐菌的营养需求来配制的,也不易染菌. 所以,开始分离白腐菌时,可以选择 MEA 培养基.

此时,可以观察,把疑似白腐菌的菌株标记,分别在相同的培养基上进行转接. 转接到新鲜培养基上,可进行 Z 字形划线,使菌株纯化. 如此反复,得到纯的白腐菌株. 结果如图 2 所示.

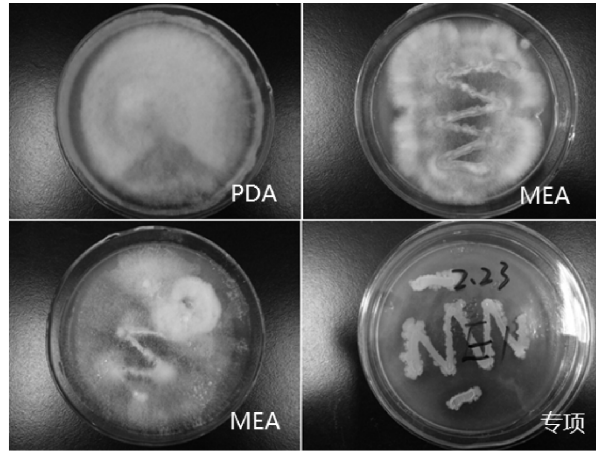


图 2 白腐真菌的纯化

从图 2 可以看出,PDA 培养基、MEA 培养基、专项培养基在转接培养白腐菌形态各异,区别如表 2.

表 2 白腐菌转接生长形态

	长出菌丝所需的时间/d	布满平皿需的天数/d	是否易染菌	杂菌数量 (肉眼可见)
PDA	1	4.5	容易	1
MEA	2	5	不易	0
专项	没长出	没有布满	不易	0

从表 2 中可以看出,转接后 PDA 培养基营养充足,白腐菌能很快生长,长出菌丝,发达的菌丝很

容易布满平皿. 但是, 由于 PDA 培养基营养太过丰富, 在接种或其他操作时不慎让培养基与空气接触后, 空气中的孢子、菌体掉落到培养基上, 便开始快速繁殖生长, 造成染菌; MEA 培养基虽然不含有天然的土豆浸出液和大量的葡萄糖等营养成分, 但有麦芽汁和蛋白胨, 所以长出菌丝的时间也相对较短, 也较容易铺满整个平皿, 其又含有抑菌成分, 所以不宜染菌, 即使染菌, 杂菌数量也很单一; 专项培养基由于培养基不含有天然成分, 所以长势并不乐观, 菌丝基本没有长出来, 因为是专门根据白腐菌的营养需求来配制的, 也不易染菌. 总之, MEA 培养基是纯化白腐菌的较好选择.

2.2 高产漆酶白腐菌株的筛选

将纯化好的白腐菌接种到愈创木酚培养基中培养, 挑取有明显变色圈的菌株继续接种, 经 3 次转接出现了稳定的变色圈. 如图 3 所示.

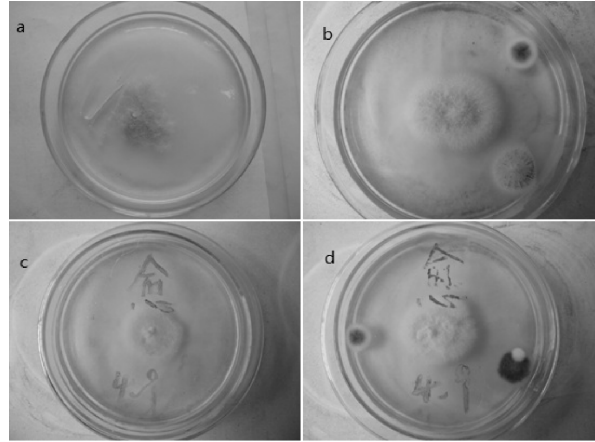


图 3 愈创木酚初筛变色

将愈创木酚培养基筛选出的白腐真菌接种到鞣酸培养基上继续筛选, 挑选有深紫色变色圈的菌株进行反复转接, 经鞣酸培养基转接 4 次后出现稳定的变色圈. 如图 4 所示.

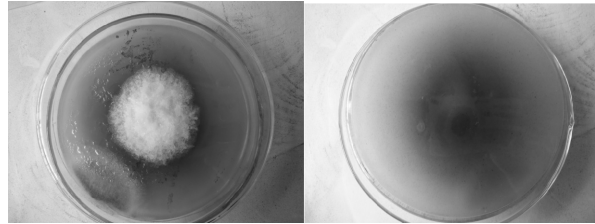


图 4 鞣酸复筛

图 4 可明显看出白腐菌生长周围有深紫色的变色圈, 呈阳性结果^[12]. 说明此菌分泌漆酶稳定. 通过此次筛选, 共得高产漆酶白腐真菌 5 株, 如图 5 所示.

2.3 对筛选出的菌株进行漆酶酶活测定

将筛选出的白腐菌菌丝接种到锥形瓶的培养

液中, 震荡培养, 使菌丝缠绕形成菌丝体.



图 5 PDA 液体培养基

将筛选出的菌和普通菌种分别接种到液体培养基内, 放在震荡培养箱中培养, 从第四天开始隔天测量液体培养基中漆酶酶活的大小. 培养条件为 30 ℃, 转速 132 r/min, pH 自然.

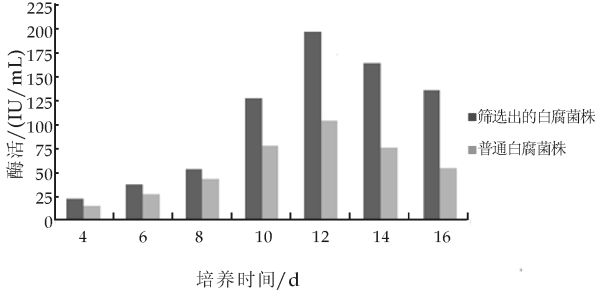


图 6 白腐菌漆酶酶活

如图 6 所示, 横坐标为培养时间(d), 酶活随着培养天数的增加而出现变化. 研究发现, 筛选出的白腐菌比普通白腐菌产漆酶能力要高出 1.12 倍.

2.4 显微鉴别

为了更好研究所分离出的白腐真菌, 菌株的显微特征是一个必不可少的鉴别条件. 挑取少量菌丝, 放在滴有水滴的载玻片上, 用接种针轻轻剥离菌丝, 使松散分散. 滴加美兰染液, 盖上盖玻片, 用清水洗脱, 放在显微镜下观察即可. 如图 7 所示.

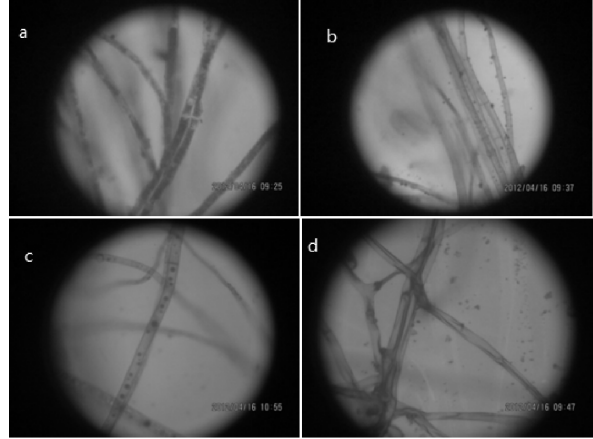


图 7 白腐真菌显微放大图像(1:100)

图 7 为光学显微镜下相机拍摄, 白腐菌菌丝均用 1% 的美兰染色. 图(d)是拍照前 8 天接种的菌丝; 图(c)是拍照前 6 天接种的菌丝; 图(b)是拍照

前 4 天接种的菌丝;图(a)是拍照前 2 天接种的菌丝。

表 3 白腐菌显微形态

	隔膜数量	有无孢子	有无锁状联合	细胞核数目
a	少	无	无	1—2
b	少	有	无	5—6
c	少	有	无	10 以上
d	模糊	有	无	10 以上

从表 3 可以看出,白腐菌的生长周期为七天。生长第二天的菌丝少有隔膜,还没有产生孢子细胞核分裂次数不多;当菌丝生长到第四天时,开始出现分生孢子,繁殖过程开始出现,细胞核的数量也开始增多,隔膜少,无锁状联合;第六天到第八天时,菌丝呈现衰亡迹象,细胞核的数量达到最大值,菌丝出现老化现象。此次试验所分离到的白腐真菌具有发达的菌丝体,菌丝常为多核,一细胞内随机分布可多达 15 个核,少有隔膜,无锁状联合。

3 结论

传统分离白腐真菌的培养基有很多种,但没有一种明确有效的方法可以分离高产漆酶白腐真菌,本研究针对这个问题进行了研究。通过比较,发现用 MEA 培养基可以更快更方便地分离出白腐真菌,又根据漆酶降解木素使愈创木酚和鞣酸的结构发生改变并产生颜色^[13],靶向性选择高产漆酶白腐真菌菌株。

在分离与转接培养基中,PDA 培养基营养丰富,从泥土或树枝中培养白腐菌,长势非常好,但是杂菌的生长也非常迅速,往往容易覆盖目标菌;MEA 培养基中含有抗生素的成分,可以抑制一些非目标菌株,由于营养比较丰富,所以菌的长势也相对比较旺盛;专项培养基为非天然培养基,菌的长势并不好,从土壤或树枝上分离菌株的时候,往往树枝干掉了,菌株也未能长出,而且在转接时,接种的菌种常常在长了几天后就死亡了,所以 MEA 培养基在分菌或转接时都比较适用。

通过使用愈创木酚和鞣酸培养基来筛选高产漆酶白腐真菌,经过酶活的测定,发现得到的菌株产酶活力大大提高,证实了此方法的确有效。此实验成功筛选出 5 株高产漆酶白腐菌。

白腐菌所分泌的漆酶具有独特的降解能力,它的降解机制来源于其所产生的木素过氧化物酶、锰过氧化物酶、漆酶等这些次生代谢产物的独特作用

机理^[14]。漆酶是一类广泛分布于白腐菌中的含铜多酚氧化酶,它在降解木素、微生物菌体形态形成以及植物病源等方面的功能,使其在制浆造纸和中药材处理等方面得到了重要应用。

参考文献

[1] 李慧蓉.白腐真菌的研究进展[J].环境科学进展,1996,4(6):69-70.

[2] 王佳玲,余惠生.白腐菌漆酶的研究进展[J].微生物学通报,1998,25(4):233-236.

[3] 季立才,胡培植.漆酶的结构功能及其应用[J].氨基酸和生物资源,1996,18(1):25-29.

[4] 王佳玲,余惠生,黄秀瑜,等.碳源和 Mn(Ⅱ)对白腐菌 *Pa-nus conchatus* 产木素降解酶的影响[J].纤维素科学与技术,1998,6(3):27-31.

[5] Twkere M,Mswak A Y a,Zbaya R,et al. Growth, dye degradation and ligninolytic activity studies on Zimbabwean white rot fungi[J]. Enzyme Microb Technol,2001,15(4):420-426.

[6] Swamy J, Ramsay J A. Effects of glucose and Non by *TrametesH⁴⁺* concentration on sequential dye decolorati versicolor[J]. Enzyme Microb Technol,1999,29(2):278-284.

[7] Barr D A, Aust S D. Medhanisms white rot use to de-grade pollutants[J]. Environ Sci Tedhnl, 1994, 28(3): 79-87.

[8] Kissi M, Mountadar M, Assobhei O, et al. Roles of two white rot basidiomycete fungi in decolorisation and detoxi-fication of olive mill waste water[J]. Appl Microbiol, 2001,24(2):354-561.

[9] 魏华丽,石淑兰,裴继诚,等.漆酶处理木素功能基变化及其光谱分析[J].中国造纸学报,2003,18(2):56-59.

[10] Edens W A, Goins T Q, Dooley D, et al. Purification and characterization of a secreted laccase of *gaeumannomyces graminis* var. *tritici*[J]. Appl Environ Microbiol, 1999, 65(7): 3 701-3 704.

[11] 刘祖同,罗信昌.食用覃菌生物技术及应用[M].北京:清华大学出版社,2002.

[12] Kirk T K,Shimada M. Lignin biodegradation: the micro-organisms involved and the physiology andbiochemistry of degradation by white rot fungi[J]. Biosynthesis and Biodegradation of Wood Components,1985, 3(1): 579-605.

[13] 周信华.秀珍菇、平菇、香菇液体菌种培养基与培养方式试验[J].宁波农业科技,2006,17(2):4- 6.

[14] Alexander J, Suki C, Kent T L. Production of ligninases and degradation of lignin in agitated submerged cultures of *phanerochaete chrysosporium*[J]. Appl Environ Microbiol,1985,50(5):1 274-1 278.

* 文章编号:1000-5811(2012)06-0084-05

温度对蛹虫草生长发育的影响

秦俊哲, 杜军国, 程 伟

(陕西科技大学 生命科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:蛹虫草是一种珍贵的药、食同源大型真菌, 其市场需求量日益增加. 为了实现蛹虫草的工业化生产, 用 3 种不同的蛹虫草菌株 CM1、CM2、CDM-003, 研究揭示了温度对蛹虫草菌丝萌发、菌丝转色、子座分化、子座生长及产量的影响规律. 结果表明, 蛹虫草菌丝萌发、转色、子座分化的最佳环境温度为 20℃; 在人工栽培时, 适宜的子座生长温度为 20~24℃. 该研究结果为蛹虫草规模化生产的环境控制提供了依据.

关键词:蛹虫草; 温度; 子座鲜重

中图法分类号:R 284.2 **文献标识码:**A

Temperature influences on the growth of *Cordyceps militaris*

QIN Jun-zhe, DU Jun-guo, CHENG Wei

(College of Life Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The market demands of *Cordyceps militaris* which is a kind of a valuable edible and medicinal fungus is growing increasly. In order to realize the industrial production of *Cordyceps militaris*, three kinds of *Cordyceps militaris* named CM1, CM2 and CDM-003 were used to study the effects of temperature on mycelium germination, mycelium color transferring and stroma differentiation, stroma growth and production yield. The results show that the optimal temperature for mycelium germination, hypha color turned and stroma differentiation is 20℃, and the appropriate temperature for stroma growth is 20~24℃ by artificial cultivation. The research provides scientific basis for the production of cordyceps militars on a large scale.

Key words:*Cordyceps militaris*; temperature; fresh weight

0 引言

蛹虫草(*Cordyceps militaris* Link.)又称为北虫草、北冬虫夏草,隶属于真菌界的子囊菌门(*Ascomycota*)、核菌纲(*Pyrenomycetes*)、肉座菌目(*Hypocreales*)、麦角菌科(*Clavicipitaceae*),为虫草属(*Cordyceps*)的模式种^[1],是世界性的广布种. 含有丰富的虫草菌素、多糖类(半乳糖、甘露醇聚

糖)、虫草酸、核苷类(腺苷、尿苷、鸟苷)及多种氨基酸活性物质^[2,3],具有滋肺增精补肾、止血化痰、抑制肿瘤、止咳镇静、驱风、散热、驻容美颜、延缓衰老、提高机体免疫力之功效,它与冬虫夏草同属不同种,同样享有珍惜名贵药材之誉. 我国自 20 世纪 80 年代在吉林省蚕业科学研究所人工培养蛹虫草试验成功以来^[4],虽然方法不断改进,但由于影响蛹虫草人工栽培的因素很多,其人工栽培技术至今

* 收稿日期:2012-09-10
基金项目:陕西省教育厅科技计划项目(08JK232)
作者简介:秦俊哲(1957—),男,陕西泾阳人,高级工程师,研究方向:食药真菌资源研究与应用、食品资源开发与应用

在我国未得到有效的推广应用. 究其原因,除了其分化发育机理及遗传学^[5-9]基础尚不清楚外,自身种类多、分布比较广泛、菌种容易退化、栽培环境的不易掌控等也直接影响了蛹虫草大规模的产业化. 本试验拟就温度对蛹虫草生长的影响规律进行系统研究,以期为蛹虫草子座的产业化生产的环境控制提供依据.

1 材料与方法

1.1 供试材料与设备

1.1.1 菌种

供试的蛹虫草菌种 CM1 和 CM2 采自西安宏生虫草专业合作社,经由陕西科技大学微生物实验室分离并经子座分化实验后备用;CDM-003 由西北农林科技大学微生物教研室提供.

1.1.2 原料

主要原料包括小麦、葡萄糖、蛋白胨、蚕蛹粉、磷酸二氢钾、硫酸镁和维生素 B1.

1.1.3 仪器

LDZX-50KBS 立式压力蒸汽灭菌器(上海申安医疗器械厂),SW -CJ-1F 超净工作台(苏州净化设备有限公司),MJ-160 型霉菌培养箱,HYG-IIa 迴转式恒温调速摇瓶柜(上海欣蕊自动化设备有限公司),其他为一般常规设备工具.

1.1.4 培养基

在栽培容器(400 mL 罐头瓶)中,加入 28 g 小麦+2 g 蚕蛹粉+45 mL 的营养液. 其中,营养液配方:葡萄糖 20 g,蛋白胨 5 g,磷酸二氢钾(KH₂PO₄) 1.5 g,硫酸镁(MgSO₄) 0.5 g,VB₁ 2 片,水 1 000 mL,pH 自然. 培养基配制:混合均匀,置于高压蒸汽灭菌锅内 121 ℃ 下灭菌 60~80 min,冷却后备用.

1.1.5 菌种活化

将试验菌种接入 PDA 培养基中,置于 25 ℃ 恒温生化培养箱中培养 7~10 d,菌丝长满斜面,将

活化菌种接入 120 mL/250 mL 锥形瓶中(葡萄糖 2.0%,蛋白胨 0.5%,KH₂PO₄ 0.15%,MgSO₄·7H₂O 0.05%,VB₁ 0.05%),在 25 ℃、160 r/min 摇床震荡培养,制备液体菌种备用.

1.2 试验方法

培养基装入培养瓶中灭菌后冷凝,每瓶用无菌注射器接种菌液 5 mL. 将菌丝从接种到子座成熟分为发菌、转色、子座分化和子座生长等 4 个阶段,除试验阶段在不同的温度(16 ℃、20 ℃、24 ℃、28 ℃)下培养外,其余阶段培养温度均为 23 ℃,光照用灯为荧光灯,空气湿度控制在 80%~90%. 观察并记录菌体生长情况.

2 结果与分析

2.1 温度对发菌的影响

由表 1 可知,当温度为 24 ℃ 时,CM1、CM2、CDM-003 发菌所需的时间分别为 30 h、30 h、24 h,比 16 ℃ 时的发菌时间分别要低 10 h、6 h、12 h,表明 24 ℃ 时最有利于菌种的发菌. 在 20~28 ℃ 时,菌丝铺满培养瓶表面所需的时间为 8~10 d,菌丝的长势(密度、色泽等)也较好. 此时,3 种不同的菌株间的表现差异也不大. 但在 16 ℃ 时,铺瓶时间分别为 13 d、13 d、10 d,延长了 2~4 d,此时菌丝的长势较为稀疏,表明低温不利于缩短生产周期. 表 1 也同时表明,20~28 ℃ 应为菌丝生长的最适温度,但在 20 ℃ 时,子座的鲜产量相较于 24 ℃ 和 28 ℃ 时却为最大,平均多产 2~5 g,表明虽然生长的最适温度是指生长最快的温度,但这并不是菌株生长最健壮的温度. 因为在最适温度下,菌丝体内的有机物消耗过多,子座反倒长得细长柔弱. 因此在生产实践上培育健壮菌株,温度常常应低于最适温度. 因此,在生产实践中,选取 20 ℃ 时发菌,有利于获得最大子座鲜重.

表 1 温度对菌丝体生长的影响

考察因素	CM1				CM2				CDM-003			
	16 ℃	20 ℃	24 ℃	28 ℃	16 ℃	20 ℃	24 ℃	28 ℃	16 ℃	20 ℃	24 ℃	28 ℃
发菌时间/h	40	36	30	32	36	36	30	36	36	30	24	32
铺满表面的时间/d	13	10	9	9	13	10	10	9	10	8	9	8
菌丝色泽	白	洁白	白	浅白	白	白	白	白	白	乳白	乳白	浅白
菌丝密度	稀疏	密	浓密	密	稀疏	密	密	浓密	密	密	浓密	密
子座鲜重/g	9	13	9	10	8	17	10	12	11	14	12	10

2.2 温度对菌丝转色的影响

随着时间的推移,生理成熟的蛹虫草菌丝体最初可在料面、料与容器间隙聚集扭结成肉眼隐约可见似蚕卵的团状物,这种团状物为原基的前身,即菌丝团^[6].菌丝团颜色一般同其着生处菌丝体颜色一致,呈橙黄、橙色或橙红色,这一阶段也称为转色

阶段.实验结果如表 2 所示,不同的温度对 CM1、CM2 完成转色所需的时间及色泽、转色状况等影响不大,但却对 CDM-003 有显著的影响,16 ℃ 和 28 ℃ 的温度下,其转色状况为差和很差.表 2 也同时表明,20 ℃ 时不同的菌株均能获得较大的子座鲜重.

表 2 温度对菌丝转色的影响

考察因素	CM1				CM2				CDM-003			
	16 ℃	20 ℃	24 ℃	28 ℃	16 ℃	20 ℃	24 ℃	28 ℃	16 ℃	20 ℃	24 ℃	28 ℃
完成转色时间/d	7	7	8	9	7	8	8	8	10	9	10	12
菌丝色泽	浅黄	橘黄	橘黄	黄	浅黄	浅黄	橘黄	深黄	浅黄	浅黄	浅黄	黄
转色状况	好	较好	好	好	好	好	好	较好	差	一般	一般	很差
子座鲜重/g	10	14	17	12	12	16	14	14	8	12	15	12

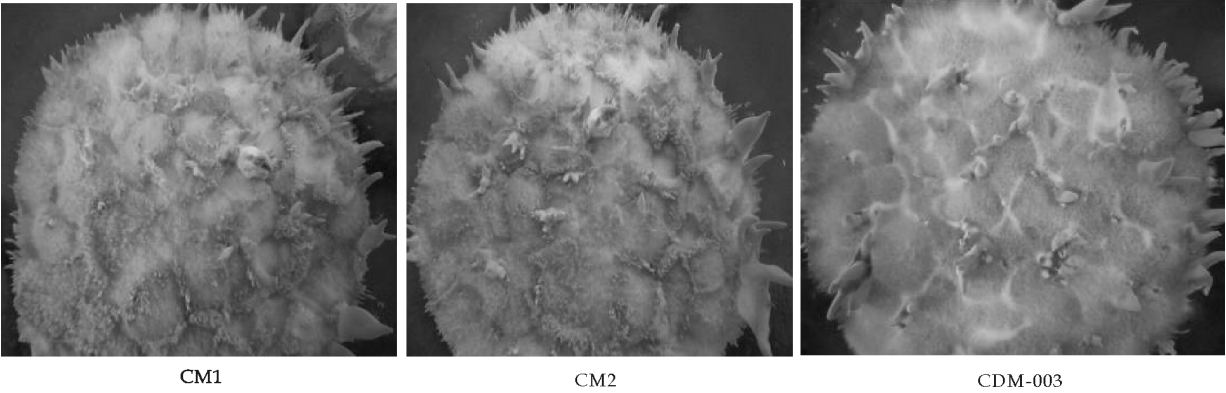


图 1 20 ℃ 时 CM1、CM2、CDM-003 菌株的转色情况

2.3 温度对子座分化的影响

待菌丝完全转色后,菌丝团内部组织分化,则变成较坚实的小刺尖状,即小原基,原基的形成对子座的生成至关重要,因此,考虑到其生长的原生生态环境,可通过 8~10 ℃ 的温差刺激原基的形成.

原基的颜色同着生处的菌丝体颜色一致.小原基经继续培养,即逐渐膨大,并开始组织分化,长成顶端上呈白色、顶端下呈橙黄色或橙色、橙红色的尖锥状的小子座.实验结果表明,在 20 ℃ 时的子座分化情况最好,如图 2 所示.

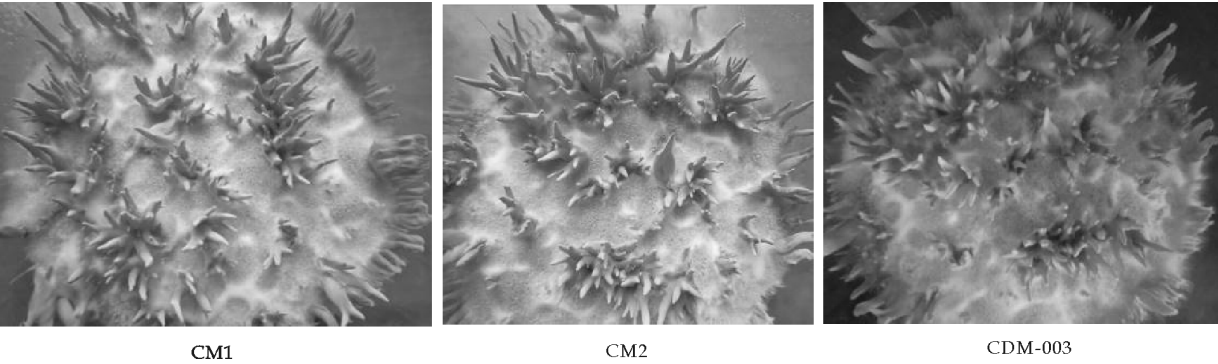


图 2 20 ℃ 时 CM1、CM2、CDM-003 菌株的子座分化情况

2.4 温度对子座生长和子实体生成的影响

小子座经培养后变粗伸长,顶端白色消失,从而进入子座正常稳定的成长阶段.进入正常稳定生长阶段的子座,在其培养后期一般就不再增粗伸长,头部膨大呈棒形,顶端呈钝圆或扁圆形,也有呈

叶尖形的.子座的上部略小,呈长圆柱形或扁圆形,有的柄中间具明显纵陷纹,全株呈橙色或橙红色.进入成熟阶段的子座,其柄一般不再增粗伸长,有些由于包裹在其内的子囊壳伸长顶端外露的缘故,顶端出现乳头状小突起,还有些,由于弹射孢子缘

故,在其背部会呈现龟背状花纹.至此子座完全成熟,其形状、颜色与成长阶段基本相同.实验结果如

表 3 所示.

表 3 温度对子座生长和子实体生成的影响

考察因素	CM1				CM2				CDM-003			
	16 ℃	20 ℃	24 ℃	28 ℃	16 ℃	20 ℃	24 ℃	28 ℃	16 ℃	20 ℃	24 ℃	28 ℃
成熟所需时间/d	70	65	62	55	72	69	68	57	60	57	56	48
菌丝色泽	黄	黄	橘黄	深黄	浅黄	黄	黄	深黄	浅黄	浅黄	橘黄	黄
顶端是否隆起	均是				均是				否			
子座长度	8.4	9.2	8.7	7.5	8.2	8.2	7.7	7.0	6.7	7.4	6.9	5.7
子座鲜重/g	14	12	17	12	12	14	16	10	9	12	11	7

由表 3 可以看出,蛹虫草子座生长温度为 28℃ 时,子座成熟很快,一般 48~57 d 就可采收,但子座短小、多畸变,平均株高与 20 ℃ 时相比下降了 1.2~1.7 cm,子座鲜重下降了 5~6 g,商品性也差;当生长温度为 20~24 ℃ 时,子座生长适度,可维持生长期 56~68 d,形成的子座粗而

长,产量高,商品性好.当温度低于 20 ℃ 时,子座不易形成子囊孢子,推迟了成熟时间,延长了子囊座的生长期,增加了成本,在工业化生产中不利于降低生产成本.表 3 还表明,CDM-003 成熟所需的时间明显低于 CM1 和 CM2,但是其每瓶子座的鲜重也略低于后两者,猜想认为是由种间差异所致.

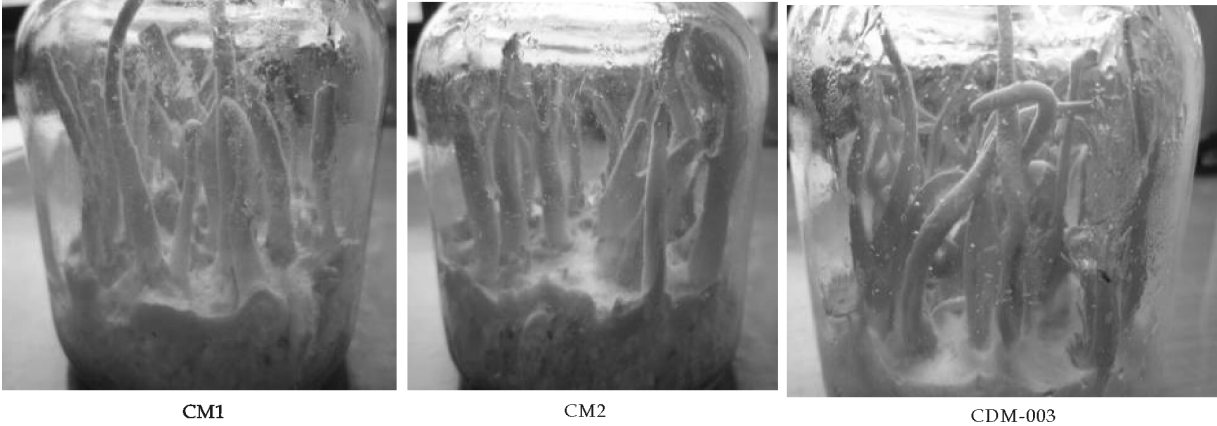


图 3 24 ℃ 时 CM1、CM2、CDM-003 菌株的子座生成情况

3 结论

蛹虫草属于中偏低温、变温结实型真菌,高温不利于蛹虫草的生长繁殖.因此,在人工培养蛹虫草子实体时,根据蛹虫草对温度的要求,可分春、秋两季栽培.适宜的播种时间由两个条件决定:一是接种期在当地旬平均气温不超过 24 ℃;二是从接种时往后推 1 个月为子座分化期,当地旬平均气温不低于 16 ℃.春季一般安排在 3 月上旬种植,秋季在 10 月上旬完成.立秋过后,气温由高转低,昼夜温差过大,正好有利于子座分化,是栽培的最佳季节.在进行工厂化连续生产时必须有良好的温度控制措施.

本研究结果表明,蛹虫草菌丝生长对温度十分敏感,即微小的温度变化就会引起较大的生理效应.从实验可知,蛹虫草菌丝发菌的最佳温度为 20 ℃.但从蛹虫草菌丝长势来看,20~24 ℃ 培养的菌丝长势最好,气生菌丝旺盛、浓密、洁白、易于转

色.因为在生长温度较低时,菌丝的生长速率虽有所降低,但分枝较多,单位栽培料中的菌丝量增加,生长旺盛,对提高后期子座产量十分有利.但当温度过低时,发菌期较长,对设备的利用率有一定影响.因此在进行蛹虫草工厂化栽培时,要合理调节菌丝体培养温度,在不影响产量的前提下,尽量缩短生产周期,提高经济效益.

蛹虫草菌丝转色的最适温度为 20 ℃,高温和低温都不利于转色.一般情况下,转色后的菌体,都能分化子座,但有些原因也造成转色后的菌体不能形成正常子实体,表现为:①料面不分化原基,仅在菌体周围贴瓶形成不规则的爬壁菌索.②原基分化密集,相互粘连,继而形成厚而坚实的菌丝组合体,不形成正常子座.③子座分化稀疏,呈线状倒伏,或子实体短小纺锤形.形成这些的原因可能是:①栽培季节选择不当,菌体转色后遇连续低温或高温的环境条件,使成熟的菌体转入生殖生长后,在高于或低于原基分化温度的情况下,由于基内营养的不

断输送供给,而在表层形成坚硬的菌核,在周围形成爬壁菌索. ②使用劣质菌种,种性较差. 因此在进行规模化生产时,一定要控制好菌丝转色温度和选择优良的菌种. 在生产中,菌种的质量也是影响转色的重要因素,优良的菌种只要温度适宜都能转色,但转色时间和转色效果是影响蛹虫草子座产量的关键,与子座分化的数量和时间有很大关系. 适时转色的蛹虫草,子座形成早、数量多、产量高,反之子座形成时间推迟、数量少、产量低. 转色困难的菌种一般难以形成子座,即使能形成子座产量也很低. 综上所述,蛹虫草对温度比较敏感,不同的生长阶段对温度要求不同,在生产中适宜于分阶段变温管理.

参考文献

[1] 邵力平. 真菌分类学[M]. 北京:中国林业出版社,1984, 109.

[2] 高玉梅,刘国平. 冬虫夏草对肾脏保护作用的研究进展[J]. 医学综述,2010,17(2):289-291.

[3] 胡 敏,皮慧敏,郑元敏. 冬虫夏草的化学成分及药理作用[J]. 时珍国医国药,2008,19(1):2 804-2 806.

[4] 潘 葳. 蛹虫草(Cordyceps militaris)子实体形成机制的初步研究[D]. 北京:中国农业大学,2007.

[5] 杜双田,周锋利,陈德育. 温度对蛹虫草生长的影响[J]. 西北农林科技大学学报,2007,72(5):159-162.

[6] 夏梦生. 蛹虫草子实体的形态特点[J]. 食用菌,1990,12(6):15.

[7] 雷呈祥,张阵阵. 冬虫夏草的遗传学研究进展[J]. 药物研究,2009,19(1):12-13.

[8] 梁宗琦. 我国虫草属真菌研究开发的现状及思考[J]. 食用菌学报,2001,8(2):53-62.

[9] 宋敦伦,张 军,陈建新. DNA 分子标记及其在冬虫夏草研究中的应用[J]. 食用菌学报,2002,9(3):52-56.

(上接第 78 页)

表 3 各因素重要性评价

因素	估计值	标准误差	<i>t</i>	<i>P> t </i>	显著性排序
A	0.055 617	0.014 117	3.939 787	0.098 246	3
B	0.038 917	0.014 117	2.756 789	0.221 531	6
C	-0.011 28	0.014 117	-0.799 29	0.570 722	9
D	0.017 083	0.014 117	1.210 153	0.439 648	7
E	0.105 083	0.0141 17	7.443 92	0.085 013	2
F	0.053 25	0.014 117	3.772 137	0.164 974	4
G	-0.014 52	0.014 117	-1.028 34	0.491 107	8
H	0.046 817	0.014 117	3.316 411	0.186 441	5
I	0.006 25	0.014 117	0.442 739	0.734 657	10
J	-0.206 98	0.014 117	-14.662 3	0.043 352	1

3 结束语

将单因素试验和 Plackett-Burman 试验设计相结合筛选影响絮凝剂絮凝效果的主要因素是可行的. 研究表明:在活化温度、活化时间、碱浓度、醚化温度、醚化时间及醚化剂用量 6 个因素中对改性阳离子型絮凝剂絮凝效果影响显著的因素即活化温度为 37.5℃、碱浓度为 25%、醚化剂用量为 5.5 g,理论透光率为 49.77%. 为进一步优化指明了方向,并且提供了实践基础与理论指导.

参考文献

[1] 张晋华,张淑芬. 木质素阳离子化合成研究[J]. 精细与专用化学品,2010,18(5):32-36.

[2] Andrew L K,Kristine M C,David W. Chemical modification of a lignin model polymer via arylboronate ester formation under mild reaction conditions[J]. Macromolecules,2009,42:5 906-5 908.

[3] 高洪霞,刘军海,于波涛. 响应面分析法优化辣椒红色素提取工艺条件[J]. 食品研究与发,2009,30(10):177-181.

[4] 张鸣镝,姚惠源. 提高玉米胚蛋白浸出率的工艺研究[J]. 农业工程学报,2006,22(5):226-228.

[5] 白新鹏,裘爱永,方希修. 改进微波装置辅助提取猕猴桃根三萜类化合物的研究[J]. 农业工程学报,2006,22(8):18-193.

[6] 刘小杰,李树君,方宪法,等. 中心组合设计法优化马铃薯渣固态发酵工艺[J]. 农业机械学报,2006,37(8):45-48.

* 文章编号:1000-5811(2012)06-0089-04

α -环糊精葡萄糖基转移酶菌株的筛选与鉴定

张智维, 雷新辉, 张海群
(陕西科技大学 生命科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:从富含淀粉的土样中,初筛出 22 株产 α -环糊精葡萄糖基转移酶菌株,然后用透明圈法筛选出 3 株酶活力较高的菌株,最后绘制酶活力曲线,得到一株酶活力为 0.64 U/mL 的菌株 N1. 通过菌落形态、显微观察和生理生化特性,鉴定 N1 为肠杆菌科的产酸克雷伯氏菌.
关键词: α -环糊精葡萄糖基转移酶; 筛选; 鉴定; 酶活力
中图法分类号:Q555⁺.4 **文献标识码:** A

Selecting and identification of the producing strain for α -Cyclodextrin Glycosyltransferase

ZHANG Zhi-wei, LEI Xin-hui, ZHANG Hai-qun
(College of Life Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: 22 strains of bacteria which could yield α -CGTase were prescreened from soil samples. These soils are rich in starch. 3 strains of them with higher enzymatic activity were further selected by assaying transparent zone. Finally, we obtained a strain with activity of 0.86 U/mL from setting up a standard curve of enzymatic activity. This research showed that N1 was a Klebsiella oxytoca based on its colony morphology, microscopic observation and physiology and biochemical characteristic.
Key words: α -Cyclodextrin Glyeosyltransferase; selection; identification; enzyme activity

0 引言

环糊精葡萄糖基转移酶(Cyclodextrin Glyeosyltransferase 简称 CGTase, EC 2. 4. 1. 19)是一种能够通过分子内转糖基化反应转化淀粉及相关基质合成环糊精(Cyclodextrin, 简称 CD)的胞外酶,可以分成 α -、 β -和 γ -3 种类型,用于 α -、 β -和 γ -环糊精^[1]的工业生产. 环糊精具有独特的疏水环状圆桶型的分子结构,可以对各种有机化合物进行包接复合和分子识别,从而改变和保护客体化合物的理化性质. 因此,环糊精在食品、医药、化妆品等领域具有广泛的应用^[2-5].

自然界中生产 CGTase 的微生物种类很多,有芽孢杆菌、放线菌、微球菌、短杆菌、曲霉、古细菌等. 现在工业上生产环糊精所使用的微生物多来自芽孢杆菌属. 研究表明,芽孢杆菌属的多种细菌都能产生 CGTase,如软化芽孢杆菌(*Bacillus macemns*)、巨大芽孢杆菌(*Bacillus megaterium*)、环状芽孢杆菌(*Bacillus circulans*)、嗜热脂肪芽孢杆菌(*Bacillus stearothermophilus*)、短芽孢杆菌(*Brevibacillus brevis*)、嗜碱性芽孢杆菌(*Bacillus alcalophilus*)和产酸克氏杆菌(*Klebsiella oxytoca*)等.

目前 α -CD 只是处于研究阶段,还不能工业化

* 收稿日期:2012-09-28
基金项目:陕西省自然科学基金项目(2009JM2005);陕西省教育厅专项科研项目(09JK372)
作者简介:张智维(1967—),女,陕西西安人,高级工程师,研究方向:微生物发酵食品

生产,主要是由于 α -CD 生产菌种发酵产酶水平较低,而且大多数 α -CGTase 转化淀粉生成的 CD 中,除了 α -CD,还会有 β -CD 和 γ -CD.要特异性地分离纯化 α -CD,需要使用先进的设备和昂贵的溶剂,且有机溶剂残留难以完全去除,极大地限制了环糊精在很多领域的应用.菌种和发酵转化工艺的这一缺陷,给企业生产 α -CD 增加了很多道工序,使生产成本难以下降,致使 α -CD 的售价居高不下,限制了 α -CD 的广泛使用.本研究旨在筛选一株 α -CGTase 活力较高的菌株,为 α -CD 的工业化生产提供技术支持和理论指导.

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

1.1.1 富含淀粉的土样

采集来源于面粉厂、土豆地、玉米地、红薯地的 4 种土样.

1.1.2 主要药品

(1) α -CD 标准品,北京 warker 公司.

(2)琼脂、酵母膏、蛋白胨均为生物试剂,北京奥博星生物技术有限责任公司.

(3)可溶性淀粉、甲基橙、酚酞均为分析纯.

1.1.3 仪器设备

(1)LDZX-40SB 立式自控蒸汽灭菌锅

(2)H-1850R 台式高速冷冻离心机

(3)BK-FL 荧光摄影显微镜

(4)UV-2600 紫外可见分光光度计

1.1.4 培养基

(1)初筛培养基:可溶性淀粉 10 g、蛋白胨 5 g、酵母膏 5 g、 K_2HPO_4 0.2 g、 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.2 g、 Na_2CO_3 0.2 g、酚酞 0.3 g、甲基橙 0.1 g、琼脂 20 g、自然 pH,121 °C 灭菌 15 min 备用.

(2)复筛培养基:可溶性淀粉 10 g、蛋白胨 5 g、酵母膏 5 g、 K_2HPO_4 0.2 g、 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.2 g、 Na_2CO_3 0.2 g、自然 pH,121 °C 灭菌 15 min 备用.

(3)营养琼脂培养基:称取 45 g 营养琼脂,加入 1 000 mL 蒸馏水中,加热煮沸溶解,分装,121 °C 灭菌 15 min 备用.

1.1.5 溶液配制

(1)缓冲液(pH=6.0): Na_2HPO_4 0.2 mol/L,体积分数 12.7%; NaH_2PO_4 0.3 mol/L 体积分数 87.3%.

(2)1%(w/v)可溶性淀粉溶液:准确称取 1 g 可溶性淀粉,倒入烧杯中用缓冲液溶解后倒入 100 mL 定容瓶,用缓冲液定容至 100 mL.

(3)甲基橙溶液:缓冲液配制 0.1 mmol/L 甲基橙溶液.

(4) α -CD 标准溶液:用蒸馏水配制浓度分别为 0.3 g/L,0.25 g/L,0.2 g/L,0.15 g/L,0.10 g/L,0.05 g/L 的 α -CD 溶液,作为标准溶液.

(5)盐酸溶液:去离子水配制 pH=1 盐酸溶液.

1.2 实验方法

1.2.1 α -CD 标准曲线的绘制

用甲基橙分光光度法,在 pH=1.6 的酸性条件下,由于甲基橙和 α -CD 形成包结复合物而使溶液吸光度下降,在一定范围内吸光度下降与浓度之间存在着线性关系.

取 α -CD 浓度为 0(空白)、0.06、0.12、0.18、0.24、0.30 g/L 溶液各 2 mL,分别加入 2 mL 甲基橙溶液和 2 mL 盐酸溶液,立即摇匀,17 °C 恒温水浴中静置 20 min 后,在 505 nm 处测定其吸光度,并绘制曲线.

1.2.2 α -CGTase 酶活力的测定^[6]

取可溶性淀粉溶液 1.8 mL,与 0.2 mL 的粗酶液混合均匀,40 °C 水浴中反应 10 min 后,立即加 2 mL 盐酸溶液终止反应,再加入 2 mL 甲基橙溶液,17 °C 水浴静置 20 min 后,505 nm 下测吸光度,绘制酶活性曲线(一个酶活单位定义为上述条件下每分钟生成 1 μ mol α -CD 所需的酶量).

1.2.3 产酶菌株的初筛

分别称取 4 种土样各 25 g,加入 4 个装有 225 mL 无菌生理盐水的三角瓶中,60 °C 水浴处理 5 min,用接种针划线接种于 4 个筛选培养基平板上,于 37 °C 恒温培养 120 h.挑出有黄色透明圈的菌落.

1.2.4 对 1.2.3 中挑出的有透明圈的菌落进行分离纯化.将纯培养保存于试管斜面上,备用.

1.2.5 对 1.2.4 获得的纯菌株,计算透明圈直径/菌落直径的比值,选出比值较大的菌株,保存于试管斜面上,完成初筛.

1.2.6 产酶菌株的复筛

将 1.2.5 中获得的菌株接种于复筛培养基中,37 °C 恒温振荡培养,每隔 2 h,测 α -CGTase 酶活力,绘制酶活力曲线.比较各个产酶菌株的酶活力曲线,筛选出酶活力较高的菌种.

1.2.7 产酶菌株的初步鉴定

(1)菌落形态的观察

将复筛得到的菌株倾注法接种于培养皿中,37 °C 恒温培养 24 h,观察菌落形态.

