



* 文章编号:1000-5811(2015)05-0001-07

铝盐改性膨润土对竹浆绿液中硅酸盐的吸附动力学研究

林 涛¹, 付 玥¹, 徐永建^{1,2,3}, 张鼎军³, 朱振峰²

(1. 陕西科技大学 轻工与能源学院 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 材料科学与工程博士后流动站, 陕西 西安 710021; 3. 贵州赤天化集团有限责任公司, 贵州 赤水 564700)

摘 要:以钠基膨润土作为原料,通过添加铝盐为改性剂制得了一种新型高效绿液除硅剂——铝盐改性膨润土(ALMB),并全面研究了 ALMB 对绿液中硅酸盐的吸附动力学行为。结果表明,ALMB 可以有效地吸附硅酸盐,在 10 min 内即可完成除硅反应,且对绿液 pH、总碱量等的影响较小,其最佳 ALMB 用量为 20 g/L,此时的除硅率可达 79.3%。通过 ALMB 对绿液(硅含量分别为 1 g/L、2 g/L、3 g/L、4 g/L)的吸附动力学研究,可知其吸附过程符合二级动力学模型,是物理吸附和化学吸附的共同作用。在 2 g/L 硅浓度下的动力学模型中,其相关参数最大($R^2=0.999\ 78$),可得出最大吸附量为 101.833 0 mg/g,与实验室中得出的最大吸附量 100.583 3 mg/g 相符。

关键词:竹浆绿液; 铝盐改性膨润土; 除硅; 吸附动力学

中图分类号:P619.25⁺⁵ **文献标志码:**A

Kinetics of adsorption of silicate in bamboo pulp green liquor by aluminum salts modified bentonite

LIN Tao¹, FU Yue¹, XU Yong-jian^{1,2,3}, ZHANG Ding-jun³, ZHU Zhen-feng²

(1. College of Light Industry and Energy, Shaanxi Province Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Post-doctoral Research Center of Material Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 3. Guizhou Chitianhua Group Co., Ltd., Chishui 564700, China)

Abstract: A variety of novel and efficient silicate-aluminum salts modified bentonite(ALMB) removal agent was prepared by adding the modifier of aluminum salts as the Na-bentonite used as the raw material. And the kinetics of adsorption of silicate in green liquor by ALMB was studied. The results indicate that the ALMB can adsorb silicate effectively. The desilication reaction could be accomplished in 10 min, and had a little effect on the green liquor pH and total alkali content. The optimum ALMB dosage was 20 g/L, and the desilication rate

* 收稿日期:2015-06-28

基金项目:国家十二五科技支撑计划项目(2012BAD23B0201); 国家自然科学基金项目(20876092); 陕西科技大学学科带头人培育计划项目(20876092)

作者简介:林 涛(1974—),男,湖北京山人,副教授,博士,研究方向:膨润土改性及应用、造纸新技术

could exceed 79.3%. Study on the adsorption kinetics of green liquid (1 g/L, 2 g/L, 3 g/L, 4 g/L) by ALMB, the kinetic mode of silicate adsorption were indicated that the whole adsorption process was suitable to the pseudo-second-order kinetic model embracing physical and chemical adsorption. The parameters of the kinetic model of 2 g/L silicate concentration were the largest ($R^2=0.999\ 78$), the maximum adsorption capacity was 101.833 0 mg/g coinciding with the experimental adsorption capacity of 100.583 3 mg/g.

Key words: bamboo pulp green liquor; aluminum salts modified bentonite; desilication; kinetics of adsorption

0 引言

我国木材资源匮乏,而非木材资源丰富.在非木材资源中,竹材具有纤维质量好、生长快、产量高等优点,被认为是一种重要的造纸资源.但竹材中硅物质含量较多,这些硅物质在硫酸盐法蒸煮过程中会与氢氧化钠反应生成硅酸钠而进入蒸煮液中,而硅酸盐的存在严重地影响了黑液的燃烧、黑液的粘度、燃烧设备热传递效率、碱回收过程中生石灰的回收等,统称为“硅干扰”问题^[1-3].所以,硅酸盐的去除能够使工业生产更加趋于节能、高效、高质量等的方向发展.

目前,工业上的除硅方法主要有:CaO 预苛化法除硅^[4]、镁盐铝盐铁盐等金属盐法除硅^[5,6]、二氧化碳法除硅^[7]、多孔性矿物质吸附法除硅^[8,9]等.上述四种除硅方法虽然具有各自的优点,但亦存在缺陷,故未在实际生产中得以广泛地应用.基于此,本研究采用廉价、适用性强、矿藏丰富、易改性、易膨胀^[10]、吸附性强^[11]的膨润土作为除硅原料,并使用铝盐对其进行改性,再将改性后的膨润土作为除硅剂使用.

本文全面研究了除硅剂——铝盐改性膨润土(ALMB)对绿液中硅的去除情况,以及 ALMB 对绿液中硅的吸附动力学行为,以期为实际工程应用提供有效的动力学参数.

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

1.1.1 原料

钠基膨润土由美国 Amcol 公司提供;竹材硫酸盐法制浆造纸绿液取自贵州赤天化纸业股份有限公司,其硅酸盐含量为 4.27 g/L.

1.1.2 试剂

实验中所用的主要试剂如表 1 所示.

表 1 主要试剂

试剂名称	级别	产地
碳酸钾	分析纯	天津市科密欧化学试剂有限公司
钼酸铵	分析纯	天津市科密欧化学试剂有限公司
草酸	分析纯	天津市福晨化学试剂厂
硫酸亚铁铵	分析纯	天津市天力化学试剂有限公司
硝酸	分析纯	天津市科密欧化学试剂有限公司
硫酸	分析纯	天津市科密欧化学试剂有限公司
氯酸铝	分析纯	天津市天力化学试剂有限公司

1.1.3 仪器

实验中所用的主要仪器如表 2 所示.

表 2 主要设备与仪器

设备名称	型号	生产厂家
可见分光光度计	722N	上海精科仪器有限公司
pH 计	pHS-3C	上海精科仪器有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9123A	上海一恒科技有限公司
数显型顶置式搅拌器	RW20	IKA 公司

1.2 实验方法

1.2.1 除硅剂的制备

取钠基膨润土 5 g,与 330 mL 水混合配制成泥浆,后加入 20 g 铝盐(硫酸铝),常温下搅拌 2 h,搅拌速率为 1 200 r/min,后静置分离 12 h,倒去上清液,105 ℃干燥,研磨,过 200 目筛,即制得除硅剂——铝盐改性膨润土(ALMB).

1.2.2 竹浆绿液除硅方法

量取竹浆绿液于烧杯中,恒温水浴锅加热至 85 ℃,后加入一定量的除硅剂,转子中速搅拌若干分钟,静置,抽滤,取绿液测硅含量.

1.2.3 硅含量测定方法

用移液管量取 0.5 mL 的绿液至烧杯中,加入 10 mL 硝酸(1:4)并加热至烧杯中开始产生大量气泡,立即加入 10 mL 碳酸钾钼酸铵混合溶液,晃动烧杯 10 秒钟,后依次加入 40 mL 草酸溶液和 40 mL 硫酸亚铁铵溶液,用蒸馏水定容至 250 mL,摇匀.用 722N 型分光光度计在波长 680 nm 处,以蒸馏水为参比,用 1 cm 比色皿测定吸光度.

按上述方法操作测定绿液的吸光度,再将吸光度代入标准曲线方程 $y=ax-b$,即可求得绿液硅含量.

硅含量的计算公式如下:

$$C=\frac{(a \cdot A-b) \times 250}{0.5 \times 1\,000} \quad (1)$$

式(1)中: C —硅含量, g/L ; A —硅钼蓝络合物的吸光度读数; a 、 b —标定的硅标准曲线方程常数。

1.2.4 硅含量-吸光度标准曲线的测定

称取 0.255 6 g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 加 100 mL 新煮沸已经冷却的蒸馏水溶解, 定容至 200 mL. 分别精确量取 1 mL、1.5 mL、2 mL、2.5 mL、3 mL、3.5 mL、4 mL、5 mL、6 mL、7 mL、8 mL 硅酸钠标准液, 按章节 1.2.3 所述操作方法, 测定标准溶液的吸光度。

本实验测定的硅标准曲线如图 1 所示. 本研究均使用该硅标准方程计算绿液中的硅含量, 其硅标准公式为: $y=4.91515x-0.52929$.

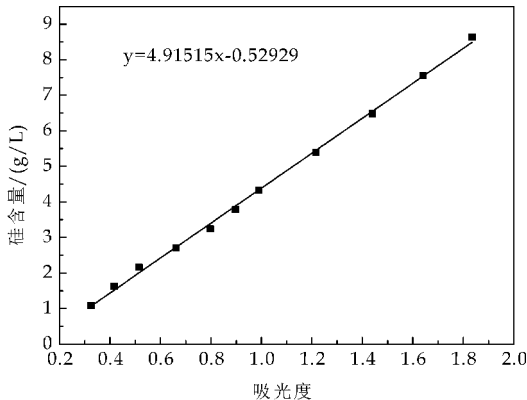


图 1 吸光度与硅含量的关系曲线

1.2.5 除硅率的计算

除硅率的计算公式如下:

$$\eta(\%)=\frac{C_0-C}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式(2)中: η —除硅率, %; C_0 —初始硅酸盐浓度, g/L ; C —吸附后硅酸盐浓度, g/L 。

1.2.6 绿液主成分含量的测定

竹浆绿液经循环水式真空泵过单层滤纸抽滤, 所得滤液即为绿液清液。

(1)总碱量

硫酸盐法竹浆绿液总碱量包括氢氧化钠、碳酸钠、硫化钠、亚硫酸钠、硫代硫酸钠等。

在 500 mL 容量瓶中预先注入新煮沸并已冷却的水半满, 再用移液管吸取 25 mL 绿液清液置于其中, 然后同样的水稀释至 500 mL, 摇匀. 取 50 mL 该制备液, 放入 300 mL 锥形瓶中, 加 1~2 滴甲基橙指示剂, 以 0.5 mol/L 盐酸标准溶液滴定至橙红色。

总碱量以 Na_2O 的质量浓度 ρ_1 表示:

$$\rho_1=\frac{v \times c \times 0.031}{25 \times \frac{50}{500}} \times 1\,000(\text{g/L}) \quad (3)$$

式(3)中: v —滴定时耗用盐酸溶液的体积, mL; c —盐酸溶液的浓度, mol/L; 0.031—与 1 mmolHCl 相当的 Na_2O 质量(g)。

(2)活性碱量

硫酸盐法竹浆绿液的活性碱量包括氢氧化钠和硫化钠。

在 500 mL 容量瓶中, 预先注入新煮沸并冷却的水半满, 用移液管取 25 mL 绿液清液置于其中, 加入 100 g/L 的氯化钡溶液至沉淀完全(待完全沉淀后, 用玻璃棒蘸此溶液滴于稀硫酸中, 如无白色沉淀, 则应向容量瓶中继续添加氯化钡溶液, 直至再次实验时有白色沉淀为止), 并有微过量氯化钡为止. 最后加水稀释至 500 mL, 摇匀, 静置. 待完全沉降后, 取 25mL 该溶液清液于 300 mL 锥形瓶中, 加 1~2 滴甲基橙指示剂, 用 0.5 mol/L 盐酸溶液滴定至橙红色。

活性碱量以 Na_2O 的质量浓度 ρ_2 表示:

$$\rho_2=\frac{v \times c \times 0.031}{25 \times \frac{50}{500}} \times 1\,000(\text{g/L}) \quad (4)$$

式(4)中: v —滴定时耗用盐酸溶液的体积, mL; c —盐酸溶液的浓度, mol/L; 0.031—与 1mmolHCl 相当的 Na_2O 质量(g)。

1.2.7 竹浆绿液吸附动力学的研究

分别取硅酸盐含量为 1 g/L、2 g/L、3 g/L、4 g/L 的绿液各 1 000 mL 均分于 10 个烧杯中, 各加入 1.8 g 改性膨润土, 分别在不同时间内反应, 其他条件与章节 1.2.2 所述相同。

测量除硅反应后绿液的硅含量, 并根据下述式(5)计算硅吸附量, 以 t 反应时间为横坐标、 q 吸附量为纵坐标做出吸附动力学曲线图, 再将吸附数据按照一级动力学和二级动力学进行拟合, 计算出各模型数据。

2 结果与讨论

2.1 除硅剂 ALMB 绿液除硅的研究

通过图 2 可以看出, 除硅剂——铝盐改性膨润土(ALMB)对硅具有很好的吸附效用. 随着除硅剂 ALMB 用量的增加, 除硅率先增加后缓慢增加趋于平缓, 当除硅剂 ALMB 用量在 5~20 g 区间时, 除硅率上升得最快; 当除硅剂 ALMB 用量大于 20 g 后, 除硅率上升缓慢; 当除硅剂 ALMB 用量为 40 g/L(即每 40 g 铝盐改性膨润土处理 1 L 竹浆绿

液)时,硅吸附率可达 98.9%,即可完全除去竹浆绿液中的硅。

在实际生产中,去除了 70% 的硅以上便可基本上消除硅干扰的影响,所以综合企业经济成本,可选用 18~20 g/L 的除硅剂 ALMB 作为除硅的最佳用量。

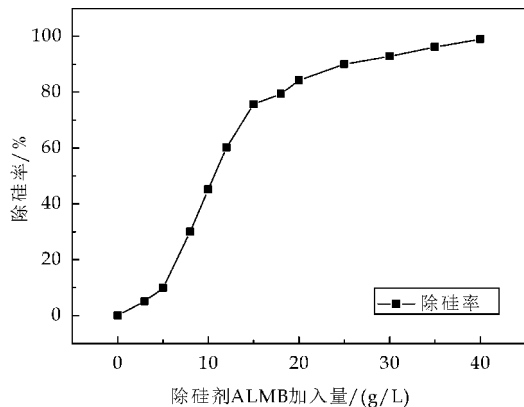


图 2 除硅剂 ALMB 加入量对除硅率的影响

由图 3 可知,随着铝盐改性膨润土用量的增加,竹浆绿液的 pH 及总碱量均有所下降,但并未对竹浆绿液的 pH 及总碱量造成严重影响。当除硅剂 ALMB 用量从 0 g/L 增加到 40 g/L 时,pH 从 12.59 降低到 12.26,仅降低了 0.33,而总碱量从 115 g/L 降低到 91.4 g/L;当除硅剂 ALMB 用量从 0 g/L 增加到 18 g/L 时,总碱量缓慢降低,从 115 g/L 降低到 107 g/L,当除硅剂 ALMB 用量大于 18 g/L 时,总碱量急剧下降,最低降至 91.4 g/L。

因为竹浆绿液在生产中的碱还需回用,故综合碱的损失量可选用 18 g/L 的除硅剂 ALMB 作为除硅剂的最佳用量。

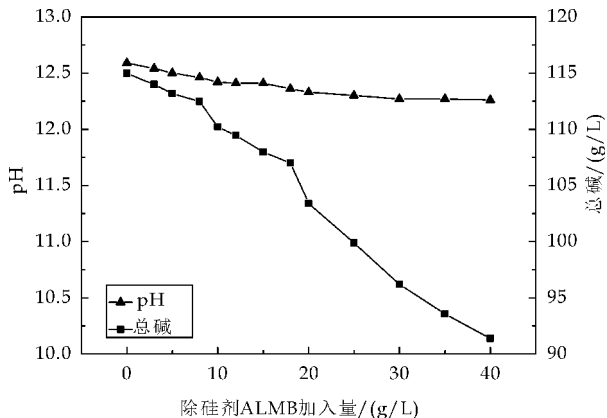


图 3 除硅剂 ALMB 加入量对绿液 pH 及总碱量的影响

2.2 除硅剂 ALMB 处理绿液的吸附动力学研究

2.2.1 反应时间和初始硅含量对除硅率的影响

在最佳实验条件下,将不同硅含量的竹浆绿液使用除硅剂 ALMB 吸附处理不同时间后,测量上清液的吸光度,并计算除硅率。

图 4 表明,除硅剂 ALMB 对硅的去除率随着反应时间的增加而增加,最后趋于恒定。明显可以看出,除硅剂 ALMB 对硅的吸附反应的整个过程发生在前 10 min 内,在反应时间超过 10 min 后,吸附率几乎不改变。因此,除硅剂 ALMB 对硅的吸附反应在 10 min 时足以达到平衡浓度。对于固定的除硅剂 ALMB 用量(18 g/L),除硅剂 ALMB 上有效的吸附点是有限的,初始硅含量越低,则绿液中的硅酸盐越容易与这些有效吸附点结合,这也是导致初始硅含量越低则越早达到平衡的原因。因此,这种方法更适用于工业废水中相对低浓度的硅酸盐除硅。

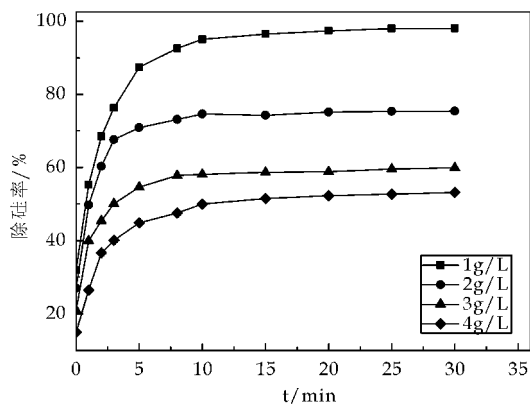


图 4 反应时间和初始硅含量对除硅率的影响

2.2.2 吸附反应的动力学研究

根据图 4 中不同初始硅含量时间-除硅率曲线,以及吸附容量公式(5),可分别计算出各时间点的吸附量 q_t ,从而绘制出不同浓度条件下的吸附动力学曲线,如图 5 所示。

吸附容量的计算公式如下:

$$q_t (\text{mg/g}) = \frac{C_0 - C_t}{m} \times V \quad (5)$$

式(5)中: C_0 —初始硅酸盐溶液的浓度, g/L; C_t — t 时刻硅酸盐的浓度, g/L; q_t — t 时刻的硅酸盐的吸附量, mg/g; m —吸附剂使用的质量, g; V —硅酸盐溶液的体积, mL。

由图 5 可知,除硅剂 ALMB 对硅酸盐的吸附量随着时间的增加而增大,在初始阶段吸附量上升快速,继而缓慢达到平衡。在吸附过程中,一般包括两个过程,即在初始阶段,在扩散作用下快速吸附,随后因被吸附的硅酸盐在膨润土表面要先进行重排才能继续吸附溶液中的硅酸盐,导致第二个阶段

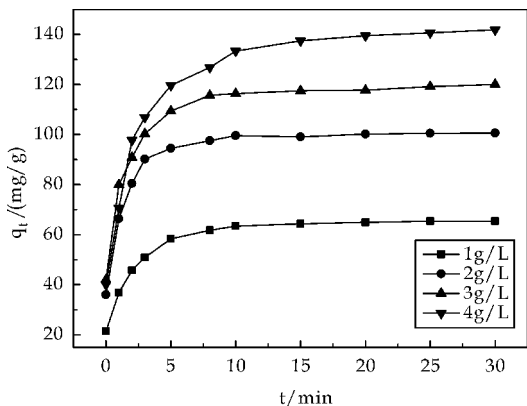


图 5 不同初始硅含量下除硅剂 ALMB 吸附硅酸盐的动力学曲线

过程十分缓慢。

根据吸附动力学曲线(图 5)、吸附动力学模型公式(5)~(13)等分别进行拟一级动力学、拟二级动力学、修正拟一级动力学以及分子内扩散拟合,其结果如图 6~9 所示。

(1)拟一级动力学方程

可用拟一级动力学模型^[12]来描述吸附过程,其公式如下:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (6)$$

式(6)中: q_e —吸附剂吸附硅酸盐的最大吸附量,mg/g; q_t — t 时刻的吸附量,mg/g; k_1 —吸附速率常数。

当 $t=0$ 时, $q_t=0$, 对式(6)积分可得:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (7)$$

以 $\ln(q_e - q_t)$ 对 t 作图,再线性拟合得到一直线,如图 6 所示,并由此可计算出 k_1 。

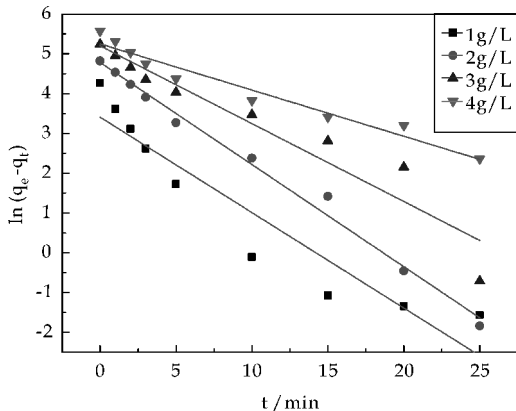


图 6 不同初始硅含量下的拟一级动力学拟合曲线

(2)拟二级动力学方程

拟二级动力学模型^[13]可由如下方程表示:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (8)$$

式(8)中: q_e —吸附剂吸附硅酸盐的最大吸附量,mg/g; q_t — t 时刻的吸附量,mg/g; k_2 —吸附速率常数。

在临界条件 $t=0$ 到 $t=t$ 、 $q_0=0$ 到 $q_t=q_e$ 下,对式(8)积分可得:

$$\frac{t}{q_e} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (9)$$

以 t 为横坐标、 t/q_e 为纵坐标作图,如图 7 所示。

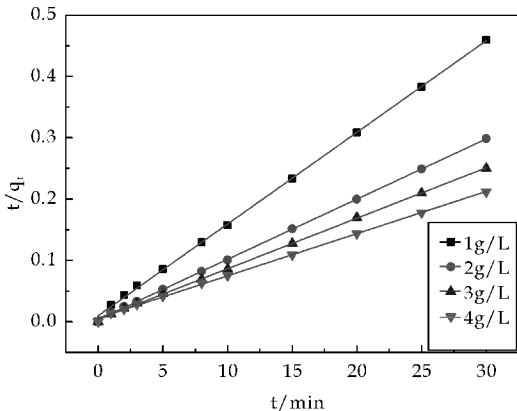


图 7 不同初始硅含量下的拟二级动力学拟合曲线

(3)修正拟一级动力学方程

对拟一级动力学方程的速率常数 k_1 进行修正,令

$$k_1 = K_1 \frac{q_e}{q_t} \quad (10)$$

将式(10)代入式(5),即可得到修正拟一级动力学方程^[14](Modified Pseudo First Order Equation):

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 \frac{q_e}{q_t} (q_e - q_t) \quad (11)$$

对式(11)进行积分,并利用边界条件: $t=0$ 时 $q_t=0$, $t=t$ 时 $q_t=q_t$,即可得到:

$$\frac{q_t}{q_e} + \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (12)$$

式(12)中: K_1 —修正伪一级吸附速率常数, min^{-1} 。以 t 为横坐标, $\frac{q_t}{q_e} + \ln(q_e - q_t)$ 为纵坐标作图,如图 8 所示。

(4)分子内扩散方程

分子内扩散速率可由 Weber-Morris 扩散模型方程^[15]求出:

$$q_t = k_p t^{1/2} + b \quad (13)$$

式(13)中: q_t — t 时刻的吸附量,mg/g; k —分子内扩散模型的吸附速率常数; b —与界面层厚度相关数值。

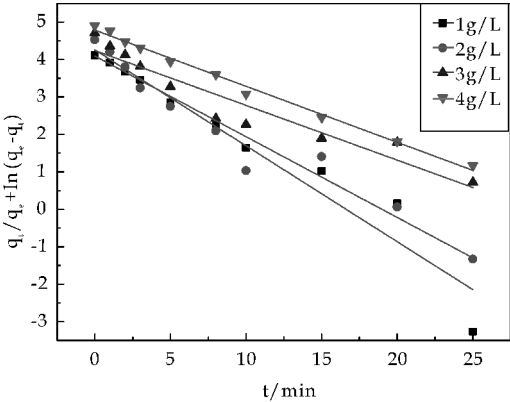


图 8 不同初始硅含量下的修正
拟一级动力学拟合曲线

以 q_t 对 $t^{1/2}$ 作关系拟合曲线,如图 9 所示,直线部分的斜率即是颗粒内扩散速率常数 k_p .

2.2.3 数据与图表分析

用上述 4 种动力学方程:拟一级、拟二级、修正拟一级和颗粒内扩散模型等得到相关系数如表 3 所示,其各动力学拟合方程如表 4 所示.

由图 6 可知,拟一级动力学模型拟合较差,只在绿液中硅含量较低时较为符合.可以认为,随着浓度的升高,分子的极性开始对吸附产生影响.当硅含量为 1 g/L 和 2 g/L 时,在反应开始的前 5 分钟比较符合线性关系,由此证明除硅剂 ALMB 吸附绿液中的硅有部分物理吸附的作用,但是物理吸附效果有限,另外绿液的复杂体系也并不是理想单因子环境中,因此其并不符合拟一级反应动力学拟合.而修正拟一级动力学方程的拟合程度高于一级动力学拟合,但其曲线拟合程度依然较差.

图 7 为拟二级动力学拟合曲线,可以看出,拟二级吸附动力学方程能够非常好地描述整个吸附

过程, R^2 均达到 0.999. 所以,除硅剂 ALMB 对硅酸盐的吸附与拟二级动力学模型最相符.

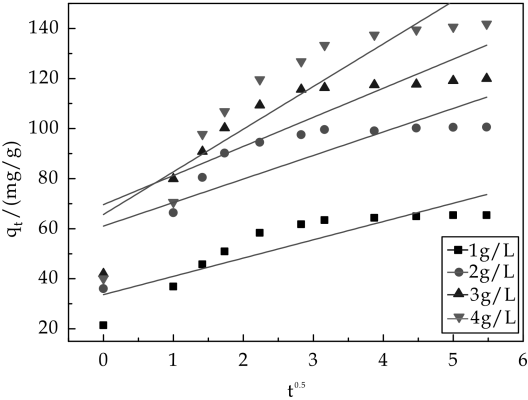


图 9 不同初始硅含量下的分子内
扩散线性拟合曲线

4 种硅含量下的修正拟一级方程的拟合程度均高于拟一级方程,但颗粒内扩散模型的拟合度比较差,所以它的颗粒内扩散过程不是吸附速率的控制步骤.这是因为拟二级动力学包括吸附的全过程,如外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内部扩散等能够更为真实地反映硅酸盐在除硅剂 ALMB 上的吸附机理,亦即更全面地反映出除硅剂 ALMB 对硅酸盐吸附的过程是物理吸附和化学吸附共同作用的过程.

从表 4 中选出每个模型中 R^2 最大的方程,可以看出,最初硅浓度在 2 g/L 时的方程误差最小,较为准确,并且 q_e 的理论计算值为 101.833 0 mg/g,和实验所得 q_e 值 100.583 3 mg/g 非常接近,故整个硅酸盐吸附方程可以写为:

$$t/q_t = 0.003\,44 + 0.009\,82t$$

表 3 AIMB 吸附硅酸盐的动力学模型参数

绿液硅含量 (g/L)	一级动力学方程		二级动力学方程		修正拟一级动力学方程		分子内扩散方程	
	k_1	R^2	k_1	R^2	K_1	R^2	k_p	R^2
1	-0.239 74	0.883 61	0.014 95	0.999 33	-0.256 07	0.933 57	7.29 80	0.754 89
2	-0.256 55	0.990 07	0.009 82	0.999 78	-0.215 55	0.941 01	9.403 67	0.623 00
3	-0.195 56	0.906 18	0.008 24	0.999 65	-0.146 30	0.903 91	11.619 95	0.685 00
4	-0.116 05	0.950 49	0.006 88	0.998 96	-0.149 68	0.991 74	17.037 78	0.790 99

表 4 吸附模型的拟合方程

硅含量 (g/L)	动力学模型	动力学方程的拟合曲线 $Y = ax + b$		R^2
1	一级动力学方程	$\ln(65.342\,13 - q_t) = 3.406\,65 - 0.239\,74t$		0.883 60
	二级动力学方程	$t/q_t = 0.009\,74 + 0.0149\,5t$		0.999 33
	修正拟一级动力学方程	$q_t/65.342\,13 + \ln(65.342\,13 - q_t) = 4.256\,65 - 0.256\,07t$		0.933 57
	分子内扩散方程	$q_t = 33.670\,05 + 7.298t^{1/2}$		0.754 89

续表 4

硅含量 /(g/L)	动力学模型	动力学方程的拟合曲线 $Y=ax+b$	R^2
2	一级动力学方程	$\ln(100.583\ 33-q_t)=4.781\ 89-0.256\ 55t$	0.990\ 07
	二级动力学方程	$t/q_t=0.003\ 44+0.00\ 982t$	0.999\ 78
	修正拟一级动力学方程	$q_t/100.583\ 33+\ln(100.583\ 33-q_t)=4.094\ 09-0.215\ 55t$	0.941\ 01
	分子内扩散方程	$q_t=61.041\ 2+9.403\ 67t^{1/2}$	0.623\ 00
3	一级动力学方程	$\ln(119.929\ 40-q_t)=5.200\ 37-0.195\ 56t$	0.960\ 18
	二级动力学方程	$t/q_t=0.003\ 81+0.008\ 24t$	0.999\ 65
	修正拟一级动力学方程	$qt\ /119.929\ 4+\ln(119.929\ 4-q_t)=4.239\ 22-0.146\ 3t$	0.903\ 91
	分子内扩散方程	$q_t=69.636\ 15+11.619\ 95t^{1/2}$	0.685\ 00
4	一级动力学方程	$\ln(141.776\ 53-q_t)=5.249\ 73-0.116\ 05t$	0.950\ 49
	二级动力学方程	$q_t/141.776\ 53+\ln(141.776\ 53-q_t)=4.782\ 07-0.149\ 68t$	0.991\ 74
	修正拟一级动力学方程	$t/q_t=0.005\ 98+0.006\ 88t$	0.998\ 96
	分子内扩散方程	$q_t=65.696\ 68+17.037\ 78t^{1/2}$	0.790\ 99

3 结论

(1)本文中的除硅剂 ALMB 是一种以钠基膨润土为原料经铝盐改性而成,适合在含有硅酸盐溶液中作为高效除硅用吸附剂。

对竹浆绿液进行除硅实验,其结果表明,除硅剂 ALMB 是一种高效的除硅吸附剂,除硅率最高可达 98.9%,且在 10 min 内即可完成除硅反应,对绿液 pH、总碱量等的影响较小,综合经济成本、碱损失量等两个指标,可选用 18 g/L 的除硅剂 ALMB 作为除硅剂的最佳用量,此时除硅率可达 79.3%

(2)通过不同硅含量的竹浆绿液研究了除硅剂 ALMB 处理不同初始硅浓度的绿液的吸附动力学模型.其结果表明,其二级动力学拟合最佳,说明吸附除硅过程属于物理化学吸附相结合的过程

另外,在 2 g/L 硅浓度下的动力学模型中,其相关参数最大($R^2=0.999\ 78$),可得出最大吸附量为 101.833 0 mg/g,与实验室中得出的最大吸附量 100.583 3 mg/g 相符。

参考文献

[1] Magnusson H. , Mork K. , Warnqvist B. . Non-process chemical elements in the kraft recovery system[C]//Proceedings of TAPPI Pulping Conference. Seattle: TAPPI Journal,1979;77-83.

[2] M. J. Ellis,J. Empie. Towards kraft mill closure;Influence of non-process elements on green liquor dregs settling and filterability[C]//Proceedings of the 56th Appita Annual General Conference. Brisbane: Appita Journal,2002; 345-353.

[3] Kati Manskinen,Hannu Numesniemi,Risto Pöykio. Total and extractable non-process elements in green liquor dregs from the chemical recovery circuit of a semi-chemical pulp mill[J]. Chemical Engineering Journal,2001,166(3):154-

961.

[4] Rao G. V. , Murthy N. V. S. R. , Amiamraju P. V. . Two stage causticizing-A viable strategy for green liquor desilification[J]. Appita,1998,41(1):3-36.

[5] Panda A. . Removal of silica from the recovery system of alkaline pulp mills[J]. Indian Pulp and Paper,1963,15 (6):701-731.

[6] sono Z. , Ono K. . Desilification of kraft liquors high in silica[J]. Chemical Abstract,1968,42(1):18-23.

[7] Xin-xin Xia, Yang Yu, Ju-quan Guo. Removal of silicon from green liquor with carbon dioxide in the chemical recovery process of wheat straw soda pulping[J]. Tappi, 2013,12(3):35-40.

[8] Murat Akgul,Abdulkerim Karabakan. Promoted dye adsorption performance over desilicated natural zeolite[J]. Microporous and Mesoporous Materials,2011,145(1-3): 157-164.

[9] Rickard Jolsrera,Lars Gunneriusson,Willis Forsling. Adsorption and surface complex modeling of silicates on maghemite in aqueous suspensions[J]. Journal of Colloid and Interface Science,2010,342(2):493-498.

[10] 谢世平,张 健,于海波. 人工钠基膨润土膨胀容的实验研究[J]. 环境卫生工程,2012,20(2):61-63.

[11] 赵丽红,刘温霞. 膨润土的特点及其在造纸工业中的应用[J]. 中国造纸,2004,23(10):49-56.

[12] N. K. Lazaridis, T. D. Karapantsios. Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption[J]. Water Research,2003,37 (12):3 023-3 033

[13] Ho Y. S. , McKay G. Pseudo-second-order model for sorption processes[J]. Process Biochemistry, 1999, 34 (5):451-465.

[14] Mahmut Özacara,Ayhan Şengilb. A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust[J]. Process Biochemistry,2005,40(2):565-572

[15] Xiaoyan Yang,Bushra Al Duri. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon [J]. Journal of Colloid and Interface Science,2005,287 (1):25-34.



* 文章编号:1000-5811(2015)05-0008-05

硅对碳酸钙性能及纸张加填的影响

李金宝¹, 陈旭波¹, 夏新兴², 王 幸¹

(1. 陕西科技大学 轻工与能源学院, 陕西 西安 710021; 2. 浙江理工大学 材料与纺织学院, 浙江 杭州 310018)

摘 要:针对硅对草浆白泥碳酸钙的影响问题, 配制不同硅含量的模拟绿液, 苛化生产碳酸钙, 研究不同硅含量对碳酸钙性能及纸张加填的影响. 结果表明:随着硅含量的升高, 碳酸钙形貌从较规整的针形逐渐变为无定形的片状, 白度略微升高, 平均粒径增大, 对 AKD 的吸附量增加; 将不同硅含量碳酸钙应用到纸张中, 结果表明:施胶效果随着硅含量的增加而变差, 且当硅含量大于等于 3 g/L 时, 失去施胶效果, 其它性能变化不大.

关键词:碳酸钙; 硅含量; AKD 吸附; 纸张性能

中图分类号:TS753.9

文献标志码:A

Effect of silicon on properties of calcium carbonate and paper

LI Jin-bao¹, CHEN Xu-bo¹, XIA Xin-xing², WANG Xing¹

(1. College of Light Industry and Energy, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China;
2. College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Aiming at the effects of silicon on straw causticizing calcium carbonate, Green liquor of different silicon content which be called "simulation green liquid" was prepared. Then, calcium carbonate was produced by causticizing to study the effects of silicon on properties of calcium carbonate, as well as its impact on paper quality when it was used as filler. The results showed that calcium carbonate morphology changed gradually from needle to amorphous with the increase of the silica content. The calcium carbonate brightness increased slightly and the average particle size tended to grow and AKD adsorption rate increased gradually with increasing silica. When calcium carbonate was added to paper as filler, with the silica increase in the calcium carbonate, the Cobb value increased significantly and the sizing efficiency got worse. When the silica content of calcium carbonate was more than 3 g/L, the sizing efficiency is lost, but paper optical and mechanical performance is hardly vary with the silica increased.

Key words: calcium carbonate; silicon content; AKD adsorption rate; paper properties

* 收稿日期: 2015-07-18

基金项目: 陕西省教育厅专项科研计划项目(14JK1105); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ13-02)

作者简介: 李金宝(1976—), 男, 陕西周至人, 副教授, 博士, 研究方向: 生物质资源高值化利用、特种纤维纸基材料

0 引言

我国森林资源匮乏,麦草芦苇已经成了必不可少的造纸原料,但是禾草类原料中含有一定量的硅,在碱回收系统中,不仅会造成“硅干扰”,影响碱回收系统的正常运行,而且会造成白泥碳酸钙回用加填困难。虽然国内已经开发了草浆白泥碳酸钙作为造纸填料的技术^[1],但是从白泥碳酸钙作为造纸填料的应用情况来看,还存在许多问题,如:施胶剂用量大或是粘附物严重等湿部控制问题、白泥碳酸钙的粒度及晶型控制问题、白泥碳酸钙的光学性能控制问题、白泥碳酸钙的纯度问题等等^[2]。

针对草浆白泥中硅的影响以及精制回收问题,很多学者已经进行了研究。胡剑榕等^[3]发现碱回收白泥碳酸钙与商品碳酸钙在白度、纯度、晶体结构和比表面积与孔径分布上存在较大差异,而粒径分布差距较小;加填量 26% 时,AKD 施胶效果在不同加填量下均比商品碳酸钙差。Haruo Konno, Yasunori Nanri 等^[4,5]通过控制苛化反应条件改变碳酸钙的晶型,为白泥碳酸钙颗粒的晶型控制提供了理论依据,研究表明:25℃苛化温度下,所获得的碳酸钙是针状文石和粒状方解石的混合物,在 50℃和 75℃苛化温度下,获得的基本是针状文石。N. J. Rao^[6]对蔗渣浆绿液两步苛化法除硅技术进行了研究,此方法硅去除率为 56%,但苛化所得白泥中还是含有大量硅。Betel Myreen 等^[7]研究了在制浆黑液中通入二氧化碳气体,使黑液中的硅酸钠生成硅酸沉淀析出,此方法除硅率可达 90% 以上。夏新兴等^[8]研究了绿液引晶法除硅技术,引晶量 15%,反应温度 80℃,搅拌速度 300 r·min⁻¹,养晶时间 60 min,绿液 pH 9.70 时除硅效果较好,所得 H₂SiO₃ 颗粒也较容易洗涤和过滤。

很多学者都对绿液进行了深入研究,确定了硅是影响绿液的主要原因,但是绿液中还有许多其它杂质,这些杂质对绿液对白泥也有一定的影响,为了排除这种影响,本文通过配置模拟绿液,并与不同硅含量的生产绿液苛化制备的碳酸钙进行对比,深入探讨了硅对碳酸钙粒径、晶型、形貌以及纸张加填的直接影响,研究了生产绿液和模拟绿液生产出碳酸钙的异同。

1 实验部分

1.1 原料和仪器

(1)原料:生产绿液,取自咸阳某纸厂麦草制浆

碱回收系统;CaO,上海国药集团化学试剂有限公司,分析纯;Na₂CO₃,天津市天力化学试剂有限公司,分析纯;Na₂SiO₃,国药集团化学试剂有限公司,分析纯。

(2)仪器:DR-4000V 型分光光度计,美国哈希公司;BT-9300H 激光粒度分布仪,丹东市百特仪器有限公司;DR-4000V 型分光光度计,美国哈希公司;D/MAX-1200X-射线衍射仪来观测、S4800 场发射扫描电子显微镜,日本理学公司;Gemini-VII-2390 全自动快速比表面积与孔隙率分析仪,上海麦克默瑞提克仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 绿液成分测量

采用双指示剂法^[9]测定绿液中碳酸钠和氢氧化钠的含量,采用分光光度分析法^[10]测定绿液中的硅含量。

1.2.2 碳酸钙的制备

首先分析生产绿液中各成分的含量,用碳酸钠和氢氧化钠配制出与绿液成分相同的替代物,简称模拟绿液。然后再在模拟绿液中加入不同量的硅酸钠,配置成硅含量为 0、1、3、5、10、15 g/L 的模拟绿液备用。

将过 100 目筛的生石灰与蒸馏水进行消化反应产生熟石灰乳液,反应浓度为 10%,温度为 80℃,时间为 30 min。反应完全后,将不同硅含量的模拟绿液匀速滴加至熟石灰溶液中进行苛化反应,反应温度为 80℃,搅拌速率为 300 r/min,绿液滴加速度为 0.094 mL/s,反应时间为 2 h。待反应结束水洗 CaCO₃ 至中性,烘干待用^[11]。

1.2.3 碳酸钙对 AKD 的吸附量的测定^[12]

(1)紫外分光光度法测标准曲线

取一定量的 AKD 乳液用蒸馏水稀释至 0.001%、0.002%、0.003%、0.004%、0.005% 的浓度,用紫外分光光度计在波长 238 nm 处测定不同浓度 AKD 的吸光度,蒸馏水作为空白对照。以 AKD 浓度为横坐标,吸光度为纵坐标绘制标准曲线,如图 1 所示。

(2)填料对 AKD 的吸附方法

取绝干填料 0.1 g 置于小烧杯中,加入一定量的蒸馏水,用磁力搅拌器搅拌 1 min,然后加入适量的 0.1% 的 AKD(保证加入助剂后的总质量为 100 g),用磁力搅拌器搅拌 5 min,将制备好的悬浮液置于离心机中在 3 000 r/min 下离心 10 min。取

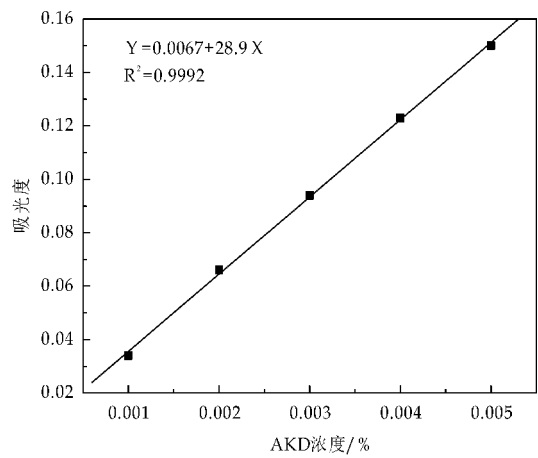


图 1 紫外分光光度法测标准曲线

上层清液用紫外分光光度计在波长为 238 nm 下测定其吸光度,根据标准曲线方程计算上清液中的 AKD 含量,AKD 的加入量与上清液中 AKD 的残留量之差即为填料对 AKD 的吸附量。

1.2.4 碳酸钙加填实验

将一定量的漂白阔叶木化学浆在标准纤维疏解器中进行疏解.在疏解后的浆料中依次加入 AKD、不同硅含量的碳酸钙、CPAM/膨润土助留助滤剂,然后在纸样抄取器中抄制成纸,并对其进行物理性能检测.其中白泥 CaCO_3 的用量为 20%,AKD 用量为 0.2%,CPAM 用量为 0.08%,膨润土用量为 0.2%^[13].

2 结果与讨论

2.1 碳酸钙的形貌分析

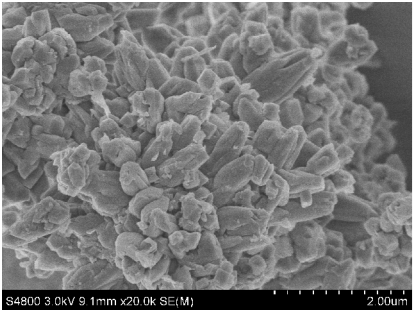
图 2 为不同硅含量的模拟绿液与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 苛化反应得到碳酸钙的晶体形貌.从图 2 整体来看,随着硅的加入,碳酸钙的形貌从针形转变成谷粒状,硅含量为 3 g/L 时,开始有无定型片状碳酸钙生成,当硅含量为 15 g/L 时,碳酸钙方形完全消失,全部变成无定型的片状.这与生产绿液^[14]中不同硅含量对白泥碳酸钙的影响基本相同,生产绿液中硅含量为 2.99 g/L 时,即在不除硅的情况下,白泥碳酸钙方形完全消失,无定型片状碳酸钙生成.这说明硅对碳酸钙晶形影响较大,且模拟绿液与生产绿液有相同的变化,用模拟绿液代替研究生产绿液可以排除绿液中其它杂质的影响,是研究生产绿液的另一种途径。

2.2 碳酸钙的晶型分析

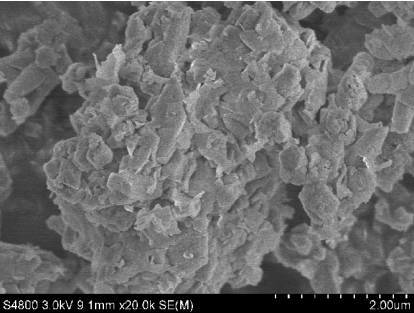
图 3 为不同硅含量的模拟绿液苛化生成 CaCO_3 的晶体 X 射线衍射图(XRD).其中, $2\theta = 23^\circ$,



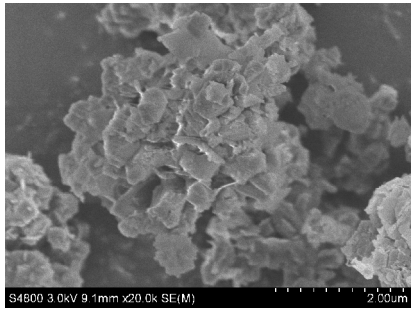
(a) 硅含量为 0 g/L



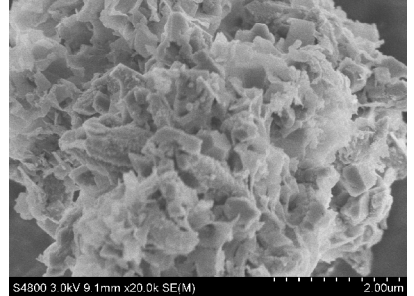
(b) 硅含量为 1 g/L



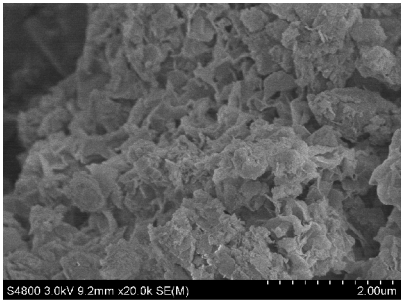
(c) 硅含量为 3 g/L



(d) 硅含量为 5 g/L



(e) 硅含量为 10 g/L



(f)硅含量为 15 g/L
图 2 模拟绿液生成碳酸钙
的 SEM(×20 000)

30°,36°,40°,43°,47°,48°分别对应于 CaCO_3 晶体中(012),(104),(110),(11-3),(202),(018),(11-6)晶面,属于方解石晶型的碳酸钙的特征吸收峰,说明碳酸钙为方解石晶型.图 3 中无论硅含量多少,其碳酸钙都只有方解石的特征峰,没有其它峰存在,说明无论碳酸钙中硅含量多少,生成的 CaCO_3 都是属于方解石型,且生成的硅酸钙没有产生聚合,形成晶体,证明硅以固溶体形式存在于碳酸钙中.这与生产绿液^[14]的 X 射线衍射图相同,这说明不同硅含量对生产绿液和模拟绿液生成碳酸钙有相同影响,与生产绿液中其它杂质无关.

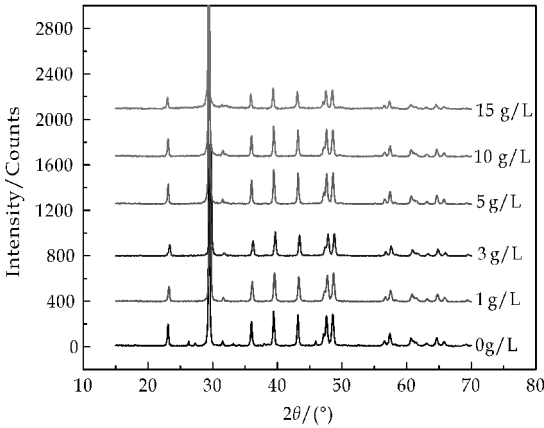


图 3 模拟绿液生成碳酸钙的 XRD 谱图

2.3 碳酸钙物理性能分析

将不同硅含量的模拟绿液与氢氧化钙进行苛化反应得到碳酸钙,其物理性能如表 1 所示.随着硅含量的升高,碳酸钙白度逐渐升高,最高达到了 92.51%,但总体变化幅度不大,这说明在同一反应条件下,硅对碳酸钙白度影响不大,硅有利于提高碳酸钙白度.这与生产绿液苛化生成的白泥碳酸钙白度有些差异,如表 2 所示,生产绿液生成白泥碳酸钙白度随着硅含量增加而减小,变化范围在 1.4%之内,影响很小,这可能是由于生产绿液中含

有各种有色金属离子造成,如 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Mg^{2+} 等,这些杂质的存在影响了白泥碳酸钙的白度,在除硅的过程中也除去了大量金属离子,造成白泥白度升高,这也反映出绿液中金属离子或者其它杂质对碳酸钙白度有影响.

表 1 模拟绿液生成碳酸的物理性能

模拟绿液中 硅含量/(g/L)	0	1	3	5	10	15
白度/%	89.65	90.55	91.14	91.7	92.12	92.51
平均粒径 /μm	5.89	3.97	4.11	4.94	6.47	7.28
比表面积 /(m ² ·g ⁻¹)	4.27	6.32	11.52	17.85	36.40	52.87

表 2 生产绿液生成碳酸钙的物理性能^[14]

生产绿液中 硅含量/(g/L)	0.14	0.60	1.49	2.42	2.99
白度/%	91.7	91.3	90.9	90.7	90.3
平均粒径 /μm	6.84	5.50	4.51	4.96	5.13
比表面积 /(m ² ·kg ⁻¹)	435.37	502.12	511.40	528.10	677.72

由表 1 可以看出,模拟绿液生成的碳酸钙平均粒径随着硅含量的增加先减小后增大,这由图 2 可以看出,在硅含量为 0 g/L 时,碳酸钙晶型主要为长径比较大的针形,而硅含量为 1 g/L 后,碳酸钙晶型变成谷粒状,粒径有所下降,随着硅含量再次升高,碳酸钙的晶型逐渐消失,变成无定型的片状,这是碳酸钙粒径再次上升的原因.这与生产绿液苛化生成白泥碳酸钙粒径结果类似,如表 2 所示,硅含量从 0.14~2.99 g/L 的变化过程中,粒径也是先减小后增大,并在 1.49 g/L 时达到最小值.对于模拟绿液生成的碳酸钙,如表 1 所示,与不含硅碳酸钙做对比,少量的硅有利于形成粒径较小的碳酸钙,大量的硅有利于形成粒径较大的碳酸钙,粒径大小会随着硅含量的多少而变化,含硅碳酸钙可能与不含硅碳酸钙会出现相同粒径值,影响粒径对结果产生的判断.

由表 1 可知,模拟绿液生成的碳酸钙比表面积随着硅含量的上升而增大.从图 2 可以看出,随着硅含量的增加,碳酸钙晶形从规则的针形和谷粒状逐渐有无定型碳酸钙生成,硅含量为 10 或 15 g/L 时,碳酸钙基本都变成了无定型片状,这是由于硅的加入影响了碳酸钙的成核过程,硅含量越多,这种影响越大,这也是碳酸钙比表面积增加的主要原因.表 2 中生产绿液生成的白泥碳酸钙比表面积由 BT-9300H 激光粒度分布仪测定,测量方法与模拟

绿液使用的全自动快速比表面积分析仪不同,比表面积可比性不大,但是都有随着硅含量增加而增加的趋势.

2.4 模拟绿液生成碳酸钙的 AKD 的吸附特征

将不同硅含量的模拟绿液与氢氧化钙进行苛化反应得到不同硅含量的碳酸钙,其对 AKD 的吸附性能如表 3 所示.随着硅含量的增加,碳酸钙对 AKD 的吸附能力逐渐增强,说明硅含量越多,碳酸钙对 AKD 吸附率越高.如图 2 所示,这是由于随着硅含量的升高,碳酸钙晶形从针形逐渐变成无定型,碳酸钙表面由针形之间搭建的大而疏松的孔变成了无定型片状之间累积的小而密的孔,这些增加的孔对 AKD 的吸附量有影响,从碳酸钙比表面积的规律也可以证明,硅含量越多,比表面积越大,吸附能力变强.虽然随着硅含量的增加,碳酸钙对 AKD 吸附率也在增加,但不是硅含量增加量越多,碳酸钙对 AKD 吸附率越多,这说明不同硅含量碳酸钙的孔结构对 AKD 的吸附作用并不相同.

表 3 不同硅含量碳酸钙对 AKD 的吸附

硅含量/%	0	1	3	5	10	15
上清液吸光度	0.402	0.396	0.37	0.356	0.352	0.345
AKD 吸附量/(mg/g)	63.2	65.3	74.3	79.1	80.5	82.9
AKD 吸附率/%	31.6	32.65	37.15	39.55	40.25	41.45

2.5 模拟绿液生成碳酸钙的纸张加填性能

2.5.1 纸张光学性能分析

不同硅含量模拟绿液生成 CaCO_3 对纸张白度和不透明度的影响如图 4 所示.随着硅含量的增加,碳酸钙白度上升,白度基本保持在 79% 左右,总体变化趋势不大,这与生产绿液生成碳酸钙成纸白度规律不一样^[14].这是由于绿液中存在金属离子和其它杂质对碳酸钙白度有影响,导致碳酸钙白度规律有所不同;随着硅含量增加,碳酸钙不透明度增加,硅含量为 3 g/L 前呈现比较快的增加趋势,之后随着硅含量增加,碳酸钙不透明度增加缓慢,这与生产绿液生成碳酸钙成纸不透明度规律一样^[14].

2.5.2 纸张力学性能分析

不同硅含量模拟绿液生成 CaCO_3 对纸张抗张和撕裂指数的影响如图 5 所示.随着硅含量的增加,纸张抗张和撕裂指数都有所下降,抗张指数与生产绿液苛化生成碳酸钙成纸的抗张指数规律不同^[14],这可能是苛化过程中,绿液中的金属离子对碳酸钙的成核有影响,但总体变化程度不大,这可能是相同的苛化反应条件产生碳酸钙加填性质相

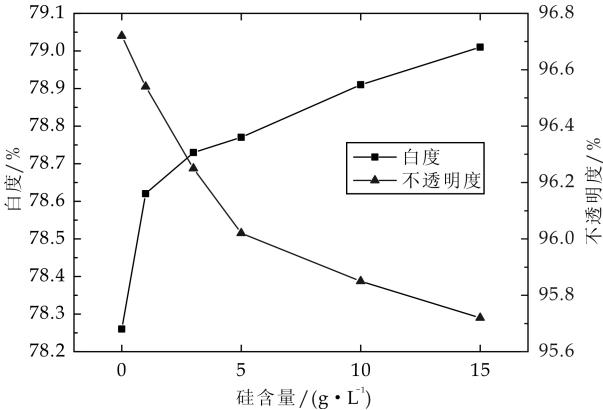


图 4 硅对纸张白度和不透明度的影响差不多的原因.

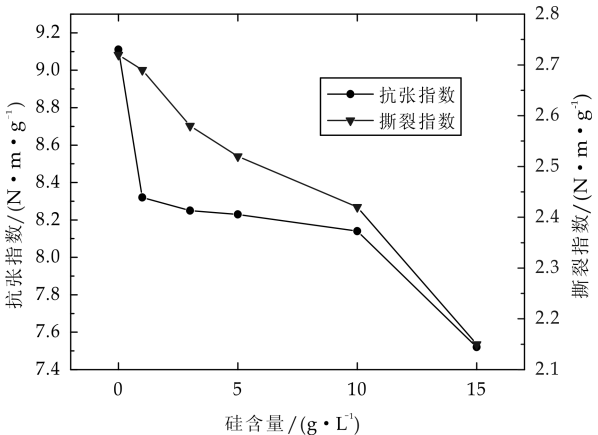


图 5 硅对纸张抗张和撕裂指数的影响

2.5.3 纸张施胶效果分析

不同硅含量模拟绿液生成 CaCO_3 对纸张 Cobb 值的影响如图 6 所示.随着硅含量的增加,纸张的 Cobb 值呈增加趋势,施胶效果逐渐下降,而且在硅含量大于等于 3 时,纸张施胶效果过差,已经不能正常使用.这是由于水合硅酸钙存在羟基,增加了碳酸钙的亲水性.另外,含硅碳酸钙的多孔性及高的比表面积,也增加了 AKD 的吸附量,从而导致含硅碳酸钙施胶困难,Cobb 值增加,施胶效果变差^[15].

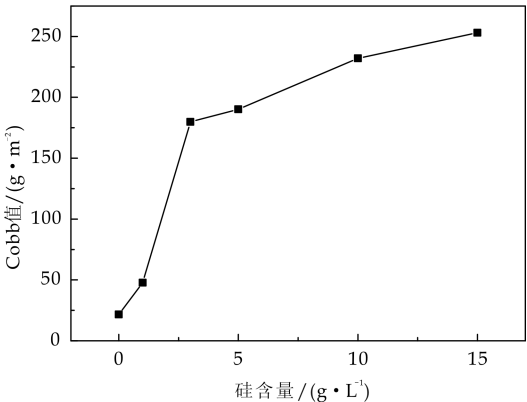


图 6 硅对纸张 Cobb 值的影响



* 文章编号:1000-5811(2015)05-0013-06

碱预处理对玉米秸秆酶解效果的影响

迟聪聪^{1,2}, 柳 咪¹, 龚亚辉³, 李鸿魁¹, 吴养育¹

(1. 陕西科技大学 轻工与能源学院 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 齐鲁工业大学 制浆造纸科学与技术教育部重点实验室, 山东 济南 250353; 3. 中兴通讯股份有限公司, 陕西 西安 710065)

摘 要:在不同条件下对玉米秸秆进行碱预处理,研究了其对整个转化过程糖得率的影响,从而为木质纤维素预处理及酶水解的分形研究奠定了基础.研究表明,碱预处理提取液的固含量随碱浓的增大而上升,这可能是碱降解木质素所致,木糖得率整体呈上升趋势,不同条件预处理后底物的酶水解糖得率存在明显差异.以预处理提取液与酶水解液中总糖得率之和作为评价指标,通过正交试验设计,获得了本研究预处理条件范围内的优化结果为:温度 70 ℃、碱浓 15%、时间 6 h.极差分析三因素对预处理提取液及酶水解液中总糖得率影响的主次顺序为:碱浓>温度>时间.方差分析结果表明,碱浓对整个转化过程总糖得率具有显著影响,而温度和时间的影响则不显著.

关键词:玉米秸秆; 碱预处理; 酶水解

中图分类号:TQ353 **文献标志码:**A

Effects of alkaline pretreatment on the enzymatic hydrolysis efficiency of corn straw

CHI Cong-cong^{1,2}, LIU Mi¹, GONG Ya-hui³, LI Hong-kui¹, WU Yang-yu¹

(1. College of Light Industry and Energy, Shaanxi Province Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Key Laboratory of Pulp and Paper Science & Technology of Ministry of Education, Qilu University of Technology, Jinan 250353, China; 3. Zhongxing Telecommunication Equipment Corporation, Xi'an 710065, China)

Abstract: Alkaline pretreatment was done on corn straw powder under different conditions. The impact on the total yield of reducing sugar is investigated, which will lay foundation for the fractal characterization of lignocellulose pretreatment and enzymatic hydrolysis. Results show that the solid content in the filtrate is higher for higher alkaline concentration, which maybe the cause of lignin degradation, while the variation trend of xylose yield is increased. There is remarkable difference of sugars yield throughout the total process among different pretreatment conditions. Based on the orthogonal experimental design, the optimum condition within the range of our experiments is alkali dosage 15% at 70 ℃ for 6 hours, which is evalu-

* 收稿日期:2015-07-11

基金项目:教育部高等学校博士学科点专项科研基金项目(20126125120002); 陕西省科技厅自然科学基金研究计划青年人才项目(2015JQ3077); 齐鲁工业大学制浆造纸科学与技术教育部重点实验室开放基金项目(KF201401); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ11-18);

作者简介:迟聪聪(1981—),女,山东青岛人,讲师,博士,研究方向:木质纤维资源高效转化及应用

ated by the total reducing sugar yield. Range analysis results show that the order in effects of total sugars yield is:alkali concentration>temperature>reaction time. The variance analysis indicates that alkali concentration has significant impact on the total sugars yield,while temperature and time are insignificant.

Key words:corn straw; alkaline pretreatment; enzymatic hydrolysis

0 引言

近年来,随着经济全球化发展、科技进步以及人们生活水平的提高,资源短缺与能源危机日益加剧,因此人们越来越关注于寻找一种可持续利用的生物质能源,以减少人类对传统石化资源的依赖^[1,2]. 其中,生物质转化燃料乙醇,因其可再生及少污染等特性而成为最具应用前景的可再生能源之一,已经引起了人们的广泛关注^[3].

木质纤维原料转化为燃料乙醇,主要包括原料预处理、酶水解和戊糖己糖发酵等工艺^[4]. 由于木质纤维原料结构致密复杂,纤维素结晶度高,不利于酶水解,因此酶解前必须经过预处理,以提高酶对纤维素的可及度,从而提高酶解效率^[5,6]. 最理想的结果是预处理既可有效提高酶解效率,又能降低总转化成本.

目前,常见的预处理方法主要有物理法、化学法和生物法^[7]. 其中,物理法预处理虽然能对生物质内部结构产生一定的破坏作用,但破坏程度较低,且需较高能耗;化学预处理技术则要求反应设备耐酸碱腐蚀,因为稀酸和稀碱在一定条件下处理生物质原料时具有处理效率高、耗时短、能耗低、能连续操作等优点;生物法利用特定的微生物对纤维素、木质素进行降解,反应条件温和,但该过程反应时间长,并且对反应环境要求严格,降解效率亦较低^[8,9].

刘伟等^[10]采用稀硫酸、氢氧化钠、氨水及氢氧化钙分别对玉米秸秆进行预处理,发现氢氧化钠预处理效果更佳,总还原糖得率与未预处理相比时提高了10.7倍;Jeya 等^[11]采用正交设计研究发现碱预处理对纤维素酶水解具有一定的促进作用;Ibrahim 等^[12]采用氢氧化钠预处理稻草秸秆,发现预处理后稻草秸秆的综纤维素含量增加,而木素含量降低,有利于后续酶水解.

本研究以玉米秸秆为原料,磨粉后进行氢氧化钠预处理,酶解糖化后以预处理提取液与酶解液中的总还原糖得率之和作为评价指标,获得了较好的预处理工艺条件. 该研究结果对木质纤维素预处理及酶水解过程的分形研究具有指导意义.

1 实验部分

1.1 实验原料

玉米秸秆取自西安市马王镇,风干、去除外层叶片、切段、磨粉、筛选,取未通过 40 目筛的粉末作为研究对象.

1.2 主要仪器及试剂

(1)主要仪器:THZ-82 型数显水浴恒温振荡器,常州博远实验分析仪器厂;飞鸽牌系列 KA-1000 型离心机,上海安亭科学仪器厂;UV752 型紫外可见分光光度计,上海佑科仪器仪表有限公司;PHS-3C 型 PH 计,上海仪电科学仪器股份有限公司.

(2)主要试剂:氢氧化钠,分析纯,天津市进丰化工有限公司;间苯三酚,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;木糖,生化试剂,上海伯奥生物科技有限公司;葡萄糖,分析纯,天津市盛奥化学试剂有限公司;纤维素酶,生化试剂,国药集团化学试剂有限公司,采用 3,5-二硝基水杨酸(DNS)法^[13]测定其酶活为 0.031 FPU/g.

1.3 实验方法

1.3.1 碱预处理

碱预处理在恒温振荡水浴锅中进行. 反应条件为:绝干玉米秸秆粉 5 g,振荡转速 140 rpm,固液比 1:10(g:mL),氢氧化钠溶液浓度 1%、5%、10%、15%等,温度 60℃、70℃、80℃、90℃等,预处理反应时间 3 h、6 h、9 h、12 h 等.

反应结束后,固液分离,玉米秸秆粉用去离子水充分洗涤至中性,风干备酶水解用,预处理提取液用于分析单糖浓度及固形物含量. 其预处理条件及对应试样编号如表 1 所示.

表 1 预处理条件

试样编号	温度/℃	碱液/%	时间/h
1	60	1	3
2		5	6
3		10	9
4		15	12

续表 1

试样编号	温度/℃	碱浓/%	时间/h
5	70	1	6
6		5	3
7		10	12
8		15	9
9	80	1	9
10		5	12
11		10	3
12		15	6
13	90	1	12
14		5	9
15		10	6
16		15	3
17	80	10	6
18		11	6
19		12	6
20		13	6
21		14	6

注:反应时间均为保温时间

1.3.2 酶解糖化

将章节 1.3.1 所得底物在恒温振荡水浴锅中进行酶水解. 酶解条件为:温度 50 ℃, 转速 180 rpm, 反应时间 48 h, 底物浓度 5%, 酶用量 1 g/kg 底物, 乙酸/乙酸钠缓冲溶液 pH=4.8. 酶解完成后, 进行固液分离, 酶解液离心后取上清液, 待还原糖分析用.

1.3.3 还原糖分析

酶解液及碱预处理提取液中的五碳糖及六碳糖分析, 采用紫外-可见分光光度计, 其具体方法可参考文献[14]. 酶解还原糖产率 y_1 及预处理提取液中还原糖得率 y_2 的计算公式如下:

$$y_1 = \frac{\text{水解液中还原糖含量(g)}}{\text{原料中总糖量(g)}} \times 100\% \quad (1)$$
$$y_2 = \frac{\text{预处理提取液中还原糖量(g)}}{\text{原料中总糖量(g)}} \times 100\% \quad (2)$$

1.3.4 原料中总糖分析

将经过苯醇抽提过后的玉米秸秆粉试样进行两步酸水解^[15]. 第一步先用 72% H₂SO₄ 处理, 常温下保温 2.5 h; 第二步用 3% H₂SO₄ 水解并煮沸反应 4 h. 反应结束后进行固液分离, 按照章节 1.3.3 所述分析滤液中五碳糖与六碳糖的含量, 两者之和即为原料中总糖.

2 结果与讨论

2.1 预处理对提取液的影响

玉米秸秆粉在不同条件下进行碱预处理, 其提取液的固形物及木糖得率结果如表 2 所示. 由表 2 可知, 在一定范围内, 当温度及反应时间一定时, 预

处理提取液的固含量(不包含碱)随碱浓的增大而升高, 这可能是由于在碱的作用下, 木质素与碳水化合物间的连接键断裂, 破坏了木质素结构进而达到去除木质素的目的^[16]; 此外, 半纤维素也会发生一定程度的水解而溶出小分子碎片.

NaOH 亦会使纤维素产生明显的润胀作用, 增加内表面积及降低纤维素结晶度^[17]. 提取液的糖类分析结果表明, 其主要组分为木糖, 几乎不含葡萄糖, 这是因为 NaOH 可以有效去除玉米秸秆结构中的乙酰基, 有利于半纤维素降解; 另一方面, 由于研究所用测糖方法主要用于分析五碳糖, 再加上提取液中葡萄糖量相对较少, 因而结果显示葡萄糖含量接近零.

结合表 2 中木糖得率随碱浓的变化趋势, 虽然两者之间无明显线性关系, 但当碱浓最高为 15% 时, 木糖得率最高为 30.15%. 这可能是因为碱浓越高, 去除木质素越多, 因而增加了碱与半纤维素的接触面积而使得最大程度地向木糖转化.

表 2 玉米秸秆碱提取液分析结果

试样	17	18	19	20	21	12
固含量/%	5.28	12.13	13.43	13.95	15.40	26.08
木糖得率/%	21.00	27.59	25.80	27.10	26.90	30.15

注: 木糖得率=预处理液中木糖/原料中总糖, 下同.

2.2 碱浓对提取液及酶解液中总糖得率的影响

预处理条件对提取液及酶解液中总还原糖得率的影响如图 1 所示. 图 1(b) 显示, 碱浓越高, 则预处理提取液中总糖得率亦越高.

由图 1(a) 可知, 酶解液中主要成分为葡萄糖且得率较低, 木糖含量则较少且保持稳定状态. 这是由于纤维素酶主要降解纤维素为葡萄糖, 而对半纤维素几乎不起作用, 并且其酶活及酶解效率较低. 因此, 图 1(a) 中所示总糖与葡萄糖的变化趋势相一致, 但与木糖的变化趋势则大不相同.

由图 1(a) 还可发现, 随着碱浓升高, 酶解液中葡萄糖得率并非线性递增, 而是呈现先增加后减少最后又增加的趋势, 这可能是因为是在预处理阶段, 由于碱浓较高, 预处理提取液中降解溶出的还原糖量较大(符合图 1(b) 中预处理还原糖的变化趋势), 导致酶水解底物中的总糖含量较低, 因而酶解糖得率亦较低, 但也有可能是因为测量误差所致.

图 1(b) 还表明, 预处理及酶水解过程所得总糖得率之和随着碱浓的升高而基本呈上升趋势. 当碱浓为 13% 及 14% 时, 糖得率虽有小幅下降, 但波动不大, 这可能是由于测量误差所致.

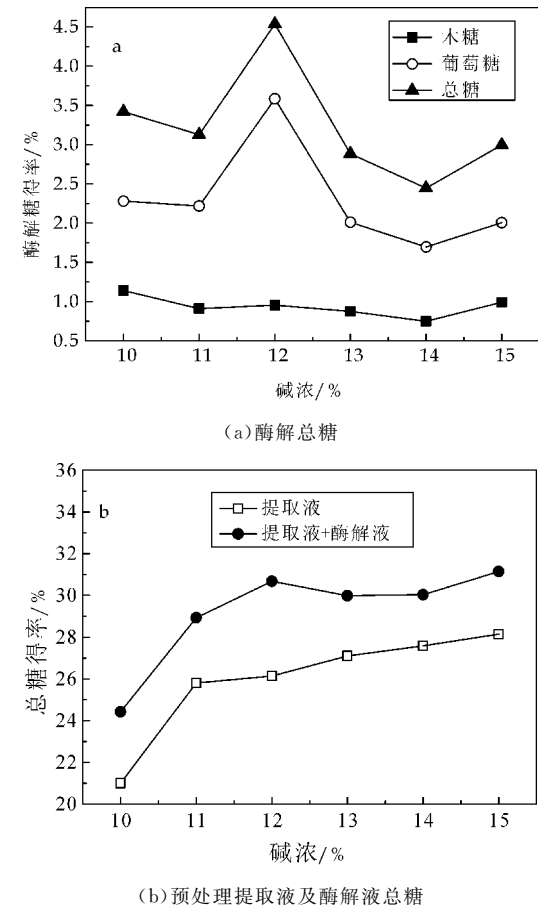


图 1 碱浓对转化过程糖得率的影响(预处理条件为:温度 70 ℃、时间 6 h、转速 140 rpm)

2.3 预处理工艺优化

影响木质纤维素碱预处理效果的因素主要有时间、温度、碱浓等. 本试验以此 3 个因素为研究对象, 设计了 $L_{16}(4^3)$ 正交试验, 并以预处理提取液与酶解液中总还原糖得率之和作为主要评价指标进行了分析比较.

2.3.1 正交试验极差分析

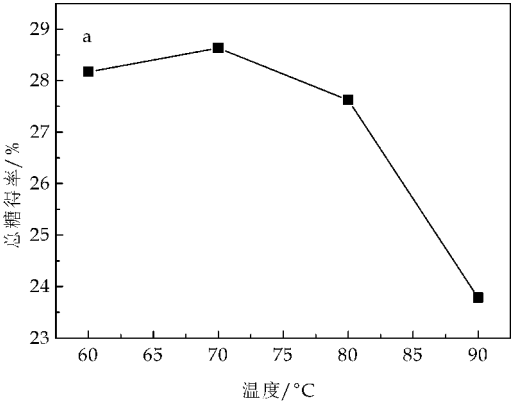
为进一步明确各因素对总还原糖得率的响应关系, 对正交试验进行极差分析, 如表 3 所示, 并作因素与水平效应曲线, 如图 2 所示.

从极差分析结果可以看出, 三因素对总还原糖得率影响的主次顺序为: 碱浓 > 温度 > 时间; 三因素的最优水平为: 温度 70 ℃、碱浓 10%、时间 6 h. 碱浓是影响总还原糖得率的最主要因素, 而在设计正交试验过程中碱浓的四水平间隔较大, 因而在温度 70 ℃、时间 6 h 的条件下进一步细化碱浓 (10%、11%、12%、13%、14%、15% 等) 对总还原糖得率的影响, 由图 1(b) 可知, 当碱浓为 15% 时, 其预处理提取液及酶解液中总还原糖得率之和最高, 达 31.14%, 由此可知其最佳预处理条件为: 温度 70 ℃、碱浓 15%、时间 6 h.

表 3 正交试验极差分析结果

编号	温度/℃	碱浓/%	时间/h	总糖得率/%
1	1(60)	1(1)	1(3)	10.74
2	1(60)	2(5)	2(6)	31.02
3	1(60)	3(10)	3(9)	37.22
4	1(60)	4(15)	4(12)	33.71
5	2(70)	1(1)	2(6)	13.09
6	2(70)	2(5)	1(3)	27.72
7	2(70)	3(10)	4(12)	36.96
8	2(70)	4(15)	3(9)	36.75
9	3(80)	1(1)	3(9)	10.90
10	3(80)	2(5)	4(12)	25.53
11	3(80)	3(10)	1(3)	36.78
12	3(80)	4(15)	2(6)	37.28
13	4(90)	1(1)	4(12)	11.89
14	4(90)	2(5)	3(9)	23.41
15	4(90)	3(10)	2(6)	32.12
16	4(90)	4(15)	1(3)	27.71
T_1	112.69	46.62	102.95	
T_2	114.51	107.67	113.50	
T_3	110.50	143.08	108.29	
T_4	95.12	135.44	108.08	
$\overline{T_1}$	28.17	11.65	25.74	
$\overline{T_2}$	28.63	26.92	28.38	
$\overline{T_3}$	27.62	35.77	27.07	
$\overline{T_4}$	23.78	33.86	27.02	
R	4.85	24.12	2.64	
主次顺序 碱浓>温度>时间				
最优组合 70 10 6				

从正交试验因素与水平效应曲线可以进一步看出各因素对响应值的影响, 图(2)中各点代表各因素不同水平下的值. 由图 2(a)可以看出, 温度 60 ℃和 70 ℃时的总还原糖得率差别不大, 且温度的影响效果不显著, 故从经济效益角度考虑, 预处理温度可以选择 60 ℃; 图 2(b)显示出碱浓对还原糖得率的影响较大, 在不同碱浓下的总糖得率差异较大; 图 2(c)表明预处理时间对总糖得率的影响亦较大, 但相比碱浓稍弱, 这与正交试验的极差分析结果相一致.



(a) 温度对总糖得率的影响

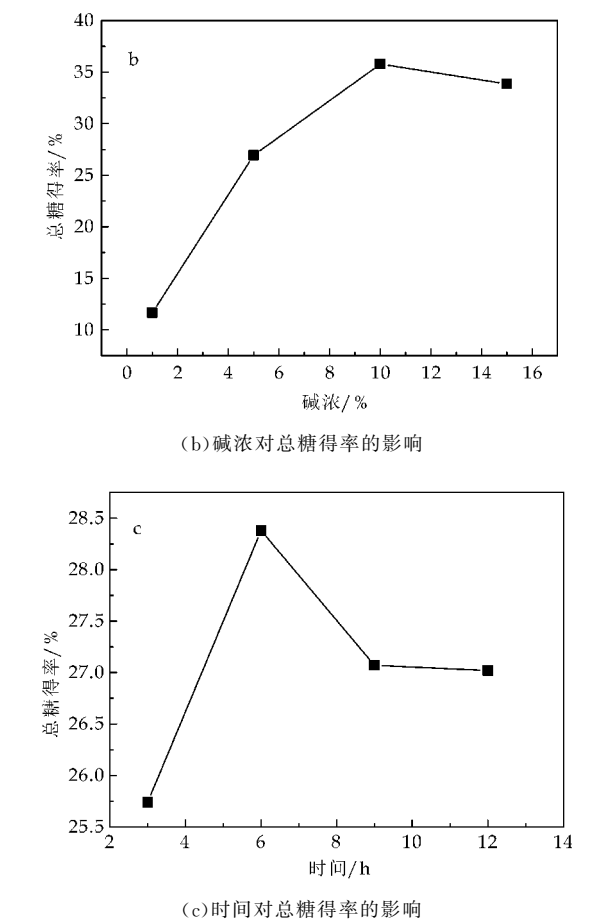


图 2 正交试验因素与指标效应曲线(纵坐标为预处理提取液与酶解液中总还原糖得率之和)

2.3.2 正交试验方差分析

对上述正交试验进行方差分析,其结果见表 4 所示.

表 4 正交试验的方差分析结果						
影响因素	偏差平方和 S	自由度 f	均方和 Ms	F 比	Fa	显著水平
A	58.76	3	19.59	3.15	F _{0.90} (3,6)=3.29	
B	1 437.67	3	479.22	77.05	F _{0.95} (3,6)=4.76	*
C	13.59	3	4.53	0.73		
误差 e	37.34	6	6.22			
T	1 548.71	15				

从表 4 可以看出:总还原糖得率影响因素的主要顺序为 B>A>C,即碱浓>温度>时间,得到的最优组合为 A₂B₃C₂,即温度 70℃、碱浓 10%、时间 6 h.同时,对各因素影响显著性水平进行 F 检验,其结果显示,因素 A 和 C 对响应值的影响均不显著,因素 B 对响应值具有显著影响.

通过正交试验方差分析结果可以进一步看出,

碱浓是影响碱预处理的主要因素,其对木质素的去除具有显著影响,从而影响了总糖得率.

3 结论

(1)NaOH 预处理可降解部分半纤维素及木质素.在一定范围内,当温度及反应时间一定时,随着碱浓增大,其固含量升高,木糖得率整体呈上升趋势.

(2)在不同碱浓、时间及温度的预处理条件下,预处理提取液与酶解液中总还原糖得率有明显差异.本试验条件范围内的优化结果为:碱浓 15%、时间 6 h、温度 70℃.

(3)影响 NaOH 预处理效果的三因素对整个转化过程还原糖得率影响的主次顺序为:碱浓>温度>时间;其方差分析结果显示,碱浓对转化过程总糖得率具有显著影响,而温度和时间的影响则不显著.

参考文献

[1] Pal Borjesson. Good or bad bioethanol from a greenhouse gas perspective-what determines this? [J]. Applied Energy, 2009, 86(5): 589-594.

[2] G. P. Hammond, S. Kallu, M. C. Manus. Development of biofuels for the UK automotive market[J]. Applied Energy, 2008, 85(6): 506-515.

[3] Kadam K L, Mcmillian J D. Availability of corn stover as a sustainable feedstock for bioethanol production[J]. Biore-source Technology, 2003, 88(1): 17-25.

[4] Lee J. Biological conversion of lignocellulosic biomass to ethanol[J]. Journal of Biotechnology, 1997, 56(1): 1-24.

[5] Xuexia Yang, Hongzhang Chen, Hongliang Gao, et al. Bio-conversion of corn straw by coupling ensiling and solid state fermentation[J]. Bioresource Technology, 2001, 78(3): 277-280.

[6] Mads Pedersen, Anders Viks Nielsen, Anne S Meyer. Monosaccharide yields and lignin removal from wheat straw in response to catalyst type and pH during mild thermal pretreatment[J]. Process Biochemistry, 2010, 45(7): 1 181-1 186.

[7] Alvira P, Tomas Pejo E, Ballesteros M, et al. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(13): 4 851-4 861.

[8] 李 鹤, 徐 鑫, 譙兴国, 等. 玉米秸秆化学预处理后进行厌氧干发酵试验的研究[J]. 环境保护与循环经济, 2010(9): 38-41.

[9] 刘华敏, 马明国, 刘玉兰. 预处理技术在生物质热化学转化中的应用[J]. 化学进展, 2014, 26(1): 203-213.

[10] 刘 伟, 庞 浩, 计红果, 等. 不同预处理方法对玉米秸秆

吐温-80/酶水解的影响[J]. 化工进展, 2009, 28(10): 1 868-1 871.

[11] Jeya M, Zhang Y W, Kim I W, et al. Enhanced saccharification of alkali-treated rice straw by cellulase from *trametes hirsuta* and statistical optimization of hydrolysis conditions by RSM[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(21): 5 155-5 161.

[12] Ibrahim M M, El Zawawy W K, Abdel Fattah Y R, et al. Comparison of alkaline pulping with steam explosion for glucose production from rice straw[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 83(2): 720-726.

[13] Ghose T. Measurement of cellulase activities[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1987, 58(2): 257-268.

[14] 迟聪聪. 阔叶木生物质精炼两种利用模式的研究——与碱法制浆相结合/转化制备生物乙醇[D]. 广东: 华南理工大学, 2010.

[15] 石淑兰, 何福望. 制浆造纸分析与检测[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2008.

[16] 常景玲, 李 慧. 预处理对作物秸秆纤维素降解的影响[J]. *江苏农业科学*, 2006(4): 177-179.

[17] 王金霞, 刘温霞. 纤维素的化学改性[J]. *纸和造纸*, 2011, 30(8): 31-37.

（上接第 12 页）

3 结论

(1)模拟绿液苛化生成的碳酸钙晶型均为方解石型,与硅含量无关,说明硅酸钙没有产生聚合,形成晶体,而是以固溶体形式存在于碳酸钙中。

(2)随着硅含量的升高,碳酸钙形貌从较规整的方形或针形逐渐变为无定形的片状,且表面孔结构越来越密。

(3)随着硅含量的升高,碳酸钙的白度略微升高;平均粒径增大;比表面积逐渐变大;碳酸钙的 AKD 吸附率也逐渐增加,说明随着硅含量的增加对 AKD 吸附量越大。

(4)将不同硅含量碳酸钙应用到纸张. 随着硅含量的增加,施胶效果变差,且当硅含量大于等于 3 时,失去施胶效果,其它性能变化不大。

参考文献

[1] Yasunori Nanri, Haruo Kunno, Hideyuki Goto, et al. A new process to produce high-quality PCC by the causticizing process in a kraft pulp mill[J]. *Tappi J.*, 2008(5): 19-24.

[2] 王 建, 王晓龙, 王志杰. 白泥碳酸钙光学性能的影响因素[J]. *纸和造纸*, 2011, 30(8): 57-59.

[3] 胡剑榕, 赵丽红, 何北海. 碱回收白泥碳酸钙与商品碳酸钙基本特性及其加填性能的比较[J]. *中华纸业*, 2011, 33(20): 24-28.

[4] Haruo Konno, Yasunori Nanri, Mitsutaka Kitamura. Effect of NaOH on aragonite precipitation in batch and

continuous crystallization in causticizing reaction[J]. *Powder Technology*, 2003, 129(1-2): 15-21.

[5] Haruo Konno, Yasunori Nanri, Mitsutaka Kitamura. Crystallization of aragonite in the causticizing reaction[J]. *Powder Technology*, 2002, 123(1): 33-39.

[6] N. J. Rao. Control of effluent from the manufacturing of bleached pulp and paper from bagasse[J]. *Chemosphere*, 1992, 4(24): 371-382.

[7] Myreen. B, Helsinki. Process for recovering alkali and black liquor containing silicate[P]. US: 6183598, 2001-02-06.

[8] 李 娜, 夏新兴, 童树华. 草浆碱回收绿液引晶法除硅工艺的研究[J]. *纸和造纸*, 2014, 33(5): 16-20.

[9] 石淑兰, 何福望. 制浆造纸分析与检测[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2010.

[10] 童国林, 陆 琦. 硅钼蓝光度法测定稻草原料及烧碱法制浆黑液的硅含量[J]. *中华纸业*, 2005, 27(8): 64-66.

[11] 刘 亮, 黄小兵. 绿液中硅含量对苛化白泥碳酸钙质量的影响[J]. *中华纸业*, 2013, 35(4): 26-28.

[12] 杨 扬, 刘金刚, 苏艳群. 碱回收白泥精制碳酸钙对 AKD 施胶剂的吸附特性研究[J]. *中国造纸*, 2012, 44(8): 13-17.

[13] 夏新兴, 王 幸, 李 娜, 等. 硅对白泥碳酸钙及成纸性能的影响研究[J]. *陕西科技大学学报(自然科学版)*, 2013, 31(6): 6-10.