(2)显微形态的观察

对复筛得到的菌株进行革兰氏染色,镜检。

(3)生理生化实验

对复筛得到的菌株进行生理生化实验特性测定。

2 结果与讨论

2.1 初筛结果

用透明圈法,从来源于面粉厂、土豆地、玉米地、红薯地的 4 种土样中都能初筛出 α-CGTase 的菌株。结果如图 1 所示。

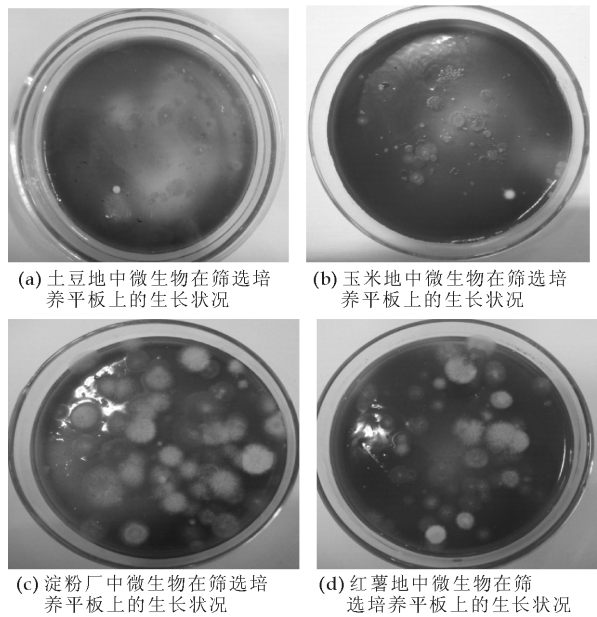


图 1 产 α-CGTase 的菌株的初筛结果

从图 1 可以看出,4 种土样中都能得到产透明圈的菌落。这是因为产 α-CGTase 的菌株,生成的 CD 能与培养基中的甲基橙和酚酞发生反应,包结红色,形成黄色透明圈。

2.2 复筛菌株 N1 的获得

对有透明圈的菌落进行划线分离,得到 22 株纯种,并测量透明圈的直径,计算透明圈直径/菌落直径的比值(如表 1 所示)。

由表 1 可以看出 N1、N2 和 N4 菌的比值比较大,分别为 18、16 和 15。将这 3 只菌保存于试管斜面,复筛时用。

透明圈直径/菌落直径的比值大小反应了菌种生产 α-CGTase 的能力,直径比值越大则产酶能力越强。也就是说,N1>N2>N4,因此选 N1 菌进行复筛。

2.3 绘制 α-CD 的标准曲线

α-CD 的标准曲线如图 2 所示。

表 1 22 株菌的透明圈直径/菌落直径比值表

序号	透明圈直径/mm	菌落直径/mm	比值
N1	36	2	18
N2	32	2	16
N3	36	9	4
N4	30	2	15
N5	26	3	8.7
N6	18	2	9
N7	24	3	8
N8	26	4	6.5
N9	22	3	7.33
N10	22	2	11
N11	30	7	4.3
N12	23	2	11.5
N13	26	5	5
N14	27	3	9
N15	10	2	5
N16	18	2	9
N17	20	2	10
N18	30	10	3
N19	30	7	7.3
N20	26	3	8.7
N21	40	15	2.6
N22	46	10	5

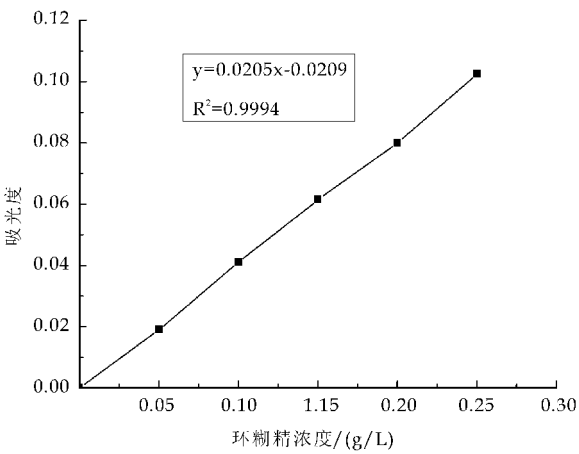


图 2 α-CD 标准的曲线

序号	透明圈直径/mm	菌落直径/mm	比值
N1	36	2	18
N2	32	2	16
N3	36	9	4
N4	30	2	15
N5	26	3	8.7
N6	18	2	9
N7	24	3	8
N8	26	4	6.5
N9	22	3	7.33
N10	22	2	11
N11	30	7	4.3
N12	23	2	11.5
N13	26	5	5
N14	27	3	9
N15	10	2	5
N16	18	2	9
N17	20	2	10
N18	30	10	3
N19	30	7	7.3
N20	26	3	8.7
N21	40	15	2.6
N22	46	10	5

从图 2 中点的分布能够看出,在 α-CD 浓度 0 到 0.25 g/L 范围内标准曲线上的点呈线性。 $R^2=0.9994$,可用于测定样品 α-CD 的含量,回归方程为: $y=0.0205x+0.0209$ 。

该曲线有一定的使用范围,只适用于检测 α-CD 含量不大于 0.3 g/L 的样品,即吸光度的范围不大于 0.1025。

2.4 测定 N1、N2 和 N4 菌的酶活力曲线

N1、N2 和 N4 菌的酶活力曲线测定结果如图 3 所示。

从图 3 可以看到,发酵 12 h 后 3 株菌株都产生了 α-CGTase。前 30 h 酶活力一直在缓慢增加,之后增长速度加快,发酵 40 h 后 N4 的酶活力开始迅速下降,55 h 后 N2 的酶活力也开始急剧降低,40 h 一直到 90 h 这段时间内,N1 的酶活力一直没有明显下降,始终维持在 0.64 U/mL 左右。N1 菌明显优于 N2 和 N4 菌,所以选择 N1 菌为筛选到的产 α-CGTase 活力较高的菌株。

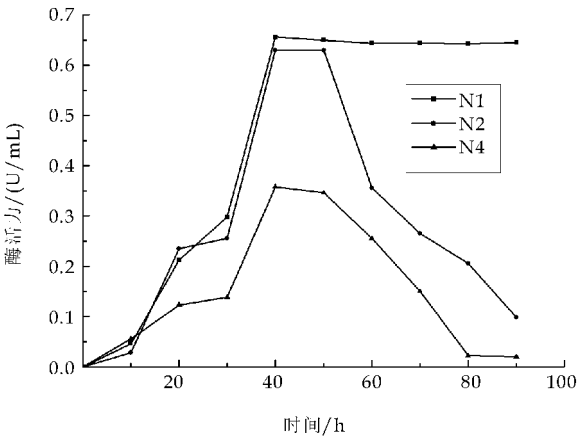


图 3 N1、N2 和 N4 菌的酶活力曲线

2.5 N1 菌落形态的观察

N1 的菌落形态如图 4 所示。

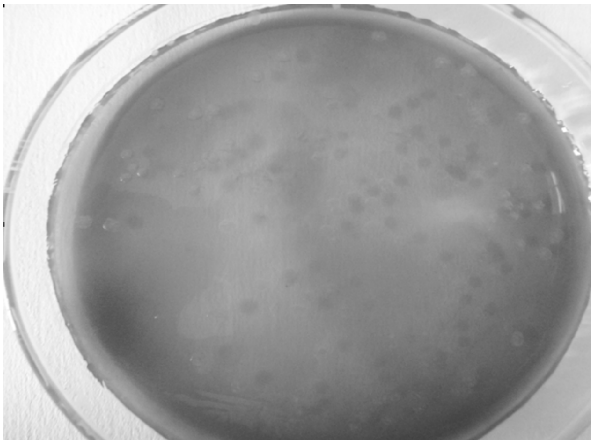


图 4 N1 的菌落形态

N1 的菌落形态：乳白色、不透明、菌落湿润、中部凸起、边缘整齐、菌落直径约 2~3 mm。

2.6 N1 的显微形态的观察

N1 的显微形态如图 5 所示。

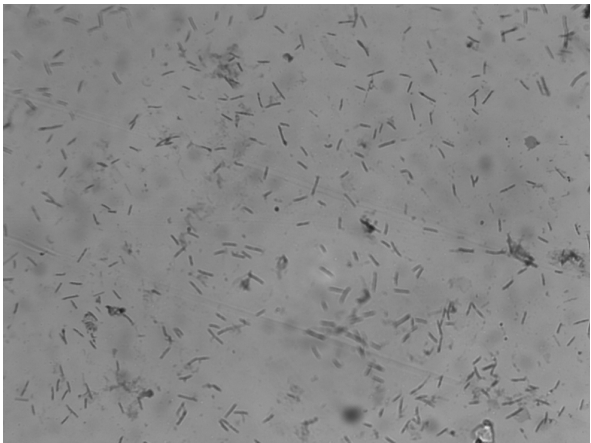


图 5 N1 革兰氏染色光学显微图片

从图 5 可以看出，N1 是 G⁻ 菌，直杆状，菌体大小 0.3~0.5×2~3 μm，无芽孢，不运动。

2.7 N1 的生理生化特性的测定

N1 的生理生化特性如表 2 所示。

表 2 N1 的生理生化特性

测定项目	结果	测定项目	结果
V. P.	+	甲基红	-
柠檬酸盐	+	H ₂ S	-
吲哚	+	脲酶	+
葡萄糖产酸	+	D-甘露醇	+
葡萄糖产气	+	明胶液化	-
蔗糖	-	乳糖	-
麦芽糖	+	L-阿拉伯糖	-
D-木糖	+	L-鼠李糖	+
D-山梨醇	+	海藻糖	+
D-酒石酸	+	H ₂ S	-

注：表中“+”为阳性反应，“-”为阴性反应。

根据表 2 的测定结果，对对照常见细菌系统鉴定手册^[7]，N1 鉴定为产酸克雷伯氏菌 (*Klebsiella oxytoca*)

3 结束语

筛选到一株产 α-CGTase 酶活力较高的菌株 N1，其酶活力为 0.64 U/mL。通过菌落形态和显微形态的观察，以及生理生化特性的测定，鉴定 N1 为肠杆菌科产酸克雷伯氏菌。N1 可以作为下一步诱变选育的出发菌株。

参考文献

[1] Bender H. Production characterization and application of cyclodextrin[J]. Advances in Biotechnological Processes, 1986, (6): 31-71.

[2] 朱顺生, 颜冬云, 楼迎华, 等. 环糊精在环境污染治理中的应用分析[J]. 环境工程, 2011, 21(2): 21-25.

[3] 张来新, 杨 琼. 环糊精在医药学应用研究中的新进展[J]. 应用化工, 2011, (40)5: 897-899.

[4] 陈金娥. 环糊精在酿造工艺中的应用[J]. 食品研究与开发, 2011, 32(6): 28-30.

[5] Liu HH, Cai XY, Chen JW. Adsorption mechanism — based screening of cyclodextrin polymers for adsorption and separation of pesticides from water[J]. Water Research, 2011, 45(11): 3 499-3 511

[6] 刘 虹, 洪 雁, 李兆丰, 等. 甲基橙褪色分光光度法定量测定 α-环糊精[J]. 中国粮油学报, 2008, 9(23): 186-189.

[7] 东秀珠, 蔡妙英. 常见细菌系统鉴定手册[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 67-79.



* 文章编号:1000-5811(2012)06-0093-04

压力容器的有限元分析及优化设计

张彩丽

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:针对传统设计中压力容器的材料浪费问题,提出基于有限元分析的压力容器的优化设计方法.该方法首先利用有限元法对压力容器进行分析并提取分析结果中的相关参数,然后利用优化设计方法进行定量计算,最终得到既满足性能指标又满足设计指标的设计参数.实际结果表明,基于有限元分析的优化设计方法,在工程实际应用中可有效发挥作用.

关键词:优化设计;有限元分析;压力容器

中图法分类号:TH122

文献标识码:A

Finite element analysis and optimization design of the pressure vessel

ZHANG Cai-li

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: According to pressure vessel material waste problem in the traditional design, this paper puts forward the pressure vessel optimization design method based on finite element analysis. In this method, firstly the finite element analysis is applied to carry out stress calculation, and the related results parameters are extracted to be use following calculation. Then the quantitative calculation is conducted by using optimization design method, and the best design parameters which meet performance indexes are got. At last, this method was used for the optimization design of pressure vessels. Practical results proved the validity and the practicability of this method in the pressure vessels design.

Key words: optimization design; finite element analysis; pressure vessel

0 引言

压力容器是化工、炼油、机械中广泛使用的承压设备,在传统设计中,考虑到压力容器安全问题的重要性,压力容器的设计往往偏于保守,设计的压力容器既笨重又浪费材料,制造成本明显高,尤其是随着压力容器越来越趋于大型化设计,材料的浪费现象愈加严重^[1].为此,设计出既满足性能要求又节约材料的压力容器就成为生产制造企业追求的目标.由于压力容器的实际结构一般都比较复

杂,对其进行解析求解较困难,同时要求设计人员应具有扎实的理论基础,故在压力容器设计的过程中,最有效、最实用的方法就是数值分析的方法.文中结合有限元分析的特点及传统优化设计的不足,利用大型通用有限元分析软件 ANSYS 对压力容器进行有限元分析,然后提取有限元分析结果进行优化设计,既满足了压力容器的性能要求,又达到了节能降耗、降低成本和价格,提升企业竞争力的目的^[2,3].

* 收稿日期:2012-10-08

基金项目:陕西省教育厅科学研究计划项目(12JK0690)

作者简介:张彩丽(1973—),女,陕西渭南人,副教授,研究方向:现代设计理论及方法

1 优化设计基本原理

优化设计是近年来发展起来的一门新的学科,它在解决复杂问题时,能定量地从众多的设计方案中找到尽可能完美的或最适宜的设计方案,故在工程实际中的应用越来越广泛。

优化设计是数学规划和计算机技术相结合的产物,是一种将设计变量表示为产品性能指标、结构指标或运动参数指标的函数,称为目标函数;然后在产品规定的性能、几何和运动等其它条件的限制范围内,称为约束条件;寻找一个或多个目标函数最大或最小的设计变量组合的数学方法。

进行优化设计时,首先要把实际设计问题转化为优化设计的数学模型。在明确设计变量、约束条件、目标函数之后,优化设计问题数学模型的一般形式为:

求设计变量

$$x = [x_1 \quad x_2 \quad \cdots \quad x_n]^T$$

使目标函数 $f(x)$ 的值最小

$$\min f(x)$$

且满足约束条件

$$g_j(x) \leq 0, j = 1, 2, \cdots, m$$

$$h_k(x) \leq 0, k = 1, 2, \cdots, p$$

$$h_l(x) = 0, l = 1, 2, \cdots, q$$

式中: n —设计变量的个数; m —性能约束条件的个数; p —几何约束条件的个数; q —设计变量之间的约束条件个数。

2 有限元法进行优化设计的基本过程

利用大型通用有限元分析软件 ANSYS 进行优化设计,可按照以下 4 个步骤进行:

(1) 建立参数化的有限元分析文件

有限元分析文件的建立在整个优化设计中具有重要的意义,分析文件建立的正确与否会影响最终的优化设计结果。该文件的建立可采用两种方法:一种是直接编辑法,另一种是基于 ANSYS 的交互式方法。

建立参数化的有限元分析文件包括以下内容:单元类型的选择、实常数的输入、材料特性参数的选择、实体模型的建立、对实体模型的网格划分即有限元模型的建立、分析类型的选择、约束条件及载荷的确定、求解以及对分析结果中相关数据的提取。

(2) 根据求解问题,在 ANSYS 数据库中建立与分析文件中的变量相对应的设计参数。

(3) 执行优化计算

执行优化设计计算时,首先进入 ANSYS 优化设计的模块,指定已经建立的分析文件;然后声明优化设计变量及其取值范围、状态变量及其取值范围,并选择目标函数,即确定有限元优化设计的数学模型;接着选择优化设计工具或优化设计方法、指定优化循环的控制方式;最后进行优化求解。

(4) 查看、选取并检验优化设计结果

通过有限元优化设计会得到一系列可行的和不可行的设计方案,设计者需要从这些方案中选出最好的设计方案,同时检验优化设计结果的合理性。

3 压力容器的有限元优化设计

3.1 问题描述

图 1 所示为一用 20 钢制造的压力容器,根据工厂生产的要求,该压力容器的最大内压为 $p_{\max} = 15 \text{ MPa}$,选用钢板的厚度为 $h = 3 \text{ mm}$,压力容器的几何尺寸 R 和 H 满足下列关系: $H - R \geq 30 \text{ mm}$,材料的屈服极限为 245 MPa ,弹性模量 $E = 206 \text{ GPa}$,泊松比 $\mu = 0.3$ 。

要求:在钢板厚度不变的情况下,确定压力容器具有最大体积时所对应的几何尺寸 R 和 H 的大小。

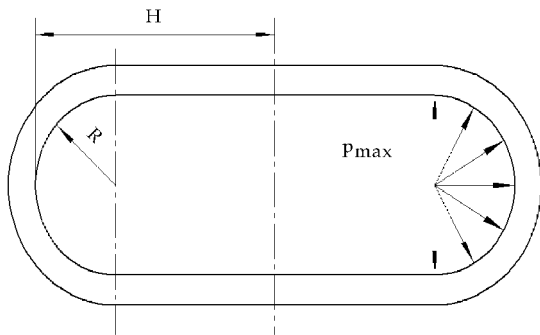


图 1 压力容器结构图

3.2 压力容器优化设计数学模型的建立

根据上述问题描述,选取几何尺寸 R 和 H 作为设计变量,以压力容器的最大体积作为目标函数。结合压力容器结构特点,可得目标函数的表达式如下:

$$V_{\max} = \frac{4}{3} \pi R^3 + 2\pi R^2 (H - R)$$

该压力容器结构及载荷满足对称性要求,为提高后续有限元优化设计计算的效率,取压力容器的四分之一进行有限元优化设计。同时,利用 AN-

SYS 软件进行有限元优化设计时,一般是求解目标函数的最小值,与上述目标函数求解压力容器的最大体积不相符,需要把求解目标函数的最大值转化为求解目标函数的最小值. 根据优化设计理论,有两种转化方式:一种是对原目标函数取倒数,另一种是对原目标函数取负值. 文中对原目标函数取负值,把求解目标函数的最大值转化为求解目标函数的最小值. 得到压力容器优化设计目标函数的表达式为:

$$\begin{aligned} V &= -\frac{1}{3}\pi R^3 - \frac{1}{2}\pi R^2(H - R) \\ &= -\frac{1}{6}\pi R^2(3H - R) = V(R, H) \end{aligned}$$

设定设计变量的取值范围,考虑性能约束条件及给定条件,最终建立的压力容器优化设计的数学模型如下:

$$\begin{aligned} \min V(X), X &= [R \quad H]^T \\ s. \quad & t. \\ g_1(X) &= R > 0 \\ g_2(X) &= H > 0 \\ g_3(X) &= \sigma_{\max} - 245 \geq 0 \\ g_4(X) &= H - R \geq 30 \end{aligned}$$

3.3 压力容器有限元模型的建立及其分析

首先,考虑到后续进行优化设计时设计变量随优化结果的变化而处于动态变化中,对压力容器半径 R 、容器高度相关尺寸 H 、容器的体积 V 在 ANSYS 软件中建立参数,初步取 $R = 30, H = 80$. 其次,针对压力容器的薄壁结构及结构和受力具有轴对称的特点,按壳体结构建立参数化的实体模型^[4]. 第三,在 ANSYS 软件中先建立 1/4 圆柱面,再建立 1/8 球面,两者经布尔运算得到压力容器的 1/8 实体模型^[5],如图 2 所示.

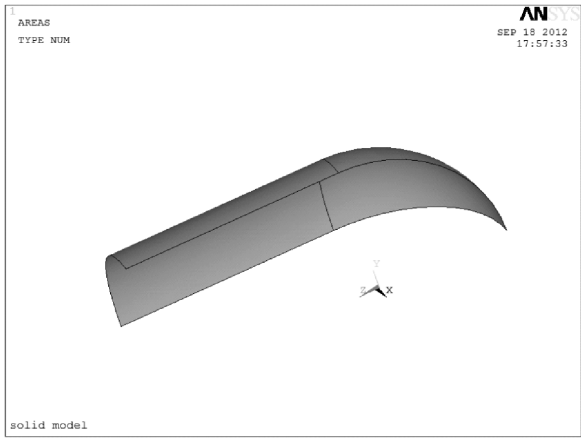


图 2 压力容器的参数化模型

针对建立的压力容器实体模型,选用单元类型

shell63,以厚度 $h = 3$ 为实常数,输入材料特性参数:弹性模量 $E = 206 \text{ GPa}$,泊松比 $\mu = 0.3$,对其进行网格划分,建立压力容器的有限元分析模型^[6],如图 3 所示.

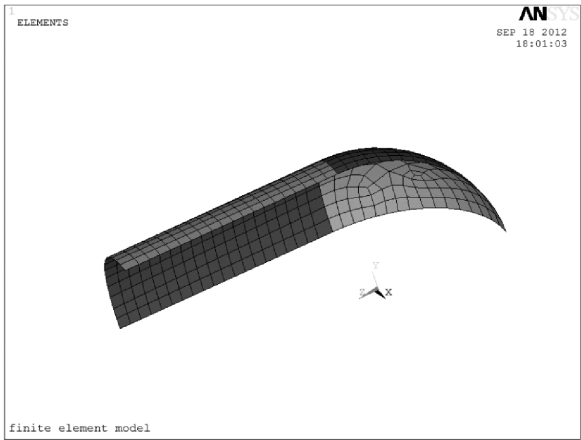


图 3 压力容器的有限元模型

对上述有限元模型,在其边界线上施加对称的位移约束,并对压力容器的内表面施加压力载荷,如图 4 所示,进行有限元求解. 求解出压力容器沿 x, y, z 方向及总的位移云图,如图 5 所示,压力容器沿 x, y, z 方向及总的应力云图,如图 6 所示. 最后,根据有限元分析结果,建立单元列表,提取压力容器上的最大应力,以便后续优化设计中使用.

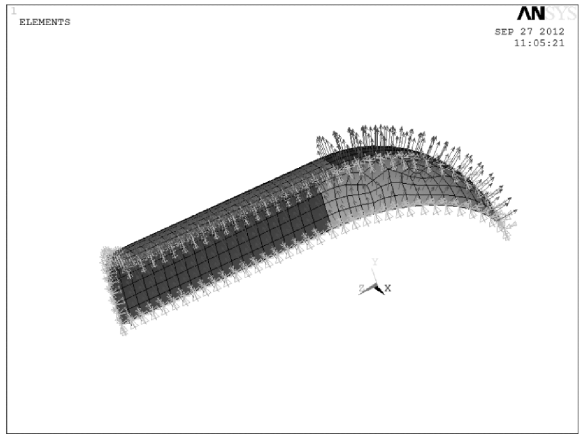


图 4 压力容器的加载图

从求解结果发现:该压力容器的最大变形量在顶部中间,最大变形量为 0.039 mm ; x, y 方向的最大应力为 163.8 MPa , z 方向的最大应力为 141.7 MPa ,总的最大应力在筒体中间,最大应力为 222 MPa ,小于材料的许用应力.

3.4 压力容器的有限元优化设计

根据上述有限元模型建立、分析、求解及有限元应力分析结果的提取过程,建立压力容器有限元优化设计的分析文件,并指定分析文件. 依据 R 和

H 的初始数值,初步选择设计变量 R 和 H 的取值范围,且先设置参数 R 的取值范围,然后再设置参数 H 的取值范围.设置状态变量即最大应力的取值范围,选择体积 V 为目标函数,取一阶优化设计方法,设定循环控制方式,对其进行优化分析.

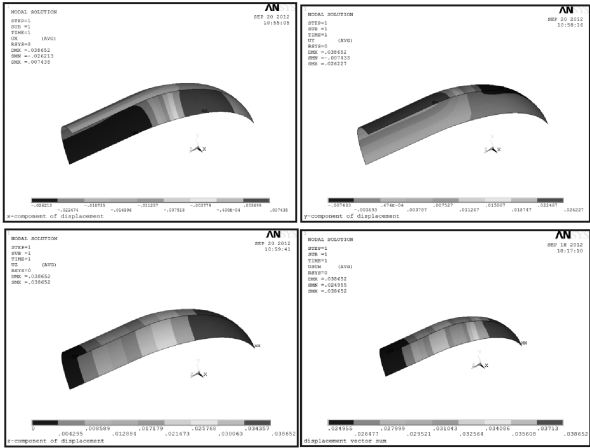


图 5 压力容器的位移云图

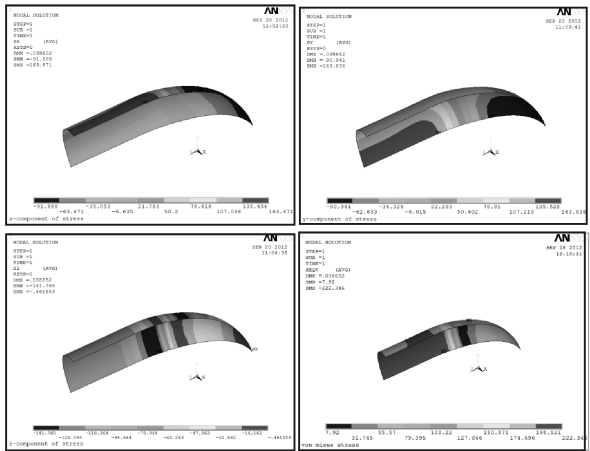


图 6 压力容器的应力云图

分析第一次优化设计的结果发现,设计变量 R 和 H 的取值范围比较接近上限值,且最大应力比许用应力小,为使压力容器的体积最大,还需进一步优化.故依据第一次优化设计结果,调整各个设计变量的原始取值范围,重新进行优化设计.结果表明,通过再次优化设计可进一步改善优化设计结果.

经过多次寻优设计,使设计变量的值不断靠近最优解,最终经过 29 次迭代计算,得到最佳的设计结果为: $R=55.896\text{ mm}$, $H=99.549\text{ mm}$ 时,压力容器满足强度要求,目标函数最小,最小值为 $V=-3.969\ 28\times 10^5\text{ mm}^3$,经转换得到压力容器的最大体积为 $V_{\max}=4\times V=15.876\ 8\times 10^5\text{ mm}^3$.结合工程实际需要,对优化后压力容器的结构尺寸进行圆整,可取 $R=55\text{ mm}$, $H=100\text{ mm}$,此时压力容

器的最大体积为 $V_{\max}=15.514\ 4\times 10^5\text{ mm}^3$.

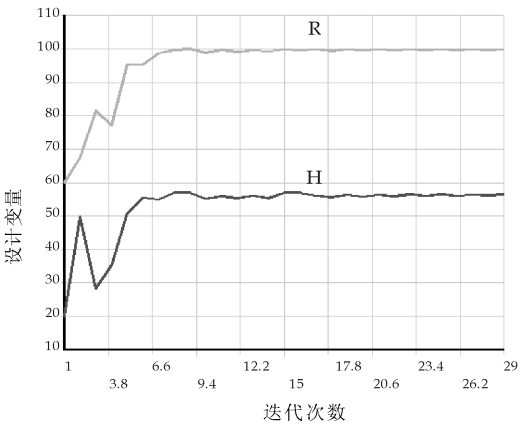


图 7 迭代次数与设计变量之间的关系曲线

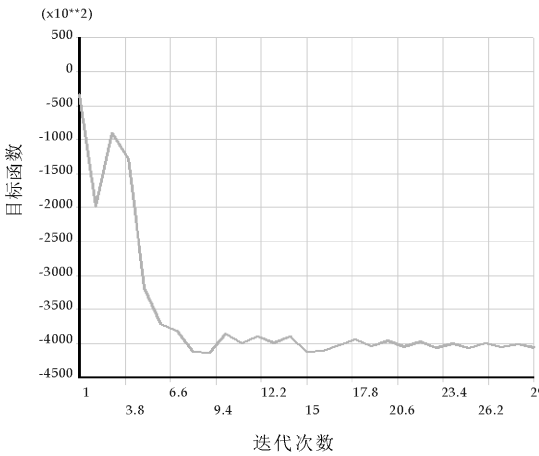


图 8 迭代次数与目标函数之间的关系曲线

从有限元优化设计的结果,可获知整个优化设计的过程中设计变量、目标函数随迭代序列的变化曲线,如图 7、图 8 所示.

由图可看出,刚开始迭代计算时,设计变量变化范围较大,对应的目标函数值也有较大变化,随着迭代次数的增加,设计变量的变化趋于平稳,目标函数也随之趋于平稳,迭代进行到第 29 次,得到压力容器体积的最小值,即优化设计问题的最优解.

4 结论

通过对压力容器的有限元分析及优化设计可得如下结论:

(1)在设计变量的取值范围不易确定的情况下,可根据初步的优化设计结果进行估算,然后逐步缩小设计变量的取值范围,进行多次优化计算,可进一步提高优化设计的精度,使设计方案更符合实际的需要.



* 文章编号:1000-5811(2012)06-0097-04

大型塔式起重机回转平稳控制研究

周万传¹, 喻乐康^{1,2}, 黎明和¹

(1. 中联重科股份有限公司, 湖南长沙 410013; 2. 建设机械关键技术国家重点实验室, 湖南长沙 410013)

摘要:提出了大型塔机回转拖动系统中的实际问题,分析了造成大型塔机回转拖动系统运行不平稳的具体原因,针对不同的工况提出了不同的控制策略,保证了大型塔机回转的平稳运行,最后以变频调速回转拖动系统为例,进行了实际的工程测试,结果表明了所提控制策略的正确性.

关键词:大型塔式起重机; 回转; 平稳控制

中图分类号:TH213.3 **文献标识码:**A

Study on large tower crane rotary smooth control

ZHOU Wan-chuan¹, YU Le-kang^{1,2}, LI Ming-he¹

(1. Zoomlion Heavy Industry Science & Technology Development Co., Ltd, Changsha 410013, China; 2. State Key Laboratory of Construction Machinery, Changsha 410013, China)

Abstract: This paper presents the practical problems in the large tower crane rotary drag system, analyzed the specific reasons for the large tower crane rotary drag system is not running smoothly, proposed different control strategies in different conditions, to ensure the smooth running of a large tower crane rotary. Finally, as an example of the the VVVF rotary drag system, the actual engineering test results show that the correctness of the proposed control strategy.

Key words: large tower crane; rotary; smooth control

0 引言

随着重工业行业的不断发展,塔机行业中的起重吨位也在不断扩大,同时,随着塔式起重机技术的不断发展,塔式起重机对电力拖动系统调速性能的要求也在不断提高.其中,以回转拖动系统对调速性能的要求尤为特殊,对于大转动惯量的大型塔机回转拖动系统,仍然有高精度、高响应性、操作舒适等要求.然而,对于大型塔式起重机的回转拖动系统仍然存在一些难题,比如,启动响应性较慢,运

行过程中振动,停车时吊臂回摆等^[1],实际运用中存在回转运行响应速度与运行平稳的矛盾.引起上述问题的原因包括机械方面的原因和电气方面的原因,机械方面包括回转支承、回转机构、回转支座等构件在机械制造工艺、整体装配时的诸多原因,在此不作过多研究.本文着重关注电气方面的原因,从大型塔机回转拖动系统的数学模型入手,分析大型塔机回转难以控制的原因,找出解决问题的方法,给出大型塔机回转拖动系统的控制策略,从而使大型塔机回转拖动系统运行平稳.

* 收稿日期:2012-10-23

作者简介:周万传(1985—),男,湖南长沙人,工程师,硕士,研究方向:现代电力电子技术

1 大型塔机回转稳定性分析

塔机结构示意图如图 1 所示,塔机的回转机构在塔身的中心处,塔机的吊臂长达几十米甚至一百多米,而塔机吨位越大,吊臂的质量就越大,也就意味着塔机的转动惯量越大.由于转动惯量的存在,系统加速时要吸收很大的能量,而系统减速时又会释放出很大的能量,这正是塔机回转机构不易控制的根本原因^[2,3].

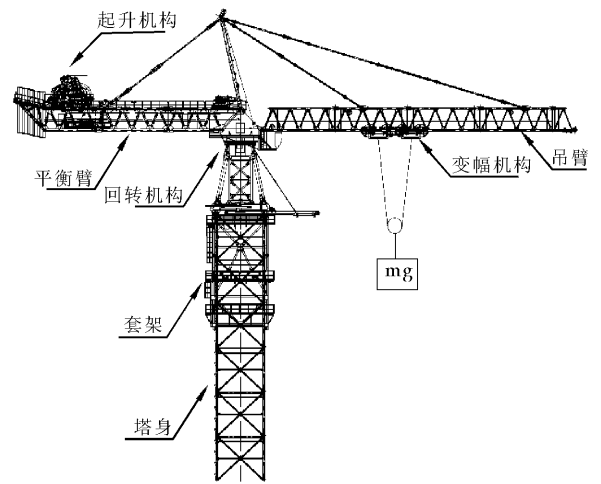


图 1 塔机结构示意图

回转拖动系统的驱动装置产生的力矩需经过几十米,甚至一百多米的吊臂才能传导到臂尖,因此,回转切档过程中可能会发生抖动,具体分析如图 2 所示.

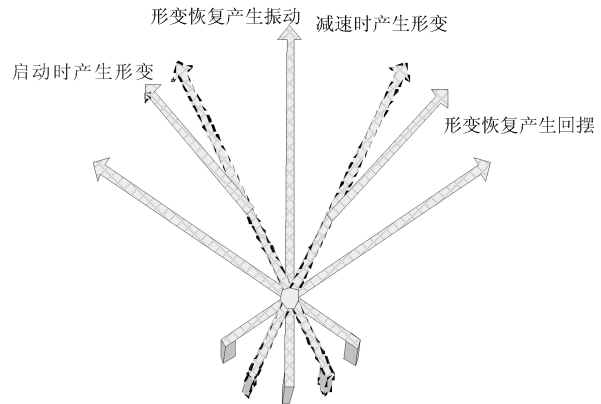


图 2 塔机回转稳定性分析示意图

加速过程(包括起动过程),开始加速时,驱动力矩大于阻力矩,臂尖的位置将滞后于臂根的位置,造成吊臂产生形变;加速过程结束后,吊臂的驱动力矩与阻力矩达到平衡,吊臂的形变将逐渐恢复,因此会产生振动.

减速过程(包括停车过程),开始减速时,驱动力矩小于阻力矩,由于力的传输延时,臂尖的位置

将超前臂根的位置,造成吊臂产生形变;减速过程结束后,吊臂的驱动力矩与阻力矩达到平衡,吊臂的形变又将逐渐恢复,因此,同样会产生振动,停车时即表现为回摆.

在传统设计中,涡流一般作为制动力矩设计,即只有在减速和停车过程才引入涡流^[4].然而,实际上,涡流不但有制动功能,还有稳定回转控制的作用.如图 3 所示,涡流力矩大小不但与电压(电流)有关,还与转速有关,其关系为:在一定电压(电流)范围内,电压(电流)越大,涡流力矩越大;在相同电压(电流)情况下,转速越高,涡流力矩越大.而涡流力矩在回转拖动系统中表现为阻力矩,因此,当回转拖动系统在稳定运行时,如果遇到负载突变,如输入电压波动、塔机结构冲击、风力风向变化等情况,造成吊臂摆动,涡流力矩在一定程度上有抑制吊臂摆动的作用.所以在回转运行中引入涡流,不但有制动功能,还对回转的平稳控制大有裨益^[4,5].

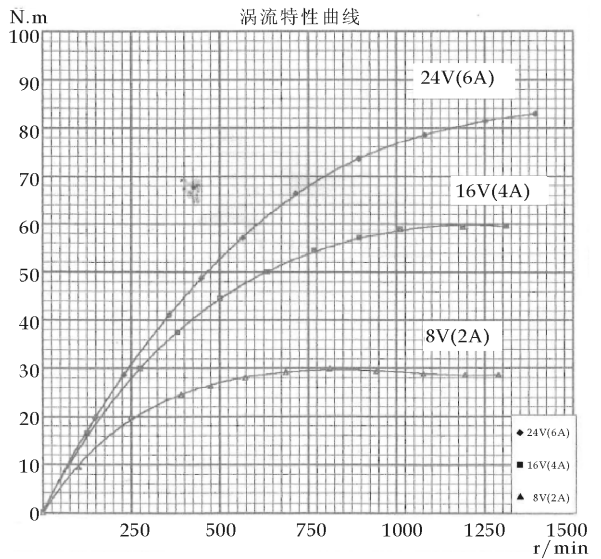


图 3 四川宜宾电机厂的 145NM 电机涡流特性曲线

2 大型塔机回转拖动控制系统控制策略

为了解决切档过程中吊臂产生形变的问题,一般的设计方法就是减小换档过程的加速度,即延长加减速时间,以减缓换档过程中产生的形变,但这样必然会减少回转拖动系统的响应速度,影响塔机的操作舒适度.因此针对响应速度与运行平稳的矛盾,需要采用新的控制策略,以适用大型塔机回转拖动系统的工况,下面以变频带涡流调速塔机回转拖动系统为例说明新型大型塔机回转拖动系统的

控制策略。

大型塔机回转拖动系统原理如图 4 所示,控制器接收输入信号,来控制功率驱动模块(即变频器)的输出和涡流驱动模块的输出,达到稳定调速的目的,下面介绍大型塔机回转拖动系统的具体控制策略。

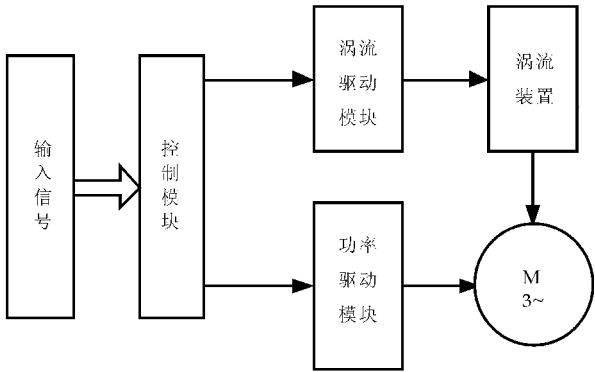


图 4 大型塔机回转拖动系统原理框图

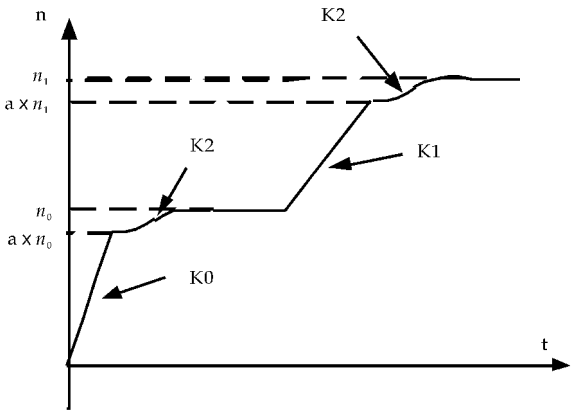


图 5 起动与加速过程电机转速控制示意图

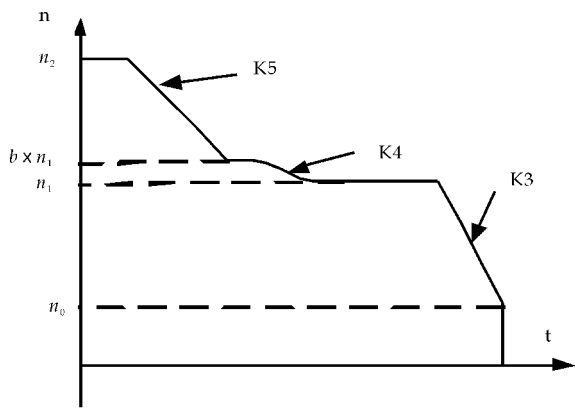


图 6 减速与停车过程电机转速控制示意图

起动时,如图 5 所示,为了达到快速响应的目的,起动时使用加速时间较短的 k_0 曲线,达到目标转速 n_0 的 a 倍(a 小于 1)之后,切换到以 S 曲线加速的 k_2 曲线,以防止加速过程吊臂形变恢复产生

的摆动。

加速时,如图 5 所示,开始使用正常的加速时间 k_1 曲线,当转速达到目标转速 n_1 的 a (a 小于 1)之后,切换到以 S 曲线加速的 k_2 曲线,防止加速过程吊臂形变恢复产生的摆动。

减速时,如图 6 所示,减速开始时使用正常的减速时间曲线 k_5 ,当转速下降到目标频率 n_1 的 b (b 大于 1)时,切换到以 S 曲线减速的 k_4 曲线。

停车时,如图 6 所示,目标转速为 n_0 ,为了又快又稳地停车,停车时先使用减速时间较短的曲线 k_3 ,达到 n_0 转速点后采用自由停车。

3 实测数据及其分析

为了验证本文设计方案的正确性,对采用该方案的大型塔机进行实地测试.通过联动台输入档位信号,从停车时开始,档位依次增加,每个档位停留一定时间以方便采集数据,一直加到最高档第 5 档后,再依次减档,直到停车,采集电机转速与吊臂臂尖线加速度数据。

所有数据通过传感器采集到虚拟仪器美国国家仪器公司的 NI(National Instruments)模块,然后通过虚拟仪器软件 Labview 进行分析^[6,7]。

如图 7 所示,直接线性加减速控制下,切档时,电机转速直接线性加减速到目标转速。

电机转速曲线

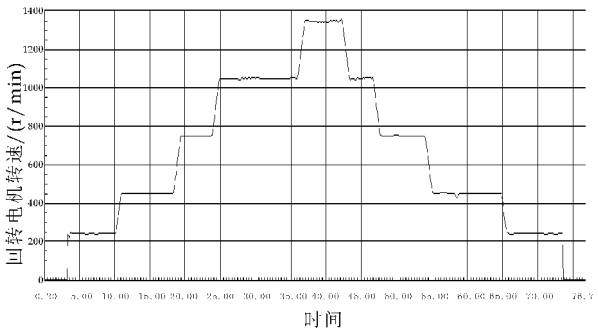


图 7 直接线性加减速控制下的电机转速曲线

如图 9 所示,分段控制下,启动时快速加速到 220 r/min 后,以 S 曲线加速到 250 r/min;加速以 2 档加速到 3 档为例,先以较快的线性加速曲线加速到 720 r/min 左右,再以 S 曲线加速到 3 档转速 810 r/min。

如图 10 所示,分段控制下,减速以 3 档减速到 2 档为例,先以较快的线性减速曲线减速到 540 r/min 左右,再以 S 曲线减速到 2 档转速 480 r/min;停车时从 240 r/min 开始自由停车,达到快速停车

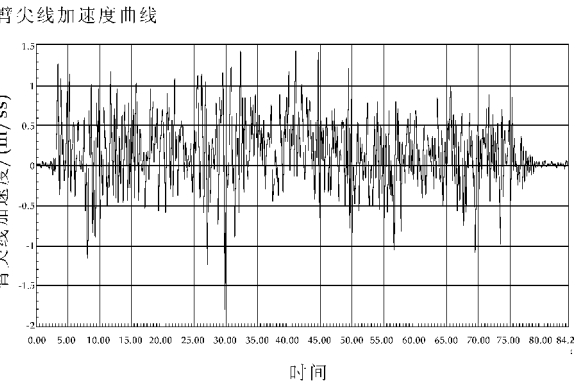


图 8 直接线性加减速控制下的臂尖线加速度曲线

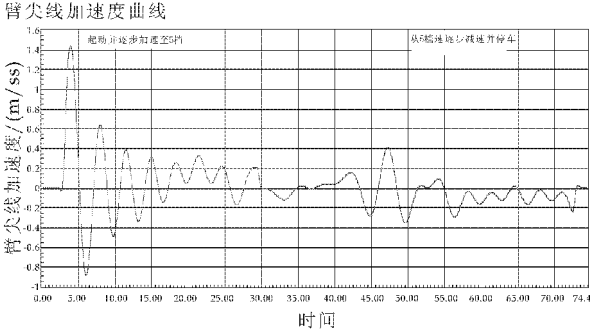


图 11 分段控制下的臂尖线加速度实测曲线

的目的。

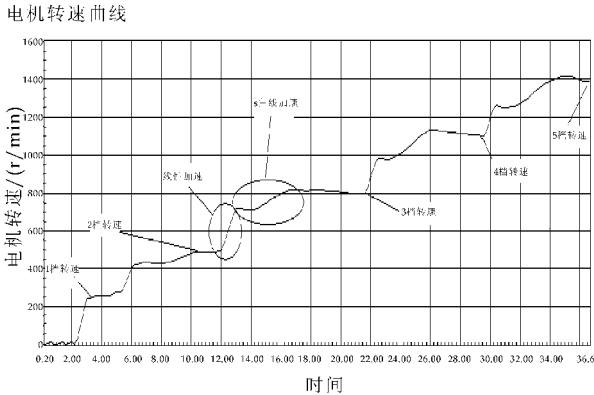


图 9 分段控制下的起动与加速过程电机转速实测曲线

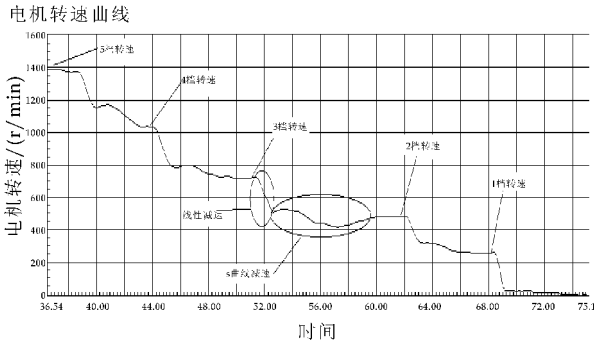


图 10 分段控制下的减速与停车过程电机转速实测曲线

如图 11 所示,分段控制下,起动过程加速度较大,由于 S 曲线的作用,加速度很快趋于平稳,加速过程的加速度平均值大于 0;开始减速时,有一个较大的加速度,但加速度也能很快趋于正常,减速过程的加速度平均值小于 0;自由停车时,吊臂在涡流与阻力的作用下可以很快停稳.与图 8 中直接线性加减速控制下臂尖线加速度曲线相比,分段控制下,线加速度波动频率和幅度明显要小很多,说明臂尖摆动的幅度和频率都要小。

4 结束语

本文通过对大型塔机回转拖动系统中实际问题的分析,讨论了造成大型塔机回转拖动系统运行不平稳的具体原因,通过针对不同的工况采用不同的加减速控制策略,有效地解决了大型塔机回转拖动系统中响应速度与运行平稳之间的矛盾,变频调速回转拖动系统的实测分析表明了所述方案的正确性。

参考文献

[1] 陈天惠. 塔机回转电动机机械特性的计算与应用[J]. 建筑机械, 2008, 27(17): 83-88.
[2] 王桂彬, 范文进. 塔机回转机构拖动系统的仿真与设计[J]. 建筑机械化, 2007, 28(12): 36-38.
[3] 陈天惠, 张志鑫. 力矩电动机在塔机回转机构上的应用与控制[J]. 建筑机械, 2006, 25(13): 82-84.
[4] 余 雷. 涡流制动调速装置在起重机中的应用[J]. 华中电力, 2000, 13(2): 70-71.
[5] 喻乐康. 中大型塔式起重机起升机构的调速方式[J]. 建设机械技术与管理, 2004, 17(7): 61-63.
[6] 蒋骊湘, 陈高华, 刘护林. 基于 LabVIEW 的交流传动试验数据采集系统[J]. 机电传动, 2011, 42(2): 53-57.
[7] 张 荣. 基于 DAQmx 驱动与 LABVIEW 的数据采集系统设计[J]. 计算机应用与软件, 2011, 28(3): 180-181.

* 文章编号:1000-5811(2012)06-0101-04

基于 ARM 的 N+1 自动切换控制系统的设计

党宏社,姚 勇,张新院
(陕西科技大学 电气与信息工程学院,陕西 西安 710021)

摘 要:设计了一种基于嵌入式 ARM 微控制器的 N+1 自动切换控制系统,将高速 CAN 通信应用到 N+1 自动切换控制系统中,减少各控制器之间交换信息的时间.利用嵌入式技术,降低了系统的成本;利用专门配备的测控模块,提高了系统的可靠性.该系统可以实现一台备机为多台主机备份以及主备发射机自动切换.

关键词:广播发射机; N+1; ARM; 嵌入式控制系统; 控制器局域网

中图法分类号:TP273+.5 **文献标识码:** A

Design of N+1 automatic control system for transmitters based on ARM

DANG Hong-she, YAO Yong, ZHANG Xin-yuan
(College of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: A N+1 automatic control system for transmitter backup based on ARM is developed in this paper. High-speed CAN is applied to the control system to reduce the delay of exchanging information between each controller. Use embedded technology and special acquisition & control unit , reducing the cost of the controller system and enhancing the reliability of system. It is proved that the control system can allow a backup machine to prepare for multiple hosts and has automatic switch function.

Key words: broadcast transmitter; N+1; ARM; embedded control system; CAN

0 引言

为了避免发射机故障造成停播事故,大多数发射台播出系统都采用主机+备机的工作方式.传统的发射机备份采用一台主用发射机配一台备机的方式,随着需要播出节目的增多,该方式每套节目需两部发射机,无疑将增加设备的投资.同时这种备份方式的备机利用率低,且设备维护量大^[1,2].

随着发射机技术的发展,全国发射台的多数调频节目已基本上都采用全固态调频发射机,全固态调频发射机可以发射全频带任意一个频点的节目,这使得设计 N+1 播出系统成为可能,即多台发射机共用一台备机^[1,3].这种方式不但能达到主用发射机故障不停播的目的,而且减少了备机设备的投资和维护量.但目前全国的发射台投入全自动 N+1 播出系统的不多,并且 N+1 自动切换控制系统实现方式也不尽相同,新光 N+1 发射控制系统^[2],以工控机为控制器,信息获取需依赖发射机自带的微机控制;吉兆调频 N+1 自动切换控制系统^[3],以 PLC 为控制器,为每部发射机配备了专用

* 收稿日期:2012-09-10
基金项目:陕西省教育厅科技计划项目(09JC20)
作者简介:党宏社(1962—),男,陕西咸阳人,教授,博士,研究方向:工业过程智能控制、多源信息融合、数字图象处理

的测控模块,上述控制系统可靠性高,但系统成本也很高.为了克服这些控制系统中存在的系统成本高,和对发射机自带的微机控制有依赖的缺点,提出了利用多颗嵌入式微控制器实现备机切换的信息采集与控制,以达到在主用发射机故障时,能够快速安全地让备机代播,保证节目的优质播出.

1 控制系统的总体设计方案

1.1 控制要求

控制要求包括^[1,3]: (1)监测主备机的运行状态; (2)根据预先设定的倒备机条件,判断出故障机并实施倒备机过程; (3)响应远程上位机的命令,实现对 N+1 播出系统的远程监控; (4)要有联锁保护功能,保证设备安全; (5)倒备机要尽可能的快.

1.2 倒备机原理

N+1 播出系统中的 N 表示播出的节目数,1 表示备用发射机.以 N=4,播出 4 个调频节目为例,图 1 是一个 4+1 播出系统的连接示意图^[1,2].

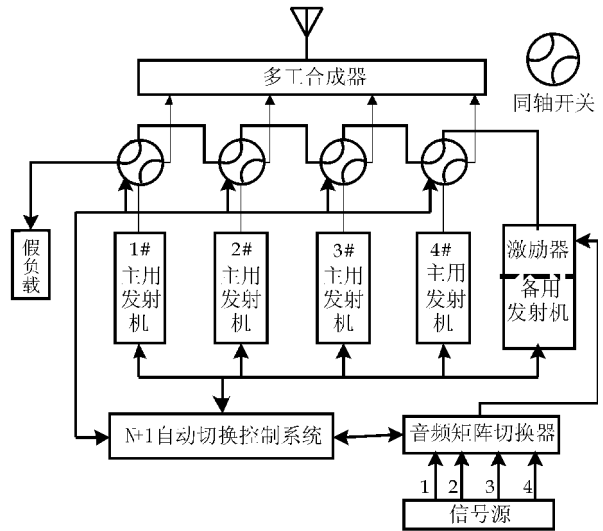


图 1 4+1 播出系统连接示意图

如图 1 所示,当主用发射机正常时,主用发射机的输出至天线,备机通过同轴开关连接至假负载.当任意 1 台主用发射机故障时,4+1 自动切换控制系统通过控制配备的同轴开关,来倒换主备机输出端的连接关系,使备机输出至天线,故障机输出至假负载;通过向音频矩阵切换器下发切换指令,将代播节目切换至备机音频输入端;通过向备机的激励器下发载波频率切换指令,将备机的输出频率设定为故障机的播出频率.

1.3 控制系统总体方案

本系统采用了一种基于多颗嵌入式微控制器的控制方案,该方案将控制系统功能划分到不同的子控制单元中^[4],功能分配表如表 1 所示.利用重新配备的智能 I/O 测控模块,使系统对发射机自带的微机控制没有依赖,以提高系统的可靠性;利用高速数字 CAN 通信,减少交换信息的时间,从而减少倒备机时间;利用开发灵活、低成本的嵌入式技术,来降低控制系统成本^[5].

表 1 各控制单元功能分配表

主控单元	主备机监测信息的获取;备机切换的判断;倒备机过程的控制;数据记录;人机交互;网络通信
智能 I/O 测控模块	故障切换数据的采集,如发射机输出功率、反射功率等;发射机自动开关机;设置数据存储;控制同轴开关转动;同轴开关连接状态采集;联锁保护;手/自动切换控制
触摸屏模块	系统操作和显示的终端,如倒备机切换条件的设置,N+1 运行状态的实时显示

以 4+1 自动切换控制系统为例,该系统的总体框图如图 2 所示,由主控单元、4+1 个智能 I/O 测控模块和触摸屏模块组成,主控单元与智能 I/O 测控模块通过 CAN 总线交换信息.主控单元与触摸屏通过触摸屏接口交换信息.

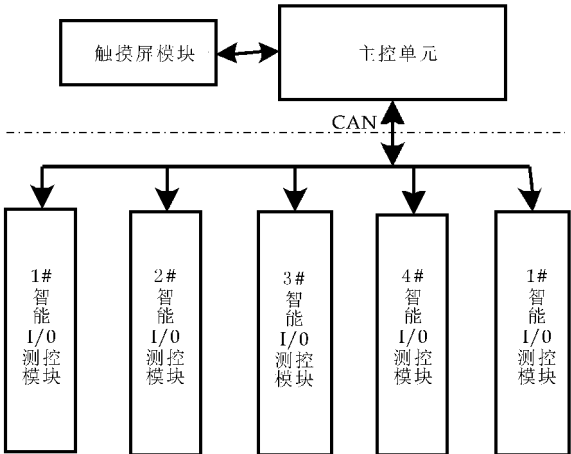


图 2 4+1 自动切换控制系统总体框图

2 控制系统的设计与实现

系统中的触摸屏模块选用迪文工业串口屏 DMG80480S70-01WT,该屏提供的开发指令丰富,能够满足系统人机交互需要.

量),实现对倒备机信息的采集与发射机的自动开关机;设计了 6 路 DI、3 路 DO 与同轴开关的取样接口相连,实现对同轴开关的控制。

2.2.1 硬件设计

(1)模拟量输入通道

发射机取样接口的模拟量电平是 0~5 V,微控制器的 AD 转换器只能转换 0~3.6 V,需要调理电路将 5 V 降至 3.6 V.被测模拟量经过Ⅱ型低通滤波(截止频率 48 Hz),防止工频干扰;再经过 LM324 组成的两级反向放大电路将(0~5 V)降至(0~3.6 V),输入至微控制器的 AD 转换器。

(2)数字量输入通道

被测数字量经过 TLP521 光电隔离后,再通过带施密特触发器的反相器 74HC14 将波形整形,连接至微控制器的 I/O 端口。

(3)数字量输出通道

为了增加微控制器端口驱动负载的个数,在微控制器的 I/O 端口与负载驱动电路之间增加了 IC 缓冲器.微控制器输出的数字量经过 74HC14 后,通过 TLP521 光电隔离,再通过三极管(9013)驱动继电器(DS2Y-S-3DC)输出至控制接口。

(4)手动控制与状态显示

手动控制设置了一个手/自动控制选择开关和两个手动操作按钮,控制同轴开关正/反转;状态显示用来反映同轴开关的连接状态,同轴开关中的位置开关的闭合/断开,来控制 4 个绿色 LED 的亮灭。

2.2.2 软件设计

智能 I/O 测控模块的软件包括 CAN 通信模块、同轴开关关联切换模块、数据采集模块、系统参数存储模块和自动开关机模块. CAN 通信模块和存储模块与主控单元类似,数据采集模块和自动开关机模块与发射机机型相关,实现起来相对容易,在此,主要介绍同轴开关关联切换模块。

同轴开关关联切换模块的软件流程图如图 5 所示,该切换控制具有手/自动两种工作方式.在手动方式下,通过继电器控制电路实现手动控制,这样使得同轴开关关联切换模块的手、自动方式互不影响,增加系统的可靠性;在自动模式下,通过 CAN 通信接口,接收主控单元发出的倒备机/恢复主机命令.判断备机代播和故障机关机的连锁信息,当连锁正常时,驱动同轴开关的电机转动,以保证在故障机功率已降且无备机连接天线的条件下,完成倒备机过程,从而保护同轴开关和主用发射机;当备机成功连接天线时,输出允许备机开机连锁信息,以保证备机成功连接天线,才能升备机功率,从而避免损坏备用发射机。

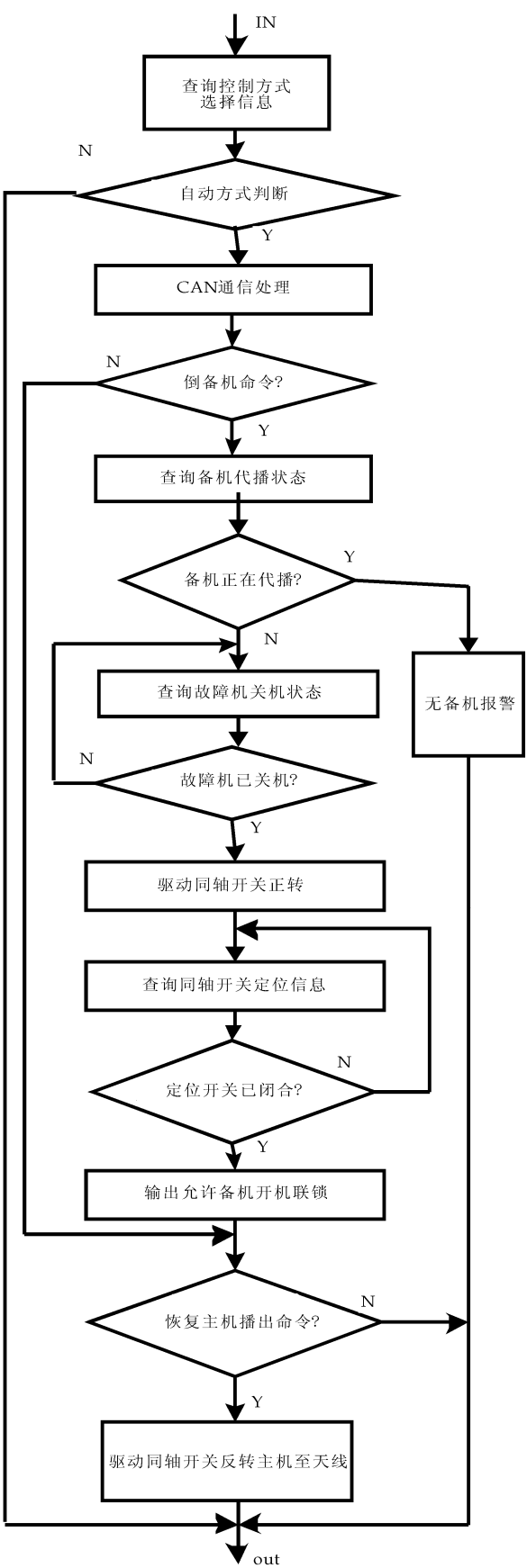


图 5 同轴开关关联切换流程图

* 文章编号:1000-5811(2012)06-0105-05

多功能手持终端开发板的设计

李 颀, 胡海强, 翟 佳

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:针对目前大多数工业用手持终端在采集和传输数据方面功能单一的问题,提出基于 PXA320 多功能手持终端开发板的设计.该设备是在 PXA320 处理器核心板上,除设计一般手持终端具有的语音模块电路、摄像头模块电路和 LCD 模块电路等外围电路外,还设计射频识别模块电路、蓝牙和 WiFi 模块电路等无线模块电路.同时针对手持设备功耗的问题,该设备采用智能电源管理芯片 LP3972 进行了系统供电电路的设计.通过硬件测试,该手持终端可长时间稳定可靠的运行.

关键词:PXA320; 射频识别; 蓝牙; WiFi; LP3972

中图法分类号:TP273+.5 **文献标识码:**A

Design of multi-function handheld terminals

LI Qi, HU Hai-qiang, ZHAI Jia

(College of Electric and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: This paper proposed a solution which is the design of embedded multi-function handheld terminals based on PXA320 processor, according to single data collection methods and transfer data pathway at present. The device is based on the PXA320 processor core board. This paper not only designs audio codec module、camera module and LCD module, but also designs RFID module, bluetooth and WiFi module circuit. For handheld devices power, the device with intelligent power management chip LP3972 are adopted to system power supply circuit design. Hardware testing, the hand-held terminal can be stable and reliable operation.

Key words:PXA320; radio frequency identification; bluetooth; WiFi; LP3972

0 引言

随着电子技术、无线通信以及计算机网络的发展,目前应用在各领域的嵌入式手持设备逐渐多功能化,成为了一个综合性的平台,在提高性能的同时还满足人们的多种需求.传统的单片机和低频 ARM 芯片已不能满足这种需求,新一代的嵌入式处理器具备了很强的数据处理能力和丰富的无线外围接口,其中 PXA320 是一款高性能、低功耗的手持移动设备中的嵌入式处理器^[1],特别适用于开发智能手机、掌上电脑、无线通信和工业控制等嵌入式应用.该设备在以往的手持终端上增加了

* 收稿日期:2012-10-12

基金项目:陕西省科技厅工业攻关项目(2011K06-41)

作者简介:李 颀(1973—),女,陕西西安人,副教授,在读博士生,研究方向:嵌入式计算机在工业及军事控制领域中的应用,高精度传感器信息融合

RFID、蓝牙和 WiFi 等无线通信的功能^[2,3],在提高系统的整体性能和手持终端设备信息获取和传输能力的同时还满足工业手持设备的设计要求,解决了工业用手持终端采集或传输数据单一的问题。

1 系统设计总体结构

该手持终端基于高性能 PXA320 处理器的各种接口实现了强大的扩展性.手持终端的系统硬件框图如图 1 所示.其中主处理器 PXA320 是实现手持终端的核心芯片.根据工业设计要求,选用智能电源管理芯片 LP3972 为系统提供电源. NAND-FLASH 选用三星公司的 K9F1G08GUOM,存储容量为 1 G,总线结构为 1G * 8 bit. DDR SDRAM 选用 2 片型号为 K4X1 G163PC,容量大小为 64 M * 16 bit. 外围模块是由 RFID 模块、蓝牙和 WiFi 模块、语音模块、摄像头模块和 LCD 模块等组成^[4].

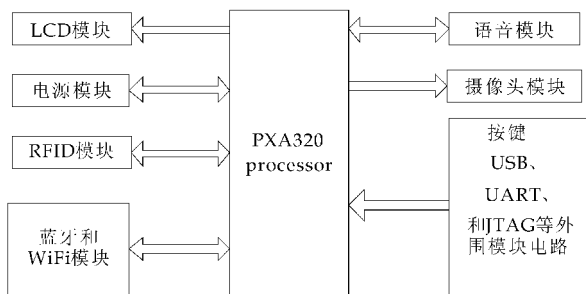


图 1 系统硬件框图

1.1 处理器介绍

Marvell 公司的 PXA320 为 32 位的兼容 ARM V5TE 构架,其性能高于 ARM11,其最高运行频率可达 624~802 MHz 并且实现软件完全兼容.其提供了丰富的硬件接口资源支持多种 Flash 包括 Nand 和 Nor 设备,采用 16 位 DDR 随机存储器最高频率可达 260 MHz. 内部 64 位高速总线交换和多通道技术使得处理速度更快. 26 MHz 的 MMC/SD 接口 3 个、3.6 Mbps 的 UART 接口 3 个以及 26 M 的 SSP 接口 4 个方便连接各种外部设备. 专用 LCD 接口和摄像头接口支持多种类型的 LCD 和 Camera 设备. 多达 128 个 GPIO 接口可灵活使用等. Intel 的 SpeedStep 技术可以通过软件和硬件动态调整工作电压与工作频率,有效提高电池在使用视频、音频播放功能以及其它各种应用时的续航能力. 同时该系列的处理器与 PXA27X 系列相比,新元件减少的功耗多达 60%.

1.2 RFID 模块电路的设计

RFID 模块主要由 RFID 芯片和天线及其匹配

电路组成. 所选 CC1101 是美国 TI 公司推出的一款低功耗、集成度高而多通道的无线收发芯片,该芯片为 20 引脚 QFN 封装,体积为 4 × 4 mm. 其可以工作在 433 MHz、868 MHz 和 915 MHz 的世界通用的 ISM 频段,最高数据传输速率为 500 kbps. CC1101 的供电电压为 1.8~3.6V,当其在发送模式下发射功率为 0 dBm 时,电流消耗仅为 11.3 mA;工作在接收模式下接收速率为最高 500 kbps 时,电流消耗仅为 12.3 mA. 具有低电压、低功耗、小尺寸、低成本等优点.

本设计采用 SPI 接口的方式实现 PXA320 处理与 RFID 之间的通信,如图 2 所示. 图中使用标号 GDO0、GDO2、CSn、SCLK、SI 和 SO 实现与 PXA320 处理器芯片 SPI 接口的连接. 其使用的外部晶振为 26 MHz. 由于 CC1101 的射频端口是平衡结构,而在模块设计的时候采用的是单极性小天线,所以要设计图中的 BALUN 转换器(由 C6、C11、L1 和 L2 构成)用来将 CC1101 上的微分 RF 端口转换成单端的 RF 信号. 同时 L2、L3 和 C8 构成了 T 型滤波器,剩下的电容用作滤波.

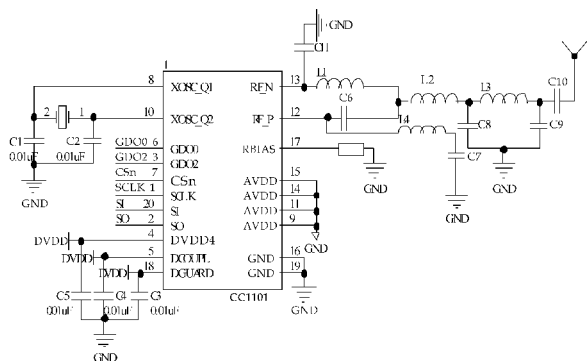


图 2 RFID 模块设计电路图

2 蓝牙和 WiFi 模块电路的设计

蓝牙技术作为短距离通信的标准且其功耗低、抗干扰能力强,通过进行点对点和点对多点的通信,可以实现智能设备之间的无线互联,支持数据传输和语音通讯,组成微微网. WiFi 是一种可以将个人电脑、手持设备(如 PDA、手机)等终端以无线方式互相连接的技术. 通过对蓝牙和 WiFi 的设计可以解决不易布线工业现场数据传输带来的麻烦.

由于蓝牙和 WiFi 集成在同一个模组上会使体积变小,并且由于发射频率非常接近,因此模组只需要一根天线,有利于结构设计^[5]. 本文采用三星电机的 SWB-A23 模组,它集成了 Atheros 的 AR6002GZ WLAN 处理器和 Qualcomm 的

BTS4025 蓝牙处理器. 蓝牙和 WiFi 模块电路设计如图 3 所示.

接口电路:BT 音频接口:采用 PCM 信号,连接到音频编解码芯片,传输通话语音和音乐信号;实现蓝牙耳机等设备的音频功能. BT 数据接口:采用高速 UART 接口,实现蓝牙相关协议的控制指令和数据的传输. WiFi 数据接口:采用 SPI 接口,实现无线网络通信的数据传输. 控制接口:包括 BT 中断信号、BT 唤醒信号、BT 复位信号、WiFi 开机信号、WiFi 复位信号、WiFi 中断信号 WOW,采用多媒体处理器的通用功能输入输出接口实现相关的控制功能.

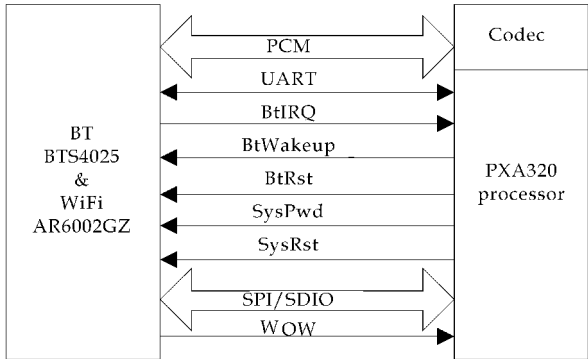


图 3 蓝牙和 WiFi 模块电路设计

蓝牙 BTS4025 芯片所需的接口电压和工作模式电压为 3.0 V. WiFi 芯片 AR6002GZ 的电源有四路:内核处理器 1.2 V、EEPROM 电源 1.8 V、接口电平 3.0 V 和电池电源.

3 音频模块电路的设计

AC'97 是由音频数字控制处理部分、数据串口 (AC-link) 和编解码 (CODEC) 3 部分组成组成,目的是降低电磁干扰,从而提高音质. PXA320 内部提供了音频数字控制处理的接口. 本系统开发选用的编解码芯是 wolfson 公司的 WM9713. 通过对音频模块的电路的设计可以解决工业现场需要录音的场合. WM9713 通过 AC97SDATAOUT、AC97BITCLK、AC97 _ SDATA _ IN _ 0、AC97 _ SYNC、AC97_RST 引脚和 PXA320 内部的 AC97 接口连接. 音频接口电路连接图如图 4 所示.

WM9713L 芯片运行的电压范围为 1.8~3.6 V. 在软件下可以关闭每次的芯片选择来达到省电的目的.

4 摄像头接口模块的设计

摄像头作为视屏输入设备将采集的数据通过

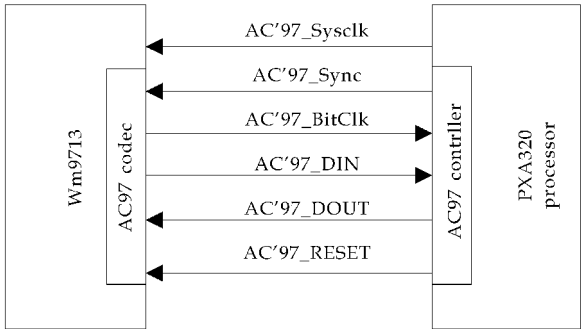


图 4 音频接口电路

QCI 接口传送到 PXA310 多媒体协处理器或者硬件视频加速单元进行编码,再存储到内存中或者直接通过显示器预览到图像实现工业现场的实时监控. 本系统所选的摄像头芯片为 Omni Vision Technologies 公司推出的 200 万 CMOS 图像传感器 OV2630. 电路接口如图 5 所示.

5 LCD 模块电路的设计

PXA320 处理器内部的 LCD 控制器提供了与平板显示模块之间的接口. 其支持的平板类型有 DSTN (Passive, double-lay super-twisted nematic)、TFT (Active, thin film transistor)、智能面板 (内部带有 frame buffer). 显示模式有单扫描显示模式;被动方式面板支持 24 bpp 显示;主动方式面板支持 8、16、18、24 bpp 单扫描显示;带有 frame buffer 的智能面板最大支持 24 bPP 单扫描显示. 每个 16 或 18 位像素分成 R、G、B 三级. 典型地有 16 位 RGB 像素 (5 : 6 : 5) 格式,18 位 RGB 像素数据 (6 : 6 : 6) 格式. 该设备选用 4.3 寸 TFT 液晶显示器,分辨率为 480×272 ,为 18 bpp 的主动驱动显示接口,并带有触摸屏^[6]. 接口连接方式如图 6 所示.

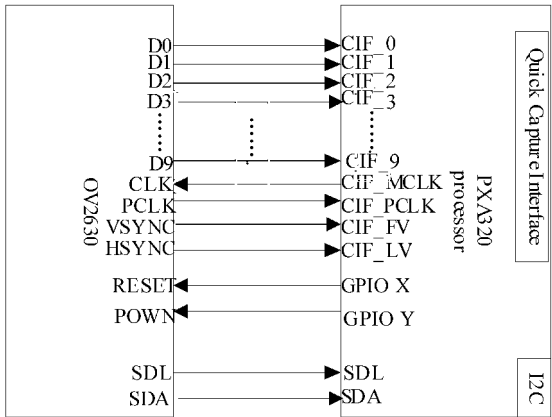


图 5 摄像头模块电路

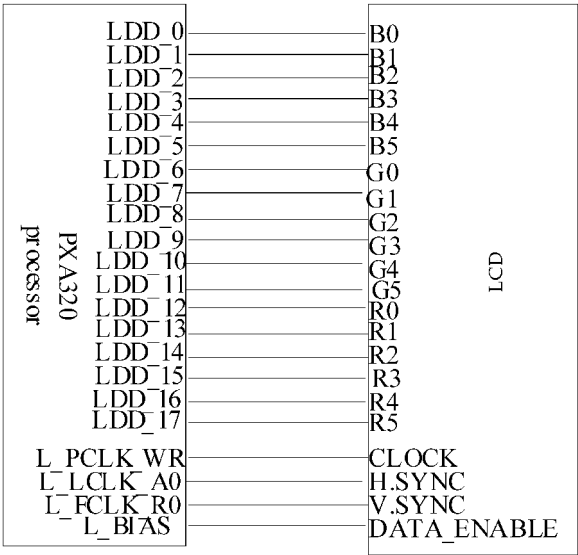


图 6 LCD 模块电路

6 其他外围接口的设计

该系统的外围还设计了 3 路 USB 输出(1 路 USB HOST 1.1;1 路 USB OTG 1.2;1 路 USB 2.0 OTG); 2 路 SD 存储卡接口 \ MINISD \ T-FLASH CARD \ SIM CARD; SIM 接口与 SMART CARD 接口; 4 × 4 键盘; 标准 20-PIN JTAG 接口. 这些外围电路的设计主要用于手持设备与上位机数据的交换和数据的存储[7].

7 系统供电电路的设计

LP3972 是一个多功能可编程电源管理芯片[8]. 它提供了 6 路的 LDO 输出和 3 路 DC-DC 输出电源. 其中两路动态可调的 DC-DC 提供处理器内核与内部静态存储器, 另两路 DC-DC 提供 IO 接口、外部存储器和其他外部设备. 除电源转换功能外, 芯片还提供了 I2C 接口可软件控制各路电源输出的电平以及开关状态、电池电压的低电检测功能和复位信号输出功能. DC-DC 开关电源降压电路相比较于线性 LDO 电源, 具有更高的效率, 可以做到更大的电流. DC-DC1 提供 PXA 处理器的核心电压. DC-DC2 输出电压为 3.3V, 其驱动电流为 1 600 mA, 主要用于大部分外围设备和与之相对应的接口电压的匹配供电. DC-DC3 主要用于为外部存储器供电, 包括内存 DDR 和闪存 FLASH. PXA322 处理器可以通过 IIC 总线并结合 Linux 操作系统可以对其进行控制, 实现动态电压频率调节、休眠唤醒、各模块电压的控制和调节 RFID 模块的关闭打开等功能[9]. 系统供电电路如图 7 所示.

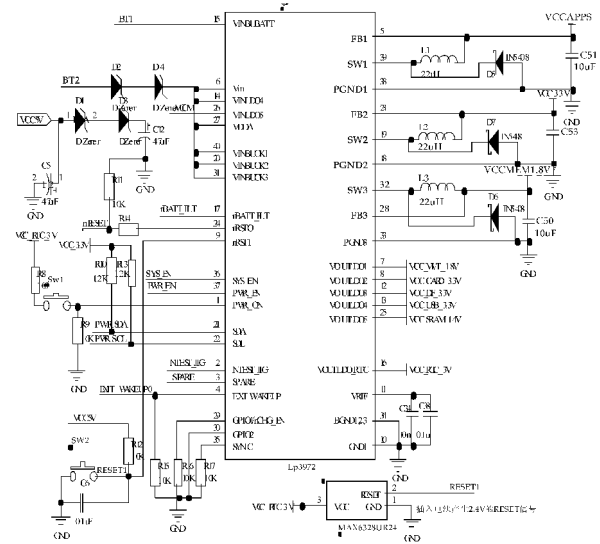


图 7 系统供电电路

8 硬件测试及结论

完成原理图设计之后, 最重要的就是进行 PCB 绘制, 文中将 PCB 绘制分成两步进行. 第一, 核心板的绘制. 由于 PXA320 的主频为 802 MHz 的, 绘制时采用了六层板的绘制方法进行了核心板绘制工作. 第二, 在绘制外围功能模块采用了四层板的设计方法进行绘制.

在 PCB 板生产出后, 硬件调试需要 4 个步骤. 由于元器件质量会带来调试障碍, 所以首先要进行的是元器件的检测. 第二步是要对电路板空板进行测试, 避免制作工艺带来的连通性问题. 第三步元器件的焊接, 由于系统较复杂, 在焊接好一个模块时需加电测试. 通过后进行另一模块焊接. 第四步, 各模块的功能测试. 本文通过 JTAG 来实现位于主机端的调试程序与位于 PXA320 目标机端调试代理程序调试信息和信息的传播. 最后在上位机编写各模块硬件测试程序, 在串口终端下观测各模块的测试结果.

该手持终端开发板的设计不仅实现了一般手持终端具有的键盘、语音、视频和 USB 等功能, 而且还增加了 RFID、蓝牙和 WiFi 等无线功能. 提高了系统的整体性能和手持终端设备信息获取和传输的能力. 最终通过硬件测试, 各个模块硬件电路设计合理, 能够正常的运行且达到工业设计要求. 其中电源设计稳定可靠, 正常工作功耗为 960 mW 左右.

参考文献

[1] Marvell.《PXA3XX_Design_Guide. pdf》内部资料, 2008.

6.
[2] 王海玲,胡琨元,朱云龙,等. 基于 ARM9+Linux 的 RFID 智能终端设计[J]. 微计算机信息,2008,24(11):19-21.
[3] 虞建平. 智能手机中蓝牙系统的研究和实现[D]. 长春:吉林大学,2005.
[4] 马忠梅. ARM 嵌入式处理器结构与应用基础[M]. 北京:北京航空航天大学出版社,2002.
[5] 王金莉,苏宛新. 基于 PXA270 的嵌入式系统设计[J]. 微计算机信息,2008,24(4):11-13.

[6] 郑宁汉. 基于 PXA255 的嵌入式实验装置的设计与实现[J]. 计算机工程与设计,2007,12(8):1 882-1 884.
[7] 杨建军,高明煜,黄继业. 基于 PXA310 的多功能数码相框硬件平台开发[J]. 杭州电子科技大学学报,2009,12(1):9-12.
[8] National Semiconductor. 《Power Management Unit for Advance Application Processors》内部资料,2008,2.
[9] 邵带勇,陈 涤,董国锋. 基于 ARM 的嵌入式系统设计方法研究[J]. 信息技术与信息化,2006,24(2):96-98.

(上接第 96 页)

(2)优化设计变量的初始值选择不同,会影响设计变量、目标函数随迭代序列的变化曲线,但不影响最终的优化设计结果.

(3)由最终设计序列中设计变量的变化关系,可发现在优化设计中压力容器半径 R 的变化对体积的变化明显,与目标函数表达式中的关系相一致.

(4)在有限元优化设计中,设计变量、约束条件容差选择不同,对最终的设计结果有一定的影响.

(5)各设计变量、目标函数随迭代次数的增加均向最优解逼近,说明了有限元分析法在优化设计中的应用价值.

参考文献

[1] 梁基照. 压力容器优化设计[M]. 北京:机械工业出版社,2010.
[2] 李斌斌. 基于有限元法的压力容器壁厚优化[J]. 轻工机械,2009,27(6):38-40.
[3] 任国栋,孔春元,任秀玲. 基于 ansys 的压力容器多变量优化设计[J]. 机械工程与自动化,2010,39(1):68-70.
[4] 刘伯玉,丁传安. 薄壁压力容器的有限元建模研究[J]. 现代制造技术与装备,2009,45(3):32-35.
[5] 张亚新,石传美. 基于 ANSYS 的压力容器壁厚优化设计[J]. 机械与电子,2009,27(8):57-60.
[6] Peng-fei LIU. Optimal design of pressure vessel using an improved genetic algorithm[J]. Journal of Zhejiang University Science A, 2008, 9(9):1 264-1 269.

(上接第 104 页)

3 结束语

设计了一种基于嵌入式微控制器的 $N+1$ 自动切换控制系统,利用嵌入式微控制器,降低了系统的成本;利用智能 I/O 测控模块,使系统对发射机自带的微机控制没有依赖,提高了系统的可靠性;利用高速 CAN 通信总线作为信息交换的途径,减少了获取监测信息的时间;采用多控制器系统结构,使系统各组件模块化,能够很好地适应不同机型的发射机. 该 $N+1$ 自动切换控制系统具有成本低、可靠性高、适应性好等特点,具有推广应用价值.

参考文献

[1] 蒋红安. 调频广播发射机 $N+1$ 播出系统简介[J]. 广播电视信息, 2007,14(8):48-50.
[2] 成都新光微波工程有限责任公司. 新光 $N+1$ 电视发射机系统说明书[EB/OL]. <http://www.catvmmds.com/DownClass-3-1.html>, 2010-01-22.
[3] 杨 凯. 调频发射机 $N+1$ 自动切换控制系统设计[J]. 电视技术, 2006,29(12):77-78.
[4] 寇 强,党宏社. 3 kW 调频广播发射机微机控制器的硬件设计[J]. 计算机测量与控制,2008,16(7):964-966.
[5] Tammy Noergaard 著. 马洪兵译. 嵌入式系统硬件与软件架构[M]. 北京:人民邮电出版社,2009.

* 文章编号:1000-5811(2012)06-0110-04

基于边缘特征的多源图像分层匹配算法研究

亢 洁¹, 杨 刚²

(1. 陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 西安邮电大学 通信与信息工程学院, 陕西 西安 710121)

摘 要:针对灰度相关的匹配算法不能适用于多源图像的匹配问题,提出了一种基于边缘特征的分层匹配算法.该算法首先提取出两种非同源图像的边缘特征作为匹配的特征空间,并且为了提高匹配算法的速度,主要采取了以下几种措施:采用粗匹配和精匹配相结合的分层序贯相似度检测算法(SSDA)作为搜索策略;在粗匹配阶段运用跳跃式的搜索策略和亚抽样模板.然后在精匹配阶段为了兼顾匹配的精度采用逐点扫描的全像素点匹配.通过对真实合成孔径雷达(SAR)图像和光学图像的仿真,结果表明该算法能够较好地适用于多源图像的匹配,并且大幅提高了匹配算法的速度.

关键词:图像匹配;边缘特征;多源图像;分层搜索;序贯相似度检测算法
中图法分类号:TP391 **文献标识码:**A

The hierarchical image matching algorithm based on edge features for multi-source images

KANG Jie¹, YANG Gang²

(1. College of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Communication and Information Engineering, Xi'an University of Posts & Telecommunications, Xi'an 710121, China)

Abstract: Aiming at the problem that the gray-level correlation matching algorithm can not be applied to the image matching of multi-source images, a hierarchical image matching algorithm based on edge features is proposed. At first, in this algorithm, the edge images of the different source images are extracted to be as the feature space of the image matching, and moreover, in order to raise the speed of the matching algorithm, several measures are adopted: firstly, the hierarchical sequence similarity detection algorithm(SSDA) combining of the rough matching and the accurate matching is used as the search strategy; secondly, in the rough matching stage, the pixel-jump searching strategy and the sub-sample template are adopted. Then, in the accurate matching stage, in order to take into account the accuracy of the matching algorithm, the pixel-by-pixel scanning searching algorithm is brought into use. At last, this matching algorithm is tested on the real synthetic aperture radar (SAR) image and the optical image through the simulation experiments. The results show that this matching algorithm is suitable for the multi-source images matching, and also highly raise the matching speed faster.

Key words: image matching; edge feature; multi-source images; hierarchical search; sequence similarity detection algorithm(SSDA)

* 收稿日期:2012-10-27
基金项目:陕西省教育厅科研计划项目(2010JK830);咸阳市科技计划项目(2011K07-03);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ10-10)
作者简介:亢 洁(1973—),女,陕西潼关人,副教授,博士,研究方向:图像处理与模式识别

0 引言

在卫星图像应用与飞行器的自主制导中,多源(多传感器)图像的匹配已经变得越来越重要,其中包括机载(或星载)SAR图像与光学图像的匹配^[1]. SAR图像和光学图像匹配中的关键问题是找到一种有效的用于非类似图像的匹配方法,并且这种方法应该有较高的匹配概率和匹配精度以及较少的运算时间和很强的抗噪声能力. 目前存在的图像匹配方法可以分为3大类^[2]:基于区域的图像匹配方法^[3-5]、基于特征的图像匹配方法^[6,7]和基于解释的图像匹配方法^[8]. 基于区域的图像匹配方法,如灰度相关方法,是定义一种基于灰度的相似性度量来进行图像匹配. 由于不同传感器的成像机理不同,因此灰度相关方法不能适用于多源图像的匹配. 基于解释的图像匹配方法建立在对图像正确解译的基础上,现在还非常不成熟,有时根本不可能进行图像匹配. 因此相比而言,在多源图像匹配中,采用基于特征的匹配方法较为适宜.

根据对目标地物的分析,在多源图像匹配中常常采用点目标、线目标(包括边缘)以及面目标作为匹配的特征空间. 由于SAR系统是一种相干成像系统,所以SAR图像存在着固有的斑点噪声,由于噪声的影响会造成许多虚假的点特征,故点特征不适用于SAR图像与光学图像的匹配. 面特征常常是比较完整的地物特征的反映,但这种完整的地物特征在导航中并不经常存在,所以面特征比较难以提取,另外由于这样的特征不存在而引起匹配概率下降^[9,10]. 与点特征、面特征相比,线特征(边缘)相对稳定,因此本文选择了边缘特征用于SAR图像与光学图像的匹配.

如果直接在原分辨率图像上进行遍历搜索,就很难满足实时性的要求;如果在进行全局匹配时,每隔一定的像素数进行跳跃式搜索,匹配速度虽然提高了,但是匹配精度又没有得到保障. 因此,本文采用粗匹配和精匹配相结合的分层序贯相似度检测的搜索策略进行匹配,同时在粗匹配阶段还采用了跳跃式搜索、亚抽样模板等策略,来进一步提高匹配算法的速度,而在精匹配阶段进行遍历搜索来兼顾匹配算法的精度.

这样得到的基于边缘特征的分层匹配算法能够较好地适用于SAR图像与卫星光学图像的匹配.

1 基于边缘特征的多源图像分层匹配算法

本文匹配算法的三要素为:第一,匹配的特征空间,分别对光学图像与SAR图像提取边缘,得到各自的边缘图作为匹配的特征空间;第二,采用绝

对差作为相似性度量. 第三,搜索策略采用分层搜索,即第一层为粗匹配,第二层为精匹配,并在每一层都采用序贯相似度检测. 图1是匹配算法框图.

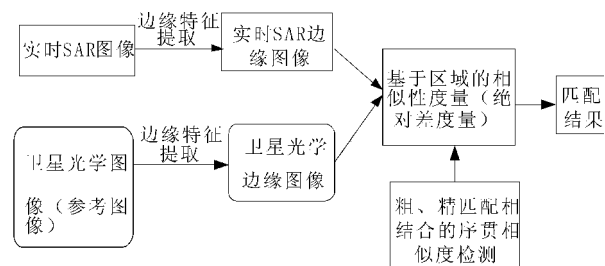


图1 基于边缘特征的SAR图像与光学图像分层匹配算法框图

采用粗精匹配相结合的分层序贯判决算法,是为了进一步提高匹配算法的速度,这种算法是直接基于人们先粗后细寻找事物的惯例而形成的. 例如,在世界地图上寻找北京的位置时,可以先找出中国这个广阔的领域,这就是粗相关. 然后在这个地域内,再仔细确定北京的位置,这叫做细相关. 很明显,利用这种找法,就可以很快地找到北京的位置. 所以,基于这种思想形成的搜索算法具有相当高的处理速度^[11].

1.1 匹配算法设计

算法采用粗匹配和精匹配相结合的序贯相似度检测的搜索策略,共分为两步,第一步为粗匹配阶段,第二步为精匹配阶段.

1.1.1 粗匹配阶段

为了提高匹配速度,算法采用以下的匹配策略:

跳跃式的搜索:通常的搜索方法一般采用在参考图上逐点扫描的方法,本文在粗匹配阶段采用间隔扫描方式(一般间隔2~3个像元,本文采用间隔2个像元的方法).

序贯检验方法:通常的匹配方法采用实时图和参考图全部计算的方式,本文采用序贯的检验方法,即一边计算一边检验的方法.

亚抽样模板:通常的匹配算法是将实时图内的全部像素点都参与匹配,本文在粗匹配阶段,对实时图进行亚抽样,即采用图2的亚抽样模板作为实时图进行匹配(*为进行匹配计算的像素),这样可进一步提高匹配效率.

阈值的确定:匹配阶段中全部像元都计算完毕而且当前最小的累加误差作为下一阶段的阈值(第一次的阈值取为一个较大的数值,以保证第一个匹配图(基准子图)的所有像素全部计算). 具体步骤如下:

(1)在参考图上以搜索点作为左上角的第一个像元坐标,获得与实时图大小相等的匹配基准子

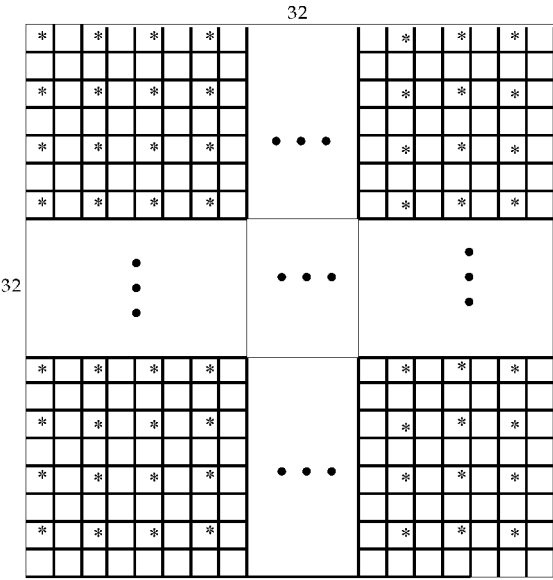


图 2 亚抽样模板

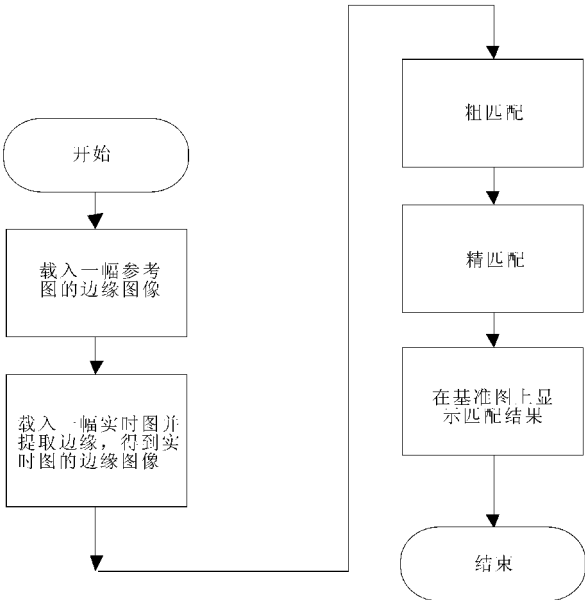


图 3 匹配算法流程图

图。

(2)计算实时图和所对应的基准子图的对应像元(采用亚抽样模板)的像元值之差,再取绝对值,累加得到一个累加误差,如果该差值大于设定阈值,则停止计算该基准子图的其余像元,而转向下一次的循环(采用跳跃式搜索),即计算下一基准子图。

(3)累加误差最小而且全部像元都计算完毕的基准子图为粗匹配阶段的匹配图。

1.1.2 精匹配阶段

(1)以粗匹配阶段得到的匹配图左上角的第一个像元为中心,在参考图上形成一个 10×10 的搜索范围,精匹配阶段的搜索采用逐点扫描方式(不采用跳跃式搜索)。

(2)为了满足精度的要求,在精匹配阶段不再使用亚抽样模板,而采用全像素点匹配,这样获得的匹配结果为最终的匹配结果。

为了提高匹配算法的效率,可以事先提取参考图像的边缘,得到参考图像的边缘图像。

1.2 匹配算法流程

匹配算法的流程图如图 3 所示,首先载入一幅已提取好的参考图边缘图像,然后载入一幅实时图并提取其边缘,获得实时图边缘图像,接着根据 1.1 中的匹配策略依次进行粗匹配和精匹配过程,最后在参考图上显示出相应的匹配结果。

2 仿真结果

实验用到的光学图像及相应的 SAR 图像均从 Sandia 国家实验室的网站下载得到^[12],大小为 256×256 的光学图像作为参考图,从与光学图像同一地区拍摄的 SAR 图像中截取的 32×32 的 SAR 图

像作为实时图,算法是在 Matlab 7.1 环境下进行仿真的。

实验中对 50 幅 SAR 图像和光学图像进行匹配,这里列举其中一个实验的仿真结果,如图 4 所示:图 4(a)是作为参考图的光学图像(大小: 256×256),图 4(b)是从与光学图像同一地区拍摄的 SAR 图像中截取的一幅 32×32 的 SAR 图像(作为实时图),图 4(c)是提取的光学图像的边缘图像,图 4(d)是经斑点噪声抑制算法滤除斑点噪声后再提取的 SAR 图像的边缘图像^[13],图 4(e)是粗匹配结果(方框表示匹配的位置),图 4(f)是精匹配结果(方框表示匹配的位置),图 4(g)是光学原图中显示的匹配结果(方框表示匹配的位置)。

为了进一步说明算法的精度和实时性,下面分别使用基于区域的序贯相似度检测算法(即灰度相关的不分层的 SSDA)、基于边缘信息的序贯相似度检测算法(不分层的 SSDA)和本文的基于边缘特征的分层匹配算法对 50 幅 SAR 图像和光学图像进行匹配,其中参考图大小为 256×256 ,实时图大小为 32×32 ,所得到的匹配结果见表 1。

表 1 几种匹配算法的匹配结果比较

仿真算法	平移误差 (像素)	平均匹配 时间/秒
基于区域的序贯 相似度检测算法	23.87	56.708
基于边缘信息的序贯 相似度检测算法	1.93	13.677
本文算法	2.07	5.210

注:表中平移误差定义为 $error = \sqrt{\Delta x^2 + \Delta y^2}$, Δx 、 Δy 分别为 x 、 y 上的位置误差,该值越小表明匹配精度越高^[1]。

通过仿真实验结果可以看出,在匹配精度上,基于边缘信息的序贯相似度检测算法和本文算法

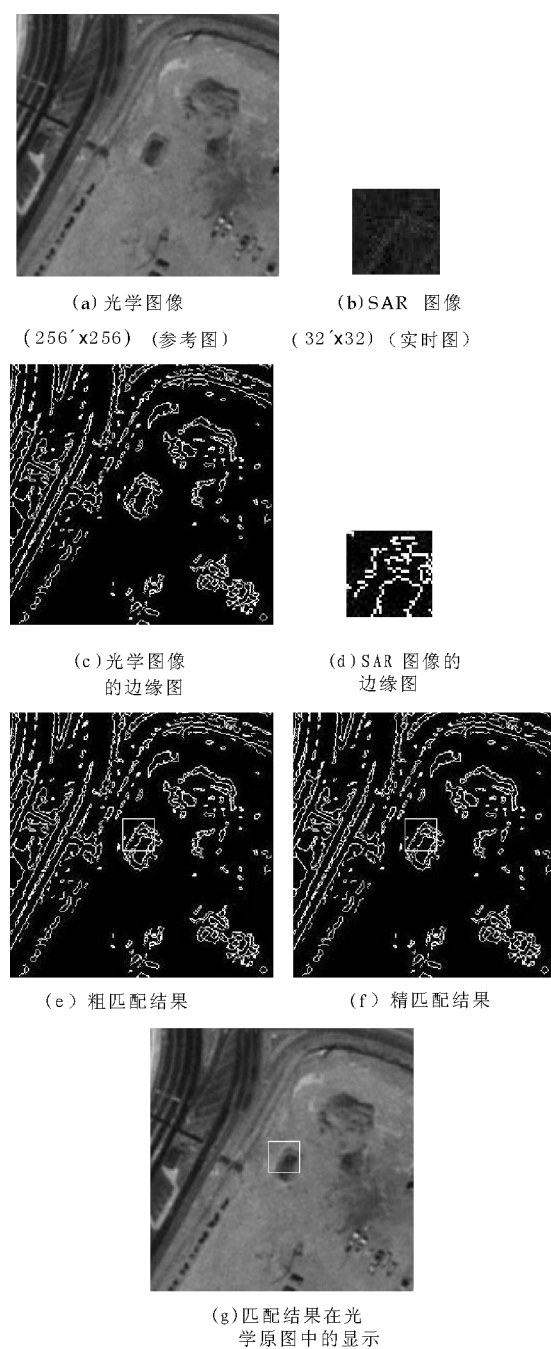


图 4 SAR 与光学图像的匹配结果

都实现了较为准确的匹配,而基于区域的序贯相似度检测算法的平移误差已高达 23.87,表明基于区域的相关算法不能适用于非同源图像的匹配.本文基于边缘特征的分层匹配算法的平移误差只有 2.07 个像素,略比基于边缘信息的序贯相似度检测算法的平移误差大一些,表明该算法也能较好地适用于 SAR 图像与光学图像的匹配.在时间消耗上,本文算法还不到基于边缘信息的序贯相似度检测算法的 1/2,快速性得以大大提高.由此可得出,在匹配时采用基于边缘信息的相关算法可以使算法适用于非同源图像的匹配,而采取粗、精匹配相结合的序贯相似度检测以及粗匹配时的跳跃式搜索

和亚抽样模板等措施大大提高了匹配算法的速度.实验结果验证了基于边缘特征的粗匹配相结合的序贯相似度检测算法对于 SAR 图像与光学图像匹配时,能够在保证一定的匹配精度的前提下,大幅提高匹配算法的速度.