[14] Xia Xinxing, Wang Xing. Effect of silicon on properties of causticized calcium carbonate produced in wheat straw soda pulping[J]. *Tappi Journal*, 2014(7): 41-46.

[15] Bartz W J, Darroch M E, Kurrle F L. Alkyl ketene dimer sizing efficiency and reversion in calcium carbonate filled papers[J]. *Tappi J.* 1994, 77(12): 139-148.

* 文章编号:1000-5811(2015)05-0019-05

玻璃纤维基黑色吸音阻燃纸浸胶方式的研究

徐永建, 周会宁, 左磊刚, 周 彤

(陕西科技大学 轻工与能源学院 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘 要:文章对玻璃纤维与针叶木纤维配抄的原纸采用三种不同上胶方式,即浸渍法,真空抽吸法和浸渍与真空抽吸相结合的方式添加粘结剂和阻燃剂,通过考察成纸的厚度、抗张强度和阻燃等级等指标确定较佳的原纸上胶工艺以及较好的胶料配方. 结果表明:真空抽吸和浸渍法相结合的上胶方式是制备黑色吸音阻燃纸的最佳上胶方式,其中粘结剂和阻燃剂的浓度比为 5:3 时,成纸阻燃性能保持在 1 级阻燃,定量为 50.83 g/m²,抗张强度最大,可达 20.92 N/15 mm.

关键词:玻璃纤维; 吸音阻燃纸; 浸渍法; 真空抽吸法

中图分类号:TS756 **文献标志码:** A

Study on the adding binder ways of black sound absorption and flame retardant paper

XU Yong-jian, ZHOU Hui-ning, ZUO Lei-gang, ZHOU Tong

(College of Light Industry and Energy, Shaanxi Province Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: This paper discussed the paper properties that using three different ways, impregnation method, vacuum suction method and impregnation with vacuum suction method, to attach the adhesive and flame retardant to the base paper made from glass fiber and coniferous wood fiber. By measuring the basis weight, tensile strength and flame retardant grade indexes of the finished paper, the preferred recipe of the impregnating solution and the impregnation process can be determined. The results obtained are as follows: the impregnation with vacuum suction method is the best way for making the sound absorption and flame retardant paper. when the proportion of adhesive and flame retardant is 5 : 3, the paper flame retardant grade reached 1 level, basis weight is 50.83 g/m², the tensile strength is the biggest, can be reach to 20.92 N/15 mm.

Key words: glass fiber; sound absorption and flame retardant paper; impregnation method; vacuum suction method

* 收稿日期:2015-08-03
基金项目:陕西省科技厅重点实验室科研计划项目(2011HBSZS017); 陕西科技大学研究生创新基金项目(2014018); 陕西科技大学学术带头人培育计划项目(2013XSD25)
作者简介:徐永建(1970—),男,陕西西安人,教授,博士生导师,研究方向:玻璃纤维基功能材料、植物纤维资源高值化利用

0 引言

玻璃纤维行业的“十二五”发展规划中提出,我国需要大力开发玻璃纤维制品的应用领域,同时还需不断扩大玻璃纤维的应用范围^[1-3]. 玻璃纤维的主要成分是二氧化硅(SiO_2),三氧化二铝(Al_2O_3)和氧化镁(MgO)等^[4]. 玻璃纤维具有很高的耐热性,其软化温度为 $550\text{ }^\circ\text{C}\sim 750\text{ }^\circ\text{C}$ ^[3].

玻璃纤维也是声学工程中使用的主要材料之一,对于吸声降噪、隔音和改善室内音质量等方面有很好的效果^[5-7]. 在玻璃纤维原纸表面涂覆色料、胶黏剂、阻燃剂和偶联剂后干燥固化的玻璃纤维纸可以用作隔音阻燃材料^[8]. 在建筑物墙体装潢中使用^[9],染色后的玻璃纤维纸装饰性更好^[10,11].

本实验将 30% 的玻璃纤维和 70% 的针叶木纤维配抄成原纸,再经过上胶提高原纸的抗张强度,加入阻燃剂赋予其阻燃性能,就可以得到玻璃纤维基吸音阻燃纸,具有防火、吸声的特点. 采用黑色浆将其染色后^[12],又具有一定的装饰性,可以贴附于铝天花背面,岩棉的饰面,玻璃面的饰面,其广泛应用于家庭、影院、露天交通音障设备和中央空调等处^[13].

1 实验部分

1.1 实验原料

玻璃纤维,泰山玻璃纤维有限公司, E-glass, 长度 6 mm, 直径 $9\text{ }\mu\text{m}$; 粘结剂, 西安道达尔化工有限公司, 固含量 45%; 阻燃剂, 烟台艾弗尔化工有限公司, 颗粒状织物阻燃剂 2124; 色浆, 上海彩名化工有限公司, 鲜丽特黑 M-100; 拔水剂, 上海望界贸易有限公司, 氟素拔水/拔油剂 KD-200.

1.2 实验仪器

ZQJ1-B 型纸页成形器; BJ-1 型制浆标准解离机; C-HJY03 型电脑测控厚度紧度仪; Z-KZ300 型摆锤式抗张强度试验机; Quanta200 型扫描电镜; 电子天平.

1.3 实验方案及方法

(1) 原纸的制备

将玻璃纤维中加入少量分散剂,在标准纤维分散器中分散 1 000 转,再加入针叶木纤维,混合后再次分散 1 000 转,玻璃纤维与针叶木纤维绝干量比为 30%:70%;将分散好的纤维浆料在抄片器上脱水成型. 由于玻璃纤维基吸音阻燃原纸厚度小于 0.30 mm,抗张强度达到 15 N/15 mm,防火等级

达到 1 级阻燃等级,而粘结剂和助燃剂的加入都会增加成纸的定量,所以成纸的含胶量要使得最终成品纸的定量和强度达到一个合理的平衡. 如果原纸定量过大,会使得粘结剂和助燃剂用量增大,最终成品纸定量增大;厚度,强度等指标不能平衡,所以原纸定量为 40 g/m^2 . 湿毡转移到铜网上,在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 下的烘箱中热风循环烘干.

(2) 浸渍法上胶配方的研究

由于玻璃纤维本身无氢键结合力,脱水成型后的湿纸幅又不经压榨、真空抽吸干燥等传统造纸的工艺,导致原纸的强度很低. 为了赋予原纸一定的强度,浸渍胶乳是最常见的方式. 但由于粘结剂为可燃胶,纸张中加入粘结剂势必会导致其更容易燃烧;而阻燃剂吸附到纤维表面,也会阻碍粘结剂在纤维间的粘结作用,导致成纸抗张强度降低,为此需要找到粘结剂和阻燃剂的合适配比,保证最终成纸的各项指标均达到要求,比如厚度指标,强度指标,助燃指标等.

因此,将粘结剂和阻燃剂按照不同比例配成 100 mL 溶液,粘结剂和阻燃剂固含量之比分别为 2:6、3:5、4:4、5:3 和 6:2,原纸浸入溶液后放入烘箱中在 $130\text{ }^\circ\text{C}\sim 140\text{ }^\circ\text{C}$ 下热风循环烘干,测试成纸的定量,厚度,抗张强度和阻燃效果. 在以上实验基础上,微调整粘结剂和阻燃剂固含量配比,直至得到成纸各项指标合格,加入色浆和拔水剂,确定上胶配方.

(3) 真空抽吸法上胶配方的研究

将粘结剂和阻燃剂按照不同的比例各自配成溶液,总共 100 mL,粘结剂和阻燃剂固含量之比分别为 6:4、5:5、4:6 和 3:7,将抄造好的原纸置于布氏漏斗中,采用两段抽吸的方式,先淋胶乳,通过真空抽吸到纸张表面无流动胶液,然后将纸张放入烘箱中在 $130\text{ }^\circ\text{C}\sim 140\text{ }^\circ\text{C}$ 下热风循环干燥至纸张干度为 20% 左右,再淋阻燃剂,后放入烘箱中在 $130\text{ }^\circ\text{C}\sim 140\text{ }^\circ\text{C}$ 下热风循环烘干,测试成纸的定量,厚度,抗张强度和阻燃效果. 后续实验步骤同(2).

(4) 真空抽吸与浸渍相结合上胶配方的研究

将粘结剂和阻燃剂按照不同的比例各自配成溶液,总共 100 mL,粘结剂和阻燃剂固含量之比分别为 6:4、5:5、4:6 和 3:7,将抄造好的原纸置于布氏漏斗中,为优化上胶工艺,将真空抽吸法和浸渍法相结合,采用两段上胶,两次干燥的方式,先用真空抽吸的方式淋一定浓度的粘结剂,将湿纸幅放入烘箱中在 $130\text{ }^\circ\text{C}\sim 140\text{ }^\circ\text{C}$ 下热风循环烘干,再

将干燥后的纸张浸入阻燃剂溶液中,取出湿纸幅后轻压,吸取纸张表面的溶液,再次放入烘箱中在 130 ℃~140 ℃下热风循环烘干,测试成纸的定量,厚度,抗张强度和阻燃效果. 后续实验步骤同(2).

(5)采用浸渍法和真空抽吸法对成纸中粘结剂和阻燃剂的作用效果进行研究

不同上胶方式下粘结剂和阻燃剂在成纸中的分布是不同的,为了分析采用浸渍法和真空抽吸法对纸张中的粘结剂和阻燃剂的分布以及作用方式的作用效果,需对成纸做 SEM 分析.

1.4 检测方法

进口同类产品性能指标如表 1 所示.

成纸定量:依据国家标准 GB/T 451. 2-2002;厚度 and 紧度:依据国家标准 GB/T 451. 3-1989;抗张强度:依据国家标准 GB/T 451. 3-1989;阻燃性能:依据《功能纸基纸制品的制造》中国轻工业出版社,1989.

表 1 进口黑色吸音纸基本性能指标^[14]

品名	原料	定量 /(g/m ²)	厚度 /mm	抗张强度 /(N/15 mm)	阻燃 等级
黑色 吸音纸	针叶木纤维 玻璃纤维	50 g/m ²	<0.3	>15	1 级 阻燃

2 结果与讨论

2.1 浸渍法上胶胶液配比的研究

为了赋予原纸一定的强度,浸渍胶乳是最常见的方式. 为了赋予成纸阻燃性能,需要在胶乳中配入一定量的阻燃剂,才能保证成纸阻燃等级合格. 因此将粘结剂和阻燃剂配合使用,表 2 反应了粘结剂和阻燃剂的对比对成纸性能的影响.

表 2 粘结剂和阻燃剂的浓度比对成纸性能的影响

粘结剂: 阻燃剂	原纸定量 /(g/m ²)	成纸定量 /(g/m ²)	厚度 /mm	紧度 /(g/m ³)	抗张强度 /(N/15 mm)	阻燃 等级
2 : 6	40.15	61.25	0.249	0.245	13.94	1 级阻燃
3 : 5	40.71	58.21	0.241	0.241	12.28	1 级阻燃
4 : 4	40.35	55.36	0.233	0.237	14.74	2 级阻燃
5 : 3	40.71	55.89	0.247	0.226	15.55	可燃
6 : 2	40.72	56.60	0.245	0.231	17.21	可燃

由表 2 可知,粘结剂用量增加,成纸的抗张强度随之增大,阻燃剂用量增加,成纸的阻燃效果随之提高,粘结剂和阻燃剂混合使用,对二者的作用效果都有一定的抑制作用. 对于阻燃剂而言,阻燃剂浓度在 4%时,成纸的阻燃等级可以达到 2 级阻燃的标准;但阻燃剂浓度在 3%时,成纸可燃. 同时,若考虑定量的因素,就可以发现此时成纸的定量大幅增加,远远超出了 50 g/m² 的标准定量.

当粘结剂和阻燃剂浓度比为 2 : 6 时,成纸定

量高达 61.25 g/m²;当粘结剂和阻燃剂浓度比为 4 : 4 时,成纸定量最低,为 55.36 g/m²;当粘结剂和阻燃剂浓度比为 6 : 2 时,成纸定量再次上升到 56.60 g/m²,如上所述可知,粘结剂和阻燃剂的浓度比相差越大,成纸的定量越高,而当二者浓度比越接近 1 : 1 时,原纸吸收的浸渍液量越低. 同时综合考虑成纸的抗张强度和阻燃性能,也可以发现,在浸渍液中混合物的总固含量不变的条件下,粘结剂和阻燃剂的浓度比接近 1 : 1 时,即粘结剂和阻燃剂的浓度均为 4%时,成纸的抗张强度为 14.74 N/15 mm,阻燃性能达到 2 级,最接近指标的目标值.

由表 2 可知,当粘结剂和阻燃剂加入浓度比为 4 : 4 时,成纸的定量、厚度、抗张强度和阻燃等级分别为 55.36 g/m²、0.233 mm、14.74 N/15mm 和 2 级阻燃,接近样品纸的指标要求. 在浸渍液中加入黑色浆和拔水剂,色浆浓度为 1%,色浆 : 拔水剂=9.31 : 0.66,最终制备的黑色吸音阻燃纸性能如表 3 所示.

表 3 浸渍法上胶黑色吸音阻燃纸性能

粘结剂: 阻燃剂: 色浆	色浆: 拔水剂	原纸定量 /(g/m ²)	成纸定量 /(g/m ²)	厚度 /mm	紧度 /(g/m ³)	抗张强度 /(N/15 mm)	阻燃 等级
4 : 4 : 1	9.31 : 0.66	40.28	55.42	0.234	0.237	14.23	2 级

2.2 真空抽吸法上胶溶液配比的研究

为了克服成纸定量和抗张强度、阻燃性能之间的矛盾,考虑采用真空抽吸法提高粘结剂和阻燃剂的作用效率. 通过真空抽吸作用,可以将淋在原纸表面的粘结剂吸入纸张纤维之间,使粘结剂不仅仅附着在原纸表层纤维表面,而是深入到纸张层间内,可以更好的发挥粘结剂的作用. 而两段抽吸也可以使阻燃剂更好的发挥效用,因为当原纸中加入粘结剂并干燥固化后,纤维之间由于有粘结剂的填充,纸张变的挺硬致密,在加入阻燃剂并用真空抽吸时,阻燃剂就相对难以渗入纸张内部层间,而可以更多的停留在纸张表面. 同时,玻璃纤维脆性高,且易碎,含有玻璃纤维混抄的湿纸幅无法进行压榨,那么植物纤维间的氢键结合作用就不能通过压榨脱水而提高,真空抽吸作用巧妙的解决了这个问题. 表 4 反映了不同粘结剂和阻燃剂浓度配比条件下,成纸的强度和阻燃性能的变化情况.

由表 4 可以得出,成纸的抗张强度是随着粘结剂用量的增加而提高,而阻燃性能随着阻燃剂用量的增加而提高. 当粘结剂用量高于阻燃剂时,成纸的抗张强度可以达到 20 N/15 mm 以上,当阻燃剂浓度高于粘结剂之后,成纸的抗张强度的变化趋势

逐渐趋于平缓.但从成纸的阻燃性能的角度来看,当粘结剂和阻燃剂浓度比为 4 : 6 时,成纸才能达到 2 级阻燃效果;而当粘结剂和阻燃剂浓度比为 3 : 7 时,成纸才能满足指标要求,达到 1 级阻燃等级.也就是说,当成纸中含有粘结剂之后,需要更大量的阻燃剂作用才能赋予成纸足够阻燃性能.只有当阻燃剂浓度为粘结剂浓度的 2 倍以上时,成纸才有可能满足 1 级阻燃的条件.

从成纸定量方面来看,随着阻燃剂浓度从 4% 增加到 7%,虽然粘结剂浓度在相应的降低,但成纸的定量从 53.50 g/m² 增加到了 60.00 g/m²,这就说明阻燃剂对成纸的定量贡献大,可能是因为采用两段真空抽吸后,粘结剂固化使纸张的密度变大,后加入的阻燃剂难以顺利渗透过纸张流失,大量的阻燃剂留在了纸张表面和纸张内部,导致了成纸的定量升高.还有阻燃剂本身容易吸收水分,加入的阻燃剂浓度越大,成纸中阻燃剂的量越多,而成纸越容易吸收水分,导致定量增加.

表 4 粘结剂与阻燃剂浓度配比
对成纸性能的影响

粘结剂: 阻燃剂	原纸定量 /(g/m ²)	成纸定量 /(g/m ²)	厚度 /mm	紧度 /(g/m ³)	抗张强度 /(N/15 mm)	阻燃 等级
6 : 4	40.78	53.50	0.212	0.252	20.20	可燃
5 : 5	40.24	56.59	0.226	0.250	15.42	可燃
4 : 6	40.24	57.56	0.226	0.255	15.79	2 级
3 : 7	40.66	60.00	0.225	0.267	15.10	1 级

由表 4 可知,当粘结剂和阻燃剂加入浓度比为 3 : 7 时,成纸的定量,厚度,抗张强度和阻燃等级分别为 60.00 g/m²,0.225 mm,15.10 N/15 mm 和 1 级阻燃,接近样品纸的指标要求,在阻燃剂溶液中加入黑色浆和拔水剂,得到的成纸性能如表 5 所示.

表 5 真空抽吸法上胶黑色吸音阻燃纸性能

粘结剂: 阻燃剂: 色浆	色浆: 拔水剂	原纸定量 /(g/m ²)	成纸定量 /(g/m ²)	厚度 /mm	紧度 /(g/m ³)	抗张强度 /(N/15 mm)	阻燃 等级
3 : 7 : 1	9.31 : 0.66	40.52	60.12	0.234	0.256	15.73	1 级

真空抽吸法上胶时,虽然成纸可以同时满足抗张强度和阻燃等级的指标要求,但由于需要较大量的阻燃剂,导致成纸的定量远远高于要求定量.同浸渍法上胶相比较可以看出,当采用浸渍法上胶时,阻燃剂对粘结剂作用效果的影响较大,要想成纸接近样品纸的指标要求,上胶液中粘结剂的浓度要高于阻燃剂的浓度;而采用真空抽吸法上胶时,粘结剂对阻燃剂作用效果的影响较大,需要的阻燃剂浓度要高于粘结剂的浓度.虽然采用真空抽吸法上胶所得最终成纸的性能要略好于采用浸渍法上胶所得成纸的性能,但采用真空抽吸法上胶时所得成纸的定量过高,超过了 60 g/m².

2.3 真空抽吸和浸渍法相结合上胶溶液配比研究

从上述实验结果可知,真空抽吸法上胶时粘结剂作用效率较高,但需要阻燃剂量较大;而浸渍法上胶时,阻燃剂作用效率高,但需要大量的粘结剂为成纸提供强度,所以考虑采用两种方法相结合的方式,充分发挥两种上胶方式的优点,使成纸既能满足相应的性能指标,又能保持较低的定量.表 6 反映了采用真空抽吸和浸渍法相结合上胶时,粘结剂和阻燃剂浓度配比对成纸性能的影响.

表 6 粘结剂和阻燃剂浓度配比对成纸性能的影响

粘结剂: 阻燃剂	原纸定量 /(g/m ²)	成纸定量 /(g/m ²)	厚度 /mm	紧度 /(g/m ³)	抗张强度 /(N/15 mm)	阻燃 等级
3 : 4	40.24	50.56	0.217	0.233	14.25	1 级
4 : 4	40.67	52.52	0.227	0.231	17.02	1 级
5 : 3	40.06	50.83	0.224	0.227	20.92	1 级
5 : 4	40.35	51.95	0.224	0.232	20.34	1 级
5 : 5	40.77	52.65	0.227	0.232	20.19	1 级

由表 6 可以看出,当采用真空抽吸和浸渍法相结合上胶时,成纸可以满足样品纸的指标条件下,对粘结剂和阻燃剂的用量需求较单独使用的浸渍法或真空抽吸法时都有所减少.二段加入阻燃剂时改用浸渍法后,成纸的定量有了明显的降低,阻燃剂浓度从 3% 增加到 5% 时,成纸的定量从 50.83 g/m² 增加到 52.65 g/m²,增量不大,阻燃剂浓度仅需 3% 时,成纸就可以达到 1 级阻燃效果.

采用真空抽吸法加入阻燃剂时,当阻燃剂浓度为 5% 时,成纸定量可达 56.59 g/m²,当阻燃剂加入浓度达到 7% 以上时,成纸才能具有 1 级阻燃效果,但二段加入阻燃剂采用浸渍法后,成纸的定量降低,抗张强度有所提高,这是因为真空抽吸法上胶并干燥后纸张变得挺硬致密,采用浸渍法加入阻燃剂时,阻燃剂可以很好的停留在纸张表面,且双面都可以均匀的覆盖阻燃剂,这样阻燃剂对纸张内部纤维粘结的阻碍变少;同时少量的阻燃剂就可以起到很好的阻燃效果,而由阻燃剂引起的成纸在空气中吸收的水分量变少,成纸的性能稳定性更好,很好的解决了真空抽吸法加入阻燃剂时导致成纸定量快速增加的问题.

综合表 2、表 4 和表 6 可知,单独使用浸渍法上胶时,粘结剂和阻燃剂浓度比为 6 : 4 时,成纸的性能较好,这时成纸的定量、厚度、抗张强度和阻燃性能分别为 56.12 g/m²、0.236 mm、16.12 N/15 mm 和 2 级阻燃;单独使用真空抽吸法上胶时,当粘结剂和阻燃剂加入浓度比为 3 : 7 时,成纸的定量、厚度、抗张强度和阻燃等级分别为 60.00 g/m²、0.225 mm、15.10 N/15 mm、1 级阻燃;而采用真空抽吸和浸渍法相结合时,粘结剂和阻燃剂浓度

比为 5 : 3 时,成纸的定量、厚度、抗张强度和阻燃性能分别为 50. 83 g/m²、0. 224 mm、20. 92 N/15 mm 和 1 级阻燃,成纸的性能优于单独使用一种方式上胶,且满足样品纸的指标要求,所以真空抽吸和浸渍法相结合的上胶方式是制备黑色吸音阻燃纸的最佳上胶方式. 在阻燃剂溶液中加入黑色浆和拔水剂,得到的成纸性能如表 7 所示.

表 7 真空抽吸与浸渍法相结合
上胶黑色吸音阻燃纸性能

粘结剂: 阻燃剂: 色浆	色浆: 拔水剂	原纸定量 /(g/m ²)	成纸定量 /(g/m ²)	厚度 /mm	紧度 /(g/m ³)	抗张强度 /(N/15 mm)	阻燃 等级
5 : 3 : 1	9. 31 : 0. 66	40. 24	50. 96	0. 234	0. 218	18. 88	1 级

由表 7 可得,采用真空抽吸和浸渍法相结合上胶,加入黑色浆和拔水剂后,对成纸的抗张强度有略微的影响,但阻燃性能依然保持在 1 级,成纸的定量为 50. 96 g/m²,抗张强度可以满足 >15 N/15 mm.

2. 4 浸渍法和真空抽吸法成纸中粘结剂和阻燃剂的作用效果研究

采用浸渍法加入粘结剂和阻燃剂时,纸张的表面会停留大量的粘结剂和阻燃剂,这样粘结剂不会深入到纸张层间起到增强原纸的作用,而停留在纸张表面的阻燃剂由于粘结剂的包覆,作用效果也会下降. 通过真空抽吸作用,可以将淋在原纸表面的粘结剂吸入纸张纤维之间,使粘结剂不仅仅附着在原纸表层纤维表面,而是深入到纸张层间内,保证纸张内部层间的纤维之间也可以通过粘结剂牢牢的固定,这样就可以更好的发挥粘结剂的粘结作用,提高粘结剂的使用效率. 真空抽吸作用也使植物纤维相互靠近,加强了植物纤维的氢键结合力,提高了原纸本身的抗张强度. 从二者的作用方式上来看,粘结剂主要是以乳胶状的形态起到胶黏作用,通过增强纤维间的结合强度来增大成纸的抗张强度,而阻燃剂是明显的小颗粒状固体,在高温时先于可燃物融化,释放保护气体,阻碍了可燃物质的燃烧.

实验对采用浸渍法和真空抽吸法所抄成纸做 SEM 分析,由图 1 可以看出,当采用浸渍法上胶时,阻燃剂在成纸中可能被包裹在粘结剂里,占据植物纤维和玻璃纤维的空隙,影响了粘结剂的填充效果,甚至可能钻到植物纤维与玻璃纤维之间无法接触黏结,这就使粘结剂的作用效果大大降低. 而同时,阻燃剂外层包裹了粘结剂后,由于粘结剂为可燃胶,遇火直接燃烧,这也需要更大量的阻燃剂来抵消粘结剂的易燃反应,这就造成了浸渍法上胶

效果较差的原因.

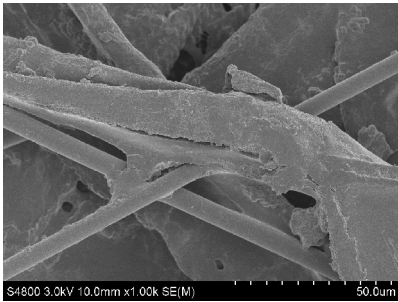


图 1 浸渍法成纸 SEM 图像

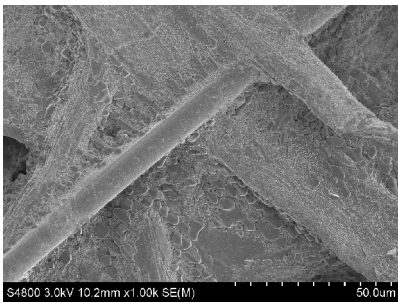


图 2 真空抽吸法成纸 SEM 图像

由图 2 可以看出,采用真空抽吸法上胶时,可以更有效的发挥粘结剂的作用效果,因为粘结剂被更充分的抽吸到纤维之间,使粘结剂作用效率提高. 当原纸中加入粘结剂并干燥固化后,纤维之间由于有粘结剂的填充,纸张变的挺硬致密,在加入阻燃剂并用真空抽吸时,阻燃剂就相对难以渗入纸张内部层间,且可以更多的停留在纸张表面,但阻燃剂颗粒部分也会因抽吸作用进入到纸张层间,就会产生与浸渍法类似的情况,降低粘结剂和阻燃剂的作用效率.

3 结论

(1)采用真空抽吸和浸渍法相结合上胶,其中粘结剂和阻燃剂的浓度比为 5 : 3 时,成纸阻燃性能保持在 1 级阻燃,成纸的定量为 50. 96 g/m²,抗张强度可以满足 >15 N/15 mm. 所以真空抽吸和浸渍法相结合的上胶方式是制备黑色吸音阻燃纸的最佳上胶方式.

(2)浸渍法上胶时,阻燃剂在成纸中会被粘结剂包裹,或钻到植物纤维与玻璃纤维之间使纤维之间无法接触黏结,影响了粘结剂的作用效果. 阻燃剂外层包裹了粘结剂,需要更大量的阻燃剂来抵消粘结剂的易燃反应,这就造成了浸渍法上胶效果较差. 真空抽吸法上胶时,粘结剂被更充分地抽吸到

(下转第 29 页)

* 文章编号:1000-5811(2015)05-0024-06

沙拉菲尼尔直接大红 4GE 对无尘原纸染色工艺研究

张素风, 曹书苗, 万 婧

(陕西科技大学 轻工与能源学院 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘 要:通过单因素试验和正交试验探讨了不同因素对沙拉菲尼尔直接大红 4GE 对无尘原纸染色的上染百分率的影响,并确定最佳染色工艺.结果表明,当染料浓度为 1%,温度为 80 ℃,NaCl 用量为 15 g/L,浴比为 1:50 时,上染百分率最大为 93.1%.对染色后的纸张纤维采用光学显微镜、傅里叶转换红外光谱仪以及 X 射线衍射仪分析,发现染色后纤维形态保持完好,染色明显,红外光谱图基团没有明显变化,纤维结晶度有所下降.

关键词:无尘原纸;沙拉菲尼尔直接大红 4GE;染色;上染百分率

中图分类号:TS193.8 **文献标志码:**A

Dyeing performance of solophenyl direct scarlet 4GE on air-laid paper

ZHANG Su-feng, CAO Shu-miao, WAN Jing

(College of Light Industry and Energy, Shaanxi Province Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The paper discussed the influence of different factors on the dyeing rate of solophenyl scarlet 4GE to air-laid paper by single-factor and orthogonal designed experiments to determine the optimal dyeing process. The result showed that the maximal dyeing rate is 93.1% when the dye concentration was 1%, the temperature was 80 ℃, NaCl was 15 g/L, and the liquor ratio was 1:50. Then the dyed paper fiber was analyzed by optical microscopy, FTIR and XRD, suggesting that fiber morphology stained well, the fiber had been dyed obviously, there were small changes and the crystallinity of the fiber declined after being dyed.

Key words: air-laid paper; solophenyl scarlet 4GE; dyeing; dyeing rate

0 引言

无尘纸也叫干法造纸非织造布(Air-Laid Pulp Nonwovens),是干法非织造布的一种,是将绒毛浆或混合其他种类纤维原料按一定比例开松成单根纤维,经气流成网后加固而成,有时根据用途及性能会适当加入胶乳、热熔性纤维以及高吸水性树脂 SAP^[1-5].无尘纸质地柔软,亲肤性强,手感和垂感

* 收稿日期:2015-05-20

基金项目:陕西省科技厅科技统筹创新工程计划项目(2015KTCQ01-44);陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室访问学者项目(12JS024);陕西科技大学学术带头人培育计划项目(2013XSD24)

作者简介:张素风(1972—),女,山西洪洞人,教授,博士,研究方向:纤维资源高值利用及功能纸基材料

都非常好,具有优异的吸水吸油性能,在使用中不留纸粉、清爽干净,以其独特的优点而备受青睐,彩色无尘纸逐渐受到大家欢迎,应用也越来越广泛,需求量也越来越大^[6-8]。我国无尘纸生产厂家技术起步晚,与国外技术有一定的差距,彩色无尘纸的生产在我国还没有得到充分发展,尽管存在少数彩色无尘纸生产厂家,但其染色技术不够系统全面,缺乏理论探究实验。

沙拉菲尼尔直接大红 4GE 是现在被广泛应用的染料之一,符合欧盟环保要求,能直接溶解于水,在造纸、皮革和印染工业中被广泛应用,对纤维素纤维有很好的直接性,上染率高。许长海、周青青和刘嘉等^[9-11]分别进行了竹纤维、纸浆纤维及芦荟纤维的直接染料染色性能研究。Haoming Rong^[12]研究了热粘合棉花非织造布的粘合纤维分布和拉伸性能。N. A. Ibrhim 和 Keng-Ming Chena^[13,14]研究多功能阴离子的棉染色以及新型多功能阴离子表面活性剂对棉织物直接染料染色的影响。S. M. Burkinshaw^[15]讲述了非织造布的染色,为无尘纸的直接染料染色研究提供了参考。

本文用沙拉菲尼尔直接大红 4GE 染料对无尘纸浸渍染色,研究染色温度、染料浓度、NaCl 用量、染色时间以及浴比对上染百分率的影响,以上染百分率为指标设计正交试验确定了最佳染色工艺,并使用光学显微镜、傅立叶转换红外线光谱分析仪(FTIR)、X 射线衍射仪(XRD)分析染色后纤维形态、基团结构以及结晶度的变化。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

无尘原纸(上海可林纸业有限公司);平平加 O-25(江苏省海安石油化工厂);沙拉菲尼尔大红 4GE(上海萍波贸易有限公司);NaCl(天津市致远化学试剂有限公司,AR);渗透剂 JFC(河南腾辉化工有限公司);中性皂洗剂(东莞本一化工纺织助剂有限公司)。

1.2 仪器与设备

SK Digital 系列光学显微镜(麦克奥迪实业有限公司);BSA224S 电子天平(赛多利斯科学仪器北京有限公司);THZ-82A 恒温震荡水浴锅(全坛市科析仪器有限公司);752 紫外可见分光光度计(上海佑科仪器仪表有限公司);Lambda 25 紫外可见分光光度计(PerkinElmer)。

1.3 实验方法

1.3.1 直接大红 4GE 最大波长的测定

配置一定浓度的染液,用 Lambda 25 紫外可见分光光度计测定连续波长范围内的吸光度,找出峰值点所对的波长,即为最大吸收波长。

1.3.2 上染百分率的测定

上染百分率是指染料在无尘纸上染量与染料初始用量的比值。染色时配置标准溶液和染色液,标准溶液中不加无尘原纸,其余操作均与染色溶液操作过程相同。染色完毕,将标准液稀释至 500 mL,将无尘原纸用常温清水充分冲洗,将洗涤后的残液全部收集起来,稀释至 500 mL,分别用 752 紫外可见分光光度计测定两溶液的吸光度。

上染百分率的具体计算公式如下:

$$\text{上染百分率} / \% = \left(1 - \frac{A_1}{A_0}\right) \times 100$$

式中: A_0 —标准溶液吸光度; A_1 —染色后溶液吸光度。

1.3.3 染色配方及方法

(1) 配方

渗透剂 JFC, 2 g/L; 平平加 O-25, 0.25 g/L; 浴比, 1 : N; 温度, $X^{\circ}\text{C}$; NaCl, Yg/L; 染料浓度, Z/%;

(2) 染色方法

按照实验所需的染料浓度配置染液,并放入水浴,待温度达到 40°C 时,加入渗透剂 JFC, 隔 5 min 后加入平平加并开启震荡模式,待水温逐渐升到一定温度时,加入无尘原纸,保持 15 min 后加入一半 NaCl, 20 min 后将剩余 NaCl 全部加入,最后保温 25 min,取出所有纸用清水冲洗干净,并将所有残液体与清洗液全部收集起来待测。

1.4 染色后纤维分析

1.4.1 光学显微镜

利用 SK200 型光学显微镜对染色前后的无尘纸纤维形态及颜色进行观察,了解纤维形态及染料在纤维上的上染情况。

1.4.2 红外光谱

染色前后的无尘纸经低温干燥后采用 VERTE70 型傅立叶红外光谱分析仪检测,分析化学结构的变化。

1.4.3 X 射线衍射

采用日本理学 D/max2200PC 型,对染色前后纤维结晶度的测定,分析染色前后无尘纸纤维结晶度的变化。

2 结果与讨论

2.1 直接大红 4GE 最大吸收波长

图 1 为直接大红 4GE 在 Lambda 25 紫外分光光度计下的吸光度. 从图 1 中可知, 当波长在 496 nm 时出现最高峰, 即最大吸收波长为 496 nm.

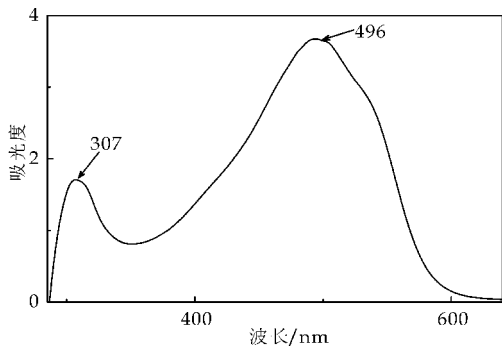


图 1 直接大红 4GE 最大吸收波长

2.2 单因素实验

2.2.1 温度对上染百分率的影响

依次选取温度为 50、60、70、80、90、100, 在染料浓度为 3%, 浴比 1 : 50, NaCl 用量为 10 g/L 下染色 60 min, 测定并计算染料在无尘原纸上的上染百分率. 由图 2 可知, 随着温度从 50 °C ~ 80 °C 不断上升, 上染百分率在不断增加, 当温度超过 80 °C 时, 上染百分率开始稍微有所下降, 这是与染料本身分子结构有关, 温度对上染率有较大影响, 在 80 °C 时有较高的上染率. 因此, 染色时温度选择最好为 80 °C.

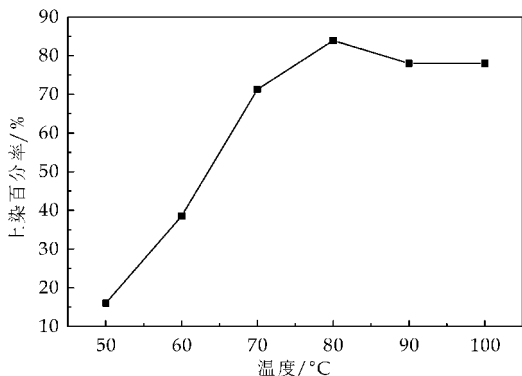
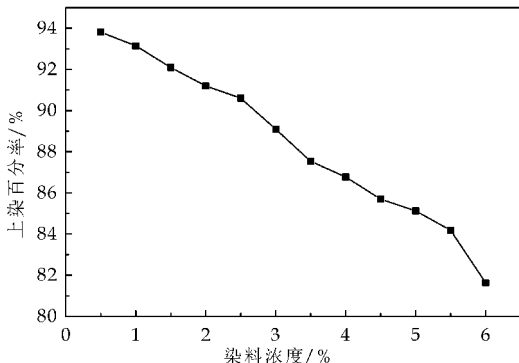


图 2 温度对上染百分率的影响

2.2.2 染料浓度对上染百分率的影响

依次选取染料浓度为 1%、2%、3%、4%、5%、6%, 在 NaCl 加入量为 10 g/L, 浴比 1 : 50, 80 °C 下染色 60 min, NaCl 加入量为 10 g/L, 测定并计算染料在无尘原纸上的上染百分率. 从图 3 中可以看出, 随着染料浓度增加上染百分率呈现下降趋势. 由于染料浓度在 1% 以下, 染色深度不足, 所以染料浓度选择 1%.



注: 染料浓度均为染料质量与纸张质量之比

图 3 染料浓度对上染百分率的影响

2.2.3 NaCl 加入量对上染百分率的影响

依次选取 NaCl 加入量为 5 g/L、10 g/L、15 g/L、20 g/L、25 g/L、30 g/L、35 g/L、40 g/L, 在染料浓度为 3%, 浴比 1 : 50, 80 °C 下染色 60 min, 测定并计算染料在无尘原纸上的上染百分率. 由于无尘原纸中纤维和染料在水溶液中都呈负电性, 在染色时会相互排斥, 因此 NaCl 在染色时作为促染剂能够有效地减小纤维与染料之间的电荷相互排斥, 增加上染率. 由图 4 可知, 随着 NaCl 逐渐加入, 上染百分率先迅速上升, 在加入量为 10~15 g/L 时增加速率减慢, 15 g/L 之后上染百分率几乎不再变化. 因此染色时, 最佳的 NaCl 用量为 15 g/L.

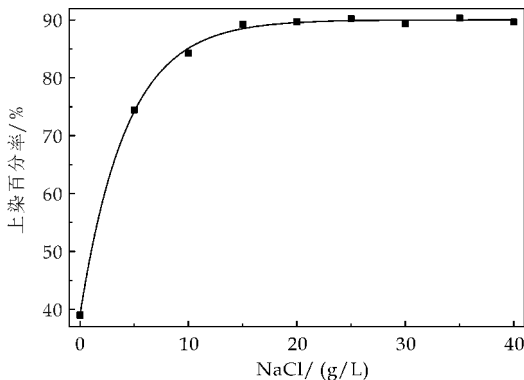


图 4 NaCl 用量对上染百分率的影响

2.2.4 染色时间对上染百分率的影响

选择染料浓度为 3%, NaCl 加入量 15 g/L, 浴比 1 : 50, 在 80 °C 条件下染色, NaCl 分两次加入, 加入点分别为 15 min 和 35 min, 每隔 5 min 取样一次, 测定染色液与标准液的吸光度, 并计算上染率. 图 5 中分别在 15 min 和 35 min 两个时间点加入一半质量的 NaCl, 可以明显看出在这两点的上染百分率都出现了不同程度的提高. 第一次加入 NaCl 后上染速率从 33.4% 迅速升高到 63.3%. 之后随着染色时间延长, 上染百分率增加不大, 当第

二次加入 NaCl 之后上染百分率从 77.7% 上升到 79.2%，相较于第一次加入 NaCl 的上染百分率提高较小。之后随着时间延长，上染百分率缓慢增加，直至 60 min 几乎不再变化。说明，NaCl 对上染百分率的促进作用十分明显，分两次加入 NaCl 是为了使初始染色速率不至于过高，使得染色太快，染色不均匀，所以最佳染色时间选择 60 min。

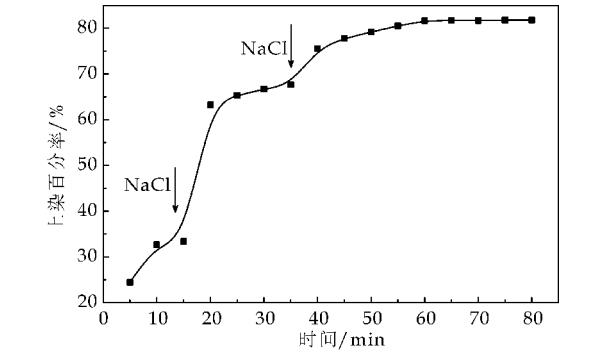


图 5 浸染时间对上染百分率的影响

2.2.5 浴比对上染百分率的影响

依次选择 1:30、1:40、1:50、1:60、1:70、1:80 的浴比，在染料浓度为 3%，NaCl 加入量为 15 g/L，温度为 80℃ 下染色 60 min，测定并计算染料在无尘原纸上的上染百分率。从图 6 中可以看出，过大和过小的浴比都不利于上染百分率的提高，浴比较小时，染料不能充分与纤维接触并结合，最终不仅会导致染料上染纤维受阻，有时也会出现染色不均匀，出现色花或者色点；浴比过大时，染料分子自由移动的空间变大，与纤维碰撞接触的机会变小，染料的利用率反而下降，最终导致上染百分率下降。当浴比为 1:40、1:50、1:60 时，上染百分率较高，且较为接近。

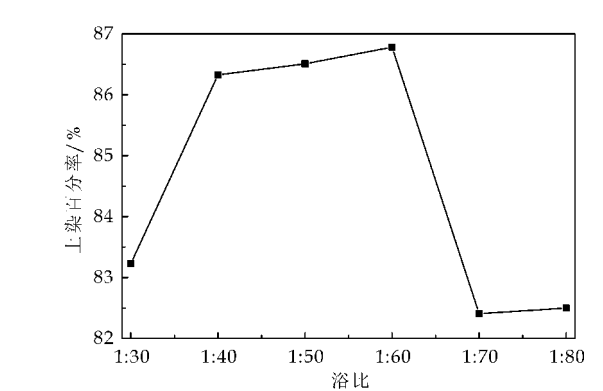


图 6 浴比对上染百分率的影响

2.3 正交试验

由于上染时间对上染百分率的影响显而易见，染色 60 min 后的上染百分率基本保持不变，因此正交试验时可以选择染色时间为 60 min，因而选

择温度、NaCl 用量、染液浓度以及浴比 4 个因素，以上染百分率为指标，采用 $L_9(3^4)$ 正交试验设计表对直接大红 4GE 上染无尘纸工艺进行研究。正交试验因素水平表见表 1。

表 1 正交试验因素水平表

水平	因素			
	温度(A) /℃	NaCl(B) /(g/L)	浴比(C)	染液浓度 (D)/%
1	70	10	1:40	1
2	80	15	1:50	2
3	90	20	1:60	3

2.4 正交试验结果分析

以上染百分率为指标的正交试验直观分析表及极差分析如表 2 所示，方差分析如表 3 所示。

表 2 正交试验直观分析表及极差分析

序号	A	B	C	D	上染百分率/%
1	1	1	1	1	73.0
2	1	2	2	2	78.5
3	1	3	3	3	66.3
4	2	1	2	3	72.5
5	2	2	3	1	90.3
6	2	3	1	2	88.9
7	3	1	3	2	71.4
8	3	2	1	3	75.7
9	3	3	2	1	86.8
K_1	72.6	73.9	79.2	83.4	上染百分率影响: $D>A>B>C$
K_2	83.9	81.5	79.3	81.3	
K_3	79.7	80.7	77.7	71.5	
ΔR	11.3	7.5	1.6	11.9	

表 3 正交试验方差分析

因素	平方和	自由度	F 比	显著性
A	195.8	2	39.4	*
B	102.7	2	20.7	*
C	4.9	2	1.0	
D	240.8	2	48.5	*
误差	4.9	2		
总平方和	544.4	10		

$F_{0.95}(2,2)=19$
 $F_{0.90}(2,2)=9$

由表 2 中的极差分析可知，上染百分率的因素影响程度为染液浓度>温度>NaCl>浴比，即染料浓度的影响最大，染色温度次之，NaCl 影响较大，浴比的影响最小。

由表 3 可知，由于 F_A 、 F_B 、 F_D 均大于 $F_{0.95}(2,2)=19$ ，也都大于 $F_{0.90}(2,2)=9$ ，因此因子 A、B、D 分别在显著性水平 0.05 和 0.10 上是显著的，因子 C 不显著。对显著性水平 A、B、D 应该选择最好水平，对不显著水平 C 可以根据实际情况来选择，为了使纸张在染浴中充分浸没，又使得染料充分被吸尽，可以选择 C_2 。

综上，最佳工艺为 $A_2B_2C_2D_1$ ，即温度为 80℃，NaCl 为 15 g/L，浴比为 1:50，染料浓度 1% 时

上染百分率最大.

2.5 验证实验

经验证,当染料浓度为 1%,温度为 80 ℃,NaCl 为 15 g/L,浴比为 1:50 时上染百分率为 93.1%.

2.6 染色后纤维变化

2.6.1 光学显微镜

图 7(a)和(b)为染色前经赫氏试剂处理后的无尘纸纤维形态,图 7(c)和(d)是经浓度为 3%的染料染色后的无尘纸纤维形态,纤维形态较完整,基本没有发生变化,染料已经与纤维发生结合,纤维明显已被染上颜色,染色的深度和均匀程度均较好.

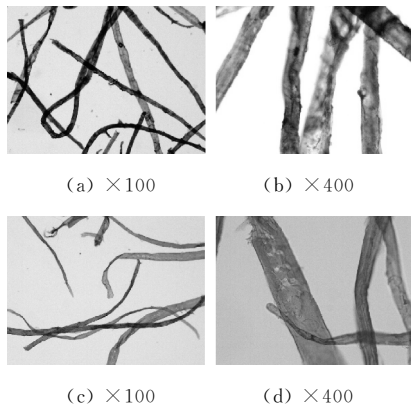


图 7 染色前后无尘原纸的纤维形态

2.6.2 红外光谱

从图 8 可以看出,染色前后纸张红外谱图中的特征吸收峰变化不大,只在 1 587 cm^{-1} 处出现了一个新的吸收峰,但峰强度较小,这个是由于染料与纤维结合的影响,引入了染料的特征吸收峰.对染料进行了红外分析后发现,染料与染色前的原纸的特征吸收峰很大一部分发生了重合,而且直接染料与纸张纤维的共价键结合很少,基本是以氢键和范德华力作用,所以染色后纸张的特征吸收峰并没有发生较大改变,只是透光率在一定程度上有所减小.

2.6.3 X 射线衍射

从图 9 中可以看出,染色后的纸张在 21.5°出现了新峰,在 26.7°处明显增强,又对染料单独进行 XRD 分析发现,染色后纸张在 21.5°出现的新峰可能是受到了染料在 19.1°和 23.4°处的影响,在 26.7°处峰的增强是由于染料在 28.2°左右的三个强度峰的影响.总之,染色后纸张峰强度的变化是由于染料与纸张纤维结合而发生变化.最后对染色前后纸张纤维结晶度进行计算,结果分别为

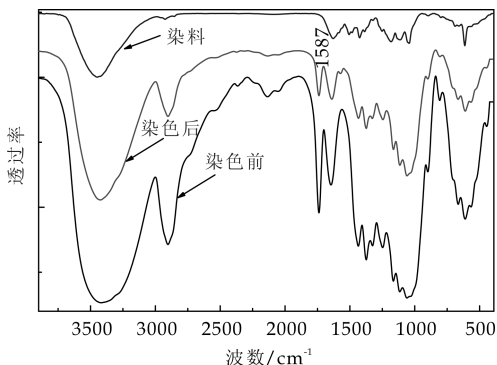


图 8 染色前后无尘原纸的红外光谱图

68.7%和 63.1%,说明染色后纸张纤维结晶度有了一定程度下降.这是由于染色时染料首先对纤维的无定形区作用之后,有一部分染料继续对纤维结晶区产生了一定的作用,这种作用一方面可能是与结晶的一部分发生结合反应,一方面可能对结晶区有一定程度的破坏.

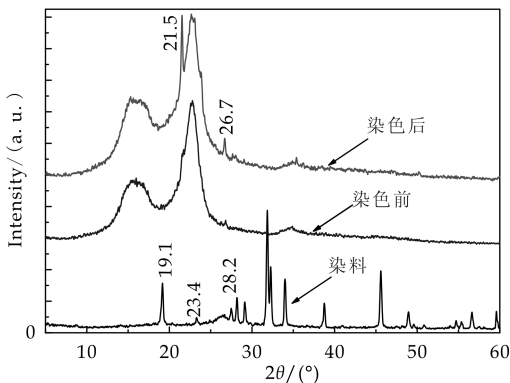


图 9 染色前后无尘原纸的 X 射线衍射图

3 结论

本实验用沙拉菲尼尔直接大红 4GE 对无尘原纸染色工艺进行了研究,实验结果表明:各因素的影响程度为染液浓度>温度>NaCl 用量>浴比,得到的最佳工艺为:染料浓度为 1%,温度为 80 ℃,NaCl 为 15 g/L,浴比为 1:50,上染百分率为 93.1%.染色后纸张纤维形态较好,红外光谱图中没有基团基本没有发生变化,纤维结晶度有所下降.本实验为特种纸张染色提供了研究方法和分析依据.

参考文献

- [1] 柯文方,韩亚娥.无尘纸的生产[J].纸和造纸,1999,18(5):52-53.
- [2] 徐存俭.利用干法造纸技术生产无尘纸[J].北方造纸,1996,18(2):59-60.

- [3] 曹琳瑞. SAP 在无尘纸中的应用[J]. 上海造纸, 2002, 33(3): 49-50.
- [4] 侯海涛. 无尘纸常见质量问题及解决办法[J]. 中华纸业, 2003, 25(9): 44-46.
- [5] 刘仁庆. 干法造纸纵横谈[J]. 纸和造纸, 2005, 24(5): 89-91.
- [6] 祁金元, 宣志强. 浅谈用于擦拭巾的无尘纸和水刺法非织造布[J]. 非织造布, 2005, 13(4): 40-42.
- [7] 赵学勤, 王飞彦, 邓荣乾. 纸张染色过程的控制[J]. 西北轻工业学院学报, 2002, 20(3): 19-21.
- [8] 陈志强. 彩色纸的色相控制探析[J]. 中国造纸, 2002, 41(6): 76-77.
- [9] 许长海. 竹纤维染色性能与理论研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2004.
- [10] 刘嘉, 朱小林, 陶劲松. 直接染料对纸浆纤维性能的影响及其应用探讨[J]. 造纸科学与技术, 2013, 32(1): 73-78.
- [11] 周青青, 张峰, 姜涛, 等. 芦荟纤维结构及直接染料对其染色性能研究[J]. 纺织导报, 2013, 49(9): 79-82.
- [12] Haoming Rong, Gajanan S. Bhat. Binder fiber distribution and tensile properties of thermally point bonded cotton-based nonwovens[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 91: 3 148-3 155.
- [13] N. A. Ibrhim, F. Mahrous, A. R. El Gamal. Multifunctional anionic cotton dyeings[J]. Applied Polymer Science, 2010, 115: 3 249-3 255.
- [14] Keng Ming Chena, Li Huei Linb. Interactions between new multi-anionic surfactants and direct dyes and their effects on the dyeing of cotton fabrics[J]. Colloids and Surfaces, 2010, 356: 46-50.
- [15] S. M. Burkinshaw, A. D. Hewitt, R. S. Blackburn, et al. The dyeing of nonwoven fabrics part1: Initial studies[J]. Dyes and Pigments, 2012, 94: 592-598.

(上接第 23 页)

纤维之间,使粘结剂作用效率提高.当原纸中加入粘结剂并干燥固化后,纤维间有粘结剂的填充,纸张变的挺硬致密,加入阻燃剂并用真空抽吸时,阻燃剂相对难以渗入纸张内部层间,可以更多的停留在纸张表面,起到阻燃效果.

参考文献

- [1] 朱志华. 玻璃纤维生产工艺及其在增强混凝土复合材料中的应用[J]. 科技促进发展, 2011(s1): 152-153.
- [2] 姜肇中. 玻璃纤维应用技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2004: 106-109.
- [3] 王芳, 吴涛, 袁炜. 玻璃纤维增强聚合物基复合材料的表面研究进展[J]. 广东化工, 2012, 39(13): 58-59.
- [4] 薛志云, 胡福增, 郑安呐, 等. 玻璃纤维表面的乙烯基单体接枝聚合[J]. 功能高分子学报, 1996, 9(2): 177-182.
- [5] 杨卫疆, 郑安呐, 戴干策. 过氧化物偶联剂在玻璃纤维表面上接枝高分子链的研究[J]. 华东理工大学学报, 1996, 22(4): 429-432.
- [6] C. Pechyen, D. Atong, D. Aht-ong. Effect of additives on mechanical properties and photo-stability of filament-wound glass fiber reinforced epoxy pipes[J]. Polymers & Polymer Composites, 2011, 19(2-3): 161-169.
- [7] 朱文文, 宋利园, 王晓钧, 等. DMP-30 作用下丙酮对环氧树脂与 E 玻纤结合的影响[J]. 热固性树脂, 2011, 26(1): 39-43.
- [8] 杨丽, 周逸潇, 韩新宇, 等. 阻燃剂阻燃机理的探讨[J]. 天津化工, 2010, 24(1): 2-4.
- [9] 郑荣辉, 龚盛昭. 阻燃剂在造纸工业中的应用与发展趋势[J]. 造纸科学与技术, 2001, 20(6): 49-52.
- [10] 曹淑伟, 张大海, 管艳丽, 等. 玻璃纤维表面处理技术研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2009(1): 5-7.
- [11] H Salehi Mobarakeh, J Brisson, A Ait-kadi. Ionic interphase of glass fiber/polyamide6, 6 composites[J]. Polymer Composites, 1998, 19(3): 264-274.
- [12] 徐永建, 宋夏鸽, 左磊刚, 等. 玻纤玻棉及其浆料系统分散性能研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2014, 32(4): 5-9.
- [13] T Ohsawa, A Nakayama, M Miwa, et al. Temperature dependence of critical fiber length for glass fiber-reinforced thermosetting resins[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1978, 22(11): 3 203-3 212.
- [14] 刘仁庆. 玻璃纸与玻璃纤维纸[J]. 天津造纸, 2010(3): 45-48.

* 文章编号:1000-5811(2015)05-0030-04

铅/镉复合污染物对金盏菊生长的影响及其体内富集特征

丁绍兰, 杜 波, 范春辉

(陕西科技大学 资源与环境学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:花卉类植物的抗逆环境能力较强,生长周期较短、生物量较大;利用花卉类植物修复重金属污染土壤,有效避免了食物链循环效应对人体健康的潜在威胁,因此,该修复技术的安全性较好、实用性较强.通过盆栽试验研究 Pb/Cd 复合污染对金盏菊(*Calendula officinalis* L)幼苗生长状况的影响,同时考察土壤持水量对 Pb/Cd 富集行为的影响.研究发现:污染胁迫条件下,金盏菊幼苗的出苗率都维持在 45% 以上;黄土 Pb/Cd 对金盏菊生物量的影响不大,金盏菊幼苗的生长过程能够一定程度上改良黄土理化性质.通过扫描电镜发现,幼苗根部较空白对照组发生显著改变,以适应重金属的复合胁迫作用.此外,过高或过低的土壤持水量都不利于金盏菊幼苗对 Pb/Cd 的吸收积累,根部是金盏菊幼苗积累 Cd 的主要部位,且金盏菊幼苗对黄土中 Cd 的萃取能力较强.

关键词:金盏菊;复合胁迫;生长状况;富集行为;重金属

中图分类号:X53 **文献标志码:**A

The growth and bioaccumulation characteristic of *Calendula officinalis* L under lead/cadmium co-contamination

DING Shao-lan, DU Bo, FAN Chun-hui

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

Abstract: Having a short growth periodicity and a strong enrichment in biomass, the adaption to adverse environment of ornamental plants is quite strong, and the circulatory effect of food chain, a potential threat to human health, could be effectively avoided when using ornamental plants to restore contaminated soil with heavy metal, so this technology are proved security and practicability. The pot experiments were conducted to study the effect of Pb/Cd combined pollution on the growth of *Calendula officinalis* L and the effect of soil moisture on the bioaccumulation behavior of the seedlings. The results indicated that the emergence rate remained 45% or more under the contamination condition, the lead/cadmium in loess had a little effect on the biomass of *Calendula officinalis* L, and the growth process of seedlings

* 收稿日期:2015-06-21
基金项目:教育部中国博士后科学基金项目(2012M511968)
作者简介:丁绍兰(1963—),女,山西襄汾人,教授,博士生导师,研究方向:清洁生产与水污染防治

could improve partly physical and chemical properties of contaminated loess. Compared with the CK, the root morphology of seedlings was significantly changed by SEM so that *Calendula officinalis* L can be applied to the combined stress of the heavy metals. Moreover, it was unfavorable to the absorption and bioaccumulation of Pb/Cd if the soil moisture were too low or too high, the root is the main organ for absorbing and accumulating cadmium, and the ex- traction ability of seedlings on cadmium was quite strong.

Key words: *Calendula officinalis* L; combined stress; growth; bioaccumulation behavior; heavy metal

0 引言

近年来,随着城市化和工业化的快速发展,土壤重金属污染日趋严重^[1]. 根据我国环境保护部的统计,我国有接近 20% 的耕地受到镉、铅、镍、铜、锌等重金属的污染^[2],作为土壤中主要的重金属污染物,铅(Pb)的迁移性较差,在环境中分布最广^[3];镉(Cd)的富集性很强,对环境的危害最大^[4],并且 Pb 和 Cd 在环境中总是伴随存在的,对环境构成复合污染^[5]. 因此,Pb/Cd 复合污染土壤的治理成为一项亟待完成的工作.

在众多的修复技术中,植物修复技术因其成本低廉、操作简单、不破坏土壤结构 and 应用面积大等优势受到国内外学者的广泛关注^[6,7],该技术实施的基础是运用对重金属具有较高耐性和富集性的超富集植物^[8]. 目前,在世界范围内已经发现超富集植物 400 余种,但是这些植物普遍存在生物量小、生长缓慢、适应能力差等缺点,这使超富集植物在实际的运用中具有一定的局限性^[9]. 此外,已经发现的超富集植物的种类有限,也没有重金属超富集花卉植物的报道. 因此,如果将花卉植物在美化环境的同时与治理、修复污染环境联系起来,将会具有很大的意义,并且值得研究.

金盏菊(*Calendula officinalis* L),又名金盏花,是我国重要的草本花卉之一. 金盏菊适应能力较强,能够承受 Pb、Cd 的单一毒害作用,表现出极强的耐性^[10,11],但利用金盏菊修复 Pb/Cd 复合污染土壤还鲜见系统性的报道. 本文以常见的花卉植物-金盏菊为研究对象,研究其在 Pb/Cd 复合污染土壤中的生长情况及对重金属吸收积累能力. 利用花卉植物修复重金属污染土壤的研究才刚刚起步,花卉具有美化、绿化、净化环境的作用,作为修复重金属的植物具有很高的使用价值,该研究为利用花卉修复重金属污染土壤提供理论依据.

1 试验部分

1.1 试验材料

供试土壤:为陕西科技大学校园花坛内长期种植花卉的黄土,采集 0~20 cm 表层黄土. 采集的土壤经自然风干后,过 4 mm 筛,室温保存备用,其基本理化性质如表 1 所示.

供试植物:金盏菊,为菊科金盏菊属两年生草本植物,其种子来自西安三色花卉.

供试试剂:配制污染黄土所需的化学试剂 Pb(NO₃)₂ 和 CdCl₂ · 2. 5H₂O,均为分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司生产.

表 1 土壤基本理化性质						
pH	有机质 /(g/kg)	碱解氮 /(mg/kg)	速效磷 /(mg/kg)	速效钾 /(mg/kg)	全镉 /(mg/kg)	全铅 /(mg/kg)
7. 75	14. 89	328. 43	42. 27	286. 54	0. 38	36. 01

1.2 盆栽试验

金盏菊的耐性较强,本次试验采用高浓度 Pb/Cd 复合污染(Pb:1 000 mg/kg 土,Cd:30 mg/kg 土),用长 44 cm、宽 20 cm、高 14 cm 的塑料盆进行盆栽试验,每盆装供试 5 kg(以烘干土计),分别加入尿素、磷酸二氢钠和氯化钾 0. 4、0. 2、0. 3 g/kg 作为底肥,从而能够充分满足盆栽植物对养分的需求. 另设三组对照组,单一 Pb 污染(Pb:1 000 mg/kg 土)、单一 Cd 污染(Cd:30 mg/kg 土)和空白对照(CK). 此外,外源 Pb/Cd 以水溶液的形式均匀喷洒到供试土壤中,充分搅拌,以确保 Pb、Cd 的均匀分布,所有处理均重复 3 次,放置 15 d 备用.

试验设 5 个土壤持水量水平,分别为土壤田间持水量的 75%~80%(W₁)、65%~70%(W₂)、55%~60%(W₃)、45%~50%(W₄)、35%~40%(W₅),2014 年 10 月 14 日开始播种,金盏菊在自然条件下生长,用纯净水浇灌(水中未检出 Pb 和 Cd),前 15 d 保持土壤湿润,并记录金盏菊的出苗情况,15 d 后开始用称重法控制土壤持水量,60 d 后收获金盏菊植株.

1.3 样品处理及测定方法

收获的金盏菊幼苗分为地上部分(叶片和茎的总和,下同)和根两部分,自来水冲洗后用蒸馏水洗净.植物株高及根长用皮尺测定 3 次,取平均值.于 105 ℃ 的烘箱中杀青 30 min 后,在 70 ℃ 烘干至恒重,用电子天平称重后研磨成粉末,采用 HNO₃-HClO₄ 法消煮,原子吸收分光光度法测定重金属 Pb、Cd 含量.

金盏菊根部经干燥后,置于金属载物台上,用常规真空喷镀法喷金,用扫描电镜 (SEM, TM1000, 日本)观察表观形貌.

收集植物根系附近的黄土样品,自然风干,研磨,过 60 目筛,用于测定黄土的容重、pH、有机质、阳离子交换量 (CEC)、电导率等理化性质,具体方法参照《土壤理化分析》^[12].

1.4 数据处理与分析

试验数据采用 Excel2003 处理,采用 Origin5.0 制图,图表中的数据均以平均值表示.

2 结果与讨论

2.1 金盏菊生长状况

重金属胁迫对幼苗期金盏菊生长发育的影响如表 2 所示.与对照处理 (CK) 相比,重金属单一/复合胁迫对金盏菊幼苗的株高和出苗率具有显著的抑制作用,源于重金属直接作用于植物细胞系统,导致自身代谢功能受损.但在重金属高度胁迫条件下,金盏菊的出苗率仍维持在 45% 以上,暗示了其对重金属胁迫的忍耐性和污染场地修复的内在潜力.黄土 Pb/Cd 的存在对金盏菊生物量(根干重和植株干重)的影响不大,但却有助于增加金盏菊幼苗根长,造成“粗短”根 (CK) 和“细长”根 (重金属胁迫) 的形态分化.通常认为,重金属胁迫能降低植物根细胞有丝分裂速度,进而导致植物根长变短.但陈俊任等^[13]指出重金属也可能通过调控作用间接促进植物根系生长,不排除根系对重金属胁迫的“回避机制”,这种微型“生态修复单元”可能有利于减缓重金属对植物根系的毒害作用.

表 2 重金属胁迫对黄土区金盏菊幼苗生长的影响

处理	株高 /cm	出苗率 /%	根长 /cm	根干重 /g	植株干重 /g
CK	8.85	78	2.98	0.15	0.29
Pb	6.63	52	3.22	0.13	0.31
Cd	6.91	46	3.14	0.12	0.30
Pb/Cd	5.48	54	3.05	0.14	0.27

2.2 黄土理化性质差异

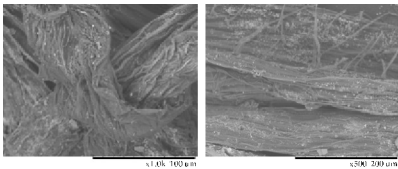
与黄土原样相比,无论是否存在重金属胁迫作用,金盏菊的生长过程都能在一定程度上影响黄土理化性质(如表 3 所示).幼苗期金盏菊能够降低黄土容重,说明修复过程黄土的团粒结构和孔隙特性有所变化,这有助于黄土体系水、热、气、肥的循环流通.金盏菊幼苗可以降低黄土 pH 值,推测其中可能存在金盏菊根系代谢分泌物(有机酸、糖类等)的贡献,也可能是金盏菊根系对黄土离子组分选择性吸收的结果.黄土 CEC 的降低可能与 pH 值的减小有内在关联,而有机质含量和电导率的升高则反映了植物/微生物的协同作用^[14].总体来看,在 Pb/Cd 植物修复过程中,金盏菊幼苗对黄土理化性质的影响是积极的,预期可以达到污染生态修复和黄土性质改良的双重目标.

表 3 重金属胁迫金盏菊幼苗生长对黄土性质的影响

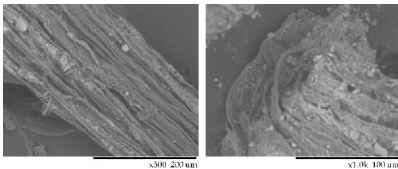
处理	容重 /(g/cm ³)	pH	有机质 /(g/kg)	CEC /(cmol/kg)	电导率 /(μs/cm)
黄土	1.31	7.75	14.89	23.55	187
CK	1.14	6.31	16.88	22.96	222
Pb	1.26	6.62	16.44	22.59	205
Cd	1.25	6.45	16.28	23.02	214
Pb/Cd	1.19	6.78	16.59	22.14	212

2.3 扫描电镜

重金属复合胁迫对金盏菊根部表观形貌的影响如图 1 所示. CK 处理(如图 1(a)、1(b)所示)的金盏菊根部直径较大,截面纹路规整,表皮细胞排列紧实,根毛浓密,侧根较多,根部微形态清晰可辨;而 Pb/Cd 复合胁迫(如图 1(c)、1(d)所示)对金



(a)CK 处理(放大 500 倍) (b)CK 处理(放大 1 000 倍)



(c)Pb/Cd 处理(放大 500 倍) (d)Pb/Cd 处理(放大 1 000 倍)

图 1 黄土区重金属胁迫金盏菊幼苗根系表观形态

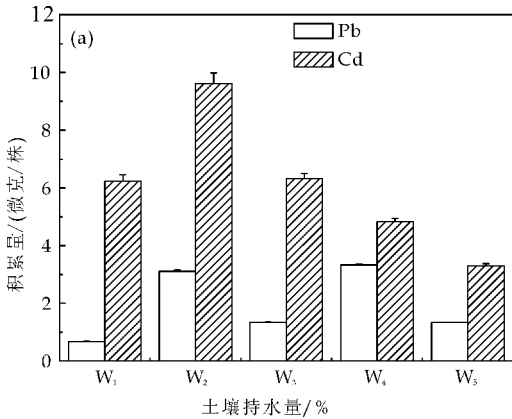
盏菊根部形态影响较大,根部整体呈现细长、弯曲且萎缩的状态,略有分叉和突起现象,根毛数量显著减少,但剖面组织较为光洁,基本无多余物质出

现.这种根部表面形态差异可能暗示了根系表皮组织能够对重金属胁迫做出有效响应,进而尽量保障养分的吸收运输和新陈代谢的正常进行^[15].

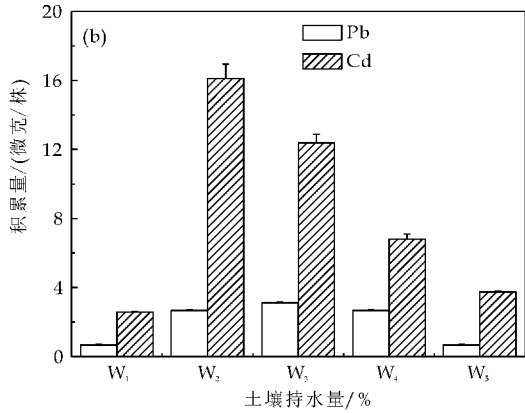
2.4 金盏菊不同部位的重金属积累量

植株重金属积累量反映了植物对土壤中重金属的萃取能力.从图 2(a)可以看出,随着持水量的减小,幼苗地上部分对 Cd 的积累量呈现出先增大再减小的变化规律,处理 W₂ 的 Cd 积累量最大,达到 9.61 μg/株,这表明土壤持水量是影响金盏菊幼苗吸收 Cd 的重要参数,过高或过低的土壤持水量都不利于幼苗对 Cd 的吸收积累.对于 Pb,幼苗地上部积累量随持水量的变化呈现不规则的上下波动,处理 W₂,W₄ 的积累量较大,分别为 3.11 μg/株、3.33 μg/株.

金盏菊幼苗根部对 Pb/Cd 积累量的变化规律一致,但是 Pb 积累量在处理 W₃ 达到最大,而 Cd 在处理 W₂ 达到最大(如图 2(b)所示),这表明 Pb/Cd 被吸收进入植物根部对土壤持水量的要求不尽相同,且土壤持水量能够显著影响植物根部对重金属的吸收.另一方面,幼苗根部的 Cd 积累量明显高于地上部分(处理 W₁ 除外),表明根部是幼苗吸收积累 Cd 的主要部位.此外,在不同土壤持水量下,金盏菊幼苗的地上部分、根部对 Cd、Pb 的积累量不同,且地上部分、根部的 Cd 积累量均显著高于 Pb,表明金盏菊幼苗对土壤中 Cd 的萃取能力较强,这可能是因为 Pb/Cd 复合污染时,Cd 元素的毒性较强,抑制了植物幼苗不同部位对 Pb 的吸收积累,此外,Pb、Cd 同时存在于土壤时,Pb 可抢夺 Cd 在土壤中的吸附位点,而且土壤对 Pb 的吸附性较强,Pb 与土壤颗粒之间通过化学反应形成了较稳定的络合物,难于迁移,很难被植物吸收利用^[16].



(a)金盏菊地上部



(b)金盏菊根部

图 2 复合胁迫下金盏菊幼苗不同部位对重金属的积累量

3 结论

金盏菊对重金属的忍耐性较强,在 Pb、Cd 单一与 Pb/Cd 复合污染条件下,金盏菊幼苗的出苗率仍维持在 45% 以上.黄土中 Pb/Cd 的存在对金盏菊生物量(根干重和植株干重)的影响不大,但却能促进金盏菊幼苗根的生长.金盏菊幼苗能够改良污染黄土的容重、pH、有机质、CEC 和电导率等基本理化性质,预期可以达到污染生态修复和黄土性质改良的双重目标.通过扫描电镜发现,幼苗根部较空白对照组发生显著改变,以适应重金属的复合胁迫作用.

复合胁迫条件下,金盏菊不同部位的重金属积累量明显受到土壤持水量的影响,过高或过低的土壤持水量都不利于金盏菊幼苗对重金属的吸收积累,根部是幼苗吸收积累 Cd 的主要部位,且金盏菊幼苗对土壤中 Cd 的萃取能力较强.

参考文献

[1] Bin H E, Yun Z J, Shi J B, et al. Research progress of heavy metal pollution in China: Sources, analytical methods, status, and toxicity[J]. Chinese Science Bulletin Kexue Tongbao, 2013, 58(2): 134-140.

[2] 刘登彪,郑骏宇,赵 涛,等.不同供磷水平对四种超富集植物生长及吸收重金属的影响[J].环境科学学报, 2015, 35(4): 198-1 204.

[3] 范春辉,张颖超,王家宏.基于 Tessier-AAS 法的华中大农区污染红土 Pb 赋存形态非生物转化机制研究[J].光谱学与光谱分析, 2015, 35(2): 534-538.

[4] 顾继光,林秋奇,胡 韧,等.土壤-植物系统中重金属污染的治理途径及其研究展望[J].土壤通报, 2005, 36(1): 128-133.



* 文章编号:1000-5811(2015)05-0034-06

罗丹明类小分子荧光探针对水中 Hg^{2+} 检测的比较研究

吕向菲^{1,4}, 李 婷¹, 霍霄楠¹, 胡南江², 闫 蕾³,
李国荣¹, Ermelinda Bloise⁴

(1. 陕西科技大学 资源与环境学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 轻工与能源学院, 陕西 西安 710021; 3. 国家知识产权局专利局专利审查协作北京中心 材料工程发明审查部, 北京 100096; 4. Department of Engineering for Innovation, University of Salento, Italy Lecce 73100)

摘 要:将罗丹明 B(RhB)及罗丹明 6G(Rh6G)应用于水中 Hg^{2+} 的荧光猝灭法测定. 在 KI 存在时, Hg^{2+} 可与罗丹明类小分子及 KI 形成多元离子缔合物, 故在水中可直接利用体系的荧光发射峰强度测定 Hg^{2+} . 通过比较两种罗丹明类荧光探针的检测特性发现, 两种罗丹明类小分子都是荧光检测特性较好的猝灭型探针, 其中罗丹明 6G 由于其分子结构稳定性大, 故灵敏性、线性范围和选择性均高于罗丹明 B.

关键词:荧光猝灭; 罗丹明 B; 罗丹明 6G

中图分类号:O657.3

文献标志码:A

Comparison of detection for Hg^{2+} in water by rhodamine fluorescence probes

LV Xiang-fei^{1,4}, LI Ting¹, HUO Xiao-nan¹, HU Nan-jiang², YAN Lei³,
LI Guo-rong¹, Ermelinda Bloise⁴

(1. College of Resources and Environment, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Light Industry and Energy, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 3. Material Engineering Invention Examination Department, Patent Examination Cooperation Center of the Patent Office, SIPO, Beijing 100096, China; 4. Department of Engineering for Innovation, University of Salento, Lecce 73100, Italy)

Abstract: The rhodamine B and rhodamine 6G were applied to the determine of Hg^{2+} in water by quenching-fluorescence. After the addition of KI, Hg^{2+} could produce multi-ionic associated substance with rhodamine probes, which was used to detect the Hg^{2+} in water solution through the intensity of fluorescence emission peak in system. By comparison of the detection performance based two probes, the results indicated that two rhodamine molecules were quenching fluorescence probes and the rhodamine 6G showed higher sensitivity, linearity and

* 收稿日期:2015-06-18

基金项目:陕西省科技厅自然科学基金项目(2013JQ2026); 国家级大学生创新创业训练计划项目(201310708013); 陕西科技大学学术骨干培育计划项目(XSG(4)012)

作者简介:吕向菲(1984—), 女, 陕西临潼人, 讲师, 博士, 研究方向: 荧光探针在水中重金属离子的检测

selectivity than rhodamine B, due to its steady structure.

Key words: fluorescence quenching; rhodamine B; rhodamine 6G

0 引言

汞离子具有持久性、易迁移性、高毒性和高度的生物富集性等,其进入水体环境后可借助细菌的作用而形成有机汞,从而进一步危害人类健康. 美国国家环境保护局规定饮用水中无机汞的最高浓度为 2 ppb^[1]; ROHS 表明欧盟自 2006 年 7 月 1 日起投放欧盟市场的电子电器设备中不得含有汞;我国对生活饮用水中总汞含量规定必须小于 1 mg/L^[2].

据《2013 年上半年全国环境质量状况》报告显示:我国当前地下水源面临严重的汞污染,12 个地表水国控断面出现 22 次重金属超标,其中以汞的超标频次最多^[3]. 因此,寻找高效、廉价、简洁的汞离子检测手段已成为重要的研究课题. 在各种检测技术中,荧光探针检测法具有便捷、灵敏度高、样品无损、高效筛选及实时、原位检测等优点,因而成为水中汞离子检测的热点研究方法^[4].

目前,用于汞离子检测的荧光探针分子主要有:香豆素、茈、萘类、双吡啶、方酸菁、氧杂蒽类(包括罗丹明类衍生物和荧光素)等^[5-7]. 其中,罗丹明类荧光探针具有优异的光物理特性,借助其分子开环反应前后螺内酯到螺内酰胺的结构变化,显示出了极强的荧光现象和颜色变化,成为了主要的检测探针^[8].

大部分用于水体汞离子检测的荧光探针是以罗丹明 B 和罗丹明 6G 为基础结构而进行的改性衍生物^[9,10]. 从结构上对不同罗丹明类荧光探针的检测特性进行比较的研究还比较少,如果选择结构相似的罗丹明类荧光探针,分析其检测特性,并从结构角度分析其荧光差异,将有助于设计出具有更高灵敏度及选择性的探针分子.

因此,本文选择罗丹明 B 和罗丹明 6G 用于检测水体中痕量的 Hg^{2+} ,并在不同条件下比较各自的检测灵敏度,得到了其分子结构与 Hg^{2+} 荧光光谱的相关性,还分析了其可能的原因,这为进一步设计罗丹明类荧光探针提供了理论依据.

1 实验部分

1.1 试剂和药品

罗丹明 B 和罗丹明 6G(北京百灵威科技有限公司);Tris、碘化钾(广东光华化学有限公司);磷

酸、抗坏血酸、氯化汞和硝酸铅(天津市天力化学试剂有限公司);盐酸(天津市福晨化学试剂厂);氯化铜、氯化锌(分析纯,天津市科密欧化学试剂研发中心);去离子水(利用优普超纯水 UPH-II-5/10/20T 系统制备得到,电导率为 18.2 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$).

1.2 实验仪器

紫外-可见光谱仪 Cary 300 型(美国通用公司);恒温水浴箱(上海兰科股份有限公司);荧光分光光度计 F4600 型(日本日立高新技术公司);电子天平 BS224S 型(北京赛多利斯仪器系统有限公司).

1.3 实验方法

(1) Hg^{2+} 储备液:称取 0.006 8 g 的氯化汞用 pH 为 7.40 的 tris-HCl 溶液定容于 50 mL 的容量瓶中,得到 5×10^{-4} mol/L 的 HgCl_2 溶液.

(2) 罗丹明 6G 储备液:称取 0.24 g 的罗丹明 6G,用二次去离子水定容于 100 mL 容量瓶中,即为 5×10^{-4} mol/L 的罗丹明 6G 溶液.

(3) 碘化钾-抗坏血酸(KI-VC)混合溶液:取分析纯碘化钾 20 g、抗坏血酸 2 g 溶解后,定容至 100 mL 容量瓶中.

(4) 1.33 mol/L H_3PO_4 溶液:用移液管移取 9.1 mL 浓磷酸用二次去离子水定容于 100 mL 容量瓶.

(5) 罗丹明 6G 对 Hg^{2+} 的检测:在 25 mL 容量瓶中,首先加入适量汞离子储备液,再加入 5 mL 1.33 mol/L 磷酸溶液,稀释至 10 mL,依次加入 1 mL 碘化钾-抗坏血酸(KI-VC)混合溶液、0.5 mL 5×10^{-4} mol/L 罗丹明 6G 溶液,混合均匀用 tris-HCl 溶液稀释至 25 mL,于发射波长处测其荧光强度.

罗丹明 B 检测汞离子方法与上述步骤类似.

(6) 干扰离子的检测:于 25 $^{\circ}\text{C}$ 下罗丹明 6G(罗丹 B)- Hg^{2+} (10^{-6} mol/L)体系中加入 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 等作为干扰离子,考察两种探针的抗干扰能力. 配制方法为(以罗丹明 6G 为例,罗丹明 B 类似):在 25 mL 容量瓶中依次加入罗丹明 6G 溶液、5 mL 1.33 mol/L 磷酸溶液、1 mL 碘化钾-抗坏血酸(KI-VC)混合溶液、 HgCl_2 溶液,摇匀后再加入干扰离子(干扰离子浓度为: Cu^{2+} , 10^{-5} mol/L; Zn^{2+} , 10^{-4} mol/L; Cd^{2+} , 10^{-4} mol/L; Pb^{2+} ,

10^{-4} mol/L),用蒸馏水稀释至刻度,摇匀后检测体系荧光光谱。

实际水体中 Hg^{2+} 的检测,与上述方法类似,不同的地方是将 HgCl_2 换成实际水样。

2 结果与讨论

2.1 罗丹明 B 与罗丹明 6G 的光谱特性

图 1 与图 2 分别是 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 1×10^{-5} mol/L 罗丹明 B 与罗丹明 6G 的紫外可见吸收和荧光发射检测图。由图 1~2 可知,罗丹明 B 的紫外-可见最大吸收峰位于 483 nm ;罗丹明 6G 的紫外-可见最大吸收峰位于 526.5 nm 。在荧光检测过程中,为了比较两者的光谱特性,选择 400 nm 的紫外光作为激发光,得到了两种探针的荧光发射光谱。罗丹明 B 的荧光发射特征峰为 591.2 nm ;罗丹明 6G 的荧光发射特征峰为 558.2 nm 。经比较发现,相同条件下罗丹明 6G 的荧光发射峰强度明显高于罗丹明 B,这表明在后续的检测过程中,罗丹明 6G 荧光探针更灵敏。且两种探针的紫外-可见吸收光谱与荧光发射光谱呈镜像,说明它们均具有很好的荧光检测特性。

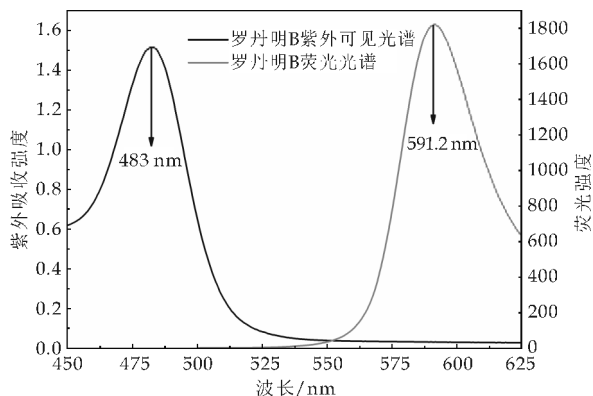


图 1 罗丹明 B 的紫外可见吸收与荧光发射光谱图

2.2 不同温度下荧光探针对 Hg^{2+} 的检测比较

文献[11]表明,温度会影响罗丹明荧光检测体系的荧光强度。因此,选择了 1×10^{-5} mol/L 罗丹明探针检测 1×10^{-6} mol/L Hg^{2+} 体系作为对象,分别测定了该系统在水浴温度为 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,两种不同体系荧光发射峰的强度变化,分别如图 3 和图 4 所示。由图 3~4 可知,罗丹明 B- Hg^{2+} 体系荧光强度先降低后升高,在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的荧光强度最低;而罗丹明 6G- Hg^{2+} 体系的荧光强度随温度一直降低,在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的荧光强度最低。该结果说明,在研究者所在的西安地区全年大部分温度范围内都可利用罗丹明类分子进行 Hg^{2+} 的

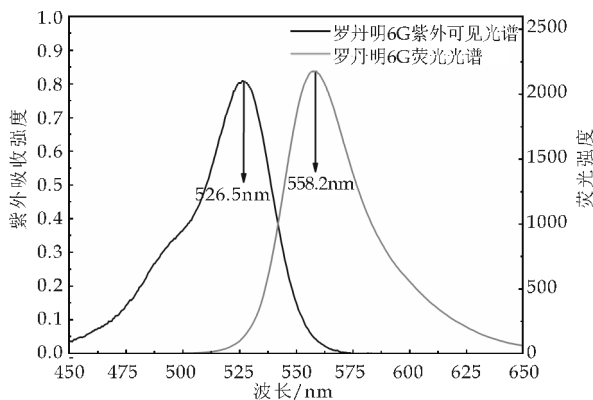


图 2 罗丹明 6G 的紫外可见吸收与荧光发射光谱图

检测,对于罗丹明 B 分子在夏季具有更灵敏的检测特性,而对罗丹明 6G 分子在春秋两季的检测性更高。

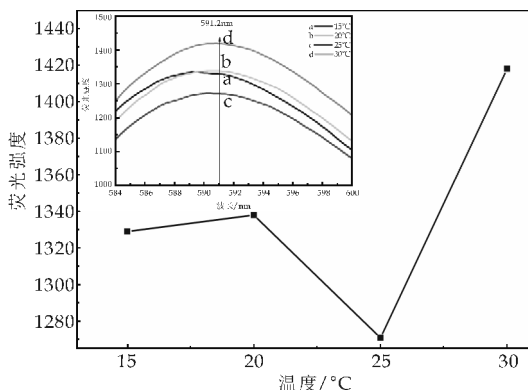


图 3 温度对罗丹明 B 检测 Hg^{2+} 荧光强度的影响

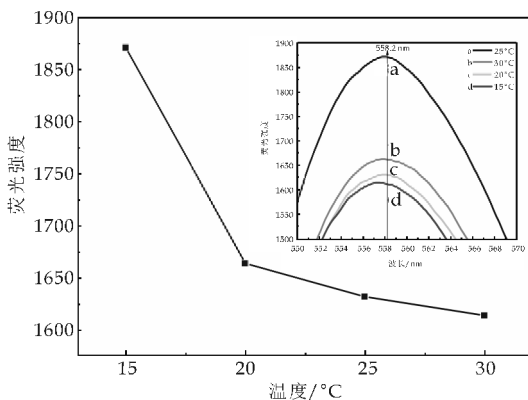


图 4 温度对罗丹明 6G 检测 Hg^{2+} 荧光强度的影响

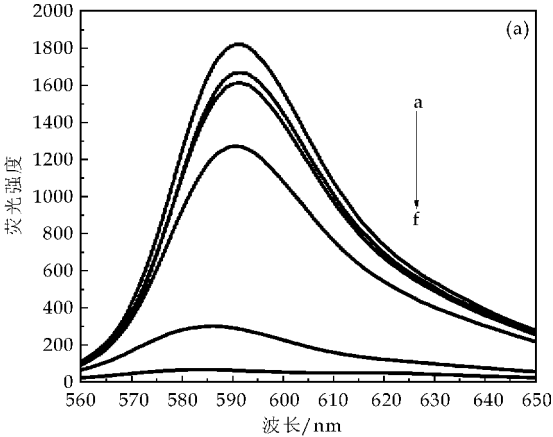
2.3 检出限及线性范围比较

选择在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,绘制汞离子标准曲线,测定了 Hg^{2+} 浓度从 1×10^{-8} mol/L 到 1×10^{-5} mol/L 范围内,罗丹明 B 及罗丹明 6G 识别体系荧光强度的变化图,其结果见图 5 及图 6 所示。

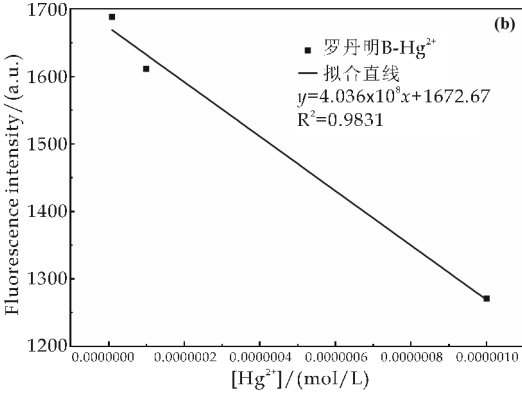
由图 5 可知,在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, Hg^{2+} 浓度在 $0\sim$

0.000 001 mol/L 范围内,罗丹明 B 的荧光强度均与 Hg²⁺ 浓度呈现良好的线性关系, R^2 为 0.983 1;由图 6 可知,在 25 ℃下,Hg²⁺ 浓度在 0~0.000 01 mol/L 范围内,罗丹明 6G 的荧光强度均与 Hg²⁺ 浓度呈现良好的线性关系, R^2 为 0.991 9. 这表明两种探针都可用于水体痕量 Hg²⁺ 的检测,且罗丹明 6G 的检测精度更高.