3 结束语

本文设计了一种应用于合成孔径雷达(SAR)图像与卫星光学图像的基于边缘特征的分层匹配算法.首先分别提取光学图像和 SAR 图像的边缘,在获取光学图像与 SAR 图像边缘图的基础上,为了提高匹配算法的速度,本文算法采用粗匹配和精匹配相结合的分层序贯相似度检测的搜索策略以及粗匹配时的跳跃式搜索和亚抽样模板.通过大量基于同一地区的光学图像与 SAR 图像匹配的实验结果表明,这种算法能够较好地适用于多源图像(光学图像与 SAR 图像)的匹配,且计算速度快.

参考文献

- [1] 于秋则.合成孔径雷达(SAR)图像匹配导航技术研究[D].武汉:华中科技大学,2004.
- [2] 郭勤.景象匹配技术发展概述[J].红外与激光工程,2007,36(9):57-61.
- [3] L. G. Brown. A survey of image registration techniques[J]. ACM Computing Surveys, 1992, 24(4):325-376.
- [4] 黄旭华.基于灰度的图像快速匹配算法[J].战术导弹控制技术,2005,25(4):25-27.
- [5] Luo Jianwen, Konofagou E E. A fast normalized cross-correlation calculation method for motion estimation[J]. IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Freq Control, 2010, 57(6):1 347-1 357.
- [6] Christmas W. J. Structural matching in computer vision using probabilistic relaxation[J]. IEEE transaction on PAMI, 1995, 17(8):749-764.
- [7] 鲁珊,雷英杰,孔韦韦,等.基于空间点特征和改进 Hausdorff 距离的图像配准方法[J].系统工程与电子技术,2011,33(7):1 664-1 667.
- [8] 王军,张明柱.图像匹配算法的研究进展[J].大气与环境光学学报,2007,2(1):11-15.
- [9] 王艳丽,陈哲.基于模糊与最小二乘的 SAR 图像线特征提取[J].北京航空航天大学学报,2003,29(4):342-345.
- [10] Ramirez Ana B., Rivera Ivan J., Rodriguez Domingo. SAR image processing algorithms based on the ambiguity function[C]. Cincinnati: IEEE International 48 th Midwest Symposium on Circuits and Systems, MWCAS, 2005:1 430-1 433.
- [11] 江泽涛,赵荣椿,黎明.一种基于相关的分层匹配与目标跟踪方法[J].航空学报,2006,27(4):670-675.
- [12] Sandia National Laboratories. Synthetic Aperture Radar Imagery[DB/OL]. <http://www.sandia.gov/RADAR/sarapps.html>.
- [13] 亢洁,史忠科,杨刚.新颖的 CB 形态学串并复合散斑噪声滤波器[J].光电工程,2008,35(2):85-89.

* 文章编号:1000-5811(2012)06-0114-04

古瓷釉显微结构定量分析系统的设计

丁 萍¹, 王 芬², 杨 云¹

(1. 陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:显微结构定量分析系统是集古瓷釉显微结构图的图像分析, 数据提取及数据库管理于一体, 可以满足用户的基本需求. 系统中运用了体视学基本原理, 提取出了陶瓷结构的二维基本数据, 从而可以进一步得到三维普适参量, 以达到对分析结构的特征重建目的.

关键词:古瓷釉; 显微定量分析; 体视学; MATLAB; Visual C++
中图法分类号:TP319 **文献标识码:** A

Design of quantitative analysis system on ancient enamels microstructure

DING Ping¹, WANG Fen², YANG Yun¹

(1. College of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Material Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The system of microscopic quantitative analysis is used for collecting the image analysis of ancient enamels microscopic structure, data extraction and database management at an organic whole, which can meet the basic needs of users. The system adopts basic principles of stereology for extracting ceramic structure of 2D basic data, and which can further get the basic data of 3D, in order to achieve universal parameters to analysis the structure feature of reconstruction.

Key words: ancient enamels; microscopic quantitative analysis; stereo logy; MATLAB; Visual C++

0 引言

中国的陶瓷已经有了千年的历史, 然而, 长期以来陶瓷的研究都是用传统的方法, 存在着效率低、分析难度大等缺点. “古瓷釉复相显微结构图像定量分析系统”是利用计算机技术为古陶瓷研究及应用而设计的软件. 根据古瓷釉显微图片中各相的不同特性^[1], 利用图像分析技术将其分离开来, 利

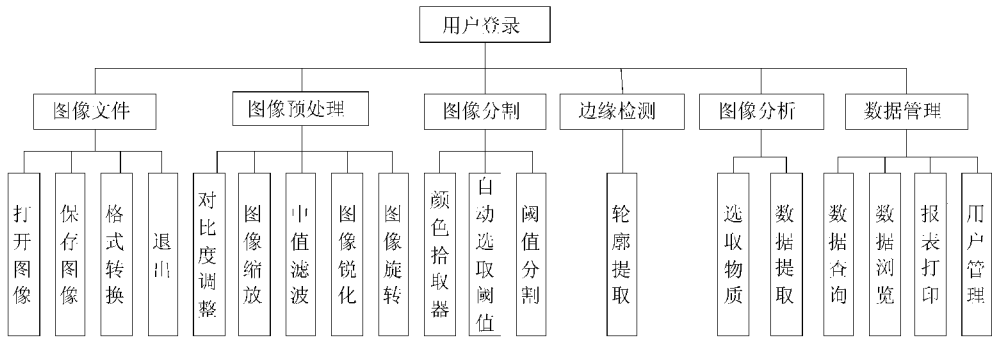
用体视学的方法^[2]对其参数进行定量表征, 并将表征数据存入数据库中^[3], 以便今后对这些数据进行分析研究.

1 显微结构定量分析系统的总体设计

该系统分两大主模块进行设计, 分别为显微结构图分析模块和数据管理模块. 显微结构分析模块由 MATLAB 开发, 数据管理模块由 Visual C++

* 收稿日期: 2012-09-28
基金项目: 国家自然科学基金项目(50372037); 陕西省教育厅专项科研计划项目(2010JK419); 陕西省科技攻关项目(2009K02-08)
作者简介: 丁 萍 (1965—), 女, 上海市人, 副教授, 研究方向: 材料计算机应用研究

开发. 系统功能模块图 1 所示.



图像文件:为便于计算机准确、迅速分析陶瓷显微组织,首先要获取清晰图像. 图像获取有两种方式,一是用扫描仪扫描已有的陶瓷显微组织图片,二是将计算机直接连接到显微电镜上,获取陶瓷试样图像,然后进行图像处理. 本模块主要用于显微图像加载、图像格式转换、图像保存、退出等功能.

图像预处理:由于图像采集硬件系统的干扰,会使输入计算机的陶瓷显微图像产生噪声和模糊等影响,所以图像预处理模块用于去除陶瓷显微图像噪声,改善图像显示效果,最终得到待测图像,便于计算机进行陶瓷组元参数测量. 预处理包括锐化、中值滤波、对比度调整、图像旋转、图像缩放功能.

图像分割:由于陶瓷显微组织中图像有不同灰度级别,本模块对显微图像进行识别与分析. 根据陶瓷组元在图像中显示的灰度级别,利用颜色拾取器模块,或灰度直方图分析法获取阈值,借助阈值分割法对组元类别进行判定,对陶瓷显微图像进行组元分割,为陶瓷显微组织参数分析与测量提供可能.

边缘检测:陶瓷显微图像最终是对组元的体视学参数进行计算,本模块利用边缘检测法,根据图像分割模块提取的组元二值图,获取图像组元的轮廓.

图像分析:根据图像分割和边缘检测结果,利用体视学原理,对目标进行参数测量,如组元的体积密度,表面积密度,比例分数,点密度等,最终实现陶瓷显微图像各组元定量分析.

数据管理:本模块用于存储图像分析过程产生的显微图像参数,实现用户管理,为用户提供数据库浏览,报表打印,对陶瓷组元数据进行添加、删除、更改等功能.

1.1 MATLAB 图像分析模块设计

(1)读入原始图像:从数据库中读取陶瓷截面的原始图. 查询该图像的相关信息;读取图像的相关数据;将处理过的图像保存到另一个图像文件中;(2)转换图像类型:对陶瓷截面图像分析前,需将原始图转换为灰度图. 本模块即是完成图像类型的转换,如将索引图、RGB 图、二进制图转化为灰度图;(3)图像增强:目的是对图像进行加工,以获得视觉效果更好的图像,主要有空域变换增强和空域滤波增强两种实现途径;(4)图像分析:对陶瓷截面图像进行分析:放大图像,获取像素颜色值;(5)图像处理:对分析物质种类的选取,分离图像,去除孤点,边缘获取;(6)视图效果:实现用户对界面上图像排列方式的控制及相关的信息提示;(7)提取数据:获取最终金相分析结果.

1.2 Visual C++ 数据管理的设计

(1)详细视图:用户在登录软件后首先看到树形结构显示记录,当选记录后会得到记录的详细信息,支持 3 种排序显示(库编号,截面编号,分析物质). 详细信息部分会显示数据处理过程中的四幅图像及相关信息数据;(2)报表视图:将记录以报表形式罗列出来,列举出了除图像外的所有数据;(3)数据库操作:显微结构分析所得分析结果的管理与操作,主要有更改、删除与新增表;(4)用户管理:用户权限问题,分为两种:管理员可以增加或删除用户,可以对数据进行各种操作;普通用户只能浏览数据;(5)获取分析数据:涉及 Visual C++ 与 Matlab 间数据通信问题,图像数据如何存入数据库的问题;(6)调用 Matlab 外部程序:实现由 Visual C++ 的数据库环境切换至 Matlab 图像分析环境.

2 陶瓷显微结构中各组元分离的设计

瓷显微图像的处理对于陶瓷显微结构的定量分析有重要意义。在陶瓷显微图像采集的过程中,获得的图像往往与原始陶瓷显微结构存在差异,存在如清晰度不够高,噪声过多,亮度不均匀等缺点,不利于计算机分析与处理,因而必须要对其进行预处理。在对陶瓷进行显微结构定量分析时,由于陶瓷由多种组元构成,因此在分析之前必须对其显微结构原图进行图像处理^[4]。包含对分析物质种类的

选取、分离图像、去除孤点、边缘获取这 4 项功能。这 4 项功能是顺序执行的,在这里主要介绍各组元如何分离并提取出来。课题以古瓷釉为例,对古瓷釉显微图像进行处理,实现组织定量表征。中国古代名瓷釉种类繁多,从结构角度来看可以归为 3 类:玻璃态釉、析晶釉、分相釉。大多古瓷釉以玻璃相为主,其中散落晶相、气孔相或玻璃分相,如图 2 (a)所示。

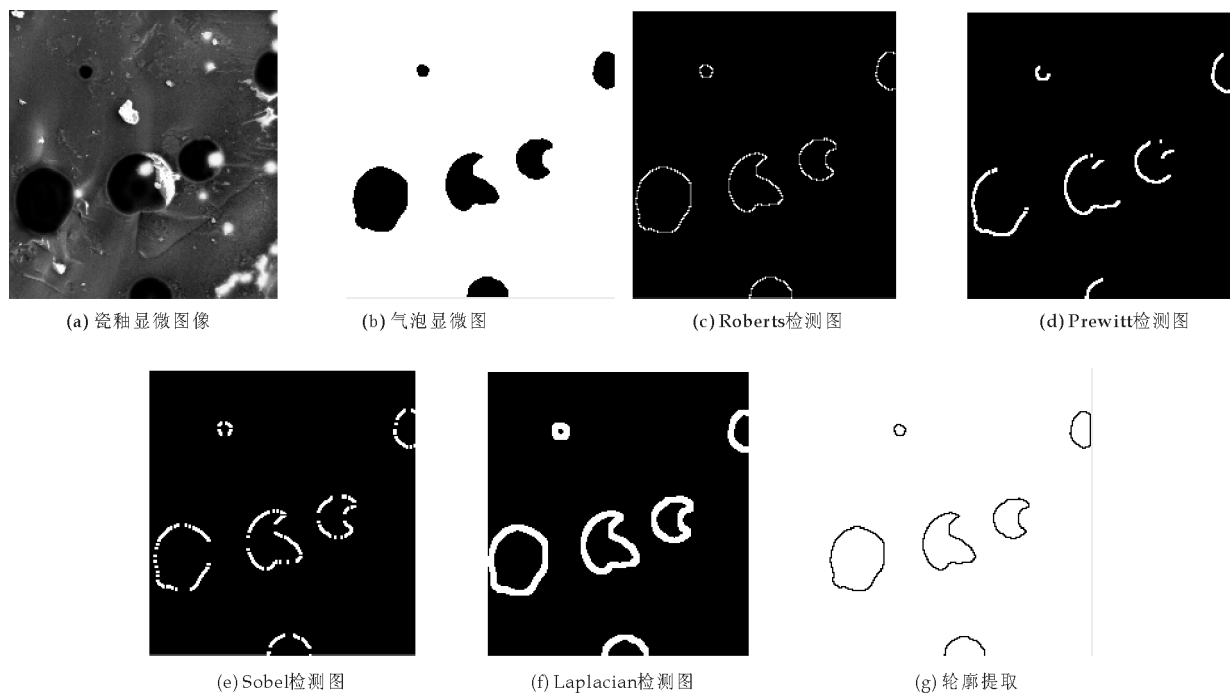


图 2 边缘检测结果

2.1 分析物质种类的选取

进行显微结构定量分析时,既可选择分析单一组元,亦可选择同时分析多种组元。首先选定分析组元的数目,然后对各种组元在原始截面图中颜色范围进行设定,进而可据该取值范围对各组元识别、鉴定。“分析物质种类数”和“设定物质分离颜色”均设置并选定后,即可选择各对应的所需分析的组元名称。提供给用户选择的物质有:1、瓷釉 2、晶体 3、气泡。当同时分析多种组元时,各选取的物质不得相同,否则不能分离图像。

2.2 分离并提取组元的设计

(1)组元分离的依据:类别由其颜色范围区分,且多向合金中其它成分较多,必须对其它颜色相加以消除,减少相对误差。分离图像是将一张陶瓷截面原始灰度图中的同种组元(物质)置为同种颜色

以便于直观识别及其后的处理工作^[5]。该系统设置了最多可同时分析 3 种物质。分析单一物质时,将该种组元颜色置为白色,基体和其余无须分析的物质颜色统一置为黑色;若同时分析 3 种物质时,可分别将其置为红、绿、蓝色以便处理。具体过程涉及到如何将陶瓷截面原始灰度图转换成 RGB 图^[6],即真彩图像。

(2)轮廓提取:在本课题中,处于边缘检测阶段的陶瓷显微图像是经预处理分割的二值图像。Roberts、Prewitt 和 Sobel 几种算子是针对所有图像而言的,包括灰度图像和二值图像^[7],从图 2 分析结果看,边缘检测图像都存在边缘点不连续的现象,检测效果不佳,计算量相对来说比较大。而 Laplacian 算子检测结果中的图像轮廓较粗^[8]。为此,本课题采取适用于二值图像处理的快速轮廓提取算法^[9],实验表明效果较好。

数据库编号	材料编号	分析物质	面积分数Aa	线长分数Ll	点分数Pp	线上交点密度Pl	体积密度Vv	边界长度密度La	表面积密度Sv
1	5	孔洞	0.139085	0.139085	0.139085	0.017849	0.139065	0.028037	0.035898
2	3	孔洞	0.163919	0.163919	0.163919	0.057424	0.163919	0.090201	0.114848
4	2	晶相1	0.043509	0.043509	0.043509	0.016812	0.043509	0.026409	0.033625
5	4	晶相1	0.058395	0.058395	0.058395	0.005185	0.058395	0.008113	0.010329
6	4	晶相2	0.056887	0.056887	0.056887	0.009098	0.056887	0.014291	0.018196
7	5	晶相1	0.031619	0.031619	0.031619	0.006063	0.031619	0.009524	0.012126
9	5	晶相3	0.060980	0.060980	0.060980	0.036586	0.060980	0.057489	0.073172
10	5	孔洞	0.059354	0.059354	0.059354	0.010194	0.059354	0.016012	0.020388
11	5	晶相3	0.053491	0.053491	0.053491	0.011085	0.053491	0.017412	0.022170
12	5	孔洞	0.552270	0.552270	0.552270	0.078579	0.552270	0.123432	0.157158
13	5	晶相2	0.072456	0.072456	0.072456	0.024101	0.072456	0.037858	0.048203
14	10	孔洞	0.032232	0.032232	0.032232	0.003339	0.032232	0.005245	0.006678
15	12	孔洞	0.014105	0.014105	0.014105	0.003336	0.014105	0.005240	0.006672
16	12	孔洞	0.162152	0.162152	0.162152	0.030440	0.162152	0.047814	0.060879
17	12	孔洞	0.238442	0.238442	0.238442	0.068216	0.238442	0.107154	0.136433
18	12	孔洞	0.238442	0.238442	0.238442	0.068216	0.238442	0.107154	0.136433
19	2	晶相1	0.300998	0.300998	0.300998	0.053924	0.300998	0.084703	0.107848
20	2	晶相2	0.018511	0.018511	0.018511	0.007589	0.018511	0.011920	0.015177
22	3	晶相1	0.024004	0.024004	0.024004	0.006582	0.024004	0.010307	0.013124
23	3	晶相2	0.085583	0.085583	0.085583	0.011852	0.085583	0.018303	0.023305
24	3	孔洞	0.089198	0.089198	0.089198	0.007300	0.089198	0.011467	0.014601
25	6	晶相1	0.329168	0.329168	0.329168	0.024114	0.329168	0.037879	0.048229
26	6	晶相2	0.507458	0.507458	0.507458	0.030320	0.507458	0.047627	0.060641
27	6	孔洞	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
28	6	孔洞	0.022616	0.022616	0.022616	0.003184	0.022616	0.005001	0.006367
29	6	晶相2	0.209367	0.209367	0.209367	0.021364	0.209367	0.033559	0.042728

图 3 一些典型的定量表征的结果数据

3 实例与结果分析

在陶瓷显微图像处理的基础上,根据体视学方法对陶瓷显微组织各组元普适参数进行测量,体视学的研究内容大体有:(1)测定形状类似颗粒或气孔的平均形状及单位体积中存在的个数;(2)测定体积密度即物相或特殊相在材料中占有的体积百分率;(3)测定材料中随机分布颗粒的平均粒径及其分布特征;(4)测定单位体积中的界面(或表面)面积;(5)测定单位体积内纤维状颗粒的总长及晶棱的全长;(6)测定材料中分散存在颗粒间的接触率,接触个数,接触表面积及界面距离;(7)测定取向性晶粒及几种晶粒形成凝聚领域的解析;(8)测定晶粒连结性、连续性、接近性及分离性等拓扑学性质.陶瓷显微图像主要由 3 种组元构成,分别为气泡、瓷釉、晶体.从显微图像的组元分布看,瓷釉占多数,气泡和晶体占少数.如图 3 所示,是对一些典型的陶瓷釉进行分析获得的定量表征的结果数据.

4 结论

本课题最终的显微结构定量分析系统是集古陶瓷釉显微结构图的图像分析、数据提取及数据库管理于一体,可以满足用户的基本需求.软件运用了体视学基本原理,提取出陶瓷结构的二维基本数据,从而可以进一步得到三维普适参量,以达到对

分析结构的特征重建目的.该软件对陶瓷业的发展起到积极促进作用,可在较短的时间内采用先进的算法获取对陶瓷进行定量表征的精确数据,节约了时间、人力、物力.软件的执行效率高,界面友好,操作便捷.

参考文献

[1] 孙政荣. 基于数字图像处理技术实现陶瓷片在线动态检测的方法研究[J]. 传感技术学报, 2005, 18(1): 70-73.

[2] 徐建林, 路 阳, 李文生, 等. 体视学与图像分析技术在材料科学中的应用[J]. 金属热处理, 2005, 30(4): 7-10.

[3] 杨 云, 王秀峰, 王 芬. 古瓷釉显微结构定量分析算法及其实现[J]. 中国陶瓷, 2006, 42(1): 44-46.

[4] 杨秋红, 丁 秋. 用体视学方法分析透明氧化铝陶瓷的显微结构[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(1): 30-33.

[5] 张 静. 图像处理软件在铝青铜显微组织分析中的应用[J]. 现代制造工程, 2006, 29(7): 59-64.

[6] 毛高丽. 图像表征和图像分割算法的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2007.

[7] Ronald HY Chung, Nelson HC Yung, Paul Y S Cheung. An efficient parameter less quadrilateral-based Image segmentation method[J]. IEEE Trans Pattern Analysis and Machine Intelligence, 2005, 27(8): 1 446-1 458.

[8] 韩 帅. 灰度图像分割算法的研究[D]. 济南: 山东大学, 2007.

[9] Kan Min Chen, Shuyuan Chen. Color texture segmentation using feature distributions[J]. Pattern Recognition, 2002, 31(23): 755-771.

* 文章编号:1000-5811(2012)06-0118-04

基于群体智能聚类算法的电梯交通流分析

沈 亮

(炬力集成电路设计有限公司,广东 珠海 519000)

摘 要:提出了一种基于群体智能的电梯交通流分析方法,该算法将电梯交通流模式投影于二维平面上,然后依据群体智能聚类,实现电梯交通流的自组织聚类分析.为了提高群体智能聚类算法的运行效率,采用了主成分分析方法改善模式投影时的随机性,同时在聚类过程中引入密度引导策略减小分类错误率和运行时间.仿真结果表明,群体智能聚类算法能对电梯交通流数据进行有效的聚类分析,具有较好的自组织聚类特性.

关键词:电梯交通流;聚类分析;群体智能

中图法分类号:TP18 **文献标识码:** A

An algorithm for elevator traffic flow analysis based on swarm intelligence clustering

SHEN Liang

(China Actions Semiconductor Co. LTD, Zhuhai 519000, China)

Abstract: An algorithm for elevator traffic flow analysis based on swarm intelligence clustering was proposed. Firstly, the elevator traffic flow data are mapped into a plane, and then analyzed by the clustering algorithm based on the swarm intelligence. To improve the running efficiency of the algorithm, principal component analysis was utilized to reduce the mapping randomness of elevator traffic flow data, and a density guiding policy was introduced to reduce the classification error rate and running time during clustering process. Simulation shows that the proposed method can cluster the elevator traffic flow data effectively with good self-organizing characters.

Key words: elevator traffic flow; pattern recognition analysis; swarm intelligence

0 引言

随着高层和超高层建筑的发展,电梯群控系统已成为现代化高层建筑不可或缺的垂直交通工具,以提升建筑的功能和服务性能.电梯交通流分析是电梯群控系统的关键问题,是产生最优控制策略的基础.由于电梯交通流存在随机性、扰动性、非线性

等特性,电梯交通流的模式分析一直是电梯群控系统的难点和研究热点问题.

Barney 等^[1]通过对典型建筑的电梯交通调查统计,将电梯交通流划分为 6 种典型的交通模式.为了反映电梯交通流的实际特性,李中华等人^[2]利用人工免疫算法提取珠江规划大厦的电梯交通流抗原特征,得到电梯交通流的免疫记忆数据集,然

* 收稿日期:2012-10-11
作者简介:沈 亮(1980—),男,陕西咸阳人,学士,研究方向:人工智能与模式识别、集成电路设计与测试

后采用常规的聚类分析方法,对交通流的免疫记忆数据集作聚类分析,分类结果反映了珠江规划大厦的客流特征和客流模式.杨广全等人^[3]通过对上海兆丰世贸大厦的电梯交通流调查,获取交通流特征数据,采用粒子群 K 均值聚类算法对交通流特征数据进行模式分析,清晰地体现了客流模式划分.

本文提出一种基于群体智能聚类算法的电梯交通流分析方法.与文献[2,3]相比,群体智能聚类算法能自组织找出聚类模式,具有可视化和鲁棒性.

1 群体智能聚类简述

群体智能是指简单个体通过交互和协作而表现出来的一种复杂智能行为,群体智能聚类来源于对蚁群打扫蚁穴行为的观察.Deneubourg 等人^[4]提出了一种基本模型(basic model,简称 BM)用来解释蚂蚁尸体堆积成蚂蚁墓的行为.Lumer 等人^[5]扩展了 BM 模型,提出了数据对象的相似性度量公式,设计了 LF 算法用于数据的聚类分析,该算法的主要思想是将待聚类模式随机分布在一个二维网格上,然后由蚂蚁测量对象在局部环境内的群体相似度,并将这种群体相似度通过概率转换函数转换成拾起或放下概率,通过群体之间的相互作用实现模式聚类.吴斌等人^[6]将群体智能聚类模型应用于 Web 文档聚类,取得了满意的效果.但是, BM 和 LF 算法在处理聚类问题时,蚂蚁在捡起一个数据对象或放下一个数据对象之前,都是在做大量、无效的随机移动,导致算法时间成本较高.为了提高群体智能聚类算法效率,采用了主成分分析方法将电梯交通流样本映射到二维网格上,同时在聚类过程中引入密度引导策略消除孤立点,减小分类错误率和运行时间,达到较好的聚类结果.

2 电梯交通流的主成分分析及映射

设 $\mathbf{X} = \{\mathbf{x}_k, k=1, 2, \dots, n\} \in \mathbf{R}^{n \times e}$ 为待分类的电梯交通流样本集,其中 n 为样本数, $\mathbf{x}_k = \{x_{k1}, x_{k2}, \dots, x_{ke}\}$ 为 e 维特征向量.对 \mathbf{X} 进行标准化处理,标准化后记为 $\bar{\mathbf{X}}$, 标准化公式为:

$$\bar{x}_{ij} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{s_j}, j=1, 2, \dots, n; j=1, 2, \dots, e \quad (1)$$

式中, $\bar{x}_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_{ij}$ 为 x_{ij} 的样本均值, $s_j =$

$\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_j)^2}$ 为 x_j 的样本标准差.计算 $\bar{\mathbf{X}}$ 的协方差矩阵, $\Sigma = \frac{1}{n} \bar{\mathbf{X}}^T \bar{\mathbf{X}} \in \mathbf{R}^{n \times e}$, Σ 的 e 个特征值 $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_e$ 及对应的正交特征向量 $\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2, \dots, \mathbf{P}_e$, 最后求得主成分向量 \mathbf{Y} :

$$\mathbf{Y} = \mathbf{X}\mathbf{P}, \mathbf{Y} \in \mathbf{R}^{n \times e} \quad (2)$$

取 \mathbf{Y} 的前 2 个主成分,取整后,求出第 1 和第 2 主成分的最小值,每对主成分分别减去对应的最小值,得到在二维网格上的初始映射值.第 1 主成分对应横坐标 x ,第 2 主成分对应纵坐标 y .

3 群体智能聚类算法

3.1 群体相似度的计算

群体相似度是一个待聚类模式与其所在一定的局部环境中所有其他模式的综合相似度.群体相似度的基本计算公式^[5]为

$$f(O_i) = \sum_{O_j \in \text{Neigh}(r)} \left[1 - \frac{d(O_i, O_j)}{\alpha} \right] \quad (3)$$

式中, $\text{Neigh}(r)$ 为模式 O_i 的邻域,为二维网格平面上以 r 为半径的圆形区域; $d(O_i, O_j)$ 为模式 O_i 与 O_j 之间的距离,通常为欧式距离; α 为群体相似系数.概率转换函数是将群体相似度转换为简单个体(蚂蚁)移动待聚类模式概率的函数.概率转换函数^[6]为

$$P_p = \begin{cases} 1 - \epsilon, & f(O_i) \leq 0 \\ 1 - k \times f(O_i), & 0 < f(O_i) \leq 1/k \\ 0, & f(O_i) > 1/k \end{cases} \quad (4)$$

$$P_d = \begin{cases} 1 - \epsilon, & f(O_i) \geq 1/k \\ k \times f(O_i), & 0 < f(O_i) < 1/k \\ 0, & f(O_i) \leq 0 \end{cases} \quad (5)$$

式(3)和(4)中, ϵ 为一个微小的正数.

3.2 密度引导策略

DBSCAN^[7]是一个比较有代表性的基于密度的聚类算法,在群体智能聚类中引入 DBSCAN 中密度的概念,将蚂蚁在二维网格平面所处的邻域划分为 3 类:核心区域、噪声区域和空区域.在蚂蚁的邻域内,若模式的个数 Q 大于或等于特定值 $\min Q$,为高密度区域,称该区域为核心区域.若邻域内模式的个数 $Q < \min Q$ 但 $Q > 0$,则称该区域为噪声区域.如果邻域内没有模式,即 $Q = 0$,则称该

区域为空区域。

在蚂蚁拾起模式之前,先判断该数据对象所处的邻域类型。若邻域为核心区域,则蚂蚁不拾起该模式;若为噪声区域,则计算群体相似度,并转换为拾起概率,通过拾起概率与随机概率相比较决定是否拾起该模式;若为空区域,则直接拾起该模式。通过密度引导策略,减少了区域查询次数和群体相似度函数的计算,进而减少了聚类时间和系统开销。

3.3 算法步骤

在 Matlab R2009b 软件环境下仿真计算,算法步骤为:

(1)初始化参数:最大循环次数 cycle_num ,蚂蚁数量 ant_num ,半径 r ,群体相似系数 α ,概率转换概率参数 k ,密度阈值 minQ 。

(2)由式(2)对电梯交通流特征数据进行主成分分析,保留前 2 个成分,对其取整、平移处理后作为横、纵坐标投影到二维网格平面上。

(3)给一组蚂蚁随机选择模式值,并且将模式的投影坐标赋给蚂蚁,蚂蚁的初始状态为无负载。

(4)聚类循环

for $i=1:\text{cycle_num}$

for $j=1:\text{ant_num}$

if 蚂蚁 j 无负载,then

①判断蚂蚁 j 在二维网格平面所处的邻域类型。

②若蚂蚁 j 的邻域为核心区域,则不拾起此模式,随机再赋给蚂蚁 j 新的模式值和坐标值;若蚂蚁 j 的邻域为噪声区域,利用式(3)计算蚂蚁 j 邻域的相似度 f 和式(4)计算拾起概率 P_p ,将 P_p 与一随机概率 P_r 相比较,若 $P_p \geq P_r$,则蚂蚁 j 拾起此模式,同时更新蚂蚁 j 为有负载,随机再赋给蚂蚁一个模式坐标值,否则,蚂蚁不拾起此模式,随机再赋给蚂蚁新的模式值和坐标值;若蚂蚁 j 的邻域为空区域,则直接拾起该模式,更新蚂蚁 j 为有负载。

if 蚂蚁 j 为有负载,then

利用式(3)计算蚂蚁 j 的邻域相似度 f 和式(5)计算放下概率 P_d ,将 P_d 与一随机概率 P_r 相比较,若 $P_d \geq P_r$,蚂蚁 j 放下此模式并将蚂蚁当前的坐标赋给该模式,更新蚂蚁为无负载,随机再赋给蚂蚁 j 一个新的模式值和坐标值;否则,蚂蚁 j 不放下此模式,随机再赋给蚂蚁 j 新的坐标值。

End(蚂蚁个数循环结束)

End(达到最大循环次数)

(5)根据聚类结果计算每类的聚类中心,输出各聚类的模式。

4 仿真实验及结果

仿真实验所用数据为文献[3]所调查的上海兆丰世贸大厦多租户办公大楼 2 天的交通流数据,从 7:00 到 19:00 采集数据,采集时间间隔为 5 min,一天得到 144 个,总共有 288 个交通流数据点,其表示为 (x_{i1}, x_{i2}, x_{i3}) , x_{i1} , x_{i2} , x_{i3} 分别表示在第 i 采样周期内出门厅人数、进门厅人数和层间人数,如图 1 所示。

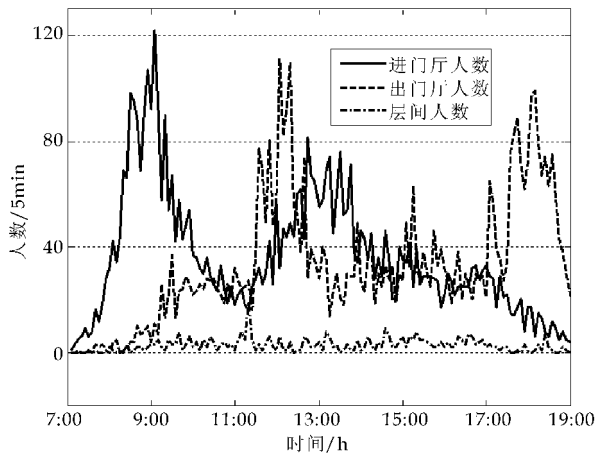


图 1 上海兆丰世贸大厦交通流数据

群体智能聚类算法的参数设置为:聚类循环次数 $\text{cycle_num}=9\ 000$,蚂蚁个数 $\text{ant_num}=6$,二维网格投影平面大小 $\text{size}=150 \times 100$,群体相似系数 $\alpha=8$,邻域半径 $r=7$,概率转换函数参数 $k=0.1$,密度阈值 $\text{minQ}=12$, $\epsilon=10^{-5}$ 。图 2 为电梯交通流经过主成分分析后,前 2 个主成分在取整、平移后在二维网格上的映射图。从图 1 可以看出,初始映射后第 1 类和第 2 类已经具备了分类雏形。经过反复试验,群体智能聚类算法在经过 7 000~9 000 次聚类循环后,在二维网格上形成 6 类,如图 3 所示。与文献[3]的聚类结果比较,群体智能聚类算法依靠自组织聚类,无需给定聚类数目,自组织的聚类结果比文献[3]多 1 类。

由群体智能聚类算法的聚类结果可知,第 1 类为上行交通和下行交通的混合交通模式,主要发生在非高峰交通时段,聚类中心坐标为(28.96, 27.64, 3.73);第 2 类为午间交通后半段以上行交通为主的混合交通模式,聚类中心坐标为(25.56,

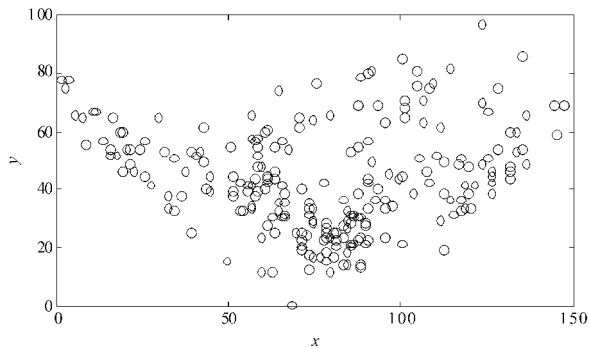


图 2 电梯交通流在二维网格的初始映射图

54.02, 2.94);第 3 类为上行高峰交通模式,聚类中心坐标为(9.67, 87.67, 2.00);第 4 类为午间交通以下行交通为主的混合交通模式,聚类中心坐标为(69.73, 47.77, 2.85),主要发生在午间 11:55~12:35;第 5 类为午间交通初期以下行交通为主的混合交通模式,聚类中心坐标为(57.23, 19.48, 2.26),主要发生在午间 11:15~11:55;第 6 类为下行高峰交通模式,聚类中心坐标为(87.60, 15.20, 1.28).

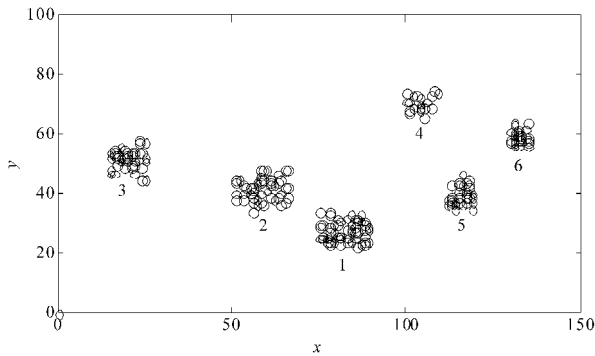


图 3 电梯交通流聚类结果

5 结论

由于电梯交通流存在随机性、扰动性、非线性等特性,电梯交通流的模式分析一直是电梯群控系统的热点和难点问题.本文采用群体智能聚类算法对电梯交通流进行分析,在二维网格投影平面上实

现聚类,采用了主成分分析方法改善模式投影时的随机性,同时在聚类过程中引入密度引导策略减小分类错误率和运行时间.仿真结果表明,在不给定聚类数目的情况下,群体智能聚类算法能有效对电梯交通流模式分类,具有较好的自组织聚类特性.

致谢:中国铁道科学研究院杨广全博士提供了电梯交通流数据,在此表示感谢.

参考文献

[1] Barney G C, dos Santos S M. Elevator Traffic Analysis, Design and Control [M]. London: Peter Peregrinus, 1985.

[2] 李中华,朱燕飞,李春华,等.基于人工免疫聚类算法的电梯交通流分析[J].华南理工大学学报(自然科学版), 2003, 31(12):26-29.

[3] 杨广全,朱昌明,王向红,等.基于粒子群 K 均值聚类算法的电梯交通模式识别[J].控制与决策, 2007, 22(10): 1 139-1 142.

[4] Deneubourg J L, Gross S, Frank N, et al. The dynamics of collective sorting: robot-like ants and ant-like robots [C]//Proceedings of the 1st International Conference on Simulation of Adaptive Behavior: From Animals to Animats. Cambridge, MA: MIT Press/Bradford Books, 1991: 356-363.

[5] Lumer E, Faieta B. Diversity and adaptation in populations of clustering ants[C]//Proceedings of the 3st International Conference on Simulation of Adaptive Behavior: From Animals to Animats. Cambridge, MA: MIT Press/Bradford Books, 1994: 501-508.

[6] 吴 斌,傅伟鹏,郑 毅,等.一种基于群体智能的 Web 文档聚类算法[J].计算机研究与发展,2002,39(11):1 429-1 435.

[7] Daszykowski M, Walczak B, Massart D L. Looking for natural patterns in data. part 1: Density based approach [J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2001, 56(2):83-92.

* 文章编号:1000-5811(2012)06-0122-04

基于 3G 模块和 ZigBee 的智能农田监控物联网设计

莫建麟

(阿坝师范高等专科学校 电子信息工程系, 四川 汶川 623002)

摘 要:针对农田信息采集和监控具有成本高、维护困难和通信繁琐等诸多问题,提出了一种基于 3G 模块和 ZigBee 无线通信技术的智能农田监控物联网设计方案. 首先,设计了系统的总体构架,将系统分为 ZigBee 网络、3G 模块和远程客户端三个部分;然后,给出了系统硬件设计方案,设计了以 CC2430 和 JN5121 作为微控制器和无线通信模块的 ZigBee 传感器节点、路由器以及协调器;最后,对各节点的软件流程进行了描述和分析. 通过远程客户端测试表明该系统可以正确、实时地采集农田信息,并具有灵活性强、成本低的优点.

关键词:3G 模块; 农田监控; ZigBee; 物联网
中图法分类号:TP391 **文献标识码:**A

Design for internet of things of intelligent farmland monitoring based on 3G model and ZigBee technology

MO Jian-lin

(Department of Electronic Information, Aba Teachers College, Wenchuan 623002, China)

Abstract: Aiming at conquering the high cost, maintenance difficulties and communication complication of information collection and monitoring in farmland, an internet of things for intelligent farmland monitoring based on 3G module and ZigBee communication technology is proposed. Firstly, the main structure of the system is designed, and the system can be divided to ZigBee network, 3G module and the remote client;and then the micro-controller and the wireless communication module CC2420 and JN5121 are used to design the sensor node, router and the coordinator;finally, the node software flow is described. From the experiment, we can find the system can correctly and in-timely collect the agriculture field information and have the strong flexibility and low cost.

Key words:3G module; farmland monitoring; ZigBee; Internet of things

0 引言

我国是农业大国,而农业生产中灌溉需要耗费大量水资源,农田通常具有地域分散、远离城市以及通信条件落后等特点,同时农田灌溉又具有用水方式原始落后、灌溉设备陈旧等缺陷,使得农田灌溉水资源浪费严重,低于发达国家约 50%^[1].
随着计算机技术和电子技术的进步,国内外出现了一些采用有线网络和电子设备相结合的农田监控系统,但这类系统具有布线困难以及成本高的

* 收稿日期:2012-10-02
基金项目:教育部春晖计划合作科研项目(Z2010100)
作者简介:莫建麟(1982—),男,四川小金人,讲师,硕士,研究方向:单片机和嵌入式系统及应用;

缺点,不能满足现代农田精准灌溉的需求^[2].

物联网(Internate of Things)^[3-5]即通过射频识别(RFID)、红外线感应、激光扫描、无线通信、二维码、全球定位系统(GPS)等技术将需要通信的物体和设备与互联网连接起来,通信双方遵循约定的协议,实现对各种终端设备的智能识别、定位、监控以及管理,进而将网络终端从传统的 PC 扩展到了任何物品.

文献[6]针对农田环境监测区域中布置的传感器具有能量和处理能力有限的缺点,从拓扑、位置、能量和故障管理等方面提出了一种对监控区域的新的网络管理方案.

文献[7]设计了 PLC 为核心的 3G 采集器,将数据连接到 3G 运营商,从而实现了基于 3G 无线通信技术的远程农业监控系统.

文献[8]设计了一种基于 GPRS 和 ZigBee 技术的农田环境信息采集系统,通过下位机到上位机数据的传递,实现了农田信息的实时监控.

文献[9]设计了一个轻量级的精准灌溉物联网系统,将底层感知网络采集到的农田温湿度和光照强度等数值进行滤波、插值,并去除明显有误的数据以优化灌溉策略.

文献[10]根据作物的合理需水量以及土壤的综合状况,精准地对灌溉进行控制,采用分布监控区域的节点对其所在区域的土壤温湿度信息进行实时监测和汇总,具有普适性高的优点.

文献[11]设计了精准农业感知系统,将整个系统分为无线感知网络、传输节点、GPRS 及上位机管理系统,系统通过实时感知作物生长环境信息及生理信息,并将数据可靠传输到上位机管理系统.

上述工作均设计了远程农业或农田监控系统,通过引入无线传感器网络,克服了传统监控方式的缺陷,具有重要意义,但均具有成本高的缺点.所以,本文基于物联网技术、3G 无线通信技术和 ZigBee,设计了一种新型的智能农田监控物联网,其不仅能正确实时地采集数据实现对感知区域的监控,同时具有通信简单、易于使用和维护费用低等优点.

1 系统构架

本智能农田监控物联网系统是由农田感知区域的 ZigBee 网络、3G 模块和客户端上位机组成,其组成如图 1 所示.

从图 1 中可以看出,监测区域是由大量传感器节点、路由器节点以及 1 个中心协调器通过 Zig-

Bee 通信方式所组成的 ZigBee 网络,实现对农田的数据采集和监控.其中,传感器节点又分为数据采集节点和控制节点,数据采集节点负责对感知区域的各种数据采集,控制节点负责控制启动电磁阀进行灌溉.3G 模块将 ZigBee 网络收集的数据进行融合和处理,并进行协议转换,最终通过互联网发送给远程上位机客户端.

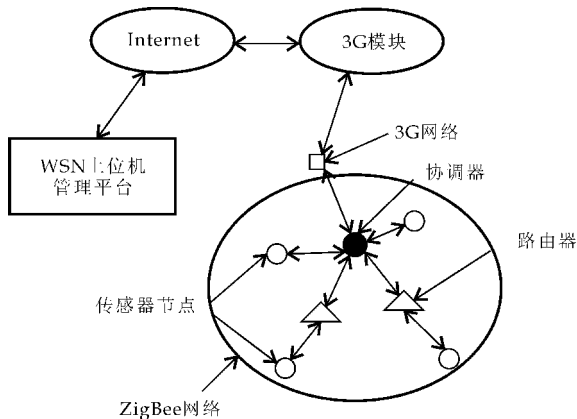


图 1 智能农田监控物联网构架

2 ZigBee 网络硬件组成

智能农田监控系统的监控区域为 ZigBee 网络,其硬件组成包含 ZigBee 协调器、路由器以及传感器节点,其中数据采集节点、控制节点和路由器是由 ZigBee 网络中的 RFD(精简功能设备)组成. ZigBee 协调器是由 ZigBee 网络中的 FFD(复杂功能设备)组成.

2.1 传感器和路由器硬件设计

微控制器和无线收发模块采用符合 IEEE802.15.4 标准的 ZigBee 产品 CC2430 片上系统芯片,它含有 8051MCU 内核,能对任务调度和通信,并通过嵌入式操作系统 uC/OS II,对传感器采集的数据进行收集和处理,同时 CC2430 集成了 CC2420 无线通信模块,该射频收发模块符合 IEEE802.15.4 无线通信技术的 2.4GHZ 的标准,工作频率范围为 2.4GHZ-2.4835GHZ.

CC2430 的电路图如图 2 所示.

传感器主要包含土壤湿度、温度、湿度、光照强度传感器.

土壤湿度传感器主要用于对土壤湿度进行感知,采用 L2610281 对土壤湿度进行数据采集,其采用先进的 TDR 原理,通过直接输出电信号进行数据采集,具有功耗低的优点,其精度<3%,测量范围为 0~100%,重复性精度为<1%.

环境温湿度数据采集采用 SHT11 传感器.

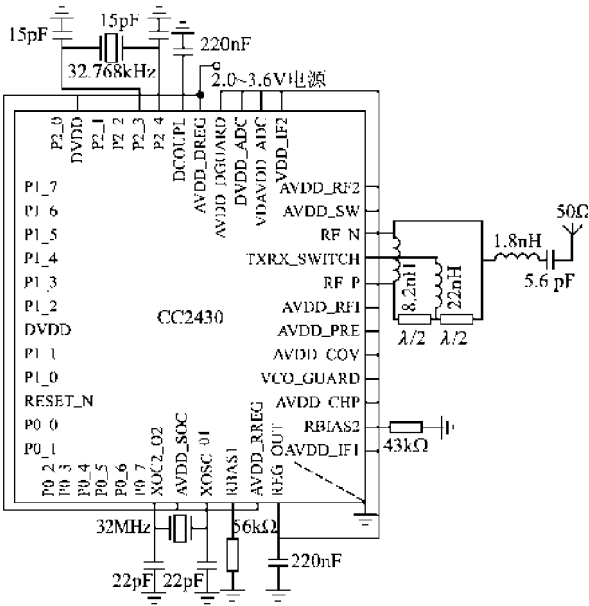


图 2 微处理器和无线收发模块

SHT11 传感器将温湿度、信号放大调理、A/D 转换以及 I2C 总线接口集成到一块芯片上,其具有分辨率高、体积小以及稳定性高的优点,可给出全校准的相对湿度值,并具有可靠的 CRC 数据校验功能. 温度值的测量范围为 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 128\text{ }^{\circ}\text{C}$,精度为 $\pm 0.3\text{ }^{\circ}\text{C}$;湿度值的测量范围为 $0\sim 100\%\text{ RH}$,精度为 $\pm 1.8\%\text{ RH}$.

光照强度传感器采用 JY1-TBQ-6 传感器,其主要技术参数为:测量范围 $0\sim 20\text{ 万 Lux}$,光谱范围为 $400\sim 700\text{ nm}$ 可见光,输出为 $4\sim 20\text{ mA}$ 或 $0\sim 20\text{ mV}$,测量误差 $< 2\%$,电源电压为 $\text{DC}12/24\text{ V}$,温度特性为 $\pm 2\%(-2\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C})$,稳定性为 $\pm 2\%$.

2.2 协调器硬件设计

采用 Jennic 推出的 ZigBee 系列模块 JN5121-Z01-M01 芯片作为协调器,其片上集成了微控制器和无线射频模块,具有功耗低、成本低、网络容量大的优点,休眠激活时延为 15 ms ,内嵌的微控制器为 32 位 RISC 精简指令集的 CPU,64 KB 的 ROM,96 KB 的 RAM,四路 12 位 A/D.

3 3G 模块

3G 模块采用华为公司生产的 EM560 无线模块,EM560 支持 USB 串行总线,TD-SCDMA 技术,同时还包含丰富的外设接口,EM560 无线模块通过 UART 接口与 JN5121-Z01-M01 芯片的 UART 接口进行连接,其连接方式如图 3 所示.

4 系统软件设计

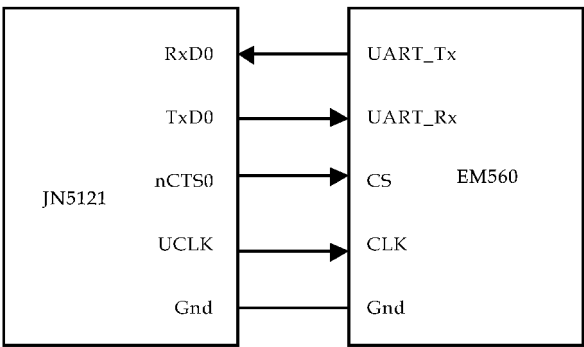


图 3 协调器与 3G 模块连接图

4.1 协议设计

物理层采用 O-QPSK 调制方式通过 DSSS 直接扩频技术并具有 250 kbps 的传输速率. MAC 层主要实现设备间的无线数据链路建立、维护等. 网络层和应用层基于 ZigBee 规范,其在 IEEE802.15.4 的标准上进行扩充,网络层的主要功能为路由发现、维护网络拓扑. ZigBee 协议结构如图 4 所示.

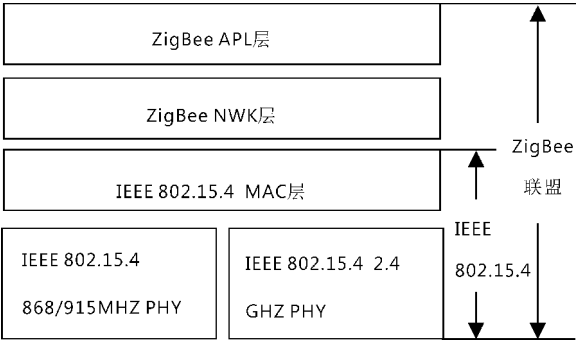


图 4 ZigBee 协议构架

4.2 协调器软件设计

协调器软件设计如图 5 所示,其功能主要为:

- (1)接收远程客户端发送的控制指令,并将其通过 ZigBee 网络发送给各数据采集节点和控制器节点.
- (2)创建并维护 ZigBee 网络,实现对 ZigBee 网络的创建,维护节点加入和节点退出时的网络拓扑结构.
- (3)将 ZigBee 网络区域的节点采集到的数据经过处理和融合,最后通过 3G 模块发送给远程客户端.

4.3 传感器和路由器软件设计

传感器节点的作用是采集数据和控制设备进行灌溉,路由器除了采集数据以外还负责建立数据路由,其主要功能如下:

- (1)通过扫描可用信道寻找网络,如果存在可

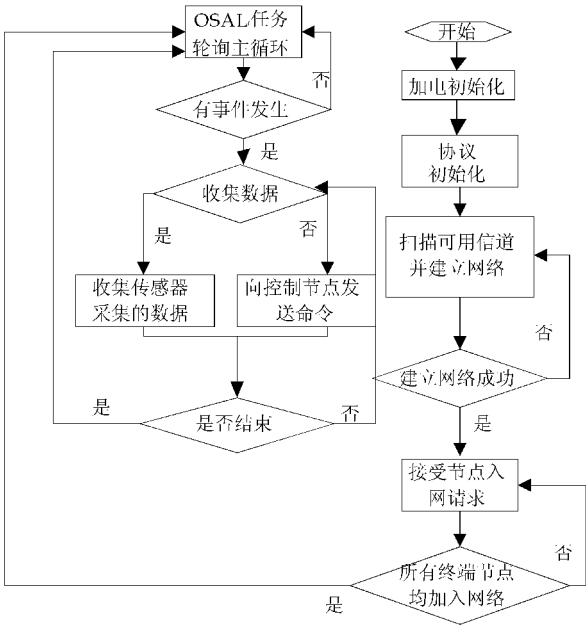


图 5 协调器软件流程图

用网络则终端节点请求申请加入网络,当成功加入网络后,并自动进入低功耗的休眠状态。

(2)采用中断方式接收由 ZigBee 中心协调器发送过来的命令,并对命令进行判断,如果命令是控制命令则启动电磁阀对农田进行灌溉,否则启动数据采集节点进行数据采集。

传感器节点和路由器的软件设计如图 6 所示。

5 远程客户端测试

远程上位机软件采用 B/S 结构,所有数据均存储到服务器上,上位机通过浏览器运行软件来访问服务器上的数据,并通过用户名和密码进行权限认证,当验证成功后,监控界面如图 7 所示。

当权限用户选择“数据曲线”选项卡后,并输入观察时间段“2012-3-1 14:20”到“2012-4-4 15:30”,并选择数据节点 1 和温度选项后,可以观察到数据曲线框区域出现了农田监控区域的环境温度随着时间的变化情况,这段时间的温度变化范围为 25.7~27.6,如果温度范围超出了规定的阈值,会向用户进行报警提示,如果用户不采取行动,在某段预设时间后,上位机将会发送命令给协调器从而控制电磁阀进行灌溉,能实现农田的监测和自动控制。同时,由于监测区域采用无线传感器节点进行数据采集,传感器节点价格低廉,而采用 ZigBee 无线通信技术可以降低开发成本,所以本系统具有搭建简单、成本低廉的优点,克服了传统有线方式的诸多不足。

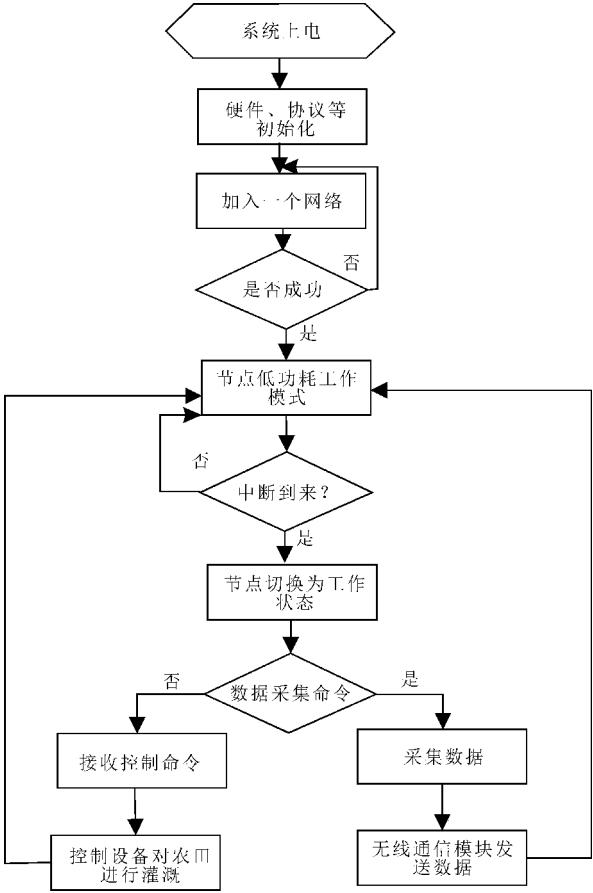


图 6 传感器节点和路由器软件设计

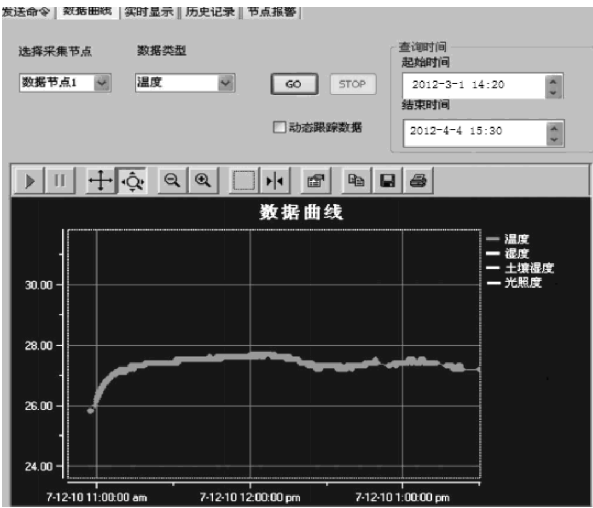


图 7 上位机软件监控界面

6 结束语

本文提出了一种基于 3G 和 ZigBee 的智能农田监控物联网,系统由 Zigbee 网络和 3G 模块组成,对系统硬件组成和功能进行了设计和描述,同时对系统的软件进行了设计。最后,通过远程客户端进行测试,结果表明文中系统能实现对农田环境

(下转第 134 页)

* 文章编号:1000-5811(2012)06-0126-05

数据挖掘在旅行社 CRM 中的应用研究

代逸生, 赵 阳
(江苏科技大学 经济管理学院, 江苏 镇江 212003)

摘 要:随着各类数据挖掘技术的不断创新,基于数据挖掘技术的客户关系管理日益受到旅行社重视.在强调旅行社实施 CRM 的应用原因后,提出 CRM 系统应用模型,再以数据挖掘技术的聚类分析具体算法——GACE 为例,阐述了挖掘技术在 CRM 中的实践应用.GACE 算法利用遗传算法优化 K 平均算法的初始值,经过 SW Generator 和 MS Excel 两款软件的计算和衔接,解决了 K 平均算法的聚类分析初始划分问题.
关键词:CRM; 数据挖掘; K 平均算法; 遗传算法
中图法分类号:TP391 **文献标识码:** A

Application of data mining in travel agency customer relationship management system

DAI Yi-sheng, ZHAO Yang
(College of Economics and Management, Jiangsu University of Science & Technology, Zhenjiang 212003, China)

Abstract: The innovation pace in data mining techniques increases recently. Accordingly, CRM, which is based on data mining, is playing a more important role in travel agencies. Firstly, the reasons of application CRM in travel agencies are explained in the paper. Then CRM system diagram and a new data mining technique “GACE” are proposed. GACE (GA-based K-means Clustering Engine) is employed to locate the optimized clustering. With the help of SW Generator and MS Excel, the initial clustering problem in application of data mining is resolved.
Key words: CRM; data mining; K-means; genetic algorithm

0 引言

客户关系管理 CRM(Customer Relationship Management)在学术界和商业环境中已被人们熟知. CRM 是与经过挑选后的客户在获得新客户、保持原有客户和维护伙伴关系方面达成共识,从而为公司和客户双方创造优质价值的综合战略和过程^[1]. 它包括了市场营销、销售、客户服务、供应链组织的整合过程,目的是更为有效率和有效果地向顾客传递价值. CRM 不仅强调商业交易过程中的自动化,也侧重于顾客特点和行为的分析^[2]. 后者能够帮助企业将客户有效区分,在大量数据中发现客户需求、偏好等,为各种策略的拟定提供可靠依据.

数据挖掘技术能够在庞杂的数据中总结规律和发现有益信息. 它是利用统计、数学、人工智能和

* 收稿日期:2012-09-17
作者简介:代逸生(1964—),男,四川资中人,教授,研究方向:管理信息系统与客户关系管理

机器学习技术从大型数据库中抽取、定位有用信息和取得后续知识的过程^[8]。虽然近十年来学术界多位学者提出将数据挖掘技术和客户关系管理结合,但两者结合的种种算法、实施等细节处仍有较大的研究空间。

本文以旅行社客户需求作为研究对象,阐述数据挖掘在客户关系管理中的应用,在提出数据挖掘应用模型基础上,以聚类分析具体算法为例说明数据挖掘在 CRM 中的应用方法。

1 旅行社应用数据挖掘技术支持 CRM 系统原因

旅行社需要将数据挖掘技术运用到客户关系管理中去是由旅游业和客户需求特点决定的。

(1)旅游行业具有综合性特点^[4],需要从交通、餐饮、政治、气候等多方面考虑^[5]。这就要求旅行社需要了解客户的多样性需求,为客户量身订做产品和服务。旅行社业务具有关联性^[6],易受行业内其他企业的影响,数据挖掘可以帮助决策者进行合理的产品组合,对客户需求进行趋利避害的导向,提高对不利影响的防御。

(2)旅行社的客户具有敏感性,客户需求差异大,受口碑效应、营销宣传和品牌印象等影响大^[7],在对客户分类进行针对性宣传时需要量化的依据,而数据挖掘的结果正符合这一标准。旅行社产品具有无形性^[8],服务质量高低直接关系到旅行社与游客的关系好坏,优质的服务是使自身优于他人的利器。因此,数据挖掘可为其提高服务质量提供量化依据。

2 数据挖掘在旅行社客户关系管理(CRM)中的应用类型或范围

数据挖掘主要有描述和预测两项任务,以旅游业为背景,数据挖掘与 CRM 结合主要有以下几方面具体应用:

2.1 客户群体分类和聚类

客户在价值和需求两方面有较大差异,正确地将客户分类,能够使企业恰当地迎合不同价值和需求。分类分析通过数据仓库中的客户数据,正确描述每个类别,挖掘出分类规则,用此分类规则对其他客户进行分类;聚类分析对数据对象进行分组,使组内各对象具有尽可能高的相似度,而不同组内对象差异较大。分类和聚类是一个互逆的过程,两者常用的数据挖掘技术包括决策树法、神经元网络法、自适应基因算法^[9]等。

2.2 客户需求识别和预测

在追求个性化的今天,游客的出游目的和需求不尽相同,旅游企业应尽可能准确地识别、预测游客的各式需求。数据挖掘可以帮助旅行社识别不同需求的客户,同时也可以识别已有客户的潜在需求,并能够量化预测未来的产品需求和客户数量等。

例如旅行社为某跨国公司组织其工作人员出游行程后,还可加深与企业客户的其他业务合作,诸如为企业员工代办出国签证、异地出差食宿安排等业务活动。通常采用统计回归、逻辑回归、决策树、模糊集、粗糙集等数据挖掘方法^[10]对客户未来行为进行分析,生成预测模型和建立评分模型。

2.3 客户投诉/流失的预防和控制

通常来说,获取新客户的成本是维护原有客户的数倍。对于受口碑效应影响较大的旅行社类企业来说,维护好原有客户就是吸引新客户的一种间接方式。当一名游客对旅行社的产品或服务感到不满时,对其投诉和抱怨的处理是非常关键的,如果处理不当,不满情绪会由一个人宣传至更多人,此效应是以乘积倍放大的。及时发现和正确处理客户的投诉和流失,有利于旅行社加深与客户的合作情感,提高自身服务质量,确保客户数量,提升客户满意度,使企业保持竞争力。

2.4 产品和服务的关联分析

关联规则是数据挖掘的主要模式之一,通过关联分析可以发现数据中不同项目之间的联系。关联分析的目的就是为了挖掘出隐藏在数据间的关联规则。

旅行社提供给旅游者的产品和服务往往是综合的,而不是单一的产品或服务。通过关联分析可以发现各产品和服务之间的关联规则,从而推断 A 项产品和 B 项服务的组合是否会使客户的消费体验提升一个层次,从而在营销过程中可为客户提供更优质的服务方案。对于关联规则的发现方法,国内外学者进行了深入研究,提出了 Apriori 算法、增量更新算法、并行算法^[11]等。

如图 1 所示,数据挖掘是客户关系管理系统重要组成部分,其应用还包括客户价值评价、客户行为分析、客户忠诚度分析、客户获取分析、客户呼叫模式分析、客户信誉度分析等与客户相关的各个方面。随着数据挖掘技术在 CRM 系统中的广泛应用,客户关系管理所获成效必将进一步显现。

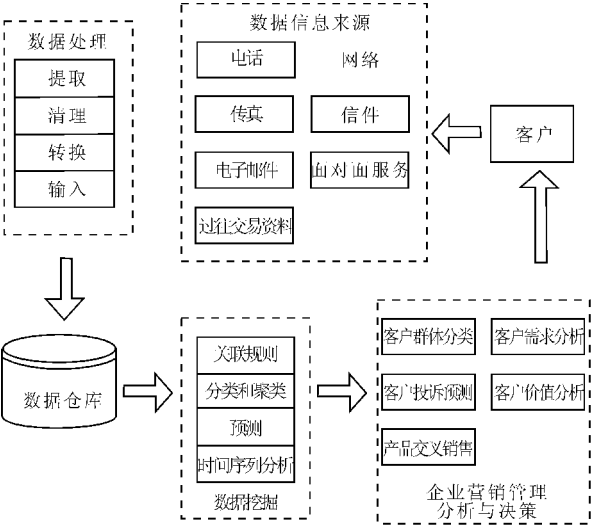


图 1 数据挖掘在旅行社 CRM 系统的应用模型

3 数据挖掘过程举例分析

3.1 数据挖掘技术举例

数据挖掘在客户关系管理中的应用是为了实现 CRM 的客户吸引、定位、保持和发展这四项目标,图 2 为 E. W. T. Ngai, D. C. K. Chau 等人^[9]研究总结的应用在 CRM 中的数据挖掘技术。

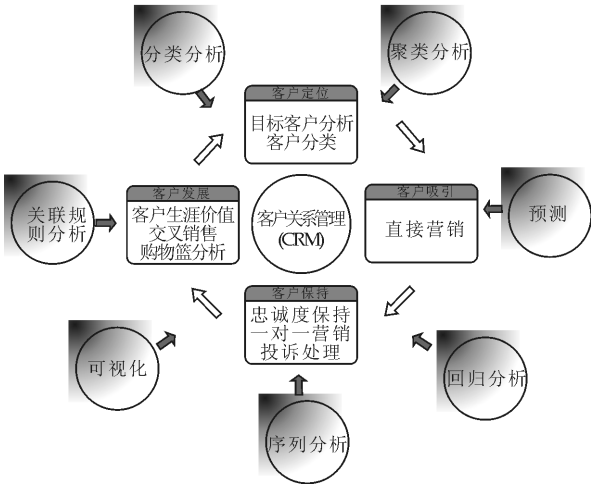


图 2 运用在 CRM 中的数据挖掘技术分类框架

各种数据挖掘技术在 CRM 的目标实践中各有不同作用. 本文以旅行社接待部门的服务需求分析为例,简要分析如何运用改进的 K-means(即 K 平均算法)算法——GACE 对客户需求进行聚类划分。

K 平均算法(K-means)是用于聚类分析的一种常用算法. 它以 k 为参数,把 n 个对象分为 k 个簇,使类内具有较高的相似度,而类间的相似度低。

相似度的计算根据一个簇中对象的平均值来进行. 但 K 平均算法对初始分类具有敏感性,如若初始分类没有选择恰当,判别函数很可能会收敛于局部极小值^[12]. G. T. S. Ho, W. H. Ip, C. K. M. Lee, W. L. Mou^[13]提出了基于遗传算法的改进 K 平均算法——GACE (GA-based K-means Clustering Engine),该算法通过应用基因算法力求达到 K 平均算法的最佳初始划分,从而实现更优的聚类分析. 图 3 为 GACE 的系统框架。

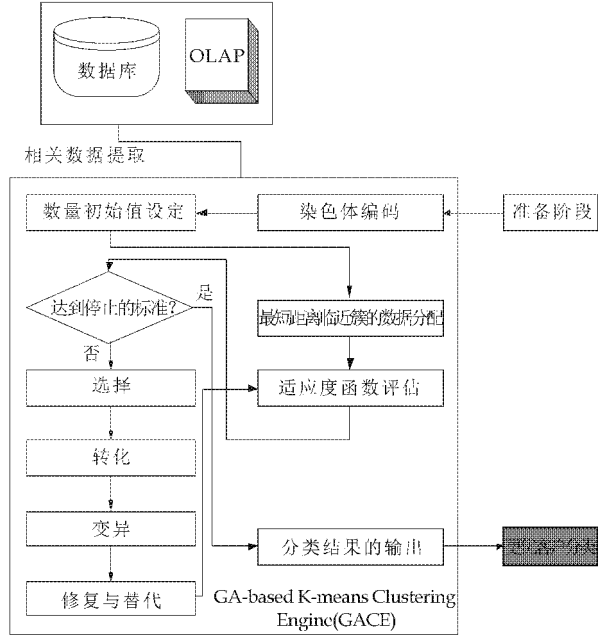


图 3 GACE 系统框架图

在 GACE 系统内,准备阶段是运行前提,该阶段主要有两项任务,即构建数据的层级结构和确定聚类 K 值. 层级结构根据所分析事件的属性构建,图 4 是某旅行社接待部门的服务层级树形结构举例. 数量值 K 是由企业的目的和不同客户规模的数据库确定。

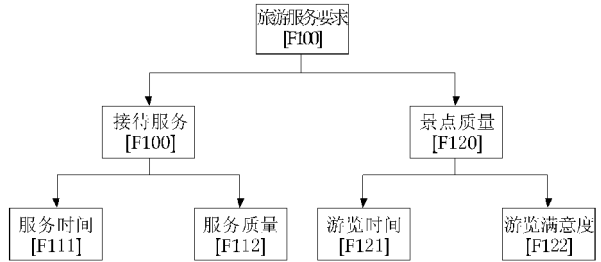


图 4 旅行社接待部门层级树形结构

设定 $F[x_1x_2...x_n]$ 是层级树形结构的所有因素集, $P[x_1x_2...x_n]$ 是对应的参数. 例如 F121 是旅行社接待部门树形图上的第二分支的第一因素——游览时间, P121 代表游览时间所引起的价值. $C_i =$

$\{1,2,\cdots,m\}$ 代表染色体, m 表示染色体总数目。

3.2 基于遗传算法的 K 平均聚类过程

3.2.1 染色体编码

基因算法中,首先对优化问题的解进行编码,编码后的一个解被称为一条染色体,组成染色体的因素成为基因. GACE 基因算法中的基因决定因素(F)和参数(P)均由树形图表决定. 就上述旅行社接待部门的层级树形图表来说,染色体被预先定为两组聚类。

3.2.2 人口数量初始化设定

出于交叉配对的需要,人口数量 m 设定为偶数. 父本池是根据联机分析处理由相关数据随机挑选而成. 繁衍的代数也被设定为足够大,以消除偶然异常值对平均数的影响。

3.2.3 数据分配和适应度函数评估

遗传算法中各个个体对环境的适应程度叫做适应度. 为了体现染色体的适应能力,引入了对问题中的每一个染色体都能进行度量的函数,叫做适应度函数(Fitness Function),这个函数是计算个体在群体中被使用的概率^[14]. 本文提出适应度函数是为了将相似表现的数据分组,具体就 K 平均算法而言就是以数据和对应的平均值之间的微小差异进行组类划分。

适应度函数 = 欧式距离的离差平方和(SSE)

\times 适应度函数的调整指数(In) =

$$\sum_{a \in D_j} \sum_{k \in K} \sqrt{X_{aj}[x_1 x_2 \cdots x_n] - P_j[x_1 x_2 \cdots x_n]^2 \times F_j[x_1 x_2 \cdots x_n]} \times I_h$$

(1)

3.2.4 终止标准和选择

在适应度函数评估环节如若聚类数值没有达到停止标准,将经过选择、转化、变异、修复、替代等环节进行再次聚类分组. 根据父辈的适应情况可以采用以下算法等进行父辈的选择:轮盘赌选择、随机遍历选择、局部选择、截断选择、锦标赛选择等^[15]. GACE 选用轮盘赌选择法,令 $\sum fit_i$ 表示群体的适应度值之和, fit_i 表示种群中第 i 个染色体的适应度值,它被选择的概率正好为其适应度值所占份额。

$$sp_i = \frac{fit_i}{\sum_{i \in M} fit_i}$$

(2)

例如假设图表中的适应值总和 $\sum_{i \in M} fit_i =$

$8\,000$, 适应度为 $2\,300$ 选择的可能性为 $\frac{fit_i}{\sum_{i \in M} fit_i} =$

$\frac{2\,300}{8\,000} = 0.287\,5$. 图 5 为轮盘赌示例。

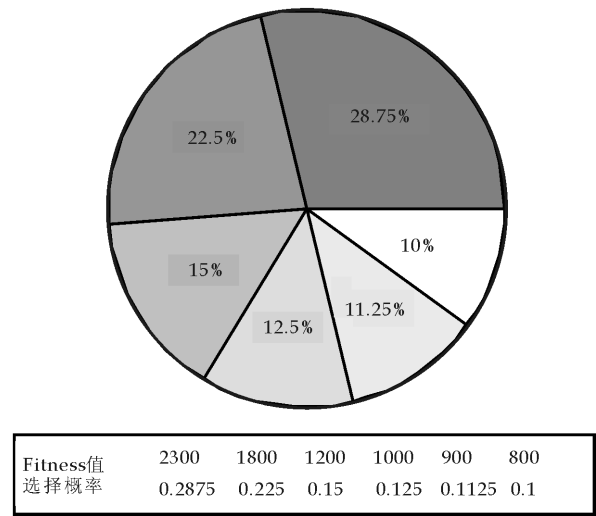


图 5 轮盘赌示例图

3.2.5 交叉和变异

交叉运算元将被选中的两个个体的基因链按一定的概率进行交叉,生成两个新的个体. 交叉位置是随机的,但根据问题的不同,交叉分为单点交叉、两点交叉和均匀交叉. GACE 采用两点交叉运算方式。

变异是指在选中的个体中,将新个体的基因链各位按照一定概率进行异向转化,最简单方式是改变串上某个位置数值. 对于二进位编码来说,变异就是将 0 和 1 互换:0 变异为 1,1 变异为 0。

3.2.6 修复与替换

针对层级聚类染色体的修复问题, Ho 等人^[16]提出了前向修复、允许范围内修复和后向修复三种方式. 如若经过修复的染色体通过适应度方程,其价值适应度胜过父辈染色体,就将取代父辈染色体,形成新一代,同时保持总群体中个体数量的相对静止,防止个体数量无限制扩大。

3.2.7 译码

经过基因一系列转化、变异、修复等过程的遗传运算,染色体会明确表示出 K 平均算法中最优初始平均值,这样就可以运用 K 平均算法更好地实现聚类分析,使得整个客户数据能够聚类妥当. 然而, GACE 系统的运算结果只是聚类分析的步骤,而非分组分析. 因此, GACE 运算结果还需要进一步的计算和检验,并辅之以其他技术,以实现数据挖掘的总体目标。

在 GACE 系统中, Software Generator 可以用来实现基因遗传演算,而 Microsoft Excel 可用来完成 K 平均算法的计算过程. 这两款软件比较常

用且操作简易,除此之外,选用这两款软件还因为在 GACE 系统的基因演算部分可由两软件无缝衔接共同完成.为了使 K 平均算法计算顺畅,运用 Microsoft Excel 过程中,要特别注意对原始数据与平均值距离、分类评估值、各阶段的适应值等计算的连贯和整合性.在此,利用软件计算这一过程不做详细赘述.

基因遗传运算过程中只有两点交叉这一方式是固定的,例如人口数量、繁衍代数、变异程度等参数都因分析目标数据不同而各异.试验中,MATLAB 可以详细地研究与比较 GACE 和传统 GA 算法的区别和优势,同时也是可以将 GACE 运用到旅行社 CRM 系统的编程工具.用 MATLAB 软件进行进一步仿真运算、比较算法和编程是未来需要深入研究的课题.

4 结论

客户关系管理在各行业中日益受到重视,数据挖掘技术对实现客户关系管理目标,进而实现企业利润最大化这一战略目标起着至关重要的作用.文章提出数据挖掘在旅行社 CRM 系统的应用模型,在此模型框架下对数据挖掘技术的一种算法——GACE 进行详细介绍,解决了数据挖掘聚类分析问题的初始平均值问题.这为实现数据挖掘在实践 CRM 系统模型中的应用提供了些许参考.然而,GACE 嵌入 CRM 系统、其他数据挖掘算法的改进、挖掘技术在 CRM 系统中的融合等课题是未来需要进一步研究的重点和方向.

参考文献

- [1] Parvatiyar, A, Sheth, J. N. Customer relationship management: emerging practice, process, and discipline[J]. Journal of Economic & Social Research, 2001, 18(3): 1-34.
- [2] Teo T. S. H., Devadoss P, Pan S. L. Towards a holistic perspective of customer relationship management implementation: a case study of the housing and development

- board[J]. Decision Support Systems, 2006, 42(3): 1 613-1 627.
- [3] Turban E, Aronson J. E, Liang T. P, et al. Decision support and business intelligence systems[M]. Pearson Education, 2007: 413-427.
- [4] 孙厚琴. 旅游客户关系管理[M]. 上海: 立信会计出版社, 2008, 10.
- [5] 杨永平, 邵金萍. 旅游企业核心竞争力研究[M]. 北京: 经济科学出版社, 2007: 16-24.
- [6] 任欣颖. 基于客户关系管理的旅游企业如何获取客户信息[J]. 重庆工商大学学报, 2006, 16(2): 26-29.
- [7] 薛会娟, 程金龙, 余炳炎. 基于客户关系管理的旅行社管理模式[J]. 北京第二外国语学院学报, 2005, 27(1): 26-29.
- [8] 冯春艳, 晏非. 我国旅游企业的客户关系管理策略研究[J]. 商场现代化, 2007, 36(2): 138-139.
- [9] E. W. T. Ngai, Li Xiu, D. C. K. Chau. Application of data mining techniques in customer relationship management: A literature review and classification[J]. Expert Systems with Application, 2009, 36(2): 2 592-2 602.
- [10] 梁协熊, 雷汝焕, 曹长修. 现代数据挖掘技术研究进展[J]. 重庆大学学报, 2004, 27(3): 21-27.
- [11] 毕建欣, 张岐山. 关联规则挖掘算法综述[J]. 中国工程科学, 2005, 7(4): 88-94.
- [12] Kantardzic M. Data mining concepts, models, methods, and algorithms [J]. Piscataway: Wiley Interscience, 2005, 5(4): 394-396.
- [13] G. T. S. Ho, W. H. Ip, C. K. M. Lee, et al. Customer grouping for better resources allocation using GA based clustering technique[J]. Expert Systems with Application, 2012, 39(2): 1 979-1 987.
- [14] Chao-Ton Su, Yung-Hsin Chen, D. Y. Sha. Linking innovative product development with customer knowledge: a data-mining approach[J]. Technovation, 2006, 26(7): 784-795.
- [15] David E. Goldberg, Kalyanmoy Deb. A Comparative analysis of selection schemes used in genetic algorithms[M]. California: Morgan Kaufmann Publishers, 1991: 70-82.
- [16] Ho G. T., Lau H. C. W., Chung S. H., et al. Fuzzy rule sets for enhancing performance in a supply chain network [J]. Journal Industrial Management & Data Systems, 2008, 108(7): 947-972.

* 文章编号:1000-5811(2012)06-0131-04

山洪灾害预警系统终端设计

党世红¹, 张 艳²

(1. 咸阳职业技术学院, 陕西 咸阳 712000; 2. 陕西工业职业技术学院, 陕西 咸阳 712000)

摘 要:设计了山洪灾害预警系统终端,阐明了系统的总体结构和软、硬件实现方法.该系统具有短信告警、电话告警、对讲机告警、麦克风告警、FM 调频广播告警等多种预警功能,性价比高,实用性强,具有较大的社会效益和经济效益.

关键词:山洪灾害; 预警系统; GPRS

中图法分类号:TP29 **文献标识码:** A

Design of torrential flood alarming system terminal

DANG Shi-hong¹, ZHANG Yan²

(1. Xianyang Vocational Technical College, Xianyang 712000, China; 2. Shaanxi Polytechnic Institute, Xianyang 712000, China)

Abstract: This paper presents the design of the torrential flood disaster alarming system terminal, its frame and the software and hardware implementation. The system has a variety of functions such as text alarm, telephone alarm, radio alarm, microphone alarm and FM radio alarm. With great C/P ratio and practicality, this system will help to harvest great social and economic benefit.

Key words: torrential flood disaster; alarming system; GPRS

0 引言

山洪灾害是水灾的一种表现形式,是持续高强度大暴雨所致.我国主要处于东亚季风区,暴雨频发,地质地貌复杂,加之人类活动的影响,导致山洪灾害发生频繁.山洪灾害不仅对山丘区的基础设施造成毁灭性破坏,而且对人民群众的生命安全构成极大的损害和威胁^[1].据统计表明,中国 2 100 多个县级行政区中,有 1 500 多个分布在山丘区,受到山洪、泥石流、滑坡灾害威胁的人口达 7 400 万人.1950~1990 年洪涝灾害死亡人数共计 22.5 万人,其中的山洪灾害死亡人数 15.2 万,占总死亡人数的 67.4%,2006 年山洪灾害造成 1632 人死亡,

占全国洪涝灾害死亡人数的 72%.山洪已经成为中国自然灾害造成人员伤亡的主要灾种之一,是当前防灾减灾中的突出问题,是山丘区经济社会可持续发展的重要制约因素^[2].

为了保障山丘区人民生命财产安全,实现我国经济社会的全面发展,从 2002 年底开始,水利部会同国土资源部、中国气象局、原建设部、原国家环保总局联合编制全国山洪灾害防治规划.2006 年 10 月国务院以国函【2006】116 号文正式批复了《全国山洪灾害防治规划》.2010 年 7 月 21 日国务院常务会议决定要“加快实施山洪灾害防治规划,加强监测预警系统建设,建立基层防御组织体系,提高山洪灾害防御能力”.

* 收稿日期:2012-09-23

基金项目:咸阳职业技术学院校级科研项目(2011KYB03)

作者简介:党世红(1975—),男,陕西合阳人,硕士,研究方向:工业自动化与智能控制

我国从 2006 年开始实行以监测、通信预警、防灾减灾预案为主的非工程措施试点建设^[3], 2009 年试点范围已经扩展到全国 103 个县(市、区)。根据市场调查, 我国的山洪灾害监测预警系统已经初具规模。但是, 在这些已有的监测预警系统中, 基本上都把侧重点放在监测山洪灾害方面, 即侧重发现和预测灾情的层面上, 在山洪灾害预警终端方面几乎清一色都采用电话或者手机通知相关防汛人员, 然后由相关防汛人员再采用手摇警报器报警、敲锣报警、用扩音机带高音喇叭播报报警等传统报警方式进行报警。

实际上, 受灾区多为边远山区或丘陵区, 人口居住分散, 通过传统报警方式很难做到及时有效的报警。况且, 根据历次防洪抢险的实践, 在发生特大暴雨, 尤其是山洪暴发的情况下, 常发生“三断”, 即“路断、电断、有线通讯断”, 以致陷入对外联系的中断。所以, 上述报警方式无法有效实施及时预警, 安全转移撤离人员的目的, 十分必要充分利用电子技术、计算机技术和网络技术等现代先进技术研制出山洪灾害预警系统终端产品, 形成多种报警方式并存的机制。

1 预警系统总体结构

山洪灾害预警系统主要由水雨情监测系统、预警管理中心和预警终端三部分组成。

1.1 水雨情监测系统

水雨情监测系统主要包括监测站网布设、信息采集和信息传输等。主要任务是采集各项水雨情数据并将各项数据信息通过无线传输终端传送到预警管理中心, 为预警管理中心提供各项灾害数据。水雨情监测系统结构如图 1 所示。

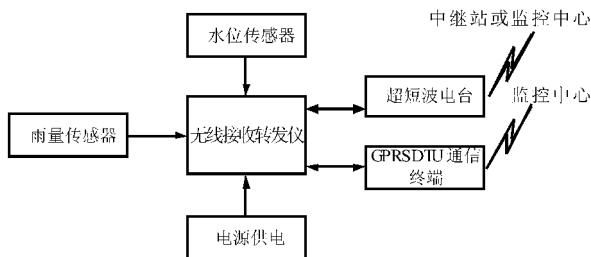


图 1 水雨情监测系统结构图

1.2 预警管理中心

预警管理中心的主要任务是进行数据信息汇集、综合分析, 根据分析结果做出预警决策, 根据危急等级及山洪可能危害的范围不同, 选取适宜的预警程序方式, 将预警信息及时、准确地传送到山洪

灾害可能危急的区域, 从而使接收到预警区域的人员能根据山洪灾害防御预案, 及时采取预防措施, 最大限度地减少人员伤亡及人民群众的财产损失。

预警管理中心主要由计算机网络子系统和数据库子系统组成。计算机网络子系统主要有灾害数据信息汇集、数据加工分析、数据查询、预警决策和预警信息发布等功能, 数据库子系统主要为系统的维护管理提供查询服务以及为预警决策系统提供相关历史数据。

1.3 预警终端

预警终端的主要任务是将预警管理中心的决策信息以各种方式通知预警区内的相关人员与人民群众, 做好灾害的防患准备工作, 以确保灾害带来的财产损失及人民群众的人身安全损害降至最低。

预警终端主要放置在易发生山洪灾害区域的村庄、乡镇或人类活动频繁的地方, 时刻通过 GPRS 网络与预警管理中心保持连接, 在管理中心通过分析各项数据得出预警信息时, 向预警终端发出预警。管理中心可通过 GPRS 网络数据、语音、短信、电话、对讲机等方式向预警终端发出预警信息, 预警终端根据预警信息的内容、灾害等级触发启动功放设备, 并按程序设定播放相对应的预警信息^[4]; 同时, 预警终端可控制 FM 发射电台, 向附近乡镇的预警终端进行群播。

预警管理中心和预警终端的使用示意图如图 2 所示。

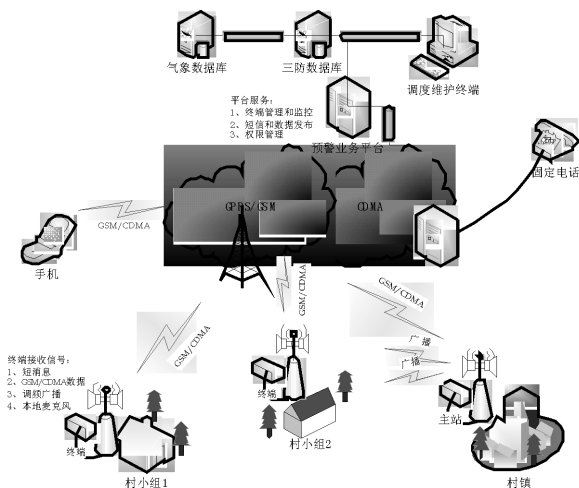


图 2 系统使用示意图

2 预警终端的主要功能

预警终端按功能可分为主机和从机两种, 其功能分述如下:

2.1 主机的功能

- (1)支持短信告警广播功能;
- (2)支持语音告警广播功能;
- (3)支持本地麦克风广播功能;
- (4)支持本地对讲机广播功能;
- (5)支持 GPRS 数据广播功能;
- (6)支持告警信息群播功能(通过 FM 广播方式向终端群播);
- (7)支持短信内容转发备份功能;
- (8)支持告警短信循环播放功能(默认播放 1 次);
- (9)支持自动上报状态信息功能;
- (10)支持主电和备电自动切换功能;
- (11)支持远程添加、更改、删除、查询系统参数等功能;
- (12)支持远程查询系统状态信息功能;
- (13)支持短信回执功能;
- (14)支持系统运行信息查询功能;
- (15)报警优先级可设置(默认优先级:电话-短信-GPRS 数据-对讲机-麦克风)。

2.2 从机的功能

从机功能与主机基本相同,区别在于从机不再具备告警信息群播功能,但支持 FM 广播接收报警功能。

3 预警终端的硬件设计

3.1 硬件结构

预警终端的硬件采用模块化设计方法,由主控单元、GPRS/GSM 模块、语音合成单元、对讲机模块、麦克风处理单元、音频混合单元、录放音单元、功放模块、调频接收模块、按键处理单元和电源模块组成,其中调频接收模块只在终端中使用,调频发射电台外置,在主机中进行控制。其原理框图如图 3 所示。

主控制单元完成整个设备的控制功能;GPRS/GSM 模块完成短信和电话通话功能;语音合成单元完成短信语音报警的功能;对讲机模块使用现成的对讲机改造而成,完成对讲接收功能;麦克风处理单元完成对麦克风小信号放大、降噪处理的功能;音频混合单元完成对各种报警语音通道进行切换的功能;录放音单元完成对电话、对讲机、麦克风报警语音进行录放音的功能^[5];功放模块完成告警语音的功率放大,驱动高音喇叭进行广播。

主机预留了与调频反射电台控制接口和音频

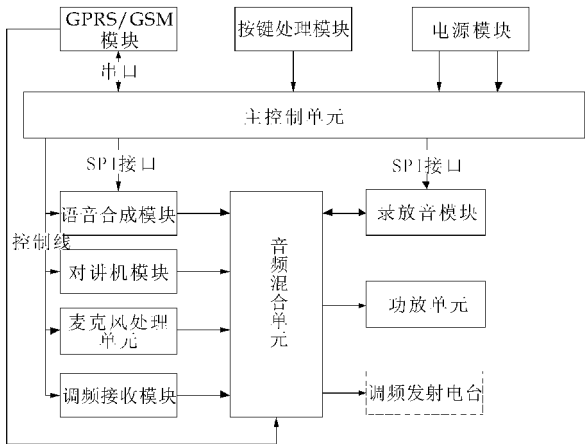


图 3 硬件原理框图

接口,可控制调频发射电台进行语音告警广播。终端配置了调频接收模块,可接收来自主机的调频广播进行同步语音报警广播。

3.2 供电设计

为保证预警终端设备能在雷电、暴雨、停电的恶劣条件下可靠、稳定、正常的工作,采用了太阳能板浮充蓄电池直流供电方式,为防止蓄电池电压过电或欠压现象,应配置相应的充电控制器。供电系统结构如图 4 所示,有光照时太阳能板对蓄电池进行充电,无光照时靠蓄电池存储的能量供系统维持工作。系统选用的蓄电池在连续三天无充电的情况下能够维持系统正常工作,因此保证了系统在连续阴天的情况下仍然可以正常运行,提高了整个系统工作的可靠性。

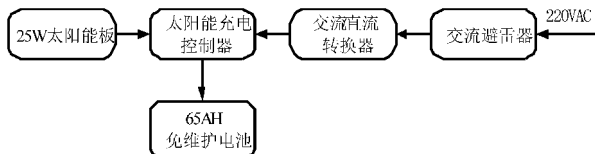


图 4 供电系统结构图

4 预警终端的软件设计

4.1 软件组成框图

系统软件采用模块化设计,其组成框图如图 5 所示。

4.2 软件功能说明

GPRS 通讯模块完成对 GPRS 模块的控制功能,完成短信的收发和电话的接入功能;串口通讯模块完成串口数据接收和发送功能;按键处理模块能处理和识别按键信息,判断操作的有效性,确定下一步的功能操作;告警控制模块完成告警控制主逻辑,控制各个语音通道的报警放音;音频通路、电

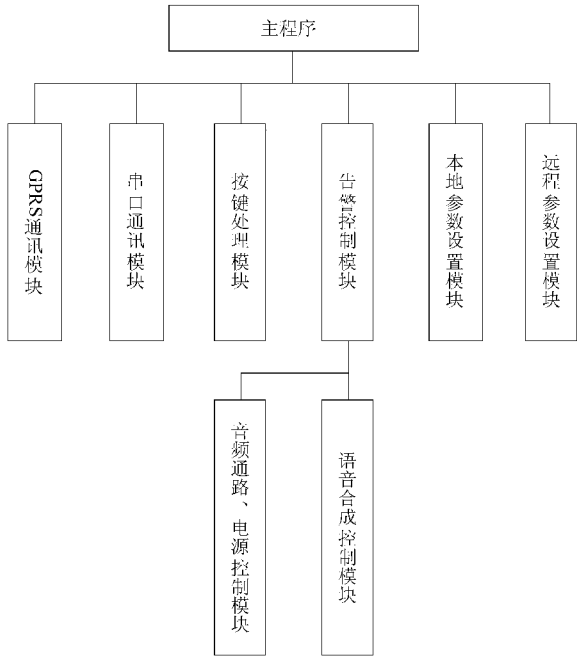


图 5 系统软件组成框图

源控制模块控制音频通道的切换和功放电源的开关;语音合成控制模块完成短信文字到语音的装换功能,并输出语音;本地参数控制模块完成本地参数设置功能^[6];远程参数控制模块完成远程参数设置功能。

5 结束语

本产品作为山洪灾害的预警终端,功能与性能

良好,能利用即时远程(移动或固定)电话告警、短信转语音告警、GPRS/CDMA 数据转语音告警、麦克风本地告警、FM 调频广播告警、对讲机近距离无线告警及现场调度等多种报警方式,提前通知有关成员单位、防汛责任人、危险区居民,做好山洪抢险组织、转移撤离准备,最大限度地减少人员和财产损失,实现对山洪灾害快速、全面、准确的预报、预警以及指挥调度,社会需求量大,社会效益和经济效益突显。

参考文献

[1] 潘小明. 铅山县山洪灾害预警系统应用与实践[J]. 中国水利, 2012, 3(57): 55-56.

[2] 张李荪. 基于 WebGIS 的山洪灾害预警信息系统设计[J]. 人民长江, 2009, 17(55): 84-85.

[3] 王文川, 和吉, 邱林. 我国山洪灾害防治技术研究综述[J]. 中国水利, 2011, 13(56): 35-37.

[4] 韩晓洋, 邵宏强, 李佰国. GPRS 技术在电力远程抄表系统中的应用[J]. 电子测量与仪器学报, 2005, 19(4): 81-84.

[5] 勾智慧, 舒大兴. 山洪灾害防御监测与预警无缝连接技术[J]. 中国防汛抗旱, 2010, 6(21): 11-13.

[6] Ryan Anklam. Custom error handling using AJAX enhancing the interactive experience[J]. Coldfusion Developer's Journal, 2006, 8(2): 14-17.

(上接第 125 页)

的实时数据采集和监控,克服了已有监控方式的不足,具有成本低、维护容易和通信简单等诸多优点。

参考文献

[1] 张杰, 黎耀贵, 杨冬升. 现代农业节水灌溉自动控制系统设计方案分析与选择[J]. 中国水运学报, 2008, 8(3): 145-146.

[2] 杨治秋, 柴宝杰. 无线传感器网络在农业信息监控系统中的作用[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(35): 22 160-22 161.

[3] Mainwaring A, Polastre J, Szewczyk R, et al. Wireless sensor networks for habitat monitoring[C] //Proceedings of the 1st ACM International Workshop on Wireless Sensor Networks and Applications. Atlanta: ACM, 2002: 88-97.

[4] 严萍, 张兴敢, 柏业超, 等. 基于物联网技术的智能家居系统[J]. 南京大学学报, 2012, 48(1): 26-32.

[5] Jeremy Elson, Lewis Girod, Deborah Estrin. Fine-grained

network time synchronization using reference broadcasts [C] //Fifth Symposium Operating Systems Design and Implementation. Boston: IEEE, 2002: 1-2.

[6] 刘强, 崔莉, 陈海明. 物联网关键技术与应用[J]. 计算机科学, 2010, 37(6): 1-4.

[7] 刘洋, 杨维. 基于物联网的农田环境监控无线传感器网络的管理[J]. 中国农学通报, 2011, 27(30): 297-302.