同时,通过拟合直线斜率发现,两种探针都属荧光猝灭型探针,根据文献[12]的计算方法,可知罗丹明 B 和罗丹明 6G 对 Hg²⁺ 的检出下限分别为 6.9×10^{-8} mol/L 和 1.2×10^{-9} mol/L.



(a) Hg²⁺ 浓度(沿箭头方向依次是 a:0 mol/L; b:10⁻⁸ mol/L; c:10⁻⁷ mol/L; d:10⁻⁶ mol/L; e:10⁻⁵ mol/L; f:10⁻⁴ mol/L)

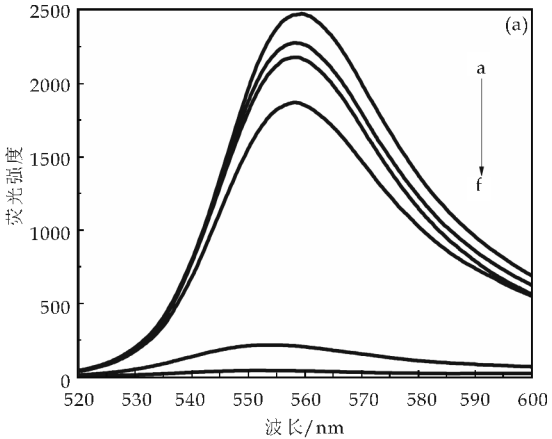


(b) 罗丹明 B 检测 Hg²⁺ 拟合直线图

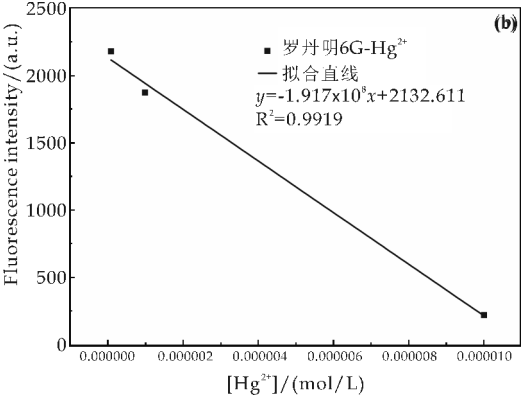
图 5 罗丹明 B 检测 Hg²⁺ 体系的
荧光强度变化图

2.4 干扰离子对不同体系荧光检测结果比较

为了比较两种探针对 Hg²⁺ 识别的选择性,选择了 Zn²⁺、Cu²⁺、Pb²⁺ 及 Cd²⁺ 等作为干扰离子,测试了 25 ℃下两种探针对混合体系中 Hg²⁺ 的荧光检测图. 在测试体系中,罗丹明 B(罗丹明 6G)浓度为 1×10^{-5} mol/L、Hg²⁺ 浓度为 1×10^{-6} mol/L、干扰离子浓度为 1×10^{-5} mol/L,其检测结果分别如图 7 和图 8 所示.



(a) Hg²⁺ 浓度(沿箭头方向依次是 a:0 mol/L; b:10⁻⁸ mol/L; c:10⁻⁷ mol/L; d:10⁻⁶ mol/L; e:10⁻⁵ mol/L; f:10⁻⁴ mol/L)



(b) 罗丹明 6G 检测 Hg²⁺ 拟合直线图

图 6 罗丹明 6G 检测 Hg²⁺ 体系
的荧光强度变化图

由图 7~8 可知,两种探针对 Hg²⁺ 的响应性均较好,当体系中仅有 Hg²⁺ 存在时,罗丹明 B 检测体系荧光强度为 1 271;而罗丹明 6G 检测体系荧光强度为 1 871. 当体系中引入干扰离子后,罗丹明 B 检测体系荧光强度迅速下降,仅为 619;而罗丹明 6G 检测体系荧光强度变化不大,仍高达 1 854,这说明罗丹明 6G 比罗丹明 B 的抗干扰能力强,即罗丹明 6G 的选择性更高.

比较两者的分子结构(如图 9 所示)可发现,罗丹明 6G 与罗丹明 B 分子中的苯环之间有附加的氧桥,分子结构刚性均较强,两者均具有一定的荧光检测特性. 从外围取代基结构分析,与罗丹明 6G 相比,罗丹明 B 分子中多出了一个羧基,羧基是强极性基团,提高了整个分子在水中的溶解性及与金属阳离子的作用位点,同时,也增加了罗丹明 B 与阳离子间的结合机会,因此,其在水中的抗干扰能力较差;从探针分子的结构稳定性分析,与罗丹明 B 相比,罗丹明 6G 分子的苯环外围存在给电子的甲基,在检测过程中使苯环活化,能量升高更易与

目标分子发生开环反应,因此,其分子检测的准确性更高。

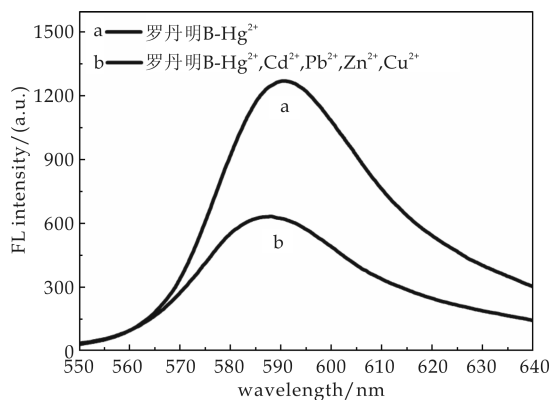


图 7 罗丹明 B 对混合体系中 Hg^{2+} 的荧光检测图

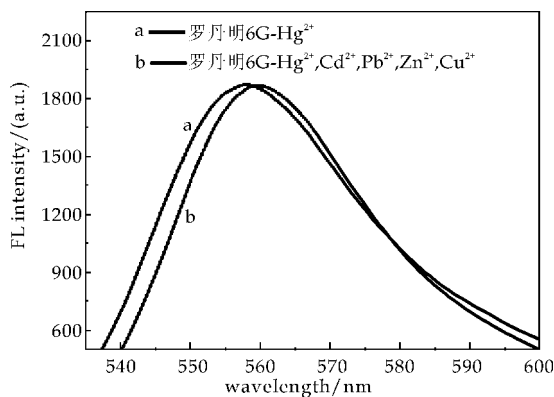


图 8 罗丹明 6G 对混合体系中 Hg^{2+} 的荧光检测图

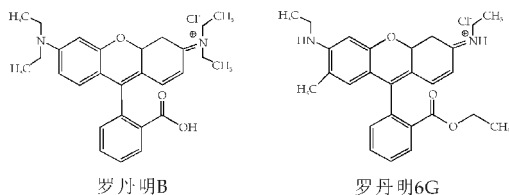


图 9 罗丹明 B 及罗丹明 6G 的分子结构图

2.5 实际水样中 Hg^{2+} 测量结果比较

在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,利用两种探针检测自来水样中的 Hg^{2+} ,其结果如图 10 所示。由图 10 可知,罗丹明 B 和罗丹明 6G 检测体系的最大荧光发射峰处的强度分别为 890.6 和 885.5。根据 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下两种探针荧光发射峰强度与汞离子浓度变化的线性关系,将其带入拟合直线方程中,乘以稀释倍数后,分别求得自来水中 Hg^{2+} 浓度分别为 $9.69\times 10^{-6}\text{ mol/L}$ 和 $3.25\times 10^{-5}\text{ mol/L}$ 。

从上面的计算可知,两种罗丹明类荧光探针检测出的汞离子浓度不同,但是从前述的讨论可知,罗丹明 6G 具有较高的灵敏性和选择性及线性范围。所以,可认为罗丹明 6G 检测汞离子的浓度为

$3.25\times 10^{-5}\text{ mol/L}$ 是较准确的。由于罗丹明 B 在实际检测中易受到其它离子的干扰,其选择性较差,故其检测结果比实际值小。

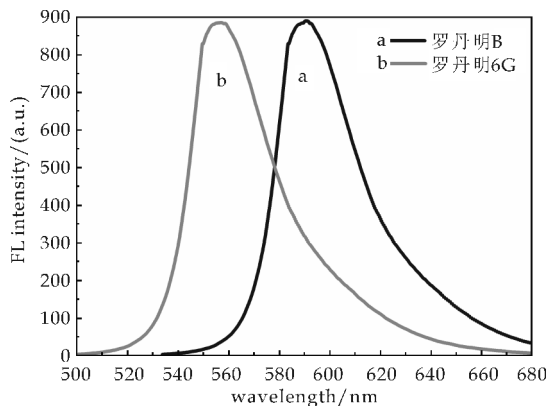


图 10 两种探针分子对自来水中 Hg^{2+} 的检测图

3 结论

罗丹明 B 与罗丹明 6G 对水中 Hg^{2+} 都具有极好的荧光检测特性。两种探针都属荧光猝灭型探针,受温度影响较大。其中,罗丹明 6G 对 Hg^{2+} 检测的线性范围、检出限及选择性均高于罗丹明 B。因此,在实际水样 Hg^{2+} 的荧光检测中,罗丹明 6G 探针的准确性更高。

从其结构上分析可知,罗丹明 6G 分子中存在给电子的甲基,在检测过程中使苯环活化,能量升高更易与检测离子发生开环反应。所以,在今后的探针改性中,为了提高探针分子的准确性,要适当控制探针分子的极性,尽量减少羧基、羟基等强极性基团对罗丹明类分子的取代,而应选择在其外围修饰给电子基团。

参考文献

- [1] Evert Nieboer, David H. S. Richardson. The replacement of the nondescript term“heavy metals” by a biologically and chemically significant classification of metal ions[J]. Environmental Pollution (Series B),1980,1(1):3-26.
- [2] Estela Climent, M. Dolores Marcos, Ramón Martínez-Máñez, et al. The determination of methylmercury in real samples using organically capped mesoporous inorganic materials capable of signal amplification[J]. Angewandte Chemie International Edition,2009,48(45):8 519-8 522.
- [3] 国家环境保护部. 2013 年上半年全国环境质量状况[R]. 北京: 中华人民共和国环境保护部,2013:30-31.
- [4] 史慧芳,赵 强,安众福,等. 基于小分子的汞离子荧光探针[J]. 化学进展,2010,22(9):1 741-1 752.
- [5] Knut Rurack. Flipping the light switch ‘ON’-the design

- of sensor molecules that showed cation-induced fluorescence enhancement with heavy and transition metal ions [J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2001, 57(11): 2 161-2 195.
- [6] Roberto Purrello, Sergio Gurrieri, Rosaria Lauceri. Porphyrin assemblies as chemical sensors [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 1999, 190-192(9): 683-706.
- [7] Zsolt Valicsek, Ottó Horváth. Application of the electronic spectra of porphyrins for analytical purposes: The effects of metal ions and structural distortions [J]. *Microchemical Journal*, 2013, 107(3): 47-62.
- [8] Xiaoqiang Chen, Kyung Hwa Baek, Youngmee Kim, et al. A selenolactone-based fluorescent chemodosimeter to monitor mercury/methylmercury species in vitro and in vivo [J]. *Tetrahedron*, 2010, 66(23): 4 016-4 021.
- [9] Young Keun Yang, Sung Kyun Ko, Injae Shin, et al. Fluorescent detection of methylmercury by desulfurization reaction of rhodamine hydrazide derivatives [J]. *Organic and Biomolecular Chemistry*, 2009, 7(22): 4 590-4 593.
- [10] Young Keun Yang, Keun Jeong Yook, Jinsung Tae. A rhodamine based fluorescent and colorimetric chemodosimeter for the rapid detection of Hg^{2+} Ions in aqueous media [J]. *Journal of American Chemistry Society*, 2005, 127(48): 16 760-16 761.
- [11] Xiande Zhao, Wengang Zheng, Daming Dong, et al. Temperature effect on fluorescence of PtOEP embedded in sol-gel membrane used in oxygen sensor [J]. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 2013, 124(24): 6 799-6 802.
- [12] Michael Shortreed, Raoul Kopelman, Michael Kuhn, et al. Fluorescent fiber-optic calcium sensor for physiological measurements [J]. *Analytical Chemistry*, 1996, 68(8): 1 414-1 418.

(上接第 33 页)

- [5] 刘家女,周启星,孙 挺. Cd-Pb 复合污染条件下 3 种花卉植物的生长反应及超积累特性研究 [J]. *环境科学学报*, 2006, 26(12): 2 039-2 044.
- [6] 苗欣宇,周启星. 污染土壤植物修复效率影响因素研究进展 [J]. *生态学杂志*, 2015, 34(3): 870-877.
- [7] Saba G, Parizanganeh A H, Zamani A, et al. Phytoremediation of heavy metals contaminated environments: Screening for native accumulator plants in zanjan-iran [J]. *International Journal of Environmental Research*, 2015, 9(1): 309-316.
- [8] 王静雯,伍 钧,郑钦月,等. EDTA 对鱼腥草修复铅锌矿区重金属复合污染土壤的影响 [J]. *水土保持学报*, 2013, 27(6): 62-66.
- [9] 孙雨亮,黄苏珍,原海燕. Cu 污染土壤中溪荪和花菖蒲的生长状况及对 Cu 的积累及转运能力 [J]. *植物资源与环境学报*, 2011, 20(2): 49-55.
- [10] Liu J N, Zhou Q X, Sun T, et al. Growth responses of three ornamental plants to Cd and Cd-Pb stress and their metal accumulation characteristics [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151(1): 261-267.
- [11] 李翠兰,邵泽强,王玉军,等. 水培条件下几种观赏植物对铅的富集特征 [J]. *东北林业大学学报*, 2011, 39(1): 49-51.
- [12] 中科院南京土壤研究所. 土壤理化分析 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1978.
- [13] 陈俊任,柳 丹,吴家森,等. 重金属胁迫对毛竹种子萌发及其富集效应的影响 [J]. *生态学报*, 2014, 34(22): 6 501-6 509.
- [14] Dhal B, Thatoi H N, Das N N, et al. Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: A review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 250-251(2): 272-291.
- [15] Lombi E, Kempson I M, Scheckel K G. In situ analysis of metal(loid)s in plants: State of the art and artefacts [J]. *Environmental & Experimental Botany*, 2011, 72(1): 3-17.
- [16] 王学锋,师东阳,刘淑萍,等. Cd-Pb 复合污染在土壤-烟草系统中生态效应的研究 [J]. *土壤通报*, 2007, 38(4): 737-740.

* 文章编号:1000-5811(2015)05-0040-06

柠檬酸辅助合成 $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 及其发光性能

刘 运, 高伟萍, 史晓磊, 罗 超, 左浩强

(陕西科技大学 理学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:柠檬酸辅助水热合成并在 600 ℃ 条件下煅烧 2 小时制备出了红色荧光粉 $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$, 并采用 X 射线衍射(XRD)、场发射扫描电镜(FE-SEM)和荧光光谱(PL)等对样品进行了表征. 结果表明:产物为纯四方相结构;随着 Eu^{3+} 形成固溶体的浓度增加,发光强度逐渐增强,电荷迁移带宽化并红移;当 Eu^{3+} 形成固溶体的浓度为 50% 时,产物发光强度最大;所制备样品能够被紫外光(280 nm)、近紫外光(395 nm)和蓝光(465 nm)有效激发,其主发射峰均位于 617 nm 处 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 特征跃迁;所得产物色坐标稳定且与 NTSC 红色色坐标非常接近. 因此,该方法制备的 $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉是一种性能稳定、可被广泛应用的红色发光材料.

关键词: $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$; 柠檬酸; 水热合成; 发光性能

中图分类号:TB34 **文献标志码:** A

Citric acid-assisted synthesis of $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ phosphors and luminescence properties

LIU Yun, GAO Wei-ping, SHI Xiao-lei, LUO-Chao, ZUO Hao-qiang

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

Abstract: Eu^{3+} -doped $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ red phosphors were prepared via a citric acid-assisted hydrothermal process and the samples were annealed at 600 ℃ for two hours. The asprepared products were characterized by X-ray diffraction (XRD), field emission-scanning electron microscopy (FE-SEM) and photoluminescence (PL), respectively. The results demonstrated that the obtained $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ phosphors are pure tetragonal phase of which the emission intensity enhanced with the increasing of Eu^{3+} doping concentration. Moreover, the charge transfer band shift to the red with broadening of its peak, and the optimum Eu^{3+} doping concentration for obtaining maximum emission intensity was confirmed to be 50%. In addition, the phosphor can be effectively excited by 280 nm, 395 nm and 465 nm. All compounds exhibit strong luminescence emissions of $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition at 617 nm. Chromaticity coordinates of $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ are stable and fit well with the standard red color coordi-

* 收稿日期:2015-05-28
基金项目:国家自然科学基金项目(51272148); 陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2014JM6237)
作者简介:刘 运(1963—),男,陕西富平人,教授,硕士,研究方向:无机非金属材料

nate. The results indicate that $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ is a wide used red-emitting phosphors with good stability.

Key words: $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$; citric acid; hydrothermal synthesis; luminescence properties

0 引言

白光二极管(W-LED)因具有节能、环保、长寿命、小体积、低耗电量等优点而被誉为“第四代照明光源”^[1-3]. 其最常见的实现形式是以蓝光 LED 芯片激发黄色荧光粉,将芯片蓝光和黄光混合产生白光. 但由于其缺少红光成份,所以此类发光二极管的发光效率和显色指数不是很理想. 为解决此问题,可以通过将近紫外 LED 芯片与可被近紫外光有效激发的红、绿、蓝三基色荧光粉结合,或者直接将红色荧光粉与 YAG:Ce 混合^[4],从而实现 W-LED 良好的发光效果. 因此,开发能够被近紫外光激发的红色荧光粉成为了 W-LED 的研究热点之一^[5-7].

钼酸盐材料具有优良的光学、电磁学性质和化学稳定性,在显示、照明和光通信等领域有着广泛的应用^[2]. 而 Eu^{3+} 掺杂的钼酸盐材料,在近紫外有较强的红光发射,同时 $\text{Mo}^{6+}-\text{O}^{2-}$ 和 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 电荷迁移带在紫外光(280 nm 附近)有较强的能量吸收,并能将吸收的能量转化成高色纯度的红光发射^[2]. 以 $\text{AB}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{A}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}; \text{B}=\text{La}, \text{Gd}$) 为代表的钼酸盐材料,一般为四方晶系的白钨矿结构,空间群为 $\text{I}41/\text{a}$. 在这种结构中, $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 四面体形成结构骨架, A^+ 和 B^{3+} 在结构中的正离子位置上随机分布. 因此, $\text{AB}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{A}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}; \text{B}=\text{La}, \text{Gd}$) 荧光粉具有高度的无序性,使得该类荧光粉的吸收光谱非均匀加宽^[5].

近年来, $\text{AB}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{A}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}; \text{B}=\text{La}, \text{Gd}$) 作为理想的基质材料,受到了广泛关注. 侯利等采用水热法合成了可应用于白光 LED 转换的新型红色荧光粉 $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ ^[1]; 席翠省等采用固相法合成了发光强度较大的红色荧光粉 $\text{LiGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ ^[8]; 孙家跃等通过水热法合成了不同粒径的 $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$, 并且分析了 Eu^{3+} 在 613 nm 处红光发射浓度猝灭机理^[5]. 研究者们均采用 $\text{AB}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{A}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}; \text{B}=\text{La}, \text{Gd}$) 为基质, Eu^{3+} 作为激活剂离子,对其产物性质进行了研究. 本实验则在此基础上添加表面活性剂柠檬酸,对 $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体表面进行了修饰,分析

了不同 Eu^{3+} 形成固溶体浓度下产物的发光性能.

荧光粉的合成方法通常主要有高温固相法、共沉淀法、溶胶凝胶法和水热法等. 其中,水热法可灵活地控制实验过程中的反应条件,进而可以对纳米材料的晶粒和形貌实现有效控制,从而获得具有优良性能的荧光粉. 本实验以柠檬酸作为表面活性剂,采用水热法成功制备了具有良好发光性能的 $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉,同时还研究了不同 Eu^{3+} 形成固溶体浓度对产物表面形貌、晶体结构和发光性能等的影响,并分析了电荷迁移带宽化及红移的原因. 本研究结果将为白光 LED 用碱稀土复合钼酸盐基红色荧光粉的发展提供了重要基础.

1 实验部分

1.1 样品制备

柠檬酸辅助水热法合成 $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 的典型过程为:首先将 Eu_2O_3 (99.99%, 国药集团化学试剂有限公司)溶于硝酸制成 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液(0.2 mol/L),将 NaOH (分析纯,天津市化学试剂四厂)溶于去离子水制成 NaOH 溶液(5 mol/L);按化学计量比称取 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,国药集团化学试剂有限公司)、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,天津市化学试剂四厂)和柠檬酸粉体(分析纯,天津市百世化工有限公司)等,分别用 20 mL 去离子水溶解;在磁力搅拌作用下将定量 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液滴加到 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中,搅拌 10 min,形成溶液 A;将柠檬酸溶液缓慢滴加到 A 溶液中,搅拌 20 min,形成溶液 B;然后将 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 溶液滴加到溶液 B 中,搅拌 30 min,通过 5 mol/L 的 NaOH 调节溶液 $\text{pH}=7$ 形成反应前驱液;在 30 °C 下超声波震荡 10 分钟,将前驱液移至 60 mL 带聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中加热至 180 °C,保温 12 h 后自然冷却,用去离子水和乙醇洗涤数次后干燥,得到粉末状产物;再将所得的粉末状产物在 600 °C 下煅烧 2 h,即得到样品.

1.2 样品表征

采用日本理学公司 D/max-2200pc 型 X 射线

粉末衍射仪,测定荧光粉的晶体结构,Cu K α (1.540 6 Å),工作管压 40 KV,扫描速度 4 ° min⁻¹,扫描范围 15 °~70 °.

采用日本日立公司 S-4800 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM),测试荧光粉的形貌和尺寸,加速电压为 3 KV,分辨率为晶格 0.14 nm,点分辨为 0.23 nm.

采用日立 F-4600 型荧光光谱仪测量固体荧光粉的激发光谱和发射光谱.

所有测试均在室温下进行.

2 结果与讨论

2.1 XRD 结果分析

图 1 为所得 NaLa(MoO₄)₂:Eu³⁺ 的 XRD 图谱.从图 1 中可以看出,各衍射峰与 NaLa(MoO₄)₂ 的标准卡 PDF # 24-1103 完全吻合,主衍射峰位于 2 θ =28.1 °处,空间群为 I41/a(88),产物为纯四方相结构,没有其它物相和杂质衍射峰.

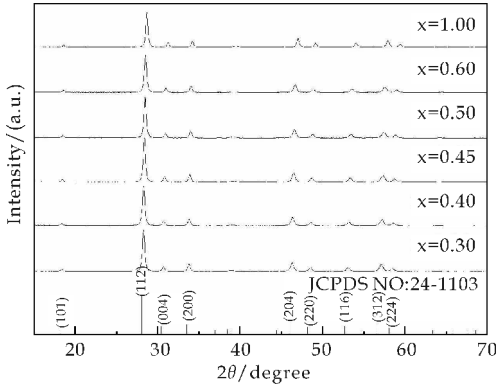


图 1 NaLa_{1-x}Eu_x(MoO₄)₂ 的 XRD 图谱 (x=0.30、0.40、0.45、0.50、0.60、1.00)

图 2 是对应图 1 的部分样品 2 θ 角在 27.5 °~30.0 °之间围绕主衍射峰(112)的 XRD 局部放大图.从图 2 中可以看出,随着 Eu³⁺ 形成固溶体浓度的增加,Eu³⁺ 占据了 La³⁺ 所在晶格位置,(112)峰 2 θ 角位置逐渐右移.La³⁺ (0.116 nm) 和 Eu³⁺ (0.107 nm)离子半径的差别,使得主衍射峰(112)所处的位置有所改变,不同样品的晶胞参数亦随之发生变化.

表 1 为应用非线性最小二乘法^[9] 计算得到的样品的晶胞参数和晶胞体积.由表 1 中数据可以看出,基于 Eu³⁺ 和 La³⁺ 的半径差异,随着 Eu³⁺ 形成固溶体浓度的增大,晶胞参数和体积逐渐减小,当 Eu³⁺ 全部替代 La³⁺ 时,晶胞参数和体积达到最小.由此可见,柠檬酸辅助水热合成方法能够使激活剂

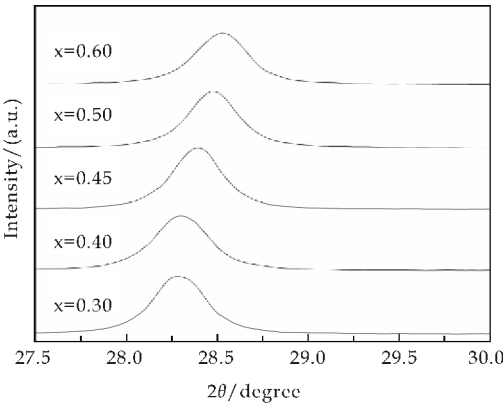


图 2 NaLa_{1-x}Eu_x(MoO₄)₂ 的局部放大 XRD 图谱 (x=0.30、0.40、0.45、0.50、0.60)

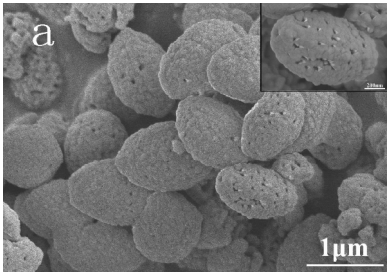
离子 Eu³⁺ 有效掺入.

表 1 NaLa_{1-x}Eu_x(MoO₄)₂ 的晶胞参数和体积 (x=0.30、0.40、0.45、0.50、0.60、1.00)

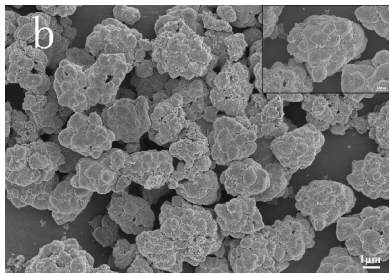
荧光粉成分	a/Å	c/Å	v/Å ³
NaLa _{0.70} Eu _{0.30} (MoO ₄) ₂	5.31	1.17	329.87
NaLa _{0.60} Eu _{0.40} (MoO ₄) ₂	5.30	1.16	325.83
NaLa _{0.55} Eu _{0.45} (MoO ₄) ₂	5.29	1.16	324.52
NaLa _{0.50} Eu _{0.50} (MoO ₄) ₂	5.26	1.17	323.71
NaLa _{0.40} Eu _{0.60} (MoO ₄) ₂	5.25	1.16	319.73
NaEu(MoO ₄) ₂	5.25	1.15	316.97

2.2 形貌分析

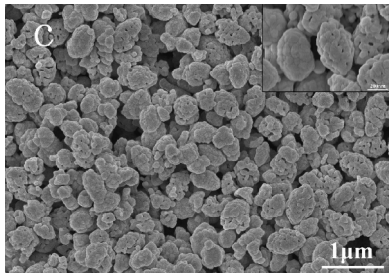
图 3 所示(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)依次为 Eu³⁺ 形成固溶体浓度为 30%、40%、45%、50%、60%和 100%时 NaLa(MoO₄)₂:Eu³⁺ 荧光粉的扫描电镜照片及其局部放大图.由图 3(a)可以看出,产物呈规则椭球状,粒径约为 1~2 μm;图 3(b)显示所合成的产物为由 0.5~1 μm 椭球状小颗粒有序团聚而成的尺寸为 2~3 μm 的松塔状聚集体;通过比较图 3(c)、(d)和(e)可以看出,产物形貌和尺寸没有明显差异,基本为 0.5 μm 椭球状小颗粒;图 3(f)中产物基本由粒径为 0.1 μm 椭球状小颗粒组成.图 3 中所示产物晶粒分散良好且粒径均匀,均由椭球状基粒组成,其基粒的尺寸随着 Eu³⁺ 形成固溶体的浓度增加而逐渐减小.



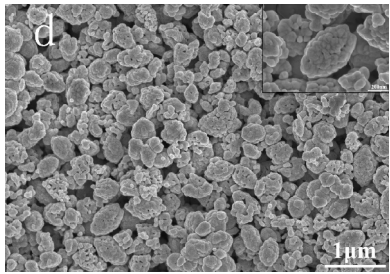
(a) NaLa_{0.70}Eu_{0.30}(MoO₄)₂



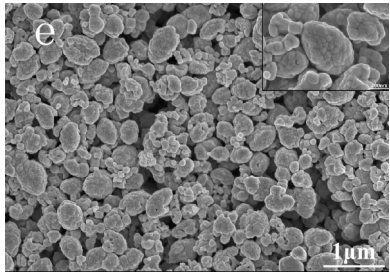
(b) $\text{NaLa}_{0.60}\text{Eu}_{0.40}(\text{MoO}_4)_2$



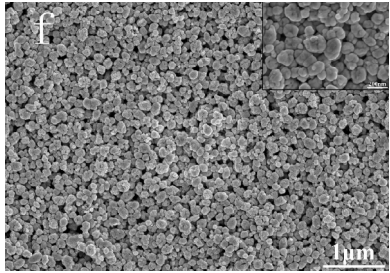
(c) $\text{NaLa}_{0.55}\text{Eu}_{0.45}(\text{MoO}_4)_2$



(d) $\text{NaLa}_{0.50}\text{Eu}_{0.50}(\text{MoO}_4)_2$



(e) $\text{NaLa}_{0.40}\text{Eu}_{0.60}(\text{MoO}_4)_2$



(f) $\text{NaEu}(\text{MoO}_4)_2$

图 3 $\text{NaLa}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ 的 SEM 图片
($x=0.30, 0.40, 0.45, 0.50, 0.60, 1.00$)

2.3 发光性能分析

图 4 为监测波长 617 nm 条件下 $\text{NaLa}_{0.50}(\text{MoO}_4)_2:0.50\text{Eu}$ 的激发光谱。从图 4 中可以看

出,该激发光谱由一个宽激发带和几组锐激发谱线组成。位于 230~350 nm 的宽激发带属于 $\text{Mo}^{6+}-\text{O}^{2-}$ 和 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 电荷迁移带的叠加;350~500 nm 的锐激发谱线均为 Eu^{3+} 的 4f-4f 跃迁吸收峰,395 nm 和 465 nm 处的激发峰分别对应于 Eu^{3+} 的 ${}^7\text{F}_0\rightarrow{}^5\text{L}_6$ 和 ${}^7\text{F}_0\rightarrow{}^5\text{D}_2$ 跃迁。

图 4 显示该荧光粉可被三种激发光(280 nm、395 nm 和 465 nm)有效激发。这些激发峰的位置表明,该荧光粉能够与紫外、近紫外和可见光芯片进行很好地匹配,有望在固体发光领域得到广泛地应用。

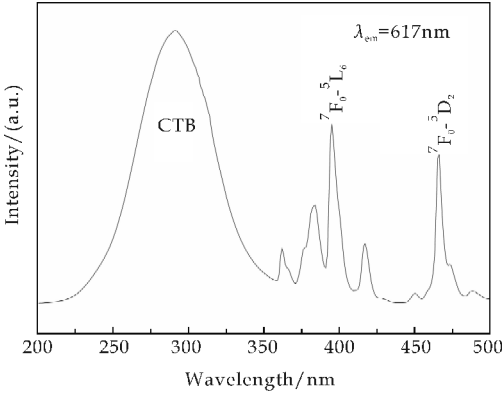


图 4 $\text{NaLa}_{0.50}\text{Eu}_{0.50}(\text{MoO}_4)_2$ 的激发光谱

图 5 为激发波长分别为 280 nm、395 nm 和 465 nm 条件下 $\text{NaLa}_{0.50}\text{Eu}_{0.50}(\text{MoO}_4)_2$ 的发射光谱。从图 5 中可以看出,对应 ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_2$ 跃迁的 617 nm 发射峰强度因激发光频率差异而不同,其发光强度关系为 $I_{(280)}>I_{(465)}>I_{(395)}$ 。

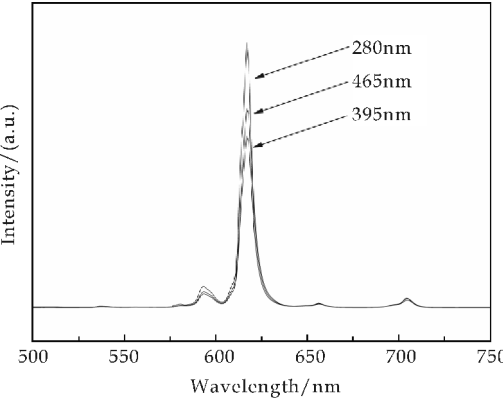


图 5 不同激发源下 $\text{NaLa}_{0.50}\text{Eu}_{0.50}(\text{MoO}_4)_2$ 的发射光谱

图 6 为监测波长为 617 nm、不同激活剂离子浓度条件下 $\text{NaLa}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x=0.30, 0.40, 0.45, 0.50, 0.60$) 的激发光谱。从图 6 中可以看出,随着 Eu^{3+} 形成固溶体浓度的增加,电荷迁移带出现宽化及红移现象。

$\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 的电荷迁移带形成的原因是 O^{2-} 的 2p 轨道的一个电子跃迁到了 Eu^{3+} 的 4f 轨道. 与 La^{3+} 半径有差异的 Eu^{3+} 的引入使 $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ 晶体结构相对而言更加无序, 从而使 O^{2-} 的稳定性降低, 因此从 O^{2-} 2p 轨道迁移一个电子到 Eu^{3+} 4f 轨道需要的能量减小, 其失去电子所需的能量降低, 电荷迁移带移向低能^[10,11]; 电荷迁移带的红移还与 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 之间的共价性变化有关. 离子之间距离的变化引起共价性的变化, 同时离子的电负性亦发生变化, 促使电荷迁移带向长波方向移动^[12]; 谱带变宽的原因应该归结于 $\text{Mo}-\text{O}$ 电荷迁移带未发生变化, 而 $\text{Eu}-\text{O}$ 电荷迁移带红移, 图 6 中电荷迁移带是这两个迁移带的叠加, 所以出现 $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 电荷迁移带的宽化及红移现象.

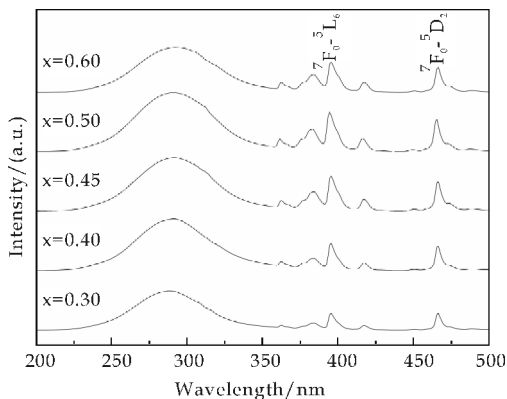


图 6 $\text{NaLa}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ 的激发光谱
($x=0.30, 0.40, 0.45, 0.50, 0.60$)

图 7 为激发波长为 465 nm、不同激活剂离子浓度条件下 $\text{NaLa}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x=0.30, 0.40, 0.45, 0.50, 0.60, 1.00$) 的发射光谱, 图 7 中右上角插图为 617 nm 处荧光粉发光强度与激活剂离子 Eu^{3+} 浓度变化关系曲线. 从图 7 中可以看出, 样品发射峰比较单一, 对应于 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁的 617 nm 处发射强度远大于其它发射峰. 在四方晶系的 $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ 中, Eu^{3+} 部分取代 La^{3+} 进入晶格, 发射光谱中 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (617 nm) 占主导地位, 这表明 Eu^{3+} 离子在晶格中主要占据非对称中心格位.

2.4 浓度猝灭行为与机理

从图 7 右上角荧光粉发光强度与激活剂离子浓度关系图可以看出, 当 $x < 0.50$ 时, 发光强度随 Eu^{3+} 形成固溶体浓度的增加而升高, 当 $x=0.50$ 时达到最高值; 当 Eu^{3+} 形成固溶体浓度继续增大时, 发光强度明显降低, 发生浓度猝灭.

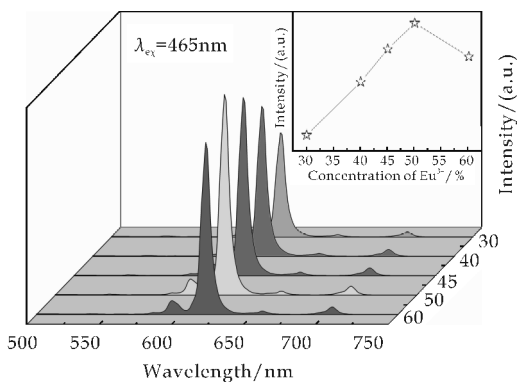


图 7 $\text{NaLa}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ 的发射光谱
($x=0.30, 0.40, 0.45, 0.50, 0.60$)

分析上述现象的原因, 当激活剂离子的掺杂浓度较低时, 发光中心较少, 因而发光强度较低; 随着 Eu^{3+} 形成固溶体浓度的增大, 发光中心的数量随之增加, 发光强度逐渐增强; 当 Eu^{3+} 形成固溶体浓度超过某一临界值时, 部分 Eu^{3+} 之间出现非辐射跃迁引起的共振能量传递概率增大, 从而使发光强度明显降低, 出现浓度猝灭现象^[13].

发生非辐射能量传递时激活剂离子 $\text{Eu}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ 之间的临界距离 (R_c) 可以通过以下公式计算得出^[14]:

$$R_c = 2 \left[\frac{3V}{4\pi X_c N} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

式(1)中: X_c 为激活剂离子形成固溶体浓度; N 为单位晶胞中可被激活剂离子占据格位的数目; V 为晶胞体积. 对于 $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ 晶胞, $N=2$, $X_c=0.50$, $V=335.2 \text{ \AA}^3$, 将以上数值代入公式(1)计算, 可得出 $R_c=8.62 \text{ \AA}$.

Eu^{3+} 之间的无辐射能量传递可能是由以下三种原因造成的, 即交换作用、辐射再吸收以及电多极子之间相互作用等. Eu^{3+} 之间发生交换相互作用的临界距离为 5 \AA 左右^[12], 远小于 $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ 基质中 Eu^{3+} 之间的临界距离, 所以 $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ 中 Eu^{3+} 的浓度猝灭现象并非交换相互作用所致. 辐射再吸收仅当发生能量传递的激活剂离子的发射光谱和激发光谱有较大重叠时才可能发生, 而 $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 的激发光谱和发射光谱无重叠现象, 所以本实验无辐射能量传递属于电多极子之间的共振能量传递.

2.5 色坐标分析

图 8 为 $\text{NaLa}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x=0.30, 0.40, 0.45, 0.50, 0.60, 1.00$) 样品的色度坐标图. 从图 8 中可以看出, 其色度坐标基本不随 Eu^{3+} 形成固溶体浓度的变化而改变, 表明该荧光粉性能稳

定,不同 Eu^{3+} 形成固溶体浓度条件下样品的色度坐标值如表 2 所示.当 Eu^{3+} 形成固溶体浓度为 50%时,红光发射的色度坐标为(0.666 1,0.332 6),与 NTSC 红光标准值(0.67,0.33)基本一致.

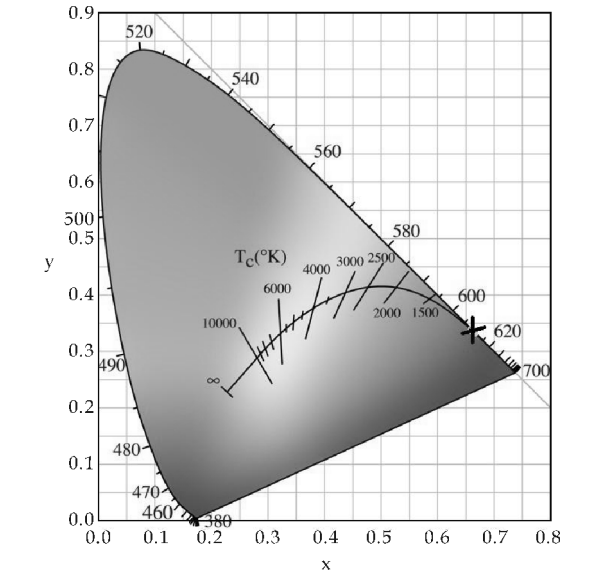


图 8 $\text{NaLa}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ 荧光粉的色度坐标($x=0.30,0.40,0.45,0.50,0.60,1.00$)

表 2 $\text{NaLa}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ 的色度坐标值 ($x=0.30,0.40,0.45,0.50,0.60,1.00$)

色坐标值	x	y
$\text{NaLa}_{0.70}\text{Eu}_{0.30}(\text{MoO}_4)_2$	0.659 8	0.338 3
$\text{NaLa}_{0.60}\text{Eu}_{0.40}(\text{MoO}_4)_2$	0.663 1	0.335 3
$\text{NaLa}_{0.55}\text{Eu}_{0.45}(\text{MoO}_4)_2$	0.665 4	0.333 3
$\text{NaLa}_{0.50}\text{Eu}_{0.50}(\text{MoO}_4)_2$	0.666 1	0.332 6
$\text{NaLa}_{0.40}\text{Eu}_{0.60}(\text{MoO}_4)_2$	0.665 4	0.333 2
$\text{NaEu}(\text{MoO}_4)_2$	0.664 1	0.334 2

3 结论

采用柠檬酸辅助水热法并煅烧成功地制备出了纯四方相结构 $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉.产物可以被 280 nm、395 nm 和 465 nm 等三种不同频率光源有效激发.所制备荧光粉发光颜色与 NTSC 红色标准值基本一致,且色坐标稳定,基本不随激活剂离子形成固溶体浓度变化而改变.实验结果表明, $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ 基质具有可高比例形成固溶体的优良性能,最优形成固溶体比例为 50%.还对样品激发光谱中电荷迁移带的宽化及红移现象进行了讨论,并分析了其浓度猝灭的原因.结果表明,本实验制备的 $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧

光粉是一种性能稳定、具有广泛用途的发光材料.

参考文献

[1] 侯 利,吉日嘎兰图,齐向东,等.白光 LED 用红色荧光粉 $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 的制备及发光性能[J].发光学报,2013,34(8):965-969.

[2] 丁洪岩,孙江亭,刘 威,等. Sm^{3+} 掺杂对 $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉结构和发光性质的影响[J].发光学报,2011,32(5):456-461.

[3] 袁桃利,刘 运,张思璐.蓝光 LED 激发 MPR-1003 红色荧光粉器件性能研究[J].陕西科技大学学报(自然科学版),2015,33(2):165-168.

[4] Smet P F,Parmentier A B,Poelman D. Selecting conversion phosphors for white light-emitting diodes[J].J. Electrochem. Soc. ,2011,158(6):37-54.

[5] 孙家跃,曹 纯,杜海燕. $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 的水热调控合成与发光特性研究[J].物理学报,2011,60(12):127 801-127 806.

[6] 李盼来,杨志平,王志军,等.红色 $\text{LiM}(\text{M}=\text{Ca},\text{Sr},\text{Ba})\text{BO}_3:\text{Re}^{3+}(\text{Re}=\text{Eu},\text{Sm})$ 发光材料的特性[J].发光学报,2009,30(2):179-183.

[7] 王细凤,夏 威,肖志国.一种新型红色荧光粉 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Eu},\text{Mn}$ 的制备及发光性能[J].发光学报,2009,30(3):405-408.

[8] 席翠省,高元哲,王 萍,等.白光 LED 用红色发光粉 $\text{LiGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 的制备和发光特性[J].发光学报,2010,31(3):311-315.

[9] Holland T J B,Redfern S A T. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics [J].Mineral Mag. ,1997,61(1):65-77.

[10] Wang Jiwei,Chang Yuming,Chang Huancheng,et al. Local structure dependence of the charge transfer band in nanocrystalline $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ [J]. Chem. Phys. Lett. ,2005,405(4-6):314-317.

[11] Tao Y,Zhao G,Zhang W,et al. Combustion synthesis and photoluminescence of nanocrystalline $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ phosphors[J]. Mater Res Bull,1997,32(5):501-506.

[12] Szczeszak A,Kubasiewicz K,Grzyb T,et al. Spectroscopic properties of $\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ and $\text{Y}_{1-x}\text{Tb}_x\text{BO}_3$ nanoparticles obtained by sol-gel Pechini method[J]. J. Lumin. ,2014,1(155):374-383.

[13] 翟永清,王 欣,冯仕华,等.新型稀土发光材料 $\text{Sr}_{3-x}\text{MgSi}_3\text{O}_{10}:\text{Tb}_{3+x}$ 的合成及性质[J].人工晶体学报,2010,39(4):906-911.

[14] Blasse G. Energy transfer in oxidic phosphor[J]. Philips Res Rep. ,1969,24:131-144.



* 文章编号:1000-5811(2015)05-0046-04

热处理温度对 Ce 掺杂 TiO_2 光催化剂结构与性能的影响

樊国栋, 王丽娜

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

摘要:以钛酸丁酯为钛源,采用溶胶-凝胶法制备了不同热处理温度的 Ce 掺杂 TiO_2 纳米粉体。通过 X 射线衍射(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)、 N_2 吸附-脱附(BET)、透射电子显微镜(TEM)等对产物进行了表征,以罗丹明 B(Rh B)为降解物,在紫外光照射下研究了不同热处理温度下样品的光催化性能。研究表明,在一定温度下,Ce 的掺杂抑制了 TiO_2 锐钛矿向金红石相的转变,增大了比表面积和孔体积,掺杂后 TiO_2 的光催化活性优于商业 TiO_2 (P25),且当 Ce 的最佳热处理温度为 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 时,以 Rh B 为降解物,经过 180 min 光催化,降解率达到 95%。

关键词:纳米粉体 TiO_2 ; 溶胶-凝胶法; Ce 掺杂; 光催化降解

中图分类号:O643

文献标志码: A

Annealing temperature on the influence of the structure and photocatalytic performance of Ce Doped TiO_2

FAN Guo-dong, WANG Li-na

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

Abstract: TiO_2 nanoparticles doped with varying annealing temperature was prepared by a sol-gel method using $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ as titanium source. The synthesis of Ce/ TiO_2 powders were confirmed by X-ray diffraction (XRD), Field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), N_2 adsorption-desorption isotherm (BET) and transmission electron microscopy (TEM). The photocatalytic activity of Ce-doped TiO_2 microspheres was investigated at different annealing temperatures by measuring the degradation rate of Rhodamine B (Rh B) under ultraviolet light irradiation. The results showed that the doping of Ce greatly inhibited the transform from anatase to rutile under a certain temperature. The specific surface areas and micropore volume of the samples increased. All the Ce-doped TiO_2 microsphere samples showed higher photocatalytic activity than that of the commercial TiO_2 (P25). The optimum

* 收稿日期:2015-06-30

基金项目:陕西省科技厅科技攻关计划项目(2014K08-12); 陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(14JS015); 陕西科技大学研究生创新基金项目

作者简介:樊国栋(1964—),男,山西永济人,教授,博士,研究方向:光降解催化

reaction temperature is 650 °C and the degradation rate for Rh B reaches 95% after 180 min.

Key words: TiO₂; sol-gel; Ce-doped; photocatalytic degradation

0 引言

近年来,环境污染问题严重影响人们的生活和工作,已成为人们急需解决的一个大问题,尤其在水污染方面极为严重,急需一种材料来治理.作为典型半导体的 TiO₂ 被人们公认为是一种高效的光催化降解材料,由于其化学性质稳定、廉价、无毒、催化效率高特点,成为研究学者们关注的焦点.因此,TiO₂ 被认为是一种极有前途的降解有机污染物、废水处理、净化环境的光催化剂^[1,2].但是,由于纯 TiO₂ 自身存在一定的缺点,很大程度地抑制了其在光催化方面的应用^[3,4];另一方面,TiO₂ 带隙较宽(3.2 eV),仅能吸收只占太阳光 5%左右的紫外光.此外,光生电子和空穴对的复合也使得光催化效率降低,从而限制了 TiO₂ 实际应用^[5].

为了克服 TiO₂ 以上的缺点,研究者做出了大量的探索.研究发现,通过掺杂手段可有效地提高 TiO₂ 的催化性能,拓宽其光响应范围.目前,主要有非金属掺杂^[6]和金属离子掺杂^[7],掺杂的非金属主要有 N、C、F 等^[8-11].金属掺杂主要有贵金属掺杂、过渡金属掺杂、稀土金属掺杂^[12].

近几年来,镧系元素由于其具有特殊的 4f 电子结构,在 TiO₂ 掺杂中一直是人们研究的热点.在镧族元素中,由于 Ce³⁺(4f¹⁵d⁰)和 Ce⁴⁺(4f⁰5d⁰)不同的电子结构而引起其具有不同的光学特性和催化性能^[13-16],在氧化还原条件下,以 CeO₂ 和 Ce₂O₃ 形式存在着 Ce³⁺/Ce⁴⁺可变价态,从而使催化性能提高.Xie 等^[17]发现,采用溶胶凝胶法制备的 Ce 改性 TiO₂ 纳米粒子在可见光下对活性艳红的催化性能大大提高.因而,铈的掺杂受到人们的更多关注.

本文采用溶胶凝胶法制备了稀土 Ce 掺杂的纳米 TiO₂ 光催化剂,研究了不同热处理温度下 Ce/TiO₂ 光催化剂的结构和光催化性能的影响,利用 XRD、SEM、BET、TEM、等手段对样品进行了表征.以罗丹明 B(Rh B)为目标降解物,考察了所制备的 Ce/TiO₂ 在紫外光照射下的光催化性能,并确定出了 Ce/TiO₂ 光催化剂制备的最佳热处理温度.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

(1)主要试剂:钛酸丁酯(Ti(OBu)₄,天津市福晨化学试剂厂,化学纯,≥98.0%);硝酸铈(Ce(NO₃)₃·6H₂O,天津市福晨化学试剂厂,分析纯,≥99.0%);无水乙醇(C₂H₅OH,天津市河东区红岩试剂厂,分析纯,≥99.7%);冰乙酸(CH₃COOH,天津市天力化学试剂有限公司,分析纯,≥99.8%).

(2)主要仪器:Rigaku D/Max-3c 型 X 射线粉末衍射仪(XRD,Cu 靶 K α 辐射, $\lambda=1.5418\text{Å}$,测试电压 40 kV,测量角度 2θ 为 20°~70°,日本理学公司);S-4800 场发射扫描电子显微镜(FE-SEM,加速电压 3.0 kV,电流 10 μ A,日本日立公司);FEI-Tecna G2 F20 透射电子显微镜(美国 FEI 公司);NOVA 2200e 表面空隙度分析仪(BET,液氮温度-196 °C,300 °C脱气 3 h,美国康塔公司);DR-5000 紫外可见分光光度计(UV-vis,波长为 300~800 nm,美国哈希公司);GHX-II 型光化学反应仪(上海嘉鹏科技有限公司).

1.2 催化剂的制备

在室温搅拌下,将 10 mL 钛酸丁酯缓慢滴加到 30 mL 无水乙醇中,加入 5 mL 冰乙酸,并继续搅拌 30 min,得到均匀透明溶液 A,再将 30 mL 无水乙醇在剧烈搅拌下与 2 mL 蒸馏水充分混合得溶液 B.将 B 液缓慢滴加到 A 液中,继续搅拌 2 h,得到均匀的 TiO₂ 溶胶.然后在室温下陈化 3 d 得湿凝胶,在 80 °C 干燥 12 h 得到干凝胶,研磨后在 350 °C、450 °C、550 °C、650 °C、750 °C 不同温度下热处理 2 h,即得到纯的 TiO₂ 粉末.将 2 mL 蒸馏水换成一定体积及浓度的 Ce(NO₃)₃ 水溶液可得到 Ce/TiO₂ 纳米粉体.

1.3 催化剂性能评价

以罗丹明 B(10 mg·L⁻¹)为目标降解物,在光化学反应仪实验装置下进行光降解实验.实验光源 500 W 汞灯,光源波长为 365 nm 左右近紫外光,光源使用循环冷却水冷却.将 0.05 g TiO₂ 光催化剂加入 30 mL 罗丹明 B(10 mg·L⁻¹)的水溶液中,置于石英管中,为了消除催化剂的吸附脱色作用,光照前在黑暗处超声分散 30 min,使悬浮液达到吸附脱附平衡,并测定溶液吸光度(A₀).打开光源进行光降解,每间隔 30 min 取样,离心分离催化剂,取上层清液测定溶液吸光度(A_t),利用下列

公式计算不同时刻染料的降解率 η :

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

式中: A_0 为染料的初始吸光度, A_t 为经过时间 t 反应后染料的吸光度.

2 结果与讨论

2.1 XRD 和 BET 分析

图 1 为 pH=3,经不同温度热处理的纯 TiO₂ 的 XRD 图.图中 A 和 R 分别代表锐钛矿和金红石 TiO₂ 的衍射峰.从图中可以看出,对于纯 TiO₂ 来说,低温下为锐钛矿的(101)特征峰,750 °C 热处理后,主要为锐钛矿和金红石的混合相,且金红石相的(110)特征峰增强,出峰位置分别在 27.4 °、36.0 °、54.3 °处.图 2 是 0.5%Ce/TiO₂ 经不同温度热处理后样品的 XRD 图,与标准谱图 JCPDS card No. 65-5714 对照可知,所有的衍射峰都可归属为锐钛矿相 TiO₂,没有出现 Ce 的特征峰,这可能由于 Ce 完全进入到 TiO₂ 的结构中,均匀地分散在 TiO₂ 晶格中.随着温度的升高,锐钛矿衍射峰强度增大,说明样品晶化程度提高.结果表明,掺杂的 Ce 抑制了 TiO₂ 锐钛矿向金红石相的结构相变,使得相变温度提高.锐钛矿和金红石 TiO₂ 的百分含量采用公式^[18]: $X_A(\%) = 100 / (1 + 1.265 I_R / I_A)$,式中 X_A 为锐钛矿 TiO₂ 的质量分数, I_R 和 I_A 分别为金红石型和锐钛矿型 TiO₂ 的特征衍射峰强度,可计算出纯 TiO₂ 在 750 °C 热处理后锐钛矿含量为 18%,说明 TiO₂ 粉体在 750 °C 主要以金红石相存在.由 Scherrer 公式 $D_{hkl} = K\lambda / (B_{hkl} \cdot \cos\theta)$ 可计算出不同热处理温度下样品的晶粒尺寸见表 1.从表中可以看出,不论是纯的 TiO₂ 还是掺杂 Ce 的 TiO₂,其晶粒尺寸随着温度的升高都逐渐增大.这是因为高温有利于晶核的生长,晶核生长速率更大,因而晶粒尺寸增大.二者相比,在相同温度下,Ce/TiO₂ 的晶粒大小明显低于纯的 TiO₂ 晶粒大小,说明 Ce 掺杂可以抑制晶粒的生长.

表 1 不同热处理温度下 0.5%Ce/TiO₂ 的晶粒尺寸和比表面积

热处理温度/℃	晶粒尺寸/nm				孔体积/(cm ³ /g)	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)
	0.5%Ce/TiO ₂	纯 TiO ₂	a/nm	c/nm		
350	11.8	12.4	0.33	0.94	0.173	82.7
450	12.1	13.7	0.37	0.95	0.215	91.2
550	15.7	17.5	0.34	0.90	0.185	88.6
650	19.6	26.1	0.37	1.17	0.203	93.6
750	36.1	41.5	0.35	1.15	0.159	75.4

0.5%Ce/TiO₂ 在不同热处理温度下的比表面积如表 1 所示.从表中可以看出,在 650 °C 时,所制备产物具有最大的比表面积,SBET=93.6 m²·g⁻¹,温度高于 650 °C 之后,随着温度的升高比表面积反而减小.这是因为温度低于 650 °C 时,产物

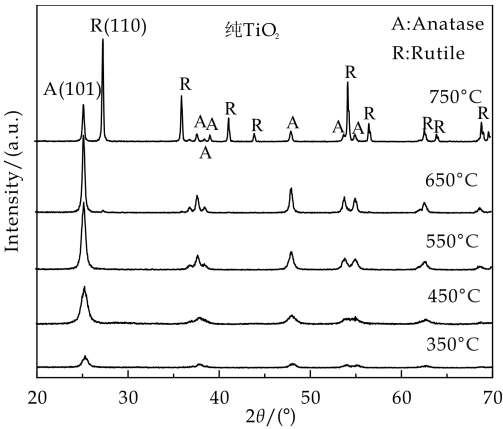


图 1 不同温度热处理的纯 TiO₂ 的 XRD 图谱

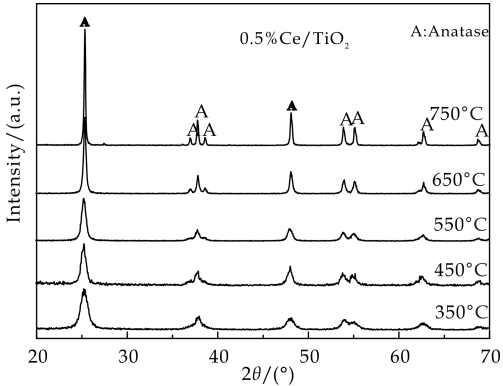


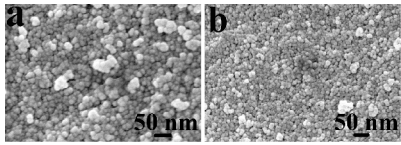
图 2 不同温度热处理的 0.5%Ce/TiO₂ 的 XRD 图谱

为锐钛矿和金红石相混合物,并且晶型不完整,随温度的升高,晶型趋于完整,所以表面积随着温度的升高变大,存在一个最佳的热处理温度,但温度过高时会导致粉体产生固结,多孔洞坍塌,颗粒长大,小颗粒合并等现象,从而使比表面积下降.比表面积测试发现,和纯 TiO₂ 相比,Ce 掺杂 TiO₂ 具有更高的比表面积和孔体积,因此能将更多的染料以更快的速度吸附在催化剂表面,从而能提供更多的活性位点.

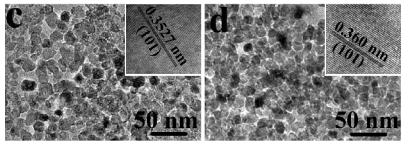
2.2 SEM 和 TEM 分析

图 2 是纯 TiO₂ (a, c) 和 0.5%Ce/TiO₂ (b, d) 在 650 °C 热处理 2 h 的 SEM 和 TEM 图.从图 a、c 和 b、d 中可以看出,纯的 TiO₂ 和 Ce/TiO₂ 的形貌相似,都是由球形颗粒组成,然而也存在着一定的差异.纯 TiO₂ 颗粒有团聚现象,而 Ce 掺杂的 TiO₂ 纳米粒子团聚不明显,且经过 Ce 掺杂后,颗粒明显变小,分散更加均匀.由 HRTEM 图可以计算出纯 TiO₂ 和 Ce/TiO₂ (101) 晶面间距分别为 0.352 7 nm、0.360 nm,掺杂后的比掺杂前的稍大,这是由于部分 Ce 离子取代了 Ti 离子,引起了 TiO₂ 局部晶格畸变所致.由晶面间距的结果说明

Ce 高度分散于 TiO₂ 晶格中.



(a) TiO₂ 的 SEM (b) 0.5% Ce/TiO₂ 的 SEM

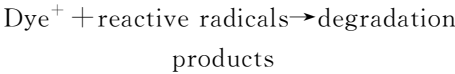
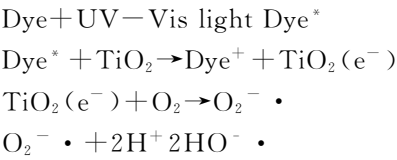


(c) TiO₂ 的 TEM (d) 0.5% Ce/TiO₂ 的 TEM

图 3 Ce 改性前后 TiO₂ 的 SEM 和 TEM 图

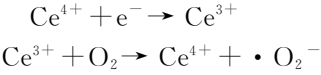
2.3 光催化性能测试

图 4 为 0.5% Ce/TiO₂ 经不同温度热处理后样品对 Rh B 的降解率曲线图,其中 P25 为用作对比的商用 TiO₂. 从图中可以看出,经过 180 min 的光催化实验,0.5% Ce/TiO₂ 在 350、450、550、650、750 °C 热处理 2 h 后对 Rh B 的降解率分别为 16%、28%、89%、95%、86%,当热处理温度为 650 °C 时,降解率高于商业 P25(78%)及其他热处理样品,对 Rh B 的降解率达到最高且速度也最快. 这是因为 P25 是由锐钛矿和金红石相组成,而掺杂后的 TiO₂ 是单纯的锐钛矿相. 锐钛矿相 TiO₂ 晶格中的缺陷与位错比较多,可以产生较多的氧空位来捕获电子. 而金红石相 TiO₂ 性能最稳定,经高温煅烧,会导致粒子严重团聚,比表面积下降,此外,由于缺陷与位错较少,使得电子和空穴容易复合,从而导致金红石相比锐钛矿的光催化活性差. 溶胶凝胶法制备的 TiO₂ 对有机染料 Rh B 有较好的催化性能. 这是因为,光催化过程中 TiO₂ 可以产生具有强烈氧化作用的空穴,可以进一步与水反应形成还原电位更高的羟基自由基(·OH),此外,TiO₂ 表面吸附的氧气分子还可以与光生自由电子反应生成超氧负离子(O₂⁻)和羟基自由基. 染料与这些活性物种反应进而被降解,反应过程如下所示:



另外,观察可得不同的热处理温度所得到产物的光催化性能也存在一定的差异. 这是因为在热处理过程中 Ce⁴⁺ 能进入到 TiO₂ 晶格中取代 Ti 离

子,引起局部晶格畸变,从而影响催化性能. 当温度适中时,Ce⁴⁺ 能够捕获光生电子变成 Ce³⁺,并且增加了 TiO₂ 对 O₂ 的吸附,此外,Ce³⁺ 也成为光生空穴的捕获剂,两者共同作用有效的促进了光生电子和空穴的分离,从而使得催化性能提高. 反应方程式如下:



在较低温度下光催化性能弱,这可能是由于温度过低没能进入到 TiO₂ 晶格中,在 TiO₂ 表面结合力较弱,在紫外光照射下,掺杂 Ce 离子不能使 TiO₂ 产生更多的光生电子和空穴,从而导致催化效率低. 而当温度较高时,会导致催化剂表面羟基数目减小,比表面积减小,单位面积内光照射 TiO₂ 数目减少,使得光生电子和空穴数量减少,从而降低其催化性能.

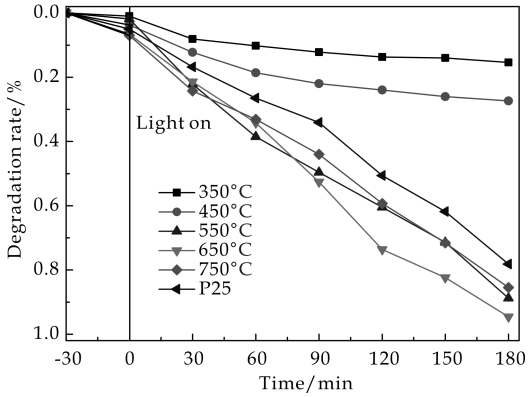


图 4 不同温度热处理 0.5% Ce/TiO₂ 对 Rh B 的降解率曲线图

3 结论

通过溶胶-凝胶法制备了不同热处理温度下的 0.5% Ce/TiO₂ 光催化剂. 实验表明,Ce 的掺杂抑制了 TiO₂ 锐钛矿向金红石相的转变,能有效地抑制光生电子与空穴的复合,提高其催化性能. 当热处理温度为 650 °C 时光催化性能最好,在 180 min 紫外光照射下对 Rh B 的降解率达到 95%,比同等条件下的商业 TiO₂ (P25) 高,其在水污染治理方面具有一定的应用价值.

参考文献

[1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972 (238): 37-38.



* 文章编号:1000-5811(2015)05-0050-06

血红蛋白在海胆状 WO_3 微球上的直接电化学性质及对过氧化氢的传感性能研究

刘 辉, 郭 凯, 段聪越, 汤 妮, 沈婉秋

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用溶剂热法并结合热处理,合成了纳米线自组装的海胆状 WO_3 微球,并将其用于构筑血红蛋白(Hb)基直接电化学生物传感器,并采用扫描电子显微镜(SEM)、X-射线衍射(XRD)等对所制材料进行了形貌与结构表征.光谱与电化学分析表明,这种 WO_3 微球具有很好的生物相容性,能够保持蛋白质的稳定性与生物活性;电化学实验结果显示,海胆状 WO_3 微球的特殊结构,可以促进 Hb 的直接电子转移.所组装的生物传感器具有较低的检测极限($0.1 \mu\text{m}$)和较宽的线性范围($0.5 \sim 230 \mu\text{m}$),同时还具有快速响应性与优异的长效稳定性.

关键词:海胆状氧化钨;血红蛋白;直接电化学;生物传感器

中图分类号:O64

文献标志码:A

A novel H_2O_2 biosensing based on the direct electrochemistry of hemoglobin on urchin-like WO_3 microspheres

LIU Hui, GUO Kai, DUAN Cong-yue, TANG Ni, SHEN Wan-qiu

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

Abstract: Using solvent hot method and combined with heat treatment, nanowire-based urchin-like WO_3 microspheres have been synthesized and employed to immobilize hemoglobin (Hb) in order to fabricate a mediator-free biosensor. The morphology and structure of the WO_3 microspheres were characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction. Spectroscopic and electrochemical measurements revealed that the WO_3 microspheres are an immobilization support with biocompatibility for proteins, affording good protein stability and bioactivity. Due to the special structure of the WO_3 microspheres, the direct electron transfer of Hb is facilitated and the resulting biosensor displayed good performance for the detection of H_2O_2 , with both a low detection limit of $0.1 \mu\text{m}$ and a wide linear range of $0.5 \sim 230 \mu\text{m}$, as well as a fast response and excellent long-term stability.

Key words: urchin-like WO_3 ; hemoglobin; direct electrochemistry; biosensor

* 收稿日期:2015-07-19

基金项目:国家自然科学基金项目(51272147);陕西科技大学学术骨干培育计划项目(XSGP201203);陕西科技大学研究生创新基金项目

作者简介:刘 辉(1976—),男,陕西周至人,副教授,博士,研究方向:纳米功能材料制备及表征

0 引言

研究氧化还原蛋白质在电极上的直接电子转移,不但能知悉氧化还原蛋白质催化反应的热力学和动力学性质,有助于了解其在生命体内的电子转移机理和生理作用机制,而且还可以为开发新型生物传感器和生物反应器提供理论指导^[1,2]。

由于氧化还原蛋白质的电活性中心深埋在蛋白质内部,故在普通电极表面实现直接电子转移十分困难。因此,需要借助特殊电极材料作为蛋白质的固定基体,在维持其生物活性的同时,还促进直接电化学反应^[2,3]。最近的研究显示,纳米材料具有特殊的电学效应和表面效应,可以促进氧化还原蛋白质的直接电子转移^[3,4]。现有研究表明纳米材料的形貌和结构对固定酶的能力与生物传感器的检测性能具有重要影响^[5]。其中,具有特殊结构和形貌的三维结构金属氧化物纳米材料在生物传感器的研究方面已得到了广泛关注。

Wang等^[6]采用海胆状 MnO_2 作为血红蛋白的基体构筑直接电化学生物传感器,实现了对 CCl_3COOH 高效检测;Dong等^[7]采用多种具有三维结构的 NiO 纳米材料构筑直接电化学生物传感器,并研究了纳米材料形貌对传感性能的影响;Xie等^[8]研究了具有空心核壳结构的 TiO_2 微球在生物传感方面的应用;Lu等^[9]采用纳米片自组装 ZnO 微球负载血红蛋白构筑传感器,并研究了该传感器对 H_2O_2 和 NaNO_2 的传感性能。但目前尚未有报道采用具有三维纳米结构的 WO_3 作为基体构筑直接电化学生物传感器。

本文采用溶剂热法并结合热处理成功地制备出了纳米线自组装海胆状氧化钨微球。这种氧化钨微球在固定蛋白质方面具有诸多优势。第一,已有的研究^[10]与本次实验结果都表明 WO_3 具有很优异的生物相容性,能够为蛋白质提供一个良好的生物微环境,有利于其保持生物结构的稳定;第二,组成海胆状氧化钨微球的纳米线直径小于 30 nm,这使其拥有大量的活性表面区域,有利于蛋白质的吸附。同时,纳米线还可以提供一个一维电子通路,促进蛋白质与电极表面的电子交换。此外,纳米线之间的空隙还可以成为电解质的扩散通路,电解质溶液中的底物可以较容易地接近固定于纳米线上的蛋白质,从而有利于提高蛋白质与底物之间有效碰撞的次数。可见,这种纳米线自组装海胆状氧化钨微球在酶的固定与生物传感器方面具有广阔的应用前景。

血红蛋白(Hb)是目前研究得最为清楚的蛋白质之一,而且相对价廉易得,因此已成为研究生物

大分子电化学的理想模型物。本文采用 Hb 作为模型蛋白质,用所制备的海胆状氧化钨作为固定基体材料,组装了直接电化学生物传感器,并研究了该生物传感器的电化学性质及对 H_2O_2 的检测性能。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

血红蛋白(Hb)与 Nafion(5 wt%)购自 Sigma 公司;六氯化钨(WCl_6)、无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)、磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)、磷酸二氢钠(NaH_2PO_4)、过氧化氢(H_2O_2 , 30 wt%)购自国药集团,均为分析纯;实验用水均为去离子水。

采用日本 Rigaku 的 D/Max-2200 型 X 射线衍射仪对样品的物相和结晶性进行分析, ($\text{Cu K}\alpha$ 辐射, $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$);采用 S-4800 型日立扫描电子显微镜对样品的形貌进行观察分析;采用 PerkinElmer Lambda 950 型紫外可见吸收光谱仪(UV-VIS)与 Bruker V70 型红外光谱仪(Fourier Transform Infrared, FT-IR)对复合膜中的 Hb 进行检测;使用辰华 660D 电化学工作站进行电化学测试。测试使用三电极体系,修饰的玻碳电极(GCE)为工作电极,铂丝电极为对电极, Ag/AgCl 电极为参比电极。

1.2 海胆状 WO_3 微球的制备

称量 0.6 g WCl_6 溶解于 60 mL 无水乙醇中,得到黄色透明溶液。将所得溶液转移至 100 mL 聚四氟乙烯内衬的水热釜中,并将其放置于 180 $^\circ\text{C}$ 的烘箱中保温 24 h,自然冷却至室温得到蓝色反应产物($\text{WO}_{2.72}$)。将反应产物用去离子水和无水乙醇分别洗涤三次,50 $^\circ\text{C}$ 干燥 24 h。对所得蓝色产物进行热处理,热处理温度为 450 $^\circ\text{C}$,升温速率为 1 $^\circ\text{C}/\text{min}$,保温 30 min 自然冷却至室温而得到黄色产物(WO_3)。

1.3 制备酶电极

玻碳电极(GCE)在使用前,分别在撒有 1.0 μm 、0.3 μm 、0.05 μm Al_2O_3 粉的麂皮上打磨成镜面,用去离子水冲洗,并用纯氮气吹干待用。采用简单的涂抹法制备修饰电极。首先,取 10 mg 所制备的 WO_3 微球加入 5 mL 去离子水中,超声分散并结合搅拌获得了 WO_3 分散液;随后,将 Hb 溶液(10 mg mL^{-1} 溶于 PBS, $\text{pH}=7.0$)、Nafion(5.0 wt%)与 WO_3 分散液按体积比 1:1:2 制成混合液(记为 I 液)。在此混合液中, Hb 为 2.5 mg mL^{-1} , WO_3 为 1 mg mL^{-1} , Nafion 为 1.25 wt%。用微量计量器取 4 μL I 液涂抹在抛光的 GCE 上,用烧杯盖上,使水分缓慢挥发,待完全干燥后在电

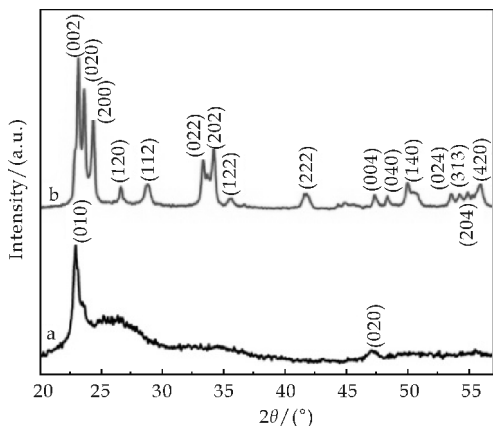
极表面形成一层均匀的复合膜,即制备出 Nafion/Hb/WO₃/GCE. 将所制成的修饰电极存储于 4 ℃ 的冰箱中待用.

作为对比,采用相同的工艺制备了 Nafion/Hb/GCE 与 Nafion/WO₃/GCE 两种电极. 在电化学测试之前,所用的修饰电极均需要在 pH 7.0 的 PBS 中浸泡 30 min,以除去表面粘附的杂质.

2 结果与讨论

2.1 海胆状 WO₃ 微球的表征

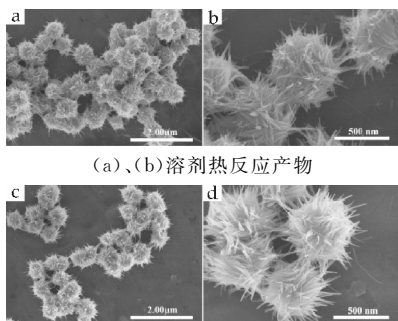
图 1 是不同阶段产物的 XRD 衍射图谱,其中曲线 a 为溶剂热反应产物的 XRD 衍射图谱,该曲线对应的是 WO_{2.72} 的标准图谱 (JCPDS No. 36-101)^[11];曲线 b 显示经过 450 ℃ 热处理,WO_{2.72} 完全转变成了 WO₃ (JCPDS No. 43-1035)^[11].



a: 水热反应产物; b: 热处理所得产物

图 1 不同阶段产物的 XRD 图谱

图 2 显示了不同阶段产物的 SEM 照片. 图 2 (a)、(b)为溶剂热反应产物 WO_{2.72} 不同放大倍数的 SEM 照片. 如图 2(a)所示,所得 WO_{2.72} 产物形貌均一,都为纳米线自组装的海胆状微球;图 2(b)显示纳米线直径约为 20 nm,微球直径约为 500 nm;图 2(c)与 2(d)显示 450 ℃ 热处理 30 min 未引起产物形貌的明显变化. 这可能是由于较温和的煅烧温度、缓慢的升温速率以及 WO₃ 与 WO_{2.72} 具有较为相似的晶体结构^[12].



(a)、(b)溶剂热反应产物

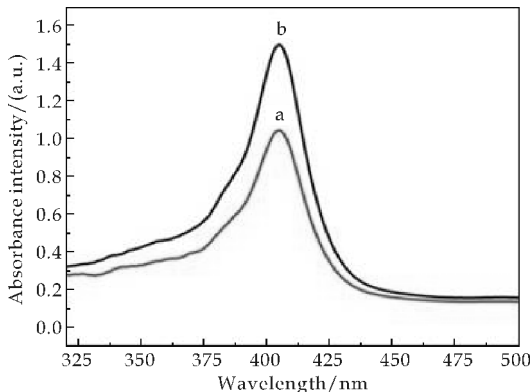
(c)、(d)热处理所得产物

图 2 不同阶段产物的 SEM 照片

2.2 Nafion/Hb/WO₃ 复合膜的光谱表征

血红素类蛋白质 Soret 吸收峰的位置能够反映血红素蛋白质构像的完整性信息,故 Soret 吸收峰位置的改变可以作为蛋白质是否变性的重要标志^[5,13]. 因此,利用 UV-Vis 光谱检测 Hb 的结构的变化情况.

图 3 为 Nafion/Hb/WO₃ 复合膜 (曲线 a) 和 Hb (曲线 b) 的 UV-Vis 谱图. Hb 的 PBS 溶液滴在石英片上制备的薄膜,其 Soret 吸收峰位置为 406.2 nm;Nafion/Hb/WO₃ 复合膜的 Soret 吸收峰位置为 405.4 nm,和纯 Hb 薄膜相比,其吸收峰位置几乎没有改变,故可以认为 Hb 在 Nafion/Hb/WO₃ 复合膜中保持了原有的结构.



a: Nafion/Hb/WO₃ 复合膜; b: 纯 Hb

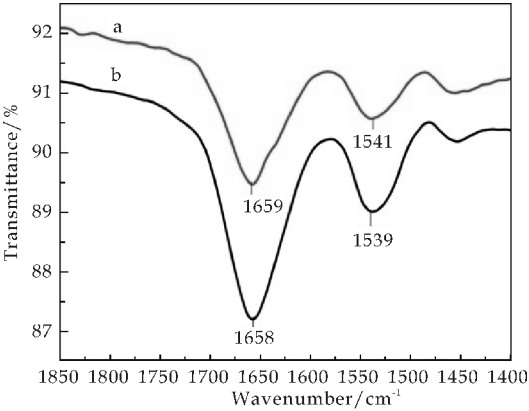
图 3 Hb 的 UV-Vis 光谱

红外光谱是研究蛋白质大分子二级结构的有効手段,故在电极表面复合膜中,Hb 的活性常用红外光谱进行分析^[7-13]. 在红外光谱中,蛋白质具有 Amide I 与 Amide II 两个特征吸收峰,这两个吸收峰可以提供蛋白质中肽键的许多细节信息. Amide I 吸收峰 (1 700~1 600 cm⁻¹) 是由于构成蛋白质骨架的肽键(-CO-NH-)中 C=O 的伸缩振动引起的;Amide II 吸收峰 (1 620~1 500 cm⁻¹) 是由于 N-H 的弯曲振动与 C-N 的伸缩振动共同引起的. Nafion 中不含有肽键,故不具有 Amide I 与 Amide II 吸收峰.

图 4 为 Nafion/Hb/WO₃ 复合膜 (曲线 a) 与纯 Hb (曲线 b) 的红外吸收光谱. 如图 4 所示,Nafion/Hb/WO₃ 复合膜具有与纯 Hb 几乎完全相同的 Amide I 与 Amide II 吸收峰,这说明 Hb 在复合膜中保持了原有的二级结构. 可见,WO₃ 具有良好的生物相容性,可以提供一个保护性的微环境以保持蛋白质的生物活性.