[8] 张军, 尚敏, 陈剑. 基于 3G 技术的智能农业远程监控与管理系统[J]. 计算机测量与控制, 2011, 19(5): 1 058-1 061.

[9] 金晓波, 宋良图. 农田信息采集系统的软硬件设计[J]. 仪表技术, 2011, 6(1): 19-24.

[10] 徐刚, 陈立平, 张瑞瑞, 等. 基于精准灌溉的农业物联网应用研究[J]. 计算机研究与发展, 2010, 47(S1): 333-337.

[11] 秦双龙, 赵海峰. 基于无线传感器网络的智能节水灌溉系统[J]. 电气自动化, 2012, 34(3): 18-21.

* 文章编号:1000-5811(2012)06-0135-04

双层石墨烯非对称波导中导模的色散关系

彭 嫖, 李冠强, 张 鹏, 刘建科
(陕西科技大学 理学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:从具有能隙的双层石墨烯载流子所满足的哈密顿量出发,研究了非对称外势产生的波导结构中导模的存在性.在给定不同外势区域波函数的情况下,利用势垒边界处波函数的连续性条件,解析推导出了非对称波导中导模的色散关系,讨论了双层石墨烯的能隙对导模性质的影响.该研究为基于双层石墨烯波导器件的实际应用提供了理论依据.

关键词:双层石墨烯;非对称波导;可控能隙;色散关系

中图法分类号:O47 文献标识码:A

Dispersion relationship for guided modes in bilayer graphene-based asymmetric waveguides

PENG Ping, LI Guan-qiang, ZHANG Peng, LIU Jian-ke
(College of Science, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Based on the Hamiltonian of carriers in bilayer graphene with energy band gap, the existence of the guided modes in asymmetric waveguides induced by the unequal external potentials is investigated. Given the wavefunctions for the different regions and using the continuity conditions at the interfaces of the potential barriers, the dispersion relationship for the guided modes in asymmetric waveguides is derived analytically. Meanwhile, the effect of the energy band gap on the characteristic of the guided modes is discussed. This study will provide a theoretical basis for the practical applications of bilayer graphene-based waveguide devices.

Key words: bilayer graphene; asymmetric waveguides; controllable band gap; dispersion relationship

0 引言

单层石墨烯是能够在环境中独力稳定存在的严格意义上的二维晶体.碳原子以六方形的蜂巢结构有序排列在二维平面上,每个晶包包含两个地位等价的碳原子,在动量空间形成两种不同类型的三角布拉维子晶格^[1].石墨烯中电子和空穴载流子具有双旋量,即载流子除了具有通常的自旋外,还存在与其子晶格相联系的赝自旋,后者与载流子的手征性相联系.石墨烯中的手征性也经常用于指电子和空穴能谱的额外对称性,类似于量子电动力学中的手征性.石墨烯的电子能带结构可以借助于最近

* 收稿日期:2012-08-27
基金项目:咸阳市科学技术研究发展计划项目(2012K16-09);陕西省教育厅科技计划项目(11JK0556);陕西省自然科学基金研究计划项目(2011JMJ014)
作者简介:彭 嫖(1981—),女,湖南沅江人,讲师,研究方向:低维纳米材料与器件

邻紧束缚模型进行研究. 在低能情形下, 单层石墨烯载流子的能量只依赖于动量且二者成线性关系, 类似于无质量的相对论粒子. 石墨烯中载流子的手征性和相对论性导致其具有完全不同于传统材料的电学输运行为, 如双极性电场效应、最小电导率以及克莱恩隧穿等^[2]. 这些优良的性质使其极有可能代替硅而成为新一代具有基础性的电子材料, 对未来的科学技术产生深远的影响^[3].

与单层石墨烯相比, 双层石墨烯存在层间的范德瓦尔斯相互作用, 具有抛物形的能量动量色散关系, 能谱中导带和价带之间是有能隙的. 在电子学上, 能隙作为控制晶体管开关的重要参量, 在数字电子器件的应用中显得尤为重要^[4]. 双层石墨烯中能隙与外部电场密切相关, 因而是能够由电场控制其半导体属性的材料. 在电子输运性质上, 双层石墨烯与单层石墨烯也是完全不同的, 比如克莱恩隧穿效应^[5]. 双层石墨烯克莱恩隧穿的特点与单层完全不同, 在电子垂直入射时并不是完全穿过势垒, 而是被完全反射, 这一性质将会为纳电子器件间的电流阻断创造条件.

近年来, 石墨烯中电子的类光学行为引起了人们极大的研究兴趣. 在弹道输运情形下, 石墨烯中电子受势的散射可以通过与光的反射和折射等效应相类比而得到理解. 一系列经典的光学现象在石墨烯这种新材料中得到了新的展示, 如石墨烯中电子的聚焦、超准直、布拉格反射以及古斯-汉欣位移等^[6]. 另外, 石墨烯电子波导也分别在理论上和实验上得到了人们的深入研究^[7-9]. 这些波导结构主要基于静电场和恒定磁场的束缚效应而构造. 文献[7]研究了具有对称量子阱结构的石墨烯波导中电子的传输性质. 该对称波导由外部所加的直流电压来形成. 通过非均匀静电势虽然能产生真正的束缚态, 但是由于存在克莱恩隧穿效应, 静电束缚并不是很强. 采用具有能隙的双层石墨烯来构造非对称波导, 可以改善单层石墨烯克莱恩隧穿引起的电子损失.

本文在已有研究基础上, 探讨基于双层石墨烯非对称量子阱波导中导模的性质. 该非对称量子阱型的波导结构可以由加在石墨烯不同区域上的不同直流电压来控制, 波导结构的非对称性可以任意改变, 在实际应用中比磁束缚更加灵活方便. 在下文中, 从双层石墨烯中狄拉克载流子所满足的哈密顿量出发, 在给定不同势垒区波函数的情况下, 利

用势垒边界处的连续性条件, 解析推导出了非对称波导中导模的色散关系, 并讨论了双层石墨烯的能隙对导模性质的影响.

1 理论模型

双层石墨烯中载流子所满足的哈密顿为^[10]

$$H = \frac{v^2}{\gamma} \hat{\sigma} \cdot (-p_x^2 + p_y^2, -2p_x p_y, \frac{\gamma \Delta}{2v^2}) + V \tag{1}$$

其中 $p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ 和 $p_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}$ 分别为 x 和 y 方向载流子的动量算符, $\hat{\sigma} = (\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z)$ 为泡利矩阵, $\gamma \approx 390 \text{ meV}$ 为石墨烯层间的耦合强度, $v \approx 10^6 \text{ m/s}$ 为电子的费米速度, Δ 为双层石墨烯能谱中导带和价带间的能量间隔, 即能隙. 考虑如图 1 所示的非对称量子阱波导结构, 相应的外部静电势为

$$V(x) = \begin{cases} V_1, & x < 0 \\ V_2, & 0 < x < d \\ V_3, & x > d \end{cases} \tag{2}$$

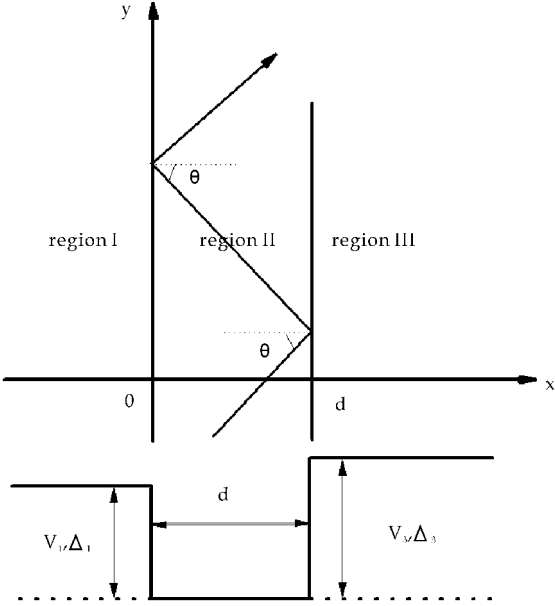


图 1 双层石墨烯非对称波导结构示意图

这里, V_1 表示区域 I 所加的外势, V_3 表示区域 III 所加的外势, 区域 II 中的外势 $V_2 = 0$. 能隙 Δ 可以通过外势来控制, 文献[2]给出了双层石墨烯中能隙与外部静电势的关系 $\Delta = 2V - 4V^3/\gamma^2$. 除此之外, 石墨烯的化学掺杂或与衬底的相互作用也是控制能隙的有效手段. $d = 200 \text{ nm}$ 为波导的宽度. 对于两边约束不对称的波导结构, 有 $V_1 \neq V_3$. 本文中假设总满足 $V_1 < V_3$.

石墨烯中电子遇到势垒会发生散射. 定义电子

的入射角 θ 为入射方向与势垒交界面法线方向之间的夹角, 如图 1 所示. 如果入射角大于某个临界角, 狄拉克电子会发生类似于光学中的全反射效应, 电子将会沿 y 方向发生定向输运. 显然, 在该非对称电子波导中, 导模的存在性是由多次全反射引起的. 全反射临界角可以由式 $\sin\theta_1 = k_{+1}/k_{+2}$ 和 $\sin\theta_2 = k_{+3}/k_{+2}$ 来确定, 其中

$$k_{\pm 1} = \sqrt{2m |E - V_1 \pm \Delta_1/2|} / \hbar,$$

$$k_{\pm 2} = \sqrt{2m |E \pm \Delta_2/2|} / \hbar,$$

$k_{\pm 3} = \sqrt{2m |E - V_3 \pm \Delta_3/2|} / \hbar$ 分别代表区域 I, 区域 II 和区域 III 中电子的波矢. E 为电子的入射能量, $m = \frac{\gamma}{2v^2}$ 为电子的有效质量, \hbar 为约化普朗克常量. 当 $\theta > \theta_i (i=1, 2)$ 时, 电子在量子阱波导两势垒边界发生全内反射, 电子将在波导中进行无损失的传输.

与石墨烯赝自旋子晶格相联系的波函数记为 $\Psi = [\Psi_A, \Psi_B]^T$, Ψ_A 和 Ψ_B 分别对应两不同子晶格的光滑包络函数. 由于 y 方向的平移不变性, 不含时的波函数为 $\Psi_v(x, y) = \psi_v(x) e^{ik_y y}$, $v = A, B$, 因而可得

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} - 2k_y \frac{d}{dx} + k_y^2 \right) \psi_A = s_{+j} k_{+j}^2 \psi_B \quad (3)$$

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} - 2k_y \frac{d}{dx} + k_y^2 \right) \psi_B = s_{-j} k_{-j}^2 \psi_A \quad (4)$$

其中 $s_{\pm j} = \text{sgn}(E - V_j \pm \Delta_j/2)$ ($j=1, 2, 3$), $k_y = k_{+2} \sin\theta$, $k_x = k_{+2} \cos\theta$.

$$\tan(k_x d) = \frac{2k_x k_y (s_{+2} s_{+3} \chi_2 \sin^2 \theta_1 - s_{+1} s_{+2} \chi_1 \sin^2 \theta_2)}{s_{+1} s_{+3} \chi_1 \chi_2 + s_{+2} s_{+3} \chi_2 (k_x^2 - k_y^2) \sin^2 \theta_1 + \sin^2 \theta_2 [s_{+1} s_{+2} \chi_1 (k_x^2 - k_y^2) + k_{+2}^4 \sin^2 \theta_1]} \quad (11)$$

方程(11)是一个超越方程, 很难得出其解析解. 为了能直观的看出导模的特征, 我们用图解法给出方程(11)所确定的色散曲线, 并说明本文提出

$$F = \frac{2k_x k_y (s_{+2} s_{+3} \chi_2 \sin^2 \theta_1 - s_{+1} s_{+2} \chi_1 \sin^2 \theta_2)}{s_{+1} s_{+3} \chi_1 \chi_2 + s_{+2} s_{+3} \chi_2 (k_x^2 - k_y^2) \sin^2 \theta_1 + \sin^2 \theta_2 [s_{+1} s_{+2} \chi_1 (k_x^2 - k_y^2) + k_{+2}^4 \sin^2 \theta_1]}$$

在同一坐标系中作出函数 F 和 $\tan(k_x d)$ 随 $k_x d$ 的变化曲线. 交叉点的个数和位置对应于存在稳定导模的个数和该导模存在所满足的参数取值条件. 取入射能量 $E = 50$ meV, 外势取值 $V_1 = E/2$ 和 $V_3 = 2E/3$ 时, 给出如图 2(a) 所示的色散曲线. 在这种情况下, 波导交界面处势垒的值小于入射电子的能量, 电子表现为准经典的运动. 从图中看到, 该色散关系曲线有 5 个交叉点, 表明在这样的参数取值下系统存在 5 个稳定的波导模式. 交叉点的横坐标 $k_x d$ 的值分别为 2.80、5.61、8.40、11.14、13.85. 当

2 主要结果

在三个不同区域中, 赝自旋波函数为

$$\psi_A = \begin{cases} Ae^{a_1 x}, & x < 0 \\ B \cos(k_x x) + C \sin(k_x x), & 0 < x < d \\ De^{-a_2(x-d)}, & x > d \end{cases} \quad (5)$$

和

$$\psi_B = \begin{cases} \frac{s_{+1} \chi_1}{k_{+1}^2} Ae^{a_1 x}, & x < 0 \\ \frac{s_{+2}}{k_{+2}^2} [T_1 \cos(k_x x) + T_2 \sin(k_x x)], & 0 < x < d \\ \frac{s_3 \chi_2}{k_3^2} De^{-a_2(x-d)}, & x > d \end{cases} \quad (6)$$

其中 $s_1 = \text{sgn}(E - V_1)$, $s_2 = \text{sgn}(E)$, $s_3 = \text{sgn}(E - V_3)$, $\alpha_1 = \sqrt{k_{+2}^2 \sin^2 \theta - k_{+1}^2}$, $\alpha_2 = \sqrt{k_{+2}^2 \sin^2 \theta - k_{+3}^2}$, $\chi_1 = \alpha_1^2 - 2\alpha_1 k_y + k_y^2$, $\chi_2 = \alpha_2^2 + 2\alpha_2 k_y + k_y^2$, $T_1 = -Bk_x^2 - 2Ck_x k_y + Bk_y^2$, $T_2 = -Ck_x^2 + 2Bk_x k_y + Ck_y^2$. 当 $0 < V_1 < V_3 < 2E$ 时, α_1 和 α_2 表示消失波的衰减常数.

在边界 $x=0$ 和 $x=d$ 处应用连续性条件, 得到

$$A = B, \quad (7)$$

$$B \cos(k_x d) + C \sin(k_x d) = D \quad (8)$$

$$s_{+1} k_{+2}^2 A \chi_1 = s_{+2} k_{+1}^2 T_1 \quad (9)$$

$$s_{+3} k_{+2}^2 D \chi_2 = s_{+2} k_{+3}^2 [T_1 \cos(k_x d) + T_2 \sin(k_x d)] \quad (10)$$

联立求解以上方程, 得系统的色散关系为

的非对称波导中稳定波导模式的存在情况. 令方程(11)右边的表达式为

外势取值 $V_1 = 4E/3$ 和 $V_3 = 3E/2$, 给出图 2(b) 所示的色散曲线. 此时交界面处势垒的值大于入射电子的能量, 电子表现为量子化的隧穿行为. 色散关系曲线中仍然有 5 个交叉点, 曲线的横坐标 $k_x d$ 分别为 2.93、5.87、8.85、11.82、14.93. 两种情况下曲线的变化趋势虽然有所不同, 但交叉点的个数都是 5 个, 交叉点的位置非常接近. 单层石墨烯中, 在势垒高度、宽度以及电子的入射能给定的情况下, 这些位置只依赖于电子的入射角. 双层石墨烯有一个可调控的能隙. 双层石墨烯中能隙的改变不仅也

会影响交叉点的个数,还能影响交叉点的位置,从而影响稳定导模的存在形式,是一个非常重要的控制参量. 本文的研究表明,可以通过施加非对称外部静电势的方法改变能隙,对石墨烯波导结构中电子的传输模式进行调控.

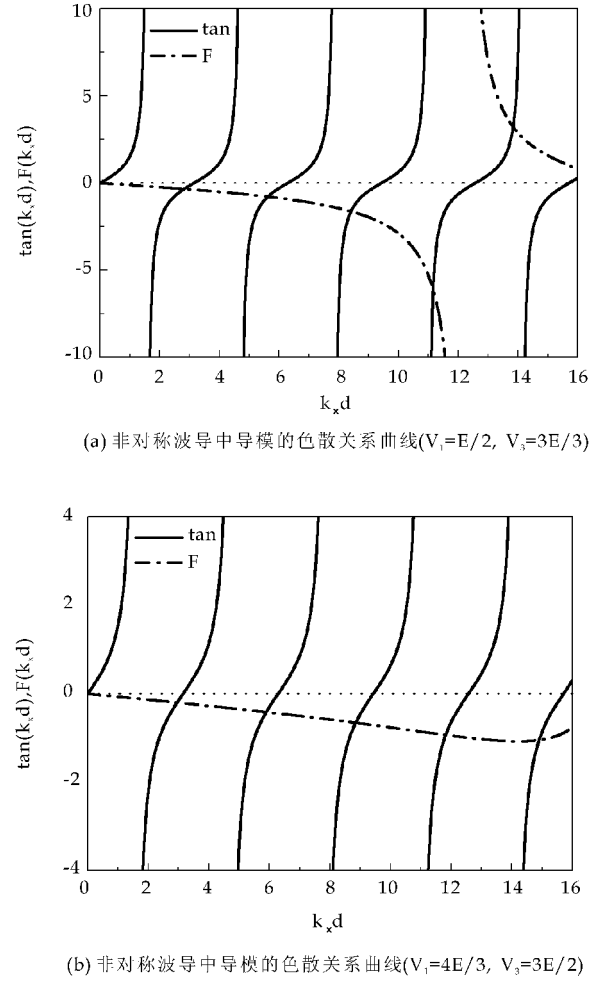


图 2 非对称波导中导模的色散关系曲线

3 结束语

本文研究了基于双层石墨烯的非对称量子阱波导中导模的性质. 从双层石墨烯中载流子所满足的哈密顿量出发,对不同外势下载流子的运动特点进行了分析. 利用势垒边界处的连续性条件,解析推导出了非对称波导中导模的色散关系,并讨论了双层石墨烯的能隙对导模性质的影响. 结果表明,双层石墨烯中能隙的改变不仅会影响交叉点的个数,还能影响交叉点的位置,从而影响稳定导模的存在形式,是一个非常重要的可控参量. 这就表明,人们可以通过施加非对称外部静电势的方法改变能隙,达到控制石墨烯波导结构中电子传输模式的目的. 该研究结果有利于基于石墨烯材料量子器件

的实际应用.

参考文献

[1] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, et al. The electronic properties of graphene [J]. Rev. Mod. Phys., 2009, 81(1): 109-162.

[2] S. D. Sarma, S. Adam, E. H. Hwang, et al. Electronic transport in two-dimensional graphene [J]. Rev. Mod. Phys., 2011, 83(2): 407-470.

[3] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, et al. Graphene photonics and optoelectronics [J]. Nat. Photon., 2010, 4: 611-622.

[4] F. N. Xia, D. B. Farmer, Y. -M Lin, et al. Graphene field-effect transistors with high on/off current ratio and large transport band gap at room temperature [J]. Nano Lett., 2010, 10(2): 715-718.

[5] M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, A. K. Geim. Chiral tunnelling and the klein paradox in graphene [J]. Nat. Phys., 2006, 2: 620-625.

[6] S. Ghosh, M. Sharma. Electron optics with magnetic vector potential barriers in graphene [J]. J. Phys. : Condens. Matter, 2009, 21(29): 292204 (8pp).

[7] F. M. Zhang, Y. He, Xi Chen. Guided modes in graphene waveguides [J]. Appl. Phys. Lett., 2009, 94(21): 212105 (3pp).

[8] J. R. Williams, Tony Low, M. S. Lundstrom, et al. Gate-controlled guiding of electrons in graphene [J]. Nat. Nanotech., 2011, 6: 222-225.

[9] N. Myoung, G. Ihm, S. J. Lee. Magnetically induced waveguide in graphene [J]. Phys. Rev. B, 2011, 83(11): 113407 (4pp).

[10] S. Park, H. -S. Sim. Klein tunneling and berry phase in bilayer graphene with band gap [J]. Phys. Rev. B, 2011, 84(23): 235432 (6pp).

* 文章编号:1000-5811(2012)06-0139-04

对幂等矩阵的研究

张 慧

(陕西科技大学 理学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:在实数范围内研究幂等矩阵. 给出幂等矩阵的定义, 指出幂等矩阵的一些应用. 罗列并证明了幂等矩阵的性质, 对部分性质有更深层次的描述, 从多个角度深入研究了与幂等矩阵有关的结论, 在适当的地方附有例题, 使得抽象内容变得容易理解.
关键词:矩阵; 幂等矩阵; 矩阵的秩; 矩阵对角化
中图法分类号:O151.21 **文献标识码:**A

A research on idempotent matrix

ZHANG Hui

(College of Science, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: This is a summary of research within the real number on idempotent matrix. Giver a definition of idempotent matrices, meanwhile the author lists and proves the nature of idempotent matrix . As for part of the features of idempotent matrix there is a study in-depth. When it comes to the conclusion of idempotent matrix there is a careful study from various angles with appropriate examples in the right places, which makes abstract content become easier to understand.
Key words: matrix; idempotent matrix; rank of matrix; diagonalization of matrix

0 引言

矩阵在线性代数中的角色就如同实数在中小学数学中的角色一样,很多相对复杂的问题都可以用矩阵来表达,从而用有关矩阵的理论与方法来解决. 幂等矩阵是一种特殊的矩阵,它具有较好的性质和实际应用,幂等矩阵在可对角化矩阵的分解中具有重要的作用,同时也为空间的投影过程提供了一种工具.

幂等矩阵是很多国内外学者都感兴趣的一种矩阵,例如:文献[1]研究了次幂等正交矩阵集中的等价关系;文献[2]研究了坡上幂等矩阵的构造,文献[3]研究了幂等矩阵线性组合的可逆性等等.

时下,全世界都进入到了信息化时代,在信息的传输和存储中,安全是非常重要的. 一般说来,信息系统的安全是指保证信息在系统中的保密性、完整性和认证性. 其中认证性是为了能够识别和确认信息的真伪,防止敌方的主动攻击. 认证码是解决信息认证问题的一种方法. 张晓艳^[5]认为具有仲裁的认证码既要防止敌手的欺骗,又要防止发方和收方的相互欺骗. 并利用特征不为 2 的有限域 F_q 上的幂等矩阵的标准型构造了一个带仲裁的认证码,还计算了这个码的参数.

幂等矩阵的应用不止这些,有些还在挖掘之中. 因此,幂等矩阵值得深入研究.

本文的主要亮点有:

(1)用归纳法证明了性质“设 A 为幂等矩阵,则 $A^k = A$,其中 k 为正整数.”

* 收稿日期:2012-10-11
作者简介:张 慧(1959—),女,陕西户县人,副教授,研究方向:基础数学

(2) 挖掘出二阶矩阵为幂等矩阵时,其各元素之间的关联关系.

(3) 用矩阵的秩与其伴随矩阵的秩之间的关系及相似矩阵的有关理论证明了幂等矩阵的伴随矩阵仍然是幂等矩阵;

(4) 对幂等矩阵一定能对角化做了透彻的分析.

(5) 命题“设 A 为幂等矩阵,则 $(A+E)^k$ 可逆,且 $[(A+E)^k]^{-1} = \left(E - \frac{1}{2}A\right)^k$,其中 $k=1,2,3,\dots$ ”的给出和证明.

1 定义

设 A 为 $m \times n$ 阶矩阵,如果 $A^2=A$,则称 A 为幂等矩阵.

设 O 为 n 阶零矩阵,由于 $O^2=O$,所以零矩阵是幂等矩阵. n 阶零矩阵的特征值是 $0(n$ 重),任何 n 维非零列向量都是与之对应的特征向量,零矩阵是特殊的对角矩阵.

设 E 为 n 阶单位矩阵,由于 $E^2=E$,所以单位矩阵也是幂等矩阵. n 阶单位矩阵的特征值是 $1(n$ 重),任何 n 维非零列向量都是与之对应的特征向量,单位矩阵本身就是对角矩阵.

说明:在下文中,用 E 表示单位矩阵,其阶数与所在题中矩阵的阶数一致;用 A^* 表示矩阵 A 的伴随矩阵;用 A^T 表示矩阵 A 的转置矩阵;用 A^{-1} 表示矩阵 A 的逆矩阵;用 $R(A)$ 表示矩阵 A 的秩.

2 性质及证明

性质 1 幂等矩阵一定是方阵.

证: 设 A 为幂等矩阵,则 $A^2=A$,即 $AA=A$,按照矩阵乘法的定义知,矩阵 A 的列数与行数必须相等,即 A 是方阵.

性质 2 设 A 为幂等矩阵,则 $A^k=A$,其中 k 为正整数.

证: 因为 A 是幂等矩阵,所以 $A^2=A$. 对等式两边左乘 A ,得

$$AA^2=AA; \quad A^3=A^2=A;$$

假设对于正整数 $k-1$ 有 $A^{k-1}=A$ 成立,

由于 $A^k=A^{k-1}A=AA=A^2=A$,所以 $A^k=A$ 对于一切正整数 k 都成立.

性质 3 设 A 为幂等矩阵,则 $|A|=0$,或 $|A|=1$.

证: 因为 A 是幂等矩阵,所以

$$A^2=A, \quad |A^2|=|A|$$

$$|AA|=|A| \cdot |A|=|A|^2=|A| \Rightarrow |A|=0 \text{ 或 } |A|=1.$$

性质 4 设 A 为幂等矩阵,且 A 可逆,则 A 为单位矩阵.

证明: 因为 A 是幂等矩阵,所以 $A^2=A$. 对等式两边左乘 A^{-1} ,得 $A=E$,即 A 为单位矩阵.

推论: 任何非单位矩阵的幂等矩阵一定是不可逆矩阵.

3 拓广及诠释

幂等矩阵 A 符合 $A^2=A, A(A-E)=0$,不能由此误认为幂等矩阵要么是零矩阵,要么是单位矩阵,二者必居其一. 下面的例 1 有助于认清这一点.

例 1 设 $A = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$,问 a, b, c, d 满足什么条件时, A 为幂等矩阵?

解 因为

$$A^2 = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a^2+bc & ab+bd \\ ca+dc & cb+d^2 \end{pmatrix},$$

要使 A 为幂等矩阵,必须

$$\begin{pmatrix} a^2+bc & ab+bd \\ ca+dc & cb+d^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix},$$

$$\text{即有} \quad \begin{cases} a^2+bc=a \\ ab+bd=b \\ ca+dc=c \\ cb+d^2=d \end{cases}$$

当 $b \neq 0$ 且 $c \neq 0$ 时, $a+d=1, bc=a-a^2$, 这 $A = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$ 为幂等矩阵. 这只是一种情况,其它的可以

类似的去讨论. 比如取 $a=d=\frac{1}{2}, b=\frac{1}{4}, c=1$, 那么

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{4} \\ 1 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \text{ 就是一个幂等矩阵; } \begin{pmatrix} 3 & -6 \\ 1 & -2 \end{pmatrix} \text{ 也是一个}$$

幂等矩阵,这两个矩阵都不是零矩阵,也都不是单位矩阵.

$$\text{幂等矩阵} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{4} \\ 1 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \text{ 的特征多项式为}$$

$$f(\lambda) = \left(\lambda - \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{1}{4} = \lambda^2 - \lambda = \lambda(\lambda - 1)$$

特征值为 $\lambda_1=0, \lambda_2=1$.

$$\text{幂等矩阵} \begin{pmatrix} 3 & -6 \\ 1 & -2 \end{pmatrix} \text{ 的特征多项式为}$$

$f(\lambda) = (\lambda - 3)(\lambda + 2) + 6 = \lambda^2 - \lambda = \lambda(\lambda - 1)$,
特征值为 $\lambda_1 = 0, \lambda_2 = 1$.

事实上,幂等矩阵的特征值只可能是 0 或 1,不可能是别的数字,下面命题 7 的推论 1 肯定了这一点.

例 2 (此题为备用例题)^[4] 设 A 为 n 阶矩阵 ($n \geq 2$),证明

$$R(A^*) = \begin{cases} n, & R(A) = n, \\ 1, & \text{当 } R(A) = n - 1 \\ 0, & R(A) \leq n - 2 \end{cases}$$

证:(1) 因为对于任何 n 阶矩阵 A ,其伴随矩阵 A^* 也是 n 阶矩阵,且有

$$AA^* = |A|E, \quad |A||A^*| = |A|^n$$

所以,当 $R(A) = n$ 时,有 $|A| \neq 0, |A^*| \neq 0$. 故 A^* 可逆, $R(A^*) = n$.

(2) 当 $R(A) = n - 1$ 时,定有 $|A| = 0$,但是 A 中至少存在一个 $n - 1$ 阶子式不等于 0,故 $R(A^*) \geq 1$;另一方面,由于 $AA^* = |A|E = 0, A^*$ 的列向量都是齐次线性方程组 $AX = 0$ 的解向量,

$0 \leq R(A^*) \leq n - R(A) = n - (n - 1) = 1$
因此 $R(A^*) = 1$.

(3) 当 $R(A) \leq n - 2$ 时, n 阶矩阵 A 的所有 $n - 1$ 阶子式等于 0,从而其伴随矩阵 A^* 的所有元素都是 0,故 $R(A^*) = 0$.

例 3 设 A, B 为同阶方阵, $AB = A$ 且 $BA = B$,证明 A 与 B 都是幂等方阵.

证: $AB = A, (AB)A = AA, A(BA) = A^2$
又 $A(BA) = AB = A$ 因此 $A^2 = A, A$ 为幂等矩阵.

同理可得, B 也是幂等方阵.

A, B 为同阶方阵, $AB = A$ 且 $BA = B$,这只是 A 与 B 都是幂等方阵的充分条件,反过来是不成立的,例如:

$$A = \begin{pmatrix} 4 & 4 & 0 \\ -3 & -3 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad B = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & -6 \\ 0 & 1 & -2 \end{pmatrix}$$

$$A^2 = \begin{pmatrix} 4 & 4 & 0 \\ -3 & -3 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 4 & 4 & 0 \\ -3 & -3 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4 & 4 & 0 \\ -3 & -3 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = A$$

$$B^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & -6 \\ 0 & 1 & -2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & -6 \\ 0 & 1 & -2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & -6 \\ 0 & 1 & -2 \end{pmatrix} = B$$

因此 A 与 B 都是幂等矩阵. 但是

$$AB = \begin{pmatrix} 4 & 4 & 0 \\ -3 & -3 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & -6 \\ 0 & 1 & -2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4 & 12 & -24 \\ -3 & -9 & 18 \\ 0 & 1 & -2 \end{pmatrix} \neq A$$

那么,当幂等矩阵 A 与 B 满足什么条件时,有 $AB = A$ 且 $BA = B$ 成立呢?

显然,当 A 与 B 都是零矩阵或者都是单位矩阵时,等式 $AB = A$ 与 $BA = B$ 都成立,而零矩阵和单位矩阵恰好都是幂等矩阵. 因此,当幂等矩阵 A 与 B 都是零矩阵或者都是单位矩阵时, $AB = A$ 与 $BA = B$ 都成立.

当幂等矩阵 A 与 B 既不是零矩阵也都不是单位矩阵时,如果 $A + E$ 可逆,且 $B + E$ 也可逆,就有等式 $AB = A$ 与 $BA = B$ 都成立. 这是因为:要使 $AB = A$ 与 $BA = B$ 恒成立,必须

$$\begin{aligned} AB - A &= A(B - E) = A(B^2 - E) \\ &= A(B - E)(B + E) \equiv 0, \\ BA - B &= B(A - E) = B(A^2 - E) \\ &= B(A - E)(A + E) \equiv 0, \end{aligned}$$

命题 1 设 A 为幂等矩阵,则其转置矩阵也是幂等矩阵.

证: 因为 A 是幂等矩阵,所以 $A^2 = A$,即 $AA = A$.

那么 $(AA)^T = A^T, A^T A^T = A^T, (A^T)^2 = A^T$, 即,幂等矩阵 A 的转置矩阵也是幂等矩阵.

命题 2 设 A 为 n 阶幂等矩阵,证明其伴随矩阵 A^* 也是幂等矩阵.

证: 分 3 种情况讨论.

(1) A 为 n 阶可逆矩阵.

根据性质 4,得 $A = E$, 那么 $A^* = E$. 因为单位矩阵是幂等矩阵,所以 A^* 是幂等矩阵.

(2) $R(A) \leq n - 2$.

由上例知, $R(A^*) = 0 \Rightarrow A^*$ 是零矩阵. 因为零矩阵是幂等矩阵,所以 A^* 是幂等矩阵.

(3) $R(A) = n - 1$.

此时, $|A| = 0, A^* A = |A|E = 0$.

由上例知, $R(A^*) = 1$,将 A 按列分块,设 $A = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$, 则方阵 A 的列向量都是齐次线性方程组 $A^* X = 0$ 的解向量, $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ 的最大无关组含 $n - 1$ 个向量,不妨设为 $\alpha_{i_1}, \alpha_{i_2}, \dots, \alpha_{i_{n-1}}$, 因为 $A^* \alpha_{i_1} = 0\alpha_{i_1}, A^* \alpha_{i_2} = 0\alpha_{i_2}, \dots, A^* \alpha_{i_{n-1}} = 0\alpha_{i_{n-1}}$ 所以, $\lambda = 0$ 是 A^* 的 $n - 1$ 重特征值. 又因为 $R(A^*) = 1$,所以 $\lambda = 1$ 是 A^* 的特征值,存在非零向量 β ,使得 $A^* \beta = 1 \cdot \beta$,且 $\alpha_{i_1}, \alpha_{i_2}, \dots, \alpha_{i_{n-1}}, \beta$ 线性无关. 根据定理: n 阶矩阵 A 与对角阵相似的充分必要条件是

A 有 n 个线性无关的特征向量, 知 A^* 与对角阵相似, 即存在可逆矩阵 P , 使得

$$P^{-1}A^*P = \Lambda = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & \cdots & 0 \end{pmatrix},$$

$$A^* = P\Lambda P^{-1},$$

$$\begin{aligned} (A^*)^2 &= (P\Lambda P^{-1})(P\Lambda P^{-1}) = P\Lambda(P^{-1}P)\Lambda P^{-1} \\ &= P\Lambda^2 P^{-1} = P\Lambda P^{-1} = A^* \end{aligned}$$

故 A^* 是幂等矩阵. 这就证明了“如果 A 为 n 阶幂等矩阵, 则其伴随矩阵 A^* 也是幂等矩阵”的结论.

命题 3 同阶可交换的幂等矩阵的乘积是幂等矩阵.

证: 设 A, B 是任意的同阶可交换的幂等矩阵, 即有 $A^2 = A, B^2 = B, AB = BA$, 由于

$$\begin{aligned} (AB)^2 &= (AB)(AB) = A(BA)B \\ &= A(AB)B = AAB B = A^2 B^2 = AB \end{aligned}$$

所以, 同阶可交换的幂等矩阵的乘积是幂等矩阵.

命题 4 设 A 为 n 阶幂等矩阵, 则矩阵 $A - E$ 的列向量都是奇次线性方程组 $AX = 0$ 的解向量.

证: 因为 A 是 n 阶幂等矩阵, 所以

$$A^2 = A, A(A - E) = 0$$

将 $A - E$ 按列分块, 可设

$$A - E = (\alpha_1, \alpha_2, \cdots, \alpha_n),$$

便有 $A\alpha_i = 0$, 其中 $i = 1, 2, \cdots, n$

因此矩阵 $A - E$ 的列向量都是奇次线性方程组 $AX = 0$ 的解向量, $\alpha_1, \alpha_2, \cdots, \alpha_n$ 的极大无关组都是方程组 $AX = 0$ 的基础解系.

命题 5 如果 A 为 n 阶幂等矩阵, 则 $E - A$ 也是幂等矩阵.

证: 因为 A 是幂等矩阵, 所以 $A^2 = A$, 从而

$$\begin{aligned} (E - A)^2 &= (E - A)(E - A) \\ &= E^2 - AE - EA + A^2 \\ &= E - A - A + A \\ &= E - A \end{aligned}$$

即 $E - A$ 也是幂等矩阵.

命题 6^[4] 如果 A 为 n 阶幂等矩阵, 则 $R(A) + R(A - E) = n$.

证: 因为 A 是幂等矩阵, 所以 $A^2 = A$,

$$A(A - E) = 0, R(A) + R(A - E) \leq n;$$

又因为

$$\begin{aligned} R(A) + R(A - E) &= R(A) + R(E - A) \\ &\geq R(A + (E - A)) = R(E) = n \end{aligned}$$

所以 $R(A) + R(A - E) = n$.

命题 7 如果 A 为 n 阶幂等矩阵, 则

$$(1) A + E \text{ 可逆, 并且 } (A + E)^{-1} = E - \frac{1}{2}A;$$

$$(2) (A + E)^k \text{ 可逆, } [(A + E)^k]^{-1} = \left(E - \frac{1}{2}A\right)^k. \text{ 其中 } k = 1, 2, 3, \cdots$$

证: 因为 A 是幂等矩阵, 所以 $A^2 = A$.

$$(1) (A^2 - E) - (A + E) = (A + E)(A - 2E)$$

$$\text{而 } (A^2 - E) - (A + E) = A - E - A - E = -2E$$

$$\text{故 } (A + E)\left(E - \frac{1}{2}A\right) = E$$

$$\Rightarrow A + E \text{ 可逆, 且 } (A + E)^{-1} = E - \frac{1}{2}A.$$

(2) 由(1)知, $A + E$ 可逆,

故 $|A + E| \neq 0, |(A + E)^k| = |A + E|^k \neq 0$, $(A + E)^k$ 可逆, 且有

$$[(A + E)^k]^{-1} = [(A + E)^{-1}]^k = \left(E - \frac{1}{2}A\right)^k.$$

其中 $k = 1, 2, 3, \cdots$

命题 8 设 A 为 n 阶幂等矩阵, 则 A 可相似于对角阵, 即 A 能对角化.

证: 设 $R(A) = r$, 那么奇次线性方程组 $AX = 0$ 的解空间的维数是 $n - r$.

由命题 3 知, $R(A) + R(A - E) = n$, 即

$$R(A - E) = n - R(A) = n - r,$$

又由命题 1 知, 矩阵 $A - E$ 的列向量都是奇次线性方程组 $AX = 0$ 的解向量, 故矩阵 $A - E$ 的列向量的最大无关组含 $n - r$ 个向量, 不妨设为 $\xi_1, \xi_2, \cdots, \xi_{n-r}$, 它构成该方程组 $AX = 0$ 的基础解系.

另一方面, 与矩阵 A 的特征方程

$$(\lambda E - A)x = 0$$

比较, 由 $(0E - A)\xi_i = 0, i = 1, 2, \cdots, n - r \Rightarrow$ 对于矩阵 A , 属于特征值 0 的特征向量有 $n - r$ 个是线性无关的; 由 $(1E - A)A = 0 \Rightarrow$ 对于矩阵 A , 属于特征值的特征向量有 r 个是线性无关的; 又, 对于任何矩阵, 对应于不同特征值的特征向量一定是线性无关的, 因此矩阵 A 一共有 n 个线性无关的特征向量, A 为非亏损矩阵, A 可相似于对角阵, 即 A 能对角化.

推论 1 设 A 为 n 阶幂等矩阵, $R(A) = r$, 则 A 的特征值中, 有 r 个 1, s 个 0, 且 $r + s = n$.

推论 2 幂等矩阵的迹与秩相等.

命题 9 设 A 为 n 阶实对称幂等矩阵, $R(A) = r$, 证明

(下转第 146 页)

* 文章编号:1000-5811(2012)06-0143-04

求解多尖角区域的声波散射问题的一种方法

彭增军

(西北大学 数学系, 陕西 西安 710127)

摘要:受 Kress 变换启发,得到 N 个尖角的公式,并利用 N 个尖角的公式、位势理论和 Nystrom 方法求解多尖角区域的声波散射问题. 并给出两个数值例子,计算结果表明该方法的可行性和有效性.

关键词: Kress 变换; 尖角区域; 远场模式

中图法分类号: TG146.4 **文献标识码:** A

A method for solving the sound scattering problems in domains with corners

PENG Zeng-jun

(College of Mathematics, Northwest University, Xi'an 710021, China)

Abstract: Getting the formula of N corners is inspired by Kress transform. The formula of N corners, potentials theory and Nystrom method are used to solve the sound scattering problems in domains with corners. Numerical examples are given and the results show that the method is effective and feasible.

Key words: kress transform; domains with corners; far field pattern

0 引言

声波散射问题是一类重要的数学物理问题. R. Kress 和 D. Colton 在文献[1-3]中利用边界积分方程对这类问题做了大量的研究,其中大部分是对于光滑边界情况的研究,但是对于非光滑边界情况的研究却比较少. 文献[4,5]分别就一个尖角和四个尖角的情况进行了详细的研究,受其启发,本文利用位势理论将该方法扩展到 N 个尖角的情形,从而使其更具有一般性和普遍性.

1 N 个尖角的公式

处理尖角区域的声波散射问题,关键在于尖角

处连续性的处理. 尽管在角点处边界是连续的,能保证单层位势的核函数是连续的,但是在角点左右两端的法向量是不连续的. 这就导致了以双层位势的核函数为基本解的方向导数在角点处不连续,从而使得双层位势的核函数在角点处不连续. 不妨设 $y=(y_1(t), y_2(t))$, 其中边界外法线方向向量 $v_0(t)=(y_2'(t)-y_1'(t))$, 由文献[5]可知

$$\frac{\partial \phi_l(x,y)}{\partial v_0(y)} = \partial v_0(y) \cdot \frac{\partial \phi_l(x,y)}{\partial (y)}$$

显然在角点处 $v_0(y)$ 是不连续的. 因此引入变量替换 $t=\omega(s)$, 从而

$$v_0(t)=v_0(s)=(y_1(\omega(s)), y_2(\omega(s)))\omega'(s)$$

若 $\omega'(s)=0$, 即 $v_0(y)=0$. 这样双层位势的核函数

* 收稿日期:2012-10-20
基金项目:陕西省自然科学基金项目(2010JM1017)
作者简介:彭增军(1987—),男,陕西西安人,在读硕士研究生,研究方向:数学物理反问题

在尖角处是连续的而且等于零. 因此处理尖角区域的声波散射问题的关键就转化为寻找变量替换 $t = \omega(s)$, 满足以下两个条件:

- (1) $\omega(s)$ 是区间 $[0, 2\pi]$ 到区间 $[0, 2\pi]$ 上的单调递增函数;
- (2) 在角点处 $\omega(t) = t, \omega'(s) = 0$. 当尖角区域只有一个尖角时, 则不妨取角点处的变量为 $t = 0$, 这时可以选取如下的变量替换

$$\omega(s) = \begin{cases} 2\alpha_1 \frac{[v_1(s)]^p}{[v_1(s)]^p + [v_1(\alpha_1 - s)]^p} - \alpha_1, s \in [0, \alpha_1] \\ \vdots \\ (\alpha_i - \alpha_{i-1}) \frac{[v_i(s)]^p}{[v_i(s)]^p + [v_i(\alpha_i + \alpha_{i-1} - s)]^p} + \alpha_{i-1}, s \in (\alpha_{i-1}, \alpha_i] \\ \vdots \\ 2(2\pi - \alpha_n) \frac{[v_{n+1}(s)]^p}{[v_{n+1}(s)]^p + [v_{n+1}(4\pi - s)]^p} + \alpha_n, s \in [\alpha_n, 2\pi] \end{cases}$$

其中

$$\begin{cases} v_1(s) = \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{p}\right) \left(\frac{s}{\alpha_1}\right)^3 + \frac{1}{p} \left(\frac{s}{\alpha_1}\right) + \frac{1}{2} \\ \vdots \\ v_i(s) = \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{p}\right) \left(2 \frac{s - \alpha_{i-1}}{\alpha_i - \alpha_{i-1}} - 1\right)^3 + \frac{1}{p} \left(2 \frac{s - \alpha_{i-1}}{\alpha_i - \alpha_{i-1}} - 1\right) + \frac{1}{2} \\ \vdots \\ v_{n+1}(s) = \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{p}\right) \left(2\pi - \frac{s - \alpha_n}{2\pi - \alpha_n} - 1\right)^3 + \frac{1}{p} \left(2\pi - \frac{s - \alpha_n}{2\pi - \alpha_n} - 1\right) + \frac{1}{2} \end{cases}$$

其中 $0 \leq \alpha_1 \leq \dots \leq \alpha_i \leq \dots \leq \alpha_n \leq 2\pi, p \geq 2, t$ 为曲线上点与 x 轴正方向的夹角, $\alpha_i (i = 1, \dots, n)$ 为尖角与 x 轴正方向的夹角. 容易验证变量替换 $t = \omega(s)$ 满足以上两个条件.

2 求解尖角区域的声波散射问题

不妨考虑在均匀介质中传播的声波碰到一个无限长的柱体, 设柱体截面 $D \in R^2$, 母线平行于 z 轴. 设入射波是平面波 $u^i(x) = e^{ikx \cdot d}, x \in R^2$, 其中波数 $k > 0, d$ 为一单位向量. 入射波碰到柱体发生散射, 记总体场为 $u = u^i + u^s, u^s$ 表示散射场. 则声波散射问题归结为求 $u \in C^2(R^2 \setminus \bar{D}) \cap C(R^2 \setminus D)$ 满足:

$\Delta u + k^2 u = 0, \text{ in } R^2 \setminus \bar{D}$
 $u = 0, \text{ on } \partial D$ 及 Sommerfeld 散射条件:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \sqrt{r} \left\{ \frac{\partial u}{\partial r} - iku \right\} = 0, r = |x|$$

假定尖角在 x_0 处. 边界 $\partial D \setminus \{x_0\}$ 为 C^2 类逐段光滑的, 尖角处的夹角 $\gamma: 0 < \gamma < 2\pi$, 用单双层位势的

$\omega(s) = 2\pi \frac{[v(s)]^p}{[v(s)]^p + [v(2\pi - s)]^p}, 0 \leq s \leq 2\pi$, 其中 $v(s) = \left(\frac{1}{p} - \frac{1}{2}\right) \left(\frac{\pi - s}{\pi}\right)^3 + \left(\frac{\pi - s}{\pi}\right) + \frac{1}{2}, p \geq 2$. 容易验证变量替换 $t = \omega(s)$ 满足以上两个条件. 这便是有名的 Kress 变换. 下面将该方法推广到具有 N 个尖角的情形.

混合形式来逼近散射波 u^s
 $u(s) = \int_{\partial D} \left(\frac{\partial \phi(x, y)}{\partial \nu(y)} - i\eta \phi(x, y) \right) \varphi(y) ds(y), x \in R^2 \setminus \partial D$. 其中 $\varphi \in L^2(\partial D), \phi(x, y) = \frac{i}{4} H_0^{(1)}(k|x - y|), (x \neq y)$, 这里 $H_0^{(1)}$ 表示第一类零阶 Hankel 函数.

由文献[4]单双层位势的跳跃关系定理得到如下边界积分方程:

$$\alpha(x)\varphi(x) + 2 \int_{\partial D} \left\{ \frac{\partial \phi(x, y)}{\partial \nu(y)} - i\eta \phi(x, y) \right\} \varphi(y) ds(y) = 2f$$

该方程可以简单记为如下形式:

$$\alpha\varphi + K\varphi - i\eta S\varphi = 2f \tag{1}$$

其中当 $x = x_0$ 时, $\alpha(x) = \gamma_0/\pi$, 当 $x \neq x_0$ 时, $\alpha(x) = 1, \gamma_0$ 为 x_0 点的内角, $f = -e^{ikx \cdot d}$.

假设 ∂D 可用参数方程表示为 $x(t) = \{x_1(t), x_2(t)\}, 0 \leq t \leq 2\pi$, 则(1)式可表示为参数形式:
 $\alpha\psi(t) - \int_0^{2\pi} [L(t, \tau) + i\eta M(t, \tau)] \psi(\tau) d\tau = g(t)$

其中 $\phi(t) = \varphi(x(t)), g(t) = 2f(t)$

$$L(t, \tau) = \frac{ik}{2} \{x_2'(t)[x_1(\tau) - x_1(t)] - x_1'(t)[x_2(\tau) - x_2(t)]\} \frac{H_1^{(1)}(kr(t, \tau))}{r(t, \tau)} \quad (2)$$

$$M(t, \tau) = \frac{i}{2} H_0^{(1)}(kr(t, \tau)) \{[x_1'(\tau)]^2 + [x_2'(\tau)]^2\}^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

其中 $H_0^{(1)} = J_0 + iY_0$, J_0 和 Y_0 分别表示零阶 Bessel 函数和 Neumann 函数, $r(t, \tau) = |x(t) - x(\tau)|$, $(H_0^{(1)})' = -H_1^{(1)}$. 下面对(2), (3)式进行对数奇性分离,

$$L(t, \tau) = L_1(t, \tau) \ln(4 \sin^2 \frac{t - \tau}{2}) + L_2(t, \tau)$$

$$M(t, \tau) = M_1(t, \tau) \ln(4 \sin^2 \frac{t - \tau}{2}) + M_2(t, \tau)$$

其中

$$L_1(t, \tau) = \frac{-k}{2\pi} \{x_2'(t)[x_1(\tau) - x_1(t)] - x_1'(t)[x_2(\tau) - x_2(t)]\} \frac{J_1(kr(t, \tau))}{r(t, \tau)}$$

$$L_2(t, \tau) = L(t, \tau) - L_1(t, \tau) \ln(4 \sin^2 \frac{t - \tau}{2})$$

$$M_1(t, \tau) = -\frac{1}{2\pi} H_0(kr(t, \tau)) \{[x_1'(\tau)]^2 + [x_2'(\tau)]^2\}^{\frac{1}{2}}$$

$$M_2(t, \tau) = M(t, \tau) - M_1(t, \tau) \ln(4 \sin^2 \frac{t - \tau}{2})$$

特别当 $\tau \rightarrow t$ 时

$$L_2(t, t) = \frac{1}{2\pi} \frac{x_1'(t)x_2''(t) - x_2'(t)x_1''(t)}{[x_1']^2 + [x_2']^2}$$

$$M_2(t, t) = \left\{ \frac{i}{2} - \frac{C}{\pi} - \frac{1}{2\pi} \ln\left(\frac{k^2}{4}([x_1'(t)]^2 + [x_2'(t)]^2)\right) \right\} \{[x_1'(t)]^2 + [x_2'(t)]^2\}^{\frac{1}{2}}$$

同时(1)式又可参数化为如下形式:

$$\alpha\phi(t) - \int_0^{2\pi} K(t, \tau)\phi(\tau)d\tau = g(t) \quad (4)$$

其中 $\phi(t) = \varphi(x(t)), g(t) = 2f(t)$

$$K(t, \tau) = K_1(t, \tau) \ln(4 \sin^2 \frac{t - \tau}{2}) + K_2(t, \tau)$$

$$K_1(t, \tau) = L_1(t, \tau) + ikM_1(t, \tau)$$

$$K_2(t, \tau) = L_2(t, \tau) + ikM_2(t, \tau)$$

设 $t = \omega(s), \tau = \omega(\sigma)$ 运用文献[2] 中的公式

$$\int_0^{2\pi} f(t)dt = \int_0^{2\pi} \omega'(s)f(\omega(s))ds$$

代入(4)式, 则

$$\int_0^{2\pi} K(t, \tau)\phi(\tau)d\tau = \int_0^{2\pi} K(\omega(s), \omega(\sigma))\phi(\sigma)\omega'(\sigma)d\sigma$$

其中

$$K(\omega(s), \omega(\sigma)) = \bar{K}_1(s, \sigma) \ln(4 \sin^2 \frac{s - \sigma}{2}) + \bar{K}_2(s, \sigma)$$

$$\bar{K}_1(s, \sigma) = K_1(\omega(s), \omega(\sigma))$$

$$\bar{K}_2(s, \sigma) = K_2(\omega(s), \omega(\sigma)) - \bar{K}_1(s, \sigma) \ln(4 \sin^2 \frac{s - \sigma}{2})$$

$$\bar{K}_2(s, s) = K_2(\omega(s), \omega(s)) + 2\ln\omega'(s)K_1(\omega(s), \omega(s))$$

下面将(4)式离散化.

假设边界区域有 N 个角点, 分别为 $x_{c_i} (i = 1, \dots, N)$, 运用文献[2]中的矩形公式, (4)式最终化为下面形式

$$\alpha(x)\phi_i^{(n)} - \sum_{j=0, j \neq c_1, \dots, c_N}^{2n-1} \{R_{|i-j|}^{(n)} \bar{K}_1(s_i, s_j) + \frac{\pi}{n} \bar{K}_2(s_i, s_j)\} \alpha_j \phi_j^{(n)} = g(s_i) \quad (5)$$

其中 $i = 0, 1, \dots, 2n-1, a_j = \omega'(\frac{j\pi}{n}), s_j = \omega(\frac{j\pi}{n}), g(s_i) = g(\omega(s_i))$, 当 $x = x_{c_i}$ 时, $\alpha(x) = \gamma_{c_i}$, 当 $x \neq x_{c_i}$ 时 $\alpha(x) = 1, \gamma_{c_i}$ 为 x_{c_i} 点的内角.

由函数的渐进性可得到(5)式对应的远场模式为

$$u_\infty = \frac{e^{-i\frac{\pi}{4}}}{\sqrt{8\pi k}} \int_{\partial D} \{kv(y) \cdot \bar{x} + \eta\} e^{-ikx \cdot y} \varphi(y) ds(y),$$

| \bar{x} | = 1, 由(5)式求出 φ 后, 代入上式计算远场模式 $u_\infty(x)$.

3 数值算例

例 1 设边界曲线的参数方程表达式为

$$x(t) = (2 \sin \frac{t}{2}, -\sin t), 0 \leq t \leq 2\pi$$

例 2 设边界曲线的参数方程表达式为

$$x(t) = \begin{cases} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \tan(t)\right), s \in \left[0, \frac{\pi}{4}\right] \\ \left(\frac{1}{2} \cot(t), \frac{1}{2}\right), s \in \left(\frac{\pi}{4}, \frac{3\pi}{4}\right] \\ \left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \tan(t)\right), s \in \left(\frac{3\pi}{4}, \frac{5\pi}{4}\right] \\ \left(-\frac{1}{2} \cot(t), -\frac{1}{2}\right), s \in \left(\frac{5\pi}{4}, \frac{7\pi}{4}\right] \\ \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \tan(t)\right), s \in \left(\frac{7\pi}{4}, 2\pi\right] \end{cases}$$

计算结果如表 1 和表 2 所示, 其中 $k=1, p=8, d=(1, 0)$. 例 1 和例 2 分别给出了一个尖角和四个尖

角的例子,将其计算结果分别和文献[4]与文献[5]中的计算结果进行比较,证明该方法的有效性和可行性.

表 1 例 1 的远场模式数值解

N	Reu _∞ (d)	Imu _∞ (-d)	Reu _∞ (d)	Imu _∞ (-d)
16	-1.285 582 26	0.306 871 68	-0.530 193 32	-0.410 336 57
32	-1.285 496 14	0.306 866 43	-0.530 208 14	-0.410 945 29
64	-1.285 493 56	0.306 866 29	-0.530 210 12	-0.410 963 22
128	-1.285 493 53	0.306 866 25	-0.530 210 25	-0.410 963 66

表 2 例 2 的远场模式数值解

N	Reu _∞ (d)	Imu _∞ (-d)	Reu _∞ (d)	Imu _∞ (-d)
32	-0.985 042 16	0.126 759 88	-0.393 086 85	0.508 252 82
64	-0.980 535 63	0.129 322 82	-0.392 201 26	0.505 305 58
128	-0.980 270 60	0.129 465 37	-0.392 157 95	0.505 127 60
256	-0.980 266 05	0.129 467 78	-0.392 157 40	0.505 124 94

参考文献

[1] Colton D. ,Kress R. Integer equation methods in scattering theory[M]. New York:Springer, 1983:35-135.

[2] Kress R. Liner integral equation[M]. New York:Springer, 1989:49-96.

[3] Colton D. ,Kress R. Integer inverse acoustic and electromagnetic scattering theory [M]. New York: Springer, 1992:45-77.

[4] Kress D. A. Nystrom method for boundary integral equations in domains with corners[J]. Numer. Math,1990,58 (2): 145-161.

[5] 孟文辉. 快速多极边界元方法研究及其在求解声波传播和散射问题中的应用[D]. 西安:西北工业大学,2010:28-46.

(上接第 142 页)

$$|E+A+2A^2+3A^3+4A^4+\cdots+mA^m|\\ =\left[1+\frac{m(m+1)}{2}\right]^r$$

证:因为A是幂等矩阵,根据性质2, $A^k=A$,其中k为正整数,便有

$$E+A+2A^2+3A^3+4A^4+\cdots+mA^m\\ =E+\frac{m(m+1)}{2}A$$

又因为 $R(A)=r$,所以A有特征值1(r重),还有特征值0($n-r$ 重),那么矩阵(多项式) $E+A+2A^2+3A^3+4A^4+\cdots+mA^m$,即 $E+\frac{m(m+1)}{2}A$

就有特征值 $1+\frac{m(m+1)}{2}$ (r重)和特征值1($n-r$ 重),从而

$$|E+A+2A^2+3A^3+4A^4+\cdots+mA^m|\\ =\left[1+\frac{m(m+1)}{2}\right]^r.$$

对于幂等矩阵A,有 $R(A)=R(A^2)$,但是反过来未必成立.例如

$$B=\begin{pmatrix}1&1&1&1\\1&1&1&1\\1&1&1&1\\1&1&1&1\end{pmatrix},\quad B^2=\begin{pmatrix}4&4&4&4\\4&4&4&4\\4&4&4&4\\4&4&4&4\end{pmatrix},$$

$R(B)=R(B^2)=1$,但是 $B\neq B^2$.

实际上,对于所有的实对称矩阵A,都有 $R(A)=R(A^2)$. 这是因为

$$A^T=A\Rightarrow A^2=A^TA\\ \Rightarrow R(A^2)=R(A^TA)=R(A).$$

参考文献

[1] 周航,樊旭辉. n次幂等正交矩阵集中的等价关系[J]. 纺织高校基础科学学报,2008,21(2):255-256.

[2] 王建平. 坡上幂等矩阵的构造[J]. 纺织高校基础科学学报,2008,21(3):23-26.

[3] 张俊敏. 幂等矩阵线性组合的可逆性[J]. 纯粹数学与应用数学,2007,19(2):89-92.

[4] 张小向,陈建龙. 线性代数学习与指导[M]. 北京:科学出版社,2010.

[5] 张晓艳. 利用有限域上幂等矩阵的标准型构造带仲裁的认证码[D]. 大连:大连理工大学,2009.

* 文章编号:1000-5811(2012)06-0147-04

我国企业遭遇全球贸易救济措施情况的统计分析

祝福云, 陈晓瞰

(陕西科技大学 管理学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:WTO 及其所建立的贸易救济体系至今已有逾 18 年的历史. 十几年来, 中国一直是全球贸易救济措施的重灾区. 通过对中国多年来遭遇全球贸易救济壁垒的种类、行业 and 国别等特征进行梳理与分析, 为研究中国出口企业面对全球贸易救济情况时提供参考.

关键词:贸易救济; 统计分析; 中国

中图法分类号:F742 **文献标识码:**A

Statistical analysis on global trade remedies towards China

ZHU Fu-yun, Chen Xiao-tun

(College of Management, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Trade remedies policies constructed by WTO has a history of more than 18 years. In those years, China has been a key area who suffers trade remedies measures initiating by other countries. It summarizes features of those measures through many aspects, such as types of the remedies, industries and countries related and so on. It aims to give a reference to the study of trade remedies environment China's exporting companies face.

Key words: trade remedies; statistical analysis; China

0 引言

WTO 规则规定: 在国际贸易中, 当贸易参与方的不公平贸易行为给另一方带来实质性的损害或在无法预见的紧急状况下贸易参与方的利益受到严重损害时, 有关机构可以给予受到损害的一方帮助或救助, 即采用“贸易救济”措施保护相应产业. 当前 WTO 规则中贸易救济措施的核心可以被简单概括为“两反一保”, 即“反倾销”、“反补贴”和“保障措施”等三种具体政策措施^[1], 三者分别针对非正常的低价倾销行为、政府或有关机构对企业的补贴行为和进口数量激增的情形.

多年来, 我国已持续成为全球贸易救济措施的重灾区, 这给出口企业和行业带来了较大的负面影

响. 今后, 我国企业在国际贸易中的参与程度会进一步加深, 认清当今我国企业遭遇贸易救济措施的基本特点, 有助于企业、政府、行业协会和公众等各方认识我国出口企业在全全球贸易摩擦中的处境, 从而有利于企业和行业制定恰当的发展战略和出口战略、有利于政府建设和实施企业参与全球贸易的政策支持体系.

就“两反一补”三种贸易救济措施自身特点而言, 反倾销和反补贴措施都可以针对特定的产品和特定的国家, 而保障措施针对的是某一类产品, 不区分国家^[2]. 在本文的分析中, 主要就以中国为独立诉讼对象的反倾销和反补贴的情况进行分析, 中国被诉的保障措施的情况将另行讨论. 本文统计数据均来自 WTO 网站关于“两反一保”贸易救济措

* 收稿日期: 2012-10-15
基金项目: 温州市科技计划项目(2010R0136)
作者简介: 祝福云(1978—), 女, 河北承德人, 副教授, 研究方向: 国际贸易理论与政策、区域经济

施统计数据^[3],若无特别说明,本文数据的统计时期均为 1995 年 1 月至 2011 年 6 月。

1 我国遭遇全球贸易救济措施总体情况

(1)1995 年至 2011 年 6 月,我国持续 16 余年成为遭遇全球反倾销诉讼最多的国家,经济景气状况不佳时尤为明显。

从 WTO 历年统计数据来看,从 1995 年至 2011 年 6 月,中国持续 16 年成为遭遇全球反倾销发起对象国频率最高的国家。无论是遭遇的反倾销案件次数还是案件次数占全球案件总数的比例,在上述期间内均呈现明显的上升趋势。

从比例来看,1995~2004 年中国遭遇的反倾销次数占全球反倾销案件发起总数的最低比例为 11%,最高比例为 23%;而该比例在 2005 年突然上升至 28%,在 2006 年至 2009 年的四个年份中,分别达到了 35%、36%、38%和 38%的高比例;该比例在 2010 年有所下降,为 25%,但依然高于 2005 年以前的最高水平。

从表 1 可以发现,中国遭遇反倾销的总体趋势与全球反倾销总体趋势有一点明显不同,即全球反倾销频率在 1995 年、2007 年、2010 年等几个波谷位置的水平基本持平,总数分别为 157 次、165 次和 170 次,没有非常大的上升或下降趋势,而中国的情况却呈现出明显的上升趋势。

表 1 1995~2011 年 6 月中国遭受反倾销情况

年份	中国遭遇的 反倾销次数	全球反倾 销总数	比例/%
1995	20	157	13
1996	43	226	19
1997	33	246	13
1998	28	266	11
1999	42	358	12
2000	44	298	15
2001	55	372	15
2002	51	315	16
2003	53	234	23
2004	49	220	22
2005	56	201	28
2006	72	204	35
2007	62	165	38
2008	76	213	36
2009	77	209	37
2010	43	170	25
2011	21	68	31
合计	825	392 2	21

在 1998 年亚洲金融危机前后和 2007 年世界

金融危机前后,中国遭遇反倾销诉讼的频率出现了两次可以识别的明显的波峰特征,但是波动幅度没有全球反倾销频率波动的幅度大。这非常清楚地说明全球贸易环境与世界经济景气状况息息相关,中国参与世界经济,必然受到全球宏观经济规律的影响。

(2)从 2004 年我国遭遇第 1 起反补贴调查案件至 2011 年 6 月,中国持续成为全球遭遇反补贴最多的经济体。

与遭遇反倾销的情况类似,中国出口贸易遭遇全球反补贴措施的强度也很大。WTO 网站统计数据显示,受反补贴影响的经济体总数为 44 个,中国遭遇反补贴次数为 46 次,占全球总量 262 起的 18%,仅次于印度的 50 次(19%),排在第 2 位。

但是,如果不考虑该统计期间前半部分中国没有涉及被诉反补贴的年份,只从我国开始遭遇国际反补贴诉讼的 2004 年算起(2004 年,加拿大连续对我国发起了 3 起反补贴调查,开创了我国对外贸易领域遭遇反补贴贸易救济措施的先河),一直到 2011 年 6 月份,中国仍然是全球遭遇反补贴最多的经济体,具体可见表 2。

表 2 中国等国遭遇全球反补贴的历史情况

国家/地区	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	合计
印度	1	1	1	1	2	1	1	2	10
中国	3		2	8	11	13	6	3	46
韩国	1	1	1			1		1	5
意大利									0
欧盟						1	1		2
印度尼西亚		1	1			1			3
美国		1		1	2	4	1		9
泰国	1	1				1			3
加拿大	1								1
阿根廷			1	1		1			3
巴西			1						1
法国			1						1
台湾	1								1
南非									0
马来西亚		1			1	1			3
前 15 个国家总计	8	6	8	11	16	24	9	6	88
其他 29 个国家 /地区总计	0	0	0	0	0	4	0	2	6
总计	8	6	8	11	16	28	9	8	94

2 涉案行业集中情况测量

2.1 反倾销的情况

(1)我国反倾销被诉行业集中在贱金属、化学工业等行业,与全球反倾销案件集中的行业基本一致。

如表 3 显示,全球的 19 个涉案行业中,中国只

有两个行业没有遭遇反倾销诉讼。我国被诉行业集中程度非常高,按各行业遭遇反倾销诉讼数从多到少排列,前 5 位的行业依次是贱金属及其制品业(XV)、化学工业及其相关工业的产品业(VI)、机器设备及其零部件业(XVI)、纺织原料及纺织制品业(XI)、塑料和橡胶及各自制品业(VII),涉案比重分别达到 24%、20%、13%、9.1%和 6.7%,共计 72.8%。统计数据同时表明,1995 年至 2011 年 6 月,中国遭遇国外反倾销频率排名前 8 的行业也是此期间全球反倾销次数排名前 8 位的行业,只是具体排名顺序有所区别。

表 3 反倾销涉案行业

行业	中国被诉			全球涉案			比重差
	次数	比重	排名	次数	比重	排名	
I	2	0.2	17	54	1.4	13	-1.1
II	11	1.3	14	56	1.4	11	-0.1
III		0.0		14	0.4	17	-0.4
IV	4	0.5	16	54	1.4	12	-0.9
V	14	1.7	13	71	1.8	10	-0.1
VI	167	20.2	2	816	20.8	2	-0.6
VII	55	6.7	5	506	12.9	3	-6.2
VIII	5	0.6	15	5	0.1	18	0.5
IX	16	1.9	12	79	2.0	9	-0.1
X	20	2.4	8	197	5.0	6	-2.6
XI	75	9.1	4	301	7.7	5	1.4
XII	19	2.3	9	32	0.8	16	1.5
XIII	50	6.1	6	146	3.7	7	2.3
XIV		0.0		1	0.0	19	0.0
XV	199	24.1	1	1 071	27.3	1	-3.2
XVI	104	12.6	3	345	8.8	4	3.8
XVII	19	2.3	10	40	1.0	15	1.3
XVIII	17	2.1	11	48	1.2	14	0.8
XX	48	5.8	7	86	2.2	8	3.6
合计	825	100.0		3 922	100.0		0.0

注释:I-活动物;动物产品;II-植物产品;III-动、植物油、脂及其分解产品精制的食用油脂;动、植物蜡;IV-食品;饮料、酒及醋;烟草、烟草及烟草代用品的制品;V-矿产品;VI-化学工业及其相关工业的产品;VII-塑料及其制品;橡胶及其制品;VIII-生皮、皮革、毛皮及其制品;鞍具及挽具;旅行用品、手提包及类似容器;动物肠线(蚕丝除外)制品;IX-木及木制品;木炭;软木及软木制品;稻草、秸秆、针茅或其他编结材料制品;篮筐及柳条编结品;X-木浆及其他纤维状纤维素浆回收(废碎)纸或纸板;纸、纸板及其制品;XI-纺织原料及纺织制品;XII-鞋、帽、伞、杖、鞭及其零件;已加工的羽毛及其制品;人造花;人发制品;XIII-石料、石膏、水泥、石棉、云母及类似材料的制品;陶瓷产品;玻璃及其制品;XIV-天然或养殖珍珠、宝石或半宝石、贵金属、包贵金属及其制品;仿首饰;硬币;XV-贱金属及其制品;XVI-机器、机械器具、电气设备及其零件;录音机及放声机、电视图像、声音的录制和重放设备及其零件、附件;XVII-车辆、航空器、船舶及有关运输设备;XVIII-光学、照相、电影、计量、检验、医疗或外科用仪器及设备、精密仪器及设备;钟表;乐器;上述物品的零件、附件;XX-杂项制品。

(2)我国在某些行业的被诉倾向性明显。

在我国某些被诉行业中,被诉绝对次数虽然不

多,但是与这些行业在全球的平均涉案水平相比,涉案程度相对高。如纺织原料及制品业(XI),鞋帽等制品业(XII),石料、陶瓷等材料及其制品业(XI-II),机器等零部件制造业(XIV),车辆、航空器、船舶及有关运输设备(XVII),杂项制品行业(XX)等发起反倾销诉讼,我国在这六个行业的被诉比重,比全球平均比重分别高出 1.42、1.49、2.34、3.81、1.28、3.63 个百分点(见表 3)。

2.2 反补贴的情况

(1)贱金属及其制品业(XV)在全球涉案程度较高,针对我国的案件倾向性较明显。

从全球反补贴在我国的涉案行业倾向性看,该行业占统计期间我国遭遇反补贴立案总数的一半以上(达 54.3%),高出全球该行业立案比例(38.5%),高出率达 15.8%。具体可见表 4。

(2)其他涉案行业中,也有部分行业表现出在我国所有行业涉案次数的比重仍高于该行业全球涉案平均水平的特征。

如化学工业(VI,高出 1.1%),木及木制品及类似产品行业(IX,高出 2.8%),造纸行业(X,高出 7.1%),石膏陶瓷等材料及其制品业(XIII,高出 1.0%),机器设备及其零部件业(XVI,高出 4.0%),车辆、航空器、船舶及有关运输设备业(XVII,高出 1.0%)等遭遇反补贴的程度均高于全球平均水平。

表 4 反补贴涉案行业

行业	中国被诉			全球涉案			比重差
	次数	比重	排名	次数	比重	排名	
I		0.0		13	5.0	7	-5.0
II		0.0		9	3.4	9	-3.4
III		0.0		8	3.1	10	-3.1
IV		0.0		24	9.2	3	-9.2
V		0.0		6	2.3	11	-2.3
VI	4	8.7	4	20	7.6	4	1.1
VII	1	2.2	7	28	10.7	2	-8.5
IX	2	4.3	6	4	1.5	12	2.8
X	5	10.9	3	10	3.8	8	7.1
XI	2	4.3	5	14	5.3	6	-1.0
XII		0.0		1	0.4	15	-0.4
XIII	1	2.2	8	3	1.1	13	1.0
XV	25	54.3	1	101	38.5	1	15.8
XVI	5	10.9	2	18	6.9	5	4.0
XVII	1	2.2	9	3	1.1	14	1.0
合计	46	100.0		262	100.0		0.0

3 涉华贸易救济措施国别分布

(1)美、欧、澳等发达经济体,以及印度、南非、

阿根廷、巴西等发展中国家构成了对我国发起反倾销贸易救济措施的主体。

统计期间对华反倾销案件的发起国共有 30 个,前 5 个经济体的发起数占 58.8%。在 825 起对华反倾销案件中,印度发起数最多,共发起 144 起,占 17.5%;美国和欧盟排在第 2 位和第 3 位,发起数分别为 106 起和 102 起,各占 12.8%和 12.4%;排在第 4 位和第 5 位的国家分别是阿根廷和巴西,发起数分别为 85 起和 48 起,各占 10.3%和 5.8%。按发起数排列,接下来的经济体有澳大利亚、南非、加拿大、土耳其、韩国、墨西哥和印尼等,具体可见表 5。

表 5 我国遭遇反倾销诉讼的国别分布(前 12 位)

国家	发起次数	占比重/%	排名
印度	144	17.5	1
美国	106	12.8	2
欧盟	102	12.4	3
阿根廷	85	10.3	4
土耳其	58	7.0	5
巴西	48	5.8	6
南非	33	4.0	7
澳大利亚	31	3.8	8
墨西哥	30	3.6	9
加拿大	26	3.2	10
韩国	23	2.8	11
印度尼西亚	14	1.7	12
前 12 位合计	700	84.8	/

(2)与反倾销相比较而言,全球对我国发起反补贴的历史相对较晚,发起次数和发起经济体均相对较少。

统计期间内,全球发起的针对我国的反补贴诉讼共 46 起。发起国只有 6 个,分别是美国、加拿大、澳大利亚、欧盟、印度和南非。发起数最多的是美国和加拿大,分别发起 29 起和 10 起,仅此两个经济体就占发起总量的 84.7%,具体见表 6。

表 6 我国遭遇反补贴的国别分布

国家	发起次数	占比重(%)	排名
美国	29	63.0	1
加拿大	10	21.7	2
澳大利亚	3	6.5	3
欧盟	2	4.3	4
印度	1	2.2	5
南非	1	2.2	6
合计	46	100.0	

4 几点分析

前文的统计数据显示出以下几个特征:

(1)反倾销贸易救济手段是国外针对中国的主要贸易救济手段。

这与全世界范围内“两反一补”贸易救济措施中反倾销手段占绝对主体地位的特征比较一致。这

主要是由具体贸易救济手段各自不同的特征所决定的。与反补贴和保障措施相比,反倾销具有更加灵活、成本低、不易引起大规模贸易摩擦等特点,因而易被各国频繁使用。

(2)在全球贸易救济摩擦并未表现出大规模的抬头或减弱趋势的背景下,针对中国的贸易救济案件次数却表现出了明显的上升趋势。

这一方面说明全球贸易保护主义动机总体保持平稳态势,没有表现出大规模的抬头或减弱的趋势。而中国遭遇贸易救济措施程度呈现增强的趋势,则与近年来中国出口贸易不断增长、有些出口贸易对象国贸易救济手段使用力度增加等因素有关。

(3)在我国出口遭遇国外贸易救济的行业中,既有属于全球贸易救济措施集中度较大的行业,也有相对倾向于我国的行业。

前者如贱金属及其制品业、化学工业等,这类行业在全球以及我国的产能均较高,各经济体在这类行业的发展中对国外市场的依赖程度较大,因此这类行业在全球的贸易摩擦程度也较大;后者如纺织、鞋帽、陶瓷材料及制品等行业,多属于我国传统的比较优势行业,劳动密集型特征明显。

5 结束语

在大国经济背景下,我国形成了较大的经济总量以及某些传统行业庞大的产能,这决定了在当前全球经济某些行业产能过剩、各经济体出口贸易环境并非全部友好的背景下,我国与世界经济之间的融合与摩擦将并存。

我国以及其他国家的产业结构层次都在逐渐发生变化,因此各经济体间摩擦的领域等特征也会动态变化。就当前情况而言,实施出口地区多元化策略、加强行业发展规划建设、改变企业过度依赖价格竞争手段的现状、健全国际贸易保护预警体系建设等,是企业避免遭遇贸易救济对自身经营以及行业发展造成不利影响的根本途径。

参考文献

[1] 谢莹. 贸易救济措施基本概念及中国贸易救济法律制度[J]. 时代经贸, 2011, 9(7): 21.

[2] 姜维. 十二五时期中国贸易救济机制的设计与运行策略[J]. 国际贸易, 2011, 31(6): 20-24.

[3] WTO. WTO trade topics gateway [DB/OL]. <http://www.wto.org/english/tratop-e/tratop-e.htm>, 2011-06-31.

* 文章编号:1000-5811(2012)06-0151-04

我国科技型中小企业技术创新风险分析及防范探析

王海刚, 陈 钢, 程 旭
(陕西科技大学 管理学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:技术创新是我国科技型中小企业进一步发展的的重要途径.我国科技型中小企业数量众多,其发展直接关系到我国产业结构调整和经济增长.科技型中小企业由于规模较小、抗风险能力较差,因此技术创新风险的识别与规避就变得尤为重要.
关键词:科技型中小企业;技术创新;风险;防范
中图法分类号:F273.1 **文献标识码:**A

The risk analyses and countermeasures of technology innovation for high tech small and mid-sized enterprises

WANG Hai-gang, CHEN Gang, CHENG Xu
(College of Management, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Technology innovation is a significant approach for the further develops of high tech small and mid-sized enterprises (SMEs) of our country and it is also very important to national economic growth and industrial structure adjustment. While in the process of technology innovation, they are confronted with a lot of troubles and the risk of technology innovation that should be paid more attention to. Because of the small scale and bad anti-risk capacity of these enterprises, it is important to identify and avert the risk of technology innovation.
Key words: high tech SMEs; technology innovation; risks; countermeasures

0 引言

在我国产业结构调整和经济快速增长的关键时期,占我国企业绝大多数的中小企业都面临着各式各样的发展瓶颈,其中科技型中小企业技术创新风险的矛盾显得尤为突出,而科技型中小企业的发展又直接关系到我国产业结构调整和经济增长.
在以创新为导向的产业结构体系中,科技型中

小企业由于新旧产品更新率高,具有灵活的市场适应能力和创新能力,是市场经济条件下中小企业中最具活力和发展前景的企业.由于科技型中小企业对技术创新有很强的依赖性,导致了科技型中小企业面临着由于技术创新而带来的一系列风险,因此,对于科技型中小企业来说,技术创新风险识别与规避显得非常必要.

* 收稿日期:2012-06-21
基金项目:陕西省教育厅科研计划项目(11JK0095)
作者简介:王海刚(1968—),男,福建福州人,副教授,研究方向:企业战略管理、产业经济

1 我国科技型中小企业发展现状

科技型中小企业一般是指那些以新兴技术或知识支持为基础,实现产品或服务的开发、生产以及市场化的中小企业。在我国,科技型中小企业的发展具有以下主要特点:

(1)企业的所有制形式呈现出比较复杂的状态。就目前而言,这一类企业中个体私营企业占 6%,集体企业占 17%,国有民营企业占 24%,股份制企业占 25%,其他占 28%,发展方式呈现出多样化趋势。这使得我国科技型中小企业难以集中资源进行尖端技术的研发创新,其科技竞争力在国际上并不占优势。

(2)企业发展风险较大,尤其在技术创新方面的风险往往导致企业举步维艰。由于这类企业的高风险特征决定了其具有较高的死亡率,据不完全统计,在我国新办的科技型中小企业中超过 4 年以上能够存活下来的不高于 50%,超过 8 年以上的存活率仅有 30%。

(3)企业规模较小,常常出现资金匮乏、融资途径少等弊端。在我国,商业银行贷款利率不再实行上限管理,下限为基准利率乘以 0.9。在确保抵押比例不低于 70%的前提下,对 AA 级以上的中小企业只给予 20% 的信用贷款额度等规定,都限制了企业的融资空间。

这一类企业的决策机制比较灵活多样,能够较快地改变自身发展方向而适应市场变化的趋势,此外由于我国政府的宏观经济调整,逐渐放宽了中小企业的融资限制,使得科技型中小企业在技术创新等发展问题上的资金链风险有所减低。全球经济一体化与信息技术的深度变革又为我国的科技型中小企业提供了更好的发展空间。

在科技型中小企业发展过程中,技术创新是推动科技型中小企业发展的关键因素,我国科技型中小企业起步较晚,技术创新能力还较弱,面临的挑战和风险较多,但具有良好的发展前景。

2 技术创新风险是科技型中小企业的主要风险

引用熊彼特在《经济发展理论》中的定义,技术创新是指把一种从来没有过的关于生产要素的“新组合”引入生产体系。这种新的组合包括引进新产品、新技术,开辟新市场,控制原材料新的来源以及

实现新的工业组织形式。相对于大型企业来说,科技型中小型企业技术创新过程更具灵活的优势。科技型中小企业可以迅速发觉市场需求变化的信号,调整企业发展战略规划,制定相对应的技术创新思路,从而较快占据新兴市场。

然而,科技型中小企业也有其不足之处。由于这类企业大多数处于起步阶段,行业竞争力较弱,市场占有率较小,规避风险能力有限。它们不像国有大中型企业那样基础雄厚,技术创新带来的风险在企业整体的生产管理中占的风险比例较小。一个大型国有企业并不会因为一两项技术创新的失败而导致企业资金链断裂甚至破产;而对科技型中小企业来说,一项关键技术的应用与否将可能决定着该企业未来的战略发展方向。另一方面,科技型中小型企业的技术创新活动是企业战略发展的核心,技术创新的成本普遍较高,又面临很大的不确定性,具有较大风险,可以说技术创新风险是科技型中小企业的主要风险。因此,对于这些企业技术创新的风险进行预测和规避是非常重要的,这关系到科技型中小企业的生死存亡。

3 科技型中小企业技术创新风险分析

根据我国科技型中小企业技术创新的特点,主要从技术创新的资金链、项目管理、行业内竞争风险以及创新成果市场化的效果等四个方面进行分析。科技型中小企业应根据自身的发展特点,结合目前行业内市场宏观发展环境,对将要实施技术创新的项目设定一个最高风险承受值,并将内容分析法和问卷调查法相结合,对相应的风险指标进行分析。当某一风险因素指标超过该值的时候,应慎重考虑或采取措施及时规避风险,以求企业能最大限度地规避和降低风险。

3.1 技术创新过程中的资金链风险分析

科技型中小企业进行技术创新所需要的资金数额较大,稍有不慎将会给企业带来巨大经济损失。科技型中小企业在技术创新过程中的资金链风险主要来自于企业前期准备工作不充分、对技术创新项目预测分析不足或资金来源渠道不稳定等原因,从而导致技术创新项目中的某一环节停止。目前,我国中小型企业融资渠道不多,银行贷款困难,企业信贷能力较差。另外一方面,民间融资利息普

遍较高,而科技型中小企业盈利水平有限,企业财务状况难以承受,在技术创新上存在较大的资金链风险。

在进行资金链风险分析前,可以通过内容分析法和问卷调查法等方法确定影响企业资金链风险的主要因素及其权重。例如,某科技型中小企业在进行技术创新的资金链风险分析时,有一项融资能力的因素需要进行分析。首先可以通过内容分析法,找出影响该企业融资能力较重要的多个指标,根据选择结果请相关专家进行进一步的筛选与排序。将事先设计好的调研问卷发放给相关的企业人士,根据他们的实际工作经验对各个指标进行排序打分,最后将这 2 种方法的结果整合后,应用 SPSS 软件进行相关系数的分析,确定各个指标排序是否合理,进而确定由于融资能力这一项因素会对企业资金链产生风险的大小值。其他风险因素都可以按照这种方法进行风险的分析确定。

3.2 技术创新项目管理过程的风险分析

在技术创新的实施过程当中,技术创新管理人员的管理不当,技术性员工的意外流失,以及对企业外部环境把握不当等都会给科技型中小企业的技术创新活动带来未知的风险。技术创新的过程是企业人力、物力、财力及智力的全面创新过程,每一个方面都有其内在不确定性的影响因素,因而项目管理过程中风险随时存在。技术创新项目管理是对各种资源进行整合的过程,有效地控制好技术创新项目管理过程的风险,就是从总体上控制住了整个创新过程的总体风险。

3.3 由行业内竞争带来的技术创新风险分析

在激烈的市场化竞争中,随着经济全球化和信息技术的高速发展,科技型企业的市场竞争在很大程度上越来越体现在核心技术的竞争上,技术创新的过程和目的就是不断提高优化企业的核心技术水平 and 更大的市场份额,提高自身的市场竞争能力。

由于科技型中小企业知识产权意识不强,对自身的技术创新成果往往缺少相关的法律保护手段,容易使技术创新成果被竞争对手窃取。为防范这一风险的出现,科技型中小企业首先要加强知识产权自我保护意识,对技术创新的成果及时按照国家的相关法律申请专利保护,企业内部要有一套完善的

市场竞争管理机制,在防范侵权方面要有足够的准备措施。

3.4 技术创新市场化过程中的风险分析

技术创新市场化过程中的风险主要包括技术性风险和市场化风险。其中市场化过程中的技术性风险主要是由于技术创新本身的技术不够完善,使得新产品在市场化过程中难以被消费者接受或者被竞争对手攻击,从而难以及时占据市场并被市场所淘汰。针对这一现象,企业应该在技术创新的构思阶段对技术创新产品进行市场调研,科学地预测新产品的市场适应性及收益性,从而避免将技术创新的技术风险带到市场的商品化阶段。

市场化风险抛开新产品的技术性原因,是指由于新产品的市场供给不能满足市场需求或新产品的功效与相对应的市场需求不吻合导致新产品未能及时被消费者接受,从而未收到预期的回报。因此,科技型中小企业在技术创新之前,还应该充分调查创新的新产品的市场需求情况,必要的时候要及时挖掘潜在的相关市场需求,为新产品的市场投放做前期准备。

4 科技型中小企业技术创新风险的防范

4.1 强化财务管理,消除资金隐患

(1)准确衡量资金链风险

科技型中小企业需要强化财务管理,消除资金隐患。当资金链风险已经形成的时候,需要专门的会计人员对其进行准确衡量,并据此做出判断,采取最合适的措施加以解决。

(2)及时采取措施降低资金链风险

科技型中小企业在实施技术创新之前要多方面准备,可以适当选择一些风险保险或者风险担保进行风险前期规避。当风险一旦出现,就要及时拿出预备方案进行调整。尽量将风险分散,如可以采取企业与科研机构或者企业之间的共同合作来分散风险的承担额度。当资金链风险超出企业控制范围之外的时候,企业的管理者应果断中止该项技术创新活动。

(3)建立动态监控机制

根据不同的技术创新项目,在具体的操作过程当中实施动态的监测管理,一旦发现问题,及时检查分析并做出调整。在技术创新过程中通过分类整

理,总结可能导致资金链风险出现的主要因素并加以重点监督控制.资金链的风险识别是一个比较繁杂且技术性要求较高的工作,需要科技型中小企业管理层人员重点对待,风险一旦化解成功,将会给企业带来巨大的经济效益.

科技型中小企业在技术创新过程中的资金链风险是客观存在的,并且伴随于技术创新的全过程之中.建立起一套科技型中小企业技术创新的资金链风险动态监控机制显得非常必要.在技术创新的全过程当中,对实施技术创新的资金链进行全闭环的实时管理,不仅可以及时发现存在的风险可能性,还可以使企业对技术创新过程的资金使用情况有个整体把握,从而在财务方面可以做到游刃有余.

4.2 加强精细化管理,降低项目管理过程中的风险

(1)技术创新项目管理过程中的风险大多是由于管理人员对项目的预期判断不足,采取的管理手段存在技术性偏差,或者过份主观而导致技术创新项目管理过程中出现意外风险.这种由于管理人员而造成的风险是应该可以避免的,通过加强精细化管理可以将其规避至最小.如管理团队对每一个管理决策进行充分的可行性分析讨论,最大限度地降低主观行为导致的风险.此外,还可以利用先进技术对各种决策方案进行仿真模拟,由此做出最佳选择.

(2)科技型中小企业的技术密集型特点决定了技术人员是企业技术创新成功的关键,技术人员的流失将会给企业的技术创新活动带来巨大的损失.

对技术人员的管理存在较大难度,其一,技术人员在技术创新活动中对企业的核心技术了如指掌,他们的流失不仅将直接导致技术创新活动难以顺利进行,而且极有可能将这些技术带到行业内竞争对手那里,直接导致创新结果的失败;其二,技术人员所从事的是脑力活动,很难从表面状况判断其工作的忠诚度,这对企业的技术创新活动带来一定的不确定风险.

因此,企业应该重视技术人员的人力资源开发管理力度,建立起有效的人才选拔、激励、约束机制,营造良好工作环境和企业文化氛围,真正做到以人为本,在细节上关心技术人员工作和生活,为他们提供施展才华的平台,使技术人员能够以企业主人公的心态进行技术创新活动,从而降低人员管理风险.

4.3 把握行业和市场发展趋势,降低市场竞争的风险

在国际宏观经济环境变化不定、国内经济增速放缓的大背景下,科技型中小企业进行技术创新活动时,更加要时时把握好企业的外部环境变化,以及行业和市场发展趋势,降低技术创新的市场竞争风险.一方面,企业要及时了解政府的政策导向,尽量使技术创新的应用方向与政策扶持方向一致,借助外部环境趋势推动技术创新的顺利完成;另一方面,技术创新的科技成果要与市场的需求相吻合,及时发现市场需求变化信息,并动态化调整技术创新的方向.

参考文献

- [1] 刘耀.高新企业技术创新风险预警指标体系研究[J].深圳大学学报(人文社会科学版),2011,28(6):77-83.
- [2] 李文元,梅强,顾桂芳.基于技术创新服务体系的企业开放式创新研究[J].科技进步与对策,2011,28(16):5-8.
- [3] 谢瑾岚,马美英.区域中小企业技术创新能力测度模型及实证分析[J].科技进步与对策,2010,27(12):105-111.
- [4] 王宗军,洋萍.企业自主技术创新风险的影响因素研究[J].技术经济,2008,27(4):1-6.
- [5] 薛明慧,樊一阳,赵喜鸟.技术创新项目风险分析与评价[J].技术与创新管理,2011,32(2):111-116.
- [6] 哈晓莹,代凤美,唐志丹.中小企业技术创新的现状与对策[J].辽宁科技大学学报,2010,33(6):565-569.
- [7] 王海生,周勇.企业技术创新风险的管理[J].价值工程,2011,15(2):151-152.
- [8] 赵成名.企业技术创新风险对策研究[J].合作经济与科技,2009,25(24):31-32.

* 文章编号:1000-5811(2012)06-0155-05

浅析平衡计分卡与经济增加值在企业绩效评价中的整合运用

赵艳梅, 夏彩云
(陕西科技大学 管理学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:平衡计分卡与经济增加值的出现弥补了传统绩效评价的缺陷.但在实际操作中,仅以平衡计分卡进行绩效评价显得过于繁杂,也不易操作;单以经济增加值进行评价,又过于简化,也不能有效解释评价结果.因此,将两者结合起来,取长补短,产生 $1+1>2$ 的效果.在对两种绩效评价方法优缺点进行对比分析的基础上,运用层次分析法对其进行整合、互补性探讨,指出企业在绩效评价过程中应把两者整合运用,从而实现最佳效果.

关键词:平衡计分卡;经济增加值;绩效评价;整合运用

中图法分类号:F234 **文献标识码:**A

A study of integrating BSC with EVA in the enterprise performance evaluation

ZHAO Yan-mei, XIA Cai-yun
(College of Management, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Balanced score card (BSC) and economic value added (EVA) make up the shortages of traditional performance evaluation. However, it is too complicated and difficult to operate if we only use BSC in practice. Also it is too simple and difficult to explain the results if we only use EVA. Therefore, this article integrates BSC with EVA and makes the best of the both ways to produce $1+1>2$ effect. It bases on contrasting and analyzing the two performance evaluation ways. Then it points out the advantages and disadvantages of these two methods and demonstrates these can be complemented. Finally, this article uses administrative levels way to integrate them. Enterprises should integrate BSC and EVA to produce better effect evaluation.

Key words:BSC; EVA; performance evaluation; integration

0 引言

背景下产生,是一种以信息为基础、系统考虑业绩驱动因素、多维度动态平衡的一种新型企业业绩评

平衡计分卡在企业战略管理理论逐渐风靡的

* 收稿日期:2012-10-21
作者简介:赵艳梅(1989—),女,内蒙古巴彦淖尔人,在读硕士研究生,研究方向:企业管理

价系统. 它将企业的业绩评价系统与企业的远景、使命和发展战略结合起来, 通过将企业战略目标转化为具体的目标与测评指标, 来实现企业长期战略与短期目标的平衡. 因此, 平衡计分卡自 2001 年传入我国后一直比较热, 目前已经被国内很多企业认可并采用.

经济增加值这一概念自上世纪 80 年代以来出现后, 目前已成为国际上最引人注目和应用最为广泛的企业经营业绩评价方法. 美国管理之父彼得·德鲁克曾在《哈佛商业评论》上撰文指出, 作为一种度量全要素生产率的关键指标, 经济增加值反映了管理价值的所有方面.《财富》杂志高级编辑 AI·诶巴说:“经济增加值是现代管理公司的一场真正的革命. 它不仅仅是一个高质量的业绩指标, 还是一个全面财务管理的架构, 更是一种经理人薪酬的奖励机制, 它可以影响一个公司从董事会到基层上上下的所有决策”. 因此, 这一概念进入我国后, 备受关注. 中国国资委从 2003 年就开始宣传这一考评方法, 并在 2010 年 1 月 1 日正式将经济增加值考核办法引入中央企业的业绩考核中^[1].

由于任何一种评价方法不可能是完美的, 企业虽然可以根据主客观因素的不同, 选择一种更符合企业自身的业绩评价系统, 但终究不能完全消除评价系统的弊端, 满足企业的需求. 正是在这样一种背景下, 理论界开始将目光更多地转向将二者的有机融合方面. 经济增加值是价值量指标, 其计算结果由很多因素决定, 这些因素分为两类: 财务驱动因素与非财务驱动因素, 这样就可以将经济增加值的不同影响因素与平衡计分卡的不同维度相对应, 为实现二者的融合提供了可能性.

1 平衡计分卡与经济增加值的优缺点分析

1.1 平衡计分卡的优点与不足

平衡计分卡(Balanced Score Card, 简称 BSC)是由美国戴维·诺顿和罗伯特·卡普兰提出, 它由四个维度组成, 包括财务状况、顾客服务、内部运作和学习与成长等. 平衡计分卡的逻辑关系直观明了. 首先, 财务指标是为了满足股东的需求而必须实现的绩效指标; 第二, 让股东满意的前提就是要让顾客满意, 改进顾客不满意的地方, 实现顾客服务的绩效指标; 第三, 提高顾客满意的首要条件则

是要改进企业的内部过程, 实现内部运作的绩效指标; 最后, 企业要想不断完善内部流程, 就必须坚持不断地学习和成长, 从根本上建立学习型组织.

1.1.1 平衡计分卡的优点

(1)平衡计分卡能全面地对企业经营的业绩做出评价, 实现了绩效评价与财务目标的结合. 平衡计分卡中至少有 16~24 个指标对企业的经营成果进行衡量. 通过将非财务指标学习与成长维度、客户维度及内部治理维度与财务维度相结合, 能对企业的偿债能力, 盈利能力及未来发展潜力等各方面的能力进行评价.