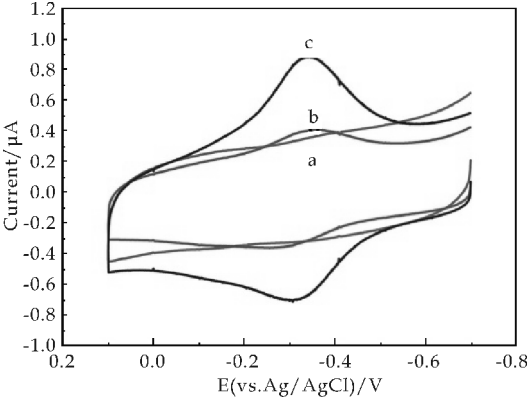
2.3 Hb 在 Nafion/Hb/WO₃ 复合膜中的直接电化学

如图 5 所示,Nafion/WO₃/GCE (b 曲线) 的循



a: Nafion/Hb/WO₃ 复合膜; b: 纯 Hb
图 4 Hb 的红外吸收光谱

环伏安曲线中无氧化峰与还原峰,表明在此扫描电压范围内海胆状 WO₃ 微球无电活性;Hb/Nafion/GCE(a 曲线)的循环伏安曲线有一对很弱的氧化还原峰,这是因为 Hb 的氧化还原中心包埋于蛋白质内部,要与 GCE 表面直接进行电子交换并不容易,而且会大量失活;Nafion/Hb/WO₃/GCE(c 曲线)的循环伏安曲线有一对清晰稳定的氧化还原峰,这对氧化还原峰代表 Hb(Fe^{III})/Hb(Fe^{II}) 氧化还原对的相互转化。



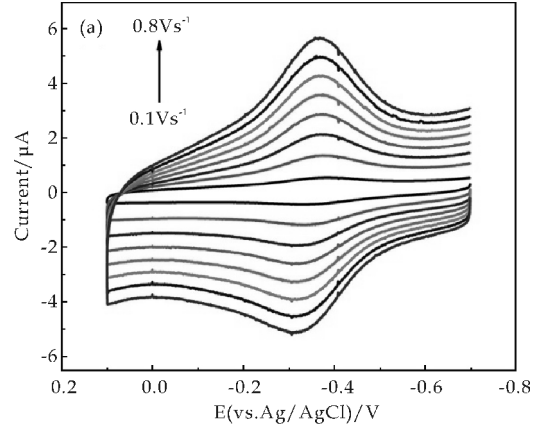
a: Nafion/Hb/GCE; b: Nafion/WO₃/GCE;
c: Nafion/Hb/WO₃/GCE

图 5 不同修饰电极在 0.1 mol · L⁻¹ 的 pH 7.0 PBS 缓冲溶液中的循环伏安曲线, 其中扫速为 0.1 V s⁻¹

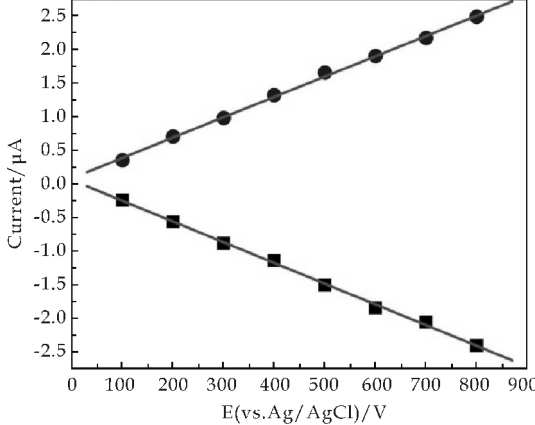
在此修饰电极上,Hb 的表观电位 $E^{\circ'}$ ($E^{\circ'}$ 定义为 $(E_{pa} + E_{pc})/2$,其中 E_{pa} 为氧化峰电位, E_{pc} 为还原峰电位) 为 0.352 (vs. Ag/AgCl),这与其他研究者制备的负载 Hb 的修饰电极所得结果一致^[14]. 峰间电位差 (ΔE_p) 的大小可以反映直接电子转移速率的快慢. 电位差越小,表明直接电子转移速率越快. Nafion/Hb/WO₃/GCE 的循环伏安曲线中 $\Delta E_p = 38$ mv,这表明在此修饰电极上电子转移是一个快速且准可逆的过程. 纳米线自组装海胆状 WO₃ 微球之所以可以促进 Hb 的直接电子转

移是由于纳米线可以为电子提供一个快速转移的通路。

Nafion/Hb/WO₃/GCE 在 PBS(0.1 M, pH=7) 中的循环伏安特性与扫描速率的关系如图 6 所示. 从图 6(a) 中可以看出,在 0.1~0.8 V s⁻¹ 的扫速范围内,Hb(Fe^{III})/Hb(Fe^{II}) 的氧化还原峰电流值随扫速的增大而增大,同时峰间电位差亦有少量增加. 氧化还原峰电流值与扫速成正比,其线性关系见图 6(b),这十分清楚地表明,在此修饰电极表面,Hb 与 GCE 之间的电子转移是表面控制的电化学过程. 采用 Laviron 模型^[15] 对这一表面控制电化学体系进行分析. 经计算,Hb 在 Nafion/Hb/WO₃/GCE 上的电子转移速率常数 (k_s) 约为 2.8 s⁻¹. 这说明电活性物质 Hb 在 Nafion/Hb/WO₃ 复合薄膜中具有较快的电子转移。



(a) 不同扫速条件下的循环伏安曲线



(b) 氧化峰与还原峰电流和扫速之间的关系

图 6 Nafion/Hb/WO₃/GCE 在 0.1 mol L⁻¹ 的 pH 7.0 PBS 缓冲溶液中扫速与电流的关系

Nafion/Hb/WO₃/GCE 的活性 Hb 表观覆盖度 (Γ^* , mol cm⁻²) 可利用公式 $\Gamma^* = Q/nFA$ 计算得出^[16],其中 Q 是氧化还原峰的积分电量, n 是 Hb 的反应电子转移数 ($n=1$), F 为法拉第常数, A 是电极几何表面积. 据此计算出固定在 Nafion/Hb/WO₃ 复合薄膜上具有电化学活性的 Hb 的表观覆盖度 Γ^* 为 3.32×10^{-10} mol cm⁻²,该值远高

于单层覆盖的理论值 ($1.89 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$)^[17]. 这表明多层 Hb 固定于 Nafion/Hb/WO₃ 复合薄膜中并参与了直接电子转移过程.

Hb 的直接电化学行为和溶液 pH 值具有十分密切的关系. 图 7 所示为 Nafion/Hb/WO₃/GCE 在不同 pH 的 PBS 缓冲液中的循环伏安曲线. 从图 7 中可以看出, 随 PBS 的 pH 值逐渐增大, Hb 的氧化峰与还原峰的峰电位均向负电位移动. 这种氧化还原电位的变化在测试 pH 值范围 (6.0~8.0) 内是可逆的, 在重复调节到相同的 pH 值时, 修饰电极的循环伏安曲线能够恢复, 峰位置和峰电流不会发生改变.

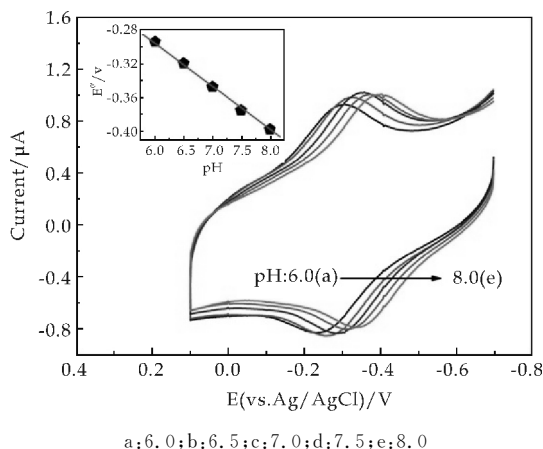


图 7 Nafion/Hb/WO₃/GCE 在不同 pH 值 0.1 mol L⁻¹ 的 PBS 缓冲溶液中的循环伏安曲线 (其中插图表现为表观电位与 pH 值的关系曲线)

实验考察了 E' 与测试底液 pH 值的关系, 如图 7 的内插图所示. Hb 的表观电位 (E') 随溶液的 pH 值变化而线性变化. 其斜率为 -52.6 mV pH^{-1} , 线性相关系数 $R=0.999$, 接近于质子-电子传递的理论值 -58.0 mV pH^{-1} . 这说明在 Nafion/Hb/WO₃ 复合薄膜中, Hb 的血红素辅基在发生单电子传递的同时, 还伴随有一个质子的得失. 其电极氧化还原反应的方程式为^[18]:



由图 7 还可以看出, 在 pH=7.0 的 PBS 中, Hb 的氧化还原峰电流都最大, 这是由于越接近于生物体内环境, Hb 的活性越高. 故选取 pH=7 作为生物传感器的检测条件.

2.4 Nafion/Hb/WO₃/GCE 的电催化性能

Hb 能对 O₂、H₂O₂、亚硝酸盐等物质进行电催化还原^[4,9,19]. 本文以 H₂O₂ 为例, 研究了 Nafion/Hb/WO₃/GCE 的电催化还原能力. 图 8 所示为 Nafion/Hb/WO₃/GCE 在含有不同浓度 H₂O₂ 的 PBS (0.1 M, pH 7.0) 中所测得的循环伏安曲线.

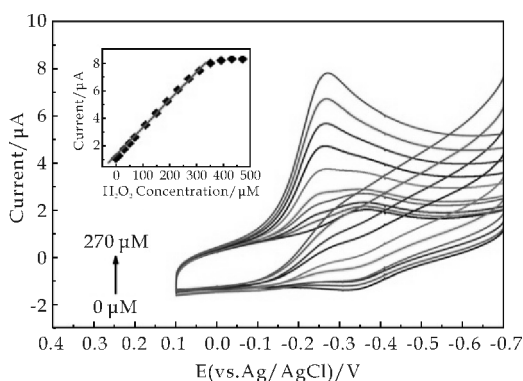
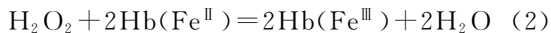


图 8 Nafion/Hb/WO₃/GCE 在含不同浓度 H₂O₂ 的 0.1 mol L⁻¹ 的 pH 7.0 PBS 缓冲溶液中的循环伏安图 (H₂O₂ 的浓度分别为: 0 μm、10 μm、30 μm、50 μm、70 μm、110 μm、150 μm、190 μm、230 μm、270 μm), 插图为 H₂O₂ 浓度与相应的催化还原电流之间的关系图

当未加入 H₂O₂ 时, 曲线有一对可逆的氧化还原峰. 随着 H₂O₂ 的加入, 还原峰电流快速增加, 氧化峰电流减小直至消失, 这表明 H₂O₂ 在电极表面发生的是电催化还原反应. 其电催化还原反应的方程式为^[18]:



当 H₂O₂ 大于 300 μm 时, 还原峰电流基本不变, 且已达到饱和, 说明这是一个典型的 Michaelis-Menten 动力学过程. 在酶催化反应中表观米氏常数 (K_M^{app}) 是酶-底物反应动力学的重要指标, 根据 Lineweaver-Burk 方程的电化学形式^[20]:

$$\frac{1}{I_s} = \frac{1}{I_{\max}} + \frac{K_M^{app}}{I_{\max} C} \quad (3)$$

其中, I_s 是加底物后的稳态电流, I_{\max} 是在饱和和底物状态下所测得的最大电流, C 是底物的体积浓度. 利用双倒数作图法 ($1/I_s \sim 1/[\text{H}_2\text{O}_2]$) 可以计算出此催化反应的表观米氏常数为 $129 \mu\text{mol/L}$, 这一值相对较低^[4,9,21]. K_M^{app} 值越小, 说明酶对底物的催化能力越强. 该体系的 K_M^{app} 较低说明复合膜中的 Hb 对 H₂O₂ 具有较好的催化能力, 这主要是由于纳米线自组装海胆状 WO₃ 微球具有良好的生物相容性, 使得 Hb 和底物之间的反应能够很好地进行.

2.5 Nafion/Hb/WO₃/GCE 对 H₂O₂ 的生物传感性

采用计时电流法研究 Nafion/Hb/WO₃/GCE 针对 H₂O₂ 的生物传感性能. 在工作电位为 0.35 V 条件下, 向 PBS (0.1 M, pH 7.0) 中连续加入一定浓度的 H₂O₂ 溶液后, 得到一系列的电流响应, 如图 9 所示. 当加入 H₂O₂ 后, 还原电流快速增大

到一个稳定值,且在 3 s 内达到 95% 的电流响应,表明 Nafion/Hb/WO₃/GCE 对 H₂O₂ 具有快速响应.

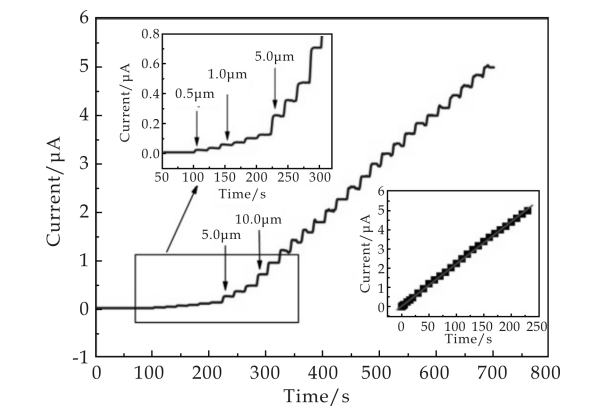


图 9 Nafion/Hb/WO₃/GCE 对 H₂O₂ 浓度变化的计时电流响应曲线及 H₂O₂ 浓度与电流响应之间的关系图

图 9 内插图 of 稳态电流与 H₂O₂ 浓度的校正曲线图. 如图 9 所示,电流与 H₂O₂ 浓度之间具有明确的线性关系,线性范围为 0.5~230 μm($\gamma=0.998, n=31$),检测限为 0.1 μm(信噪比 S/N=3). 将此体系下的传感器与其它已报道的传感器等对 H₂O₂ 的传感性能进行了对比,如表 1 所示^[22]. 由表 1 可知,Nafion/Hb/WO₃/GCE 具有较低的检出限和较宽线性范围,这归功于纳米线自组装海胆状 WO₃ 微球的优异生物相容性和良好的电子导通作用.

表 1 不同修饰电极对 H ₂ O ₂ 检测性能的比较			
修饰电极	线性范围/ μm	检测限/ μm	参考文献
Nafion/Hb/TiO ₂ -rGO/GCE	0.1-145	0.01	[21]
Hb/ZnO-MWCNT/ Nafion/GCE	1-80	0.85	[22]
Hb/Chit-[bmim]PF ₆ /TiO ₂ -Gr/GCE	1-1 170	0.3	[23]
HRP/TiO ₂ /Nafion/GCE	0.4-140	0.05	[6]
Mb/TiC/chit/GCE	0.5-50	0.2	[24]
Nafion/Hb/WO ₃ /GCE	0.5-230	0.1	本研究

注:TiO₂ NSsT, 多壁碳纳米管;CMC, 羧甲基纤维素;[bmim]BF₄-rGO, TiO₂ 纳米片修饰还原氧化石墨烯纳米复合材料;MWCN, 离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐;Mb, 肌红蛋白;Chit, 壳聚糖

2.6 传感器的稳定性与再现性

本文还研究了所组装生物传感器的长效稳定性. 将该修饰电极存放在 4 ℃ 冰箱中,30 天之后再 用其检测 10 μm H₂O₂,实验结果显示相对于刚制备好的修饰电极,电流响应降低为原来的 91.8%,说明固定在电极表面上的 Hb 能够长时间地保持其生物活性^[23]. 这应归功于所制备的纳米线自组装 WO₃ 微球具有良好的生物相容性,可以为 Hb 提供一个保护性微环境,以维持其生物结构.

同时研究了该生物传感器的重现性. 平行制备了 6 组相同的 Nafion/Hb/WO₃/GCE,并对 10 μm H₂O₂ 进行平行检测,相对标准偏差(RSD)为 3.

7%,表明 Nafion/Hb/WO₃/GCE 具有良好的重现性.

3 结论

采用溶剂热法结合高温热处理,制备出了纳米线自组装海胆状 WO₃ 微球,并将其应用于 Hb 电化学生物传感器的构建. 光谱实验结果表明,Hb 在 Nafion/Hb/WO₃ 复合膜中保持了其天然构象;电化学实验表明,所制备的直接电化学生物传感器对 H₂O₂ 具有优异的传感性能,具有较宽的线性范围(0.5~230 μM)和极低的检测极限(0.1 μM),以及较好的稳定性与再现性. 这种纳米线自组装海胆状 WO₃ 微球是制备电化学生物传感器的一种优异基体材料,在生物医学与环境监测方面具有十分广阔的应用前景.

参考文献

[1] Hamachi I, Fujita A, Kunitake T. Protein engineering using molecular assembly: Functional conversion of cytochrome c via noncovalent interactions[J]. J. Am. Chem. Soc., 1997, 119(39): 9 096-9 102.

[2] Legar C, Elloitt S. J, Hoke K. R, et al. Enzyme electrokinetics: Using protein film voltammetry to investigate redox enzymes and their mechanisms [J]. Biochemistry, 2003, 42(29): 8 653-8 662.

[3] Zhihong Z, Lining Q, Qingjuan N, et al. Urchinlike MnO₂ nanoparticles for the direct electrochemistry of hemoglobin with carbon ionic liquid electrode[J]. Biosens. Bioelectron., 2011, 26(5): 2 119-2 124.

[4] M. Lwasaki, M. Hare. Cobalt ion-doped TiO₂ photocatalyst reponse to visible light[J]. J Colloid Interface Sci, 2000, 224(1): 202-204

[5] Sheng Q. L, Zheng J. B, Shangguan X. D, et al. Direct electrochemistry and electrocatalysis of heme-proteins immobilized in porous carbon nanofiber/room-temperature ionic liquid composite film[J]. Electrochim. Acta, 2010, 55(9): 3 185-3 191.

[6] Wang C, Han X, Xu P, et al. Controlled synthesis of hierarchical nickel and morphology-dependent electromagnetic properties[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(7): 3 196-3 203.

[7] Sheying D, Penghui Z, Hui L, et al. Direct electrochemistry and electrocatalysis of hemoglobin in composite film based on ionic liquid and NiO microspheres with different morphologies[J]. Biosens. Bioelectron., 2011, 26(10): 4 082-4 087.

(下转第 81 页)



* 文章编号:1000-5811(2015)05-0056-04

溶胶-凝胶法合成 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 复合材料及其合成活化能研究

夏 傲, 黄剑锋, 谈国强

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以 NH_4VO_3 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 H_3PO_4 为主要原料, 柠檬酸为络合剂, 采用溶胶-凝胶法合成了 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 复合材料. 借助 X 射线衍射、扫描电镜等测试手段研究了煅烧温度对产物物相、微观形貌和电化学性能的影响. 结果表明, $750\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 6 h 合成的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 样品具有单一纯相的单斜晶体结构, 0.5 C 和 1 C 倍率的首次放电比容量分别达 135.1 和 $109.1\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 50 次循环后的容量保持率分别为 88% 和 85%. 采用 Kissinger 方法研究了 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的合成活化能, 为 $92.4\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

关键词:磷酸钒锂; 正极材料; 溶胶-凝胶法; 合成活化能

中图分类号: TM53

文献标志码: A

Preparation and synthesized activation energy of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composites by sol-gel method

XIA Ao, HUANG Jian-feng, TAN Guo-qiang

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

Abstract: $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composites were prepared via a sol-gel process using NH_4VO_3 , $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ and H_3PO_4 as raw materials and citric acid as complexing agent. The influences of calcination temperature on the phase composition, microstructure and electrochemical properties of the composites were characterized by XRD, SEM, TEM and electrochemical methods, etc. The compound synthesized at $750\text{ }^\circ\text{C}$ take on pure monoclinic crystal structure, which exhibit the highest initial discharge capacity ($135.1\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at 0.5 C and $109.1\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at 1 C, respectively) and good capacity retention (88% at 0.5 C and 85% at 1 C after 50 cycles, respectively) in the voltage range of 3.0~4.6 V. The synthesized activation energy of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ is $92.4\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, which was investigated by Kissinger method.

Key words: lithium vanadium phosphate; cathode materials; sol-gel method; synthesized activation energy

* 收稿日期: 2015-07-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(51002092, 51172135); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ15-04); 陕西科技大学学术骨干培育计划项目(XSG(4)005)

作者简介: 夏 傲(1981—), 女, 安徽寿县人, 副教授, 博士, 研究方向: 功能陶瓷材料

0 引言

作为新一代锂离子电池正极材料,单斜结构 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 具有热稳定性好,充放电电压大,放电比容量高及安全性能优异等特点^[1,2]. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 每一单位单元可以可逆脱出/嵌入 3 个 Li^+ ,是目前所发现的磷酸盐锂离子正极材料中比容量 ($197\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) 最高的材料^[3]. 尽管如此,但是 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的电子电导率较低,导致高倍率充放电时比容量过低^[4,5]. 碳具有良好的导电性,将 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 与碳复合有助于提高 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的电子电导率,进而提高其电化学性能.

目前制备 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的方法有高温固相法^[6,7]、溶胶-凝胶法^[8-10]和微波法^[11-13]. 其中,溶胶-凝胶法具有反应温度较低,合成产物的纯度高、结晶性好等优点. 本研究采用溶胶-凝胶法合成了 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 复合材料,对所得粉体的物理性能和电化学性能做了表征,计算了溶胶-凝胶法合成 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 粉体的活化能.

1 实验部分

1.1 样品制备

按 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4VO_3 、 H_3PO_4 和柠檬酸的摩尔比为 3 : 2 : 3 : 2 的比例将所有原料溶于去离子水中并混合均匀. 80 °C 下搅拌溶液直至蓝色凝胶生成. 将蓝色凝胶放入烘箱内,在 100 °C 干燥 15 h 得到干凝胶,再将干凝胶研磨得到粉体. 将干凝胶粉在 N_2 保护高温炉中于 300 °C 热处理 3 h,再升温至 600 °C ~ 800 °C 煅烧 6 h,制得 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 复合材料.

1.2 电池组装

按 87 : 7 : 6 的质量百分比分别称取一定量的活性物质 ($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$)、导电剂炭黑和粘结剂聚偏氟乙烯 (PVDF). 将以上三种物质溶于 N 甲基吡咯烷酮中制成浆料,再涂布于 Al 箔表面. 将 Al 箔在 80 °C 真空干燥 24 h 后,裁剪成直径 1.4 cm 的扣式电池的正极圆片. 以金属锂片为负极,1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC}$ (体积比 1 : 1 : 1) 溶液作电解液,Celgard 2320 微孔聚丙烯膜为隔膜,在充满氩气的手套箱中组装 CR2025 型扣式电池.

1.3 性能测试

利用日本理学 Rigaku 公司生产的自动 D/max2200PC 型 X 射线衍射仪进行物相分析,采用

JSM-6390A 型扫描电子显微镜和 JEM-3010 型透射电子显微镜观察产物的微观形貌;采用 BET 3H-2000 BET—A 氮吸附比表面分析仪测试粉体的比表面积;采用 EDS 能谱仪 (EDAX-TSL) 对粉体进行元素分析;采用武汉蓝电电子股份有限公司生产的 CT2001A 电池测试系统测试电池的充放电容量和循环寿命,测试温度 25 °C,测试电压范围 3.0~4.6 V,充放电倍率 1 C 为 $170\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 样品的成份分析

图 1 为干凝胶及经不同温度煅烧所得样品的 XRD 图谱. 由图可见,未经煅烧的干凝胶主要呈非晶态,其中没有目标产物 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$,仅有少量的 VO_2 . 650 °C 煅烧时, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 相生成,但是由于温度较低,产物结晶度不好,衍射峰强度较低. 700 °C 以上温度煅烧所得产物的 XRD 图谱与标准卡片 PDF No. 43-0526 对应一致,说明所有样品均属单斜晶系,具有 P21/n 空间群结构.

此外,随着煅烧温度的升高,产物的结晶度越来越好,衍射峰强度增大. 但是 800 °C 煅烧时,产物中出现少量杂相 $\text{LiV}(\text{P}_2\text{O}_7)$. 经比较发现,750 °C 煅烧所得样品结晶性较好且纯度高. 煅烧过程中柠檬酸在高温下热解生成碳,其中一部分碳用于还原高价 V 离子,另一部分留在产物中,可以提高材料的电导率^[14,15].

图 2 为 750 °C 合成样品中的元素 P、V 和 C 的分布图,可以看出 P、V 两种元素分布较稠密且均匀,C 元素分布均匀但是稀疏,这可能是由于碳分布在 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 颗粒表面所致.

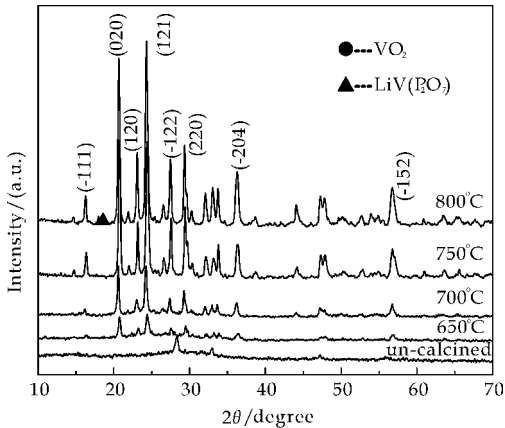


图 1 不同煅烧温度下所得样品的 XRD 图谱

2.2 微观形貌分析

图 3 为 650 °C、700 °C、750 °C 和 800 °C 煅烧所

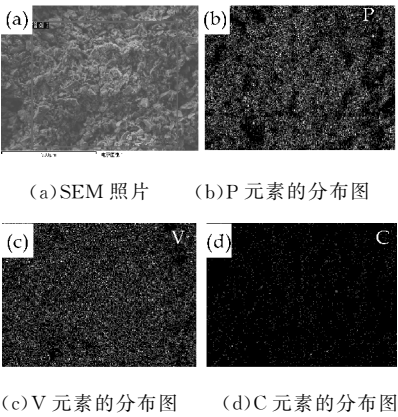


图 2 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 中元素
P、V 和 C 的分布图

得 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 粉体的 SEM 照片。650 °C 煅烧所得产物颗粒较为细小和蓬松,棱角不够分明,可能是由于煅烧温度低,晶体发育不完全所致。随着煅烧温度的升高,晶体发育完整,颗粒尺寸逐渐变大,表面更光滑。由图可见,700 °C 和 750 °C 煅烧所得粉体颗粒较为均匀,而 800 °C 煅烧所得粉体的颗粒尺寸最大。比表面积测试表明 700 °C、750 °C 和 800 °C 合成样品的比表面积分别为 8.701、8.634 和 7.872 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。活性材料的颗粒尺寸越小、比表面积越大,其与电解液之间的接触就越充分,有利于电化学性能的提高^[16,17]。

图 4 为 750 °C 煅烧 6 h 所得 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的 TEM 照片。从图中可以看出,颗粒有团聚,形状不规则。照片中颜色较浅、类似纱状的疏松物为碳,碳层包覆在 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 晶体表面。

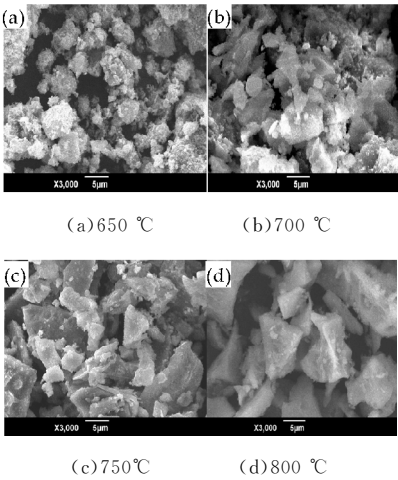


图 3 不同煅烧温度下所得 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$
粉体的 SEM 照片

2.3 电化学性能分析

图 5 为不同温度下煅烧 6 h 所得 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 在 0.5 C 倍率、3.0~4.6 V 区间的首次

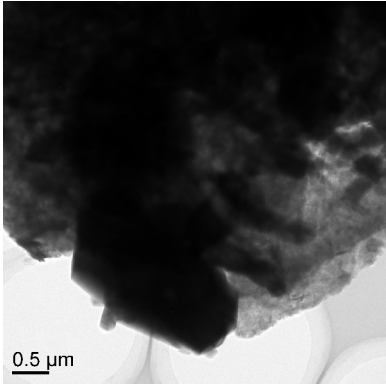


图 4 750 °C 煅烧 6 h 所得 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$
的 TEM 照片

充放电曲线。从图中可以看出,煅烧温度为 700 °C、750 °C 和 800 °C 时,复合材料的首次放电比容量分别为 101.2、135.1 和 128.8 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,即煅烧温度由 700 °C 升至 750 °C 时,首次放电比容量增大,煅烧温度进一步提高,比容量又降低。

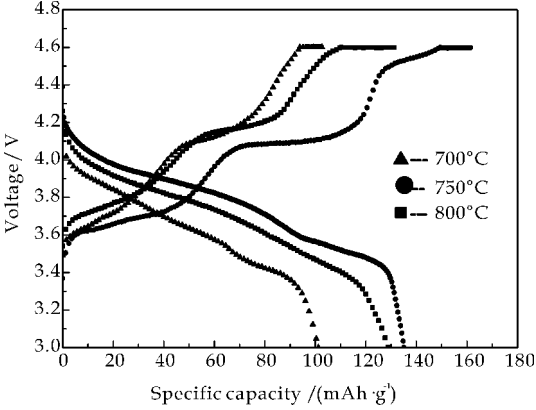
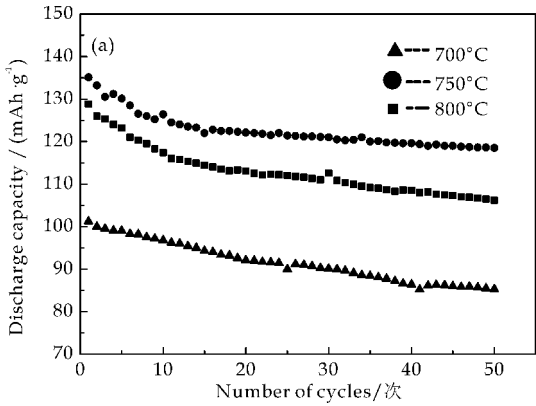


图 5 不同温度下煅烧 6 h 所得 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$
在 0.5 C 倍率的首次充放电曲线

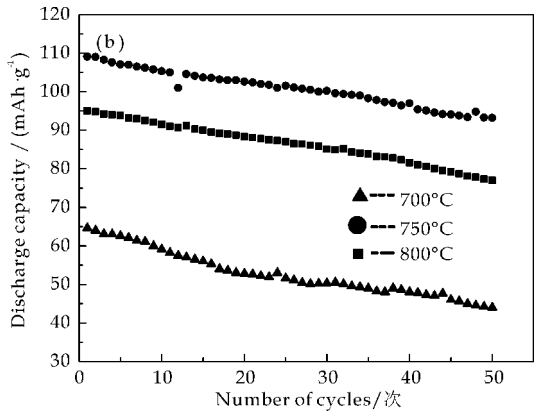
图 6 为不同煅烧温度下制得的样品在 0.5 C 和 1 C 倍率下的循环性能曲线,循环周期为 50 次。0.5 C 倍率下,煅烧温度为 700 °C、750 °C 和 800 °C 对应的三组样品的比容量保持率分别为 84%、88% 和 83%。1 C 倍率下,相应的三组样品的首次放电比容量分别为 109.1、95.0 和 64.6 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,容量保持率分别为 68%、85% 和 80%。

由此可见,两种倍率条件下,750 °C 合成的样品具有最高的放电比容量和容量保持率。从以上实验结果可以看出,煅烧温度对 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 样品的电化学性能有重要影响。700 °C 时,煅烧温度较低, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 晶相发育不完全,导致电化学性能较差。750 °C 时,晶相发育充分,样品的纯度高且颗粒尺寸较小,因此具有较高的电化学性能。煅烧温度进一步升高到 800 °C 时,产物中有杂相生成,样品纯度降低。此外,晶体进一步发育,尺寸过

大,对于正极材料,颗粒尺寸越大, Li^+ 离子在颗粒内部的扩散路径越长,不利于 Li^+ 离子的脱嵌,从而导致电化学性能变差^[18].



(a)0.5 C 倍率的循环性能曲线



(b)1C 倍率的循环性能曲线

图 6 不同温度下煅烧 6 h 所得 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 在不同倍率的循环性能曲线

2.4 合成活化能研究

为了研究热处理过程中 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 相形成的反应活化能,实验中测试了不同升温速度的 DSC 曲线,并借助 Kissinger 方程进行计算. Kissinger 方法假定热分析曲线峰值温度处的反应速率最大^[19]. 满足关系式:

$$d\alpha/dt = A (1 - \alpha)^n \exp[-E/(RT)] \quad (1)$$

式中, α 为相变体积分数, t 为时间, A 为频率因子, n 为反应级数, E 为反应活化能, T 为温度, R 为气体常数. 若 α_{max} 与升温速率 Φ 无关,则存在关系式:

$$d\ln(\Phi/T_c^2)/d(T_c^{-1}) = -E/R \quad (2)$$

式中, Φ 为升温速率, T_c 为合成温度(DSC 曲线的峰顶对应的温度). 对 $\ln(\Phi/T_c^2) - T_c^{-1}$ 作图,直线斜率即为 $-E/R$,从而可以计算出合成活化能.

表 1 不同升温速率下 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的合成温度

Heating Rate/($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	$T_c/^{\circ}\text{C}$
5	647
10	669
15	715
20	742

表 1 为不同升温速率下合成 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的 T_c 温度,可见随着升温速率的提高,DSC 曲线的放热峰向高温移动. 由此作出 $\ln(\Phi/T_c^2) - T_c^{-1}$ 关系图如图 7 所示,可以看出,在所测量温度区域,反应满足阿伦尼乌斯(Arrhenius)定律,通过计算得出 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的合成活化能为 $92.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

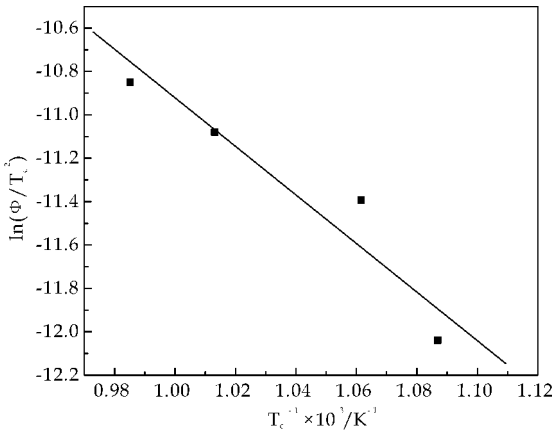


图 7 $\ln(\Phi/T_c^2) - T_c^{-1}$ 关系图

3 结论

以 NH_4VO_3 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 H_3PO_4 和柠檬酸为原料,采用溶胶-凝胶法制备了 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 复合材料. XRD 分析表明,随着温度的升高,产物的结晶性变好. 750 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 6 h 合成的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 复合材料在 0.5 C 倍率的首次放电比容量为 $135.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,50 次循环后的容量保持率为 88%. 采用 Kissinger 方程计算得到 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的合成活化能为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

参考文献

[1] Zhu X, Liu Y, Geng L, et al. Synthesis and characteristics of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as cathode materials for lithium-ion batteries[J]. Solid State Ionics, 2008, 179(5): 1 679-1 682.
[2] Chen Q, Wang J, Tang Z, et al. Electrochemical performance of the carbon coated $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode material synthesized by a sol-gel method[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(8): 5 251-5 257.



* 文章编号:1000-5811(2015)05-0060-06

C/C-ZrC 复合材料抗烧蚀性能研究

李翠艳, 畅丽媛, 曹丽云, 费杰, 孔新刚

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:本文采用微波水热技术在碳纤维预制体中原位合成 ZrO_2 , 经热梯度化学气相渗透致密化和高温石墨化处理, 制备了 C/C-ZrC 复合材料. 利用氧乙炔焰测试 C/C-ZrC 复合材料的抗烧蚀性能, 研究了 ZrC 含量对复合材料抗烧蚀性能的影响规律; 借助 XRD、SEM 等测试手段分析复合材料烧蚀前后的物相及微观结构. 研究表明: C/C 复合材料内的 ZrO_2 经碳热还原反应后转变为亚微米级 ZrC 颗粒, 可弥散分布在基体碳中. 当 ZrC 含量为 7.33 wt% 时, 复合材料呈现出最低的烧蚀率, 相比 C/C 复合材料, 线烧蚀率和质量烧蚀率分别降低了 27.1% 和 37.9%. 当 ZrC 含量为 8.92 wt% 时, 复合材料中裂纹的增加是烧蚀性能降低的主要原因. 裂纹不仅提供了氧扩散通道加速碳的氧化, 而且裂纹的增加降低了复合材料的导热系数, 使复合材料在烧蚀过程具有较高的表面温度以加速复合材料的烧蚀.

关键词: C/C 复合材料; 微波水热; ZrC; 烧蚀性能

中图分类号: TB332

文献标志码: A

The ablation resistance properties of C/C-ZrC composites

LI Cui-yan, CHANG Li-yuan, CAO Li-yun, FEI Jie, KONG Xin-gang

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

Abstract: The C/C-ZrC composites were prepared by the following process. First, zirconia was introduced into the carbon fiber preforms by a microwave-hydrothermal reaction. And then, the C/C-ZrC composites were densified by thermal gradient chemical vapor infiltration. The ablation property of the composites was performed with an oxyacetylene torch. The effect of the addition of ZrC on the ablation resistance of the composites was studied. The phase and microstructure of the composites were analyzed by XRD and SEM. Results show that the ZrO_2 in the composites was fully converted into submicrometer ZrC by a carbothermal reduction reaction of ZrO_2 with pyrocarbon. The ZrC grain is uniformly embedded in the carbon matrix. The C/C composites containing 7.33 wt% ZrC exhibit the best ablation resistance. Compared with the C/C composites, the linear and mass ablation rate was reduced by 27.1% and 37.9% respectively. The decrease in the ablation resistance of the composites is attributed to the increasing number of cracks in the composites, when the ZrC content is 8.92 wt%.

* 收稿日期: 2015-04-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(51302160); 陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2014JQ6226); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ14-15)

作者简介: 李翠艳(1979—), 女, 陕西西安人, 讲师, 博士, 研究方向: 纳米材料及复合材料

Oxidation is accelerated by the cracks in the composites as they enable the oxidizing agent to diffuse. Furthermore, cracks can reduce the thermal conductivity of the composites, which results in an increase in ablation temperature and acceleration of ablation.

Key words: C/C composites; microwave-hydrothermal; ZrC; ablation

0 引言

碳/碳(C/C)复合材料具有低密度、抗热震、高导热率和低的热膨胀系数等特性,被认为是最理想的超高温结构材料之一,但 C/C 复合材料在高温和高速气流下显著氧化和烧蚀,限制了其在航空航天领域的应用^[1,2].

ZrC 是一种难熔金属碳化物,熔点高达 3 540 °C,化学稳定性好,抗热震性能好^[3]. 其氧化产物 ZrO₂ 的熔点为 2 700 °C,且具有较低的蒸汽压,在烧蚀条件下形成玻璃态保护膜可降低氧扩散率,同时提高 C/C 复合材料的抗冲刷能力^[4]. 把 ZrC 引入 C/C 复合材料制备成 C/C-ZrC 复合材料,综合了超高温陶瓷的高熔点、高化学稳定性和 C/C 复合材料作为纤维复合材料和碳材料的优点,是提高 C/C 复合材料抗烧蚀性能的有效方法之一.

崔红等^[5]通过将难熔金属氧化物粉体加入到浸渍树脂制得 ZrC 含量不同的 C/C 复合材料,采用电弧驻点烧蚀测试复合材料抗烧蚀性能,结果表明:掺杂量为 5 wt% ZrC 的复合材料展现出最优的抗烧蚀性能,当驻点压力为 2.0 MPa,其线烧蚀率为 0.23 mm/s.

沈学涛等^[6]采用难熔金属盐溶液浸渍法制备了 C/C-ZrC 复合材料,研究了复合材料在氧乙炔烧蚀条件的烧蚀性能. 结果表明:在氧乙炔烧蚀条件下,当 ZrC 含量为 4.14 wt% 时,复合材料线烧蚀率和质量烧蚀率分别为 5.1×10^{-4} mm/s 和 6.2×10^{-4} g/s. 武海棠等^[7]以聚合有机锆和 PCS 为原料,采用前驱体浸渍裂解工艺制备了 C/C-ZrC-SiC 复合材料,其质量烧蚀率和线烧蚀率随着 ZrC 含量的增加先减小后增大,其中 ZrC 含量为 17.45 vol% 的复合材料具有最优的抗烧蚀性能,即在等离子焰烧蚀 300 s 后,其质量烧蚀率仅为 1.77 mg/s,线烧蚀率为 0.55 μ m/s. Wang 等^[8,9]通过反应熔融浸渗工艺成功制备出 C/C-ZrC 和 C/C-SiC-ZrC 复合材料,并研究了材料形成的反应动力学机理及抗烧蚀性能,氧乙炔烧蚀条件下 C/C-ZrC 复合材料线烧蚀率和质量烧蚀率分别为 0.002 mm/s 和 0.004 g/s. 李照谦等^[10]采用等温化学气相渗透结合反应熔融浸渍的方法制备了 C/C-SiC-ZrC 复合

材料,研究了复合材料的微观结构和烧蚀性能,结果表明当熔融反应温度为 2 300 °C 时,C/C-SiC-ZrC 复合材料在氧乙炔烧蚀条下具有优异的烧蚀性能,线烧蚀率和质量烧蚀率分别为 1.33 μ m/s 和 0.24 mg/s.

上述工艺将 ZrC 颗粒引入 C/C 复合材料中有效的改善了复合材料的抗烧蚀性能,然而制备过程中存在 ZrC 颗粒分布不均、高温熔液对碳纤维损伤、且部分液态前驱体具有毒性等问题,限制了复合材料抗烧蚀性能的进一步提高.

水热技术是在亚临界和超临界条件下进行的合成反应,水热的超临界流体状态下物质具有传输速度快且渗透能力强的特点. 结合微波加热的特点,微波水热反应不仅可以有效提高材料制备的效率,而且生成的氧化物易于在 C/C 复合材料中形成弥散分布,有利于烧蚀性能的提高. 曹丽云等^[11]已采用微波水热技术将 Al(PO₃)₃ 颗粒用于 C/C 复合材料的低温抗氧化改性. 经 473 K、60 min 微波水热改性的 C/C 复合材料在 973 K 空气下氧化 10 h 后,质量失重仅为 11 mg/cm².

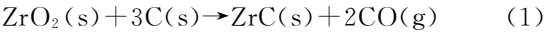
本研究利用微波水热反应将 ZrO₂ 颗粒引入 C/C 复合材料,经热梯度化学气相渗透(TCVD)致密化和高温石墨化处理,制备了 C/C-ZrC 复合材料,研究了 ZrC 的加入量对 C/C 复合材料抗烧蚀性能的影响规律及复合材料的抗烧蚀机理.

1 实验部分

1.1 C/C-ZrC 复合材料的制备

首先将碳纤维预制体置于等温化学气相沉积炉沉积,得到含有预碳层的碳纤维预制体(~ 0.72 g/cm³),将预制体加工成 $\Phi 30$ mm \times 10 mm 的圆片样;以 ZrCl₄ 为锆源前驱物,配置 0.5 mol/L 的 ZrCl₄ 溶液,并用浓度为 2 mol/L 的 NaOH 溶液调节溶液的 pH 值为 13;然后将预制体圆片样与配置好的 ZrCl₄ 溶液一同置于反应罐内,进行微波水热反应,微波水热反应温度为 200 °C,时间为 40 min;微波水热反应将 ZrO₂ 颗粒引入碳纤维预制体内,然后进行 TCVD 热解碳致密化,最后将致密化后的试样在氩气气氛进行高温处理得到 C/C-ZrC 复合材料,高温处理过程中引入到碳纤维预制

体中的 ZrO_2 与碳发生碳热还原反应,如式(1)所示:



C/C-ZrC 复合材料中 ZrC 的含量通过微波水热反应次数控制,根据公式(2)可以计算出复合材料中 ZrC 的质量百分含量.

$$C_{\text{ZrC}} = \frac{M_{\text{ZrC}} \times (m_1 - m_0)}{M_{\text{ZrO}_2} \times m} \times 100\% \quad (2)$$

式中: m_0 —微波水热处理前碳纤维预制体的质量(g); m_1 —微波水热处理后含 ZrO_2 碳纤维预制体的质量(g); $m_1 - m_0$ —引入到碳纤维预制体中 ZrO_2 的质量(g); m —制备的复合材料的最终质量(g); M_{ZrC} 和 M_{ZrO_2} 分别为 ZrC 和 ZrO_2 的分子量.

1.2 测试与表征

C/C-ZrC 复合材料的密度用体积密度表征,即分别测定试样的质量和体积,根据式(3)计算出材料的密度.

$$m = \rho V \quad (3)$$

式中: m —试样质量(g); V —试样体积(cm^3).

氧乙炔烧蚀测试按照 GJB323A-96 标准进行,将制备的复合材料加工成圆柱状试样,试样尺寸为 $\Phi 30 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$.烧蚀时喷嘴到试样初始表面的距离都是 10 mm.烧蚀开始时,喷枪将约 $2\,800\text{ }^\circ\text{C} \sim 3\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 的焰流以 90 ° 角冲蚀试样中心,烧蚀的时间为 60 s,试样表面中心区域的烧蚀温度通过光学高温计测量.通过测量试样烧蚀时间、烧蚀前后试样的厚度和质量变化来计算材料的烧蚀率.分别用线烧蚀率(R_l ,式(4))和质量烧蚀率(R_m ,式(5))表征材料的烧蚀性能.

$$R_l = \frac{d_0 - d_1}{t} \quad (4)$$

$$R_m = \frac{m_0 - m_1}{t} \quad (5)$$

式中, R_l —试样的线烧蚀率(mm/s); d_0 —试样烧蚀前的中心厚度(mm); d_1 —试样烧蚀后的中心厚度(mm); R_m —试样的质量烧蚀率(g/s); m_0 —试样烧蚀前质量(g); m_1 —试样烧蚀后的质量(g); t —烧蚀时间(s).

采用 X 射线衍射仪(XRD,X'pert Highscore)对复合材料的物相进行测定.实验条件为 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 线,X-射线波长 $\lambda = 0.154\,056 \text{ nm}$,管压 40 kv,管流 40 mA, 2θ 扫描范围度 $15\text{ }^\circ \sim 85\text{ }^\circ$,步宽 0.02 ° .采用 JSM-6460 型扫描电镜(SEM)观察材料的微观组织形貌和试样烧蚀前后的表面形貌.

2 结果与讨论

2.1 C/C-ZrC 复合材料物相与微观结构分析

表 1 给出了所制备的 C/C-ZrC 复合材料密度和 ZrC 含量数据.可以看出,复合材料的密度随着 ZrC 含量增加而略有增大,这主要是由于 ZrC 具有高的密度,约为 6.70 g/cm^3 .

表 1 不同 ZrC 含量 C/C-ZrC 复合材料密度

试样	ZrC 含量/(wt%)	密度/(g/cm^3)
C/C	0	1.770
C/C-ZrC-2.25	2.25	1.773
C/C-ZrC-4.12	4.12	1.778
C/C-ZrC-5.65	5.65	1.781
C/C-ZrC-7.33	7.33	1.793
C/C-ZrC-8.92	8.92	1.802

图 1 为所制备复合材料的 XRD 图谱,可以看出在 XRD 图谱中的 26.3 ° 、 42.5 ° 和 49.5 ° 分别对应了碳的(0 0 2)、(0 2 0)及(1 0 0)晶面的衍射峰.图谱中 32.8 ° 、 38.1 ° 、 55.1 ° 和 65.7 ° 分别对应了 ZrC 的(1 1 1)、(2 0 0)、(2 2 0)和(3 1 1)面的衍射峰,表明采用微波水热在碳纤维预制体内引入的 ZrO_2 颗粒经高温石墨化处理转变为 ZrC,实现将 ZrC 引入 C/C 复合材料的目,且随着 ZrC 含量的增加,C/C-ZrC 复合材料中 ZrC 峰强度越高.

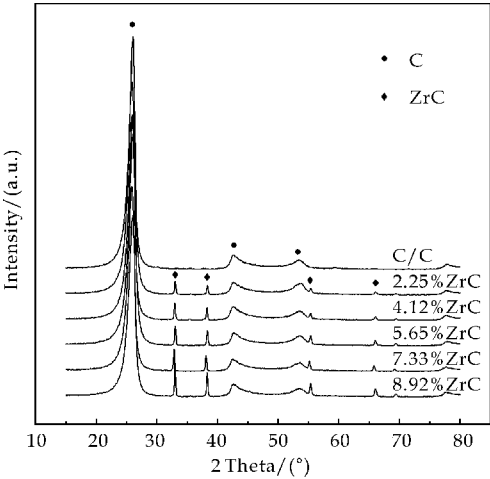


图 1 不同 ZrC 含量 C/C-ZrC 复合材料的 XRD 图谱

图 2 为不同 ZrC 含量 C/C-ZrC 复合材料的背散射图.从 XRD 结果分析可知石墨化后通过微波水热引入的 ZrO_2 完全转变为 ZrC,背散射图谱中的白色相是 ZrC.对比不同 ZrC 含量 C/C-ZrC 复合材料的 ZrC 分布可知:当 ZrC 含量较低时,如图 2(a)和 2(b)所示,ZrC 趋于在碳纤维束内分布,纤维束间分布较少,这与合成的 ZrO_2 主要依附在碳纤维表面生长有关,随着 ZrC 含量的增加,纤维束

间 ZrC 含量增多,ZrC 在复合材料中的分布趋于均匀,如图 2(c) 所示,继续增大 ZrC 的含量,由于 ZrO_2 的团聚,使得 ZrC 的分布也出现了偏聚,如图 2(d) 所示. 当 ZrC 含量为 7.33 wt% 时,C/C-ZrC 复合材料内的 ZrC 颗粒分布较均匀,ZrC 颗粒尺寸为亚微米级.

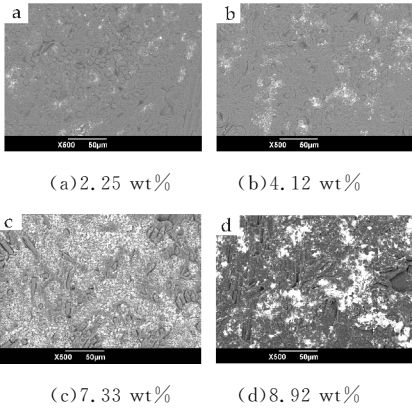


图 2 不同 ZrC 含量 C/C-ZrC 复合材料的背散射图

2.2 C/C-ZrC 复合材料的烧蚀性能

图 3 为不同 ZrC 含量的 C/C-ZrC 复合材料的线烧蚀率和质量烧蚀率. 随着 ZrC 含量的增加,复合材料的线烧蚀率和质量烧蚀率呈现了相似的趋势. 当 ZrC 含量低于 7.33 wt% 时,随着 ZrC 含量的增加,烧蚀率降低. 当 ZrC 含量为 7.33 wt% 时,复合材料呈现出最低的烧蚀率,和 C/C 复合材料相比,线烧蚀率和质量烧蚀率分别降低了 27.1% 和 37.9%. 在 C/C 复合材料中引入 ZrC 提高了复合材料的烧蚀性能. 当 ZrC 含量大于 7.33 wt% 时,随着 ZrC 含量的增加,烧蚀率增加.

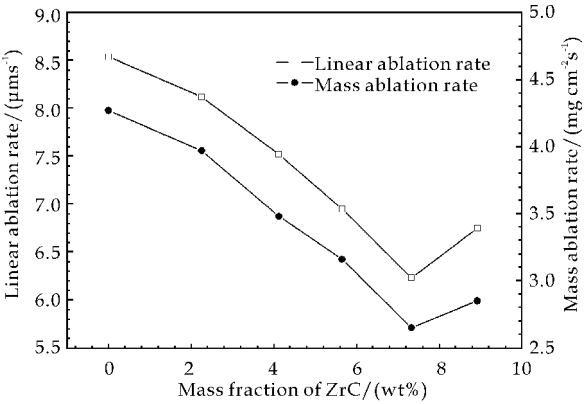


图 3 C/C-ZrC 复合材料的线烧蚀率和质量烧蚀率

图 4 为不同 ZrC 含量 C/C-ZrC 复合材料烧蚀后的 XRD 图谱. 从图中可以发现烧蚀后 C/C-ZrC 复合材料出现了 ZrO_2 的衍射峰,而且随着 ZrC 含

量的增加,XRD 图谱中的 ZrO_2 峰强度越高,说明烧蚀过程中生成的 ZrO_2 量越多.

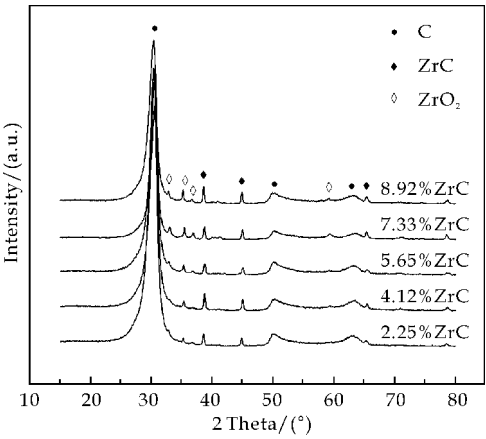


图 4 C/C-ZrC 复合材料烧蚀后的 XRD 图谱

图 5 为不同 ZrC 含量 C/C-ZrC 复合材料烧蚀后的微观形貌. 在 C/C 复合材料中,碳纤维和基体界面处存在大量的孔隙,碳纤维烧蚀成针状,烧蚀沿纤维轴向扩展,且复合材料中存在大量由于纤维和基体的烧蚀和断裂而留下的孔洞(如图 5(a) 所示). 对于 C/C-ZrC 复合材料,在碳纤维周围存在较多基体碳,且碳纤维端部烧蚀后较为平整,在碳

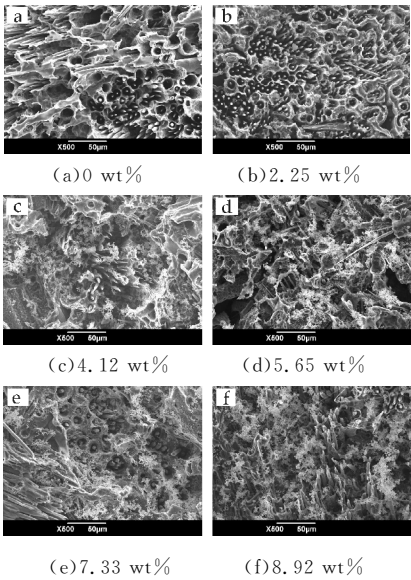


图 5 C/C-ZrC 复合材料烧蚀后的形貌

纤维间隙内可以看到白色的烧蚀产物,根据 XRD 的分析结果,可以推断该白色的烧蚀产物即为 ZrO_2 . 当 ZrC 含量为 2.25 wt% 时,其烧蚀形貌基本与未改性 C/C 复合材料类似,碳纤维呈针状,纤维与基体之间界面处烧蚀严重,如图 5(b) 所示. 随着 ZrC 含量的增加,烧蚀形成的 ZrO_2 量明显增多,不仅存在碳纤维孔隙之间,而且也分布在烧蚀表面,如图 5(c)、5(d)、5(e) 所示. 由于烧蚀形成的 ZrO_2 量的增多,对基体碳材料的保护也更加明显,

可以发现更多的碳基体和碳纤维残留在烧蚀表面。

2.3 C/C-ZrC 复合材料的抗烧蚀机理

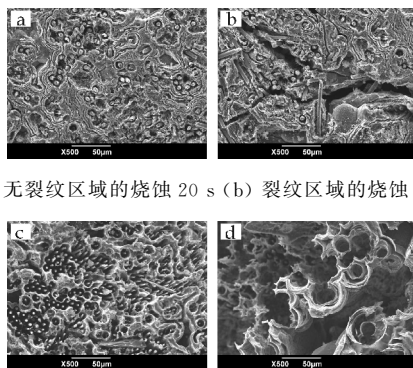
C/C 复合材料的烧蚀机理涉及到材料的热化学烧蚀、热物理烧蚀和机械剥蚀^[12,13]。C/C 复合材料的热化学烧蚀是指碳在高温燃气条件下与燃气中的含氧组分(O_2 , H_2O 和 CO_2 等)发生的化学反应(主要是氧化),造成材料表面的碳以 CO 或 CO_2 的形式损失掉;机械剥蚀是指材料在高温燃气的冲刷作用下纤维或者基体产生颗粒状或片状剥落;热物理烧蚀主要是碳在高温燃气条件下发生物理变化而产生的质量消耗,针对 C/C 复合材料主要指碳的升华。但是它们之间不是孤立的,相互间存在着复杂的影响。燃气的热物理作用会使材料因内应力或者热膨胀产生裂纹,更严重的会导致材料表面发生剥落,从而增大材料的机械剥蚀,而且裂纹会给氧提供进入材料内部的通道而加大材料的热化学剥蚀。但热化学烧蚀会使材料表面变粗糙,表面材料强度降低,从而在燃气冲刷下发生机械剥蚀。

在 C/C 复合材料内引入 ZrC,一方面由于 ZrC 的存在,在烧蚀过程中 ZrC 与 O_2 反应消耗了高温气流环境中的部分氧气,削弱了热化学烧蚀过程中碳纤维及基体碳的氧化程度。高温条件下形成的熔融氧化物层可以有效阻止氧的扩散,抑制碳的氧化,从而改善复合材料的抗烧蚀性能;另一方面, C/C-ZrC 复合材料中加入一定量的 ZrC 并弥散分布在碳基体中,ZrC 具有高熔点、高硬度、高的化学稳定性、耐蚀、耐热冲击等优异的性能,在界面结合适宜的情况下,可有效提高材料整体的抗机械磨蚀和冲刷性能。

根据传统的碳化物改性 C/C 复合材料的抗烧蚀机理,随着 ZrC 含量的增加,复合材料的抗烧蚀性能应是持续提高的。然而,当 ZrC 含量大于 7.33 wt% 时,复合材料的抗烧蚀性能降低。复合材料中裂纹的增加是烧蚀性能降低的主要原因。一方面,裂纹提供了氧扩散通道加速碳的氧化;另一方面,裂纹的增加降低了复合材料的导热系数^[14-16]。高的导热系数可提高中心烧蚀区域的热扩散,使烧蚀中心温度降低,从而改善复合材料烧蚀性能。

图 6 为无裂纹和有裂纹区域的 C/C-ZrC 复合材料烧蚀后的形貌。在烧蚀初期(20 s),无裂纹和有裂纹区域的 C/C-ZrC 复合材料烧蚀后的形貌区别很小,如图 6(a)、6(b)所示。然而,烧蚀 60 s 后,两者的烧蚀形貌有显著的区别。复合材料无裂纹区域的烧蚀形貌趋于一致,如图 6(c)所示。复合材料

裂纹区域烧蚀后,由于裂纹区域的易氧化使其在烧蚀过程中变为宽的孔隙,如图 6(d)所示。裂纹的存在使得内部的纤维和基体易发生快速的氧化。在高温、高压和高速燃气条件下,氧化造成的局部区域力学性能的恶化造成复合材料的机械剥落,使得复合材料的裂纹区域烧蚀更为显著。



(a) 无裂纹区域的烧蚀 20 s (b) 裂纹区域的烧蚀 20 s

(c) 无裂纹区域的烧蚀 60 s (d) 有裂纹区域的烧蚀 60 s

图 6 C/C-ZrC 复合材料烧蚀后的形貌

图 7 为不同 ZrC 含量 C/C-ZrC 复合材料烧蚀过程的表面温度。可以看出,引入 ZrC 后复合材料烧蚀过程的表面温度降低,其中 ZrC 含量为 7.33 wt% 时复合材料的表面温度最低。低的反应温度可以降低碳材料的氧化速率,有利于缓解碳材料的氧化。因此,C/C 复合材料中引入 ZrC 可以有效的改善复合材料的抗烧蚀性能。然而,ZrC 含量为 8.92 wt% 时复合材料的表面温度高于含量为 7.33 wt% 时的复合材料,这主要是由于 ZrC 含量为 8.92 wt% 时复合材料中裂纹的产生。复合材料的导热系数对裂纹是敏感的,材料中裂纹含量越多,复合材料导热系数越低。导热系数的降低使烧蚀过程烧蚀区域热扩散降低,因此复合材料表现为较高的表面温度,使得复合材料的抗烧蚀性能降低。

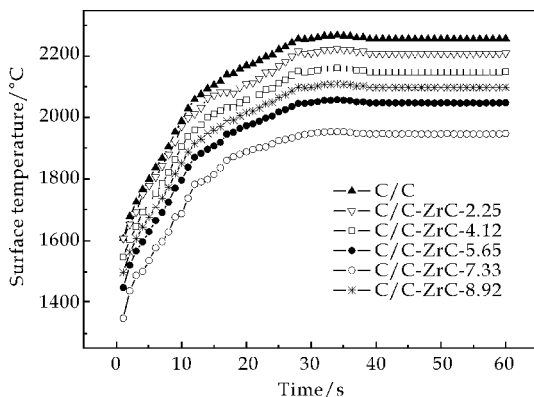


图 7 不同 ZrC 含量 C/C-ZrC 复合材料的表面烧蚀温度

3 结论

(1)利用微波水热反应将 ZrO_2 颗粒引入 C/C 复合材料,经热梯度化学气相渗透致密化和高温石墨化处理,制备了 C/C-ZrC 复合材料.碳纤维预制体内的 ZrO_2 经高温处理碳热还原反应后转变为亚微米 ZrC 颗粒,当 ZrC 含量为 7.33 wt%时,C/C-ZrC 复合材料内的 ZrC 颗粒分布均匀.

(2)随着 ZrC 含量的增加,C/C-ZrC 复合材料的烧蚀率降低,当 ZrC 含量为 7.33 wt%时,复合材料呈现出最低的烧蚀率.当 ZrC 含量大于 7.33 wt%时,复合材料的抗烧蚀性能降低.复合材料中裂纹的增加是烧蚀性能降低的主要原因.一方面,裂纹提供了氧扩散通道加速碳的氧化;另一方面,裂纹的增加降低了复合材料的导热系数,使复合材料表现为较高的表面温度,导致复合材料的抗烧蚀性能降低.

参考文献

[1] 李贺军. 炭/炭复合材料[J]. 新型炭材料,2001,16(2):7-8.

[2] N. S. Jacobson, D. M. Curry. Oxidation microstructure studies of reinforced carbon/carbon[J]. Carbon,2006,44(7):1 142-1 150.

[3] C. R. Wang, J. M. Yang, W. Hoffman. Thermal stability of refractory carbide/boride composites[J]. Mater. Chem. Phys.,2002,74(3):272-281.

[4] Q. M. Liu, L. T. Zhang, J. Liu, et al. The oxidation behavior of SiC-ZrC-SiC coated C/SiC minicomposites at ultra-high temperatures[J]. J. Am. Ceram. Soc., 2010,93(12): 3 990-3 992.

[5] 崔 红, 苏君明, 李瑞珍, 等. 添加难熔金属碳化物提高 C/C 复合材料抗烧蚀性能的研究[J]. 西北工业大学学报, 2000,18(4):669-673.

[6] X. T. Shen, K. Z. Li, H. J. Li, et al. Microstructure and ab-

lation properties of zirconium carbide doped carbon/carbon composites[J]. Carbon,2010,48:344-351.

[7] 武海棠,魏 玺,于守泉,等. 整体抗氧化 C/C-ZrC-SiC 复合材料的超高温烧蚀性能研究[J]. 无机材料学报,2011,26(8):852-856.

[8] Y. G. Wang, X. J. Zhu, L. T. Zhang, et al. Reaction kinetics and ablation properties of C/C-ZrC composites fabricated by reactive melt infiltration[J]. Ceram. Int., 2011,37(4): 1 277-1 283.

[9] Y. G. Wang, X. J. Zhu, L. T. Zhang, et al. C/C-SiC-ZrC composites fabricated by reactive melt infiltration with $\text{Si}_{0.87}\text{Zr}_{0.13}$ alloy[J]. Ceram. Int., 2012,38(5): 4 337-4 343.

[10] Z. Q. Li, H. J. Li, S. Y. Zhang. Effect of reaction melt infiltration temperature on the ablation properties of 2D C/C-SiC-ZrC composites[J]. Corros. Sci., 2012,58:12-19.

[11] L. Y. Cao, Q. Mi, J. F. Huang, et al. Influence of hydrothermal treatment temperature on oxidation modification of C/C composites with aluminum phosphates solution by a microwave hydrothermal process[J]. Corros. Sci., 2010,52:3 757-3 762.

[12] 沈学涛,李克智,李贺军,等. 碳化钨改性炭/炭复合材料喉衬的热化学烧蚀[J]. 无机材料学报,2011,26(4):427-432.

[13] 李淑萍,李克智,郭领军,等. HfC 改性 C/C 复合材料整体喉衬的烧蚀性能研究[J]. 无机材料学报,2008,23(6): 1 155-1 158.

[14] C. Vincent, J. F. Silvain, J. M. Heintz, et al. Effect of porosity on the thermal conductivity of copper processed by powder metallurgy[J]. J. Phys. Chem. Solids, 2012,73: 499-504.

[15] E. Kamseu, B. Nait-Ali, M. C. Bignozzi, et al. Bulk composition and microstructure dependence of effective thermal conductivity of porous inorganic polymer cements [J]. J. Eur. Ceram. Soc., 2012,32:1 593-1 603.

[16] J. Bourret, N. Tessier Doyen, B. Nait-Ali, et al. Effect of the pore volume fraction on the thermal conductivity and mechanical properties of kaolin-based foams[J]. J. Eur. Ceram. Soc., 2013,33:1 487-1 495.

* 文章编号:1000-5811(2015)05-0066-04

钛酸镧钠的溶剂热合成研究

孔新刚, 耿 乔, 曹丽云, 黄剑锋, 吴建鹏, 李嘉胤, 王彩薇

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 和 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 为原料, 乙醇-水的混合溶液为溶剂, 采用溶剂热法制备了钙钛矿型 $\text{NaLaTi}_2\text{O}_6$. 利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)等手段对产物物相和形貌进行了表征. 探讨了反应液中不同体积比的乙醇-水混合溶液对合成的 $\text{NaLaTi}_2\text{O}_6$ 形貌及光催化性能的影响. 研究表明, 二维纳米片状形貌的 $\text{NaLaTi}_2\text{O}_6$ 具有更高的光催化效率, 紫外 30 min, 对亚甲基蓝的降解效率可达 93%.
关键词:溶剂热合成; $\text{NaLaTi}_2\text{O}_6$; 光催化
中图分类号:TB383 **文献标志码:**A

Study on solvothermal synthesis of lanthanum sodium titanate

KONG Xin-gang, GENG Qiao, CAO Li-yun, HUANG Jian-feng,
WU Jian-peng, LI Jia-yin, WANG Cai-wei

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

Abstract: The perovskite structure $\text{NaLaTi}_2\text{O}_6$ were prepared by using $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ and $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ as raw material, ethanol-water solution as solvent via the solvothermal method. The phase compositions and morphology of samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). It is researched that the effects of different volume ratio of ethanol-water solution on the morphology and photocatalytic activity of samples $\text{NaLaTi}_2\text{O}_6$. Results show that the $\text{NaLaTi}_2\text{O}_6$ sample with two-dimensional nanosheets has higher photocatalytic activity to degrade Methylene blue, which degradation efficiency reaches 93% under UV irradiation for 30 min.
Key words: solvothermal synthesis; $\text{NaLaTi}_2\text{O}_6$; photocatalysis

0 引言

光催化技术在光解水制氢^[1-3], 光催化废水处理^[4], 光电化学转换^[5]等方面的应用一直深受关注, 而光催化剂对光催化技术的提高有本质的影响. 自从 1972 年, Fujishima 发现 TiO_2 材料在氙灯照射下产生电动势, 电解水生成 H_2 以来^[6], 对 TiO_2 的研究引起了人们极大的兴趣, 这其中也包括对 TiO_2 的各类光催化改性研究^[7,8]. 与此同时, 其它光催化剂也成为研究者研究的重点, 比如对

* 收稿日期:2015-05-22

基金项目:国家科技支撑计划项目(2013BAF09B02); 国家自然科学基金项目(51472152); 陕西省科技厅科研创新团队计划项目(2013KCT-06);

作者简介:孔新刚(1983—), 男, 陕西延安人, 讲师, 博士, 研究方向:无机纳米材料的合成及性能

WO₃^[9]、CdS^[10,11]、ZnO^[12]、钛酸盐^[13-15](SrTiO₃, La₂Ti₂O₇)、铌酸盐^[16,17](AgNbO₃, Sr₂Nb₂O₇)、钼酸盐^[18-20](BiVO₄, Ag₄V₂O₇)等光催化材料的研 究. 钙钛矿型光催化剂以其特有的结构稳定性在光催化领域成为国内外研究的热点. 钙钛矿型 NaLaTi₂O₆ 半导体, 研究较多的是其光致发光^[21]、离子导体^[22,23]、与量子顺电体性能^[24], 而对其光催化性能的研究报道较少.

另外, 我们知道光催化反应是在催化剂表面进行, 因此光催化剂的形貌及表面性能对光催化效率的提高有重要的影响^[25]. 基于此, 本实验用溶剂热法制备了 NaLaTi₂O₆, 通过改变反应液中乙醇/水的比例, 对其形貌进行了控制, 并研究了其不同形貌对光降解有机染料—亚甲基蓝效率的影响.

1 实验部分

1.1 NaLaTi₂O₆ 粉体的制备

将 5 mmol 的 Ti(SO₄)₂ 与 2.5 mmol 的 La(NO₃)₃ · 2H₂O溶于不同比例乙醇/水的混合溶液中, 溶液总体积为 40 mL, 将其置于磁力搅拌器上不断搅拌, 并逐滴加入浓度为 1 mol/L 的 NaOH 溶液, 此时溶液变为乳白色悬浊液. 在室温下搅拌 20 min, 随后将反应前驱液转入容积为 100 mL 的聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 在均相反应器中 200 ℃反应 24 h. 反应过后, 待反应釜自然冷却, 将所得产物用去离子水反复过滤洗涤至中性, 之后在 60 ℃烘干即得所需产物.

1.2 物相、形貌分析

粉体的物相与形貌表征是分别通过 XRD 与 SEM实现的. 本实验使用 D/Max-2200 型(日本 RigakuX)X 射线衍射仪对 NaLaTi₂O₆ 的物相成分和晶体结构进行系统、深入的分析. 测试条件为: 铜靶(Kα)射线, 扫描范围为 5°~70°. 扫描电子显微镜分析是利用日本日立公司生产的 S-4800 型 SEM 检测样品.

1.3 光催化性能表征

NaLaTi₂O₆ 的光催化性能是通过紫外光催化降解亚甲基蓝溶液的效果来评价的. 本实验过程中选择使用西安市生产制造的比朗 BL-GHX-V 型光催化仪对 NaLaTi₂O₆ 的光催化性能进行测试. 首先, 取出 50 mg 的 NaLaTi₂O₆ 粉末样品放入光催化试管中, 倒入 50 mL 初始浓度为 10 mg/L 亚甲基蓝溶液. 在进行光反应之前, 先进行暗反应磁力搅拌 40 min, 使粉末均匀分散并且达到吸附平衡. 暗反应结束后, 采用 500 W 汞灯照射样品进行紫

外光反应, 同时进行磁力搅拌和水冷, 保持反应温度恒定在 15 ℃左右. 每隔 10 min 取一次样, 对试样进行离心分离以消除 NaLaTi₂O₆ 粉末对测试的影响, 取上层清液用可见光分光光度计在亚甲基蓝最大吸收峰波长 665 nm 左右测量其吸光度, 根据郎伯一比耳定律, 其吸光度 A 与浓度 C 成正比, 亚甲基蓝的降解率 D%可以用式(1)计算:

$$D\% = (C_0 - C_t/C_0) \times 100\% = (A_0 - A_t)/A_0 \times 100\% \tag{1}$$

式中: C₀ 为亚甲基蓝溶液的初始浓度 (mg/L); C_t 为反应后亚甲基蓝溶液的浓度 (mg/L); A₀ 为反应前亚甲基蓝溶液的吸光度; A_t 为反应后亚甲基蓝溶液的吸光度.

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

图 1 示出了在 200 ℃溶剂热反应 24 h 合成产物的 X 射线衍射图谱, 其中(a)是以水为溶剂时所得产物的衍射谱图, (b)、(c)、(d)分别是乙醇/水的比例为 1:3、1:1、3:1 时所得产物的衍射谱图. 从(a)、(b)、(c)谱图中可以看出, 所有的衍射峰均与 NaLaTi₂O₆ 的 XRD 标准谱图 (PDF No. 52-0225) 一致, 表明所得产物是斜方晶系的 NaLaTi₂O₆, 并且随着乙醇比例的增大, 衍射峰越来越尖锐且强度明显提高, 说明产物结晶程度逐渐增强. 这可能是因为溶质在水热体系与溶剂热体系中的溶解性是不同的, 乙醇比例增大, 混合溶剂极性降低, 使无机盐溶质在溶液中的溶解性降低^[26], 从而缩短了成核的诱导期(即加速了成核), 同时也加速了晶体生长的动力学, 从而使晶体结晶度增强^[27].

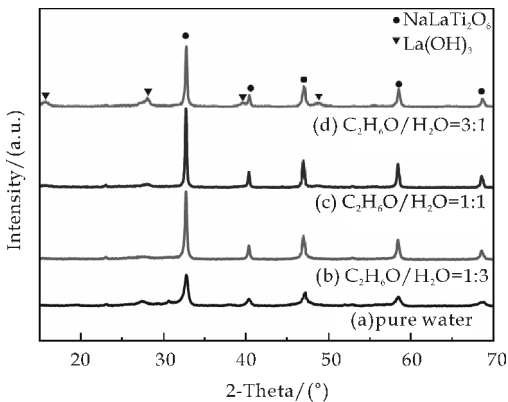


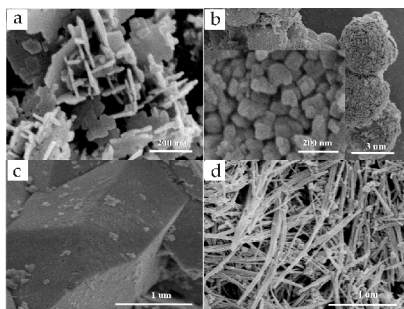
图 1 反应液中不同乙醇/水比例所得产物的 X 射线衍射图谱

当乙醇/水为 3:1 即反应液中乙醇的量为 30 mL 时, 除了 NaLaTi₂O₆ 的衍射峰, 同时在 39.6°、

48.6°和 27.9°发现三个弱衍射峰,其对应于六方晶系的 $\text{La}(\text{OH})_3$ 的 (201)、(211) 和 (101) 晶面 (PDF No. 06-0585). 这表明产物中含有少量的 $\text{La}(\text{OH})_3$. 这可能是因为 La^{3+} 与 OH^- 形成的是无定型 $\text{La}(\text{OH})_3$, 随着溶剂极性减小, 溶液中 La^{3+} 浓度减小, 导致溶剂热过程中无定型 $\text{La}(\text{OH})_3$ 的溶解-结晶速度大于 $\text{NaLaTi}_2\text{O}_6$ 生成的速度, 所以产物中会混有 $\text{La}(\text{OH})_3$.

2.2 形貌表征

图 2 是制备的 $\text{NaLaTi}_2\text{O}_6$ 样品的扫描电镜图片. 其中图 2(a) 是以水作为溶剂所得 $\text{NaLaTi}_2\text{O}_6$ 的 SEM 照片, 图 2(b)、(c)、(d) 分别是反应液中乙醇/水的比例为 1:3、1:1、3:1 时所得 $\text{NaLaTi}_2\text{O}_6$ 的 SEM 照片. 当以水为溶剂, 如图 2(a) 所示, $\text{NaLaTi}_2\text{O}_6$ 呈现二维纳米片状形貌, 纳米片厚度在 15 nm 左右, 平面尺寸大部分处于 100~250 nm 之间. 当反应液中乙醇/水的比例为 1:3 时, 从图 2(b) 中可以看出, $\text{NaLaTi}_2\text{O}_6$ 呈现球状, 这些大尺寸球堆叠在一起, 直径在 3 μm 左右, 对它进行局部放大, 如插图所示, 可以发现球状大颗粒是由许多纳米小颗粒组装而成, 这些小颗粒的直径在 100 nm 以内. 形成这种形貌的原因可能是, 加入乙醇, 溶剂极性改变, 溶质在溶液中的溶解性降低, 成核速度增加, 晶体生长加快, 加上反应体系中 OH^- 离子的浓度很高, 聚集生长加快, 这样就容易形成较大的三维结构, 像是球状. 当前驱液中乙醇/水的比例为 1:1 时, 从图 2(c) 中可以看出, $\text{NaLaTi}_2\text{O}_6$ 形貌是由不规则的大颗粒团聚在一起, 颗粒的尺寸处于微米级. 其原因与形成球状的原因类似, 只是晶体生长与颗粒聚集生长这种作用更强.



(a)水 (b)1:3 (c)1:1 (d)3:1

图 2 反应液中不同乙醇/水比例所得产物的扫描电镜图片

当反应液中乙醇的比例继续增大, 乙醇/水的比例为 3:1 时, 从图 2(d) 中可以看出 $\text{NaLaTi}_2\text{O}_6$ 形貌变为了丝状, 丝的直径处在 30~60 nm 之间, 丝分布较分散且其间有较大空隙. 这可能是因为过量的乙醇会抑制晶粒的聚集生长. 如果以乙醇代替

水作溶剂时, 一方面由于乙醇的表面张力小, 且空间位阻大, 在一定程度上限制了晶粒之间相互靠近; 另一方面, 乙醇可以代替晶粒表面或周围的水, 并以它的醇基取代水的氢键, 破坏晶粒之间的“架桥效应”, 从而能有效地阻止晶粒之间的聚集生长^[27]. 当乙醇/水的比例为 3:1 时, 乙醇占到了溶液总体积的 75%, 此时乙醇抑制晶粒聚集生长作用明显, 因此 $\text{NaLaTi}_2\text{O}_6$ 样品形貌由聚集的大颗粒变为了分散的丝状.

2.3 光催化性能

光催化剂的比表面积对其光催化活性有重要影响, 光催化反应一般是在催化剂表面进行, 比表面积大可以为反应提供更多的反应活性位点, 而且有利于抑制电子与空穴的复合^[25]. 因此, 比表面积大的样品, 光催化活性高. 图 3 是反应液中不同乙醇/水比例所制备的 $\text{NaLaTi}_2\text{O}_6$ 粉体在紫外光照射下对亚甲基蓝溶液的光催化降解曲线.

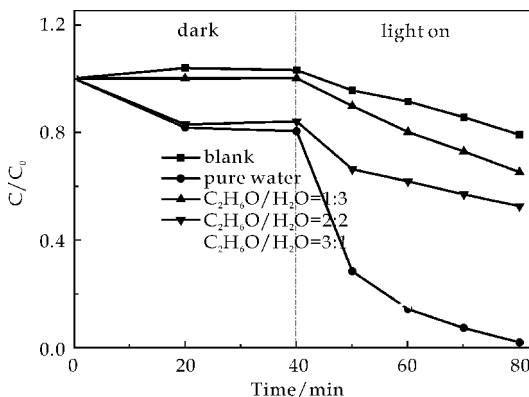


图 3 反应液中不同乙醇/水比例所得产物光催化降解亚甲基蓝效率图

从图 3 中可以看出, 实验在暗反应下先反应 40 min 后, 吸附达到平衡. 在模拟紫外光的汞灯照射下, 随着光照时间的延长, 含有样品的亚甲基蓝溶液的降解率逐渐增强. 其中以水作为溶剂所得 $\text{NaLaTi}_2\text{O}_6$ 对亚甲基蓝溶液的降解最好, 30 min 时, 降解率接近 93%. 而以乙醇/水混合溶液作为溶剂得到的样品, 对亚甲基蓝溶液的降解明显比较低, 这可能是因为加入乙醇改变了产物的形貌, 使产物由片状变成了较大尺寸的球状、聚集的大颗粒致使样品的比表面积降低, 从而减少了发生光催化反应的活性点, 降低了光催化效率.

另外, 反应液中乙醇/水为 3:1 时得到的样品对亚甲基蓝的吸附作用很强, 暗反应 20 min 对亚甲基蓝的吸附就可达 84%, 而在紫外光的照射下对亚甲基蓝的降解不明显. 这可能由于样品超强的吸附性能, 使得样品表面吸附的亚甲基蓝阻碍了 $\text{NaLaTi}_2\text{O}_6$ 样品对光的吸收, 因此导致弱的光催

化性能。

3 结论

本实验采用溶剂法制备出了结晶性良好的 $\text{NaLaTi}_2\text{O}_6$ 晶体。通过调控乙醇/水的比例对 $\text{NaLaTi}_2\text{O}_6$ 的形貌进行了控制,制备出了片状、球状、聚集的大颗粒、丝状四种不同形貌的 $\text{NaLaTi}_2\text{O}_6$ 。并对其光催化性能进行了研究。结果表明,具有二维片状形貌的 $\text{NaLaTi}_2\text{O}_6$ 具有更好的光催化性能,紫外 30 min 对亚甲基蓝的降解可达 93%。

参考文献

- [1] Abe R. Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2010, 11(4): 179-209.
- [2] Ran J, Zhang J, Yu J, et al. Earth-abundant cocatalysts for semiconductor-based photocatalytic water splitting [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43: 77-87.
- [3] Wang X, Maeda K, Thomas A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light [J]. *Nature Materials*, 2008, 8(1): 76-80.
- [4] Chong M N, Jin B, Chow C W K, et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review [J]. *Water Research*, 2010, 44(10): 2 997-3 027.
- [5] Osterloh F E. Inorganic nanostructures for photoelectrochemical and photocatalytic water splitting [J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(6): 2 294-2 320.
- [6] Fujishima A, Honda K. Photolysis-decomposition of water at the surface of an irradiated semiconductor [J]. *Nature*, 1972, 238(5 385): 37-38.
- [7] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. *Science*, 2001, 293(5 528): 269-271.
- [8] Nakata K, Fujishima A. TiO_2 photocatalysis: Design and applications [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2012, 13(3): 169-189.
- [9] Rao P M, Cai L, Liu C, et al. Simultaneously efficient light absorption and charge separation in $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ Core/Shell nanowire photoanode for photoelectrochemical water oxidation [J]. *Nano Letters*, 2014, 14(2): 1 099-1 105.
- [10] Hong E, Kim D, Kim J H. Heterostructured metal sulfide (ZnS-CuS-CdS) photocatalyst for high electron utilization in hydrogen production from solar water splitting [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, 20(5): 3 869-3 874.
- [11] Duan Y, Luo Q, Wang D, et al. An efficient visible light photocatalyst poly (3-hexylthiophene)/CdS nanocomposite with enhanced antiphotocorrosion property [J]. *Superlattices and Microstructures*, 2014, 67: 61-71.
- [12] Yumin Liu, Hua Lv, Shuangqing Li, et al. Preparation and photocatalytic property of hexagonal cylinder-like bipods ZnO microcrystal photocatalyst [J]. *Dyes and Pigments*, 2012, 95: 443-449.
- [13] Kawasaki S, Takahashi R, Akagi K, et al. Electronic structure and photoelectrochemical properties of an ir-doped SrTiO_3 photocatalyst [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(35): 20 222-20 228.
- [14] Meng F, Hong Z, Arndt J, et al. Visible light photocatalytic activity of nitrogen-doped $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ nanosheets originating from band gap narrowing [J]. *Nano Research*, 2012, 5(3): 213-221.
- [15] Wang R, Xu D, Liu J B, et al. Preparation and photocatalytic properties of $\text{CdS}/\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ nanocomposites under visible light [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 168(1): 455-460.
- [16] Kato H, Kobayashi H, Kudo A. Role of Ag^+ in the band structures and photocatalytic properties of AgMO_3 (M: Ta and Nb) with the perovskite structure [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(48): 12 441-12 447.
- [17] Kudo A, Kato H, Nakagawa S. Water splitting into H_2 and O_2 on new $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$ (M = Nb and Ta) photocatalysts with layered perovskite structures; Factors affecting the photocatalytic activity [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(3): 571-575.
- [18] Min Wang, Qiong Liu, Yinsheng Che, et al. Characterization and photocatalytic properties of N-doped BiVO_4 synthesized via a sol-gel method [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 548: 70-76.
- [19] Obregón S, Lee S W, Colón G. Exalted photocatalytic activity of tetragonal BiVO_4 by Er^{3+} doping through a luminescence cooperative mechanism [J]. *Dalton Transactions*, 2014, 43(1): 311-316.
- [20] Wang J, Yang X, Chen J, et al. Photocatalytic activity of novel $\text{Ag}_4\text{V}_2\text{O}_7$ photocatalyst under visible light irradiation [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2014, 97(1): 267-274.
- [21] 张伟风, 马国宏, 杜祖亮, 等. $\text{La}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 纳米晶的制备及光致发光研究 [J]. *化学研究*, 1998, 9(1): 44-47.
- [22] 毛雅春, 冯守华. 纳米晶钛镧酸盐的水热合成和表征 [J]. *高等学校化学学报*, 1998, 19(3): 340-344.
- [23] 刘晓璐, 张亚兰, 石春山. $\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 的水热法合成及其表征 [J]. *高等学校化学学报*, 1999, 20(4): 515-518.
- [24] 张伟风, 张兴堂, 郭虹, 等. 量子顺电体 $\text{La}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ 纳米晶的制备与谱学表征 [J]. *高等学校化学学报*, 1999, 20(4): 515-518.
- [25] Tong H, Ouyang S, Bi Y, et al. Nano-photocatalytic materials: Possibilities and challenges [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(2): 229-251.
- [26] Kong X, Hu D, Wen P, et al. Transformation of potassium lindquist hexaniobate to various potassium niobates: Solvothermal synthesis and structural evolution mechanism [J]. *Dalton Transactions*, 2013, 42(21): 7 699-7 709.
- [27] 李平, 郭海容, 鲁彬, 等. 乙醇对 3-D 多脚状 ZnO 微晶的形貌调控及作用机制 [J]. *人工晶体学报*, 2007, 36(2): 368-370.