(2)平衡计分卡能很好地平衡企业发展的短期与长期目标、财务与非财务指标、结果性和动因性指标等^[2]. 它适应企业战略管理的需要, 重视过程和结果的统一, 是一套完整的绩效考评体系, 能使高层管理者透过绩效考评的结果, 全面把握企业战略方向.

(3)平衡计分卡实现了对企业绩效客观性测量与主观性测量的统一. 传统的经营绩效评价着重强调客观性测量而忽视主观性的测量, 而平衡计分卡实现了主客观测量的统一. 如客户方面, 核心结果指标主要是客户的满意程度, 客户保持程度等, 这使得企业在评价时更能够进行全面的考虑, 有了更多人性化评价的依据, 从而保证企业做出的决策更能使客户满意.

1.1.2 平衡计分卡自身的局限性

(1)一些定性指标和非财务指标难以量化. 平衡计分卡四个维度指标加起来多达数十个, 如何量化一些指标, 确定不同指标的权重, 是一大难点^[3]. 由于企业有太多的绩效指标需要实现, 经营者往往会感到手足无措, 难以把握企业的实际目标所在.

(2)平衡计分卡各层级之间的因果关系很难得以判断. 要想真正积累足够的数据来证明平衡计分卡之间的因果关系及相关关系, 往往需要很长时间, 有时要几个月甚至几年. 因此, 经理人常常会依靠自己的主观判断来行事. 而且, 竞争环境的激烈变化, 使得评价指标不断地发生变化, 如何统筹这些指标使其成为一个有机整体同样也是一个难点.

(3)如何确定企业的最终绩效是一个难点. 企业在运用平衡计分卡时, 往往导致一方面效果显著的同时, 另一方面效果不明显, 因而如何确定每个

维度的权重非常关键,这个权重的确定往往需要根据不同行业、不同企业的具体情况加以衡量。

1.2 经济增加值在企业运用中的优势和不足

经济增加值(Economic Value Added,简称EVA)是由美国思腾思特咨询公司提出,其思想源于剩余收益(RI)。最简化的EVA计算公式是企业税后营业净利润与全部投入成本的差额。注重资本费用是EVA最明显的特征,它体现了某个时期企业创造或亏损了的财富价值量,从而真正成为股东所定义的利润。若 $EVA > 0$,说明企业创造了价值;若 $EVA = 0$,说明企业的利润仅能满足债权人和投资者预期的收益;若 $EVA < 0$,则说明企业价值亏本。所以说,EVA是衡量企业绩效更加准确的方法。

随着2010年国资委《中央企业实行经济增加值考核方案》下发,EVA正式引入我国央企使用。目前来看,经济增加值在引导企业科学决策、提升价值创造能力、控制投资风险等方面发挥着积极作用。但同时也存在一些不足,如EVA没有考虑到非财务指标,导致管理者短视行为等。

1.2.1 经济增加值(EVA)的优点

(1)EVA能够使企业经营者和管理者的目标达成一致。它的计算所使用的是企业全部投入的资本成本,其大小可以直接反映出企业价值增加的多少,这同时也是企业股东财富增加的价值^[4]。因此,企业的经营管理者为了获得更高的经济增加值数值,在做决策的时候也往往会以EVA的评价指标为纽带,这样就使得股东的目标和管理者的目标达成统一。

(2)EVA评价的企业绩效结果更加真实准确。EVA通过对会计利润和账面价值的一系列调整,使对经济现实的扭曲现象得到还原,会计信息能够更加真实地反映出企业的绩效。

1.2.2 经济增加值(EVA)本身的不足

(1)EVA是历史的而不是前瞻性的。EVA是对过去绩效的评价,而很难从其中看出未来的战略,也就是无法提供公司在行业新增长中哪方面的贡献最大,很难解释企业内在的成长机会。这种缺乏前瞻性的评估体系容易导致经营者短期化的行为^[5]。EVA是一个财务指标,管理者为了美化自己的业绩,往往会通过一些手段操纵EVA数值,使

经营者行为短视。

(2)EVA没有对非财务指标进行考评。在激烈竞争的环境中,往往是这些非财务指标对公司的影响更大。而财务指标的最大特点是容易操作,这就使得一些部门经理为了调节自己部门的经济增加值数值,而通过其他一些有可能损害公司利益的方法达到这一目的。如推迟交货或延缓销售等。

2 运用层次分析法对平衡计分卡与经济增加值进行整合

2.1 平衡计分卡(BSC)与经济增加值(EVA)整合运用的互补性分析

(1)BSC的优势与EVA的缺陷相融。如前所述,BSC的优势在于对企业利益相关者利益的关注,而EVA则更加重视股东利益的增长,忽视了员工、顾客的利益。另外,BSC使得企业经营者对长期战略的关注弥补了EVA导致的短视行为。由于EVA是企业过去创造结果的一个数值,缺乏前瞻性,而BSC恰好更加关注企业未来发展的战略。

(2)EVA为BSC绩效评价找到了最终归宿。BSC包含着四个维度,数十个测评指标,很难做出最后的测评成绩,往往会使管理者无法权衡,而EVA的出现则为BSC整个体系的构建提供了一个统领性的指标,对管理者目标的明确提供了帮助^[6]。

(3)BSC丰富了EVA的评价层次。BSC侧重对企业业绩的评价,而EVA则更加侧重对股东业绩的评价。两者相互结合,能够保证企业价值创造和股东财富的同时增加,使管理者做出的决策更加具有战略眼光,也能使企业业绩的最终评价结果更加准确。

2.2 运用层次分析法进行整合

层次分析法是一种对较为模糊、复杂的决策问题使用定性或定量分析相结合的手段做出决策的简易方法。主要用于决策分析,将人们的思维过程层次化,将决策者的经验判断予以量化,其基本过程是把一个复杂问题分解为若干组成因素,并按支配关系分组,从而形成一个有序递阶的层次结构。

本文以平衡计分卡为载体,以EVA为导向,运用层次分析法来整合EVA和BSC业绩评价的步骤如下所示,其具体整合内容见图1。

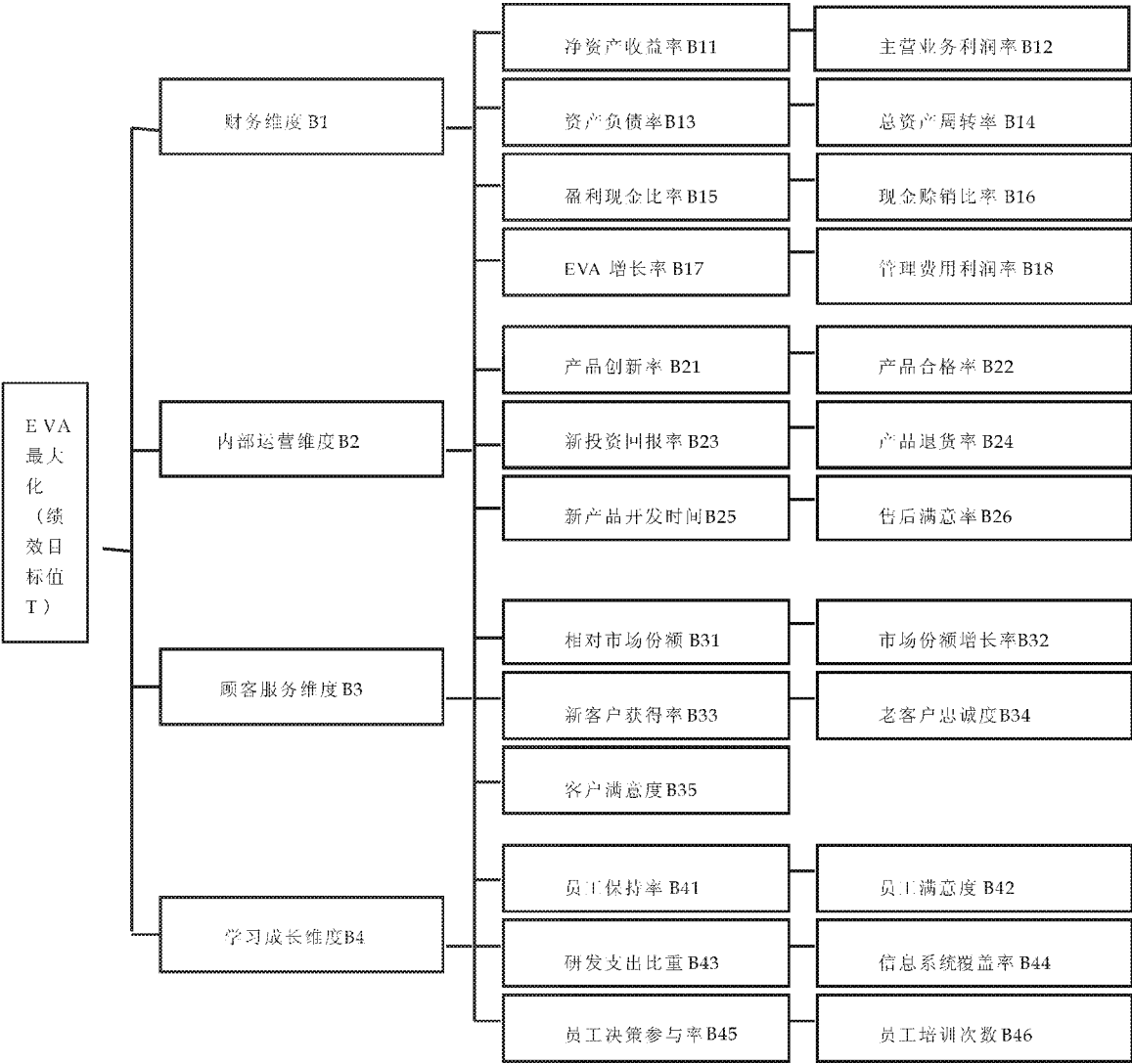


图 1 EVA 和 BSC 整合模型

(1)建立一个战略管理的多层次结构模型. 该模型最高层是企业的目标层,即“追求 EVA 最大化”这一评价指标(绩效目标值 T).

(2)建立标准指标层,从 BSC 的财务维度(B1)、顾客维度(B2)、内部运营维度(B3)、学习和成长维度(B4)等四个方面确定企业的价值驱动因素.

(3)建立关键绩效指标层,主要是根据平衡计分卡的思想结合企业具体情况和管理者的意见,按照这四个维度,选取多个关键绩效指标作为主要衡量指标.例如本文主要选取的这 25 项关键绩效指标(如图 1).在此只是想说明运用的方法,每个企业都要根据自己企业的实际情况进行判断和选取,不同企业所选取的指标及指标个数是不同的^[7].

(4)通过专家组讨论、内部管理人员依据层次分析法的程序,自上而下对各层次评估指标的重要

性,两两进行对比判断,如:

重要程度	量化值
同等重要	1
稍微重要	3
较强重要	5
强烈重要	7
极端重要	9
两相邻判断的中间值	2,4,6,8

构成判断矩阵 $T=[b_{i,j}]n\times n$, b_{ij} 在 1~9 及其倒数中间取值,且 $b_{ij}>0$, $b_{ii}=1$, $b_{ij}=1/b_{ji}$ 取值,将判断矩阵每列做正规化运算,然后将正规化后的判断矩阵相加计算权重.

首先,建立绩效目标层到标准指标层即(T—B_i)的判断矩阵,为了能从判断矩阵中提炼出有效信息,为决策提供科学依据,就需要计算判断矩阵的权重向量 P , $P=(p_1,p_2,p_3,p_4)$,即财务权重为 p_1 ,内部运营权重为 p_2 ,顾客服务权重为 p_3 ,学习成长权重为 p_4 .

然后,建立标准指标层到关键绩效指标层即 $(B_i - B_{ij})$ 的四个判断矩阵,经计算得到四个权重向量 W_1, W_2, W_3, W_4 , 其中 $W_1 = (\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4, \omega_5, \omega_6, \omega_7, \omega_8)$, W_2, W_3, W_4 以此类推. 用此权重向量即可计算出 25 项关键绩效指标的权重值.

最后,依据价值驱动因素的权重值来计算出企业的绩效目标值 T .

3 运用因子分析法对整合的模型进行调整

由于平衡计分卡的一些指标难以量化,要通过主观赋值进行计算,因此,这种方法的客观性就要打折扣. 为了能够正确反映各指标间的内在关系,提高评价准确性,排除主观因素的影响,应当使用因子分析法^[8]对整合的关键绩效指标进行研究.

将观测变量进行分类,将相关性较高,即联系比较紧密的分在同一类中,而不同类变量之间的相关性则较低,那么每一类变量实际上就代表了一个基本结构,即公共因子. 其主要目的就是试图用最少数个数的不可测的所谓公共因子的线性函数与特殊因子之和来描述原来观测的每一个变量.

用数学模型表示为:

$$\begin{pmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ Y_3 \\ \vdots \\ Y_p \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1k} \\ x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2k} \\ x_{31} & x_{32} & \cdots & x_{3k} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ x_{p1} & x_{p2} & \cdots & x_{pk} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_1 \\ H_2 \\ H_3 \\ \vdots \\ H_k \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix}$$

其中, Y_1, Y_2, \dots, Y_p 是均值为 0, 标准差为 1 的标准化变量; H_1, H_2, \dots, H_k , 是公共因子变量; $x_{ij} (i = 1, 2, \dots, p, j = 1, 2, \dots, k)$ 是因子载荷, 是公共因子与变量的关联程度, x_{ij} 的值越大, 代表两者的相关程度越高; a 为特殊因子, 表示原有变量不能被公共因子替代的那一部分信息.

主要的计算步骤为:

第一, 确定出初始的公共因子数; 第二, 将各指标变量原始数据标准化; 第三, 计算出关键绩效指标的相关系数; 第四, 计算相关矩阵的特征值与特征向量; 第五, 计算得出 EVA 得分值, 通过综合得分对关键绩效指标先后次序排序, 以此来比较企业综合绩效评价的排名.

运用因子分析法得出综合因子得分的经济意

义在于企业可以据此衡量自身的内部结构, 未来创利的能力等等, 而政府可以根据同一行业不同企业的综合得分值来判断该企业的经营状况, 制定相关政策. 由此可见, 通过运用这种整合模型, 企业管理层可以将日常的总体战略目标、业务运作和业绩评价建立量化的联系, 并可以较好地平衡公司的长期战略目标和短期目标, 对企业的经营管理工作有良好的指导作用.

4 结束语

总之, 平衡计分卡和经济增加值都是战略管理工具, 两者作为企业绩效评价的工具能帮助经理人集中精力, 创造股东价值^[9]. 综合比较来看, 经济增加值在跟踪组织战略及组成部分的业绩方面很有效, 而平衡计分卡在提高价值的行动计划和制定管理战略方面是强有力的补充工具. 运用层次分析法把两者整合起来是一种管理上的创新办法, 为公司管理层创造股东价值及利益相关者价值提供了新的思路, 实现了最优的效果.

参考文献

[1] 王雪梅. 经济增加值、平衡计分卡及其整合研究[J]. 北京工商大学学报(社科版), 2011, 26(1): 112-117.

[2] 王艳红. 现代企业绩效评价-BSC 与 EVA[J]. 商场现代化, 2004, 33(8): 32-33.

[3] 石丽娟. 经济增加值与平衡计分卡的比较及整合应用探析[J]. 财会通讯, 2010, 31(4): 51-52.

[4] 雷 舰. 基于 EVA-BSC 的全新财务分析体系构建[J]. 财会通讯, 2010, 31(10): 108-109.

[5] 段 钢. 基于经济增加值和平衡计分卡整合的绩效考评系统的构建[J]. 中国行政管理, 2007, 23(12): 19-22.

[6] 郭武燕. 业绩评价的新工具-平衡计分卡与经济增加值整合模型[J]. 财会月刊, 2009, 30(4): 14-16.

[7] 徐秀艺. 基于平衡计分卡的企业绩效评价动态指标体系研究[J]. 经济研究参考, 2010, 32(35): 57-60.

[8] 刘晓英. EVA 综合平衡计分卡绩效评价体系研究[J]. 企业管理, 2009, 30(13): 163-165.

[9] 刘 佳. 经济增加值与平衡计分卡的比较及应用[J]. 财会通讯, 2009, 30(2): 151-152.

* 文章编号:1000-5811(2012)06-0160-04

关系学视角下的我国公务员社会交往关系研究

武子奇, 员智凯

(西北工业大学 人文与经法学院, 陕西 西安 710072)

摘 要:公务员代表人民行使国家权力,其行为代表政府形象.在中国社会“关系”文化的影响下,公务员在社会交往中出现的种种不良现象已经成为社会关注的焦点.从关系学的视角出发,针对公务员社会交往存在的问题,提出并探讨建立公务员文明交往的主要机制.这对于提高公务员的行政道德文化素质、树立执政为民的理念和加强文明交往起着积极的作用.

关键词:人际关系; 社会交往; 公务员

中图法分类号:D630.1 **文献标识码:**A

The research on the relationship in civil servants' social association in China ——the study based on the relations

WU Zi-qi, YUN Zhi-kai

(Humanities and the Faculty of Law, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Civil servants exercise the right of the country on people's behalf and their behaviors represent the image of the government. With the influence of “relationships” culture in Chinese society, the increasing undesirable phenomena in social association of civil servants has become the focus of the attention of the public. Targeting on the problems in social association of civil servants, this paper views these problems from the perspective of association sociology and aims to propose the system of civilized association of civil servants. This will have a positive effect on improving the civil servants' administrative ethics and educational quality, building the concept of serving for people and enhancing the civilized social association.

Key words: relationshipsocial; association; civil servants

0 引言

人与人之间的交际和往来,是人类社会中最重要的社会关系,这不仅是个人发展的需要,更是社会进步的需要.对于公务员来讲,在执行各项公务的活动中更是需要和许多不同的人员往来、打交道,协调上下级和同事之间以及社会不同方面的关

系.

在社会主义中国,人民群众是国家的主人,公务员的权力是人民赋予的,公务员的社会交往行为理应是密切联系群众、为国家建设服务,为社会主义现代化服务.这就要求公务员必须忠实地代表广

* 收稿日期:2012-10-25
作者简介:武子奇(1987—),女,陕西兴平人,在读硕士研究生,研究方向:公共管理和公共政策

大人民群众的利益,不谋取私利,诚心接受人民群众的监督,并且在执行公务时采取公开的无私的交往活动。

1 公务员非正常人际交往滋生大量消极腐败

当今社会由于“关系主义”的盛行,公务员利用手中权力搞私密的交际活动以谋取个人或小集团利益的现象已经屡见不鲜。于是,“要办事,找关系”形成了一种庞大的社会“潜规则”,由此而滋生的腐败行为给社会带来了严重的影响和危害。因此,我们要清楚地认识到加强社会风气的净化,使公务员在社会交往过程中能恪守道德准则、遵守法律规范任重而道远。

公务员非正常人际交往带来的危害有以下三方面:

1.1 助长消极庸俗现象

当下,许多公务员仍受到人情关系的影响,办事情要“凭交情”、“找关系”,而不是按照规章制度办事。有些公务员利用手中权力照顾亲朋好友及与自己感情较近的人,让之获取非正常利益。这些感情关系包括亲缘关系:如血缘关系、亲戚关系、裙带关系;也包括非亲缘关系,如朋友关系、熟人关系、老乡关系、同学关系等^[1]。

(1)亲缘关系:基于封建文化和历史,家庭观念、家庭裙带关系色彩非常浓厚,影响也非常深远。这种关系网的泛滥,让许多为自己谋利益谋前程的人纷纷相互效仿。因为他们认为不走关系寸步难行,用上关系就会心想事成。某些公务员运用自身权力直接或者间接“关照”自己的子女、亲戚、朋友,批条子、权力寻租、签字打招呼、破格提拔等以谋私利。这样一来,国家的法律政策、政府机关的组织原则也遭到践踏,其他社会成员遭受不公的待遇,其应有的权利受到侵犯。

(2)非亲缘关系:这种感情关系更复杂,更广泛,既包括与公务员具有直接联系的感情关系,例如其本人的同学、朋友等;还有与其有间接联系的感情关系,如妻子和子女的朋友,朋友的亲戚朋友等;还包括本来没有关系,而是通过“攻关”建立的人情关系,形成了复杂的关系网。久而久之,相互欠情、相互还情成为不合理现象的渊源。公务员都掌控一定的权力,身份特殊,如果自律不严、交往不慎,很容易把权力因素带入社会交往中,受到拉拢腐蚀,导致权力滥用。

1.2 滋生行贿受贿腐败

社会各个行业中遍布着诸如权—钱、权—权交易的利益关系。在功利化、世俗化的人际关系运作中,寻租者与一些关系紧密的公务员或企事业单位的人员彼此相互利用,并通过这种利益关系形成了一个存在较高信任度和腐败的小圈子及彼此之间互惠的人际关系网,并在这样的关系网中,进行互相包庇纵容、权钱交易。寻租者为获取超额利润和更大的利益需要权力的支持与保护;掌权者为了追求物质享受,不惜牺牲国家和集体利益而出卖手中的权力。并且,在人情关系庇护下的权钱交易特别复杂,交易双方长期保持着合作,交易对象包括具有隐蔽性的公共权力、政策措施等^[2]。这样的腐败行为严重地破坏正常的政治生活,危及中国民主社会的发展。

1.3 软化行政法律法规

有些公务员在执行公务的过程中面对权力冲突,面对利益冲突时,通过权力的运作和关系的疏通,没有按照正常的组织原则办事,没有执行国家法律政策,也使自己陷入政治道德冲突之中,做出错误的抉择。这种行为同腐败一样都属于在金钱和利益的驱动下以权谋私,侵害公共利益。有的则打着照顾、扶持、倾斜等旗号,把钱财物拨给那些对自己有好处单位或个人;有的“公事私办,私事公办”以获取好处,钻了体制和法律法规不完善的空子。在这种“关系”大肆滋生的环境里,一些公务员滥用职权,使其他行政人员难以摆脱其影响,而表现出对滥用行政权的默认、容忍和被动接受。如此的官场“潜规则”,违背了公平正义的社会准则,阻碍了法律法规的正常运行,制约着中国社会实现法制化、理性化^[3]。

2 滋生公务员消极腐败的原因分析

2.1 传统社会资源分配不公

现代中国是从封闭落后的农业社会中发展起来的,传统农业社会资源比较贫乏,而且少数有权势的人成为社会资源的分配者。这些资源分配者按个人偏好分配社会财富,因此就有人想方设法同这些人建立和发展“关系”,利用各种“关系”来获取可利用的资源。社会交换的资源包括金钱、实物、信息、地位、服务等。

一个社会资源分配者在分配自己控制的资源时,总是以对自己有利的方式来进行分配,他会根据人情的原则来解释和考虑三方面因素付出的代价,分别是与对方的感情关系,得到回报的可能性,在同一社会关系网中他人的社会评价.如果需求者与分配者的关系越亲密,那么其获得帮助的可能性就越大.由于社会各项机制不健全,人们只有通过人情关系来获取社会资源,这样,在中国社会中协调各种关系以获得社会资源就成为生存发展的重要手段^[4].

2.2 伦理本位文化导向的影响

中国人几千年来一直生活在以个体农业为基础的经济环境中,聚族而居的血缘家族成为最普遍的组织形式.为了有效整合社会秩序,儒学思想设计出了君臣、父子、夫妇、兄弟、朋友的五伦关系,强调人际关系的作用.因此,中国社会是伦理本位的社会^[5].在以血缘为纽带、以伦理为本位的社会形态中,人一生下来便有与他相关系的人,如父母、兄弟、姊妹等,并将始终在相互关系中而生活,不能离开社会.

著名社会学家费孝通认为,在中国的差序格局社会里,社会结构是按亲属关系的远近扩展的亲属关系网,社会关系是家庭关系的泛化,人们是攀关系、讲交情,人与人交往的行为准则就是“划圈子”^[6].最核心圈是即亲又熟可以达到高度的信任,最外围是熟与不熟的圈子.父子间有骨肉情,兄弟姐妹间有手足情,亲戚间有血缘之情,朋友间有义气之情,还有陌生人之间的面子之情^[7].

由此可见,中国传统文化尚人伦、重感情的价值取向重视人与人之间的关系,也反映了中国社会心理的深层结构.而且这种传统文化的弊端没有得到根本性的改造,因而出现裙带关系、门户关系、尊卑关系,进一步发展成为走后门、任人唯亲、官商勾结、拉帮结派、权钱交易、贪污腐败等不正之风.长此以往,“关系”的非正常运作将大多数人排除在私人利益范围之外,对社会的良性运作产生的阻碍作用极大,不利于法律制度的建立,不利于合法秩序的正常运行.

2.3 市场经济的消极影响

我国的社会主义市场经济体制激发了人们对物质利益的追求,但是,并非每个人都能合理地看待人与物的关系.在市场机制下,特别是在市场经

济的初级阶段,人们极易产生对物的狭隘的占有心理,满足于物的占有和享受,当人们不能合理地看待金钱的作用,甚至过份夸大金钱的作用时,拜金主义就产生了.在物欲横流的当代社会中,一些公务员本着天下熙熙,皆为利来,天下攘攘,皆为利往的生活信条,本能地走向追求私欲享乐的人生^[8].从而使其人生观与价值观发生严重的扭曲,是非颠倒、善恶不分、道德沦丧,以至于使拜金主义、个人主义以及享乐主义大行其道、泛滥成灾,严重败坏了社会风气.

2.4 监督机制不健全

我国现有的公务员监督机构虽多,但在实际监督活动中,由于隶属关系、平行关系、利益关系等多种没有厘清的关系,往往存在着无权监督、无法监督、无力监督、不愿监督的情况,乃至“空监”的现象时有发生.

其次,我国目前对公务员的监控侧重于事后监督,即在违法乱纪的现象发生后,才调查取证、依法惩处,也只能起到“事发查处”的作用,而事前防范、事中督察的功能被弱化.

再次,缺乏双向监督.我国公务员的监控注重上级领导者对下级的监控,而下级对上级的监督以及群众监督却难以落到实处.公务员的维权观念淡薄.

最后,缺乏透明度.由于长期以来受“官本位”等观念的影响,由此造成了中国传统行政监控基本上是“封闭”活动的特点,对公务员的监督缺乏公开性.

3 加强我国公务员文明交往的管理制度建设

3.1 强化自律自警机制.

公务员要加强自律自警,切实加强政治品行的锤炼,必须从思想深处解决好“为什么交往”的问题,时刻以“以势交者,势倾则绝;以利交者,利穷则散;以色交者,色衰则尽”警示自己.一是自重当慎于小节.“勿以善小而不为,勿以恶小而为之”;二是自省当善于反思.“见贤思齐焉,见不贤内自省也”;三是自警当慎于用权.权力是把“双刃剑”,如果权为私所用,则祸国殃民、贻害无穷.

3.2 完善教育培训机制.

行政能力的提升其核心就是公务员素质的提

升.要加强对国家公务员政治素质和业务水平的提高,必须坚持思想政治教育和业务培训相结合的原则,将思想政治教育在《公务员法》中明确出来,以提高他们的思想政治觉悟水平.要借鉴国外公务员培训制度中有益的方面,如开展特色课程体系建设、丰富培训方式、加强“闭环管理”等.还要将公务员培训的内容同日常工作紧密联系起来,以科学理论指导实践.

3.3 健全多元监督机制.

一是建立健全完备的监督法律法规,加强行政司法监督和审计监督,真正发挥人民代表大会的作用,做到“实报必查、查实必究、失职追责”要创新监督方式,如约谈制度、巡查员制度、财产登记制度、离任审讯制度等;二是公开权力干预下的关系.公务员必须向单位组织公开自己的人事关系,除了法律规定保密的以外,凡涉及到重大的人事和经济问题,行政干部的批条、签字等要公开,而且纪检部门必须核实;三是发挥各民主党派的参政议政、监督作用,从而制约权力的运作和监督;最后,充分发挥舆论的监督作用,设立举报制度、开通廉政专线和反腐网站等.新闻媒体要实事求是地进行报道,对于痴迷搞关系、搞圈子和官商勾结的腐败分子予以曝光.

3.4 完善考核考评制度.

要建立公务员考核责任制以明确规定公务员考核的各个环节,在加强公务员政绩考核同时,要加强公务员的“生活圈”和“交往圈”的考核,保证考核程序和考核结果客观和公正;要按照公务员职位的工作性质和工作方式的不同,制定出有区别的考核标准;最后,制定出严格执行的标准,以减少考核的自由裁量权.

3.5 完善群众评议机制.

让群众参与考核考评是公务员接受群众监督的有效形式.群众评价机制要具有科学性、客观性和针对性.要制订明确具体的群众考核考评程序和指标体系,坚持定性考核与定量考核相结合的原则,防止“一刀切”;群众评价机制一定要公开透明,

对监督评议的有关规定、内容、程序、过程、结果要采取适当形式在一定范围公开,既落实群众的知情权,又主动接受群众评判,提高考核评价的质量.

3.6 健全奖励惩罚机制.

对于那些勇于揭露腐败的公务员应奖励,而对于那些痴迷权力“寻租”、擅长帮助别人参加各种腐败活动的公务员必须给予严厉惩处.这也就要求在建立惩处制度时,应该建立一套详细的廉政反腐规定.如新加坡的公务员惩戒规则和防治腐败法等中规定把接受礼物、索贿受贿、不明来源收入一律视同贪污行为,这对我国公务员队伍的建设非常具有借鉴意义.

4 结束语

公务员作为行政主体是公共利益的代表者,执掌着由社会公众赋予的公共权力,而权力不能滥用,要在阳光下运行.这就要求公务员必须依法行政,按法规程序办事,要建立公开透明、健康文明的公共关系,对于痴迷搞关系以谋私利的腐败分子和庸俗干部应清理出公务员队伍,铲除社会上盛行的“搞关系”之类的“潜规则”.

参考文献

- [1] 谭辉雄.滋生腐败的关系学原因探析[J].理论观察,2001,1(6):10-12.
- [2] 金爱慧,赵连章.论中国传统人际关系对腐败的影响[J].东北师范大学学报,2010,60(2):5-9.
- [3] 吴平清.“关系社会学”研究反思[J].科学社会主义,2010,27(1):107-110.
- [4] 何旭明.论人情关系与腐败现象[J].社会科学,2000,22(11):19-23.
- [5] 梁漱溟.中国文化要义[M].上海:上海世纪出版集团,2005:72.
- [6] 费孝通.乡土中国[M].北京:三联书店,1985:21.
- [7] 边燕杰.关系社会学及其学科地位[J].西安交通大学学报,2010,30(3):1-6.
- [8] 陈冬.论我国公务员行政道德的建设与完善[J].天水行政学院学报,2010,11(1):106-108.

* 文章编号:1000-5811(2012)06-0164-04

高校学报与学科建设的互动关系

蒋亚儒

(陕西科技大学 学报编辑部, 陕西 西安 710021)

摘 要:高校学报的性质决定了它与高校学科建设的密切关系. 高校学报是学科建设过程中不可或缺的重要平台, 学科建设对高校学报的可持续发展也具有不可忽视的重要作用. 学科建设与高校学报发展要互相促进, 共同为高校教学科研的健康发展服务.

关键词:高校学报; 学科建设; 互动关系

中图法分类号:G232 **文献标识码:**A

On the interaction between university journal and subject construction

JIANG Ya-ru

(Editorial Board of Journal, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: University journal is closely related to the subject construction of a university. The former is an indispensable platform of the latter, while the latter plays a significant role in the sustainable development of the former. So the interaction between subject construction and university journal will enhance the development of teaching and research in a university.

Key words: university journal; subject construction; interaction

0 引言

1998 年国家教育部制定的《高等学校学报管理办法》明确指出:“高等学校学报是高等学校主办的,以反映本校科研和教学成果为主的学术理论刊物,是开展国内外学术交流的重要园地^[1]。”这就规定了高校学报的性质,即高校学报主要是为主办高校服务的,是展示主办高校教学科研成果并与其他高校及社会进行学术交流的平台,是主办高校教学科研活动的重要组成部分. 学科建设是衡量一所高校办学水平的重要指标,是形成高校核心竞争力的

关键. 目前,绝大多数高校都形成了共识:学科建设是加强师资队伍建设和提高教学科研水平,形成办学特色及培养创新型人才的重要途径,是提高学校综合实力,实现跨越式发展的重要抓手^[2]. 由高校学报的性质得出,高校学报与学科建设具有天然的内在联系,相互关系十分密切. 本文对高校学报与学科建设的互动、互推、相互促进的关系进行具体地分析与探讨,以期使高校学报与主办高校的学科建设又快又好地共同发展和提高.

* 收稿日期:2012-11-10
作者简介:蒋亚儒(1975—),女,陕西杨凌人,副编审,研究方向:科技期刊学

1 高校学报对学科建设的推动作用

学科建设是高校建设的重要组成部分,学科建设的主要任务之一就是培养高质量的各类学术人才,如培养提高青年教师、各类研究生等,这也是高校学报始终努力担当的任务之一。高校学报通过发表科研论文,开展学术交流,反映和宣传高校教学科研成果,发现和扶持优秀学术人才,同时发挥出自身特有的培养学术人才的功能,更加充分地展示出自身在推动学科建设方面的重要作用。

1.1 高校学报是青年教师成长的基石

学科建设的重点之一是学术梯队建设。在评价学科建设的成果时,就应该也必须看是否培养和造就了一支具有国内一流水平并在国际学术界有一定影响的学科带头人,是否培养了一批具有一定学术水平和较强科研能力的中青年学术骨干。青年教师是高校的未来,是高校赖以生存和发展的后备力量。由于高校扩招,教师数量也在不断增加,相当一部分青年教师(尤其是没有博士学位的青年教师)从事科研的时间短,缺少从事科研的锻炼机会,因此会存在科研能力较弱、科技论文写作经验不足等问题,导致撰写的论文达不到专业学术期刊的质量要求。而专业学术期刊由于自身存在的压力,更倾向于采用知名教授和具有高学历学者的论文。这就影响以至压抑了一部分青年教师搞科研的积极性,不利于学校建设结构合理的学术梯队和学科建设的可持续发展。

高校学报是高等学校自己主办并且以学校的名称来命名的,发稿的原则是以内稿为主、外稿为辅,因此在发现和培养学术人才方面具有其他学术期刊不可替代的作用。编辑有责任帮助和引导青年教师,因为他们比知名教授、学者更需要扶持和帮助。在论文的审稿、编辑过程中,通过审稿人和编辑人员的指导和帮助,指出诸如论文在论题选择、观点提炼、结构安排、文字表达、图表设计、格式规范等方面存在的问题或不足,并提出建设性的修改意见,指导他们进行修改。通过编发稿件,有效地培养提高了青年教师的科技论文写作能力,从而调动他们投身科研的积极性,提高他们的科研水平,为他们逐步成为本学科的骨干力量,甚至成为本领域的杰出人才奠定了良好的基础。例如,我校的许多青

年教师就是通过在本报学报上发表科研论文而逐步成长起来的,其中不少人由于学报的扶持而成为学校的学术带头人和教学科研骨干。从许多杰出人才的成长经历看,高校学报与他们的成长也是密切相关的。据统计,长江学者计划特聘教授的成长,80%左右的人与本校学报有关系,其中近50%的人是通过本校学报开始走上学术论文发表道路的,特别是学术理论性文章的写作与发表是从本校学报开始的^[3]。

1.2 高校学报是研究生成长的摇篮

研究生教育是高等教育的重要组成部分。发展研究生教育是反映高校科研能力的重要内容之一,也是反映高校科研水平和知名度的重要指标。根据研究生培养目标的基本要求,研究生必须具有从事科学研究工作或独立担负专门技术工作的能力。学校要求研究生毕业答辩前必须发表一定数量的科研论文(各校要求的数量不等),是检验他们科研能力、思维能力和写作表达能力的重要方式。随着我国高等教育事业的不断发展,研究生招生规模逐年扩大,研究生已经成为高校学报作者群的重要组成部分。在一些高校学报中,论文第一作者是研究生的比例高达80%以上^[4]。在校研究生尤其是硕士研究生尚处于科学研究的入门阶段,思维不够活跃,整体科研能力和水平不高,所撰写的论文难免存在各种各样的问题和错误。通过论文的写作、修改,与编辑交流,拓宽了研究思路,使他们认清并纠正了不少错误和问题,提高了科技写作水平,培养了严谨的科学态度。同时也激发出他们的科研热情,增强了深入科研的信心,从而确保了高校的重点学科和特色学科的建设后继有人。从某种意义上说,高校学报是高校研究生成长的摇篮,对培养研究生的科研素质与科研能力起着非常重要的作用,这也体现了高校学报在培养科研队伍的新生力量、推动学科建设方面的重要作用。

1.3 开展学术交流和宣传科研成果

开展学术交流是高校学报的基本属性,学术交流有多种多样的渠道,但是通过高校学报发表论文则是其中(特别是报纸、期刊、图书这三者中)最主要、最便捷和最为有效的形式。高校学报是以提高学术水平为主要任务的,没有一定的学术水平就体

现不出学术交流的价值. 要提高学术交流的价值以及学术交流的深度和广度, 就必须创造内外学术成果切磋、交流的平台, “他山之石, 可以攻玉”, 通过“引入”高质量的外稿, 组织不同规模的学术讨论, 让不同观点、不同风格、不同学派的论文, 在学报中交锋、交流、碰撞, 这不但可以促进高校学报学术水平的提高, 还可以改变学报所发表论文的学缘关系, 防止学术上的近视病, 从而刺激并推动本校学科建设的发展^[5].

学科建设的成果大都是以科研论文的形式展现出来的, 高校学报作为传播学术信息的载体, 是高校宣传学科建设成果和展示学术形象的窗口, 通过发表高质量论文, 宣传、交流、转化科研成果, 宣传学科团队研究成员的风采. 高校学报在论文的选取上, 应以内稿为主, 积极向校外的知名学者约稿, 尤其应充分利用校友资源, 加强与校友的联系, 约请那些学有所长的校友为母校学报撰稿, 以拓宽学科的研究视野.

目前, 网络已成为各行各业人们获取信息资源和知识的主要途径, 它具有传播速度快、检索方便、成本低, 不受地域和传播渠道限制等优点. 高校学报普遍参加了一些国内影响较大的数据库, 如清华大学的“中国学术期刊光盘版数据库”、中国科技信息研究所的“万方数据库”, 有些学报还建立了独立网站, 使得学报上发表的成果传播速度更快, 传播范围更广. 高校科研人员通过查阅、总结和消化众多高校学报所存储的相关信息, 可以避免大量的重复劳动, 少走弯路, 直接运用前人或同代人的研究成果, 在其研究成果的基础上做出新的探索^[6]. 同时, 依托高校学报, 学科建设的成果能够为社会广泛认知与接受, 尤其是被企业或相关组织了解和采用, 从而使成果应用到企业生产或组织的管理之中^[7].

1.4 培育新的学科方向

高等院校的综合性使学科间便于交叉融合, 最可能产生新的学科方向, 高校学报的综合性是培育新学科方向的最佳园地. 新兴学科(交叉学科)相对于传统学科, 科研力量不足, 研究水平有限, 这方面的学术论文要在稿源充足、学科定位明确、栏目划分清晰的专业性学术期刊上发表有很大难度, 而在高校学报这块园地中却因可以破格发表而逐步发

展起来. 陕西科技大学既有造纸、陶瓷材料、皮革等传统学科, 又有电子、通信、自动化控制技术、计算机科学等新兴学科, 在国家级有突出贡献专家、博士生导师王孟效教授的带领下, 将电子、通信、自动化控制技术、计算机科学与造纸结合在一起, 形成了制浆造纸过程控制及新型装备这一学科方向. 20多年来, 本研究方向取得了丰硕的成果, 并日益发展壮大, 在制浆造纸测控领域里完成了多项国内领先的科研成果; 先后研制开发了10余项产品和专利技术. 王孟效教授主持并完成了国家“九五”科技攻关项目“桉木化机浆配抄优质印刷纸洗选漂过程优化控制系统的研制”和“桉木化机浆配抄优质印刷纸抄纸过程优化控制系统的研制”的研究, 并获得陕西省科学技术三等奖, 该研究方向在造纸过程与装备自动化方面在国内具有显著特色和明显优势. 王孟效教授与他的学生在《陕西科技大学学报》发表论文27篇, 其中作为第一作者的论文5篇, 较为系统地报道了他的重要科研成果. 在这一方面《东北大学学报》做得很不错, 积极地扶持了该学校的振动利用工程学、智能岩石力学等新学科, 不但培养了学术大师和拔尖人才, 还逐步培育了学校的优势学科、特色学科和重点学科. 新兴学科与传统学科相结合往往能产生具有旺盛生命力的新学科, 学报编辑应把握这一规律, 敏锐察觉, 积极扶持新学科的生长, 对学报质量的提升, 主办学校学科的发展会收到事半功倍的效果^[8].

2 学科建设对高校学报发展的作用

高校学报是主办学校教学、科研活动的展示、宣传、交流的重要阵地和平台, 对学校的学科建设起着重大的推动作用. 学校的学科建设通过自身的发展, 为学报贡献质量较高的稿源和作者队伍, 提供特色化发展的依托, 从而提高学报的学术水平和知名度.

2.1 学术梯队为学报提供了一支稳定的水平较高的作者队伍

拥有高水平的学科带头人和结构合理的学术梯队是学科建设可持续发展的前提条件, 也是评估学科建设成就的一个重要指标. 许多高校在学科建设过程中, 既不惜花重金聘请国内外有名的学术精英, 又加紧培养一批本校的中青年学术骨干和高层

次拔尖创新人才,组建与培养学术梯队。这样,不但为学科建设的深入发展的提供了保障,而且为高校学报提供了一支稳定的水平较高的作者队伍。许多高校每年都有国家级的、省部级的、学校级的各类科研项目,范围广、内容多,学术梯队成员在学科带头人的带领下,经历长期的科研活动,不但提高了学术水平,而且获得了不少科研成果,这些成果最终会以论文的形式表现出来,而作为反映本校科研成果平台的学报也会因此获得丰富的稿源,同时也拥有了稳定的水平较高的作者队伍。

2.2 学科建设为学报的特色化发展奠定基础

多年来,围绕高校学报应该如何发展这一课题,高校学报界许多同仁都对此进行了广泛而深入的探讨,很多人认为高校学报应该走特色化发展的道路。高校学报的特色化发展,是指学报为了适应和超越自身与社会发展的需要,实现可持续发展,而根据自身的实际情况,以科学的办刊理念,准确定位,对自身办刊经验不断进行积累、丰富和提升,自觉追求学报发展中某一方面特别优于其他方面,也特别优于其他期刊的独特品质的过程与结果^[9]。学报的特色化发展必需依托本校的重点学科和优势学科的建设。任何高校在学科建设方面都会制定发展规划,在经费和人才相对不足的情况下,不会齐头并进地发展每个学科,而是优先支持重点学科和优势学科的发展。高校学报要紧紧围绕本校的学科建设规划,在栏目设置、稿件采用等方面以重点学科和优势学科为依托,积极与这些学科的课题组联系,取得他们的稿件支持,以打造学报的优势栏目品牌。比如《广西民族学院学报》的“人类学研究”栏目,就是依托本校的学科优势发展起来的,经过多年的精心培育,此栏目成了该学报的特色品牌栏目,也由此入选教育部名刊名栏建设之列。

2.3 学科建设为学报的学术质量提供保障

学科建设对提高学报的学术质量具有推动作用。学科建设是高校为提高教学、科研水平按特定的学科方向所进行的基础性工作,主要涉及专业设置、专业方向设置、学位设置、课程体系设置、科研

方向设置、实验室建设、学术队伍建设等^[10],它集中体现了高校的办学方向和水平。学科建设是以科研为依托的,离开了科研学科建设将是一句空话。有了重大的科研项目才能产生出一批高水平的科研成果,从而提高学科建设的水平和学校的办学水平。因此学科建设非常注重科研项目的数量和学术含量,为学报的学术质量提供了有力的保障。重视学科建设将直接推动高校学报学术质量的提高。

3 结束语

高校学报与学科建设有着密切的关系,都是以学术为依托,相互作用,相互促进。高校学报的可持续发展离不开学科建设成果的支持,学科建设的深入发展也离不开高校学报这一具有特殊功能的阵地。因此,必须同时关注、抓好高校学报与学科建设,充分发挥它们在高校教学、科研中的作用,从而提高主办高校的办学水平和知名度。

参考文献

- [1] 国家教育部. 高等学校学报管理办法[Z], 1998.
- [2] 吴邦国. 构建社会主义和谐社会的纲领性文件[J]. 新华文摘, 2006, 28(24): 7.
- [3] 赵大良, 杜秀杰. 简论高校学报的育人功能[J]. 编辑学报, 2009, 21(5): 380-381.
- [4] 陈 禾, 王 强. 研究型高校综合性学报的优势和办刊趋势[J]. 中国科技期刊研究, 2009, 20(4): 703-705.
- [5] 吕淑珍. 充分发挥高校学报在学科建设中的作用[J]. 长春工业大学学报(高教研究版), 2006, 27(1): 119-120.
- [6] 李 宁. 新时期高校学报在我国高等教育发展中的作用[J]. 陕西科技大学学报, 2005, 23(3): 135-140.
- [7] 刘明寿. 论高校自然科学学报在学科建设与发展中的作用[J]. 编辑学报, 2012, 24(3): 210-213.
- [8] 徐用吉, 林清华, 黄 炜. 高校学报促进学科建设及人才培养的实证[J]. 编辑学报, 2007, 19(1): 70-72.
- [9] 张秀萍, 胡晓丽. 高校学报的特色化发展与学科建设基本向度[J]. 大连理工大学学报(社会科学版), 2010, 31(1): 125-128.
- [10] 李 勤. 高校学报与学科建设[J]. 出版科学, 2005, 13(6): 18-19.

• 科技简讯 •

陕西科技大学 5 项科技成果荣获 2012 年度 陕西省科学技术奖

日前,陕西省人民政府公布了 2012 年度陕西省科学技术奖获奖名单,陕西科技大学主持完成的 5 项科技成果获奖,其中包括二等奖 2 项,三等奖 3 项。陕西省科学技术奖是陕西省人民政府设立的省级最高科技奖,每年评选一次,以表彰奖励在科学技术进步活动中做出突出贡献的科技工作者。此次授予王辉、谢东刚等同志 2012 年度陕西省科学技术最高成果奖;授予 2012 年度陕西省科学技术奖一等奖 37 项,二等奖 105 项,三等奖 112 项。

陕西科技大学获得二等奖的科研成果是:

1. 资源与环境学院王学川、强涛涛、任龙芳、冯见艳、张辉、张莎、罗晓民、贺宝元、李宏恩等人完成的“皮革无铬鞣制关键技术的研究及应用”成果。

2. 化学与化工学院郭睿、胡应燕、顾玲、杨建

洲、赵霞、苗宗成、刘亚妮、彭莉、高于涵等人完成的“新型易降解阳离子表面活性剂的合成与应用研究”成果。

陕西科技大学获得三等奖的科研成果是:

1. 化学与化工学院安秋凤、黄良仙、周建华、路德待、王前进、李临生、李明涛等人完成的“功能型有机硅整理剂的研发、成膜形态与应用”成果。

2. 电气与信息工程学院孟彦京、马汇海、陈景文、段明亮、郑恩让、李伟兵、王恩良等人完成的“风力发电机组软冗余主控装置”成果。

3. 材料科学与工程学院蒲永平、王卓、杨宇环、梁云鹤、杨公安等人完成的“无铅高介 Y5P 陶瓷电容器材料的研究”成果。



陕西科技大学校园风光