* 文章编号:1000-5811(2015)05-0070-06

铈-氟-纳米二氧化钛光催化剂的 制备及光催化性能研究

刘保健¹, 高玉刚², 于凯烁², 韩晓龙¹,
姚宝晶¹, 王 兰¹

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 轻工与能源学院, 陕西 西安 710021)

摘要:以四氯化钛、硝酸铈、氟化铵为原料,采用溶胶-凝胶法制备了铈、氟掺杂的纳米二氧化钛三元光催化剂.通过X射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)、能谱仪(EDS)等对三元光催化剂的结构进行了相应的分析表征,结果表明:与市售纯纳米二氧化钛相比,铈和氟掺杂后的三元光催化剂晶相中产生了次晶相和微量相,颗粒中出现新的多边形块状结构,并且光的响应范围拓展到可见光区.使用紫外可见光谱仪测试了催化剂降解下甲基橙的降解率;测试结果表明,在三元光催化剂的作用下,完全降解甲基橙的时间缩短到30 min以内;最后,探讨了三元光催化剂的作用机理,通过动力学计算,三元催化剂降解甲基橙的反应符合假一级反应规律.

关键词:铈; 氟; 纳米二氧化钛; 溶胶凝胶法; 动力学; 机理

中图分类号:O64

文献标志码:A

Preparation of nano-TiO₂ doped with Ce, F and its performance for photocatalytic degradation of organic pollutions

LIU Bao-jian¹, GAO Yu-gang², YU Kai-shuo², HAN Xiao-long¹,
YAO Bao-jing¹, WANG Lan¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Light Industry and Energy, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Preparation of the photocatalyst, nano-doped with Ce and F, using TiCl₄, Ce(NO₃)₄ and NH₄F by modified sol-gel method. Crystal form, surface morphology, elements and optical absorption of the ternary photocatalyst and nano-TiO₂ commercially available were characterized by XRD, SEM, EDS and UV-vis DRS. Under the effect of photocatalysts, the degradation rate of methyl orange was tested by UV-vis spectroscopy. The results indicated some phenomenon as follows. Compared with pure TiO₂, there appears minor phase and trace phase in ternary photocatalyst; There are structure of multilateral block in the particles of

* 收稿日期:2015-05-24

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(11JS021)

作者简介:刘保健(1967—),男,甘肃天水人,讲师,研究方向:光降解

ternary photocatalyst; ternary photocatalyst responded to wider wavelength of light; And the degradation efficiency of methyl orange was higher. The experiment showed that the degradation of methyl orange was in accordance to pseudo-first-order process. From the above, the mechanism of the photocatalytic degradation was explored.

Key words: Ce; F; nano-TiO₂; sol-gel method; kinetics; mechanism

0 引言

纳米二氧化钛作为光催化剂,因其在处理有机污染物方面具有高效稳定、成本低廉、无二次污染等优良性能,受到了国内外研究者的广泛关注^[1]。有机污染物容易在水环境中通过食物链富集,一部分本身具有“三致”效应,还有一部分发生反应后产生的副产物具有高毒性,对水生生物、人类的生命健康造成巨大威胁^[2]。

纳米二氧化钛在紫外光的照射下,价带电子被激发跃迁到导带,形成具有强氧化能力的空穴和强还原能力的电子。电子和空穴有可能会直接氧化有机污染物,也可能被环境中的氧气和水分子捕获生成活性羟基自由基间接参与反应,实现有机污染物的分解和矿化^[2]。因此纳米二氧化钛在空气污染、纺织、涂料、造纸以及能源等诸多领域具有非常大的应用潜力。其相关的研究已有很多报道^[3,4]。

但纳米二氧化钛的禁带宽度较宽,只能吸收波长在 387 nm 以下的紫外光,而且量子效率低,这一直是限制纳米二氧化钛应用的主要原因。所以通过对纳米二氧化钛的改性和修饰来提高其催化效率一直是本领域内研究的热点。研究表明,氟掺杂纳米二氧化钛可以提高催化剂的量子效率^[5],稀土离子的掺杂可以拓展催化剂的光响应范围^[6-8],提高催化剂的光催化活性。

本文将氟掺杂和稀土离子掺杂结合起来,制备了新型的三元光催化剂,掺杂氟和铈的纳米二氧化钛,研究了氟和铈掺杂对纳米二氧化钛光催化性能的影响,并初步探讨了其光催化的机理。

1 实验部分

1.1 原料与设备

(1)原料:市售纳米二氧化钛,四氯化钛,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;氧化铈,分析纯,中国医药公司北京采购供应站;浓硝酸,分析纯,中国医药公司北京采购供应站;无水乙醇,分析纯,天津市致远化学试剂有限公司;乙酸,分析纯,西安三浦精细化工厂。

(2)设备:X 射线衍射仪,日本理学 D/Max2550VB+/PC;扫描电镜,日立 S-4800;紫外可见光谱仪,安捷伦 Cary-100;集热式恒温加热磁力搅拌器,DF-101S,巩义市予华仪器有限责任公司;玻璃仪器气流烘干器,KQ-C,巩义市英峪予华仪器厂;紫外灯,280~375 nm;可见灯,387~700 nm。

1.2 Ce,F 掺杂 TiO₂ 光催化剂的制备

用分析天平称取 5 g 的氧化铈置于 50 mL 烧杯中,加入浓硝酸搅拌、溶解、烘干后得到固体 A。称取 7 g 的四氯化钛缓慢滴加到盛有 50 mL 无水乙醇的 100 mL 锥形瓶中,快速搅拌制成溶液 B。称取 2.5 g 的 A 并加 35 mL 蒸馏水制成溶液 C。量取 8 mL 的溶液 C 边搅拌边缓慢滴加到盛有 40 mL 无水乙醇、10 mL 乙酸和 9 mL 蒸馏水的三口瓶中,搅拌 30 min。最后将溶液 B 和氟化铵溶液缓慢滴加到三口瓶中,经搅拌、放置、陈化、烘干、研磨后,置于马弗炉中 300 °C~600 °C 下煅烧 2 h 得到三元催化剂。

1.3 催化剂的表征

采用 X 射线衍射仪(XRD)表征了催化剂的结构特征;通过扫描电镜(SEM)观察了催化剂表面形貌;通过能谱分析仪(EDS)研究了催化剂中的元素种类及含量;紫外可见漫反射光谱(UV-vis)分析了掺杂前后催化剂的吸光波长变化。

1.4 光降解实验

在 250 mL 的容量瓶中配置 50 mg/L 的甲基橙溶液。称取 0.10~0.50 g 的催化剂加入盛有 100 mL 甲基橙溶液的石英烧杯中,在实验室自制光催化装置下进行光降解实验。取出样品,高速离心两次后,立即用紫外可见光谱仪测试其吸光度。

甲基橙溶液的浓度在 600 mg/L 以下时,浓度与吸光度是呈线性关系的。因此,根据下式计算其降解率:

$$\text{降解率} = (A_0 - A) / A_0$$

式中: A_0 为初始吸光度; A 为即时吸光度。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射谱分析

图 1 是三元催化剂和市售纳米二氧化钛的 X 射线衍射谱,可以看出,三元光催化剂较纯纳米二氧化钛有明显的其他衍射峰形成. 分析得知,在 $2\theta=25.1^\circ$ 、 37.5° 、 48° 、 54° 、 55° 的出峰来看,归属于锐钛型二氧化钛^[9]. 这说明三元催化剂的晶型与市售纳米二氧化钛的晶型一致,都是锐钛矿晶相. 三元催化剂还有其他峰的出现,有次要相的形成. 由三元催化剂的 $2\theta=37^\circ$ 、 38.5° 、 62.1° 的出峰情况来看,归属于 Ti-F 键^[9]; 由 $2\theta=14.3^\circ$ 、 15.4° 、 43.7° 、 58.5° 等的出峰情况来看,可能归属于二氧化钛缺陷态; 由 $2\theta=28.61^\circ$ 、 33.2° 等的出峰情况来看,可能归属于氧化铈. 分析表明,三元光催化剂中晶型不含有低活性的金红石型,绝大部分是锐钛矿晶型; 相比于市售纳米二氧化钛,少部分二氧化钛晶格中的氧被氟取代,而且晶格中可能存在微量的稀土元素铈.

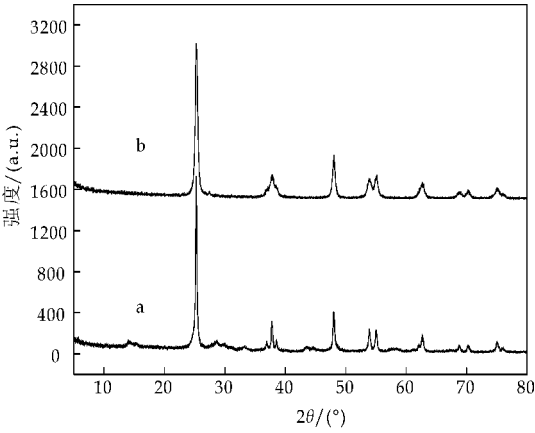


图 1 三元催化剂(a)与市售纳米二氧化钛(b)的 X 射线衍射谱

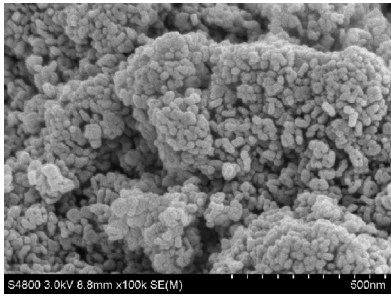
2.2 扫描电镜和能谱分析图

图 2 为市售二氧化钛与三元催化剂的扫描电镜图. 可以看出,市售的二氧化钛颗粒分布均匀,趋于球形; 而三元催化剂部分颗粒的表观形状发生了变化,出现了多边棱块的结构. 由于三元催化剂采用溶胶-凝胶法制备,相对于其它方法,该方法较难控制好产物的形貌尺寸.

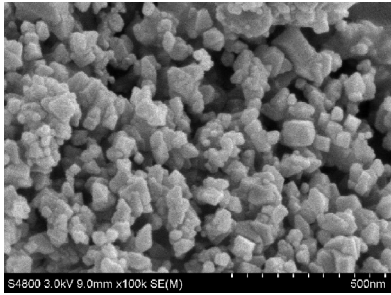
图 3 为三元催化剂和市售纳米二氧化钛的能谱图. 可以看出,相比于市售纳米二氧化钛,三元催化剂中除含有钛和氧外,还含有微量的氟; 与 XRD 谱结合表明,铈和氟可能通过掺杂进入到了纳米二氧化钛晶格中.

2.3 紫外可见漫反射光谱分析

图 4 为市售纳米二氧化钛和三元光催化剂的

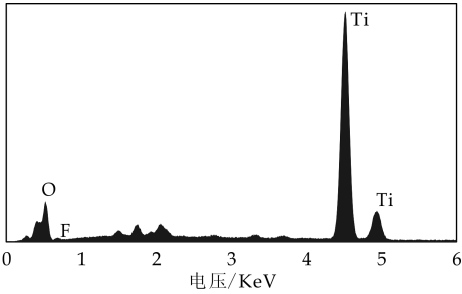


(a) 市售纳米二氧化钛的 SEM 图

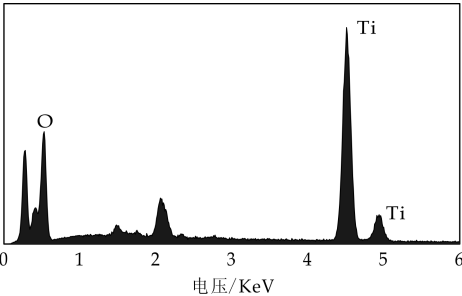


(b) 三元光催化剂的 SEM 图

图 2 市售纳米二氧化钛的 SEM 图和三元光催化剂的 SEM 图



(a) 三元催化剂能谱图



(b) 市售纳米二氧化钛能谱图

图 3 三元催化剂和市售纳米二氧化钛的能谱图

紫外可见漫反射光谱图. 可以看出,市售纳米二氧化钛在紫外光波长 $200\sim412\text{ nm}$ 区域有吸收,比纯二氧化钛的吸光范围红移了 25 nm ,原因是纳米二氧化钛的量子尺寸效应; 而三元光催化剂在可见光区 500 nm 出就开始出现吸收,相比纳米二氧化钛,吸光波长出现 60 nm 的明显红移. 分析表明,铈、氟的掺杂将纳米二氧化钛的光响应范围拓展到

了可见光区。

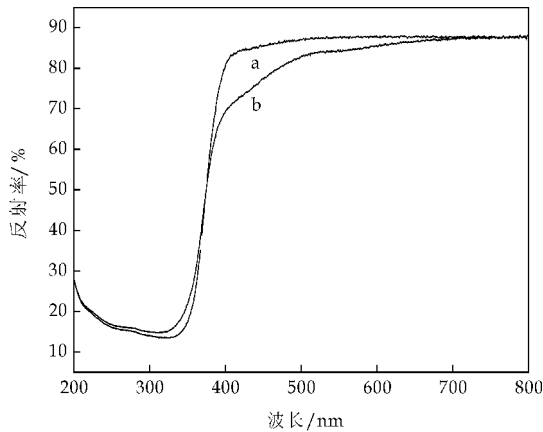


图 4 市售纳米二氧化钛(a)和三元催化剂(b)的紫外可见漫反射谱图

2.4 动力学研究

图 5 为甲基橙在两种不同催化剂在紫外光照射下剩余率随时间的变化曲线。可以看出,市售纳米二氧化钛完全降解甲基橙的时间是 60 min,三元催化剂降解甲基橙的时间大大的缩短为 30 min。分析表明,铈、氟对纳米二氧化钛的掺杂,不仅改变了纳米二氧化钛的晶相,拓展了光的响应范围,而且将光响应的能量转化为反应活性,大大提高了其对甲基橙的降解效率。

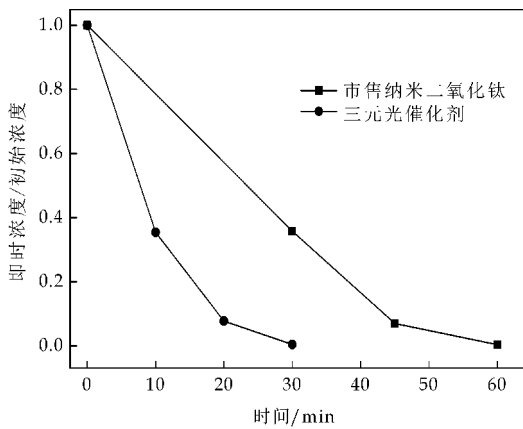


图 5 三元光催化剂与市售纳米二氧化钛的降解对比图

图 6 为三元催化剂在可见光下甲基橙降解曲线。由图中可以看出,甲基橙的浓度随着三元光催化剂的增加逐渐减小,表明了三元光催化剂可以在可见光下,将甲基橙降解。进一步表明由于元素的掺杂,增大了催化剂光响应范围,使得该三元光催化剂具有可见光催化能力,从而扩大了催化剂的应用领域。

图 7 为三元光催化剂降解甲基橙的动力学曲线。异相光催化反应动力学符合朗格缪尔-欣谢伍德

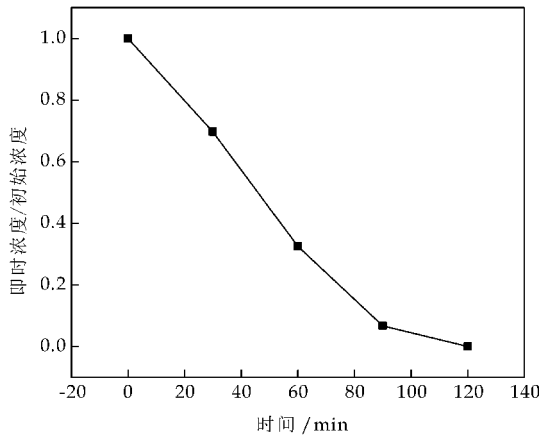


图 6 可见光下三元光催化剂对甲基橙降解曲线

德模型,当降解物浓度很低时(本实验为 ppm 级),朗格缪尔-欣谢伍德模型可以简化为:

$$-\frac{dC}{dt} = kC$$

积分得:

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt$$

通过动力学曲线可以看出,降解率的对数与时间呈线性关系。分析表明,三元催化剂降解甲基橙的反应为假一级反应,经计算反应速率常数为 0.161 3 min⁻¹。异相光催化动力学其实是非常复杂的,体系中降解物对催化剂的吸脱附、反应器的大小、入射光的强度、催化剂的用量、降解物的浓度等都可能对整个反应有影响^[10],比较经典的是用朗格缪尔-欣谢伍德方程来表达。据报道,光催化降解反应大部分为假一级反应^[11,12],少数为零级反应^[13]。但本实验中纯纳米二氧化钛光催化甲基橙

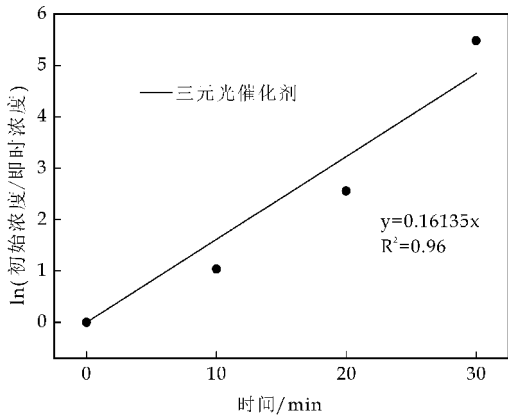


图 7 三元光催化剂处理下甲基橙光降解动力学曲线

的反应并不符合以上两种,通过图 6 可以得出,甲基橙初始的反应是零级反应,之后的反应趋于假一级反应,原因可能是暗处静置时间对于纯纳米二氧

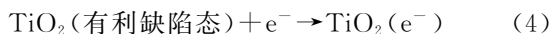
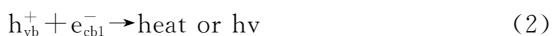
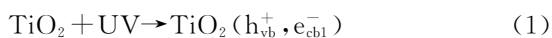
化钛来说不够充分,导致开始的反应速率较慢,宏观上呈现为零级反应规律,后来吸脱附平衡达到,反应向假一级反应转变。

2.5 光催化机理

本研究通过结合光催化实验中的实验现象和多种表征手段,对三元光催化剂降解甲基橙的机理进行了探索。纳米二氧化钛作为一种半导体,根据固体能带理论,由导带和价带构成,而且导带和价带是不连续的,隔着禁带。价带电子由于处于原子核较远的位置,受到的其所属原子的束缚最弱,因此容易被光激发跃迁到导带,形成具有强氧化还原能力的电子和空穴。Ishibashi 等^[14]通过量子产率计算,认为空穴在光催化反应中起主导作用,直接氧化分解有机污染物。Hai Yang 等^[15]认为导带电子和价带空穴分别会和环境作用发生氧化还原反应,形成具有高活性的羟基自由基,羟基自由基最终将反应物氧化分解。赵进才等^[16]提出并证实了新颖的染料降解机理,染料可以受可见光激发后为纳米二氧化钛导带注入电子,通过纳米二氧化钛导带的媒介作用,使染料分子和氧分子同时活化,将染料污染物降解。

本实验中,甲基橙的降解速率得到显著提升,原因分析如下:(1)在此反应体系中,三元光催化剂不仅可以吸收紫外光而且可以吸收可见光,对光的利用率更高;(2)三元光催化剂体相中产生了有利缺陷态,促进了光致电子和空穴的分离,提高了催化剂的量子效率。

综上提出以下反应机理:



3 结论

采用溶胶凝胶法,制备了铈氟掺杂的高催化活性的纳米二氧化钛光催化剂。

表征发现,三元光催化剂不含有金红石晶型,绝大部分是锐钛矿晶型,次要相是纳米二氧化钛缺陷态和钛氟化物,微量相可能为氧化铈;三元光催化剂的光响应范围增大,可以吸收 700 nm 以内的

可见光,并能将光响应的能量转化为反应化学能。实验表明,铈、氟掺杂纳米二氧化钛很大提高了纳米二氧化钛对甲基橙的降解性能;在紫外灯下,相比市售的纳米二氧化钛,完全降解甲基橙的时间缩短了 30 min;通过朗格缪尔-欣谢伍德模型的简化方程计算,得出三元催化剂降解甲基橙的反应符合假一级动力学反应规律。

本研究制备的三元光催化剂较市售的纳米二氧化钛具备了更强的光催化性能,可以更好的应用于污水处理、空气净化、抗菌等领域,有很大的市场潜力。

参考文献

- [1] Xiaoping Wang, Yuxin Tang, Ming Yian, et al. Solvothermal synthesis of Fe-C codoped TiO₂ nanoparticles for visible-light photocatalytic removal of emerging organic contaminants in water [J]. Applied Catalysis A: General, 2011, 409-410: 257-266.
- [2] 孟 阳, 薛建良, 刘广民, 等. 持久性有机污染物的环境分布与生物危害[J]. 污染防治技术, 2008, 21(6): 68-93.
- [3] 苏文悦, 付贤智, 魏可镁. SO₄²⁻ 表面修饰对 TiO₂ 结构及其光催化性能的影响[J]. 物理化学学报, 2001, 17(1): 28-31.
- [4] Chouhaid Nasr, K Vinodgopal, Luke Fisher, et al. Environmental photochemistry on semiconductor surfaces visible light induced degradation of a textile diazo dye, naphthol blue black, on TiO₂ nanoparticles[J]. Physical Chemistry, 1996, 100: 8 436-8 442.
- [5] 黄雅丽, 李旦振, 付贤智. 稀土掺杂 TiO₂ 光催化剂的制备及其光催化活性的研究[J]. 闽江学院学报, 2005, 26(5): 54-56.
- [6] Suresh S Umare, Archana Charanpahari, Rajamma Sasikala. Enhanced visible light photocatalytic activity of Ga, N and S codoped TiO₂ for degradation of azo dye[J]. Materials Chemistry and Physics, 2013, 140(2-3): 529-534.
- [7] L Kumaresan, M Mahalakshmi, M Palanichamy, et al. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of Sr²⁺ doped TiO₂ nanoplates[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2010, 49: 1 480-1 485.
- [8] Wang Jin, De Nyago Tafen, James P Lewis, et al. Origin of photocatalytic activity of nitrogen-doped TiO₂ nanobelts [J]. American Chemical Society, 2009, 131: 12 290-12 296.
- [9] Masood Hamadianian, Ali Sadeghi Sarabi, Ali Mihammadi Mehra, et al. Efficient visible-light-induced photocatalytic degradation of MO on the Cr-nanocrystalline titanias[J]. Applied Surface, 2011, 257(11): 10 639-10 644.
- [10] 左言军, 习海玲, 张建宏. TiO₂ 悬浮体系光催化降解反应动力学模型的建立[J]. 催化学报, 2001, 22(2): 198-202.
- [11] Chunyan Sun, Dan Zhao, Chuncheng Chen, et al. TiO₂²⁻

- mediated photocatalytic debromination of decabromodiphenyl ether; Kinetics and intermediates[J]. Environ. Sci. Technol., 2009, 43: 157-162.
- [12] Makoto Akizuki, Yoshito Oshima. Kinetics of glycerol dehydration with WO_3/TiO_2 in supercritical water[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2012, 51: 12 253-12 257.
- [13] R Vinu, Giridhar Mmdras. Kinetics of sonophotocatalytic degradation of anionic dyes with nano- TiO_2 [J]. Environ. Sci. Technol., 2009, 43: 473-479.
- [14] Kenichi Ishibashi, Akira Fujishima, Toshiya Watanabe, et al. Quantum yields of active oxidative species formed on TiO_2 photocatalyst[J]. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2000, 134(20): 139-142.
- [15] Hai Yang, Taicheng An, Guiying Li, et al. Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO_2 : A case of -blockers[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179 (10): 834-839.
- [16] Jincui Zhao, Taixing Wu, Kaiqun Wu, et al. Photoassisted degradation of dyepollutants 3. degradation of the cationic dye rhodamine B in aqueous anionic surfactant/ TiO_2 dispersions under visible light Irradiation; Evidence for the need of substrate adsorption on TiO_2 particles[J]. Environ. Sci. Technol., 1998, 32, 2 394-2 400.
- ~~~~~
- (上接第 49 页)
- [2] 张超武, 缪金良, 刘昌涛, 等. 硅铝固载 TiO_2 介孔材料的水热合成及光催化性能研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2015, 33(2): 34-39, 59.
- [3] Linsebigler A L, Lu G, Yates Jr J T. Photocatalysis on TiO_2 surfaces: Principles, mechanisms, and selected results[J]. Chemical Reviews, 1995, 95(3): 735-758.
- [4] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. Chemical Reviews, 1995, 95(1): 69-96.
- [5] Hagfeldt A, Graetzel M. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems[J]. Chemical Reviews, 1995, 95(1): 49-68.
- [6] Yin S, Komatsu M, Zhang Q, et al. Synthesis of visible-light responsive nitrogen/carbon doped titania photocatalyst by mechanochemical doping[J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(7): 2 399-2 404.
- [7] Venkatachalam N, Palanichamy M, Arabindoo B, et al. Alkaline earth metal doped nanoporous TiO_2 for enhanced photocatalytic mineralisation of bisphenol-A[J]. Catalysis Communications, 2007, 8(7): 1 088-1 093.
- [8] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. Science, 2001, 293(5 528): 269-271.
- [9] Sakthivel S, Kisch H. Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2003, 42(40): 4 908-4 911.
- [10] Wang J, Yin S, Zhang Q, et al. Mechanochemical synthesis of $\text{SrTiO}_{3-x}\text{F}_x$ with high visible light photocatalytic activities for nitrogen monoxide destruction[J]. Journal of Materials Chemistry, 2003, 13(9): 2 348-2 352.
- [11] Ohno T, Akiyoshi M, Umebayashi T, et al. Preparation of S-doped TiO_2 photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light[J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 265(1): 115-121.
- [12] Du Y, Du M, Qiao Y, et al. Ce (4+) doped TiO_2 thin films: Characterization and photocatalysis [J]. Colloid Journal, 2007, 69(6): 695-699.
- [13] Liu C, Tang X, Mo C, et al. Characterization and activity of visible-light-driven TiO_2 photocatalyst codoped with nitrogen and cerium[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2008, 181(4): 913-919.
- [14] Li F B, Li X Z, Hou M F, et al. Enhanced photocatalytic activity of Ce^{3+} - TiO_2 for 2-mercaptobenzothiazole degradation in aqueous suspension for odour control[J]. Applied Catalysis A: General, 2005, 285(1): 181-189.
- [15] Silva A M T, Silva C G, Dražić G, et al. Ce-doped TiO_2 for photocatalytic degradation of chlorophenol[J]. Catalysis Today, 2009, 144(1): 13-18.
- [16] Wang C, Ao Y, Wang P, et al. Preparation, characterization, photocatalytic properties of titania hollow sphere doped with cerium[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 178(1): 517-521.
- [17] Xie Y, Yuan C. Visible-light responsive cerium ion modified titania sol and nanocrystallites for X-3B dye photodegradation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 46(2): 251-259.
- [18] Zhang Q, Gao L, Guo J. Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO_2 powders prepared by TiCl_4 hydrolysis[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2000, 26(3): 207-215.

* 文章编号:1000-5811(2015)05-0076-06

PVA 纤维改性聚丙烯酸酯亲水涂层的制备及性能

王海花, 徐文会, 郭丽媛, 费贵强

(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:为改善聚丙烯酸酯的力学性能和亲水性能,利用水溶性聚乙烯醇 PVA 改性聚丙烯酸酯,研究并确定了水性 PVA 纤维使用方式为室温共混法,现混现涂.经过对水性 PVA 纤维的筛选,选择了 sy-6 作为改性聚丙烯酸酯的纤维,并探讨了 sy-6 的添加量对涂层亲水性、耐水性、耐碱性、耐盐雾性、拉伸强度、断裂伸长率以及柔韧性等的影响.结果表明,当 sy-6 的添加量为 1.5% 时,涂层持续接触角可降至 30° 以下,拉伸强度为 5.98 MPa,断裂伸长率为 234.55%;且经过水性 PVA 纤维改性,聚丙烯酸酯涂层柔韧性很好,1 mm 轴棒测试无异常.

关键词:聚丙烯酸酯; PVA 纤维; 亲水性; 力学性能

中图分类号:TQ325.9 **文献标志码:**A

Preparation and properties of polyacrylate hydrophilic coating modified with PVA fiber

WANG Hai-hua, XU Wen-hui, GUO Li-yuan, FEI Gui-qiang

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

Abstract:In order to further improve the mechanical properties as well as continuous hydrophilicity of polyacrylate, water-based PVA fibers were used to crosslinkedly modify polyacrylate. Through the experiments, blending method to use the aqueous PVA fibers was explored, which should be used without heating and coat immediately when mixing. After the selecting of PVA fibers among the three aqueous PVA fibers, sy-6 was selected to modify the polyacrylate, the effect of amount of sy-6 on hydrophilic properties, water resistance, alkali resistance, salt spray resistance, tensile strength, elongation at break and impact of flexibility were explored. The test results showed that when the amount of sy-6 is added to 1.5%, the continuous contact angle reduces to 30°, and the tensile strength increases to 5.98 MPa and elongation at break to 234.55%. What's more, the coating of modified polyacrylate performs good flexibility, and there was no exception in 1 mm shaft rod test.

Key words:polyacrylate; PVA fibers; hydrophilicity; mechanical properties

* 收稿日期:2015-06-15

基金项目:国家自然科学基金项目(201204046,5373091);陕西省科技厅科学技术研究发展计划项目(2013KJXX-77);陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(13JS018);教育部留学回国人员科研启动基金项目(14707)

作者简介:王海花(1982—),女,江苏泰州人,副教授,博士,研究方向:水基功能高分子材料的合成、表征及性能

0 引言

丙烯酸树脂具有很多优点,如价格低廉,具有较高的光泽度、丰满度和稳定性,耐碱性、耐水性、防腐性能好,成膜性能佳,保色性好,合成和使用过程中无污染且施工性能好,并且可以通过改变共聚单体和其它组分来调节涂料的硬度、柔软度等各种性能^[1,2].因此,丙烯酸酯涂料被广泛地应用于建筑材料、日用化工、纳米材料、医用高分子、功能膜等各个领域.目前,聚丙烯酸酯乳液已成为人们研究的热点^[3,4].随着对乳液涂膜性能要求的不断提高,人们开始对丙烯酸酯进行改性^[5,6],以期符合更高的要求.

纤维常被用作基材的增强改性材料,被广泛用于混凝土、水泥、造纸、织物等不同基材中^[7-9].水性聚乙烯醇(PVA)纤维不仅具有较高的机械强度、可调节的水溶温度、耐酸碱性、抗化学药品性强、耐腐蚀性、与水泥塑料粘度高、无毒、无味等特性,而且还具有很好的生物可降解性,其应用不会对环境造成污染.

水性聚乙烯醇早期应用于手术缝合线,之后通过改性解决了其耐水性和耐热性问题,故而被应用于服装行业,如可乐纶 K-II 纤维.近年来,水性 PVA 纤维的应用领域已不再局限于服装行业,而被更广泛地用于医用材料、建筑材料,尤其是被用于水泥增强和混凝土增强材料、包装材料、水溶性材料、农林防护材料等^[10-13].

本文通过共混方式制备了水性 PVA 纤维改性聚丙烯酸酯乳液.一方面,PVA 纤维可提高聚丙烯酸酯的力学性能;另一方面,混在聚丙烯酸酯乳液中的未溶解的 PVA 纤维在涂层高温烘烤时溶解,与聚丙烯酸酯分子链形成网状的交联结构.因此,在提高耐水性的同时,由于 PVA 纤维表面大量的羟基弥补了聚丙烯酸酯因交联而失去的亲水基团,从而保障了涂层在干湿循环后的亲水性,提高了涂层的持续亲水性.

1 实验部分

1.1 主要原料

1-丙烯氧基-2-羟基丙磺酸钠(COPS-1),工业级,武进精细化工厂;十二烷基硫酸钠(K12),分析纯,天津市致远化学试剂有限公司;甲基丙烯酸(MAA),分析纯,天津市福晨化学试剂厂;丙烯酰胺(AM),分析纯,天津市福晨化学试剂厂;甲基丙烯酸甲酯(MMA),分析纯,天津市福晨化学试剂

研究所;丙烯酸丁酯(BA),分析纯,天津市福晨化学试剂研究所;苯乙烯(St),分析纯,上海山浦化工有限公司;甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA),分析纯,天津化学试剂研究所;双丙酮丙烯酸酰胺(DAAM),分析纯,湖北海易医药有限公司;己二酸二酰肼(ADH),分析纯,启东市宇林化工厂;过硫酸钾(KPS),分析纯,天津市百世化工有限公司;氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$),分析纯,西安三浦精细化工厂;水溶性纤维(sy-6)、水溶性纤维(sy-9)和水溶性纤维(sy-8),均为工业品,兰州新西部维尼纶有限公司.

1.2 主要实验仪器

精密增力电动搅拌器(JJ-1 型),金坛市华峰仪器有限公司;电热恒温水浴锅(DK-98-2I 型),天津市泰斯特仪器有限公司;电热鼓风恒温干燥箱(DHG-9070A 型),上海实验仪器厂;真空干燥箱(DI-2BC2 II 型),天津市泰斯特仪器有限公司;盐水喷雾试验机(HJ-YW60 型),东莞市恒骏仪器设备有限公司;干湿循环试验机(HJ-GS50 型),东莞市恒骏仪器设备有限公司;接触角测量仪(JC2000A 型),上海中晨数字技术设备有限公司.

1.3 实验方法

1.3.1 聚丙烯酸酯乳液的制备

在装有搅拌器、恒压滴液漏斗的三口烧瓶中,加入复合乳化剂 K12 和 COPS-1(摩尔比, $n(\text{K12}) : n(\text{COPS-1}) = 1 : 35$) 的水溶液,开动搅拌并加热;待温度升至 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 时加入混合单体(HEMA:2 g、MAA:1.2 g、AM:1.2 g、St:4.5 g、BA:18.8 g、MMA:14.5 g、DAAM:3 g)的三分之一和引发剂水溶液(质量比 $m(\text{KPS}) : m(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 10$) 的六分之一,进行种子乳液聚合,反应 0.5 h 后将剩余的单体和引发剂缓慢而均匀地加入到反应体系中,使聚合反应能平稳地进行;约 1 h 滴加完毕,控制温度;待单体和引发剂滴加完毕后于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 2 h,之后冷却至 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 以下,在充分搅拌下用氨水调节 pH 至 7.5~9,然后加入适量 ADH 进行酮肼交联,搅拌至混合均匀后停止反应,即得到聚丙烯酸酯乳液.

在合成的聚丙烯酸酯乳液中加入 5%(重量百分比)的甲醚化三聚氰胺甲醛树脂,于三口烧瓶中且在室温下,搅拌速度为 100 r/min ,反应 2 h,即得到交联改性的聚丙烯酸酯乳液.

1.3.2 水性 PVA 纤维改性聚丙烯酸酯乳液的制备

(1)溶解温度共混制备水性 PVA 纤维改性聚丙烯酸酯乳液

在上述通过甲醚化三聚氰胺甲醛树脂改性后的聚丙烯酸酯乳液中,加入水性 PVA 纤维;在三口烧瓶中,搅拌速度为 100 r/min,升温至 PVA 纤维的溶解温度后搅拌 1 h,即得到水性 PVA 纤维改性聚丙烯酸酯乳液.

(2)室温共混制备水性 PVA 纤维改性聚丙烯酸酯乳液

在上述通过甲醚化三聚氰胺甲醛树脂改性后的聚丙烯酸酯乳液中,加入水性 PVA 纤维;在三口烧瓶中,搅拌速度为 200 r/min,在室温下搅拌 1 h,即得到水性 PVA 纤维改性聚丙烯酸酯乳液.

1.4 表征与测试

1.4.1 乳液亲水性测试

采用室温共混的方式,研究三种纤维,即 sy-6、sy-8、sy-9 等的纤维加入量与不加纤维改性情况下的涂有乳液的铝箔片接触角.其中,sy-6、sy-8 和 sy-9 的溶解温度分别为 60 ℃、80 ℃和 90 ℃.

1.4.2 耐水性测试

采用 JC2000A 型接触角测量仪(上海中晨数字技术设备有限公司),在室温下检测涂膜表面上附着的纯液滴(水)的接触角 θ .每个样品测试 3 个点,共 3 次读数,取平均值.

1.4.3 耐碱性测试

在 25 ℃温度下,将 20% 的 NaOH 溶液滴在涂有聚丙烯酸酯乳液的铝箔上测定起泡时间.

1.4.4 耐盐雾性测试

根据《YS/T 95.2-2001 空调散热片用铝箔》的方法测定.

测试条件为:试验液为 5% NaCl,pH 为 6.5~7.5,喷雾室内温度为 25 ± 2 ℃,喷雾量为 $1 \sim 2$ mL/80 cm² · h⁻¹;检测标准为:无白点或凸起现象、轻微白点或凸起现象、大量白点或凸起现象.

1.4.5 拉伸性能测试

采用承德市金建检测仪器有限公司生产的 XWW-20B 型万能试验机,按照《国家标准 GB/T 1040-1992》测量聚丙烯酸酯膜的拉伸强度(σ ,MPa)、断裂伸长率(ϵ ,%)等,其拉伸速率为 100 mm/min.

1.4.6 涂膜柔韧性测试

参照国家标准《漆膜柔韧性测定(GB/T 1731-1993)》方法进行.柔韧性测定器由直径不同的 7 个钢制轴棒(直径分别为 1 mm、2 mm、3 mm、4 mm、5 mm、10 mm、15 mm 等)固定在底座上组成.

测试时,用双手将试板漆膜朝上,紧压于规定直径的轴棒上,利用两个大拇指的力量在 2~3 s

内绕轴棒弯曲试板,弯曲后两大拇指应对称于轴棒中心线;弯曲后,用 4 倍放大镜观察漆膜,检查漆膜是否产生网纹、裂纹及剥落等破坏现象,据此评定柔韧性.

2 结果与讨论

2.1 温度对乳液的影响

采用 sy-6 纤维,加入量为丙烯酸类单体总质量的 1.5%,通过两种共混方式制备改性聚丙烯酸酯乳液,并考察以下性能,其结果如表 1 所示.

表 1 两种共混方式下的乳液状态

共混方式	合成乳液状态	半小时后乳液状态	施涂烘烤后铝箔表面状态	亲水性
溶解温度共混	均匀透明	较均匀,有少量沉淀	涂层有凸起,不平整	不好
室温共混	有少量团聚	有少量团聚	涂层光滑平整	好

通过溶解温度共混和室温共混两种方式制备改性聚丙烯酸酯乳液,其区别在于:溶解共混时,纤维溶解发生在共混阶段.在溶解过程中,纤维与聚丙烯酸酯分子链发生少量交联.因此,其共混乳液放置半小时后未交联的大量纤维重新团聚而产生聚沉,这导致在随后的施涂中涂层不均匀;而室温共混时,纤维溶解发生在涂层烘烤阶段,烘烤高温使纤维迅速溶解,与聚丙烯酸酯分子链交联.由于烘烤时间短且迅速冷却,导致交联的分子网络迅速固化.在这样的过程中,虽然共混时会有少量的纤维团聚,但能够保证纤维在乳液中分布均匀,然后在烘烤时能够得到光滑均匀的涂层,且因为亲水基团的分布较均匀,亦能够有效保证涂层的亲水性.

为了通过室温共混方式在施涂过程中保证涂层均匀,需要在共混后半小时内迅速施涂采用现混现涂的工艺.

2.2 纤维种类对乳液亲水性的影响

由表 2 可以看出,经过水性 PVA 纤维改性的聚丙烯酸酯乳液比未经水性 PVA 纤维改性的聚丙烯酸酯乳液的亲水性更强.在本实验所采用的三种水性 PVA 纤维中,sy-6 的亲水效果最好.

表 2 不同纤维改性聚丙烯酸酯的接触角

种类	未改性	sy-6	sy-8	sy-9
接触角/(°)	15.25	10.08	14.53	14.8

2.3 纤维添加量对乳液亲水性的影响

根据上述实验结果,采用 sy-6 纤维作为实验纤维种类,通过室温共混方法,制备出纤维改性聚丙烯酸酯乳液.其中,sy-6 纤维的添加量分别为 0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%等.制备的五组样品均匀透明,可测试样品的初期亲水性;干湿循环后,

再测试样品的持续亲水性.

由图 1 可知,涂膜的亲水性随着 sy-6 添加量的增加,呈现先增大后减小的趋势.这是因为当添加量 $<1.5\%$ 时,纤维均匀分散在聚丙烯酸酯中间,纤维之间的接触点较少,主要是 sy-6 与聚丙烯酸酯形成网状结构;当 sy-6 $>1.5\%$ 时,纤维之间接触点增加,纤维之间发生缠绕,PVA 之间、PVA 与聚丙烯酸酯间均形成交联,影响了涂膜的亲水性.

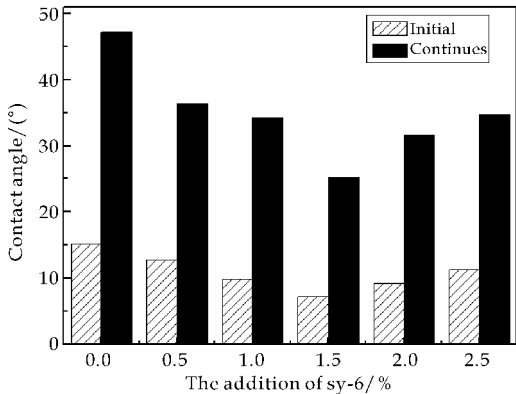


图 1 sy-6 改性聚丙烯酸酯的接触角

由图 2 可知,未进行纤维改性的涂层在干湿循环后,其接触角在 45° 以上,不能达到工业要求;而进行纤维改性后,涂层干湿循环后的接触角在 25° 到 35° 之间,尤其是当 sy-6 纤维添加量为 1.5% 时,其干湿循环后的接触角可降至 30° 以下,表明其持续亲水性非常好.

2.4 纤维添加量对乳液耐水性的影响

图 3 为 sy-6 改性聚丙烯酸酯的吸水率图.由图 3 可知,其吸水率呈现出先增大后减小的趋势.通过水性 PVA 纤维改性,由于其与亲水性变化规律一致,故胶膜的亲水性亦相应地呈现出一致的规律性,但因其吸水率低于 15% ,故耐水性良好.



(a) 未改性聚丙烯酸酯接触角



(b) 改性后聚丙烯酸酯干循环接触角



(c) 改性后聚丙烯酸酯湿循环接触角

图 2 sy-6 未改性聚丙烯酸酯与改性聚丙烯酸酯在干湿循环前后的接触角对比

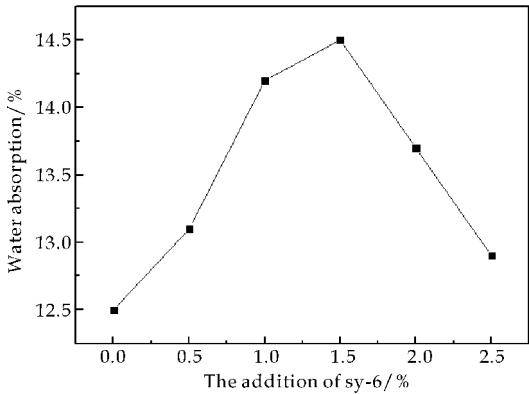


图 3 sy-6 改性聚丙烯酸酯的吸水率

2.5 纤维添加量对涂层耐碱性的影响

图 4 为 sy-6 添加量对聚丙烯酸酯耐碱性的影响.由图 4 可知,通过水性 PVA 纤维改性,涂层的耐碱性比未经过水性 PVA 纤维改性的涂层耐碱性更好.水性 PVA 纤维 sy-6 使得涂层的交联度大大增加.随着 sy-6 添加量的增加,涂层耐碱性先减弱后增强.当 sy-6 添加量在 0.5% 到 1.5% 时,sy-6 添加量的增大导致引入亲水性基团增多,从而耐碱性减弱;当 sy-6 添加量在 1.5% 到 2.5% 时,由于 sy-6 的增加,一方面交联度增大,膜变得质密,另一方面亲水基团磺酸基变少,因此其耐碱性增大.

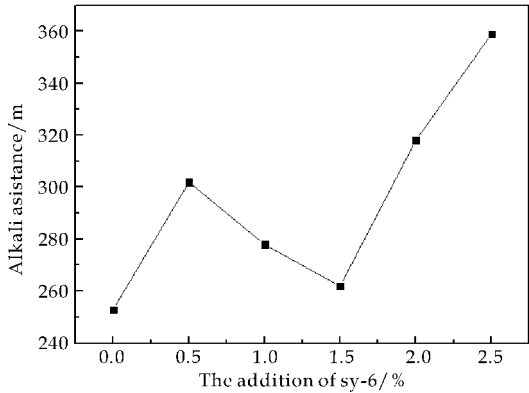
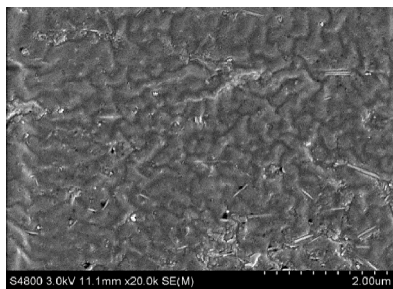


图 4 sy-6 改性聚丙烯酸酯的耐碱性

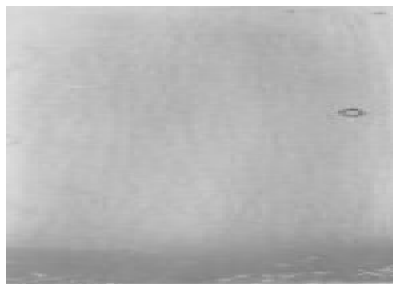
2.6 纤维添加量对涂层耐盐雾性的影响

盐雾实验 300 h 后,表面仍无异常.为进一步观察盐雾腐蚀对表面的影响,可对盐雾实验 300 h 后的样品进行扫描电子显微镜观察.由图 5 可知,

耐盐雾 300 h 后,涂层内部结构开始被破坏,出现极细微锈斑,但通过肉眼观察涂层表面无异常。



(a)改性后聚丙烯酸酯耐盐雾 SEM 图



(b)改性后聚丙烯酸酯耐盐雾前原图

图 5 sy-6 改性聚丙烯酸酯的耐盐雾性

2.7 纤维添加量对涂层拉伸性能的影响

图 6 为 sy-6 改性聚丙烯酸酯的拉伸强度和断裂伸长率图。由图 6 可知,与未经过水性 PVA 纤维改性的聚丙烯酸酯膜相比,经过 sy-6 纤维改性的聚丙烯酸酯膜的拉伸强度得到非常大地改善,其拉伸强度是之前的 10 至 100 倍。随着 sy-6 纤维的增加,拉伸强度呈现先增大后减小的趋势。当 sy-6 纤维添加量在 0.5%至 1.5%之间时,随着 sy-6 纤维的增多拉伸强度增大,这是因为聚合物的交联度增大导致聚丙烯酸酯膜的机械强度增大;当 sy-6 纤维添加量在 1.5%至 2.5%之间时,拉伸强度随着 sy-6 纤维的增多反而降低,这是因为 sy-6 纤维添加量过大导致其在聚丙烯酸酯乳液中分散不均匀,部分纤维团聚而成为聚合物中的缺陷,导致拉伸时应力集中,从而拉伸强度下降。

断裂伸长率同拉伸强度呈现相同的趋势。当 sy-6 纤维添加量在 0.5%至 1.5%之间时,随着 sy-6 纤维的增多断裂伸长率增大,这是因为纤维成为聚丙烯酸酯膜中的柔性部分导致膜的韧性增强;而当 sy-6 纤维添加量在 1.5%至 2.5%之间时,断裂伸长率随 sy-6 纤维的增多而降低,这一现象的产生是由于随着交联度的不断增大,膜的抗拉伸性能增大,断裂伸长率降低。

2.8 纤维添加量对涂膜柔韧性的影响

由章节 2.7 的结果可知,聚丙烯酸酯膜的韧性

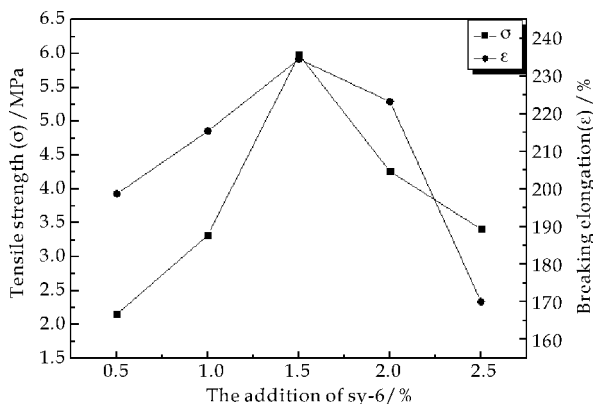


图 6 sy-6 改性聚丙烯酸酯的拉伸强度和断裂伸长率

较好,但工业要求聚丙烯酸酯乳液作为涂层应发挥一定的机械性能,因此需要考察聚丙烯酸酯涂膜的柔韧性。

经过测试,五组样品的柔韧性结果均一致,在直径 1 mm 的钢制轴棒上测试无异常,其柔韧性很好。

3 结论

(1)采用室温共混法可制得均匀透明的水性 PVA 纤维改性聚丙烯酸酯乳液,使用时需现混现涂。

(2)采用不同种类水性 PVA 纤维(sy-6、sy-8、sy-9)制备聚丙烯酸酯乳液并测试亲水性。初期接触角测试结果表明,水性 PVA 纤维 sy-6 对聚丙烯酸酯改性所得的乳液涂层亲水性最好。

(3)经水性 PVA 纤维 sy-6 对聚丙烯酸酯乳液改性,可有效提高聚丙烯酸酯乳液的持续亲水性,当 sy-6 添加量为 1.5%时,持续亲水性达到最佳值,接触角仅为 29.2°;同时,聚丙烯酸酯的力学性能得到大大提高,当 sy-6 添加量为 1.5%时,拉伸强度达到最大值 5.98 MPa,断裂伸长率亦达到最大值 234.55%。

(4)经水性 PVA 纤维 sy-6 对聚丙烯酸酯乳液改性,所制得涂膜在亲水性提高的同时,其耐碱性亦提高,而胶膜耐水性略降低。

参考文献

- [1] Isabelle Chaduc, Agnes Crepet, Olivier Boyron, et al. Effect of pH on the RAFT emulsion polymerization[J]. Macromolecules, 2013, 46(15): 6 013-6 023.
- [2] Yashao Chen, Jinhong Yi, Qiang Gao, et al. Surface performance and cytocompatibility evaluation of acrylic acid-mediated carboxymethyl chitosan coating on poly (tet-

- rafluoroethylene-co-hexafluoropropylene)[J]. *Chem Plasma Process*, 2013, 33(6): 1 153-1 165.
- [3] 熊玉钦. 聚丙烯酸酯/硅溶胶复合乳液的制备及在水性涂料中的应用[D]. 北京: 北京化工大学, 2006.
- [4] 胡平, 陈平绪, 赖学军, 等. 水性聚丙烯酸酯改性研究进展[J]. *涂料工业*, 2008, 38(1): 55-59.
- [5] Janis Lejnieks, Ahmed Mourran, Walter Tillmann, et al. Thin film of poly(acrylic acid-co-allyl acrylate) as a sacrificial protective layer for hydrophilic self cleaning glass[J]. *Materials*, 2010, 3(5): 3 369-3 384.
- [6] 吴跃焕. 木器涂料用高固含量苯乙烯-丙烯酸酯微乳液的合成及其机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2003.
- [7] Krouit M, Bras J, Belgacem M N, et al. Cellulose surface grafting with polycaprolactone by heterogeneous click-chemistry[J]. *European Polymer Journal*, 2008, 44(12): 4 074-4 081.
- [8] Gao B J, Lu J H, Zhuang R B, et al. Preparation of poly(vinylamine)-grafted crosslinked poly(vinyl alcohol) microspheres[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 114(6): 3 487-3 494.
- [9] Taghizadeh M T, Darvishi M A. Kinetics and mechanism of heterogeneous graft polymerization of acrylonitrile onto polyvinylalcohol initiated with ceric ammonium nitrate[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2001, 10(5): 283-292.
- [10] 赵兴, 张兴祥. 聚乙烯醇纤维应用与研究进展[J]. *天津纺织科技*, 2007, 45(1): 9-13.
- [11] 何锐, 李永鹏, 陈拴发, 等. 酸碱腐蚀 PVA 纤维对砂浆强度的影响[J]. *广西大学学报(自然科学版)*, 2013, 38(1): 215-219.
- [12] 汪宝林. 聚乙烯醇结构与性能的研究[J]. *中国胶粘剂*, 2014(3): 30-36.
- [13] 高鹏锟, 胡微微, 赵党锋, 等. 聚丙烯、玄武岩纤维和耐碱玻璃纤维耐碱性能对比分析[J]. *天津纺织科技*, 2011(1): 19-21.
- [14] Xie Q, Zhao Y. Y, Chen X, et al. Nanosheet-based titania microspheres with hollow core-shell structure encapsulating horseradish peroxidase for a mediator-free biosensor[J]. *Biomaterials*, 2011, 32(27): 6 588-6 594.
- [15] Lu X. B, Zhang H. J, Ni Y. W, et al. Porous nanosheet-based ZnO microspheres for the construction of direct electrochemical biosensor[J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2008, 24(1): 93-98.
- [16] Deng Z. F, Gong Y. C, Luo Y, et al. WO₃ nanostructures facilitate electron transfer of enzyme: Application to detection of H₂O₂ with high selectivity[J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2009, 24(8): 2 465-2 469.
- [17] Xi G. C, Ye J. H, Ma Q, et al. In situ growth of metal particles on 3D urchin-like WO₃ nanostructures[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134(15): 6 508-6 511.
- [18] Xi G. C, Yue B, Cao J. Y, et al. Fe₃O₄/WO₃ hierarchical core-shell structure: High-performance and recyclable visible-light photocatalysis[J]. *Chem. Eur. J.*, 2011, 17(18): 5 145-5 154.
- [19] Sun W, Guo Y. Q, Zhang Y. Y, et al. Direct electrochemistry of hemoglobin on graphene and titanium dioxide nanorods composite modified electrode and its electrocatalysis[J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2013, 42: 207-213.
- [20] Shang Y, Zhang D F, Guo L. CuCl₂ intermediated construction of short-range-ordered WO₃ mesoporous spheres with excellent adsorption performance[J]. *Mater. Chem.*, 2012, 22(3): 856-861.
- [21] Laviron E. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems[J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1979, 101(1): 19-28.
- [22] Shi F, Zheng W. Z, Wang W. C, et al. Application of graphene-copper sulfide nanocomposite modified electrode for electrochemistry and electrocatalysis of hemoglobin microspheres[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 114(6): 3 487-3 494.
- [23] Taghizadeh M T, Darvishi M A. Kinetics and mechanism of heterogeneous graft polymerization of acrylonitrile onto polyvinylalcohol initiated with ceric ammonium nitrate[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2001, 10(5): 283-292.
- [24] 赵兴, 张兴祥. 聚乙烯醇纤维应用与研究进展[J]. *天津纺织科技*, 2007, 45(1): 9-13.
- [25] 何锐, 李永鹏, 陈拴发, 等. 酸碱腐蚀 PVA 纤维对砂浆强度的影响[J]. *广西大学学报(自然科学版)*, 2013, 38(1): 215-219.
- [26] 汪宝林. 聚乙烯醇结构与性能的研究[J]. *中国胶粘剂*, 2014(3): 30-36.
- [27] 高鹏锟, 胡微微, 赵党锋, 等. 聚丙烯、玄武岩纤维和耐碱玻璃纤维耐碱性能对比分析[J]. *天津纺织科技*, 2011(1): 19-21.
- [28] Xie Q, Zhao Y. Y, Chen X, et al. Nanosheet-based titania microspheres with hollow core-shell structure encapsulating horseradish peroxidase for a mediator-free biosensor[J]. *Biomaterials*, 2011, 32(27): 6 588-6 594.
- [29] Lu X. B, Zhang H. J, Ni Y. W, et al. Porous nanosheet-based ZnO microspheres for the construction of direct electrochemical biosensor[J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2008, 24(1): 93-98.
- [30] Deng Z. F, Gong Y. C, Luo Y, et al. WO₃ nanostructures facilitate electron transfer of enzyme: Application to detection of H₂O₂ with high selectivity[J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2009, 24(8): 2 465-2 469.
- [31] Xi G. C, Ye J. H, Ma Q, et al. In situ growth of metal particles on 3D urchin-like WO₃ nanostructures[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134(15): 6 508-6 511.
- [32] Xi G. C, Yue B, Cao J. Y, et al. Fe₃O₄/WO₃ hierarchical core-shell structure: High-performance and recyclable visible-light photocatalysis[J]. *Chem. Eur. J.*, 2011, 17(18): 5 145-5 154.
- [33] Sun W, Guo Y. Q, Zhang Y. Y, et al. Direct electrochemistry of hemoglobin on graphene and titanium dioxide nanorods composite modified electrode and its electrocatalysis[J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2013, 42: 207-213.
- [34] Shang Y, Zhang D F, Guo L. CuCl₂ intermediated construction of short-range-ordered WO₃ mesoporous spheres with excellent adsorption performance[J]. *Mater. Chem.*, 2012, 22(3): 856-861.
- [35] Laviron E. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems[J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1979, 101(1): 19-28.
- [36] Shi F, Zheng W. Z, Wang W. C, et al. Application of graphene-copper sulfide nanocomposite modified electrode for electrochemistry and electrocatalysis of hemoglobin microspheres[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 114(6): 3 487-3 494.
- [37] Taghizadeh M T, Darvishi M A. Kinetics and mechanism of heterogeneous graft polymerization of acrylonitrile onto polyvinylalcohol initiated with ceric ammonium nitrate[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2001, 10(5): 283-292.
- [38] 赵兴, 张兴祥. 聚乙烯醇纤维应用与研究进展[J]. *天津纺织科技*, 2007, 45(1): 9-13.
- [39] 何锐, 李永鹏, 陈拴发, 等. 酸碱腐蚀 PVA 纤维对砂浆强度的影响[J]. *广西大学学报(自然科学版)*, 2013, 38(1): 215-219.
- [40] 汪宝林. 聚乙烯醇结构与性能的研究[J]. *中国胶粘剂*, 2014(3): 30-36.
- [41] 高鹏锟, 胡微微, 赵党锋, 等. 聚丙烯、玄武岩纤维和耐碱玻璃纤维耐碱性能对比分析[J]. *天津纺织科技*, 2011(1): 19-21.
- [42] Xie Q, Zhao Y. Y, Chen X, et al. Nanosheet-based titania microspheres with hollow core-shell structure encapsulating horseradish peroxidase for a mediator-free biosensor[J]. *Biomaterials*, 2011, 32(27): 6 588-6 594.
- [43] Lu X. B, Zhang H. J, Ni Y. W, et al. Porous nanosheet-based ZnO microspheres for the construction of direct electrochemical biosensor[J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2008, 24(1): 93-98.
- [44] Deng Z. F, Gong Y. C, Luo Y, et al. WO₃ nanostructures facilitate electron transfer of enzyme: Application to detection of H₂O₂ with high selectivity[J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2009, 24(8): 2 465-2 469.
- [45] Xi G. C, Ye J. H, Ma Q, et al. In situ growth of metal particles on 3D urchin-like WO₃ nanostructures[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134(15): 6 508-6 511.
- [46] Xi G. C, Yue B, Cao J. Y, et al. Fe₃O₄/WO₃ hierarchical core-shell structure: High-performance and recyclable visible-light photocatalysis[J]. *Chem. Eur. J.*, 2011, 17(18): 5 145-5 154.
- [47] Sun W, Guo Y. Q, Zhang Y. Y, et al. Direct electrochemistry of hemoglobin on graphene and titanium dioxide nanorods composite modified electrode and its electrocatalysis[J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2013, 42: 207-213.
- [48] Shang Y, Zhang D F, Guo L. CuCl₂ intermediated construction of short-range-ordered WO₃ mesoporous spheres with excellent adsorption performance[J]. *Mater. Chem.*, 2012, 22(3): 856-861.
- [49] Laviron E. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems[J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1979, 101(1): 19-28.
- [50] Shi F, Zheng W. Z, Wang W. C, et al. Application of graphene-copper sulfide nanocomposite modified electrode for electrochemistry and electrocatalysis of hemoglobin microspheres[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 114(6): 3 487-3 494.
- [51] Taghizadeh M T, Darvishi M A. Kinetics and mechanism of heterogeneous graft polymerization of acrylonitrile onto polyvinylalcohol initiated with ceric ammonium nitrate[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2001, 10(5): 283-292.
- [52] 赵兴, 张兴祥. 聚乙烯醇纤维应用与研究进展[J]. *天津纺织科技*, 2007, 45(1): 9-13.
- [53] 何锐, 李永鹏, 陈拴发, 等. 酸碱腐蚀 PVA 纤维对砂浆强度的影响[J]. *广西大学学报(自然科学版)*, 2013, 38(1): 215-219.
- [54] 汪宝林. 聚乙烯醇结构与性能的研究[J]. *中国胶粘剂*, 2014(3): 30-36.
- [55] 高鹏锟, 胡微微, 赵党锋, 等. 聚丙烯、玄武岩纤维和耐碱玻璃纤维耐碱性能对比分析[J]. *天津纺织科技*, 2011(1): 19-21.

(上接第 55 页)



* 文章编号:1000-5811(2015)05-0082-07

反应条件对配体交换法制备纳米粒子的影响 及其在比色检测中的应用

杨 冬

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘 要: 纳米粒子具有极高的比表面积、过剩的表面自由能, 极易相互靠近产生团聚, 对纳米粒子进行表面修饰及生物功能化是其在生物医药领域应用的前提条件. 利用 Au-S 间的强亲合性, 可在 CTAB- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ 纳米粒子表面发生配体交换反应, 制备 MUA- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ 纳米粒子, 而配体交换反应条件对表面修饰效果可产生直接影响. 本文对比了两种不同反应条件制备的 MUA- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ 纳米粒子的胶体分散稳定性, 并在表面偶联兔 IgG, 构建得到了两种免疫探针, 且在液相体系中检测对应的羊抗兔 IgG 抗体. 结果表明, 长时(24 h)水浴超声反应可以得到更好的配体交换效果, 且在比色检测中具有更高的灵敏度和更快的检测速度.

关键词: 配体交换法; 分散稳定性; 比色检测; 金磁纳米微粒

中图分类号: O65

文献标志码: A

Effect of reaction condition on nanoparticles modified by ligand exchange and application of nanoparticle in colorimetric protein detection

YANG Dong

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

Abstract: Because of high specific surface energy, particles with dimensions on the order of 10 ~ 100 nm are prone to form aggregations due to the ionic instability under physiological conditions, and hence specific surface modification is necessary. By Au-S bonding, we explored 11-mercaptoundecanoic acid (MUA) as ligand to partially exchange with cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) absorbed on $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ surface, leading to an enhanced colloidal stability due to the electrostatic repulsion. However, reaction conditions directly effect on results of ligand exchange. Here we synthesize two kinds of MUA- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ NPs under different reaction conditions. Based on the comparative investigations performed in this work, we conjugate rabbit IgG onto the surface of two kinds of particles to construct immunoassay probes. These two probes were then applied to detect target goat anti-rabbit IgG in solution based on LSPR property of gold magnetic nanoparticles. The results show that the probe synthesized by long time ultrasonic reaction revealed a higher sensitivity and faster detection

* 收稿日期: 2015-05-06

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(21505089); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ15-17)

作者简介: 杨 冬(1979—), 女, 河南郾城人, 副教授, 博士, 研究方向: 纳米生物化学分析方法

speed.

Key words: ligand exchange; dispersion and stabilization; colorimetric detection; gold magnetic nanoparticles

0 引言

贵金属纳米粒子,尤其金、银纳米粒子,其富集的表面等离子体与光辐射共振时,会产生强的光吸收和散射,被称为表面等离子体共振(Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR)现象^[1]. 基于这种 LSPR 现象,可将标记有生物分子的贵金属纳米粒子用于液相体系中靶标物的检测,即比色检测. 将纳米粒子用于生物标记前,要求纳米粒子必须具有良好的水分散稳定性及适于下游应用的表面特性,因此对纳米粒子表面进行修饰是生物医药领域应用的前提^[2].

配体交换法是指用与纳米粒子表面亲合作用更强的配体分子取代表面原有吸附分子,从而为纳米粒子提供新的表面基团或更好的分散稳定性的方法. 该方法具有灵活、便利的特点. 由于 Au-S 的强亲合力,基于配体交换,巯基化分子已被广泛用于 Au 纳米粒子的表面修饰及表面功能化^[3].

金磁纳米微粒(以下简称“金磁微粒”)是指具有金壳磁性核心的复合纳米粒子,由于兼具纳米金的独特光学性质及磁性粒子在外加磁场中的磁响应性,因而在多个领域诸如磁性分离与纯化、生物传感、免疫检测及磁导靶等中的应用具有潜在可能性^[4]. 由于金磁纳米微粒的复杂表面特性及高表面能,在生物标记过程中易产生团聚,进而发生沉降,限制了更深层次的应用. 在前期工作中,本研究已经采用配体交换法得到了分散稳定性良好的金磁微粒. 本文则通过实验和理论相结合方法,分析了配体交换法的反应条件对纳米粒子的分散稳定性的影响,并将制备的纳米粒子应用于液相体系中蛋白质分子的比色检测.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

(1) 主要试剂: 碳二亚胺(EDC, Sigma-Aldrich); CTAB-Fe₃O₄/Au 纳米粒子(实验室自制); 巯基化十一烷酸(MUA, Sigma-Aldrich); 兔 IgG(RIgG, 杰一生物技术有限公司); 羊抗兔 IgG(GAR-IgG, 杰一生物技术有限公司); 羊抗鼠 IgG(GAM-IgG, 杰一生物技术有限公司).

(2) 主要仪器: 磁力搅拌器(德国 IKA); 超声波清洗机(宁波新芝技术有限公司); 透射电子显微镜(TEM H600 型, 日本日立); 紫外可见分光光度计(UV-Vis UV-2550 型, 日本岛津); 激光动态光散射仪(DLS ZS-nano 型, 英国 Malvern); X 射线光电子能谱(XPS ESCAPH1600 型, 美国 Physical Electronics); 移液器(德国 Eppendorf).

1.2 配体交换法制备 MUA-Fe₃O₄/Au 纳米粒子

MUA 溶液的配制: 准确称取 0.436 0 g 的 MUA, 置于 100 mL 烧杯中, 加入 50 mL 乙醇溶解, 将溶液转至 100 mL 容量瓶中, 用乙醇清洗烧杯三次后将乙醇倒入容量瓶中, 最后定容至 100 mL, 室温下放置备用, 现用现配.

方法 1: 取 1 mL 的 CTAB-Fe₃O₄/Au 纳米粒子溶液(2.5 mg/mL), 加入 100 μ L、200 μ L 及 300 μ L 的 MUA 溶液(20 mM)超声并搅拌 24 h.

方法 2: 取 1 mL 的 CTAB-Fe₃O₄/Au 纳米粒子溶液(2.5 mg/mL), 加入 100 μ L、200 μ L 及 300 μ L 的 MUA 溶液(20 mM), 60 $^{\circ}$ C 水浴超声 30 min, 冷却至室温再超声反应 3 h.

反应结束后, 磁性分离去上清, 洗涤三次, 除去多余的 MUA 分子, 以 1 mmol/L 的 MUA 溶液重悬, 并避光保存.

1.3 表面特性及稳定性表征

将纳米粒子溶液过夜干燥, 制得粉末状样品, 采用 XPS 分析, 表征纳米粒子表面元素组成及元素价态, 用以判断配体交换反应所得纳米粒子的表面组成.

将上述两种方法制备得到的纳米粒子, 包括 MUA₁-Fe₃O₄/Au 纳米粒子和 MUA₂-Fe₃O₄/Au 纳米粒子等, 分别加入 2 mL 的溶液中, 包括有超纯水、NaCl 溶液($I=20$ mmol/L, pH 7.0)及 PB \times 1(pH 7.2)缓冲液等, 静置过夜后, 采用 UV-Vis 光谱扫描其特征峰位的变化, 以确定其稳定性及表面特性.

1.4 比色检测研究

将 1 mg 的纳米粒子加入 1 \times PB 缓冲液中平衡, 加入 20 μ L 的 EDC(5 mg/mL, 现用现配)溶液活化 20 min, 加入 RIGG 反应 1 h. 为防止非特异性

作用的发生,偶联反应结束后,以封闭缓冲液反应 1 h,然后进行磁性分离,弃去上清,洗涤两次,将偶联得到的免疫探针重悬 $1 \times \text{PB}$ 缓冲液(含有 1% 的 BSA),于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存备用.取反应前抗体溶液,及反应后磁分得到的上清液和第一次的洗涤液,分别测定其蛋白含量,计算偶联率.

将标记 RIGG 的免疫探针加入到含有对应抗体 GAR-IgG 的系列溶液中,其浓度为 $10 \sim 100\text{ nmol/L}$,于 $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ 摇床温育 30 min ,观察溶液颜色,并以 UV-Vis 测定其 LSPR 峰位的变化,确定检测灵敏度.为检测特异性,可在对照组实验中加入 GAM-IgG,同样地观察溶液颜色及检测 LSPR 峰位的变化.

2 结果与讨论

2.1 形貌表征和表面特性分析

配体交换法进行表面修饰的原理可参考前期研究工作.采用表面活性剂 CTAB 预分散的纳米粒子具有单纯的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ 核壳结构^[5],如图 1(a)所示,其 DLS 分析如图 1(b)所示,其平均水合粒径为 32 nm ,表面电荷量为 $22.5 \pm 4\text{ mV}$.

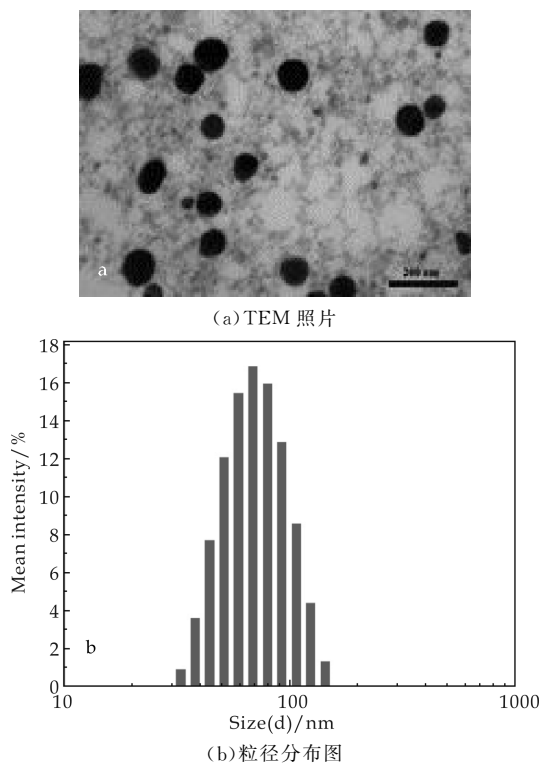


图 1 CTAB- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ 纳米粒子的表征结果

CTAB 对 Au 纳米粒子和 Au 纳米棒的稳定机理已经得到比较广泛地认可^[6].即 CTAB 在负电荷表面的 Au 纳米粒子和 Au 纳米棒表面形成双层结构,这是因为 CTAB 具有 C_{16} 的疏水碳链以及

带有正电荷的亲水极性头,而 Au 纳米粒子和 Au 纳米棒表面带有负电荷,所以极性头与材料表面直接通过静电作用结合,疏水链段重叠,将另一层 CTAB 分子的极性头指向溶液,从而起到了很好的稳定作用.

由于复合微粒的表面 Au 壳的存在,CTAB- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ 纳米粒子的 LSPR 特征峰位于 532 nm 处(如图 2 所示),其峰位不但与纳米粒子的分散性有关,还与纳米粒子表面的状态有直接关系.但这种以表面活性剂修饰得到的纳米粒子并不能满足后续应用的要求.当遇到多次洗涤($n \geq 3$)时,CTAB 易从纳米粒子表面被洗脱,这是因为 CTAB 在核壳 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ 纳米粒子表面的吸附与溶液中游离的 CTAB 分子处于动态平衡^[7],当溶液中的游离 CTAB 大大减少时,吸附于纳米粒子表面的 CTAB 就会发生脱附,重新进入溶液中,以建立新的相平衡状态,从而导致了纳米粒子表面 CTAB 的吸附量下降、表面荷电量下降、静电斥力受到破坏,进而引起纳米粒子的团聚.在洗涤过程中,用 UV-Vis 扫描 CTAB- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ 纳米粒子的可见吸收光谱可知,随着洗涤次数的增加,会表现出峰

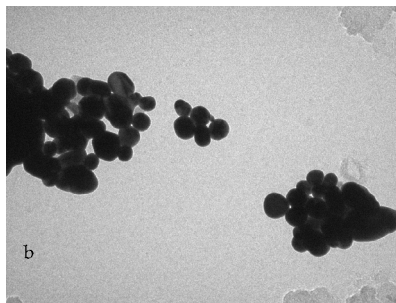
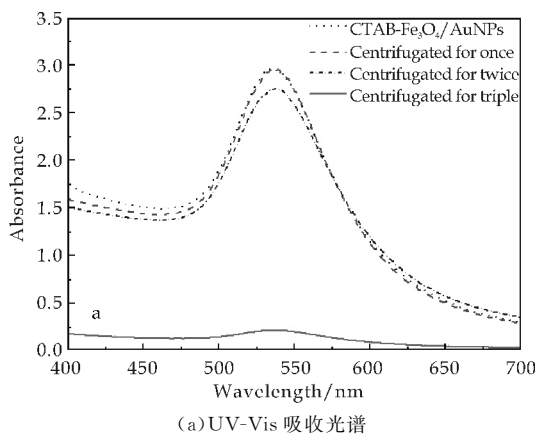


图 2 CTAB- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ 纳米粒子

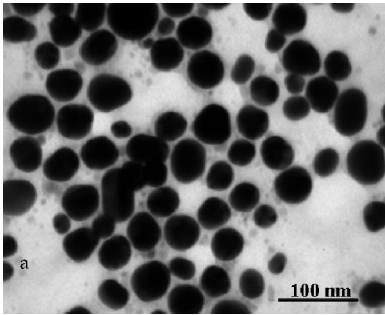
受洗涤作用的影响

强下降(如图 2 所示).当洗涤次数超过三次时,峰强急剧下降,其峰位也会红移向长波方向,这表明纳米粒子的稳定性下降及单分散纳米粒子数目的

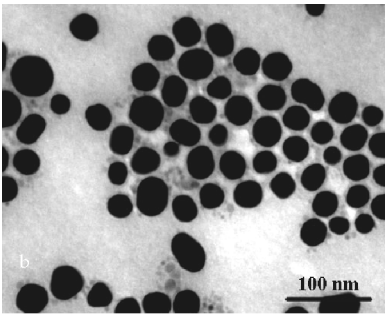
减少,即团聚体的产生.

生物及医药领域适用的纳米粒子,往往需要在生理缓冲液中保持良好的分散性及稳定性. 巯基化试剂可与 Au 形成牢固的结合作用. 为引入合适的生物分子偶联位点,巯基化试剂除含有 S 的一端可与 Au 表面产生更强的作用力外,另一端往往为功能化基团,其便于后续生物分子的引入. 因此,可采用配体交换法对 CTAB-Fe₃O₄/Au 纳米粒子进行表面修饰,以增加纳米粒子的稳定性及引入合适的生物偶联位点,从而探索反应条件对配体交换效果的影响,以制备出最适用于液相体系比色检测用的金磁复合微粒.

巯基化十一烷酸(MUA)用于配体交换反应常见报道^[8,9],其配体交换的反应条件选定为两种:第一种方法是长时的水浴超声,而第二种方法为短时高温超声后再常温下反应 3 h. 图 3 所示为两种反应条件下制备的 MUA-Fe₃O₄/Au 纳米粒子的 TEM 照片,其复合微粒呈球状,分散性良好,平均粒径为 42 nm.



(a) 方法 1



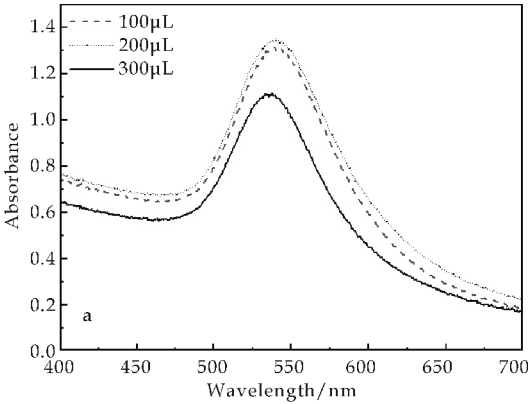
(b) 方法 2

图 3 两种配体交换法制备的 MUA-Fe₃O₄/Au 纳米粒子的 TEM 照片

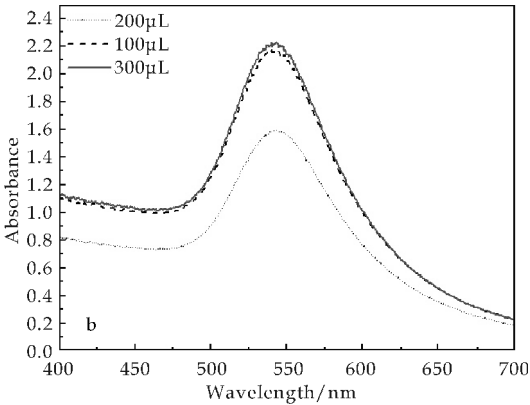
配体交换反应中,针对 MUA 的用量进行了优化. 在 1 mL 反应体系中分别加入 100 μ L、200 μ L 及 300 μ L 的 MUA 溶液(20 mmol/L). 反应结束后,用 UV-Vis 光谱扫描(如图 4 所示). 结果表明,在两种反应条件下,当 CTAB-Fe₃O₄/Au 纳米粒

子中加入 200 μ L 的 MUA 时,其光强最大且特征峰位最小,可得到最佳的反应产物.

相对于方法 2 制备得到的 MUA₂-Fe₃O₄/Au 纳米粒子,方法 1 的反应产物中出现了少量的黑色沉淀,且 MUA₁-Fe₃O₄/Au 纳米粒子的吸收峰强度显著减少,其特征峰峰位却并未产生明显的红移. 这表明长时水浴超声会导致一部分纳米粒子出现团聚,但未团聚的纳米粒子在溶液中依然具有良好的分散稳定性.



(a) 方法 1



(b) 方法 2

图 4 不同 MUA 溶液加入量制备得到的 MUA-Fe₃O₄/Au 纳米粒子的 UV-Vis 光谱

为表征 MUA 与纳米粒子表面发生的相互作用,可将制备的 MUA-Fe₃O₄/Au 纳米粒子溶液置于外加磁场中,磁性分离去除上清,再重悬于水溶液中,重复洗涤过程三次;将固体纳米粒子过夜干燥,采用 XPS 来分析纳米粒子表面的特征基团及表面元素价态含量.

如图 5 所示,配体交换反应后,MUA-Fe₃O₄/Au 纳米粒子的 XPS 图谱上出现了 S2p 谱峰(162.0 eV),表明在纳米粒子表面的确有巯基吸附,且形成 Au-S 键,产生了化学吸附;N1s 峰(402.05 eV)在 MUA-Fe₃O₄/Au 纳米粒子的 XPS 谱图上并没

有消失,只是显著减弱,说明这种配体交换反应是部分交换.针对 S2p 与 N1s 元素分析的结果表明, $\text{MUA}_1\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ 纳米粒子的 $\text{S}:\text{N}=53:47$,而 $\text{MUA}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ 纳米粒子的 $\text{S}:\text{N}=37:43$,其配体交换的程度不相同.

如图 6 所示,将制备的 $\text{MUA-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ 纳米粒子加入中性缓冲液及盐溶液静置过夜后,采用 UV-Vis 扫描光谱,观察其光吸收强度及特征峰位的变化.从图 6 可以看出,配体交换后的纳米粒子在缓冲液中可以保持良好的分散稳定性,但分散于盐溶液中,出现了光强大幅减小,峰形展宽且特征峰位红移的现象,这表明纳米粒子已经产生了团聚.因此,配体交换得到的纳米粒子仅适用于缓冲液分散体系,这对于后续生物分子在缓冲体系中的偶联是十分有利的.

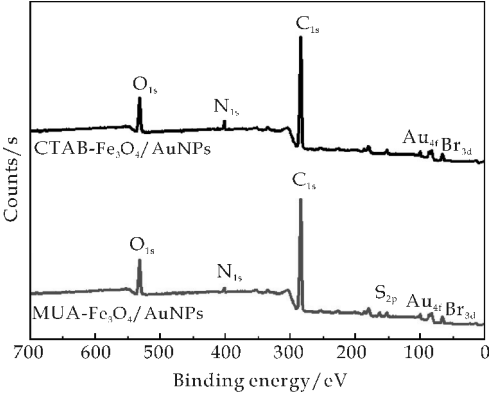


图 5 配体交换前后 $\text{CTAB-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ 纳米粒子与 $\text{MUA-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ 纳米粒子的 XPS 图谱

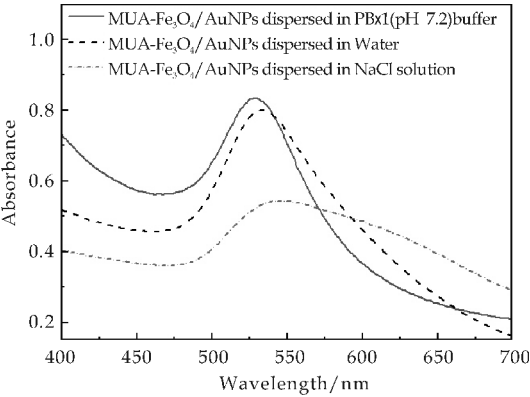


图 6 $\text{MUA-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ 纳米粒子分散于不同溶液中的 UV-Vis 光谱

2.2 $\text{MUA-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ 纳米粒子在比色检测中的应用

$\text{MUA-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ 纳米粒子表面具有的羧基为后续生物功能化提供了偶联位点,通过 EDC 作为连接子,可将蛋白质、抗体及胺基化分子偶联在

金磁微粒的表面,构建适用于蛋白质分子检测用的 $\text{MUA-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ 纳米探针.

如图 7 所示, $\text{MUA}_1\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ 纳米粒子在偶联抗体 IgG 前后,其平均粒径从 87 nm 增大到 106 nm; $\text{MUA}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ 纳米粒子的粒径从 86 nm 增大到 101 nm.两种方法制备的纳米粒子粒径相差不大,而偶联后的粒径却出现了 5 nm 的差异,这与其偶联量的差异有关.

以 Lowry 法来进行蛋白质定量^[10],对比偶联前后溶液的上清中的蛋白质含量的变化,即可得到偶联率.其计算方法为:

$$\text{偶联率}(\%) = \frac{A_{\text{pre}} - A_{\text{post}} - A_{\text{wash}}}{A_{\text{pre}}} \times 100\%$$

$$\text{偶联量} = \text{偶联率} \times m_{\text{protein}}$$

其中: A_{pre} 、 A_{post} 、 A_{wash} 分别为偶联前、偶联后及清洗液上清中的蛋白质定量的光吸收度; m_{protein} 为加入蛋白质的质量.

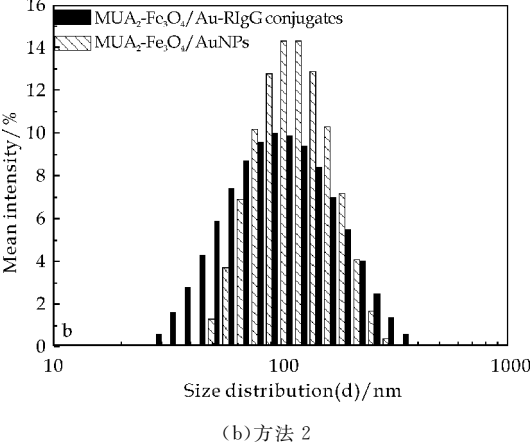
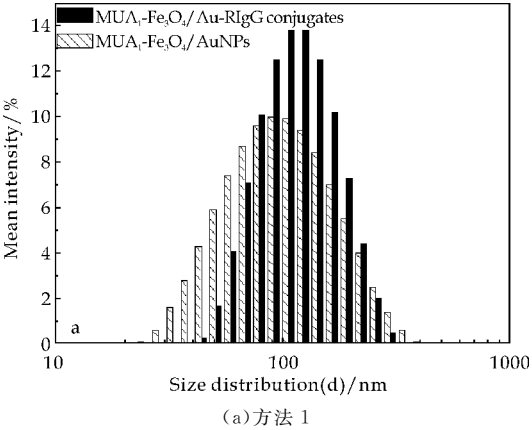


图 7 两种方法制备的 $\text{MUA-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ 纳米粒子的粒径分布图

计算结果表明, $\text{MUA}_1\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ 纳米粒子偶联兔 IgG 的偶联量可以达到 $58 \mu\text{g}/\text{mg}$ 粒子,而相同条件下, $\text{MUA}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ 纳米粒子为 $34 \mu\text{g}/\text{mg}$ 粒子,兔 IgG 的平均分子量为 160 KDa,是纳

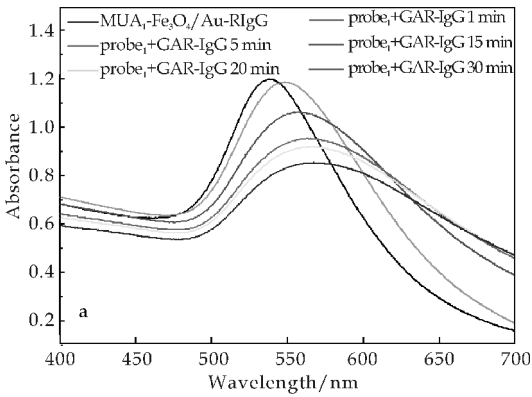
米级的大分子. 因此,偶联后粒径的增大与兔 IgG 在表面上的偶联差异是相符的^[11-13].

MUA-Fe₃O₄/Au-兔 IgG 探针的免疫活性,可通过在液相中与对应的抗体,即羊抗兔 IgG(GAR-IgG)发生反应,而引起探针溶液颜色的变化或出现特征峰位移动而得到印证^[14,15]. 在液相中,羊抗兔 IgG 分子与所有抗体类似,具有 Y 型结构,Y 型的两个顶点对应抗原的结合区域. 当标记于 Fe₃O₄/Au 纳米粒子表面上的羊抗兔 IgG 分子遇到抗原兔 IgG 时,由于抗原抗体作用,每个兔 IgG 分子会特异性地结合两个羊抗兔 IgG-金磁免疫探针,得到微粒-抗体-二抗-抗体-微粒的交联产物,由于抗体分子也介于纳米尺度,从而 Fe₃O₄/Au 纳米粒子得以靠近、团聚、产生 LSPR 变化,或者溶液的颜色由酒红色转变为蓝紫色. 当溶液中不含有对应的抗原时,如含有 BSA 或者鼠 IgG 时,无法形成交联产物,Fe₃O₄/Au 纳米粒子无法靠近,不会产生 LSPR 变化,其溶液的颜色也会保持酒红色不变.

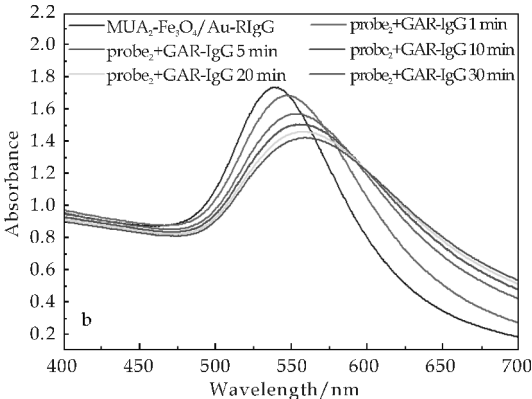
Fe₃O₄/Au 纳米粒子构建的免疫探针实现比色检测的反应灵敏度,可采用特征峰位的移动来判

断. 如图 8 所示,MUA₁-Fe₃O₄/Au-兔 IgG 免疫探针与 50 nmol/L 的二抗羊抗兔 IgG 作用 30 min,其特征峰位红移 33 nm;而在相同的反应条件下,使用 MUA₂-Fe₃O₄/Au-兔 IgG 免疫探针时,其红移量为 23 nm. 可见,MUA₁-Fe₃O₄/Au-RIgG 免疫探针与抗原反应时表现出了更灵敏的反应^[16,17].

为进一步证实这种 LSPR 峰位的移动的确来自于探针与待测物间的特异性交联反应,可在反应时设立的对照实验中,将另一种二抗羊抗鼠 IgG (Goat Anti-mouse IgG,GAM-IgG)及牛血清蛋白(BSA)作为待检测物,分别与 MUA₁-Fe₃O₄/Au-兔 IgG 免疫探针及 MUA₂-Fe₃O₄/Au-兔 IgG 免疫探针发生作用. 恒温反应 30 min 后,两种探针的特征峰未出现红移(如图 9 所示,为 GAM-IgG 作待测物时的检测结果),这表明两种抗体探针虽然具有不同的检测灵敏度,但与待测物的反应均是高度特异性的.

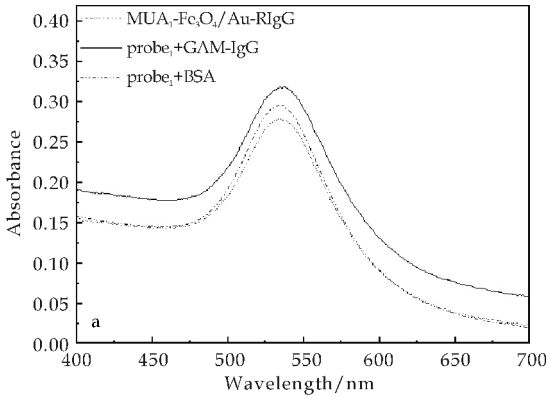


(a) MUA₁-Fe₃O₄/Au-RiG 探针

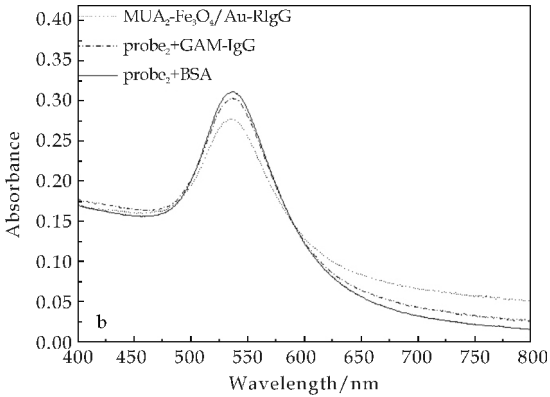


(b) MUA₂-Fe₃O₄/Au-RiG 探针

图 8 用于靶抗体 GAR-IgG 检测时扫描的系列 UV-Vis 光谱



(a) MUA₁-Fe₃O₄/Au-RiG 探针



(b) MUA₂-Fe₃O₄/Au-RiG 探针

图 9 用于特异性检测的 UV-Vis 光谱

3 结论

配体分子 MUA 的引入,不但可以为纳米粒子提供偶联过程中的分散稳定性,而且表面羧基是后续生物分子偶联所需的功能化基团. 由于金磁微粒

的复杂表面特性,在进行配体交换反应时需要提供更多的能量及更长的反应时间. 反应条件的不同导致了表面配体含量差异,24 h 的水浴超声所得的纳米粒子表面可偶联更多的抗体分子,从而在后续靶抗体检测中得到了良好的检测特异性、更高的检测灵敏度及更快的检测速度.

参考文献

- [1] Roy S, Dixit C K, Gandhiraman R, et al. Protein integrated, functionally active silver nanoplanar structures for enhanced SPR[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(6): 3 078-3 083.
- [2] Sperling R A, Parak W J. Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2010, 368(1915): 1 333-1 383.
- [3] You H, Wang W, Yang S. A universal rule for organic ligand exchange[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(21): 19 035-19 040.
- [4] Chaffin E A, Bhana S, O Connor R T, et al. Impact of core dielectric properties on the localized surface plasmonic spectra of gold-coated magnetic core-shell nanoparticles[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2014, 118(49): 14 076-14 084.
- [5] 杨 冬, 马建中, 高 敏, 等. 金磁纳米微粒表面蛋白偶联率的测定[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2014, 32(5): 86-90.
- [6] Smith D K, Miller N R, Korgel B A. Iodide in CTAB prevents gold nanorod Formation[J]. Langmuir, 2009, 25(16): 9 518-9 524.
- [7] Smith D K, Korgel B A. The importance of the CTAB surfactant on the colloidal seed-mediated synthesis of gold nanorods[J]. Langmuir, 2008, 24(3): 644-649.
- [8] Wijaya A, Hamad Schifferli K. Ligand customization and DNA functionalization of gold nanorods via round-trip phase transfer ligand exchange[J]. Langmuir, 2008, 24(18): 9 966-9 969.
- [9] Saha A, Basiruddin S K, Pradhan N, et al. Ligand exchange approach in deriving magnetic-fluorescent and magnetic-plasmonic hybrid nanoparticle[J]. Langmuir, 2010, 26(6): 4 351-4 356.
- [10] Winters A L, Minchin F R. Modification of the lowry assay to measure proteins and phenols in covalently bound complexes[J]. Analytical Biochemistry, 2005, 346(1): 43-48.
- [11] Yuan W, Li C M. Direct modulation of localized surface plasmon coupling of Au nanoparticles on solid substrates via weak polyelectrolyte-mediated layer-by-layer self-assembly[J]. Langmuir, 2009, 25(13): 7 578-7 585.
- [12] Liu X, Dai Q, Austin L, et al. A one-step homogeneous immunoassay for cancer biomarker detection using gold nanoparticle probes coupled with dynamic light scattering[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(9): 2 780-2 782.
- [13] Kaur K, Forrest J A. Influence of particle size on the binding activity of proteins adsorbed[J]. Langmuir, 2012, 28: 2 736-2 744.
- [14] Yang D, Ma J, Gao M. Suppression of composite nanoparticle aggregation through steric stabilization and ligand exchange for colorimetric protein detection[J]. RSC Advances, 2013, 3(25): 9 681-9 686.
- [15] Jiang T, Liu R, Huang X, et al. Colorimetric screening of bacterial enzyme activity and inhibition based on the aggregation of gold nanoparticles[J]. Chemical Communication, 2009(15): 1 972-1 974.
- [16] Yang D, Ma J, Peng M, et al. Building nano SPR biosensor systems based on gold magnetic composite nanoparticles[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2013, 13: 5 485-5 492.
- [17] Liu J M, Li F M, Lin L P, et al. A colorimetric probe for online analysis of sulfide based on the red shifts of longitudinal surface plasmon resonance absorption resulting from the stripping of gold nanorods[J]. Analytica Chimica Acta, 2011, 708: 130-133

* 文章编号:1000-5811(2015)05-0089-05

芥酸酰胺丙基-N,N-二甲基叔胺盐的流变性能

杨晓武, 秋列维, 王 钊, 董 斌, 陈洪伟

(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:对芥酸酰胺丙基-N,N-二甲基叔胺盐(简称 UC₂₂ AMPM)溶液的流变特性进行了研究,考察了 pH 值、质量分数、剪切速率及温度对 UC₂₂ AMPM 溶液黏度的影响,构建了 UC₂₂ AMPM 溶液黏性流体方程,并测试了 UC₂₂ AMPM 溶液剪切恢复性能.测试结果表明:UC₂₂ AMPM 溶液 pH 值增加,黏度出现先增加后下降的过程;质量分数的增加,零剪切黏度增加;剪切速率的增加,黏度降低;当温度增加到 70 ℃,UC₂₂ AMPM 溶液的黏度开始降低;UC₂₂ AMPM 溶液具有良好的剪切恢复性能.

关键词:芥酸酰胺丙基-N,N-二甲基叔胺盐;流变性;黏度

中图分类号:TQ423 **文献标志码:**A

Rheological properties of surfactant 13-Docosenamide, N-[3-(dimethylamino)propyl]-, (13Z)- salt

YANG Xiao-wu, QIU Lie-wei, WANG Zhao, DONG Bin, CHEN Hong-wei

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

Abstract: The rheological behavior of 13-Docosenamide, N-[3-(dimethylamino) propyl]-, (13Z)-(abbreviated as UC₂₂ AMPM)solution and the influencing factors, such as pH value, concentration, shear rate and temperature, on the viscosity of UC₂₂ AMPM solution were investigated. The viscosity of UC₂₂ AMPM solution undergoes a maximum with the increase of pH value, and the zero-shear viscosity increases with the increase of surfactant concentration, while viscosity decreases with the increase of shear rate. The viscosity reduced when temperature increased to 70 ℃. Shear recovery test showed that UC₂₂ AMPM solution has well thixotropy.

Key words: 13-Docosenamide, N-[3-(dimethylamino)propyl]-, (13Z)-salt; rheological behavior; viscosity

0 引言

粘弹性表面活性剂(VES)基压裂液又称清洁压裂液(Clear Frac),指由长链脂肪酸的季铵盐类表面活性剂、盐溶液、激活剂和稳定剂等组成^[1-3].

VES 压裂液中所用的季铵盐类表面活性剂在无机盐介质中,表面活性剂分子强烈缔合,当浓度达到临界浓度(cmc)时,柔性棒状或蠕虫状胶束相互缠结,形成高粘弹性空间网状结构的冻胶体来携带支撑剂^[4,5].这种 VES 需要大量的无机盐与之配伍使

* 收稿日期:2015-07-06

基金项目:陕西省科技厅自然科学基金项目(2012JQ2004,2012JQ2005);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ11-10)

作者简介:杨晓武(1982—),男,湖北襄阳人,讲师,博士,研究方向:油田化学品

用,不但增加生产成本和繁杂操作过程,而且无机盐在较高的温度下,小分子在热运动中的剧烈振动会增加对清洁压裂液中网络的破坏,降低压裂液黏度^[6].

随着压裂技术的深入,开发环保高效的 VES 压裂液显得尤为重要.目前,C₁₆ 和 C₁₈ 季铵盐类阳离子型 VES^[7,8] 和甜菜碱型 VES^[9,10] 研究最为广泛.美国 Schlumberger 公司合成芥酸(C₂₂)季铵盐型阳离子表面活性剂清洁压裂液^[11]和国内外使用最多的是芥子酰胺丙基甜菜碱^[12],与常规 C₁₆、C₁₈ 烷基相比具有较低 cmc,更低油水界面张力,易形成棒状或蠕虫状胶束,具有良好的流变特性^[13].若引入易降解基团(酰胺基或酯基)^[14],能够保证产品具有良好的生物降解性、温和性和化学稳定性^[15].

综上所述,实验室合成了芥酰胺丙基-N,N-二甲基叔胺盐,其水溶液可作为 VES,既避免了无机盐的使用,又实现了绿色化的可降解表面活性剂.

1 实验部分

1.1 原料与仪器

N-芥酸酰胺丙基-N,N-二甲基叔胺盐(简称 UC₂₂ AMPM,实验室自制);Pro+DV-3 数字式粘度计(上海尼润智能科技有限公司);台式 pH 计(OHAUS STARTER 2100).

1.2 流变性能测试

采用 Pro+DV-3 数字式粘度计,在一定温度、剪切速率下,测量 UC₂₂ AMPM 不同质量浓度下的零剪切黏度(η_0),考察表观黏度(η)与 pH、剪切速率(γ)、温度(T)的相互关系和剪切应力(σ)与剪切速率(γ)的关系.

2 结果与讨论

2.1 pH 值对其黏度行为的影响

UC₂₂ AMPM 含有 pH 刺激响应基团胺基,通过与 H⁺ 作用引起表面活性剂分子亲水亲油平衡值(HLB)的变化,导致蠕虫状胶束结构的破坏-重构,实现对体系宏观黏性的可控^[13].

由图 1 可知,UC₂₂ AMPM 溶液 pH 值增大,表观黏度呈先增大后减小的趋势. pH 值较低时(<5.0),UC₂₂ AMPM 中叔胺盐与 H⁺ 作用,使该表面活性剂的 HLB 增加,亲水作用增强,利于大量胶束的生成.且过量 H⁺ 与 UC₂₂ AMPM 亲水基的静电排斥作用使得胶束分离能降低,生成胶束平均长度(L)较小^[16],溶液表观黏度降低.即 pH 值升高,

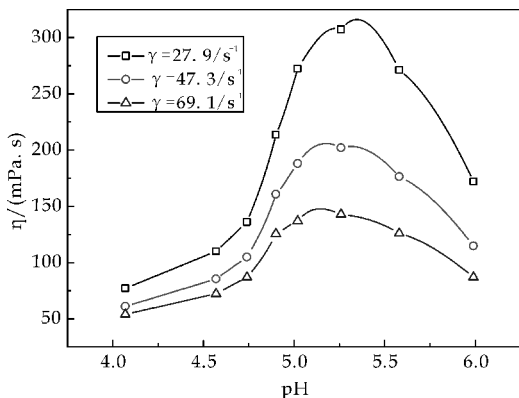


图 1 pH 值与黏度的关系曲线图

宏观表现为表观黏度增大;pH 值增大(>5.5),与 H⁺ 作用减弱,HLB 减小,UC₂₂ AMPM 亲水性降低,胶束数目减少,宏观表现为体系黏度降低.

2.2 质量浓度对其零剪切黏度的影响

UC₂₂ AMPM 溶液零剪切黏度与胶束长度、数量、缠绕程度以及形成网状结构强度有密切联系,特别是胶束长度,是影响零剪切黏度的关键因素.胶束长度随表面活性剂浓度的增加而增大.图 2 是 30 °C 下,UC₂₂ AMPM 溶液质量浓度与零剪切黏度关系曲线图.

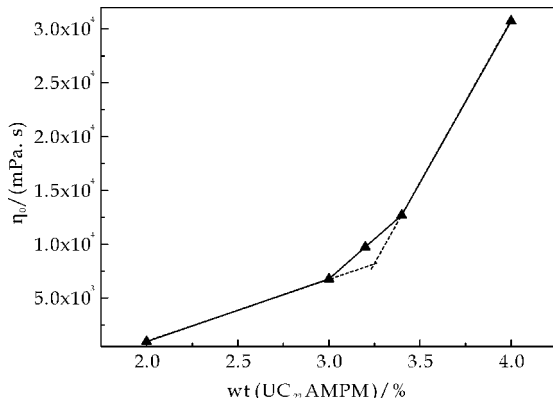


图 2 浓度与零剪切黏度的影响

从图 2 可知,UC₂₂ AMPM 溶液浓度增加,零剪切黏度增加,且在某一浓度值发生突变.零剪切速率多依赖溶液的组成,与胶束聚集态无关.根据 Mean-Field 理论^[12]可知胶束的平均长度 L:

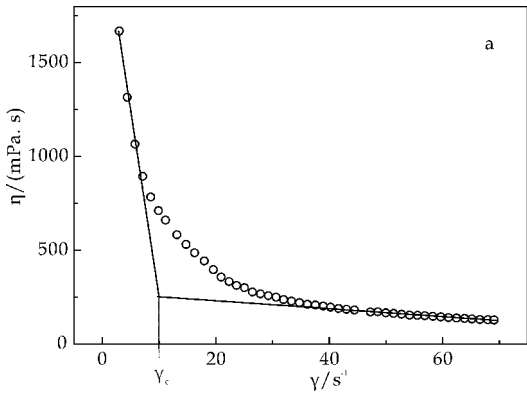
$$L = \phi^{1/2} \exp E_{\text{sciss}} / 2K_b T \quad (1)$$

式(1)中: ϕ —表面活性剂的体积分数; T —体系温度; K_b —波兹曼常数; E_{sciss} —胶束的分离能.表面活性剂质量浓度增大,体积分数 ϕ 增大,根据式(1)中 L 与 ϕ 的关系,质量浓度增加,胶束逐渐生长,生长到一定程度相互接触发生交叠,稀胶束溶液变成亚浓胶束溶液,浓度继续增加,胶束链相互穿越,交叠加剧,宏观为体系粘度迅速增加,该溶液具有粘弹性.

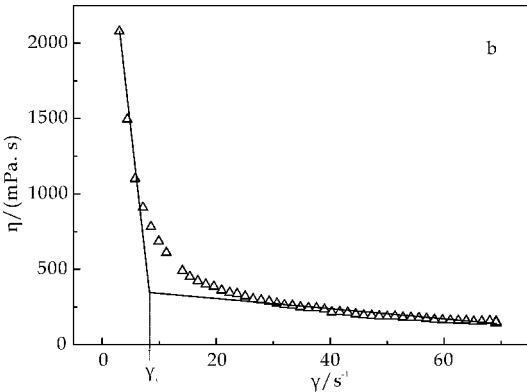
2.3 剪切速率对其黏度行为的影响

在高剪切速率下,蠕虫状胶束缠结体系发生剪切变稀的现象.使用 Pro+DV-3 数字式粘度计分别测试了不同质量浓度的 UC₂₂ AMPM 溶液胶束体系的剪切流变行为.由图 3 所示曲线可见,初期流体具有明显的剪切变稀特性,表观黏度下降;达到平衡后流体具有良好的剪切稳定性.

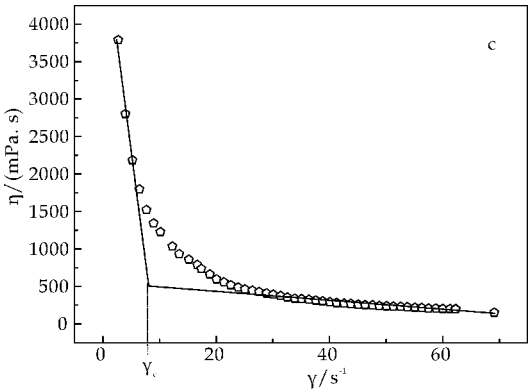
由图 3 可知,UC₂₂ AMPM 溶液剪切变稀.剪切速率低于临界值 γ_c ,表观黏度随剪切速率增加而迅速降低;剪切速率达到临界值 γ_c 后,表观黏度下降趋势变缓,最后趋于某一定值.低于临界值,由于胶束按流动方向的取向排列,降低各向异性胶束的数目,减少缠结密度,破坏静态网状结构,黏度大幅度降低,表现出剪切变稀现象.大于临界剪切速率,溶液黏度与胶束结构流动诱导至新的网状结构形成有关,胶束流动增大了胶束粒子碰撞与接触的概率,胶束粒子间相互聚集和粘附,形成新的网状结构(剪切诱导结构).在该剪切速度梯度下,胶束流动不仅具有剪切变稀作用,也形成剪切诱导结构,且剪切变稀作用略微大于剪切诱导作用,表观黏度稍有降低.剪切速率达到某一值时,胶束粒子间处于剪切变稀和剪切诱导平衡中,表观黏度为一定值.



(a) wt(UC₂₂ AMPM) = 3.0%



(b) wt(UC₂₂ AMPM) = 3.5%



(c) wt(UC₂₂ AMPM) = 4.0%

图 3 剪切速率与黏度的关系

UC₂₂ AMPM 溶液浓度增大,剪切速率临界值 γ_c 减小;溶液浓度增加,剪切诱导效应增强,剪切诱导使网状结构生成.从热力学上讲,长胶束上的表面活性剂单体分子的自由能比短胶束上的低,所以流动取向最终促使胶束增长.高浓度溶液中长胶束数目多,且剪切作用促使溶液中短胶束增长,大量长胶束相互聚集,缠结形成胶束网状结构.高浓度溶液中较强剪切诱导与剪切变稀共同作用,降低了两种作用的平衡点,从而减小剪切速率的临界点 γ_c .

2.4 UC₂₂ AMPM 溶液黏性流体本构方程的构建

幂律方程是一种能反映黏性液体流变性质的经验性数学关系式,方程如式(2)所示^[17].

$$\sigma = k * \gamma^n \tag{2}$$

式(2)中: σ 为剪切应力,Pa; γ 为剪切速率, s^{-1} ; k 为稠度系数, $mPa \cdot s^n$,反映胶束结构对黏度的贡献, k 越大,胶束结构越强; n 为流动指数, $n > 1$ 为膨胀性流体, $n = 1$ 为牛顿流体, $n < 1$ 为拟塑性流体.

对公式取对数得式(3)

$$\log \sigma = \log k + n \log \gamma \tag{3}$$

固定温度 30 °C,测定质量浓度为 3.0%、3.5% 和 4.0% 的 UC₂₂ AMPM 溶液剪切应力与剪切速率的关系,构建黏性流体本构方程,结果如图 4 所示.对图 4 进行线性回归可得 n 和 k 值(近似值).结果列于表 1 所示.

表 1 质量浓度为 3.0%、3.5% 和 4.0% 的 UC₂₂ AMPM 溶液的 n 和 k 值

Concentration/ %	n	k
3.0	0.162 8	4.387
3.5	0.150 7	5.564
4.0	0.054 0	9.784

由表 1 可知,质量浓度为 3.0%、3.5% 和 4.0% 的 UC₂₂ AMPM 溶液的 n 值均较小,证明它们是非牛顿流体; k 值较大,说明胶束聚集结构对

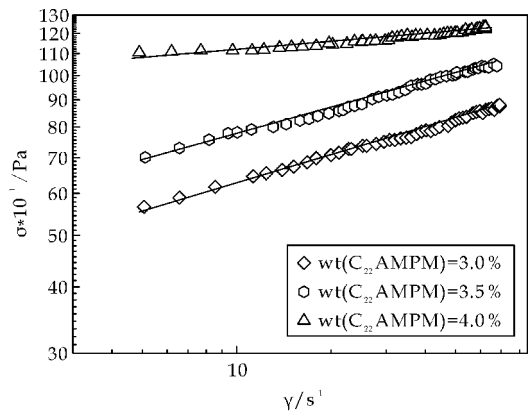


图 4 不同浓度下 σ 与 γ 的关系

表观黏度的影响显著,这也证实胶束间缠绕形成的空间网状结构对流体的黏度起到重要作用。

2.5 温度对其黏度行为的影响

用 DV-3+PRO 数字式粘度计在 100 RPM (24.9 s^{-1})下分别测定质量浓度为 4.0%和 3.5% (均在亚浓区域)的 UC₂₂ AMPM 溶液的粘温性能,如图 5 所示。

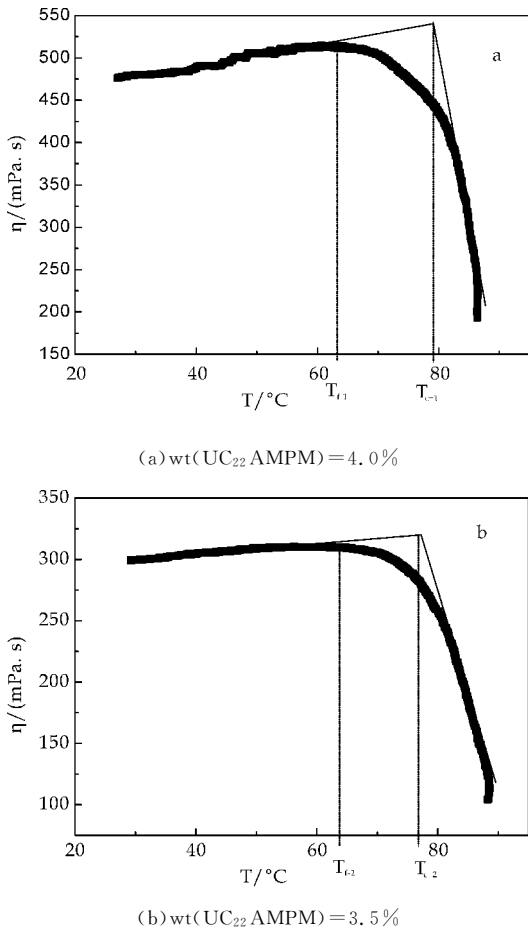


图 5 质量浓度为 4.0%和 3.5%的 UC₂₂ AMPM 溶液表观黏度(η)随温度(T)的变化

由图 5 可知,温度低于 T_f ,温度升高,表观黏度微增长;高于 T_c ,温度升高,表观黏度急剧降低。根据 Stokes-Einstein 公式可知,温度与粒子(胶束)的平移扩散系数(D)成正比。温度低于 T_f ,升温活化胶束,胶束处于活跃状态,利于相互缠绕形成三维空间结构,表观黏度略微升高。温度介于 T_f 和 T_c 之间,升温加剧了分子的无规则运动,分子有序体减少,各链段运动加剧,原有的网络结构被拆散,即聚集数降低,溶液表观黏度降低。温度超过 T_c ,溶液中棒状胶束部分转化为球状胶束,表观黏度急剧降低。

温度低于 T_f 时,随温度升高,高浓度(4.0%) UC₂₂ AMPM 溶液黏度增长幅度大于低浓度(3.5%)。亚浓区域内,高浓度溶液生成棒状胶束平均长度(L)长,数量多,温度活化作用,使棒状胶束相互缠绕形成三维空间结构紧密性增强,形成速率增加,其表观黏度增加幅度大。

温度大于 T_c ,高浓度 UC₂₂ AMPM 溶液表观黏度降低斜率大于低浓度,且临界温度 $T_{c-1} > T_{c-2}$ 。温度大于 T_c ,高浓度胶束 L 值大,溶液粘滞系数大,胶束扩散系数 D 增大,网状结构裂解速率快,出现空穴,大量胶束逐渐向球状胶束转化,表观黏度降低。

2.6 剪切恢复

UC₂₂ AMPM 溶液属于假塑性流体,剪切速率增大,表观黏度降低;剪切速率降低,表观黏度上升。测定 30 °C 下,质量浓度为 3.5% UC₂₂ AMPM 溶液的剪切恢复性能,如图 6 所示。

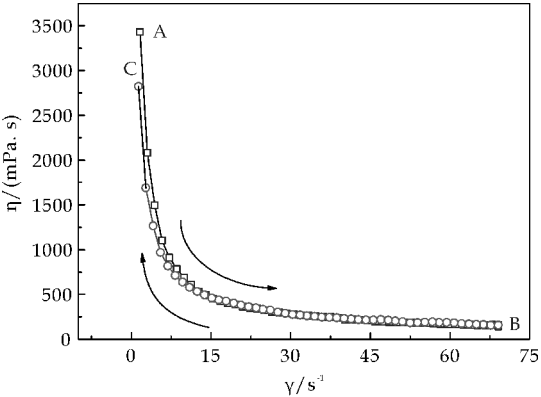


图 6 UC₂₂ AMPM 溶液的剪切恢复性能

由图 6 可知,在剪切速率增大-下降的往复变化中,黏度变化路径基本相同,剪切速率增大并不破坏胶束各组分的分子结构,只是解除组分分子间的相互作用,一旦剪切速率下降至某一限度,这种分子间作用又会重新建立。棒状胶束是种动态粒

子,其尺寸和形状处于不断变化中,这种动态结构可描述为胶束的聚集和分离.剪切力破坏网络结构的缠结点,形成胶束分离;缠结点通过静电力连接,形成胶束聚集,缠结点的破坏和恢复速度间存在一定的函数关系.因此 UC₂₂ AMPM 溶液具有良好的剪切恢复性能.高剪切时,表观黏度下降到缠结点的破坏和恢复达到动态平衡时的数值;低剪切时,表观黏度有上升到零剪切黏度的趋势.

3 结论

(1)表面活性剂 UC₂₂ AMPM 表现出显著的黏度特性,当 UC₂₂ AMPM 质量浓度超过 3.5% 后,UC₂₂ AMPM 溶液零剪切黏度急速上涨,曲线上出现明显的突变点.

(2)UC₂₂ AMPM 溶液可通过与 H⁺ 作用引起表面活性剂 HLB 的变化,实现对体系宏观黏性的可控.测试结果表明:pH 值增加,溶液表观黏度出现先升高后下降的过程,体系的表观黏度在 pH 值为 5.25 附近出现最大,该表面活性剂水凝胶为弱酸性压裂液体系.

(3)随着剪切速率的增加,UC₂₂ AMPM 溶液的表观黏度降低, γ_c 在 10 s⁻¹ 附近,表观黏度趋于不变;UC₂₂ AMPM 溶液浓度增大,剪切速率临界值 γ_c 减小.

(4)随着温度的增加,UC₂₂ AMPM 溶液的表观黏度出现先略微上升后下降的过程,温度增加到 70 °C,表观黏度降低,且温度达到 80 °C,体系仍具有较高的表观黏度.

(5)UC₂₂ AMPM 溶液具有良好的剪切恢复性能.

参考文献

- [1] 苑光宇,侯吉瑞,罗 焕,等.清洁压裂液的研究与应用现状及未来发展趋势[J].日用化学工业,2012,42(4):288-292.
- [2] 张朝举,何兴贵,关兴华,等.国内低中温清洁压裂液研究

- 进展及应用展望[J].钻采工艺,2009,32(3):93-96.
- [3] 杨振周,周广才,卢拥军,等.粘弹性清洁压裂液的作用机理和现场应用[J].钻井液与完井液,2005,22(1):49-51.
- [4] Fei Geng, Li Yu, Cao Quan, et al. Rheological properties of wormlike micelles formed by cetyltrimethylammonium bromide and sodium laurate[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2009, 30(1): 92-99.
- [5] 王 均,何兴贵,周小平,等.粘弹性表面活性剂压裂液新技术进展[J].西南石油大学学报(自然科学版),2009,31(2):125-129.
- [6] 何 静,王满学,赵 逸.适合特低渗透油田的 VES 清洁压裂液性能[J].钻井液与完井液,2012,29(1):79-84.
- [7] Fan Yaxun, Hou Yanbo, Xiang Junfeng. Synthesis and aggregation behavior of a hexameric quaternary ammonium surfactant[J]. Langmuir, 2011, 27(17): 10 570-10 579.
- [8] 郭士贵.一种压裂液用阳离子表面活性剂的合成及性能评价[D].成都:西南石油大学,2014.
- [9] Hongping Quan, Xuan Zhang, Hongsheng Lu. Synthesis and acid solution properties of a novel betaine zwitterionic surfactant[J]. Central European Journal of Chemistry, 2012, 10(5): 1 624-1 632.
- [10] Qi Liyun, Fang Yun, Wang Zeyun. Synthesis and physicochemical investigation of long alkylchain betaine zwitterionic surfactant[J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2008, 11(1): 55-59.
- [11] Raghavansr, Kalerew. Highly viscoelastic wormlike micellar solutions formed by cationic surfactants with long unsaturated tails[J]. Langmuir, 2001, 17(2): 300-306.
- [12] 马代鑫,徐赋海,王增林,等.甜菜碱类变粘分流酸的流变性及其变粘机制[J].中国石油大学学报(自然科学版),2009,33(6):136-141.
- [13] 胡忠前,马喜平,王 红,等.粘弹性蠕虫状胶束及其应用[J].高分子通报,2007(8):24-28.
- [14] 戚建平,沈一丁,杨晓武,等.一种压裂用黏弹性表面活性剂的合成及其应用性能研究[J].精细石油化工,2012,29(3):12-16.
- [15] 李丹萍.酰胺型双亲油基甜菜碱的合成与性能研究[D].无锡:江南大学,2012.
- [16] 聂立宏,孙文丽,管玉荣,等.粘弹性表面活性剂压裂液的化学和流变学原理[J].油田化学,2005,22(3):279-282.
- [17] Flekinger G L, Dairanieh I S, Zukoski C F. The rheology of aqueous polyurethane dispersions[J]. Jnon-Newtonian Fluid Mech, 1999, 87(2): 283-305.



* 文章编号:1000-5811(2015)05-0094-06

稠油破乳剂 P(AM/DMC)的合成及性能研究

郭 睿, 张 菲, 王晓霞, 祁文杰, 唐宏科

(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:采用氧化还原引发剂过硫酸铵/亚硫酸氢钠,以丙烯酰胺和甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵为合成单体,通过自由基聚合合成了稠油破乳剂丙烯酰胺/甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(O/W破乳剂),并用红外光谱和核磁共振氢谱对其结构进行了表征.采用正交设计实验考察了反应温度、时间、引发剂用量、单体质量分数对转化率的影响.研究表明,当反应温度为 65 ℃,反应时间为 6 h,引发剂用量为 1.3%,单体质量分数为 35%时,转化率最高为 93.6%.性能测试表明,在适宜的破乳条件下,O/W破乳剂的脱水率达到 71.2%,破乳性能优于工业用的 OX-932 破乳剂,自制 O/W破乳剂对胜利油田孤东稠油具有良好的破乳效果.

关键词:稠油破乳剂; 丙烯酰胺; 甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵; 自由基聚合; O/W破乳剂

中图分类号:TE624.1

文献标志码:A

Synthesis and properties of heavy oil demulsifier P(AM/DMC)

GUO Rui, ZHANG Fei, WANG Xiao-xia, QI Wen-jie, TANG Hong-ke

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

Abstract: Redox initiator ammonium persulfate/sodium bisulfate, acrylamide and methacryloyloxyethyl trimethyl ammonium chloride are synthetic monomers synthesized by free radical polymerization of acrylamide/methacryloyloxyethyl trimethyl ammonium chloride heavy oil demulsifier (oil-in-water demulsifier), and were characterized by infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance spectroscopy its structure. Orthogonal experimental design of reaction temperature, reaction time, initiator concentration, monomer concentration on the conversion rate. The results show that when the reaction temperature is 65 ℃, reaction time is 5 h, initiator dosage is 1.1%, monomer concentration is 35%, the conversion rate of up to 93.6%. Performance tests show that under the appropriate condition of demulsification, the dehydration rate of O/W demulsifier is 71.2%. The performances of the O/W demulsifier were superior to those of an industrial demulsifier OX-932. The O/W demulsifier towards Shengli oilfield Gudong heavy oil has good breaking results.

Key words: heavy oil demulsifier; acrylamide; methacryloyloxyethyl trimethyl ammonium chloride; a radical polymerization; oil-in-water demulsifier

* 收稿日期:2015-05-06

基金项目:陕西省科技厅科技统筹创新工程计划项目(2014KTCL01-11); 陕西省科技厅科学技术研究发展计划项目(2013K11-19)

作者简介:郭 睿(1956—),男,陕西乾县人,教授,硕士生导师,研究方向:精细化学品及工业助剂合成与开发

0 引言

随着石油工业的迅速发展,采油技术的不断强化,原油采出液组成和结构也发生了变化,所以,三采技术的实施、重质油的开采都要求我们开发新型高效原油破乳剂以适应油田建设发展的需要^[1-3].稠油中胶质和沥青质含量很高,都具有较强的表面活性;沥青质中含有的羟基比胶质的多,分子间氢键作用更强烈,更容易造成原油粘稠^[4],所以,原油的开采过程中形成的乳状液类型复杂,增加了乳状液破乳的难度.对于水包油乳液的破乳,目前,我国各大油田所使用的破乳剂基本是以环氧乙烷和环氧丙烷为单体的嵌段聚合物为主体的聚醚型破乳剂^[5-8].由于环氧乙烷、环氧丙烷等环氧化合物的贮存,需要压力反应设备,势必增加了合成过程成本,所以国内外的破乳剂研究人员一直在开发具有适用性广的新型破乳剂^[9,10].非聚醚型破乳剂具有其合成原料毒性小、合成工艺简单等优点,还特别适用于稠油破乳剂,所以是一种值得研发、具有潜在应用前景的破乳剂.

对于水包油乳液,如果合成的破乳剂带正电荷,就可以中和油滴的负电荷^[11],压缩破坏双电层,减弱界面膜强度,使乳化液滴相互碰撞聚结,达到破乳效果.如果合成的破乳剂具有多分支结构,多分支结构在油水界面占有面积增加,具有良好的润湿性能,更容易吸附于油水界面,降低了界面膜的表面能^[12,13],最终提高破乳效果.为此,笔者采用氧化还原引发剂,以丙烯酰胺和甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵为合成单体,通过自由基聚合合成了稠油破乳剂丙烯酰胺/甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(简称 O/W 破乳剂),并对胜利油田孤东稠油进行了破乳性能测试.

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

(1)试剂:甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)水溶液(质量分数为 75%),四川西亚化工有限公司;丙烯酰胺(AM),分析纯,天津市光复精细化工研究所;过硫酸铵,分析纯,天津市津北精细化工有限公司;亚硫酸氢钠,分析纯,天津市博迪化工有限公司;溴化钾,分析纯,天津市百世化工有限公司;溴酸钾,分析纯,天津市盛奥化学试剂有限公司;硫代硫酸钠,分析纯,天津市登丰化学有限公司;盐酸,分析纯,东莞市恒益化工有限公司;碘化钾,分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司;淀

粉,分析纯,天津市天力化学试剂有限公司.OX-932 破乳剂,克拉玛依市天明化工有限责任公司;Span 80,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;脱水原油,中国石化胜利油田有限公司孤东采油厂提供;十二烷基硫酸钠(SDS),分析纯,天津市天力化学试剂有限公司.

(2)仪器:傅立叶红外光谱仪(FT-IR),VECTOR-22 型,德国布鲁克 Bruker 公司;400 MHz 核磁共振波谱仪(¹H NMR),ADVANCE III 400 MHz 型,德国布鲁克公司.

1.2 合成步骤

将一定量蒸馏水溶解的丙烯酰胺倒入装有搅拌棒、冷凝管的三口烧瓶中,通氮气 30 min,升温至 60 ℃,开始滴加引发剂(过硫酸铵和亚硫酸氢钠)和甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵的混合液,30 min 滴加完,继续通氮气,然后升温至 65 ℃,反应 3~5 h,得到黄色黏稠液体,即丙烯酰胺/甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(AM/DMC)的粗产物.

1.3 产物纯化

将丙烯酰胺/甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵的粗产物用丙酮和乙醇沉淀,洗涤 3 次,于 60 ℃下干燥 72 h,称重,粉碎,得到白色 AM/DMC 共聚物(O/W 破乳剂).

1.4 转化率的测定^[14-17]

转化率可以用产物中的双键含量来表征,溴值反映的是聚合物的双键含量,可以间接反映聚合反应的程度.溴值是聚合物中能被溴加成的双键的含量,溴值越高,双键含量越多,聚合转化率越低.准确称取约 0.5 g 试样,精确至 ±0.000 1 g,置于 250 mL 碘量瓶中,加入 100 mL 蒸馏水,振荡至试样完全溶解.然后用移液管在碘量瓶中准确加入 20 mL 溴酸钾-溴化钾溶液、10 mL 盐酸水溶液,立即盖紧塞子,水封、摇匀,置于暗处 30 min 后迅速加入 10 mL 碘化钾溶液,立即用硫代硫酸钠标准溶液滴定.滴定至浅黄色时,加入 1~2 mL 淀粉指示剂,继续滴定至蓝紫色消失时即为终点.记录滴定所耗硫代硫酸钠标准溶液的毫升数.

$$\text{转化率} = \left[1 - \frac{(V_1 - V_2) \cdot c \times 0.035\ 54}{m \cdot s} \right] \times 100\%$$

式中: V_1 —空白试验所耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL; V_2 —试样所耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL; c —硫代硫酸钠标准溶液的浓度; 0.035 54—与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1.000\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$] 相当的以克表示的

丙烯酰胺的质量; m —试样质量, g; s —试样固含量, %.

1.5 共聚物的表征

(1) FT-IR 表征: 采用 VECTOR-22 型红外光谱仪, 以 KBr 压片法对样品进行测试.

(2) ^1H NMR 表征: 采用 ADVANCE III 400 MHz 型核磁共振波谱仪, 以 D_2O 为溶剂, 通过特征峰积分面积计算结构单元组成.

1.6 稠油乳状液的制备

称取 30 g 脱水稠油和 1.1 g Span80 倒入三口瓶中; 再称取 70 g 不含稠油破乳剂污水和 0.32 g 十二烷基硫酸钠倒入另一个烧杯中, 使十二烷基硫酸钠完全溶解; 在 $50\text{ }^\circ\text{C}$, 1 000 r/min 条件下, 把污水均匀地加入脱水稠油中, 继续搅拌 10 min, 制得均匀稳定的 O/W 稠油乳液.

1.7 破乳性能检测

按 GB/T 8929-2006^[18] 标准测定原油含水率.

按 SY/T 5281-2000^[19] 标准将 O/W 型稠油乳液倒入具塞量筒至 100 mL, 加入计量的破乳剂, 置于振荡器中水平摇动 100 次, 恒温静置脱水, 计算脱水率.

2 结果与讨论

2.1 反应温度对转化率的影响

固定反应时间为 5 h, 单体质量分数为 30%, 引发剂用量为 1.1%, 丙烯酰胺和甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵的质量比为 1:2. 考察反应温度对转化率的影响, 结果见图 1 所示.

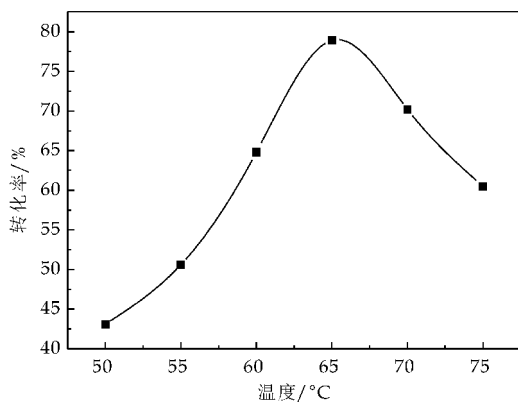


图 1 反应温度对转化率的影响

由图 1 可知, $50\text{ }^\circ\text{C} \sim 65\text{ }^\circ\text{C}$, 随着温度的升高, 产率在不断的增加. 因为升高温度会提高单体自由基的活性, 加快反应速率, 从而使转化率增加. 从 $65\text{ }^\circ\text{C} \sim 75\text{ }^\circ\text{C}$, 随着温度的升高, 产率在不断的下

降. 因为反应温度过高, 自由基分解速度快, 使体系中链转移速率常数的增加远大于链增长速率常数^[20], 导致引发剂诱导分解, 使引发效率降低, 从而使转化率降低, 所以最佳反应温度为 $65\text{ }^\circ\text{C}$.

2.2 反应时间对转化率的影响

固定反应温度为 $65\text{ }^\circ\text{C}$, 单体质量分数为 30%, 引发剂用量为 1.1%, 丙烯酰胺和甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵的质量比为 1:2. 考察反应时间对转化率的影响, 结果见图 2 所示.

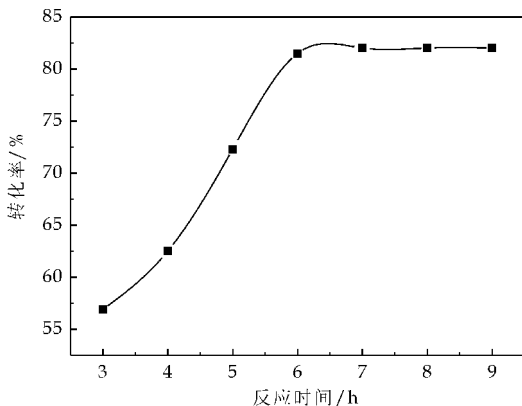


图 2 反应时间对转化率的影响

由图 2 可知, 当反应时间在 3~6 h 之间, 随着反应时间的加长, 转化率也逐渐增加, 当反应时间超过 6 h, 转化率趋于平稳. 随着反应时间的进行, 体系中的自由基被逐渐消耗, 从而导致聚合物的链增长速率变得缓慢, 聚合物聚合速率的降低. 由图 2 可知, 当反应时间大于 6 h 后, 转化率将趋于平缓, 所以, 最佳反应时间为 6 h.

2.3 单体质量分数对转化率的影响

固定反应温度为 $65\text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间为 6 h, 引发剂用量为 1.1%, 丙烯酰胺和甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵的质量比为 1:2. 考察单体质量分数对转化率的影响, 结果见图 3 所示.

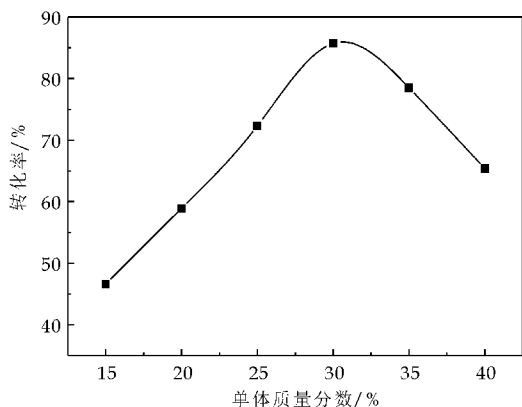


图 3 单体质量分数对转化率的影响

由图 3 可知,当单体质量分数在 15%~30% 之间,随着单体质量分数的增大,自由基与单体反应的几率增大,聚合反应速率增大,转化率增加.但当单体质量分数超过 30%,单体质量分数过高,虽然极大地增加了有效碰撞的几率,加快了反应速率,但是聚合反应放出的大量热不能及时散发,这些热量又使得反应速率进一步增加,类似暴聚,这样使得反应难于控制,易出现交联,转化率下降.所以,最佳单体浓度为 30%.

2.4 引发剂用量(占单体总质量的百分数)对转化率的影响

固定反应温度为 65 ℃,反应时间为 6 h,单体质量分数为 30%,丙烯酰胺和甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵的质量比为 1:2.考察引发剂用量对转化率的影响,结果见图 4 所示.

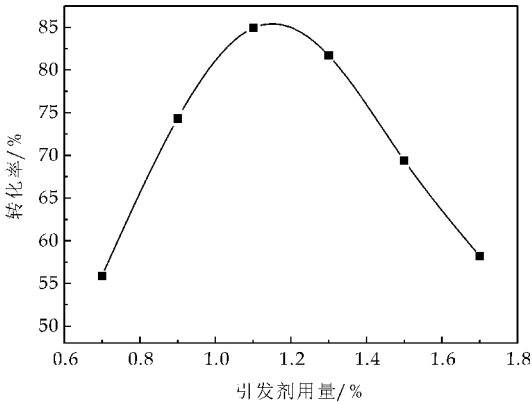


图 4 引发剂用量对转化率的影响

由图 4 可知,当引发剂用量在 0.7%~1.1% 之间,随着引发剂用量的增大,转化率在不断增大.引发剂是产生自由基聚合的活性中心,在自由基聚合中引发剂用量大,则活性中心越多,聚合反应速率越快,从而转化率增大.但当引发剂用量在 1.1%~1.7% 之间时,随着引发剂用量的增大,转化率在不断的减小.这是由于引发剂用量过多使引发速率迅速增加,体系中自由基浓度急剧增高,引发效率提高,从而使得体系的温度急剧上升,反应热逐渐聚集,不易散开,使得转化率降低.所以,引发剂最佳用量为 1.1%.

2.5 正交设计合成 P(AM/DMC) 共聚物

取丙烯酰胺(AM)和阳离子单体(DMC)在一定条件下进行自由基聚合.其合成实验采用四因素三水平:A:反应温度,分别为 60 ℃、65 ℃、70 ℃;B:反应时间,分别为 5 h、6 h、7 h;C:引发剂用量,分别为 0.9%、1.1%、1.3%;D:单体质量分数,分别为 25%、30%、35%.其结果见表 1 所示.

表 1 正交设计合成 P(AM/DMC) 共聚物最佳条件

	A 温度 /℃	B 时间 /h	C 引发剂用量 /%	D 单体质量分数 /%	转化率 /%
1	60	5	0.9	25	73.1
2	60	6	1.1	30	84.4
3	60	7	1.3	35	79.9
4	65	5	1.1	35	92.7
5	65	6	1.3	25	88.4
6	65	7	0.9	30	80.2
7	70	5	1.3	30	78.4
8	70	6	0.9	35	74.4
9	70	7	1.1	25	69.2
K ₁	79.1	81.4	75.9	76.9	
K ₂	87.1	82.4	82.1	80.9	
K ₃	74.0	76.5	82.2	82.3	
R	13.1	5.9	6.3	5.4	

由上表可知, $R_1 > R_3 > R_2 > R_4$,说明温度对合成 AM/DMC 共聚物转化率影响最大,其次是引发剂用量,反应时间,影响最小的是单体质量分数.合成 AM/DMC 最佳工艺条件是 $A_2B_2C_3D_3$,即反应温度 65 ℃,反应时间 6 h,引发剂用量 1.3%,单体质量分数 35%.在最佳工艺条件下,做了 3 次重复实验,实验结果为 93.6%.

2.6 红外图谱表征

合成出的二元共聚物 P(AM/DMC)的红外谱图见图 5.

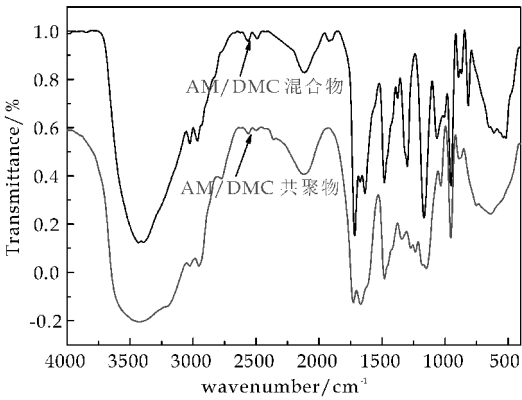


图 5 P(AM/DMC)的红外光谱图

由图 5 可以看出,3 300~3 500 cm^{-1} 处为胺基-NH₂ 特征吸收峰,由于此聚合物有强烈的吸水性,聚合物含少量的结合水,大于 3 000 cm^{-1} 处出现了一 OH 的伸缩振动宽峰在此重叠;2 962 cm^{-1} 处为-CH₃, -CH₂- 中 C-H 伸缩振动吸收峰;2 952 cm^{-1} 处为与 N 相连的-CH₃ 伸缩振动吸收峰;1 666 cm^{-1} 处为-CO-NH₂ 的特征吸收峰;1 480 cm^{-1} 处为-CH₃ 的变形振动吸收峰;1 454 cm^{-1} 处为-CH₂-N⁺(CH₃)₃ 的亚甲基的弯曲振动吸收峰;954 cm^{-1} 处为季铵盐的特征吸收峰;反应产物中没有 C=C 键的特征吸收峰.所

以,聚合物中有 AM 和 DMC 结构单元.

2.7 核磁共振氢谱表征

合成出的二元共聚物 P(AM/DMC)的核磁共振氢谱图见图 6 所示.¹HNMR 谱图的峰归属见表 2 所示,经过峰归属分析,在谱图中未见到 C=C 上 H 在 δ=5.3 ppm 出峰;P(AM/DMC)结构式见图 7 所示,P(AM/DMC)中标注 3 上 H 的化学位移为 1.94 ppm,而丙烯酰胺均聚物在此处的化学位移为1.77 ppm;P(AM/DMC)中标注 2 上 H 的化学位移为 2.3 ppm,而甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵均聚物 P(AM/DMC)在此处的化学位移为 1.34 ppm. 所以,结合红外谱图综合分析,由此确定聚合产物是 AM/DMC 共聚物.

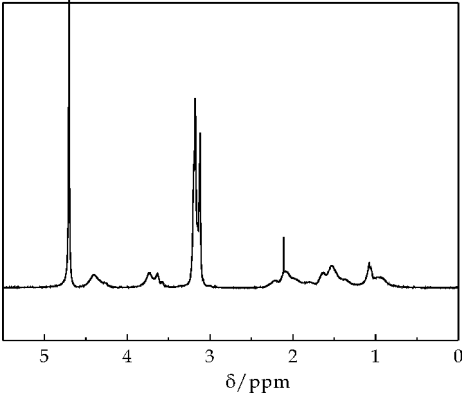


图 6 P(AM/DMC)的核磁共振氢谱图

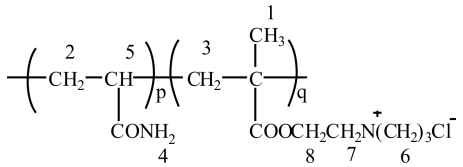


图 7 P(AM/DMC)的结构式

表 2 产物¹HNMR 谱图的峰归属

化学 δ	特征氢	归属
1.29	CH ₃ -C	1H
1.57	CH ₂ -C=C=O	2H
1.94	<div style="text-align: center;">C H₂C-C C=O</div>	3H
2.09	NH ₂	4H
2.2	CH-C=O	5H
3.30	N-CH ₃	6H
3.52	N-CH ₂	7H
4.52	COOCH ₂	8H

2.8 破乳性能的测试

用最佳条件合成的 O/W 破乳剂与工业用的破乳剂 OX-932 对胜利油田孤东稠油进行破乳对比实验,实验结果见表 3 所示.从表 3 可以看出,在相同的破乳剂加量、脱水时间、脱水温度下,O/W

破乳剂的脱水率达到 71.2%,界面状况齐,水色清;而 OX-932 破乳剂的脱水率为 43.5%,界面状况较齐,水色较清.所以,自制的 O/W 破乳剂的破乳性能优于 OX-932 破乳剂.

表 3 破乳剂对比实验

破乳剂	破乳剂加量 (mg·L ⁻¹)	脱水时间 /h	脱水温度 /℃	脱水率 /%	水色	界面状况
O/W 破乳剂	50	2	40	71.2	清	齐
OX-932	50	2	40	43.5	较清	较齐

3 结论

(1)采用氧化还原引发剂过硫酸铵/亚硫酸氢钠,以丙烯酰胺和甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵为合成单体,通过自由基聚合合成了稠油破乳剂丙烯酰胺/甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(O/W 破乳剂),并用红外光谱和核磁共振氢谱对其结构进行了表征.

(2)采用正交设计试验考察了反应温度、反应时间、引发剂用量、单体质量分数对转化率的影响.研究表明,当反应温度为 65℃,反应时间为 6 h,引发剂用量为 1.3%,单体质量分数为 35%时,转化率最高为 93.6%.

(3)破乳性能测试表明,在相同的破乳剂加量、脱水时间、脱水温度下,O/W 破乳剂的脱水率达到 71.2%,界面状况齐,水色清,破乳性能优于工业用的 OX-932 破乳剂,该 O/W 破乳剂对胜利油田孤东稠油具有良好的破乳效果.

参考文献

[1] 马玲玲. 国内外原油破乳剂的发展[J]. 化工科技市场, 2010,33(2):6-9.

[2] 吴迪. 化学驱采出液破乳剂的研究和应用进展[J]. 精细化工,2009,26(1):82-90.

[3] 樊三林. 超稠油破乳剂的研究[D]. 大庆:大庆石油学院, 2005.

[4] 刘顺平. 稠油低温破乳的研究[D]. 大庆:东北石油大学, 2013.

[5] 康万利,李金环,刘桂范. 原油破乳剂的研制进展[J]. 石油与天然气化工,2004,33(6):433-436.

[6] 胡玉国. 原油破乳剂的研究应用状况和发展[J]. 化工技术经济,2000,21(3):15-17.

[7] F. Zhang, F. Wang, J. Ouyang, et al. The development and application of a demulsifier used for ASP flooding-produced liquid from the xing 2 area of the daqing oilfield[J]. Petroleum Science and Technology,2011,29:69-78.

[8] 石斌龙,张谋真,程 蝉,等. 不同结构破乳剂的改性研究[J]. 化学工程师,2012,25(9):32-34.

[9] A. Le Follot, I. Pezron, C. Noik, et al. Triblock copolymers as destabilizers of water-in-crude oil emulsions[J].

- Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2010, 365:162-170.
- [10] 刘培厚. 对我国理想原油破乳剂的开发思路[J]. 石油天然气学报, 2008, 30(5):359-361.
- [11] George J. Hirasaki, Clarence A. Miller, Olina G. Raney, et al. Separation of produced emulsions from surfactant enhanced oil recovery processes[J]. Energy Fuels, 2011, 25:555-561.
- [12] 李美蓉, 赵娜娜, 方洪波, 等. 破乳剂结构与其破乳效果及界面行为的关系[J]. 精细石油化工, 2012, 29(5):62-66.
- [13] 杜玉海, 康仕芳. 优秀原油破乳剂所具备的性能初探[J]. 高分子通报, 2006, 19(11):92-95.
- [14] GB/T 22312-2008, 塑料聚丙烯酰胺中残留丙烯酰胺含量的测定方法(溴化法)[S].
- [15] 王世亮. 马来酸水溶液法聚合转化率的测定[J]. 安徽化工, 1997, 23(5):25-26.
- [16] 单国荣, 曹志海, 黄志明. 丙烯酰胺在聚乙二醇水溶液中的聚合动力学[J]. 高分子学报, 2003, 47(6):784-788.
- [17] 王传兴. 两性聚丙烯酰胺分散体系的合成及溶胀特性[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2010.
- [18] GB/T 8929-2006, 原油水含量的测定(蒸馏法)[S].
- [19] SY/T 5281-2000, 原油破乳剂使用性能检测方法(瓶试法)[S].
- [20] 王鸿萍. 超高分子量聚丙烯酰胺的合成及其性能研究[D]. 大庆: 东北石油大学, 2014.

(上接第 59 页)

- [3] Huang H, Faulkner T, Barker J, et al. Lithium metal phosphates, power and automotive applications[J]. Journal of Power Sources, 2009, 189(3):748-751.
- [4] Rui X R, Yan Q Y, Skyllas-Kazacos M. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode materials for lithium-ion batteries: A review[J]. Journal of Power Sources, 2014, 258(1):19-38.
- [5] Huang B, Fan X P, Zheng X D. Synthesis and rate performance of lithium vanadium phosphate as cathode material for li-ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(11):4 765-4 768.
- [6] Saidi M Y, Barker J, Huang H. Performance characteristics of lithium vanadium phosphate as a cathode material for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2003, 119-121(1):266-272.
- [7] Huang B, Fan X P, Zheng X D. Synthesis and rate performance of lithium vanadium phosphate as cathode material for li-ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(11):4 765-4 768.
- [8] Huang H, Yin S C, Kerr T, et al. Nanostructured composites: A high capacity, fast rate $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Carbon}$ cathode for rechargeable lithium batteries[J]. Advanced Materials, 2002, 14(21):1 525-1 528.
- [9] 刘素琴, 李世彩, 黄可龙, 等. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的溶胶-凝胶法合成及其性能研究[J]. 无机化学学报, 2006, 22(4):645-650.
- [10] 陈权启. 磷酸钒锂和磷酸铁锂锂离子电池正极材料研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2008.
- [11] 任慢慢, 李宇展, 周 震, 等. 微波法合成正极材料 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [J]. 电池, 2006, 36(1):13-14.
- [12] Yang G, Liu H D, Ji H M. Microwave solid-state synthesis and electrochemical properties of carbon-free $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as cathode materials for lithium batteries[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(9):2 951-2 957.
- [13] 刘丽英, 姜霖琳, 吴辉强, 等. 微波法一步合成锂离子电池正极材料 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 6(z1):364-368.
- [14] 李 丽, 李国华, 王石泉, 等. 磷酸钒锂正极材料的合成与性能研究[J]. 无机化学学报, 2010, 26(1):126-131.
- [15] 刘丽英, 张海燕, 陈 炼, 等. 锂离子电池正极材料 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 的制备及电化学性能[J]. 电化学, 16(2):216-221.
- [16] Ai D J, Liu K Y, Lu Z G, et al. Aluminothermal synthesis and characterization of $\text{Li}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ cathode materials for lithium ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(7):2 823-2 829.
- [17] Zhang L, Xiang H F, Li Z, et al. Synthesis and electrochemical properties of porous nano- $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode materials for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2012, 203(1):121-126.
- [18] 黄剑锋, 程娅伊, 李嘉胤, 等. 氧化钨薄膜材料的结构与电化学性能调控研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2015, 33(2):46-50.
- [19] 李意峰, 黄剑锋, 曹丽云, 等. 柠檬酸络合法制备 La_2CuO_4 纳米晶[J]. 无机化学学报, 2011, 27(11):2 157-2 161.

* 文章编号:1000-5811(2015)05-0100-05

不同气体对注烃气混相驱油效果的影响

祝浪涛, 廖新维, 赵晓亮, 陈志明, 陈奕洲, 王 浩

(中国石油大学(北京)石油工程教育部重点实验室, 北京 102249)

摘 要:针对国外 W 油田异常高压和烃气产出量不足的特点,研究了 N₂、CH₄、CO₂ 和烟道气等四种气体对烃气混相驱油效果的影响.利用基于混合单元网格法编制的软件,得出了四种气体与烃气驱最小混相压力的相互关系;在 PVT 数据拟合的基础上,运用数值模拟软件模拟注气膨胀试验得到了分别加入四种气体的烃气与原油物性的关系;在国外 W 油田地质模型和井组的基础上优化研究了不同注入气比例对采出程度和累计注入气量的影响.结果表明,N₂、CH₄ 和烟道气等三种气体都能不同程度地增大原油的烃气驱最小混相压力,且 N₂ 对最小混相压力的影响最大,CO₂ 能够使得原油的最小混相压力发生微弱地降低;在储层原始压力 77.59 MPa 下,分别加入了四种气体的烃气都能使得原油体积膨胀系数和原油饱和压力上升,而原油的密度和粘度降低,其中 N₂ 的降粘效果和使原油膨胀的能力最强;运用数值模拟优化研究得到最优加入气为烟道气,其相应的最佳注入气比例为 1.2.

关键词:混合单元网格法;数值模拟;烃气混相驱;原油物性

中图分类号:TE357.45 **文献标志码:**A

Effects of different gases on hydrocarbon miscible displacements

ZHU Lang-tao, LIAO Xin-wei, ZHAO Xiao-liang, CHEN Zhi-ming,
CHEN Yi-zhou, WANG Hao

(MOE Key Laboratory of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China)

Abstract: The foreign W oilfield is an abnormal high pressure reservoir, and its gas production is insufficient. In this paper, we study the effects of the four kinds of gases, including N₂, CH₄, CO₂, and flue gases, on hydrocarbon miscible displacements. The software based on multiple mixing-cell method is used to calculate the MMP (minimum miscible pressure) and the relationship between make-up gas and MMP is obtained. Base on PVT data, eclipse is used to simulate the gas-injection expansion experiment to analyze the effects of different gases on hydrocarbon miscible displacements. Optimization is conducted to get the effects of hydrocarbon injected rate to the recovery rate and cumulative injection volume. The results show that the N₂, CH₄ and flue gases can increase the MMP of hydrocarbon displacement, and the N₂ has the greatest impact on MMP, and CO₂ can make the MMP decreases. Under the initial reservoir pressure 77.59 MPa, the hydrocarbon gas compounded with different ga-

* 收稿日期:2015-04-22
基金项目:国家重大科技专项项目(2011ZX05009)
作者简介:祝浪涛(1992—),男,四川内江人,在读博士研究生,研究方向:油藏数值模拟

ses can make the oil volume and saturation pressure increase. They also can make the oil density and the viscosity decrease. Further, N_2 has the best ability to reduce oil viscosity and make the volume of crude oil expand. It is also found that flue gas is the best additive gas and the optimal injection rate is 1.2.

Key words: multiple mixing-cell method; numerical simulation; hydrocarbon miscible displacement; physical property of crude oil

0 引言

烃气驱在国内外已经成为了提高采收率的重要方法之一^[1-3],而且混相驱替相对于非混相驱替具有更优的驱油效率。目前,判断原油是否发生混相的常用标准为压力。当储层压力高于最小混相压力(MMP)时,注入气才能实现混相驱替。因此,最小混相压力是气驱开发方案设计中的一个非常重要的参数。

在油藏注烃气现场试验中,由于油田产出烃气的量是一定的,完全回注产出烃气并不能获得理想的采收率。因此,为了提高采出程度,往往在产出烃气中加入其它气体提高注入气量,从而提高原油采出程度。2002年,王进安、曾贤辉等^[4]对低渗透挥发性油藏进行了注烃气驱室内试验研究,指出低渗透挥发性油藏注烃气驱能获得较高的采收率;2006年,J. Bon, M. K. Emera等^[5]采用室内实验方法研究了nC5对纯 CO_2 的最小混相压力的影响。其研究表明,nC5易溶于原油且能够明显降低烃气驱的最小混相压力;2010年,Dawoud A. M等^[6]对Abu Dhabi油田非均质性碳酸岩储层进行注烃气混相驱研究,指出在碳酸岩储层中烃气、水交替注入能够明显提高波及系数;2011年,彭恩、郭平等^[7]对不同烃类注入气对黑油油藏相态特征的影响进行了研究,指出伴生气相对于干气驱油效果更好;2013年,丁名臣、赵海龙等^[8]对烃类气驱油效率影响因素进行了试验研究。结果表明,丙烷能够提高烃气的驱油效率,水驱后注气时机对烃气驱油效果的影响不大;2014年,尚宝兵、廖新维等^[9]对杂质气体与 CO_2 最小混相压力和原油物性的关系进行了研究。研究表明, N_2 和 CH_4 都在不同程度上增大了 CO_2 的混相压力,但能够提高气体的波及系数;2014年,A. Mohsenzadeh, M. Escrochi等^[10]研究了 CO_2 加入烃气后对裂缝性稠油油藏注烃气驱油效果的影响。其实验表明, CO_2 的加入能够明显提高烃气的驱油效果。

上述前人的研究结果表明,注入气的组成对气驱油效果有着巨大的影响,但这些研究工作却罕见

综合分析不同气体对烃气驱最小混相压力和驱油效果的影响。因此,为弥补这方面的空白,本研究将以国外W油田油样为研究对象,对 N_2 、 CH_4 、 CO_2 和烟道气(15% CO_2 +85% N_2)等四种气体加入烃气后对烃气混相驱油效果的影响进行了综合分析研究。

本研究运用基于混合单元网格法编制的软件研究了四种气体对烃气最小混相压力(MMP)的影响,并利用数值模拟软件模拟注气膨胀试验研究了四种气体对饱和压力、原油粘度、原油密度和原油体积膨胀系数等的影响;最后,以W油田井组为基础,优化研究了分别加入了四种气体的烃气的最优注入气比例。

1 烃类气组成与MMP的关系

国外W油田的基本物性参数为:储层温度为98℃、原油饱和压力为27.88 MPa、储层原始压力为77.59 MPa、地饱压差为49.71 MPa、压力系数为1.76,属于异常高压油藏^[11,12];储层原油密度为613.1 kg/m³、储层原油密度为0.208 cp、原油气油比为540.3 m³/m³,属于挥发性原油^[13]。

1.1 MMP计算

本文采用的最小混相压力计算软件是基于混合单元网格法^[14-16]编制而成,而混合单元网格法是在系线解析法^[17]研究的基础上发展起来的。由于其应用效果好,已引起了很多研究人员的重视。因为混合单元网格法是在系线解析法基础上发展起来的,因此所需要的参数与系线解析法相同,包括原油和注入气各组分摩尔含量、临界参数(临界压力、临界温度、偏心因子等)和油藏温度等,这三类数据都可以通过原油的PVT实验获得。

该方法的特点是:临界参数和状态方程的选取决定了预测结果的准确性。状态方程主要通过闪蒸计算确定气液相组成,而在目前的多种状态方程中,PR状态方程结果已很准确;而临界参数的确定,则需要通过PVT实验的支撑,PVT实验结果决定临界参数的准确性。

运用该软件计算得到了不同注入气与不同原

油之间的最小混相压力(如表 1 所示). 将软件计算结果与细管实验结果进行对比(表 1), 可以看出, 软件计算确定的最小混相压力与细管实验结果十分相近, 精度都在 90% 以上. 这说明混合单元网格法可以较为准确地确定注入气体与原油的最小混相压力.

表 1 最小混相压力的软件计算结果与细管实验结果对比

实验油品	注入气体	细管实验结果/MPa	软件计算结果/MPa	误差/%
黑 59-11-3	100%CO ₂	22.3	22.6	1.3
黑 59-11-3	50%CO ₂ + 50%产出气	53.3	51.6	3.2
H75-29-5	100%CO ₂	27.9	28.2	1.1
H75-29-5	76.43%CO ₂ + 23.57%CH ₄	38.3	36.8	3.9
乾+22-10	100%CO ₂	20.2	21.5	6.4
H79	100%CO ₂	23.03	21.2	7.9
W 油田	产出气	28.1	26.6	5.3

1.2 MMP 与烃类气体组成的关系

利用基于混合单元网格法编制而成的软件, 研究了 N₂、CH₄、CO₂ 和烟道气等四种气体加入产出烃气后对烃气驱最小混相压力的影响. 经过计算得到 N₂、CH₄、CO₂ 和烟道气等四种气体与原油的最小混相压力分别为 47.1 MPa、43.2 MPa、14.4 MPa、45.2 MPa, 产出烃气的最小混相压力为 26.6 MPa.

从图 1 可以看出, N₂、CH₄ 和烟道气等三种气体都能使烃气驱的最小混相压力增大, 且 N₂ 对混相压力的作用大于 CH₄, 与其它三种气体相反, CO₂ 能够使得最小混相压力降低. 当加入的气体与产出气的摩尔数之比为 0.6 时, N₂ 使得烃气驱的最小混相压力增加到 43.1 MPa, 约为产出气最小混相压力的 1.62 倍; CH₄ 使得烃气驱的最小混相压力增加到 31.8 MPa, 约为产出气最小混相压力的 1.20 倍; CO₂ 使得烃气驱的最小混相压力降低到 24.6 MPa, 约为产出气最小混相压力的 0.92 倍; 烟道气使得烃气驱的最小混相压力增加到 39.7 MPa, 约为产出气最小混相压力的 1.49 倍.

综上所述, N₂ 相对于 CH₄, 更能明显地增加烃气驱的最小混相压力, 当加入的气体与产出气的摩尔数之比低于 0.6 时, 混相压力都不会超过 44 MPa; CO₂ 虽然能够使得烃气驱的最小混相压力下降, 但下降幅度不大.

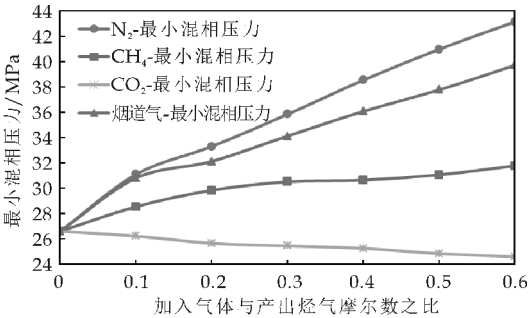


图 1 MMP 与注入气摩尔分数关系

2 烃类气组成对原油物性的影响

由于储层属于异常高压挥发性油藏, 储层压力高油质较轻, 产出的烃气能够与地层原油之间在储层压力条件下完全混溶, 使得原油的物理性质发生明显变化. 由于油藏的产出气(烃气)总量有限, 为了增加注气量, 往往在烃气中加入其它易于获得的气体, 如 CO₂、N₂、CH₄ 和烟道气(15%CO₂ + 85%N₂). 因此, 研究不同气体对烃气驱油物性的作用, 能够加深对烃气驱油机理和不同气体对烃气驱油效果的影响.

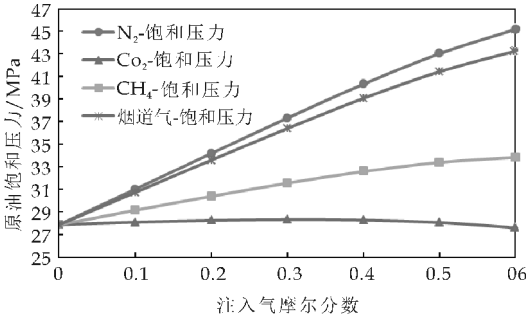
通过数值模拟软件模拟注气膨胀试验, 研究了不同气体加入产出烃气后对烃气驱原油物性的影响. 为了使结果更可信, 四种气体加入产出烃气的比例相同, 即加入气体与产出烃气的摩尔数之比为 0.3. 当分别注入这四种加入了不同气体的烃气时, 得到了储层原油的饱和压力以及在储层原始压力下(77.59 MPa)的原油粘度、原油体积系数和原油密度随注入气摩尔分数的变化关系, 如图 1 所示.

从图 2(a)中可以看出, N₂、CH₄ 和烟道气等三种气体能够使储层原油的饱和压力随着注入气摩尔分数的增加而增大, 相反 CO₂ 则会使得饱和压力发生微弱地下降趋势. 这表明原油的饱和压力与气体在原油中的溶解度密切相关, 气体的溶解度与原油的饱和压力成反比. 由此可以得出, CH₄ 和 N₂ 等的加入会使得烃气的混相能力降低, 且 N₂ 的影响更大, 而 CO₂ 的加入虽能够改善注入烃气的混相驱替效果, 但效果不明显.

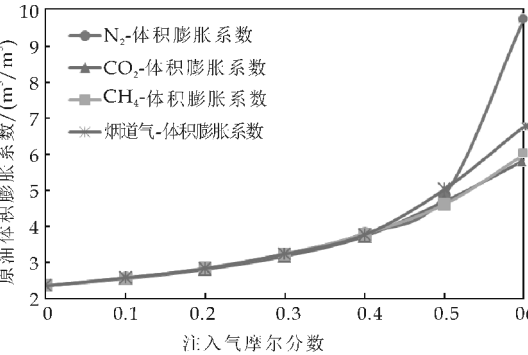
从图 2(b)~(d)中可以看出, 四种气体注入的摩尔分数越大, 原油的体积系数就会越大, 而密度和粘度就越小. 在注入气摩尔分数小于 0.4 时, N₂、CH₄ 和 CO₂ 等三种气体对原油体积膨胀系数的影响作用逐渐增强; 而当注入气摩尔分数大于 0.4 时, N₂、CH₄ 和 CO₂ 等三种气体对原油体积膨胀系数的影响作用则逐渐降低, 其中 N₂ 对原油体积膨胀系数的影响最显著, CO₂、N₂ 和 CH₄ 的降低密度作用依次减弱, N₂、CO₂ 和 CH₄ 的降粘作

用依次降低。

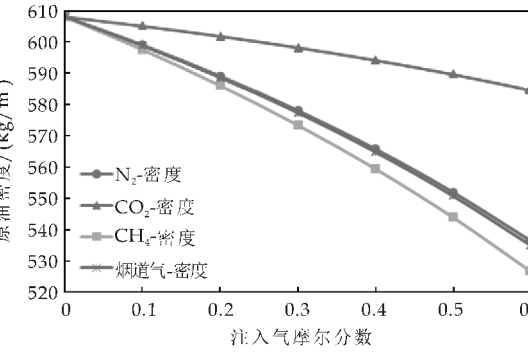
从这四种气体的注气膨胀试验结果可以看出,气体对原油物性的影响与常规的结论^[18,19]相差很大。这主要是因为该油藏储层原始压力为 77.59 MPa,属于异常高压油藏,注入气对该油藏原油的物性与对常规油藏的原油物性的影响有着巨大的差别。例如,当注入气为加入烟道气的烃气,注入气摩尔分数为 0.6 时,原油体积膨胀系数达到 6.78 m³/m³,原油密度降低了 12.0%,粘度降低了 50.1%;而当注入气为加入纯 CO₂ 的烃气时,原油体积膨胀系数达到 5.83 m³/m³,原油密度降低了 3.9%,粘度降低了 42.3%。因此,可以得出,在油田属于异常高压油藏的条件下,N₂ 加入烃气可以改善原油的流动性,原油的膨胀驱油能力增强;与在注入烃气中加入 N₂ 相比,在异常高压条件下,CO₂ 和 CH₄ 等对于改善驱油效果而言并不具备优势。



(a) 饱和压力



(b) 原油体积膨胀系数



(c) 原油密度

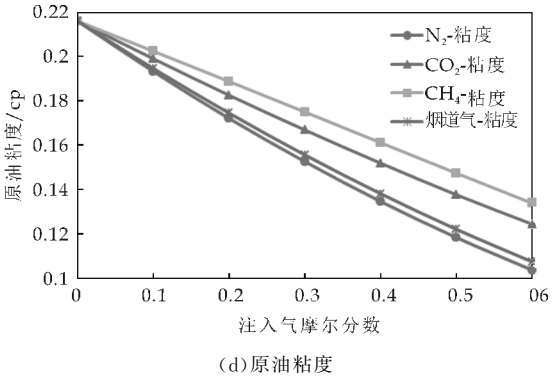


图 2 烃类气组成对原油物性的影响

3 烃类气组成对采收率的影响

以国外 W 油田注采井网为基础,进行了注气试验。研究井组为 5 点井网,注采井距为 1 500 m。其注采参数分别设置为:注入井井口压力为 65 MPa,井底压力必须小于地层破裂压力 83 MPa;生产井井口压力为 15 MPa,井底压力不能低于 30 MPa(高于原油原始泡点压力),关井气油比设置为 3 000 m³/m³;数值模拟时间设置为 30 年。

从图 3 中可以看出,不同注入烃气的烃气驱原油采出程度,随着注入气比例(例如注入气比例为 1.1,表示加入气体与产出烃气摩尔数之比为 0.1,依此类推)的增加呈现先显著上升再缓慢下降的趋势,并且其最大采出程度相近,大约为 0.6;在原油采出程度随着注入气比例上升阶段,N₂、CH₄ 和 CO₂ 等对烃气驱提高采出程度的影响依此降低。N₂ 针对异常高压油藏提高采出程度更具有优势,而在原油采出程度下降阶段(图 3),加入 N₂ 的烃气驱下降幅度最大;每一种注入气体都有最优注入气比例,加入 N₂ 的烃气和加入烟道气的烃气最优注入比例都为 1.2,而加入 CH₄ 的烃气和加入 CO₂ 的烃气的最优注入比例为 1.3。

分析试验结果可从图 4 看出,累计注入气量随着注入气比例的增加而增大,当注入气比例超过一定比例时,除加入 N₂ 的烃气的累计注入气量出现明显下降趋势外,加入其它三种气体的烃气的累计注入气量均不会增加或下降幅度较小。N₂ 和 CH₄ 由于难溶解于原油,膨胀性能较大,使得生产井在低注入气比例时产量较之加入 CO₂ 的烃气驱更大,从而使得产出气量更大,累计注入气量更多;而随着注入气比例逐渐增加,烃气驱将会出现气串并且气串时间逐渐提前。加入 N₂ 的烃气驱在注入气比例超过 1.3 时,N₂ 的加入能够使得气串时间大幅提前,烃气产量增加幅度和累计注入气量将随着注入气比例的增加而减少。

综上所述, N_2 相较于 CH_4 和 CO_2 而言, 针对本文中的异常高压油藏, 在提高采收率方面更具有优势, 而且 N_2 还具有来源丰富、价格便宜等优势; 烟道气组成为 $15\%CO_2 + 85\%N_2$, 从采出程度与累计注入气量两个指标进行分析可以得知, 烟道气和 N_2 两种气体对烃气驱的影响相近, 而烟道气相对于 N_2 又具有来源丰富和节省提纯费用等优势. 因此, 在烃气中加入烟道气为最佳方案, 最优注入气比例为 1.2.

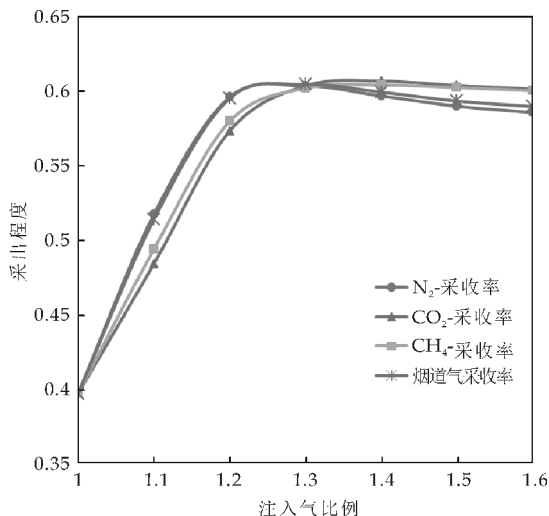


图 3 采出程度与注入气比例关系

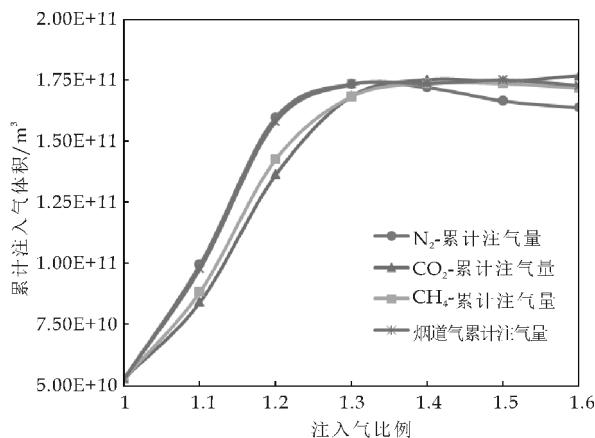


图 4 累计注气量与注入气比例关系

4 结论

(1) 在国外 W 油田储层压力条件下, N_2 、 CH_4 和烟道气等三种气体能够使得烃气驱大部分时间为混相驱替, 且提高最小混相压力的能力依次降低; 而 CO_2 与其它三种气体相反, 能够微弱地降低烃气驱的最小混相压力.

(2) 当压力为异常高压 (77.59 MPa) 时, N_2 的降粘和膨胀性能最好, 降低原油密度的能力亦较好, 仅次于 CH_4 ; 烟道气组成为 85% 的 N_2 和 15%

的 CO_2 , 该气体改善烃气驱油效果的作用仅次于 N_2 .

(3) 以国外异常高压挥发性 W 油田为研究对象, 其研究结果表明, N_2 与烟道气的最优注入气比例都为 1.2, 驱油效果相近, 原油采收率较高. 故综合考虑气源、气体提纯、采出程度和注入气量等四个方面的关系可以得出, 烟道气为最优加入气.

参考文献

- [1] 高弘毅, 侯天江, 吴应川. 注天然气驱提高采收率技术研究[J]. 钻采工艺, 2009, 32(5): 25-27.
- [2] 敖文君, 赵仁保, 杨晓盈, 等. 轻质油藏注富气驱提高采收率室内研究[J]. 石油天然气学报, 2014, 36(9): 163-166.
- [3] Koottungal Leena. Worldwide EOR survey[J]. Oil & Gas Journal, 2014, 109(14): 100-105.
- [4] 王进安, 曾贤辉, 陈德斌, 等. 低渗透挥发性油藏注烃类气驱室内实验研究[J]. 断块油气田, 2002, 9(6): 58-60.
- [5] Bon J., Emera M. K., Sarma H. K., et al. An experimental study and genetic algorithm (GA) correlation to explore the effect of nC5 on impure CO_2 minimum miscibility pressure (MMP) [C]//SPE Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition, Adelaide, Australia; Society of Petroleum Engineers, 2006: 1-10.
- [6] Dawoud A. M., El Mahdi A., Bidinger, et al. Early miscible hydrocarbon gas injection in abu dhabi heterogeneous carbonate reservoir [C]// SPE EOR Conference at Oil & Gas West Asia, Muscat, Oman Society of Petroleum Engineers, 2010: 1-16.
- [7] 彭恩, 郭平, 汪周华, 等. 不同烃类注入气体对黑油油藏相态特征影响研究[J]. 重庆科技学院学报 (自然科学版), 2011, 13(4): 16-18.
- [8] 丁名臣, 赵海龙, 赵清民, 等. 烃类气驱油效率影响因素实验研究[J]. 科学技术与工程, 2013, 13(26): 7 816-7 818.
- [9] 尚宝兵, 廖新维, 赵晓亮, 等. 杂质气体对二氧化碳驱最小混相压力和原油物性的影响[J]. 油气地质与采收率, 2014, 21(6): 92-94.
- [10] A. Mohsenzadeh, M. Escroch. The effects of CO_2 concentration in flue gas injection for heavy oil recovery from fractured reservoirs during GOGD process [C]//SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia, Muscat, Oman; Society of Petroleum Engineers, 2014: 1-15.
- [11] 万文胜, 杜军社, 王国先. 异常高压油藏油层内部压力梯度探讨[J]. 新疆石油天然气, 2006, 2(3): 51-54.
- [12] 王江, 王玉英. 异常高压、特低渗透油藏储层压力敏感性研究[J]. 大庆石油地质与开发, 2003, 22(5): 28-31.
- [13] 妥宏, 甄亚丽, 李遇江, 等. 卡因迪克油田挥发性油藏流体特征分析[J]. 特种油气藏, 2006, 13(5): 71-74.

(下转第 119 页)

* 文章编号:1000-5811(2015)05-0105-05

超低渗透油藏核磁共振可动流体研究 ——以鄂尔多斯盆地西南部长 8 储层为例

闫子旺¹, 张红玲^{1*}, 周晓峰¹, 张文中², 宋广宇¹, 罗超¹, 辛一男¹

(1. 中国石油大学(北京)石油工程教育部重点实验室, 北京 102249; 2. 振华石油控股有限公司, 北京 100031)

摘要:利用核磁共振技术,对鄂尔多斯盆地西南部长 8 超低渗砂岩可动流体进行测试. 研究表明,超低渗砂岩 T_2 截止值分布在 3.96~23.14 ms 之间,可动流体百分数高、分布范围宽;超低渗、特低渗砂岩不同尺寸喉道半径控制的可动流体体积明显不同,超低渗砂岩的可动流体主要分布在 0.1~0.5 μm 喉道半径区间;不同尺寸喉道半径区间可动流体百分数随渗透率的变化规律截然相反,主要原因在于毛细管渗析作用和驱替作用在不同尺寸喉道中作用力大小不同;进一步确定 $0.5\times 10^{-3}\mu\text{m}^2$ 为盆地西南部长 8 储层可动用渗透率的下限值,为科学合理的开发超低渗油藏提供了理论依据.

关键词:鄂尔多斯盆地;超低渗砂岩;核磁共振;可动流体

中图分类号:TE353 文献标志码:A

Research on movable fluids in ultra-low permeability reservoir with NMR technology: An example from southwest chang 8 reservoir in Ordos Basin

YAN Zi-wang¹, ZHANG Hong-ling^{1*}, ZHOU Xiao-feng¹,
ZHANG Wen-zhong², SONG Guang-yu¹, LUO Chao¹, XIN Yi-nan¹

(1. MOE Key Laboratory of Petroleum Engineering, China University of Petroleum(Beijing), Beijing 102249, China; 2. Zhenhua Oil Co., Ltd., Beijing 100031, China)

Abstract: The sandstone samples of the ultra-low permeability reservoir in southwest chang 8 of Ordos Basin were tested with the nuclear magnetic resonance technique. The results show that the ultra-low permeability sandstone T_2 cutoff value distributes between 3.96~23.14 ms. The content of movable fluid is high, and the parameter of movable fluid is expanse. The movable fluids of ultra-low permeability and low permeability sandstone are distinct in holes of different sizes, and the ultra-low permeability sandstone movable fluid distributes in 0.1~0.5 μm . The conversion law of movable fluid percentage and permeability in holes of different sizes is converse, because the relative size of capillary dialysis and flooding is different. And the $0.5\times 10^{-3}\mu\text{m}^2$ is defined as the lower permeability limit of water flooding in southwest chang 8 of Ordos Basin.

* 收稿日期:2015-05-29

基金项目:国家科技重大专项项目(2011ZX05013-006);中国石油大学(北京)科研计划项目(KYJJ2012-02-46)

作者简介:闫子旺(1990—),男,甘肃白银人,在读硕士研究生,研究方向:油气田开发理论与系统工程

通讯作者:张红玲(1966—),女,山东威海人,副教授,研究方向:油气田开发理论与系统工程, zhanghl@cup.edu.cn

Key words: Ordos Basin; ultra-low permeability sandstone; nuclear magnetic resonance; movable fluids

0 引言

鄂尔多斯盆地西南部延长组长 8 油层组是长庆油田的主力产层,储层砂岩以细粒岩屑长石砂岩为主,属于特低、超低渗油藏,油气资源丰富.超低渗砂岩储层喉道细小、孔喉形态多样、微裂缝发育,储集空间中大部分流体在渗流过程中被毛细力和粘滞力所束缚,需根据油藏地质特征、流体渗流规律以及油藏中可动流体的赋存特征进行开发^[1].因此,研究特低、超低渗油藏储层微观孔隙结构特征是研究流体渗流规律的基础^[2,3].核磁共振是近年来出现的一种高精度的研究岩心微观孔隙结构特征的技术,在低渗透岩心实验中得到广泛应用^[4-9].

1 核磁共振可动流体测试原理

储层岩石孔隙大小与氢核弛豫时间成正比关系是利用核磁共振 T_2 谱研究岩石微观孔隙结构的理论基础^[10-12].即核磁共振 T_2 谱氢核弛豫时间能够反映储层岩石孔隙半径的分布情况, T_2 弛豫时间越大对应孔隙半径越大, T_2 弛豫时间越小对应孔隙半径越小^[13].根据核磁共振 T_2 谱弛豫时间界限,将岩石孔隙中的流体分为可动流体与束缚流体.可动流体百分数即受固液界面性质、孔喉结构特征和流体作用等影响,多孔介质中的流体在一定驱动压差下的流量.

当岩心抽真空饱和单相流体后,岩心孔隙内流体的 T_2 弛豫时间大小主要取决于水分子受到孔隙固体表面作用力的强弱.当水分子受到固液界面的作用力较强时,流体处于不可流动或束缚状态,称为束缚流体,这部分流体在核磁共振 T_2 谱上表

现为 T_2 弛豫时间较小.反之,当水分子受到固液界面的作用力较弱时,流体在核磁共振 T_2 谱上表现为 T_2 弛豫时间较大,流体处于可流动或自由状态,称为可动流体.砂岩岩心孔隙内的可动流体和束缚流体在核磁共振 T_2 谱上具有明显区别,因此利用核磁共振 T_2 谱可定量分析岩心孔隙内流体的赋存状态,进一步用于储层分类评价.

2 实验步骤

实验用中石油勘探开发研究院廊坊分院编号为 RecCore-04 核磁共振岩样分析仪,对岩心进行可动流体百分数测试.具体测试步骤和方法如下:

(1)实验准备.选取盆地西南部长 8 储层代表性的 10 块岩心,将岩心洗油、烘干,测量长度、直径和密度;测量气测孔隙度、克氏渗透率(见表 1 所示).

(2)核磁共振 T_2 谱测试.首先对饱和水状态下的岩心进行核磁共振测量,反演计算出 T_2 弛豫时间谱.再对岩心分别进行 20 psi、40 psi、200 psi、400 psi 离心力测试,并反演计算不同离心力离心后岩心的 T_2 弛豫时间谱(见图 1 所示).

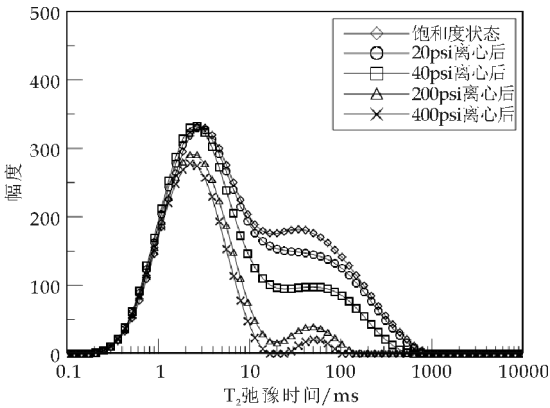


图 1 岩心标号 b168 岩心核磁共振 T_2 谱

表 1 岩心常规分析及核磁共振分析数据表

序号	取心资料	常规分析结果					核磁共振分析结果	
	岩心标号	长度 /cm	直径 /cm	视密度 /(g/cm ³)	孔隙度 /%	渗透率 /(10 ⁻³ μm ²)	T_2 截止值 /ms	可动流体 百分数/%
1	b168	3.624	2.513	2.31	12.51	0.31	5.25	54.16
2	b269	3.549	2.527	2.36	10.38	0.58	5.99	69.71
3	H305-1	3.596	2.525	2.32	12.32	2.13	20.49	71.26
4	L91	3.612	2.512	2.28	13.67	4.04	11.50	81.94
5	L189	3.614	2.521	2.37	10.43	0.49	3.96	61.56
6	L221	3.636	2.523	2.49	6.88	0.11	23.14	54.83
7	X104	3.603	2.522	2.18	17.17	1.57	4.39	57.05
8	Z58	3.595	2.526	2.26	14.28	0.39	4.67	55.30
9	Z110-1	3.631	2.512	2.40	9.27	0.27	10.64	64.93
10	Z115-2	3.588	2.524	2.29	13.39	0.12	4.89	42.08

(3)标定最佳离心力和 T_2 截止值. 采用离心法标定 T_2 截止值, 最佳离心力确定至关重要. 对于砂岩岩心, 岩样核磁共振参数测量规范^[14] 推荐选用 689×10^3 Pa (100 psi), 但李海波^[15] 通过大量离心实验表明, 特低渗砂岩最佳离心力应为 $1\,378 \times 10^3$ Pa (200 psi). 为了确定出适合本地区超低渗砂岩的最佳离心力, 对盆地西南部长 8 储层代表性的 10 块岩心分别进行了 20 psi、40 psi、200 psi、400 psi 不同离心力实验. 通过数据拟合, 确定岩心最佳离心力为 2.76 MPa (400 psi), 进一步利用离心前后饱和水状态和束缚水状态下的 T_2 弛豫时间谱, 计算得 10 块岩样 T_2 截止值范围为 3.96~23.14 ms, 平均值 9.49 ms, 符合砂岩核磁共振一般规律.

(4)确定可动流体百分数. 通过反演计算出的 T_2 弛豫时间谱和确定的可动流体 T_2 截止值, 利用岩样核磁共振参数测量规范^[14] 给出的可动流体计算方法, 计算各实验岩心的可动流体百分数 (见表 1 所示).

3 结果与讨论

根据岩样核磁共振参数测量规范^[9] 推荐的可动流体计算方法, 得出各实验岩心的可动流体百分

数. 计算结果表明特低渗、超低渗储层可动流体百分数相差较大. 当渗透率小于 $1 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ (超低渗透储层) 时, 可动流体百分数范围为 42.08%~69.71%, 平均可动流体百分数为 57.51%; 当渗透率在 $(1\sim5) \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ (特低渗透储层) 时, 可动流体百分数范围为 57.05%~81.93%, 平均可动流体百分数为 70.08%.

(1)10 块砂岩岩心核磁共振 T_2 谱均呈双峰结构, 图 2 为不同渗透率岩心核磁共振 T_2 弛豫时间谱变化特征. 在饱和水状态下, 随渗透率不断增大, 核磁共振 T_2 谱右峰越来越高, 左峰越来越低, 表明可动流体百分数逐渐增大, 可动孔喉半径所占比例越来越高. 同时, 当渗透率小于 $0.5 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 时, 左峰高于右峰; 当渗透率大于 $0.5 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 时, 右峰高于左峰. 即当渗透率约等于 $0.5 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 时 (如图 2(c) 所示), 左、右峰近似等高, 说明可动孔喉半径所占比例与不可动孔喉半径所占比例近似相等. 该等高点对研究超低渗储层微观孔隙结构特征具有一定的地质意义, 故定义该等高点对应的渗透率值为鄂尔多斯盆地西南部长 8 超低渗储层可动用渗透率的下限值, 为科学合理地开发超低渗透油藏提供了理论依据.

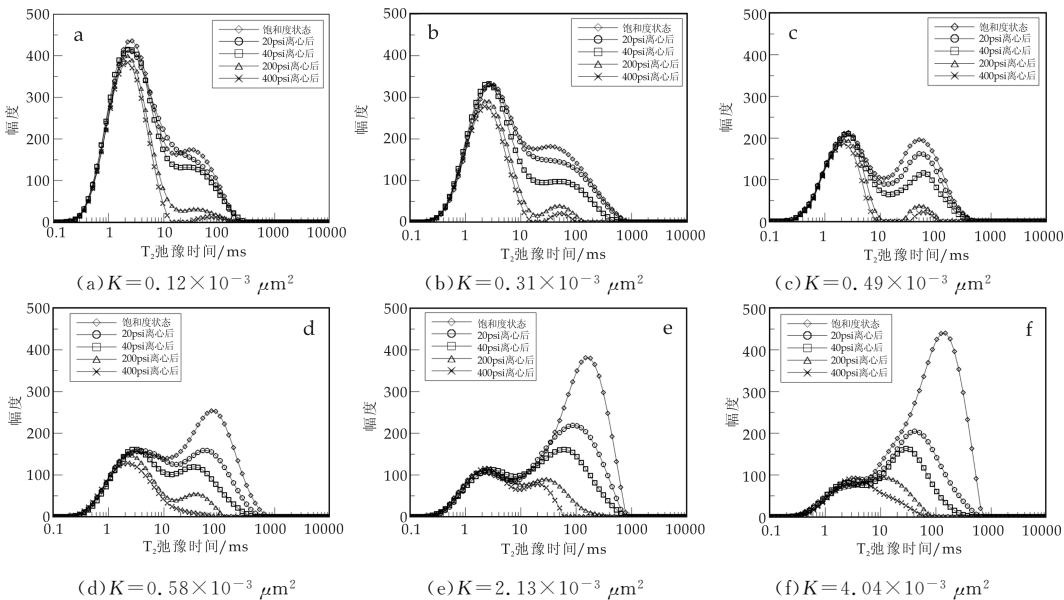
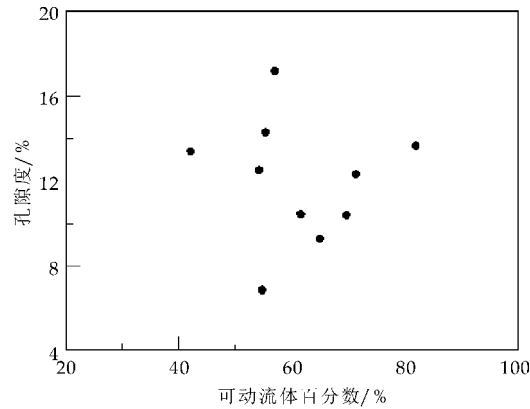


图 2 不同渗透率岩心核磁共振 T_2 弛豫时间图谱变化特征

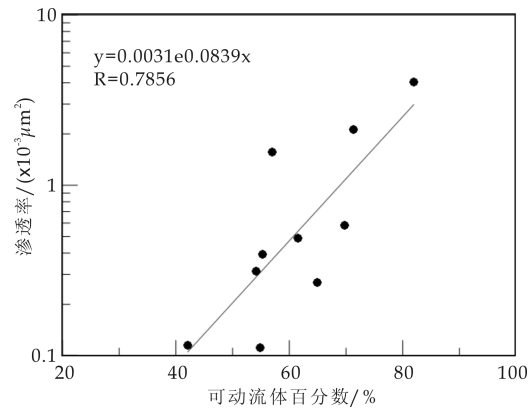
(2)对比可动流体百分数与孔隙度、渗透率的相关关系 (如图 3 所示), 发现可动流体百分数与孔隙度没有明显的相关性, 但与渗透率具有一定的相关性, 且渗透率越大, 可动流体百分数越高. 并且, 可动流体孔隙度 (即可动流体百分数与孔隙度的乘积) 与渗透率也呈较好的指数函数关系, 相关系数

0.9389, 表明盆地西南部长 8 超低渗储层孔隙结构复杂, 微观孔隙结构发育特征与储层储集能力并不完全对应, 部分孔径较大但连通性较差的孔隙对储层渗流能力的贡献较小, 导致孔隙度较大储层可动流体百分数反而很小. 同时说明, 可动流体百分数是孔隙度、渗透率及岩石微观孔隙结构等多因素综

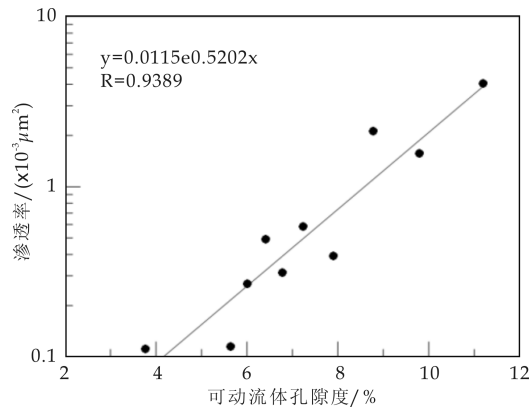
合作用的结果,能更好地表征超低渗透储层物性.



(a)可动流体百分数与孔隙度



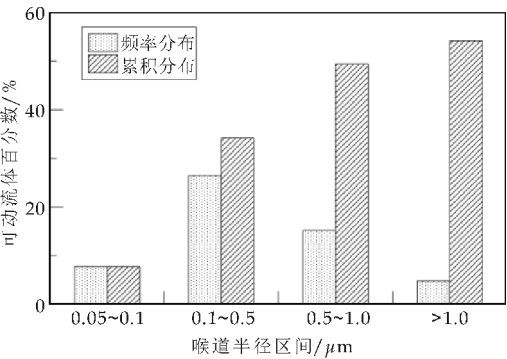
(b)可动流体百分数与渗透率



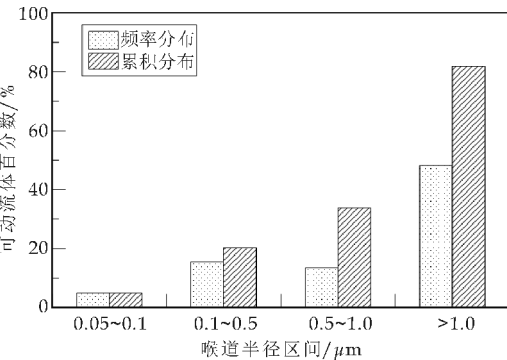
(c)可动流体孔隙度与渗透率

图 3 可动流体百分数与储层物性参数关系

(3)盆地西南部长 8 储层超低渗、特低渗砂岩岩心不同尺寸喉道半径控制的可动流体百分数明显不同(如图 4 所示). 超低渗岩心大喉道控制的可动流体体积明显少于特低渗岩样,超低渗岩样可动流体主要分布在 $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ 喉道半径区间,这一区间的可动流体百分数占总可动流体百分数的比例为 $29.21\%\sim 64.00\%$,平均 44.38% ,并且不同喉道半径区间的频率分布呈单峰态分布,表明该地区超低渗砂岩为单成因所形成的小的粒间孔(如图 5(a)所示),颗粒分选较好,结构成熟度高. 而特

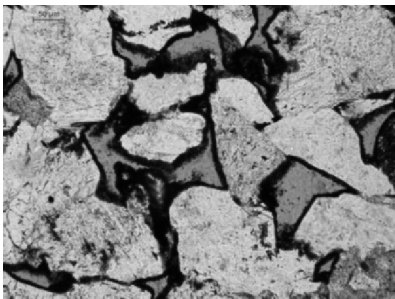


(a) $K=0.31\times 10^{-3}\mu\text{m}^2$ (超低渗)



(b) $K=4.04\times 10^{-3}\mu\text{m}^2$ (特低渗)

图 4 不同尺寸喉道控制的可动流体分布



(a)b168,2 125 m(超低渗)



(b)L91,2 059m(特低渗)

图 5 超低渗、特低渗微观孔隙结构特征

低渗岩心可动流体主要分布在喉道半径大于 $1.0\mu\text{m}$ 区间,这一区间的可动流体百分数占总可动流体百分数的比例为 $37.50\%\sim 58.74\%$,平均 43.36% ,且不同喉道半径区间的频率分布呈双峰态分布,表明该地区特低渗砂岩主要为双成因形成的原生孔隙和次生溶孔(如图 5(b)所示),主要为长石

溶孔和岩屑溶孔,颗粒分选一般.对比分析超低渗和特低渗岩心发现,盆地西南部长 8 特低渗岩心不同喉道半径区间可动流体分散分布,而超低渗岩心的可动流体主要分布在 $0.1\sim 0.5\text{ }\mu\text{m}$ 喉道半径区间.

(4)根据不同离心力离心实验结果,计算得到超低渗砂岩储层不同喉道半径可动流体微观分布规律,如图 6 所示.从图 6 可以看出,不同渗透率级别储层中可动流体微观分布规律具有明显差别.储层渗透率越大,大喉道控制的可动流体比例越高;相反,储层渗透率越小,小喉道控制的可动流体比例越高.

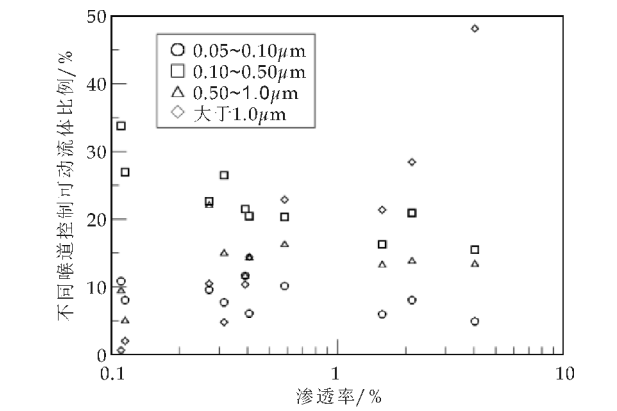


图 6 超低渗砂岩可动流体微观分布规律

从图 6 还可以看出,随着喉道半径的增大,可动流体百分数与渗透率由负相关关系逐渐变为正相关关系,即当喉道半径较小时,可动流体百分数随渗透率的增大逐渐减小;当喉道半径较大时,可动流体百分数随渗透率的增大而增大.主要原因在于:当喉道半径较小时,岩心可动流体百分数的大小主要取决于毛细管渗析作用,喉道半径越小,毛细管渗析作用越强,以及喉道半径变小导致贾敏效应的叠加效应产生的无效孔隙增多;而当喉道半径较大时,驱替作用成为决定可动流体百分数的主要作用力.

4 结论

(1)通过核磁共振和离心实验,确定盆地西南部长 8 超低渗储层最佳离心力为 2.76 MPa,进一步计算 T_2 截止值范围为 3.96~23.14 ms,平均值 9.49 ms.推荐 9.49 ms 作为盆地西南部长 8 超低渗储层的 T_2 截止值.

(2)可动流体百分数与孔隙度没有明显的相关性,但与渗透率具有一定的相关性;同时,可动流体孔隙度与渗透率也呈较好的指数函数关系,相关系数为 0.938 9.可动流体百分数较孔隙度和渗透率

能更好地表征超低渗储层物性特征.

(3)盆地西南部长 8 储层超低渗、特低渗砂岩不同尺寸喉道半径控制的可动流体体积明显不同.超低渗砂岩可动流体主要分布在 $0.1\sim 0.5\text{ }\mu\text{m}$ 喉道半径区间,而特低渗岩样可动流体主要分布在喉道半径大于 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 区间,表明该地区两类低渗透储层成因不同.

(4)对比分析不同渗透率岩样饱和水状态核磁共振 T_2 图谱的变化规律,定义 $0.5\times 10^{-3}\text{ }\mu\text{m}^2$ 为鄂尔多斯盆地西南部长 8 超低渗储层可动用渗透率的下限值,为科学合理地开发超低渗透油藏提供了理论依据.

参考文献

[1] 王瑞飞,陈明强.特低渗透砂岩储层可动流体赋存特征及影响因素[J].石油学报,2008,29(4):558-561.

[2] 黄延章.低渗透油层渗流机理[M].北京:石油工业出版社,1998.

[3] 熊伟,刘华勋,高树生,等.低渗透储层特征研究[J].西南石油大学学报(自然科学版),2009,31(5):89-92.

[4] Rahul D,Chandra R,Carl S. Integrating NMR with other petrophysical information to characterize a turbidite reservoir[C]//SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Houston: Society of Petroleum Engineers, 2004: 1-15.

[5] 廖作才,孙军昌,杨正明,等.低渗火山岩气藏可动流体百分数及其影响因素[J].西南石油大学学报(自然科学版),2014,36(1):113-120.

[6] 杨正明,边晨旭,刘先贵,等.典型低渗油区储层特征及水驱可动性研究[J].西南石油大学学报(自然科学版),2013,35(6):83-89.

[7] 王学武,杨正明,时宇,等.核磁共振研究低渗透砂岩油水两相渗流规律[J].科技导报,2009,27(15):56-58.

[8] 孙军昌,郭和坤,刘卫,等.低渗火山岩气藏可动流体 T_2 截止值实验研究[J].西南石油大学学报(自然科学版),2010,32(4):109-114.

[9] 杨正明,郭和坤,姜汉桥,等.火山岩气藏不同岩性核磁共振实验研究[J].石油学报,2009,30(3):400-403.

[10] 王为民,郭和坤,叶朝辉.利用核磁共振可动流体评价低渗透油田开发潜力[J].石油学报,2001,22(6):40-44.

[11] 苗盛,张发强,李铁军,等.核磁共振成像技术在油气运移路径观察与分析中的应用[J].石油学报,2004,25(3):44-47.

[12] 杨正明,苗盛,刘先贵.特低渗透油藏可动流体百分数参数及其应用[J].西安石油大学学报(自然科学版),2007,22(2):96-99.

[13] 王为民,赵刚,谷长春,等.核磁共振岩屑分析技术的实验及应用研究[J].石油勘探与开发,2005,32(1):56-59.

[14] SYT6490-2007,岩样核磁共振参数实验室测量规范[S].

[15] 李海波.岩心核磁共振可动流体 T_2 截止值实验研究[D].廊坊:中国科学院渗流流体力学研究所,2008.



* 文章编号:1000-5811(2015)05-0110-05

响应面法优化黑果枸杞色素的提取工艺

刘树兴, 赵广蒙, 杨 麒

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以黑果枸杞为原料,在单因素实验的基础上,以料液比(g/mL)、乙醇浓度、浸提温度和时间为自变量,以色素含量为响应值,利用 Box-Behnken 中心组合设计原理和响应面分析法,研究了各自变量及其交互作用对得率的影响,模拟得到了二次多项式回归方程的预测模型,并确定了最佳工艺条件为:料液比 1 : 34、浸提时间 63 min、乙醇浓度 75%、浸提温度 45 ℃、粗得率为 45.15 %.

关键词:黑果枸杞; 色素; 响应面分析法

中图分类号:TS202

文献标志码: A

Optimization of extraction conditions of pigment from *Lycium ruthenicum* Murr. by response surface methodology

LIU Shu-xing, ZHAO Guang-meng, YANG Qi

(School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: As the *Lycium ruthenicum* Murr. for raw materials, four extraction parameters including solid-liquid ratio (g/mL), extractant (ethanol), extraction temperature and concentration, extraction time were optimized using central composite design and response surface methodology based on single factor investigations for achieving maximum the pigment extraction rate. The interaction of the respective variables and their influence on the extraction rate were studied by using Box-Behnken central composite design and response surface analysis theory, the simulated quadratic polynomial regression equation of prediction model was set up. The optimum extraction condition was for extraction temperature 45 ℃, solid liquid ratio 1 : 34, ethanol concentration 75%, extraction time of 63 min and the extraction rate was 45.15%.

Key words: *Lycium ruthenicum* Murr.; pigment; response surface method

* 收稿日期:2015-07-02

基金项目:陕西省科技厅科学技术研究发展计划项目(2014SJ-06-02)

作者简介:刘树兴(1962—),男,河南新乡人,教授,研究方向:食品加工及食品添加剂的开发应用

0 引言

市场分析发现,红色素的消费量一直较好,尤其是花色苷类色素,在日本、欧洲共同体、美国以及东南亚、海湾各国等都允许大量使用。然而,当前使用的各种紫红色素产品都存在一定的局限性。例如,藏红花色素,产量有限^[1];番茄红素来源于番茄果实,纯品易氧化,吸氧率高达 30%~41%,且多局限在番茄汁制品中使用^[2];辣椒红素,由于其具特殊气味和辣味,且难溶于水而使其使用范围有限^[3];玫瑰茄色素,产量有限,对光和热的稳定性不佳^[4]。

黑果枸杞(*Lycium ruthenicum* Murr.)果实中含有大量的紫色物质,该物质溶于水中,具有较强的浸染能力,具有良好的耐热耐光耐酸能力,是一种优良的天然色素资源,可用于食品、医药、化妆品等工业中,具有广阔的发展前景^[5,6]。

根据白红进等^[7]的报道,在黑果枸杞色素的提取方面,常规水浴法具有优势。本研究利用常规水浴法对色素进行提取,并通过单因素实验考察了乙醇浓度、料液比、温度等因素对黑果枸杞色素提取率的影响,还通过响应面法试验设计,对其提取工艺条件进行了优化,以期在黑果枸杞生物活性物质的研究及利用提供一些参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

黑果枸杞干果(含水量 0.6%,购于青海久实中药材开发有限公司);无水乙醇(天津市富宇精细化工有限公司);UV-2600 型系列分光光度计(尤尼柯(上海)仪器有限公司);HH-S6 型电热恒温水浴锅(北京科伟永兴仪器有限公司);HK-06B 型 300 g 摇摆式粉碎机(广州市旭朗机械设备有限公司)。

1.2 色素含量的测定方法

将获得的色素提取液置于 UV-2600 型紫外可见分光光度计上,于 460~560 nm 处进行光谱扫描,发现色素溶液在 545 nm 处具有最大吸收峰。根据比尔定律,可知吸光度与色素浓度成正比,故在一定的体积和 pH 值下,可用吸光度间接表示色素浓度或含量大小^[8]。

1.3 样品溶液的制备

精确称取 0.5 g 的黑果枸杞果实于 100 mL 锥

形瓶中,加入一定量体积分数的 pH=3 的乙醇溶液,恒温一段时间后抽滤,用相应的提取液洗涤滤渣两次,合并滤液,稀释一定倍数后,暗处静置 1 h 后待用。

1.4 最佳工艺条件的确定

考察粉碎目数、乙醇浓度、料液比、提取温度、浸提时间等对提取率的影响。在单因素实验的基础上,采用 Box-Behnken 试验设计方法进行四因素三水平响应面试验设计,并用 Design-Expert 8.0.6 软件进行数据处理和回归分析,以确定最佳提取条件。其试验设计方案见表 1 所示。

表 1 响应面法试验因素及水平

因素	编码和水平		
	-1	0	1
A 料液比/(g/mL)	1:20	1:30	1:40
B 乙醇浓度/%	60	70	80
C 浸提温度/℃	40	50	60
D 浸提时间/min	40	60	80

2 结果与讨论

2.1 单因素实验结果

2.1.1 黑果枸杞粉碎目数对提取率的影响

设定料液比 1:40 (g/mL)、乙醇浓度 80%、浸提温度 50℃、浸提时间 60 min,选取粉碎目数为 20 目、40 目、60 目、80 目、100 目等的黑果枸杞果实,按照章节 1.3 所述的操作方法进行实验,最后定容至 25 mL,稀释 5 倍后暗处静置 1 h 后于 545 nm 处进行测量,其结果如图 1 所示。

由图 1 可知,在实验设定的粉碎目数范围内,随着粉碎目数的增大,黑果枸杞色素的提取率呈现先升高后下降的趋势。分析其原因,可能是粉碎目数越大,颗粒越小,比表面积越大,接触面积越大,提取效果越好;但当粉碎目数大于 60 目时,相互堆积密集使得萃取剂难以通过,反而会使提取率降低^[9]。因此,后续单因素实验的粉碎目数均设为 60 目。

2.1.2 乙醇浓度对提取率的影响

设定固液配比 1:40 (g/mL)、浸提温度 50℃、浸提时间 60 min,选取 pH 3 的乙醇浓度分别为 40%、50%、60%、70%、80%、90% 等,按照章节 1.3 所述的操作方法进行实验。提取液过滤后,通过稀释使各提取液乙醇浓度均为 40%,再用强酸(2 mol/L 的盐酸)调节 pH=3,最后用 pH=3 的 40%乙醇定容至 100 mL,暗处静置 1 h 后于 545 nm 处进行测量,其结果如图 2 所示。

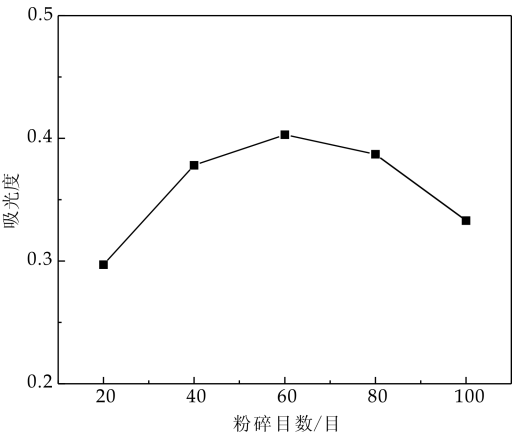


图 1 粉碎目数对提取率的影响

由图 2 可知,随着乙醇浓度的增加,黑果枸杞色素的提取率逐渐增大,当乙醇浓度达到 70% 时最大,之后再增加乙醇浓度,色素提取率逐渐下降^[10]. 因此,选取乙醇浓度为 70% 最为适宜.

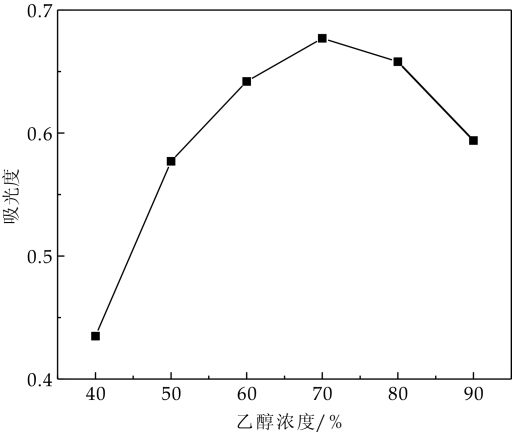


图 2 乙醇浓度对提取率的影响

2.1.3 浸提温度对提取率的影响

设定固液配比 1 : 40 (g/mL)、乙醇浓度 70%、浸提时间为 60 min,选取浸提温度分别为 20 ℃、30 ℃、40 ℃、50 ℃、60 ℃、70 ℃ 等,按照章节 1.3 所述的操作方法进行实验. 提取液过滤后,定容至 25 mL,稀释 10 倍后于暗处静置 1 h,后在 545 nm 处进行测量,其结果如图 3 所示.

由图 3 可知,在 20 ℃~50 ℃ 范围内,随温度的升高,提取率增大,这可能是因为温度的升高,使得物质分子的运动加剧,扩散速度加快,继而色素的提取率上升^[11]. 在 50 ℃ 时达到最大,此后,提取率反而下降,可能是由于温度升高而导致色素分解造成^[12].

2.1.4 料液比对提取率的影响

设定乙醇浓度 70%、浸提温度 50 ℃、浸提时间 60 min,选取固液配比分别为 1 : 10、1 : 20、1 : 30、1 : 40、1 : 50 等,按照章节 1.3 所述的操作方

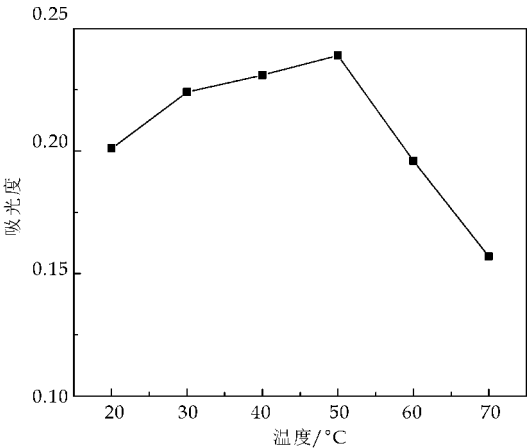


图 3 浸提温度对提取率的影响

法进行实验. 提取液过滤后,定容至 50 mL,稀释 5 倍后于暗处静置 1 h,后在 545 nm 处进行测量,其结果如图 4 所示.

由图 4 可知,料液比对黑果枸杞色素提取率具有一定影响,吸光值随料液比的变化先增大后减小,当料液比为 1 : 30 时最大.

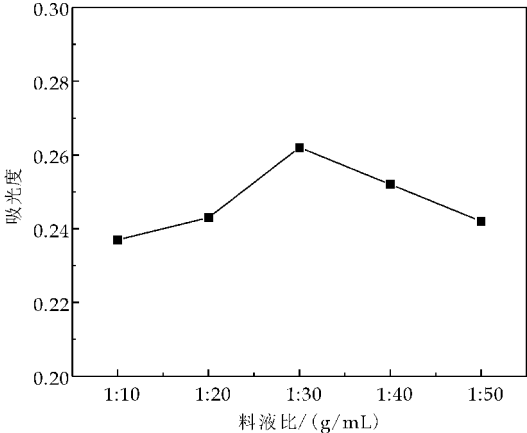


图 4 料液比对提取率的影响

2.1.5 浸提时间对提取率的影响

设定乙醇浓度 70%、浸提温度 50 ℃、固液配比 1 : 30,选取浸提时间分别为 20 min、40 min、60 min、80 min、100 min 等,按照章节 1.3 所述的操作方法进行实验. 提取液过滤后,定容至 25 mL,稀释 10 倍后于暗处静置 1 h,后在 545 nm 处进行测量,其结果如图 5 所示.

由图 5 中知,当提取时间在 20~60 min 时,吸光度值随时间延长而增大,当 60 min 时达到最大值,随后,吸光度略有减小. 究其原因,可能是因为时间过短,溶剂渗不进去,不利于色素充分提取,而当时间过长时,不仅不经济,且可能造成色素分解^[12].

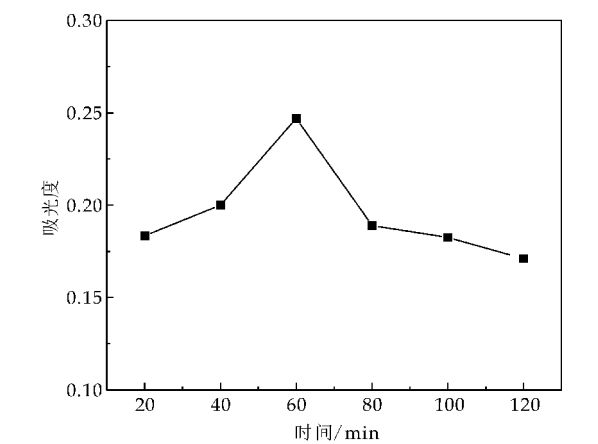


图 5 浸提时间对提取率的影响

2.2 响应面优化试验结果

根据单因素实验结果,按照表 1 的因素水平进行响应面试验.调节滤液乙醇浓度为 50%,用 2 mol/L 的盐酸调节 pH 至 3.0,定容至 100 mL,其结果见表 2 所示.

表 2 响应面试验设计及结果

编号	A	B	C	D	吸光度
1	0	0	0	0	0.778
2	0	0	0	0	0.807
3	1	1	0	0	0.775
4	0	-1	-1	0	0.744
5	0	-1	0	1	0.707
6	0	1	1	0	0.698
7	0	-1	1	0	0.644
8	-1	0	-1	0	0.743
9	1	-1	0	0	0.763
10	0	0	-1	1	0.791
11	-1	1	0	0	0.763
12	0	1	-1	0	0.790
13	1	0	1	0	0.701
14	0	0	-1	1	0.713
15	0	0	0	0	0.785
16	0	0	0	0	0.807
17	0	0	1	-1	0.671
18	0	0	0	0	0.811
19	0	0	1	1	0.603
20	-1	-1	0	0	0.673
21	1	0	0	1	0.714
22	-1	0	1	0	0.752
23	0	1	0	1	0.781
24	1	0	-1	0	0.771
25	1	0	0	-1	0.783
26	0	-1	0	-1	0.702
27	-1	0	0	1	0.688
28	-1	0	0	-1	0.742
29	0	1	0	-1	0.764

利用 Design-Expert 8.0.6 软件包对表 2 中的试验数据进行分析,得到拟合二次多项式方程: $Y=0.80+0.012A+0.028B-0.040C-7.583\times 10^{-3}D-0.020AB-0.020AC-3.750\times 10^{-3}AD$

$+2.000\times 10^{-3}BC+3.000\times 10^{-3}BD-0.037CD-0.018A^2-0.026B^2-0.049C^2-0.045D^2$.

2.3 模型的效应分析

通过对上述回归方程中的一次项系数绝对值大小进行比较,可以判断出影响提取效果指标的主次顺序^[13].结合回归方程及表 3 的分析可知影响的条件顺序依次为: $C>B>A>D$,即浸提温度>乙醇浓度>料液比>浸提时间.

其交互作用的影响可从响应曲面坡度变化及等高线形状得到反映.响应面坡度非常陡峭时,表明当处理条件发生变化时,响应值非常敏感;反之,则不明显.当等高线的形状为椭圆形时,表示两因素交互作用明显;为圆形时,则表示交互作用不明显,可以忽略^[13].由表 3 的交互项 P 值及图 6 可以看出,各因素间只有 CD 相,即浸提温度和浸提时间交互作用显著.

表 3 回归方程的方差分析

方差来源	自由度	均方	F 值	P 值
模型	14	4.646×10^{-3}	5.32	0.001 8
A	1	1.776×10^{-3}	2.03	0.175 8
B	1	9.520×10^{-3}	10.90	0.005 2
C	1	0.019	22.25	0.000 3
D	1	6.901×10^{-4}	0.79	0.389 1
AB	1	1.521×10^{-3}	1.74	0.208 2
AC	1	1.560×10^{-3}	1.79	0.202 7
AD	1	5.625×10^{-5}	0.064	0.803 4
BC	1	1.600×10^{-5}	0.018	0.894 3
BD	1	3.600×10^{-5}	0.041	0.842 1
CD	1	5.329×10^{-3}	6.10	0.027 0
A ²	1	2.212×10^{-3}	2.53	0.133 9
B ²	1	4.544×10^{-3}	5.20	0.038 7
C ²	1	0.016	18.08	0.000 8
D ²	1	0.013	14.76	0.001 8
残差	14	8.736×10^{-4}		
失拟项	10	1.33×10^{-3}	5.04	0.066 5
绝对误差	4	2.248×10^{-4}		
总和	28			

2.4 响应面结果验证

利用 Design-Expert 8.0.6 软件包,结合回归模型和响应曲面图可得出黑果枸杞色素的最佳提取工艺为:1:34.04(A)、73.7%(B)、44.72℃(C)、62.55 min(D),在此条件下的理论吸光度值为 0.815.

为方便实际操作,将以上工艺条件优化为:提

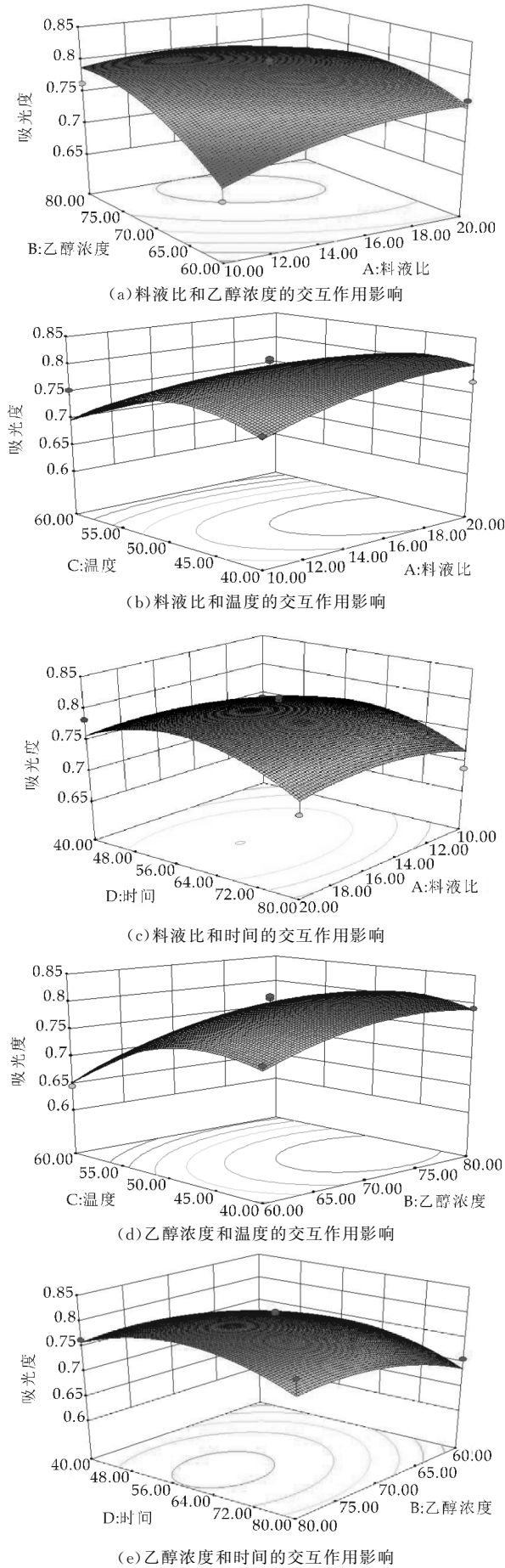


图 6 各因素间交互作用对色素提取率的影响

取温度 45 ℃、料液比 1 : 34、浸提时间 63 min、乙醇浓度 75 %。在此条件下平行试验 3 次,黑果枸杞色素的平均吸光度值为 0.801,粗得率为 45.15 %,与预测值非常接近,预测精准度达 1.75 %。

3 结论

(1)利用实验设计软件 Design-Expert 8.0.6,采用 Box-Behnken 建立了料液比、乙醇浓度、浸提温度、浸提时间等与色素得率之间的二次多项数学模型。

对影响色素得率的因素及其间的相互作用进行了探讨,发现影响前后顺序为:浸提温度>乙醇浓度>料液比>浸提时间。其中,浸提温度和乙醇浓度是显著影响因子。交互作用对色素得率有影响,但除浸提温度和时间的交互作用影响显著外,其它交互项影响并不显著。

(2)优化黑果枸杞色素提取的最佳工艺条件为:乙醇浓度 75 %、浸提温度 43 ℃、浸提时间 63 min、料液比 1 : 34(g/mL)。在此条件下的粗得率为 45.15 %。

参考文献

[1] 李 进. 黑果枸杞色素研究[D]. 上海:华东师范大学, 2006.

[2] 吕春雷,皮士卿,刘云凤. 番茄红素的综合研究[J]. 中国食品添加剂,2006(1):71-80.

[3] 甘青梅,骆桂法,李普衍,等. 藏药黑果枸杞开发利用的研究[J]. 青海科学与技术,1997,4(1):17-19.

[4] 周雯雯,李湘洲,张炎强. 辣椒红色素的国内研究进展[J]. 云南化工,2005,32(5):52-54.

[5] 赵海军,汪朝阳,侯晓娜,等. 天然红色素的提取研究进展[J]. 广州化学,2008,33(3):32-38.

[6] 蒯定运,甘青梅,李 炜,等. 黑果枸杞色素初步研究[J]. 中国食品添加剂,1995(2):5-9.

* 文章编号:1000-5811(2015)05-0115-05

微波法辅提灵芝多糖及体外抗氧化研究

董文宾, 王世鹏

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:本实验采用单因素及正交试验对微波法辅提灵芝多糖提取工艺条件进行优化,以抗坏血酸为阳性对照对灵芝粗多糖体外抗氧化活性进行评价.实验结果显示灵芝经蒸馏水预浸泡 1 h 后在温度 60 ℃、料水比 1 : 40、微波功率 100 W、微波时间 30 min 的提取条件下多糖得率最高.灵芝粗多糖体外抗氧化活性试验证明灵芝粗多糖有一定的体外抗氧化活性且与浓度呈正相关,但总体不及抗坏血酸.当灵芝多糖浓度为 2 mg/mL 时,对 ·OH 和 O₂⁻ · 的清除能力最大分别为 62.07% 和 55.39%,说明其对活性氧自由基的清除具有选择性,可能与其粗多糖中的杂质、多糖结构和清除机理有关.

关键词:灵芝多糖;微波法;体外抗氧化

中图分类号:S646.19 **文献标志码:**A

Research in auxiliary mention and antioxidant in vitro of ganoderma lucidum polysaccharides

DONG Wen-bin, WANG Shi-peng

(School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:In this paper, single factor and orthogonal experiments were designed to optimize the microwave extraction conditions of ganoderma lucidum polysaccharides from the aspects of temperature, material-water ratio, microwave power, microwave extraction time in this paper. Results showed that after pre-soaking in distilled water for an hour, when the temperature, material-water ratio, microwave power and microwave extraction time was respectively 60 ℃, 1 : 40, 100 W, 30 min, the obtaining rate of polysaccharides was the highest. It proved that ganoderma crude polysaccharides had some reducing ability and scavenging capacity of different radicals, which meant it had a certain selectivity of scavenging free radical. It might be related to impurities in the crude polysaccharides, polysaccharide structure and scavenging mechanisms.

Key words:ganoderma lucidum polysaccharide; microwave extraction; antioxidant

* 收稿日期:2015-07-21
基金项目:陕西省科技厅科技计划项目(2013KTZB02-01-04)
作者简介:董文宾(1951—),男,陕西宝鸡人,教授,博士生导师,研究方向:功能食品

0 引言

灵芝(*Ganoderma Lucidum*)又称为灵芝草、神芝、芝草、仙草、瑞草,是多孔菌科植物赤芝或紫芝的全株,寄生于栎及其它阔叶树根部的多孔菌科真菌^[1]。现代药理学研究^[2-5]证实灵芝具有增强机体免疫,提高机体耐缺氧能力,抑制肿瘤,保肝护肝清除自由基以延缓衰老等多方面的药理活性。本实验所用灵芝孢子粉经鉴定为赤芝,灵芝多糖含量为 2.2%~2.6%。

灵芝多糖因可溶于水,目前多采用水、稀碱、稀酸以及二甲基亚砷作为溶剂提取灵芝多糖^[6-8]。水浸提法多糖得率低且耗时长,采用稀酸、稀碱浸提时可提升多糖得率,但对多糖的组织结构损害较大,采用二甲基亚砷作为浸提溶剂时二甲基亚砷价格昂贵且对人体有害,在实际应用中阻力较大^[9]。研究显示采用微波法提取灵芝多糖具有得率高,对多糖组织结构损伤小、操作简便等优点^[10,11]。本实验通过单因素及正交试验进一步优化微波法提取多糖工艺。

灵芝多糖是灵芝中的一种重要的活性成分,逐渐成为研究热点,本实验通过检测灵芝多糖的体外抗氧化活性,以期对灵芝多糖的药用和保健价值做出判断,并促进灵芝多糖产品进一步开发。

1 材料与方法

1.1 实验材料与试剂

(1)材料:灵芝孢子粉购于山西农业大学食用菌中心,该灵芝经鉴定为赤芝。

(2)试剂:丙酮、浓硫酸、L-抗坏血酸、30%双氧水(H_2O_2)、水杨酸、Tris、邻苯三酚、三氯乙酸、硫酸亚铁($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)、磷酸氢二钠($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$)、铁氰化钾($K_3Fe(CN)_6$)、亚硝酸钠($NaNO_2$)、盐酸- α -萘胺、对氨基苯磺酸,试剂均为分析纯。

1.2 实验仪器设备

TDA-8002-电热恒温水浴锅(北京化玻联医疗器械有限公司);BS224S-电子天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司);WFJ2100 型-可见分光光度计(上海尤尼柯仪器有限公司);TDL-4-台式离心机(上海安亭科学仪器厂制造);DHG-9243BS-III-电热恒温鼓风干燥箱(上海新苗医疗器械制造有限公司);SHB-3-真空抽滤机(郑州长城科工贸有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 灵芝多糖的制备工艺

灵芝孢子粉→蒸馏水浸泡→微波预处理→离心取上清液→乙醇沉淀→灵芝多糖。

1.3.2 灵芝多糖的工艺优化

(1)提取方法单因素试验

考察微波功率、温度、料水比、微波时间对微波法提取灵芝粗多糖得率的影响。

(2)提取方法正交试验

根据单因素试验,通过 L_93^4 正交试验选择浸提温度、料水比、微波功率、微波对微波法提取灵芝粗多糖进行条件优化。

1.3.3 灵芝多糖得率的测定

本实验根据《中国药典》规定的灵芝多糖硫酸蒽酮比色法检测灵芝多糖得率,具体采用 90%硫酸-蒽酮法水浴 10 min 测定多糖提取率^[12]。

1.3.4 灵芝粗多糖的抗氧化活性研究

(1)粗多糖对羟基自由基($\cdot OH$)清除能力的研究

将粗多糖用蒸馏水溶解,配成 2 mg/mL 溶液,并进行梯度稀释。在试管中依次加入 6 mmol/L $FeSO_4$ 溶液 2 mL,待测样液 2 mL,6 mmol/L H_2O_2 溶液 2 mL,摇匀,静置 10 min,然后加入 6 mmol/L 的水杨酸溶液 2 mL,摇匀,放入 37 °C 水浴锅中加热 30 min 后取出,待到室温后于 510 nm 处测其吸光度(A_i);另取 2 支试管,分别做空白(A_c)和样品对照(A_j),以 V_c 做为阳性对照,测定在相同条件下对 $\cdot OH$ 的清除能力进行测定。按下式计算各待测样品对羟自由基($\cdot OH$)的清除率^[13]。

羟基自由基($\cdot OH$)清除率(%) =

$$\left[1 - \frac{A_i - A_j}{A_c}\right] \times 100\%$$

式中: A_i —表示样液与水杨酸溶液混合液的吸光值; A_j —表示样液与空白溶剂混合液的吸光值; A_c —表示水杨酸溶液与空白溶剂混合液的吸光值。

(2)粗多糖对超氧阴离子($O_2^{\cdot -}$)自由基清除能力的研究

将粗多糖用蒸馏水溶解,配成 2 mg/mL 溶液,并进行梯度稀释。取试样 100 μL ,0.1 mol/L 的 Tris-HCl 1.8 mL 和蒸馏水 1.0 mL,放入同一试管中,25 °C 水浴保温 10 min,加入同样温浴的 3 mmol/L 的邻苯三酚 100 μL ,迅速混合,然后每隔 30 s 测定在 325 nm 处的吸光值,记为 $A_{\text{样本}}$,以 10

mmol/L 的 HCl 溶液配制空白管作为对照,记为 $A_{\text{对照}}$. 得出 A_{325} 随时间变化的曲线,重复三次,取平均值. 以 V_c 作为阳性对照,进行相应的测定. 按照下列公式计算待测样品对超氧阴离子自由基的清除能力^[14-16].

$$\text{清除率}(\%) = \frac{A_{\text{对照}} - A_{\text{样本}}}{A_{\text{对照}}} \times 100\%$$

(3)粗多糖还原能力的研究

将粗多糖用蒸馏水溶解,配成 2 mg/mL 溶液,并作梯度稀释. 取 0.5 mL 不同浓度的样品,加入 1.25 mL 磷酸缓冲液(PBS,pH=6.6,0.2 mol/L)和 1.25 mL 1%(w/v) $K_3Fe(CN)_6$,在 50 ℃下反应 20 min,而后加入 1.25 mL 的三氯乙酸(10%,w/v),在 6 000 r/min 下离心 10 min,取上清液 3.0 mL 与 0.30 mL 所配的 $FeCl_3$ (0.1%,w/v)混合摇匀后,在 700 nm 处测定溶液的吸光度,重复以上操作 3 次,取平均值^[14,15,17]. 以 V_c 做为阳性对照,测定其总还原力.

2 结果与讨论

2.1 微波法提取灵芝粗多糖的条件优化

2.1.1 微波功率对灵芝粗多糖得率的影响

在温度 50 ℃,料水比为 1 : 30,超声时间 20 min,考察微波功率分别为 0 W、100 W、300 W、500 W、700 W 时对灵芝粗多糖得率的影响,结果如表 1 所示.

表 1 微波功率对灵芝粗多糖得率的影响

微波功率/W	0	100	300	500	700
多糖得率/%	1.13	1.35	1.82	2.15	1.76

从表 1 可看出,随着微波功率的增加,灵芝多糖的得率也随之增大,当微波功率达到 500 W 时多糖提取率最高,但当微波功率为 700 W 时多糖得率反而降低,这可能是微波功率过高使灵芝多糖结构发生了变化,说明微波功率对多糖得率有较大影响,最佳的微波功率条件是 500 W.

2.1.2 温度对灵芝粗多糖得率的影响

在微波功率为 500 W,料水比为 1 : 30,超声时间 20 min 条件下,考察温度分别为 30 ℃、40 ℃、50 ℃、60 ℃、70 ℃时对灵芝粗多糖得率的影响,结果如表 2 所示.

表 2 温度对灵芝粗多糖得率的影响

温度/℃	30	40	50	60	70
多糖得率/%	0.63	1.59	2.27	2.48	1.71

从表 2 可看出,随温度升高,多糖分子移动加快利于溶出,当温度为 60 ℃时多糖得率最高,但当温度为 70 ℃时,可能由于温度过高对多糖组织结

构造成破坏影响多糖的提取.

2.1.3 料液比对灵芝粗多糖得率的影响

在温度 60 ℃,微波功率为 500 W,超声时间 20 min,考察料水比分别为 1 : 10、1 : 20、1 : 30、1 : 40、1 : 50 对灵芝粗多糖得率的影响,结果如表 3 所示.

表 3 料水比对灵芝粗多糖得率的影响

料水比	1 : 10	1 : 20	1 : 30	1 : 40	1 : 50
多糖得率/%	1.77	1.98	2.49	2.5	2.06

从表 3 可看出,随着加水量的增大多糖越易溶出,但加水量过高会使浓缩程序更加繁琐. 当料水比为 1 : 40 时多糖得率最高.

2.1.4 微波时间比对灵芝粗多糖得率的影响

在温度 50 ℃,料水比为 1 : 40,微波功率为 500 W,考察超声时间分别为 10 min、20 min、30 min、40 min、50 min 对灵芝粗多糖得率的影响,结果如表 4 所示.

表 4 微波时间比对灵芝粗多糖得率的影响

微波时间/min	10	20	30	40	50
多糖得率/%	1.61	1.82	2.19	1.68	1.45

从表 4 可看出,微波时间为 30 min 时多糖得率最高,之后随着时间的延长多糖得率下降,时间的延长会对灵芝组织产生破坏利于多糖提取、但多糖结构也会发生变化.

2.2 正交试验确定微波法提取灵芝粗多糖的最佳条件

通过单因素试验每个因素选择三个水平进行正交试验,结果如表 5 所示.

表 5 微波法提取灵芝多糖正交试验结果

试验号	因素				多糖得率/%
	A 温度/℃	B 料水比	C 微波功率/W	D 微波时间/min	
1	1(40)	1(1 : 20)	1(100)	1(10)	1.55
2	1	2(1 : 30)	2(300)	2(20)	1.76
3	1	3(1 : 40)	3(500)	3(30)	2.48
4	2(50)	1	2	3	1.62
5	2	2	3	1	1.53
6	2	3	1	2	2.39
7	3(60)	1	3	2	1.44
8	3	2	1	3	2.16
9	3	3	2	1	2.34
K_1	5.79	4.61	7.45	6.53	
K_2	5.74	6.6	6.83	5.79	
K_3	8.2	8.52	5.45	7.41	
R	2.46	3.91	2	1.62	

由表 5 可看出,微波法提取灵芝粗多糖的影响因素从小到大依次为 $D < C < A < B$,即微波时间 < 微波功率 < 温度 < 料水比,最佳的提取工艺条件是 $B_3A_3C_1D_3$,通过验证试验可得出温度为 60 ℃、料水比为 1 : 40、微波功率为 100 W、微波时间为

30 min 的提取条件下多糖得率为 2.49%，符合前期正交试验结果，证明此工艺条件为最佳多糖提取条件。

2.3 灵芝粗多糖的抗氧化活性测定

2.3.1 灵芝粗多糖对 $\cdot\text{OH}$ 自由基的清除能力测定

灵芝粗多糖对 $\cdot\text{OH}$ 自由基的清除能力测定结果见图 1 所示。

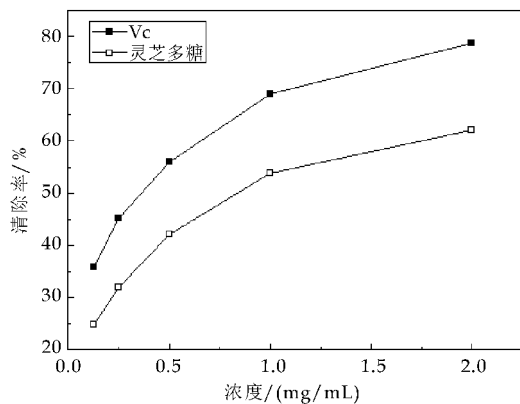


图 1 灵芝粗多糖对 $\cdot\text{OH}$ 自由基的清除能力测定

$\cdot\text{OH}$ 一直被认为是毒性最强的活性氧自由基,是造成人体有机体过氧化损伤的主要因素,因此,对于清除 $\cdot\text{OH}$ 对人体的健康有非常重要的作用.由图 1 可以看出,虽然灵芝多糖对其有一定的清除能力,且随着浓度的增大清除率越来越大,增长速率也越来越快,但总体来说清除能力较弱.在试验范围内,灵芝粗多糖对 $\cdot\text{OH}$ 的清除能力最大为 62.07%,而在与阳性对照 Vc 对比可知,其开始清除率增长速率较快,但随着浓度增大增长缓慢,在试验范围内最大清除率为 79.76%,因此,同浓度下灵芝粗多糖对 $\cdot\text{OH}$ 清除能力较弱。

2.3.2 灵芝粗多糖对 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 自由基的清除能力测定

灵芝粗多糖对 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 自由基的清除能力结果见图 2 所示。

$\text{O}_2^{\cdot-}$ 在人体中含量过多会引起机体细胞结构与功能的损伤.不同浓度的灵芝粗多糖溶液加入到 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 发生体系后,如图 2 所示,随着浓度的增大,清除率增长缓慢,浓度最大时清除率达到 55.39%.与阳性对照 Vc 比较,Vc 在试验条件下,当浓度较小时,清除率增长较慢,当浓度大于 0.5 mg/mL 时清除率增长较快,清除率较高,最大能达到 69.05%.可见,同等浓度下,灵芝粗多糖溶液对 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的清除能力很弱,与 Vc 相差较大。

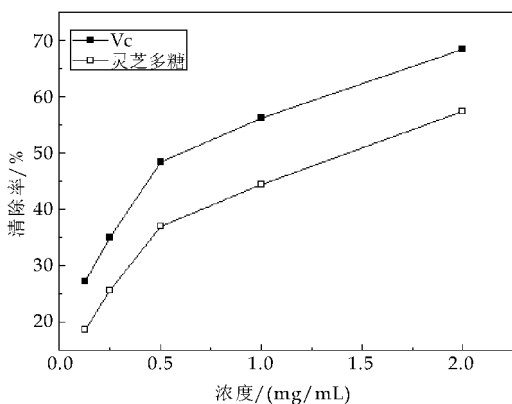


图 2 灵芝粗多糖对 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 自由基的清除能力测定

2.4 粗多糖的还原能力的测定

粗多糖的还原能力测定结果见图 3 所示。

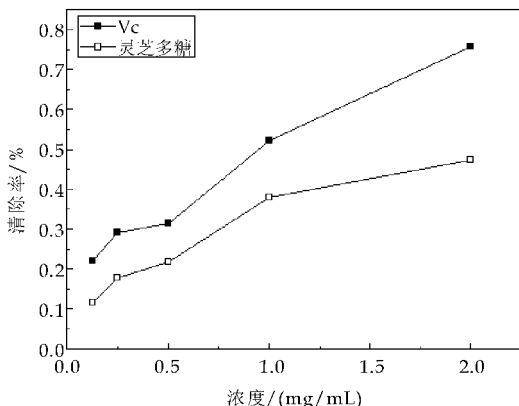


图 3 灵芝粗多糖的还原能力测定

物质的还原能力可以反映其潜在的抗氧化活性,具有较好还原能力的物质通常是电子供体,能够清除脂质过氧化过程中的中间产物.由图 3 可看出,灵芝粗多糖的总的还原力一般,随着浓度的增大,总还原力增大,且增大速率越来越快.与阳性对照 Vc 相比可知,在试验范围内,灵芝粗多糖的还原能力与 Vc 的还原能力增长率相似,且总的还原力相差不大。

3 结论

(1)通过单因素和正交试验对微波法提取灵芝粗多糖的工艺条件进行优化,结果为在温度 60℃、料水比 1:40、微波功率 100 W、微波时间 30 min 的条件下对灵芝进行预处理后,多糖提取率最高。

(2)实验中体外抗氧化活性试验结果显示,灵芝粗多糖对 $\cdot\text{OH}$ 的清除能力最大为 62.07%,对 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 清除能力可达到 55.39%。

参考文献

[1] 赵继鼎,张小青. 中国真菌志·灵芝科[M]. 北京:科学出版社,2000:192-195.

[2] Zhao W, Jiang X, Deng W ,et al. Antioxidant activities of Ganoderma lucidumpolysaccharides and their role on DNA damage in mice induced by cobalt-60 gamma-irradiation[J]. Food Chem Toxicol,2012,50(2):301-308.

[3] 解跃华,陈跃辉,刘义彬,等. 灵芝多糖对实验大鼠高血脂症的预防作用[J]. 食品研究与开发,2006,27(6):141-143.

[4] 胡太平,蔡尤彪. 灵芝多糖对 DOCA 高血压大鼠主动脉 NADPH 氧化酶活性的影响[J]. 社区医学杂志,2007,13(5):1-3.

[5] 余彦国,张 瑾,张进隆. 灵芝多糖结构及药理学作用研究进展[J]. 中国兽医医药杂志,2012,31(4):20-21.

[6] 刘 佳,王 勇. 灵芝多糖的研究进展[J]. 现代药物与临床,2012,27(6):629-634.

[7] 付丽丽. 灵芝多糖的提取及其在乳品生产中的应用研究[D]. 长春:吉林大学,2010.

[8] 王 新. 灵芝多糖的提取及抗氧化活性研究[D]. 镇江:江苏大学,2007.

[9] 张志军,李淑芳,刘建华. 灵芝多糖提取-水浸提条件的研究[J]. 天津农学院学报,2005,12(1):12-15.

[10] 张妙彬,潘丽晶,陈继敏. 灵芝多糖的微波法提取及抗氧化活性研究[J]. 中国食用菌,2013,32(4):35-37.

[11] 阙永军,吴建国,陈体强,等. BBD 设计-效应面法优选灵芝多糖提取工艺[J]. 中国药房,2014,25(27):2 523-2 526.

[12] 杨瑞瑞,李国华,樊宝娟. 灵芝多糖的含量测定方法探讨及改进[J]. 陕西中医学院学报,2009,32(5):62-63.

[13] Xue C,Fang Y,Lin H,et al. Chemical characters and anti-oxidative properties of sulfated polysaccharides from Laminaria japonica[J]. J. App l. Phycol,2001,13(1):67-70.

[14] 姜 宁,刘晓鹏,喻长发,等. 厚朴皮多糖提取工艺及其体外抗氧化活性[J]. 食品科学,2015,36(6):12-17.

[15] 赵二劳,王晓妮,张海容,等. 山楂清除亚硝酸盐及阻断亚硝酸胺合成的研究[J]. 食品与发酵工业,2006,32(10):29-31.

[16] 冯丽丹,李 捷,艾对元. 几种常见果蔬对亚硝酸盐清除能力的研究[J]. 甘肃农业大学学报,2011,53(2):139-142.

[17] 李利华. 鱼腥草多糖体外抗氧化活性研究[J]. 安徽农业科学,2012,40(6):3 286-3 288.

(上接第 104 页)

[14] Yan W. ,Michelsen M. L. ,Stenby E. H. Negative flash for calculating the intersecting key tie-lines in multicomponent gas injection[C]//SPE Improved Oil Recovery Symposium. Tulsa,Oklahoma,USA; Society of Petroleum Engineers,2014:1-25.

[15] Teklu T. W. ,Ghedan S. G. ,Graves R. M. ,et al. Minimum miscibility pressure determination;Modified multiple mixing cell method[C]//SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia. Muscat,Oman; Society of Petroleum Engineers,2012:1-12.

[16] Ahmadi K. ,Johns R. T. Multiple mixing-cell method for MMP calculations[C]//SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Denver,Colorado,USA; Society of Petroleum Engineers,2008:1-10.

[17] Johns R. T. ,Dindoruk B. ,Orr F. M. Analytical theory of combined condensing/vaporizing gas drives[J]. SPE Advanced Technology Series: Society of Petroleum Engineers,1993,1(2):7-15.

[18] 程 佳. 不同气体驱油效果室内实验研究[D]. 大庆:东北石油大学,2014.

[19] 张恩磊,顾岱鸿,何顺利,等. 杂质气体对二氧化碳驱影响模拟研究[J]. 油气地质与采收率,2012,19(5):75-77.

(上接第 114 页)

[7] 白红进,汪河滨,罗 锋,等. 黑果枸杞色素的提取及其清除 DPPH 自由基作用的研究[J]. 西北农业学报,2007,16(2):190-192.

[8] 柳福智,师希雄. 黑果枸杞色素最佳提取工艺研究[J]. 中国中医药信息杂志,2012,19(9):68-70.

[9] 茹可也木·沙吾提,郑慧文,黄玉萍,等. 山城紫苔天然色素的提取和分离[J]. 西南师范大学学报(自然科学版),2003,28(4):590-593.

[10] 孙 奎. 柴达木盆地黑果枸杞色素最佳提取工艺研究[J]. 湖北农业科学,2011,50(11):2 318-2 320.

[11] 翟广玉,寇 娴,王桂红,等. 连续萃取法从槐米中提取芦丁的新工艺[J]. 精细化工,2003,20(8):498-500.

[12] 李雪梅,苏运聪,王 颀. 响应面法优化水溶性扇贝多糖的提取工艺[J]. 中国食品学报,2014,14(2):127-131.

[13] 曾绍校,彭 彬,陈 洁,等. 响应面法优化西番莲果皮花色苷提取工艺[J]. 中国食品学报,2014,14(1):104-113.

* 文章编号:1000-5811(2015)05-0120-05

海红果白兰地蒸馏残液提取 海红果干中糖酸工艺研究

杨 辉¹, 田郭鹏¹, 刘子贤²

(1. 陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西府谷县聚金邦农产品开发公司, 陕西 府谷 719400)

摘 要:为了充分利用海红果白兰地蒸馏残液,变废为宝,在其中加入海红果干热浸提果干中的糖和酸,以便进行后续的酒精和醋酸发酵,分别考察了料液比、浸提时间、浸提温度及果胶酶添加量对浸提液总糖和总酸的影响,在单因素实验基础上,以浸提液总糖和总酸为考量指标,采用正交实验优化得到了最佳浸提条件为:料液比为 1 : 5,浸提时间 24 h,浸提温度 50 ℃,果胶酶添加量 0.3 g/L.在此条件下,浸提液总糖为 79.71 g/L,总酸为 7.26 g/L,海红果白兰地醪液总糖和总酸较浸提前分别提高了 77.16 g/L 与 5.18 g/L.

关键词:海红果; 水果白兰地; 发酵; 热浸提; 正交试验

中图分类号:TS262.7 **文献标志码:**A

Extraction of sugar and acid from dried Haihong fruit with distilled liquid

YANG Hui¹, TIAN Guo-peng¹, LIU Zi-xian²

(1. School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Fugu County Jujinbang Agricultural Product Development Company, Fugu 719400, China)

Abstract: In order to full use of distilled liquid from Haihong brandy production, make waste profitable, dried Haihong fruit was added into the distilled liquid to extract sugar and acid in it by a thermal extraction way, so as to subsequent alcohol fermentation and acetic acid fermentation with the distilled liquid. The factors affecting on total concentration of sugar and acid in the resultant extracted liquid were investigated, including the mass-volume ratio of dried fruit to distilled liquid, extraction time, extraction temperature and pectinase addition. Based on single factor experiments, extraction conditions were optimized by a orthogonal test. The optimal extraction conditions are the mass-volume ratio of dried fruit to distilled liquid of 1 : 5, extraction time of 24 h, extraction temperature of 50 ℃, pectinase addition of 0.3 g/L. Under these conditions, the content of total sugar in obtained juice is 79.91 g/L, and the content of total acid is 7.26 g/L. The content of the total sugar and total acid are in-

* 收稿日期:2015-07-29

基金项目:国家科技部科技成果转化项目(2013GB2G000473); 陕西省科技厅重大科技创新计划项目(2011ZKC11-2); 陕西科技大学学术带头人团队计划项目(2013XSD19)

作者简介:杨 辉(1960—),男,陕西西安人,教授,博士生导师,研究方向:发酵工程和生物材料

creased by 77.16 g/L and 5.18 g/L respectively.

Key words: Haihong fruit; fruit brandy; fermentation; thermal extraction; orthogonal test

0 引言

海红果,学名西府海棠,属于蔷薇科、梨亚科苹果属^[1],是我国西北地区的一种特色水果,主要分布于晋陕蒙三省交界处。现代药理学研究表明,海红果中含有丰富的维生素、氨基酸、黄酮等物质,具有很高的营养价值^[2-4]。

目前利用海红果加工海红果酒、果脯和果汁饮料等,海红果白兰地的生产是海红果深加工的新途径,是当地海红果利用率较高的一种加工方法,能最有效的解决卖果难问题。但是,在海红果白兰地的生产中产生大量的蒸馏残液,其中含有丰富的有机酸、氨基酸、多酚类和黄酮类物质^[5-8],由于缺乏有效的利用措施,蒸馏残液的处理变成了海红果白兰地生产的瓶颈,如果自然排放,对环境将会造成一定的污染,因此,寻找一种有效的综合利用方法对于海红果白兰地的生产,乃至海红果的发展是非常重要的。

果醋^[9]是以水果或果品加工下脚料为主要原料,经酒精发酵、醋酸发酵酿制而成的营养丰富、风味优良的酸性调味品,它兼有水果和食醋的营养保健功能,是集营养、保健、食疗等功能为一体的新型饮品^[10-12]。基于蒸馏残液中丰富的营养和提高海红果加工量方面的考虑,本研究利用海红果白兰地蒸馏残液浸提海红果干中的糖和酸,经酒精发酵、醋酸发酵生产海红果醋。一方面蒸馏残液浸提所得到的海红果汁中氨基酸、有机酸、黄酮类等物质^[13,14]比纯水浸提汁中更多,以此发酵得到的产品营养更丰富;另一方面海红果白兰地蒸馏残液含有一定量的有机酸,其 pH 值为 3.5~4.0,有利于提汁中果胶酶的作用,酶解效率高,解决蒸馏残液的综合利用问题,同时提高海红果加工量,延长海红果产业链,有利于海红果业健康发展。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

海红果白兰地蒸馏残液(府谷县聚金邦农产品开发公司提供),海红果干(市售),葡萄糖(天津市科密欧化学试剂有限公司),硫酸铜(天津市天力化学试剂有限公司),酒石酸钾钠(天津市天力化学试剂有限公司),邻苯二甲酸氢钾(天津市科密欧化学

试剂有限公司),盐酸(北京化工厂),氢氧化钠(天津市科密欧化学试剂有限公司),果胶酶(湖州礼来生物技术有限公司)。所有试剂均为分析纯。

1.2 仪器与设备

电子天平(赛多利斯仪器有限公司),电热恒温水浴锅(DK-S22 型,上海精宏实验设备有限公司),PHS-4C+酸度计(成都市方舟科技有限公司),78-1 磁力加热搅拌器(天津市泰斯特仪器有限公司),电子万用炉(天津市泰斯特有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 海红果白兰地蒸馏残液预处理

将海红果白兰地残液进行低温冷冻处理,然后分离,得到糖度 2.75 g/L、酸度 2.08 g/L、pH 3.68 的上清液以及浓缩液,上清液用于浸提海红果干发酵果醋产品。浓缩液经过澄清过滤可进一步浓缩得到有机酸液用于有机酸饮料生产。

1.3.2 海红果干糖酸营养成分的提取

称取一定质量的海红果干,采用海红果白兰地蒸馏残液酶解热提取法,以料液比 1:5 于 50 ℃ 水浴浸提 24 h,冷却过滤得浸提液,采用菲林试剂直接滴定法测定浸提液总糖含量,酸碱中和滴定法测定浸提液总酸含量。

1.3.3 菲林溶液的配制

溶液 I:称取 34.7 g 硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),溶于水,稀释至 500 mL。

溶液 II:称取 173 g 酒石酸钾钠和 50 g 氢氧化钠,溶于水,稀释至 500 mL。

使用时将溶液 I 与溶液 II 按同体积混合。

1.3.4 海红果白兰地蒸馏残液浸提海红果干总糖和总酸单因素实验

将海红果白兰地蒸馏残液与海红果干按一定的比例进行混合,依据单因素实验方案,于混合的浸提液中加入一定量的果胶酶,控制浸提温度、时间、料液比和果胶酶添加量,进行单因素实验,冷却过滤,获取澄清的海红果干浸提液,测定其总糖和总酸含量。

(1)料液比的影响

在浸提温度为 50 ℃,浸提时间为 24 h,果胶酶添加量为 0.3 g/L 的条件下,选取浸提比例分别为 1:3、1:4、1:5、1:6、1:7 进行浸提。综合比较不同料液比条件下的总糖、总酸,选取适宜的料液

比.

(2) 浸提时间的影响

在浸提比例为 1 : 5, 浸提温度为 50 ℃, 果胶酶添加量为 0.3 g/L 的条件下, 选取浸提时间为 12 h、18 h、24 h、30 h、36 h 进行浸提. 综合比较不同浸提时间总糖、总酸, 确定最佳浸提时间.

(3) 浸提温度的影响

在浸提比例为 1 : 5, 浸提时间为 24 h, 果胶酶添加量为 0.3 g/L 的条件下, 选取浸提温度为 40 ℃、45 ℃、50 ℃、55 ℃、60 ℃ 进行浸提. 综合比较不同浸提温度条件下总糖、总酸, 确定最佳浸提温度.

(4) 果胶酶添加量的影响

在浸提比例为 1 : 5, 浸提时间为 24 h, 浸提温度为 50 ℃ 的条件下, 选取酶添加量为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 g/L 进行浸提. 综合比较不同的果胶酶添加量的条件下总糖、总酸, 确定最佳果胶酶添加量.

1.3.5 海红果白兰地蒸馏残液浸提海红果干条件的正交试验优化

根据单因素实验结果, 以料液比(A)、浸提时间(B)、浸提温度(C)和果胶酶添加量(D)为因素, 每个因素取 3 水平, 按 $L_9(3^4)$ 正交试验进行试验, 实验因素及水平依据单因素实验结果而定.

1.4 分析方法

可溶性固形物(SSC): 手持折光仪法; 总糖测定: 费林法^[15]; 总酸测定: 酸碱中和滴定法^[15]; pH: 酸度计法.

1.5 试验结果的统计分析方法

试验结果以 $\bar{X} + SD$ 表示, 并采用 SPSS19.0 for windows 统计软件进行分析.

2 结果与讨论

2.1 料液比对海红果干总糖和总酸提取量的影响

图 1 为料液比对浸提海红果干总糖和总酸提取量的影响. 结果表明, 随着残液用量的增加, 浸提液中总糖和总酸含量均呈下降趋势. 当料液比从 1 : 3 减少到 1 : 5 时, 总糖和总酸含量均有较小幅度的降低. 当料液比从 1 : 5 减少到 1 : 7 时, 总糖和总酸含量下降幅度较大. 当料液比为 1 : 7 时, 总糖和总酸含量降低到最小值 42.01 g/L 和 4.10 g/L. 这是由于醪液体积较大时, 果干中营养物质是有限的, 即便是全部溶于残液中也不会较大幅度的提高总糖和总酸的量, 故浸提液中营养物质的含量

较低, 液体发酵醋国家标准规定总酸浓度 3.5%, 显然, 上述糖度达不到醋酸发酵的基本要求, 因此从对原料的利用率以及醋酸发酵中酸度的要求综合考虑, 选择料液比为 1 : 5 较为适宜.

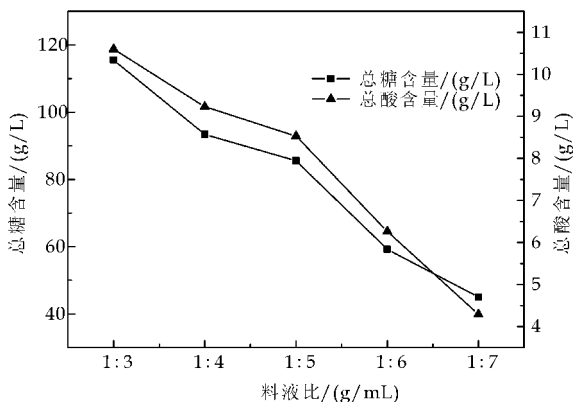


图 1 料液比对海红果干总糖和总酸提取量的影响

2.2 浸提时间对海红果干总糖和总酸提取量的影响

浸提是糖分和有机酸在固液相间的传质过程, 平衡时浸提率最高, 但平衡状态的达到需要时间, 因此, 浸提时间对浸提率有一定的影响. 图 2 为浸提时间对海红果白兰地蒸馏残液浸提海红果干总糖和总酸提取量的影响.

由图 2 可以看出, 浸提时间不宜太短. 在 12~24 h 这个阶段, 总糖和总酸含量上升速度较快, 结果差异较为显著 ($P < 0.05$), 海红果干里面的糖分和有机酸被充分提取出来, 但在 24 h 之前, 所得浸提液香气成分不够浓郁. 当提取时间超过 24 h, 结果无显著性差异 ($P > 0.05$), 总糖和总酸含量基本不变, 此时, 醪液与海红果干之间已接近浸提平衡, 再增加浸提时间, 总糖和总酸含量增加缓慢. 由于时间过长, 热浸提溶剂蒸发而发生浓缩不利于糖和酸的浸出, 因此, 综合考虑各项因素, 选择浸提时间为 24 h.

2.3 浸提温度对海红果干总糖和总酸提取量的影响

从热力学角度分析, 温度是影响浸提平衡常数的重要因素之一, 而浸提平衡常数决定糖和酸的浸提率, 从动力学角度讲, 温度也是影响浸提过程快慢的重要因素之一, 影响到达浸提平衡的时间, 进而影响浸提效率和设备效率. 图 3 为浸提温度对浸提液总糖和总酸提取量的影响.

由图 3 可以看出, 当浸提温度由 40 ℃ 上升到 60 ℃ 时, 总糖含量在 45~80 g/L 之间, 总酸含量在 8~10 g/L 之间, 变化趋势是先逐渐上升, 后面趋于平稳. 经分析, 在温度小于 50 ℃ 时, 在 0.05 的

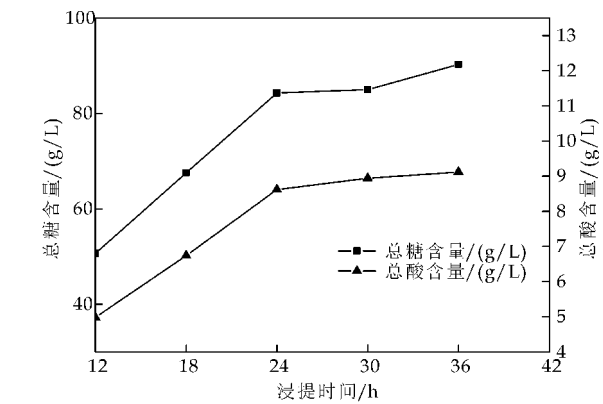


图 2 浸提时间对海红果干总糖和总酸提取量的影响

水平下,温度对总糖和总酸含量有显著性的差异($P<0.05$);当温度高于 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,温度对总糖和总酸含量无显著性差异($P>0.05$). $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 与 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 无明显差异,对五组提取液进行感官品评,温度低于 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,浸提液糖度无法到达果醋发酵的酸度需求,而温度达到 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,浸提液则带有较重的焦糊味,同时,由于此温度较高,增加了生产上的热能损耗和生产成本,因此,综合各方面因素,浸提温度选择 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 较为适宜.

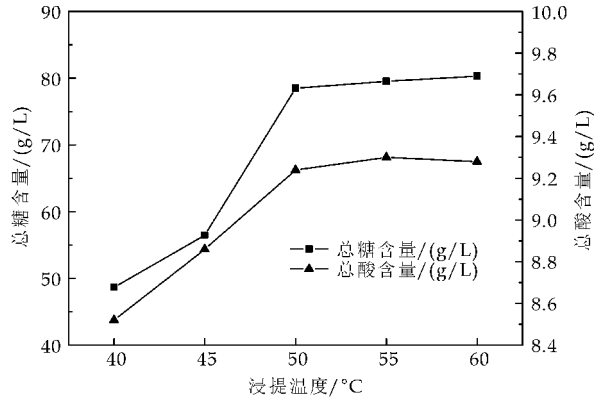


图 3 浸提温度对海红果干总糖和总酸提取量的影响

2.4 果胶酶添加量对海红果干总糖和总酸提取量的影响

果胶物质广泛存在于高等植物中,是细胞壁的一种组织成分,能够将细胞彼此粘合在一起.果胶酶一方面可以催化果胶分子链的 β -消除裂解,并可以在很大程度上提高果汁产量;另一方面果胶在果胶酶的作用下部分水解后,原来被包裹在内的部分带正电荷的蛋白质颗粒暴露与其它负电荷的粒子相撞,从而导致絮凝的发生,达到澄清的目的.图 4 为果胶酶添加量对海红果干总糖和总酸提取量的影响.

由图 4 可以看出,浸提液中的总糖和总酸含量

随着果胶酶的添加量呈现先上升后趋于平稳的趋势,这主要是由于在一定范围内,海红果干中的果胶随着果胶酶添加量的增多而分解的越多,总糖和总酸含量在浸提液中含量增加.当浸提液中总糖和总酸含量达到一定程度时,因含量有限,总糖和总酸含量趋于平衡,提取率不再增大.综合考虑各项因素,选择果胶酶添加量为 0.3 g/L .

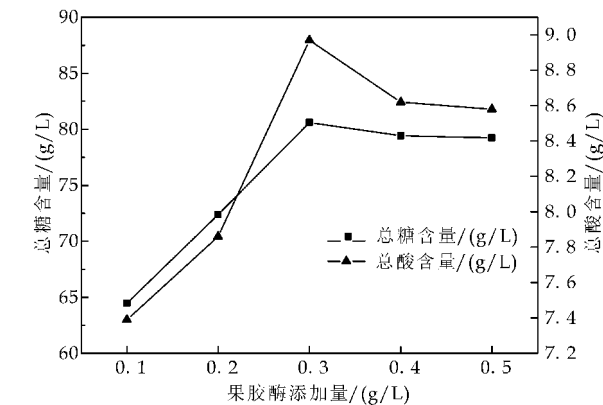


图 4 果胶酶添加量对海红果干总糖和总酸提取量的影响

2.5 正交试验优化

依据单因素实验,选定的正交试验因素水平如表 1 所示.

表 1 海红果白兰地醪液浸提海红果干试验因素及水平

水平	因素			
	料液比 A /(g/mL)	浸提时间 B /h	浸提温度 C /°C	果胶酶添加 量 D/(g/L)
1	1 : 5	12	45	0.2
2	1 : 6	18	50	0.3
3	1 : 7	24	55	0.4

表 2 和表 3 分别为海红果干浸提正交试验结果的极差分析和方差分析.综合考虑海红果干总糖提取量,通过正交分析得出理论最优组合.

表 2 正交试验结果极差分析

试验号	A	B	C	D	总糖含量 /(g/L)
1	1	1	1	1	60.36
2	1	2	2	2	74.64
3	1	3	3	3	79.28
4	2	1	2	3	53.87
5	2	2	3	1	69.84
6	2	3	1	2	73.07
7	3	1	3	2	40.86
8	3	2	1	3	55.40
9	3	3	2	1	56.64
K_1	214.28	155.09	188.83	186.84	
K_2	196.78	199.88	185.15	188.57	
K_3	152.90	208.99	189.98	188.55	
k_1	71.43	51.70	62.94	62.28	
k_2	65.59	66.63	61.72	62.86	
k_3	50.97	69.66	63.33	62.85	
R	20.46	17.96	1.61	0.58	

表 3 正交试验结果方差分析

方差来源	偏差平方和	自由度	均方	F	$F_{0.05}$ 临界值	显著性
A	666.58	2	333.29	1 014.58	19	*
B	554.93	2	277.46	844.64		*
C	4.24	2	2.12	6.46		
D	0.66	2	0.32	1.00		
误差	0.66	2				
总计	1 227.07	8				

表 2 极差分析结果显示,料液比(A)对浸提效果影响最大,其次是浸提时间(B),浸提温度(C),果胶酶添加量(D)对浸提效果影响最小.表 3 方差分析结果表明,料液比、浸提时间对浸提液中总糖含量影响均显著($P<0.05$),通过直观分析最优组合条件为 $A_1B_3C_3D_2$.即料液比 1 : 5,浸提时间 24 h,浸提温度 55 ℃,果胶酶添加量 0.3 g/L.考虑到 55 ℃会影响果胶酶活性以及增加醪液的蒸发量,在不影响浸提液品质的前提下,将温度调整为 50 ℃.按调整后的最佳工艺进行三组平行验证性试验,试验结果如表 4 所示,结果表明,在最佳浸提工艺下,总糖含量为 79.71 g/L,总酸含量为 7.26 g/L,试验说明 50 ℃更有利于果胶酶的作用.

表 4 验证性试验

实验号	总糖含量/(g/L)	总酸含量/(g/L)
1	79.58	7.22
2	79.62	7.24
3	79.92	7.32
平均	79.71	7.26

依据糖转化为乙醇和乙醇酸化规律,上述海红果干浸提液可酿造出 4 °以上的果酒,经醋酸发酵可以得到醋酸浓度大于 4%(wt)(假设乙醇醋化率为 70%,酸含量按乙酸计)的海红果醋,符合液态发酵醋的国家标准.

3 结论

(1)以海红果白兰地蒸馏残液为原料,经冷冻处理、酶法浸提海红果干,使残液中的糖酸等营养物质得到了充分利用,得到的果汁相对于纯水浸提,营养更加丰富,以此经过酒精和醋酸发酵可以生产浓度大于 4%(wt)的海红果醋,符合液态发酵

食用果醋国家标准.

(2)以海红果白兰地蒸馏残液酶法浸提海红果干,在料液比 1 : 5,浸提时间 24 h,浸提温度 50 ℃,果胶酶添加量 0.3 g/L 条件下得到的果汁总糖为 79.71%(wt),总酸为 7.26%(wt),浸提液果香浓郁,风味独特,典型性明显,总糖和总酸含量比较适合海红果醋的发酵.

参考文献

[1] 鲍智鸿,胡小松.海红(干果)果茶工艺与配方的研究[J].中国农学通报,1999,16(4):34-36.

[2] 徐怀德,张锁铃,贾世明.海红果系列产品加工技术[J].食品工业,1994,16(1):11-12.

[3] 王永熙,白与年.府谷海红子[J].果树科学,1995,12(增刊):153-154.

[4] 霍文兰.ICAP 法测定海红果中微量元素的可行性研究[J].食品科技,2006,32(8):237-239.

[5] 赵亮,刘恩荔,李青山,等.紫外分光光度法测定海红果中总黄酮的含量[J].山西医科大学学报,2006,37(2):169-171.

[6] 初乐,吴茂玉,朱凤涛,等.我国海红果资源的开发与利用[J].中国果菜,2011,30(11):63.

[7] 赵福诗,赵丽萍.我国华北地区海红果生产现状及发展前景[J].内蒙古农业科技,2008,36(2):94-96.

[8] 葛睿,李青山,赵亮.海红果黄酮对垂体后叶素致急性心肌缺血的保护作用[J].山西医药杂志,2007,36(4):301-303.

[9] 董玉新,郭德智.果醋开发及果醋工艺研究[J].中国酿造,2000,25(2):25-27.

[10] 赵亮,李青山.海红果[J].食品与药品,2007,9(7):71-72.

[11] 赵亮.海红果药用价值的初步研究[D].太原:山西医科大学,2006.

[12] 刘步明,曹艳萍.从海红果皮渣中提取果胶的工艺研究[J].食品科学,2005,26(8):191-193.

[13] 徐玉霞,王华斌.酶法提取海红果总黄酮工艺及海红果黄酮粗提取物对Hela细胞的增值作用[J].中国农业大学学报,2013,18(1):54-59.

[14] 康安宁,康迎伟.河曲海红果的利用价值及栽培技术[J].落叶果树,2007,42(5):31-32.

[15] GB/T 15038-2006,葡萄酒、果酒通用分析方法[S].

* 文章编号:1000-5811(2015)05-0125-05

化能自养菌氨单加氧酶基因的克隆

龚国利, 张 甜, 史政豪, 魏选明, 王 磊

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:氨氧化细菌是一类革兰氏阴性的化能自养菌,也是生物脱氮工艺中不可缺少的一类细菌.本研究通过以土壤为材料富集氨氧化细菌,并从富集土样的全基因组中成功扩增到 amoA 全长基因,与 NCBI 标准菌株 *Nitrosomonas* sp. GH22 序列同源性达到 99%,并用 amoA 全长基因构建得克隆载体,经菌落 PCR 和双酶切鉴定正确,为后期构建新型的生物脱氮基因工程菌奠定基础.

关键词:氨氧化细菌;生物脱氮;鉴定

中图分类号:R285.5 **文献标志码:**A

To clone the ammonia monooxygenase gene of autotrophic bacteria ammonium oxidation capacity

GONG Guo-li, ZHANG Tian, SHI Zheng-hao, WEI Xuan-ming, WANG Lei

(School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:Ammonia oxidizing bacteria is a class of gram negative chemoautotrophic bacteria, and it is also a kind of indispensable in the process of biological removal of nitrogen. In this study, the amoA gene was successfully amplified from the whole genome of the enriched soil sample, then put this amoA gene sequence blasted in Genbank through Internet online; at last, we get a result that it has high homology with the amoA gene of *Nitrosomonas* sp. GH22(99%). According to the amoA full-length gene constructed a cloned vector, through the identification of colony PCR and restriction analysis were correct, to lay the foundation for the later construction of a new biological nitrogen removal genetically engineered bacteria.

Key words: ammonia oxidizing bacteria; biological nitrogen removal; identify

0 引言

自养细菌分为光能自养菌和化能自养菌,光能自养菌(微生物)一般都含有叶绿体,而化能自养菌

又称为无机营养菌,是一类不依赖任何有机营养物质即可生长、繁殖的微生物.这类微生物能氧化某种无机物并利用所产生的化学能还原二氧化碳和生成有机碳化合物.自然界中化能自养菌种类不多,

* 收稿日期:2015-05-19

基金项目:国家自然科学基金项目(20906085);陕西科技大学学术骨干培育计划项目(XSG2010009)

作者简介:龚国利(1976—),男,内蒙古丰镇人,教授,博士,研究方向:微生物发酵

并且氧化无机物的专性很强,例如硝化细菌只能氧化亚硝酸盐,化能自养菌在土壤中有相当数量,对物质转化有一定作用。

随着当代工业和社会的快速发展,向环境中排放大量生活污水及工业污水,而这些污水的主要污染成分又以氨态氮、分子氮、硝态氮、亚硝态氮等为主,如若这些污水不经处理直接排入江河中会造成水体富营养化,也会对人和生物体造成毒害作用^[1]。近年来世界各国人民的环保意识越来越强,对于水体污染处理也形成了许多新型工艺,如 SHARON 工艺、CANON 工艺、OLAND 工艺、单级自养脱氮工艺等^[2,3]。这些工艺的共同点就是在脱氮过程是基于氨氧化细菌存在的基础上进行的^[4],可将氨氮转化成亚硝态氮,有氧条件下,反应方程为: $2\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HNO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{能量}$ 。

氨氧化细菌的氨单加氧酶基因(amoA)^[5],它可将铵氧化成羟胺,再通过氨氧化细菌的羟胺氧化酶基因(hao)使羟胺转化成亚硝酸来实现亚硝化作用^[6],属革兰氏阴性专性化能自养细菌,以铵盐的氧化满足其能量需求,普遍分布在自然界的土壤、海洋及淡水中,但只占其中细菌总量的极小比例,且不同种属的氨氧化细菌所分布的环境不同。自养氨氧化细菌由于其生长缓慢和较难培养的缘故,因此直接从土壤中分离到纯种的氨氧化细菌有一定的难度。

本研究通过对采集的土壤样品^[7]进行多次富集后提取土壤样品的全基因组扩增 amoA 基因,并构建克隆载体测序,为将来构建生物脱氮的基因工程菌提供了基础依据。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 试剂及菌株

PMD18-T vector、限制性内切酶 EcoR I 和 Sal I 均购自大连宝生物公司、细菌基因组提取试剂盒和胶回收试剂盒由北京天根生化有限公司提供、2×Power Taq PCR MasterMix 购自北京百泰克生物技术有限公司、质粒提取试剂盒、PCR 引物均由上海捷瑞生物公司提供、IPTG、X-Gal、氨苄青霉素(Sigma Cheminal Co.)、琼脂糖、大肠杆菌 DH5α 为本实验室保存。酵母浸粉、大豆蛋白胨(北京奥博星生物技术有限责任公司)、NaCl(天津市东丽区天大化学试剂厂)、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 KH_2PO_4 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 CaCl_2 均为分析纯。

1.1.2 仪器

仪器:PCR 仪、电泳仪、电泳槽(BIO-RAD)、BIS910 凝胶成像系统(北京东胜创新生物科技有限公司)、TGL-16M 高速冷冻离心机(长沙湘仪离心机有限责任公司)、立式压力蒸汽灭菌器(上海博讯实业有限公司医疗设备厂)、SHZ-82 气浴恒温振荡器(金坛市荣华仪器制造有限公司)、移液枪(Eppendorf 公司)。

1.2 方法

1.2.1 氨氧化细菌的富集培养^[8,9]

氨氧化细菌富集培养基 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 5 g, KH_2PO_4 0.7 g, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.5 g, CaCl_2 0.36 g,蒸馏水 1 L,调节 pH 值为 7.2,121 ℃ 高温灭菌 30 min。

选取陕西科技大学花园土壤,称取 1 g 土壤样品于 100 mL 氨氧化细菌富集培养基中,磁力搅拌器搅拌使土样完全分散,摇床 30 ℃、150 r/min 富集 15~30 d,每隔两天用格里斯试剂进行检验,待到富集液与格里斯试剂显粉色时即代表氨氧化细菌氧化铵盐生成一定数量的 NO_2^- ,培养液是否变红及其颜色深浅可指示 NO_2^- 的生成及其浓度, NO_2^- 可与格里斯试剂共同作用生成橙红色的络合物^[10]。将生成红色较深的土样富集液继续转接至 100 mL 新鲜的氨氧化细菌富集培养基中培养,连续富集 3~4 次后即可提取富集土样的基因组进行后续实验。

1.2.2 PCR 扩增 amoA 全长基因

引物设计在 NCBI Genbank 上查找序列登录号 L08050^[11] amoA 全长基因设计引物 amof/amor、amo-1F/amo-2R,引物序列见表 1 所示。

表 1 amoA 基因扩增的引物序列

名称	序列(5' - 3')
amof	CGAATTCGTGAGTATATTTAGAACGGAAGA
amor	CAAGCTTTTATTGTATCCCTCTGG
amo-1F	GGGGTTTCTACTGGTGGT
amo-2R	CCCCTCTGGAAAGCCTTCTCC

(1)富集土壤总 DNA 的提取

取富集 3 次的土壤浑浊液 2 mL,根据试剂盒提取土壤的总 DNA。

(2)amoA 全长基因的扩增

PCR 反应体系 50 μL, DNA 模板 2 μL、上游引物 amof(10 μmol/L)2 μL、下游引物 amor(10 μmol/L)2 μL、2×Power Taq PCR MasterMix 25 μL、补水至 50 μL。

PCR 反应条件:首先 94 ℃ 变性 3 min;然后 30 个循环:94 ℃ 30 s、48 ℃ 30 s、72 ℃ 1 min;最后是

72 ℃ 延伸 5 min, 4 ℃ 保存. PCR 产物经 0.8% 的琼脂糖凝胶电泳分析后进行切胶回收.

(3) 以切胶回收的 *amoA* 全长基因组为模板进行套式 PCR 验证^[12]

PCR 反应体系 20 μL , DNA 模板 1 μL 、上游引物 *amo*-1F(10 $\mu\text{mol/L}$) 1 μL 、下游引物 *amo*-2R(10 $\mu\text{mol/L}$) 1 μL 、2 \times Power Taq PCR MasterMix 10 μL 、补水至 20 μL .

PCR 反应条件: 首先 94 ℃ 变性 3 min; 然后 30 个循环: 94 ℃ 1 min、55 ℃ 1 min 30 s、72 ℃ 1 min; 最后是 72 ℃ 延伸 10 min, 4 ℃ 保存. PCR 产物经 0.8% 的琼脂糖凝胶电泳分析.

1.2.3 *amoA* 基因的克隆^[13]

(1) LB 液体培养基

酵母浸粉 0.5 g, 大豆蛋白胨 1.0 g, NaCl 1 g, 蒸馏水 100 mL, 121 ℃ 高温灭菌 30 min.

(2) 克隆载体 PMD18-T-*amoA* 的构建

amoA 基因克隆载体 PMD18-T vector 连接, 10 μL 反应体系: PMD18-T vector 1 μL 、*amoA* 基因模板 4 μL 、连接缓冲液 Solotion I 5 μL ; 16 ℃ 连接 30 min.

PMD18-T-*amoA* 转化感受态及 PCR 验证. 将制备好的感受态细胞^[14] 从 -80 ℃ 冰箱中拿出后置于碎冰上融解, 然后加入 10 μL 连接产物, 混匀, 冰上放置 25 min; 移入 42 ℃ 水浴中放置 90 s(秒表记)后, 快速转移到冰浴中, 冷却 5 min, 加入 0.2 mL LB 培养基, 37 ℃、200 r/min 振荡培养 1 h 后涂布含有 Amp、IPTG 和 X-Gal 的平板, 过夜培养后挑取白色菌落进行菌落 PCR 验证, 验证用 M13 通用引物.

1.2.4 PMD18-T-*amoA* 阳性菌落的筛选和鉴定

对于验证后的菌落挑选后进行扩大培养, 抽质粒后进行双酶切验证, 验证正确后送测序公司测序.

(1) PMD18-T-*amoA* 阳性菌落 PCR 验证

PCR 反应体系 20 μL , DNA 模板 1 μL 、上游引物 M13f(10 $\mu\text{mol/L}$) 1 μL 、下游引物 M13r(10 $\mu\text{mol/L}$) 1 μL 、2 \times Power Taq PCR MasterMix 10 μL 、补水至 20 μL .

PCR 反应条件: 首先 95 ℃ 变性 5 min; 然后 30 个循环: 95 ℃ 30 s、42 ℃ 30 s、72 ℃ 1 min; 最后是 72 ℃ 延伸 10 min, 4 ℃ 保存. PCR 产物经 0.8% 的琼脂糖凝胶电泳分析.

(2) 阳性菌落的双酶切鉴定

双酶切验证体系 50 μL . EcoR I 1 μL 、Sal I

1 μL 、质粒 30 μL 、10 \times H buffer 5 μL 、补水至 50 μL .

1.2.5 测序及序列同源性分析

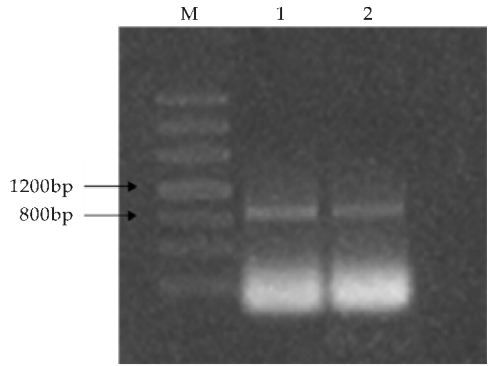
测序由北京奥科鼎盛生物科技有限公司完成. 测序结果提交 GenBank 进行 blast 分析.

2 结果与讨论

2.1 *amoA* 基因的扩增和套式 PCR 验证

2.1.1 *amoA* 基因的扩增

利用引物 *amof/amor* 对富集的土壤全基因组进行扩增, 扩增到一段约 830 bp 的片段(见图 1 所示), 与文献记载相符^[13].

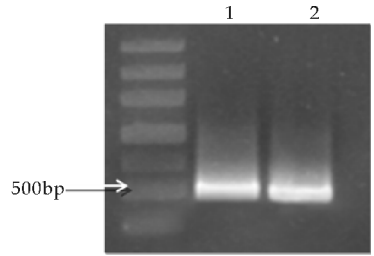


1, 2 为 PCR 扩增 *amoA* 全长基因

图 1 PCR 扩增 *amoA* 全长基因

2.1.2 以扩增到的 *amoA* 基因为模板

利用引物 *amo*-1F/*amo*-2R 进行套式 PCR, 扩增到一段约 500 bp 左右的条带(见图 2 所示), 与文献记载相符^[12].



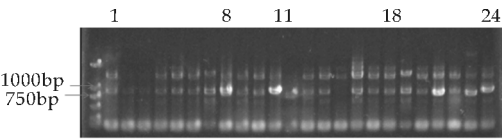
1, 2 为 PCR 扩增 *amoA* 基因片段

图 2 *amoA* 基因套式 PCR

2.2 克隆载体 PMD18-T-*amoA* 挑选重组子进行菌落 PCR 验证

克隆载体 PMD18-T-*amoA* 挑选 24 个重组子进行菌落 PCR 验证, 24 个重组子依次命名为 a1-a24(见图 3 所示).

从图 3 可看出, 除 a2、a3 号重组子之外, 在 830 bp 附近都有有明亮的条带, 初步说明已将目的片段连入克隆载体, 挑选除 a2、a3 号外的任意两个重组子进行过夜培养后进行双酶切验证.

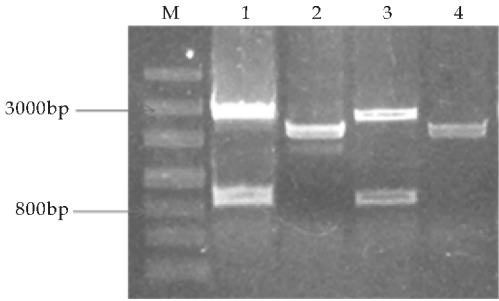


1~24:a1~a24 号重组子菌落 PCR 验证

图 3 克隆载体 PMD18-T-amoA 重组子验证

2.3 克隆载体 PMD18-T-amoA 挑选重组子进行双酶切验证

克隆载体 PMD18-T-amoA 挑选 a8、a11 过夜培养抽质粒进行双酶切验证(见图 4 所示)。



1:a8 EcoR I / Sal I 双酶切;2:a8 质粒;3:a11 EcoR I / Sal I 双酶切;4:a11 质粒

图 4 克隆载体 PMD18-T-amoA 重组子双酶切验证

双酶切下来一条约 3 000 bp 和 830 bp 的条带,进一步说明目的基因连接到克隆载体。

2.4 amoA 基因的测序结果

送 a8 和 a11 测序,其中 a8 的基因测序结果如下,a11 测序结果未显示。
GTATATTTAGAACGGAAGAGATCCTGAAAGC

GGCCAAGATGCCGCCGAAGCGGTCCATATG
TCACGCCCTGGTTGATGCGGTTTATTTTCCGAT
TCTGGTTGTTCTGTTGGTAGGTACCTACCATA
TGCATTTTCATGTTGTTGGCAGGTGACTGGGAT
TTCTGGATGGACTGGAAGATCGTCAATGGT
GGCCTGTAGTAACACCTATTGTGGGCATTACC
TATTGCTCGGCAATTATGTATTACCTGTGGGT
CAACTACCGTCAACCAATTGGTGCGACTCTG
TGCGTAGTGTTTGTGCTGATAGGTGAGTGCC
TGACACGTTACTGGGGTTTCTACTGGTGGTC
ACACTATCCACTCAATTTTGTAACCCCAGGTA
TCATGCTCCCGGGTGCATTGATGTTGGATTTC
ACAATGTATCTGACACGTAAGTGGTTGGTGA
CTGCATTGGTTGGGGGTGGATTCTTTGGCCT
GATGTTTTACCCGGGTAAGTGGCCAATCTTTG
GCCCCACCCATCTGCCAATCGTTGTAGAAGG
AACACTGTTGTCGATGGCTGACTACATGGGT
CACCTGTATGTTCTGACGGGTACACCTGAGTA
TGTTTCGTCATATTGAACAAGGTTTATTACGTA
CCTTTGGTGGTCACACCACAGTTATTGCGGC
ATTCTTCGCTGCGTTTGTATCCATGCTGATGTT
TGCAGTCTGGTGGTATCTTGGAAGGTTTAC
TGCACAGCCTTCTTCTACGTAAAGGTAAAA
GAGGACGTATCGTACAGCGCAATGATGTTAC
GGCATTGTTGTTGAAGAAGGGTTTCCAGAGGG
GATCAAATAA

2.5 amoA 基因在 NCBI 的同源性比对结果

a8 序列通过 NCBI 在线 blast 分析,与 a8 序列同源比对后相似较高的基因序列见图 5 所示。

Sequences producing significant alignments:

Select: All None Selected:0

	Description	Max score	Total score	Query cover	E value	Ident	Accession
<input type="checkbox"/>	Nitrosomonas sp. GH22 ammonia monooxygenase subunit A (amoA) gene, complete cds	1517	1517	100%	0.0	99%	AF327917.1
<input type="checkbox"/>	Nitrosomonas eutropha C91, complete genome	1500	3001	100%	0.0	99%	CP000450.1
<input type="checkbox"/>	Nitrosomonas eutropha ammonia monooxygenase 1 subunit A (amoA1) gene, complete cds, and ammonia monooxygenase 1 subunit B (amoB1) gene, partial cds	1483	1483	100%	0.0	99%	U51630.1
<input type="checkbox"/>	Nitrosomonas sp. TK794 amoC, amoA and amoB genes for ammonia monooxygenase c, ammonia monooxygenase a and ammonia monooxygenase b, complete cds	1480	1480	100%	0.0	99%	AB031869.1
<input type="checkbox"/>	Nitrosomonas eutropha ammonia monooxygenase 2 subunit A (amoA2) gene, complete cds, and ammonia monooxygenase 2 subunit B gene, partial cds	1478	1478	100%	0.0	99%	U72670.1
<input type="checkbox"/>	Uncultured ammonia-oxidizing beta proteobacterium clone S12m-02 ammonia monooxygenase subunit A (amoA) gene, partial cds	1413	1413	95%	0.0	99%	EF222164.1
<input type="checkbox"/>	Nitrosomonas eutropha ammonia monooxygenase (amoA) gene, partial cds	1395	1395	92%	0.0	99%	AY177932.1
<input type="checkbox"/>	Nitrifying bacterium enrichment culture clone AMOA1F11 ammonia monooxygenase subunit A (amoA) gene, partial cds	1166	1166	80%	0.0	98%	KP265181.1
<input type="checkbox"/>	Nitrifying bacterium enrichment culture clone AMOA1D09 ammonia monooxygenase subunit A (amoA) gene, partial cds	1166	1166	81%	0.0	98%	KP265157.1
<input type="checkbox"/>	Nitrosomonas sp. CNS332 ammonia monooxygenase subunit A (amoA) gene, partial cds	1155	1155	77%	0.0	99%	DQ228468.1
<input type="checkbox"/>	Nitrosomonas sp. IWT310 ammonia monooxygenase subunit A (amoA) gene, partial cds	1140	1140	75%	0.0	99%	DQ228467.1
<input type="checkbox"/>	Nitrifying bacterium enrichment culture clone AMOA1H11 ammonia monooxygenase subunit A (amoA) gene, partial cds	1138	1138	80%	0.0	97%	KP265204.1
<input type="checkbox"/>	Nitrifying bacterium enrichment culture clone AMOA1E09 ammonia monooxygenase subunit A (amoA) gene, partial cds	1122	1122	81%	0.0	97%	KP265169.1

图 5 a8 序列在 NCBI 的同源性比对结果

2.6 amoA 基因进化树的构建

挑选序列同源相似性较高的序列使用 MEGA6.0 做进化树分析^[15,16],见图 6,分析结果说明扩增到的 amoA 基因确实是氨氧化细菌的 amoA 基因。

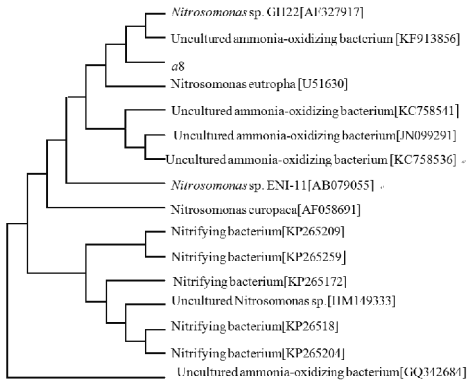


图 6 a8 序列进化树分析

2.7 讨论

从富集土壤样品扩增得到的 amoA 基因有 827 bp,从图 5 可看出在 NCBI 通过同源比对后,得到 a8 序列与 Nitrosomonas sp. GH22 序列同源相似性达到 99%;由图 3 可见,用 M13 通用引物进行菌落 PCR 验证,在 830 bp 附近有清晰地目标条带;双酶切下来两个条带,由图 4 可看出,一段约 3 000 bp,为克隆载体的序列长度,一段约 830 bp,为目的基因 amoA 序列长度,进一步证明了目的基因的正确性。

选择 PMD18-T,带有 Amp 抗性,是一种高效连接的克隆载体,可以在 30 min 内与目标片段相连,转化的宿主菌选择 E. coli DH5 α ,带有乳糖操纵子的调控区和连接目标片段的质粒在含有 IPTG 作为诱导物,以 X-Gal 为显色剂的固体培养基上,由于乳糖操纵子中的 LacZ 的释放的产物半乳糖苷酶,切割显色剂使吡啶基产生蓝色,被破坏的 Lac 菌株则产生白色菌落^[16]。因此把外源基因插入 Lac 的质粒上,就可通过菌落的颜色进行筛选。

3 结束语

本研究无须长时间的分离培养纯种的氨氧化细菌,节省工作时间,通过富集土样后直接提取全基因组进行 PCR 扩增 amoA 基因,并且连接克隆载体进行测序,双酶切的基因可以进一步用于后续

表达载体的构建,为构建新型的生物脱氮基因工程菌提供了依据。

参考文献

[1] 吴婉娥,葛红光,张克峰. 废水生物处理技术[M]. 北京:化学工业出版社,2003:167-168.

[2] 吕锡武,李 峰,稻森悠平,等. 氨氮废水处理过程中的好氧反硝化研究[J]. 中国给水排水,2000,26(4):17-20.

[3] 郑兴灿,李亚新. 污水除磷脱氮技术[M]. 北京:中国建筑工业出版社,1998:11-19.

[4] 郑 平,徐向阳,胡宝兰. 新型生物脱氮理论与技术[M]. 北京:科学出版社,2004.

[5] Klotz M G, Alzerreca J, Norton J M. A gene encoding a membrane protein exists upstream of the amoA/amoB genes in ammonia oxidizing bacteria; A third member of the amo operon[J]. FEMS Microbiology Letters, 1997, 150:65-73.

[6] Rotthauwe J H, Deboer W, Liesack W. Comparative analysis of gene sequences encoding ammonia monooxygenase of Nitrosospira sp. AHB1 and Nitrosolobus multiformis C-71[J]. FEMS Microbiology Letters, 1995, 133(1-2):131-135.

[7] 孙 栋,唐莉丽,王倩倩,等. 高盐极端环境土壤基因组 DNA 的分离纯化方法研究及基因文库的构建[J]. 广西农业生物科学,2006,25(1):24-29.

[8] 廖雪义,蓝 荣. 亚硝化细菌的分离及初步鉴定[J]. 生物技术,2008,18(6):50-52.

[9] 郭爱莲,李振海,黄淑菊. 硝化细菌的分离研究[J]. 西北大学学报(自然科学版),1996,26(1):83-86.

[10] 张 辉,李培军,胡筱敏,等. 亚硝化细菌的筛选及培养条件的研究[J]. 化工环保,2006,26(5):366-369.

[11] McTavish H, Hopper A B, Fuchs J A. Sequence of the gene coding for ammonia monooxygenase in Nitrosomonas europaea[J]. Journal of Bacteriology, 1993, 175:2 436-2 444.

[12] 陈春兰,陈 哲,朱亦君,等. 水稻土细菌硝化作用基因(amoA)和(hao)多样性组成与长期稻草还田的关系研究[J]. 环境科学,2010,31(6):1 624-1 632.

[13] 李君文,周 娟,王新为,等. 亚硝化细菌 amoA 基因的克隆、测序与表达[J]. 应用与环境生物学报,2004,10(3):345-348.

[14] 杨 坤,巩振辉,李大伟. 大肠杆菌高效感受态细胞的制备及快捷转化体系的建立[J]. 北方园艺,2010,34(14):127-130.

[15] 黄建军,简纪常,吴灶和,等. 一株海水氨氧化细菌的系统发育分析[J]. 广东海洋大学学报,2008,28(3):88-92.

[16] 陈 岭. 氨单加氧酶基因(amoA)在氨氧化细菌种群分析和定量检测中的应用研究[D]. 杭州:浙江大学,2003.



* 文章编号:1000-5811(2015)05-0130-05

正丙醇/碳酸钠双水相体系提取 发酵液中 γ -聚谷氨酸的研究

张智维, 刘 婷, 韩 飞

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:为弥补传统提取方式成本高、连续性差等缺点,采用正丙醇/碳酸钠双水相体系,从发酵液中分离提取了 γ -PGA,且 γ -PGA 富集在盐相。采用正交试验研究了正丙醇浓度、碳酸钠浓度、温度、pH 等对 γ -PGA 提取率的影响。结果表明,选用正丙醇/碳酸钠双水相体系的最佳提取条件为:正丙醇浓度 18%(质量分数)、碳酸钠浓度 14%(质量分数)、温度 40 °C、pH 10。在此条件下, γ -PGA 的提取率为 98.07%,说明该方法可行。

关键词:双水相体系; 提取; γ -聚谷氨酸; 正交试验

中图分类号:TQ922⁺.1

文献标志码:A

Study on n-propanol/sodium carbonate aqueous two-phase system to extract poly γ -glutamic acid from fermentation broth

ZHANG Zhi-wei, LIU Ting, HAN Fei

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

Abstract: The work attempted to study and optimize the aqueous two-phase systems (n-propanol/sodium carbonate) to extract γ -PGA from fermentation broth, in which γ -PGA was enriched in salt phase, the effect of several parameters such as concentration of phase forming components (n-propanol and sodium carbonate), temperature and pH on the extraction rate and partition coefficient of γ -PGA were studied. Orthogonal experiment design was applied to determine the optimum technical conditions for extraction. The results showed that the optimum extraction condition of n-propanol/sodium carbonate aqueous two-phase system were 18%(w/w) n-propanol and 14%(w/w) sodium carbonate at 40 °C and pH=10. Under the optimal condition, the extraction rate was 98.07%. In conclusion, the method has good reliability.

Key words: aqueous two-phase system; extraction; poly γ -glutamic acid; orthogonal experiment design

* 收稿日期:2015-05-19

基金项目:陕西省科技厅自然科学基金项目(2009JM2005); 陕西省教育厅专项科研计划项目(09KJ373)

作者简介:张智维(1967—),女,陕西西安人,高级工程师,研究方向:食品微生物发酵

0 引言

γ -聚谷氨酸(γ -PGA)是由 D 型和 L 型谷氨酸单体通过 α -氨基和 γ -羧基组成的同源聚酰胺^[1]. γ -PGA 具有水溶性、生物相容性、生物可降解性、可食用性、无毒等特点,故在工业应用中显示出了很大潜力^[2]. 例如,在食品工业中可作为增稠剂和稳定剂,在废水处理中可作为生物絮凝剂,在医药中可作为药物载体和控释材料,在农业中可作为肥料,在化妆品中可作为保湿剂^[3]等.

微生物发酵法是生产 γ -PGA 优先选择的方法^[4,5]. 目前,提取 γ -PGA 的方法主要有:有机溶剂沉淀法、化学沉淀法和膜分离法^[6,7]等. 有机溶剂沉淀法是最常用的方法,但有机溶剂的用量太大,提取成本较高,限制了其在工业生产中的应用^[8,9];化学沉淀法的后续脱盐步骤比较复杂^[10];膜分离法容易堵塞、连续化程度低^[11].

双水相萃取具有处理量大、萃取效率高、易于连续操作、易于工艺放大^[12]等特点,可弥补传统 γ -PGA 提取方式的缺点. 目前,双水相萃取技术已经广泛应用于提取蛋白质^[13]、氨基酸^[14]、酶^[15]、抗生素^[16]等领域.

本文采用正丙醇/碳酸钠双水相体系提取发酵液中的 γ -PGA,主要是利用 γ -PGA 在两相中的选择性分配,实现与发酵液中其它杂质分离的目的. 应用了正交试验优化双水相体系提取 γ -PGA 的系统组成以及操作条件,从而确定了提取的最佳工艺.

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

无水乙醇、异丙醇、磷酸氢二钾、无水碳酸钠、无水硫酸钠(分析纯,天津市天利化学试剂有限公司);正丙醇(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司); γ -聚谷氨酸发酵液(实验室发酵制得,发酵液中 γ -PGA 的含量为 10.17 g/L).

1.2 仪器与设备

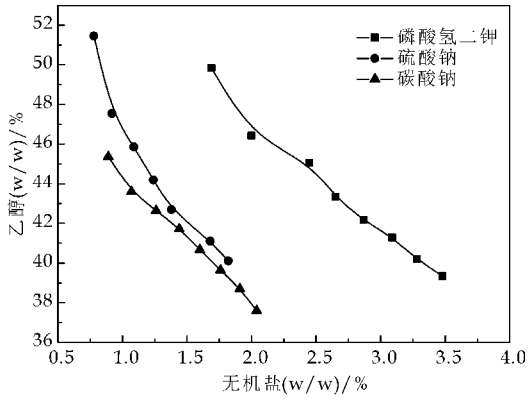
紫外可见光分光光度计(上海美普达仪器有限公司);电子天平(福州华志科学仪器有限公司);pH 计(上海仪电科学仪器股份有限公司);电热恒温水浴锅(天津市泰斯特仪器有限公司);快速混匀器(上海浦东物理光学仪器厂).

1.3 实验方法

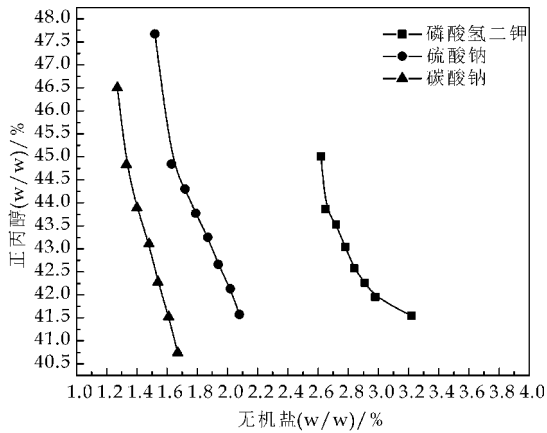
1.3.1 绘制相图

配制浓度为 20%(w/w)的有机溶剂溶液和 12%(w/w)的无机盐溶液. 向 25 mL 刻度试管中加入一定量的有机溶剂溶液,再逐滴加入盐溶液,直至溶液浑浊;然后逐滴加入水,直至溶液澄清,计算此时系统中有机溶剂和无机盐的浓度;再加入盐溶液使溶液浑浊,如此反复操作,直至溶液不出现浑浊或澄清. 以盐浓度为横坐标、有机溶剂浓度为纵坐标,绘制双水相相图.

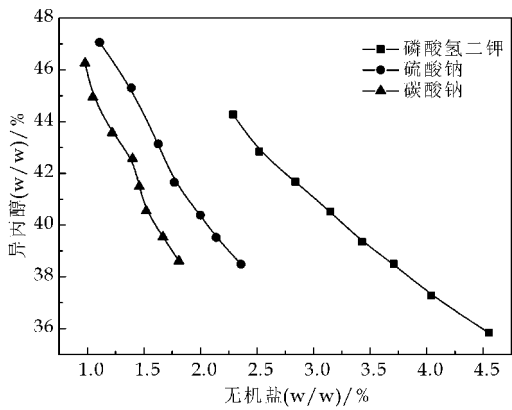
图 1 为不同有机溶剂/盐双水相体系的相图.



(a)乙醇/磷酸氢二钾(硫酸钠、碳酸钠)双水相系统相图



(b)正丙醇/磷酸氢二钾(硫酸钠、碳酸钠)双水相系统相图



(c)异丙醇/磷酸氢二钾(硫酸钠、碳酸钠)双水相系统相图

图 1 不同有机溶剂/盐双水相系统相图

1.3.2 双水相体系制备

根据相图,确定用于提取 γ -PGA 的双水相体系中两相的大致范围.在 25 mL 刻度试管中,按照计算量依次加入有机溶剂溶液、无机盐溶液、发酵液等,用蒸馏水补足至 20 g,振荡混合,静置分相.

1.3.3 单因素实验

采用正丙醇/碳酸钠双水相体系提取 γ -PGA 的目的是弥补传统提取方式的缺点.实验中以提取率作为考察指标(同时适当考虑分配系数),考察了各因素对 γ -PGA 提取效果的影响,应选择适宜的操作条件.

(1)不同双水相体系对 γ -PGA 提取率的影响

选择 20% 无水乙醇、正丙醇、异丙醇等和 12% 磷酸氢二钾、硫酸钠、碳酸钠等进行两两组合,组成 9 组双水相体系.静置分相后,测定上下相中 γ -PGA 的浓度,并计算提取率.

(2)正丙醇浓度对 γ -PGA 分配行为的影响

在碳酸钠浓度为 12% (质量分数)、温度 25 $^{\circ}\text{C}$ 、pH 9.5、分相时间 2.5 h 时,正丙醇的浓度依次为 15%、18%、21%、24%、27%、30%、33% 等,在此条件下进行实验,测定上下相中 γ -PGA 的浓度,计算提取率和分配系数,并选取适宜的正丙醇浓度.

(3)碳酸钠浓度对 γ -PGA 分配行为的影响

在正丙醇浓度为 18% (质量分数)、温度 25 $^{\circ}\text{C}$ 、pH 9.5、分相时间 2.5 h 时,碳酸钠的浓度依次为 9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17% 等,在此条件下进行实验,测定上下相中 γ -PGA 的浓度,计算提取率和分配系数,并选取适宜的碳酸钠浓度.

(4)温度对 γ -PGA 分配行为的影响

在正丙醇浓度为 18% (质量分数)、碳酸钠浓度为 14%、pH 9.5、分相时间 2.5 h 时,温度依次为 30 $^{\circ}\text{C}$ 、35 $^{\circ}\text{C}$ 、40 $^{\circ}\text{C}$ 、45 $^{\circ}\text{C}$ 、50 $^{\circ}\text{C}$ 、55 $^{\circ}\text{C}$ 、60 $^{\circ}\text{C}$ 等,在此条件下进行实验,测定上下相中 γ -PGA 的浓度,计算提取率和分配系数,并选取适宜的温度.

(5)pH 对 γ -PGA 分配行为的影响

在正丙醇浓度为 18% (质量分数)、碳酸钠浓度为 14%、温度 40 $^{\circ}\text{C}$ 、分相时间 2.5 h 时,pH 依次为 9.5、10、10.5、11、11.5、12、12.5 等,在此条件下进行实验,测定上下相中 γ -PGA 的浓度,计算提取率和分配系数,并选取适宜的 pH 值.

1.3.4 正交试验

单因素实验选取实验因素和水平,再做正交试验以确定最佳组合,最终确定最佳系统组成和操作

条件.

1.3.5 分析方法

γ -聚谷氨酸的测定:CTAB 浊度法^[17].

1.3.6 计算

(1)相比: $R = V_i/V_b$,其中 V_i 为上相体积(mL); V_b 为下相体积(mL).

(2)分配系数: $K = C_i/C_b$,其中 C_i 为上相中 γ -PGA 的浓度(g/L); C_b 为下相中 γ -PGA 的浓度(g/L).

(3)提取率: $Y = 1 / (1 + RK)$,其中 K 为分配系数.

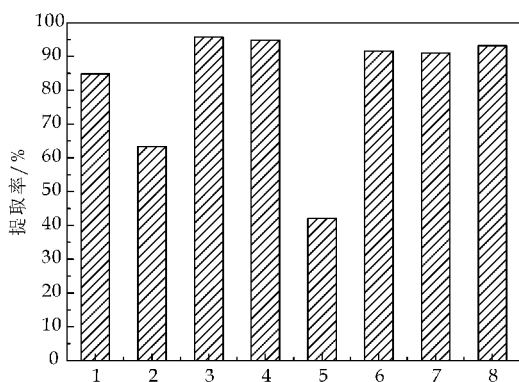
2 结果与讨论

2.1 γ -PGA 的标准曲线和回归方程

在 235 nm 处分别测定 8 $\mu\text{g/mL}$ 、16 $\mu\text{g/mL}$ 、24 $\mu\text{g/mL}$ 、32 $\mu\text{g/mL}$ 、40 $\mu\text{g/mL}$ 、48 $\mu\text{g/mL}$ γ -PGA 标准液的吸光度,得到回归方程为 $Y = 0.01775X + 0.04793$, $R^2 = 0.99749$.

2.2 不同双水相体系对 γ -PGA 提取率的影响

不同双水相体系对 γ -PGA 的提取率如图 2 所示.从图 2 可以看出,乙醇/碳酸钠体系不分相,乙醇/硫酸钠和乙醇/磷酸氢二钾体系的提取率相差不大,异丙醇和三种盐组成的体系提取率相差不大,正丙醇/磷酸氢二钾体系的提取率最低,正丙醇/碳酸钠体系的提取率最高,达到 96.3%.因此,选择正丙醇/碳酸钠体系进行下面的实验.



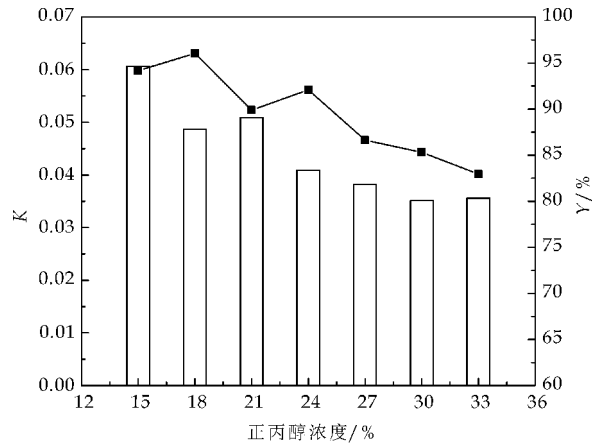
1. 乙醇-碳酸钠;2. 乙醇-硫酸钠;3. 正丙醇-碳酸钠;4. 正丙醇-硫酸钠;5. 正丙醇-磷酸氢二钾;6. 异丙醇-碳酸钠;7. 异丙醇-硫酸钠;8. 异丙醇-磷酸氢二钾

图 2 不同双水相系统对 γ -PGA 提取率的影响

2.3 正丙醇浓度对 γ -PGA 分配行为的影响

正丙醇浓度对 γ -PGA 分配行为的影响如图 3 所示.由图 3 可知,总体上看提取率 Y 和分配系数 K 都随着正丙醇浓度的增加呈现减小的趋势,在正丙醇浓度为 18% 时体系的提取率达到最大.有

机溶剂/盐双水相体系的分相过程是有机溶剂和无机盐争夺水分子的过程,随着正丙醇浓度的增加,上相中水的含量下降, γ -PGA 更易分配于下相,因此分配系数 K 减小,但是由于相比一直增加,所以提取率 Y 呈现下降趋势. 因此,确定正丙醇浓度为 18%.

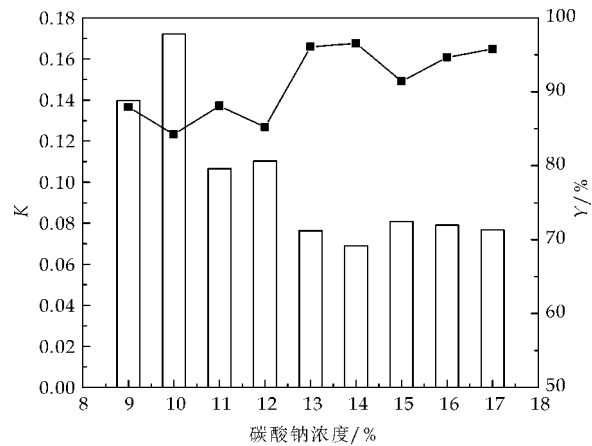


柱形图:分配系数 K ;折线图:提取率 Y

图 3 正丙醇浓度对 γ -PGA 分配行为的影响

2.4 碳酸钠浓度对 γ -PGA 分配行为的影响

碳酸钠浓度对 γ -PGA 分配行为的影响如图 4 所示. 由图 4 可知,提取率随碳酸钠浓度变化的总体趋势是先增大后减小,在碳酸钠浓度为 14%时,提取率最大. 其原因是随着碳酸钠浓度的增加,水合能力增强,下相的含水量增大, γ -PGA 更易分配于下相,分配系数减小,提取率增大. 因此,可确定碳酸钠的浓度为 14%.



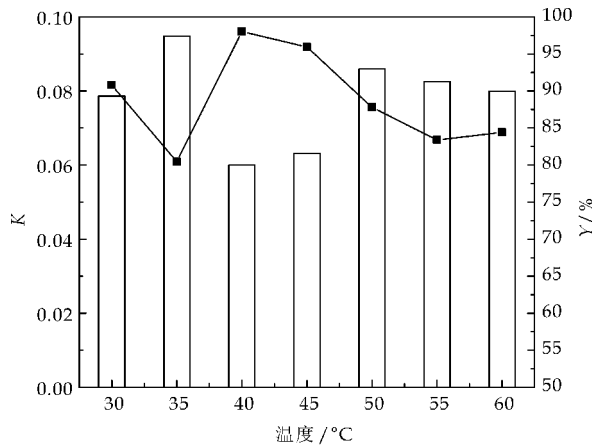
柱形图:分配系数 K ;折线图:提取率 Y

图 4 碳酸钠浓度对 γ -PGA 分配行为的影响

2.5 温度对 γ -PGA 分配行为的影响

温度对 γ -PGA 分配行为的影响如图 5 所示. 由图 5 可以看出,当温度大于 40 $^{\circ}\text{C}$ 后,分配系数增加,提取率减小;在 40 $^{\circ}\text{C}$ 时分配系数最小,提取率

最大. 这是因为温度增加使体系的黏度降低有利于分相,进而影响 γ -PGA 的分配. 而且,温度还影响 γ -PGA 的溶解度,随着温度的升高, γ -PGA 的溶解度增大,当温度大于 40 $^{\circ}\text{C}$ 时,下相中 γ -PGA 已经达到饱和,浓度基本保持不变,所以提取率和分配系数变化的幅度较小. 因此,选择温度为 40 $^{\circ}\text{C}$.

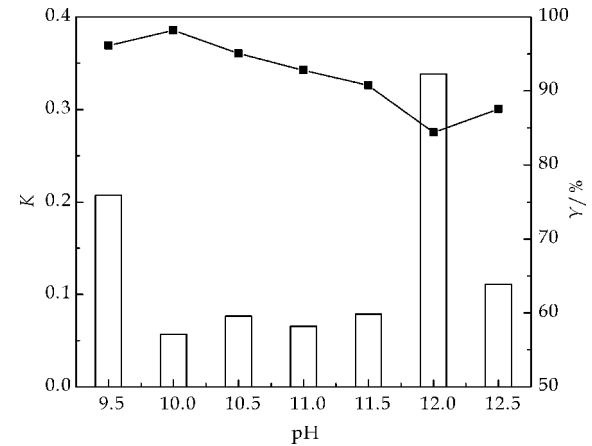


柱形图:分配系数 K ;折线图:提取率 Y

图 5 温度对 γ -PGA 分配行为的影响

2.6 pH 对 γ -PGA 分配行为的影响

pH 对 γ -PGA 分配行为的影响如图 8 所示. 由图 8 可知,当 $\text{pH} > 10$ 时,体系的提取率显著降低. 这是因为 γ -PGA 是由带负电荷的谷氨酸单体组成,溶液 pH 的改变将影响羧基的解离平衡,以及其与双水相体系的静电效应,从而影响 γ -PGA 的分配结果. 在碱性环境下, γ -PGA 带负电,且 pH 越高, γ -PGA 解离为负二价状态存在的比例越高,从而使之更难分配到电位为负的下相,所以分配系数增加,萃取率减小;当 pH 减小时,负二价状态存在的比例减少,体系的相间电位差减小,提取率增大. 因此,选择 pH 值为 10.



柱形图:分配系数 K ;折线图:提取率 Y

图 6 pH 对 γ -PGA 分配行为的影响

2.7 正交试验

根据以上单因素实验,确定正丙醇浓度、碳酸钠浓度、温度和 pH 四个因素,并分别选取相应的水平值进行正交试验,且以提取率作为主要的研究对象.正交试验的因素水平表如表 1 所示.

表 1 因素水平表				
水平	因素			
	A 正丙醇浓度 /%	B 碳酸钠浓度 /%	C 温度 /℃	D pH
1	15	12	35	9.5
2	18	13	40	10
3	21	14	45	11

表 2 为正交试验结果极差分析表.其实验结果表明,pH 的极差最大,对 γ -PGA 提取率的影响最大,温度对 γ -PGA 提取率的影响显著性高于碳酸钠的影响,正丙醇浓度的影响最小.故各因素对试验指标影响的主次顺序依次为 DCBA.因为正丙醇的极差最小,故以正丙醇浓度为误差,做方差分析,其结果如表 3 所示.

表 3 为正交试验方差分析表.由表 3 可知,在给定的置信度 $\alpha = 0.05$ 时, $F_{\alpha}(2,2) = 19$.只有 pH 的 F 比大于 F 临界值,表明只有 pH 对提取率有显著影响.影响 γ -PGA 提取率的正交试验各因素的最优组合为 $A_2B_3C_2D_2$.

表 2 正交试验结果极差分析表					
序号	试验因素				提取率/%
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	92.47
2	1	2	2	2	95.85
3	1	3	3	3	84.52
4	2	1	2	3	88.46
5	2	2	3	1	92.27
6	2	3	1	2	97.50
7	3	1	3	2	90.65
8	3	2	1	3	83.59
9	3	3	2	1	97.95
K ₁	272.84	271.58	273.56	282.69	
K ₂	278.23	271.71	282.26	284	
K ₃	272.19	279.97	267.44	256.57	
k ₁	90.947	90.527	91.187	94.230	
k ₂	92.743	90.570	94.084	94.667	
k ₃	90.730	93.323	89.147	85.523	
优水平	A ₂	B ₃	C ₂	D ₂	
R _j	2.013	2.796	4.940	9.144	
主次顺序	D>C>B>A				

表 3 正交试验方差分析表					
因素	偏差平方和	df	F 比	F 临界值	显著性
A 正丙醇浓度 /%	7.328	2	1	19	
B 碳酸钠浓度 /%	15.404	2	2.102	19	
C 温度 /℃	36.975	2	5.046	19	
D pH	159.597	2	21.779	19	*
误差	7.33	2		19	

通过对试验数据进行直观分析可知,影响 γ -PGA 提取率的正交试验各因素水平的最佳组合为 $A_2B_3C_2D_2$,即正丙醇浓度 18%、碳酸钠浓度 14%、温度 40℃、pH10.表 4 为验证性试验结果.由表 4 可知,在最佳提取条件下, γ -PGA 的提取率为 98.07%,高于正交试验中所得的最优结果 97.95% (见表 2 所示).因此,确定双水相体系的组成为:正丙醇浓度 18%、碳酸钠浓度 14%、温度 40℃、pH10.

表 4 验证性试验	
实验号	提取率/%
1	98.62
2	97.38
3	98.21
平均	98.07

3 结论

本文实现了直接从发酵液中提取 γ -PGA,菌体富集在上相, γ -PGA 聚集在下相.通过正交试验得到了最佳提取条件为:双水相系统组成为正丙醇浓度 18%(质量分数)、碳酸钠 14%(质量分数)、温度 40℃、pH 10,其 γ -PGA 的提取率达 98.07%.这一结果比正交试验中的最大值提高了 1.22%,为 γ -PGA 的分离纯化提供了一种新方法.

参考文献

[1] Baiqi Huang, Peiyong Qin, Zhiwei Xu, et al. Effect of CaCl₂ on viscosity of culture broth, and on activities of enzymes around the 2-oxoglutarate branch, in *Bacillus subtilis* CGMCC2108 producing[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(3): 3 595-3 598.

[2] Fan Zhu, Jin Cai, Xiangting Wu, et al. The main byproducts and metabolic flux profiling of γ -PGA-producing strain *B. subtilis* ZJU-7 under different pH values[J]. Journal of Biotechnology, 2013, 164(1): 67-74.

* 文章编号:1000-5811(2015)05-0135-06

气泡雾化喷嘴气液两相流体 混合流动的数值模拟

袁越锦^{1,2}, 谭礼斌¹, 徐英英¹, 袁月定³

(1. 陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 西安交通大学 动力工程多相流国家重点实验室, 陕西 西安 710049; 3. 宜春学院 数学与计算机科学学院, 江西 宜春 336000)

摘 要:利用 ANSYS 建立了气泡雾化喷嘴的三维模型,应用 CFD 技术模拟分析了不同气液比和喷嘴结构参数等因素对气液混合流动的影响. 结果表明:建立的模型可有效模拟气液混合流动过程;气液混合流动中存在一个最佳气液比使气液混合最好;混合室长度越长不利于气液混合;小孔数目越多,产生的气泡越多;小孔直径较小,混合较好;进气直径大,进液直径小,出口直径越小,越有利于气液混合.

关键词:气泡雾化喷嘴; CFD 三维数值模拟; 气液两相内部流动

中图分类号:TQ 052. 72 **文献标志码:**A

Numerical simulation of gas-liquid two-phase flow in effervescent atomizer

YUAN Yue-jin^{1,2}, TAN Li-bin¹, XU Ying-ying¹, YUAN Yue-ding³

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 3. College of Mathematics and Computer Science, Yichun University, Yichun 336000, China)

Abstract:A three dimensional computational model for the effervescent atomizer was established by utilizing ANSYS, the influence of different ALR values and effervescent atomizer parameters were analyzed by applying CFD technique. The simulation results indicated that the established model could explain the internal mixed flow of effervescent atomizer well. There was existing an optimum ALR for gas-liquid mixed flow; the length increase of the mixing chamber is not conducive to the gas-liquid mixing, the more the number of holes, the more bubbles generated, as diameter, the smaller hole diameter, bigger air-in diameter, smaller water-in diameter, smaller outlet diameter, make the better internal mixing.

Key words:effervescent atomizer; CFD-3D numerical simulation; internal flow of gas-liquid two-phase

* 收稿日期:2015-07-07

基金项目:国家自然科学基金项目(51276105); 西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室开放课题(2015KF02); 咸阳市科技计划项目(2012K03-13)

作者简介:袁越锦(1975—),男,湖南汉寿人,副教授,博士,研究方向:干燥技术与设备

0 引言

气泡雾化是在机械雾化、介质雾化等基础上积极探索开发出来的一种更高效、更经济、更适用的燃料油雾化技术。由于喷嘴的尺寸小,结构复杂,其内部的流动难以通过传统的物理模拟实验进行可视化研究,因此无法通过一般实验研究其内部流场的流动情况,至今其内部流动机理尚未完全清楚。

目前国内外有不少研究者^[1-7]对气泡雾化喷嘴进行了实验研究和数值模拟分析,如河北工业大学刘联胜^[8]利用高速摄影仪、摄像头和照相机对气泡雾化喷嘴混合室内的两相流型以及喷嘴出口下游喷雾的稳定性进行实验研究;岳明、徐行等^[9]通过对离心式喷嘴内气液两相流动数值模拟,应用VOF方法捕获气液分界面,计算不同压降下离心式喷嘴的气液两相流动状况,研究了不同压降对喷嘴内流动的影响。何志霞^[10]等通过三维模拟计算了喷嘴结构对内部流动特性影响;金如山等^[11]对空气雾化喷嘴在空气流速、气液比、喷嘴几何尺寸等参数下的喷雾特性做了研究,实验表明空气流速和气液比是影响SMD(Sauter Mean Diameter,索特平均直径)最主要的因素。以上研究大都对气泡雾化喷嘴进行了实验研究,简要分析了喷嘴内部流场的分布特性。

作为一种研究流体流动的新方法,计算流体动力学(Computational Fluid Dynamics, CFD)在各个工业领域得到越来越广泛的应用。目前CFD方法已开始成为工程装置优化及放大的定量设计工具,它不仅能给出设备内大致的流场结构,而且能提供一些实验不能或者很难测定的信息^[12]。

本文拟采用计算流体动力学(CFD)方法对气泡雾化喷嘴气液两相混合流体流动进行三维数值模拟,查看喷嘴内部流场分布,深入的了解气泡雾化喷嘴的内部流动特性,为后续喷嘴喷雾特性的研究以及气泡雾化喷嘴结构的整体设计制造提供理论依据和技术参数。

1 气泡雾化喷嘴工作原理与物理模型

气泡雾化喷嘴的基本结构主要包括进液管、进气管、中心多孔管和喷嘴出口四部分(如图1所示),其中中心多孔管上开有注气小孔,其功能是气体通过小孔流入中心多孔管与液体混合。该喷嘴的工作原理为:液体由进液管道进入,然后流入中心

多孔管,作为雾化介质的空气从进气管进入,然后经过中心多孔管壁面的小孔以气泡形式进入到中心管中,接着与进入到多孔管的液体进行混合形成气泡两相流,中心多孔管间接发挥了混合室的功能,气液两相流在中心多孔管内充分混合后直接从气泡雾化喷嘴出口喷出形成雾化。

此种雾化方式相比于其它常规的雾化方式具有雾化效果好、喷雾粒径小、雾滴平均大小不受流体粘度影响以及燃烧应用方面具有较低的污染物排放等特点。为了更好的模拟气泡雾化喷嘴内部两相流动流场的分布,查看喷嘴内部流场分布,深入的了解气泡雾化喷嘴的内部流动特性,本文采用ANSYS建立气泡雾化喷嘴的三维物理模型并进行网格划分,最终建立的气泡雾化喷嘴三维模型及网格划分后的计算流体域模型如图2所示。

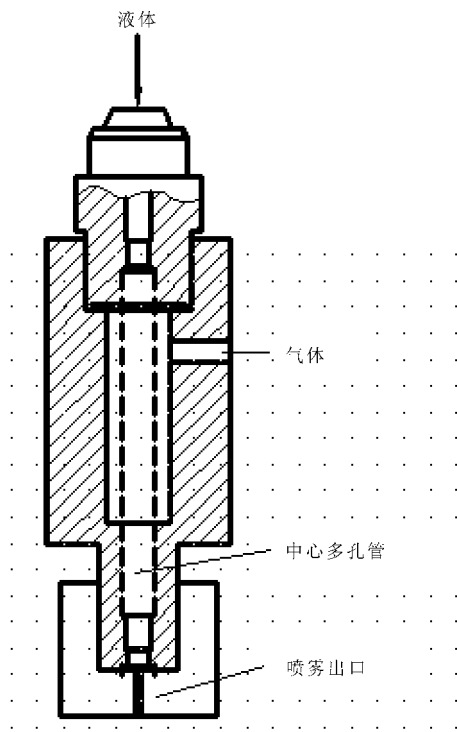
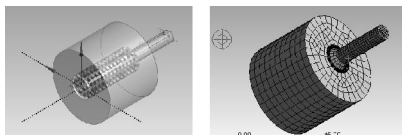


图1 气泡雾化喷嘴结构示意图
(外气内液混合形式)



(a) 计算域模型 (b) 网格划分图

图2 计算域模型及网格划分图

2 数学模型

2.1 控制方程

本文假设气泡雾化喷嘴混合流动中的流体流动状态为稳态流动,流体介质为不可压缩流体,流动过程中忽略热量的交换,则由质量、动量守恒定律可以写出如下控制方程:

连续方程:

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \tag{1}$$

式中: ρ 是密度,单位 kg/m^3 ; u 、 v 、 w 是速度矢量 u 在 x 、 y 、 z 方向的速度分量,单位 m/s ; t 是时间,单位 s .

动量方程:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \text{div}(\rho u U) &= -\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial z} + F_x \\ \frac{\partial(\rho v)}{\partial t} + \text{div}(\rho v U) &= -\frac{\partial p}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial z} + F_y \\ \frac{\partial(\rho w)}{\partial t} + \text{div}(\rho w U) &= -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} + F_z \end{aligned} \tag{2}$$

式中, p 是流体压力,单位是 Pa ; τ_{xy} 、 τ_{xx} 、 τ_{xz} 是粘性应力 τ 的应力分量,单位是 Pa ; F_x 、 F_y 、 F_z 为体力,若微元体中所有的体力仅仅只有重力,且 z 轴垂直向上,则有 $F_x = F_y = 0$, $F_z = -\rho g$.

2.2 数值计算模型

在数值模拟计算中,本文采用标准 $k-\epsilon$ 湍流模型进行计算,该模型的方程可以表述为^[13,14]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho k)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho k u_i)}{\partial x_i} &= \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + \\ G_k + G_b - \rho \epsilon - Y_M + S_k \\ \frac{\partial(\rho \epsilon)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho \epsilon u_i)}{\partial x_i} &= \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\epsilon} \right) \frac{\partial \epsilon}{\partial x_j} \right] + \\ C_{1\epsilon} \frac{\epsilon}{k} (G_k + C_{3\epsilon} G_b) - C_{2\epsilon} \rho \frac{\epsilon^2}{k} + S_\epsilon \end{aligned} \tag{3}$$

式中 G_k 是由于速度梯度而产生的湍动能项, G_b 是由于浮力而产生的湍动能项, Y_M 表示可压缩湍流中产生的脉动扩张项, $C_{1\epsilon}$, $C_{2\epsilon}$, $C_{3\epsilon}$ 为经验常数, σ_k , σ_ϵ 分别为与湍动能 k 和耗散率相对应的 Prandtl 数, S_k 和 S_ϵ 为用户自定义的源项.

3 模型求解

本文采用稳态模拟,对于气液两相流,采用混合模型,气液两相都设置为连续性流体,设置气液两相间的表面张力系数为 0.073 N/m . 液体入口和气体入口边界条件皆设置为速度入口边界条件,模拟过程给定气体速度为 7 m/s ,液体速度为 3.5 m/s . 出口边界条件设置为压力型出口条件,出口

为截面平均静压. 模拟时设置好气液两相的物理属性参数. 本文所采用的介质是空气和水 (25°C), 流体材料的相关物理性质可以通过 CFX-Solver Manger 中的求解计算显示区获得,相关物性参数如表 1 所示.

表 1 流体物性参数 (25°C)

物质	模拟所需参数		
	密度/ (kg/m^3)	比热/ (J/kg)	粘度/ $(\text{pa} \cdot \text{s})$
水	998.2	4.183×10^3	1.004×10^{-3}
空气	1.185	1.004×10^3	1.816×10^{-5}

4 模拟结果及分析

4.1 喷嘴出口速度变化曲线

利用文献[15]的实验数据与数值模拟分析所得到的结果进行对比,得出图 3 所示的模型验证曲线图. 从图 3 中可以看出,喷嘴出口速度的模拟值和实验数据基本吻合,其最大相对误差约为 7.2%,这从宏观上表明,本文建立的物理模型有效.

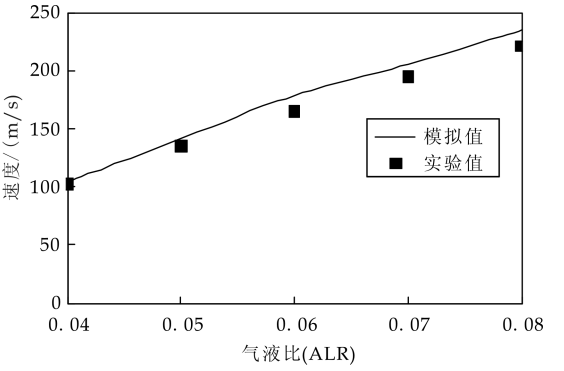


图 3 喷嘴出口速度模拟值与实验值对比曲线

4.2 气液比对气液两相混合流动的影响

本次模拟采用的是气体流量固定,调整液体流量使气液比变化的方法^[16]进行模拟分析,气体流量为 $25 \text{ m}^3/\text{h}$,对 ALR 在 0.04 、 0.05 、 0.06 、 0.07 、 0.08 的工况下进行了数值模拟. 根据模拟结果绘制出不同气液比下气速的增长曲线(如图 4 所示),液速的增长曲线(如图 5 所示). 从图中可以看出,不同气液比下气速、液速随着轴向距离的增加,速度逐渐增大,出口时速度达到最大值,符合伯努利方程.

根据模拟结果分析得到气泡雾化喷嘴气液两相体积分数分布如图 6 所示. 体积分数分布云图显示了气液混合后气相和液相所占的体积,充分反映了气液混合情况. 气液两相混合流动过程中存在一个最佳气液比使得气液两相混合流动情况最佳,一般情况气液比的选择都低于 0.1 . 从图 6 中看出,

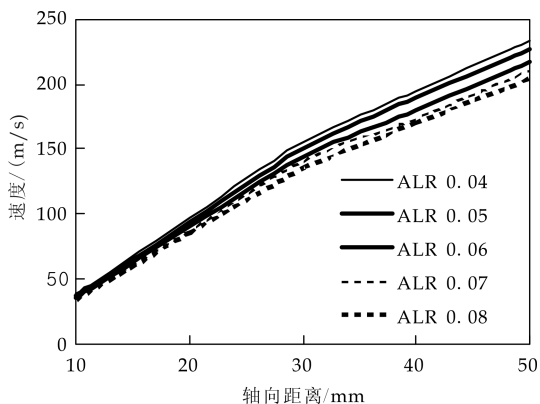


图 4 不同气液比下气速的增长曲线

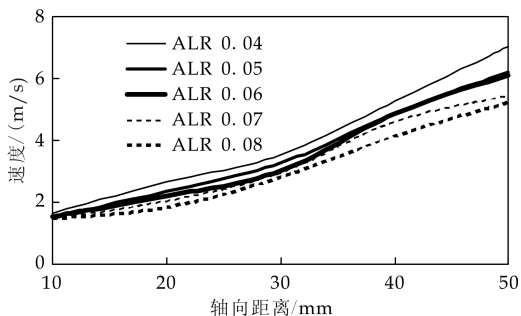
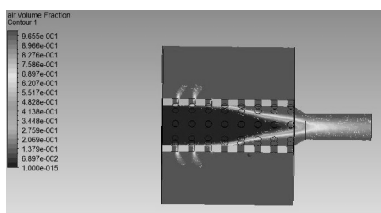
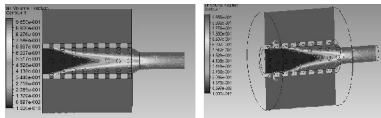


图 5 不同气液比下液速的增长曲线

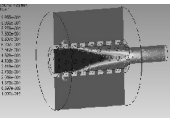
每个气液比下的组分体积分数均能满足其要求的基本条件,但是在气液比为 0.04 和 0.06 的情况下,气液混合流动不是很好,在气液比为 0.05 的情况下,气液混合流动较好,可视为最佳气液比。



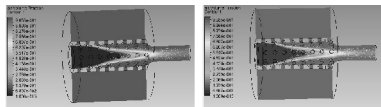
(a) ALR=0.04



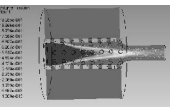
(b) ALR=0.05



(c) ALR=0.06



(d) ALR=0.07



(e) ALR=0.08

图 6 不同气液比下气相体积分分数分布云图

4.3 喷嘴结构参数对气液两相混合流动的影响

4.3.1 不同直径参数对混合流动的影响

注气直径(气体入口直径)采用 15、20、25、30、35(mm)进行模拟,根据模拟结果绘制气速沿轴向变化曲线(如图 7 所示)。从图 7 中可以看出,随着

注气直径的增长,气体速度沿着轴向的增长趋势越陡,气体速度最终达到的数值越大。

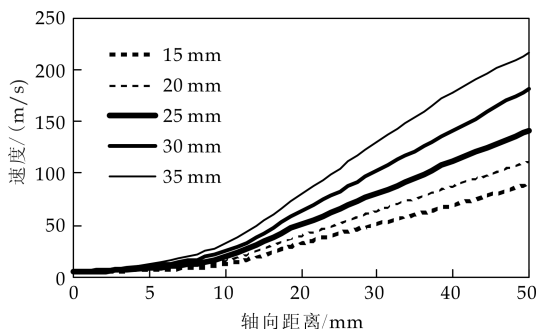


图 7 不同注气直径下气速变化曲线

注液直径(液体入口直径)用 10、12、14(mm)进行模拟,根据模拟结果绘制液速沿轴向变化曲线(如图 8 所示)。从图 8 中可以看出,随着注液直径的增长,液体速度沿着轴向的增长越快,液体速度最终达到的数值越大,同理可以根据模拟结果分析得出随着注液直径的增长,气体速度的增长也越快,到最后达到的速度最大值相差不大。

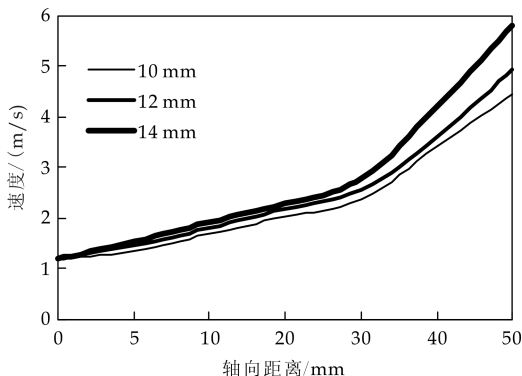


图 8 不同注液直径下液速变化曲线

注气小孔直径(中心多孔管上小孔的直径)用 1、1.5、2(mm)进行模拟,根据模拟结果绘制压力沿轴向的变化曲线(如图 9 所示)。从图 9 中可以看出,沿着轴向压力逐渐降低,符合气泡雾化喷嘴喷雾的要求。小孔直径过大,容易造成混合过程中气泡形成的体积过大,从而产生的气泡很容易上浮且在混合部位聚集,最终会造成气体、液体的分离现象,影响后续气泡雾化喷嘴的气泡雾化质量;减小气孔直径,在混合室内部经气液充分混合后生成的气泡体积较小,所受液体的浮力减小,在液体流动的速度很低的情况下,所产生的气泡就可比较轻易地被液体夹带,有利于气泡雾化。选择气体小孔注入直径,即中心多孔管上小孔的开孔直径时,一般将小孔直径选定在 0.2~4 mm 范围内,这种范围内的中心多孔管上小孔的直径都能满足气泡雾化喷嘴喷雾的基本要求。

出口直径用 8、10、12、14、16(mm)进行模拟,

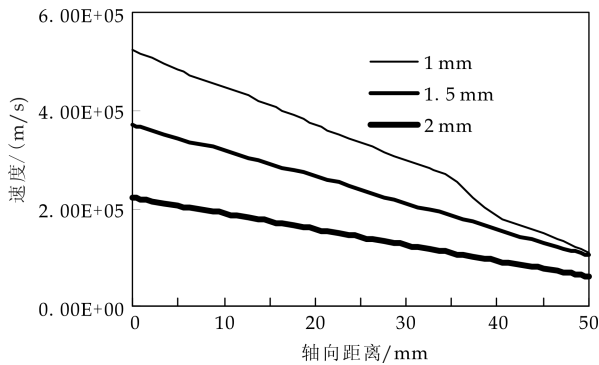


图 9 不同注气小孔直径下压降变化曲线

根据模拟结果绘制喷嘴出口速度的变化散点图(如图 10 所示).从图 10 中可以看出,随着出口直径增大,出口速度降低,符合连续性方程.出口直径增大不利于气泡雾化喷嘴喷雾,影响雾化质量,因此进行喷嘴设计时应根据实际情况尽量选出口径小的喷嘴,有利于提高气泡雾化喷嘴的喷雾质量.

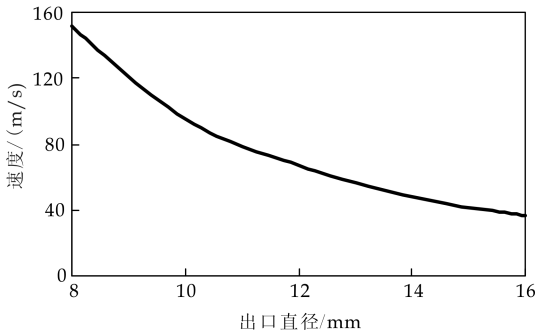
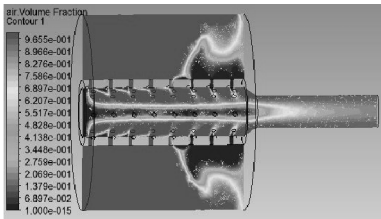


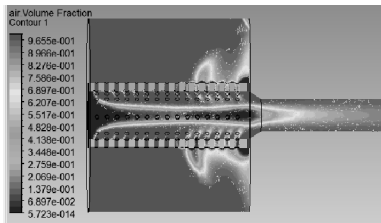
图 10 不同出口直径下喷嘴速度出口值

4.3.2 不同注气小孔数对混合流动的影响

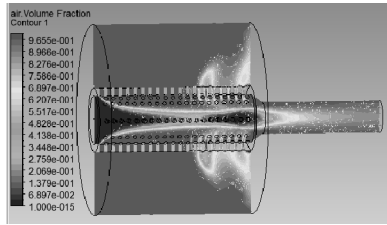
本文采用注气孔数为 64、120、160 的三种喷嘴结构进行模拟,得到气相体积分数分布云图(如图 11 所示).从图 11 中可以看出,小孔数目的增加,有利于气泡雾化喷嘴的气液两相混合,提高气泡雾化喷嘴喷雾的质量.



(a) 64 孔气相体积分数分布云图



(b) 120 孔气相体积分数分布云图

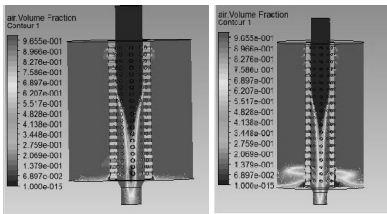


(c) 160 孔气相体积分数分布云图

图 11 不同注气小孔数下气相体积分数分布云图

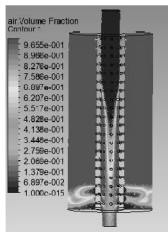
4.3.3 不同混合室长度对混合流动的影响

采用混合室长度为 45、60、75、90(mm)四种情况进行数值模拟,根据模拟结果得到不同混合室长度下气体体积分数分布云图(如图 12 所示).根据模拟结果分析,混合室长度从 90~40 mm,随着混合长度的降低,混合室内气液两相混合后气泡的产生量明显增加,可以进一步提高雾化质量.降低气液混合的环隙空间能够产生较好的气泡流.产生这种现象的原因是气液混合空间的降低使得气液两相流体更加容易混合,且液体经过混合室的速度增大,对气泡产生的冲击力大于气泡本身的浮力,气泡容易被液体夹带而喷出,从而产生较稳定的气泡流.但其环隙空间的设计过小时容易促使进入混合室的气流直接与混合室内壁碰撞,不能较好地分散到液流中形成气泡.这表明混合室的长度及直径对气泡喷嘴内部气液两相流体流动的流动形态及其雾化特性有及其显著的影响.因此,在进行气泡雾化喷嘴结构设计时应该根据实际情况选择合适的

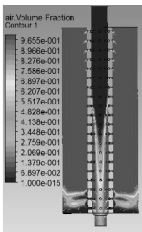


(a) 40 mm

(b) 60 mm



(c) 75 mm



(d) 90 mm

图 12 不同混合室长度下气相体积分数分布云图

混合室长度,有利于提高气泡雾化喷嘴的雾化特性.

5 结论

本文所建立的气泡雾化喷嘴模型可有效模拟气泡雾化喷嘴内部气液两相混合流动过程。模拟得到的喷嘴出口速度曲线反映了其气液混合的实际情况。不同操作工况和喷嘴结构参数对气液混合过程有较大的影响,模拟结果表明在气液混合过程中,存在一个最佳气液比使气液混合最好;混合室越长越不利于气液混合,应根据实际情况选择混合室长度;小孔数目越多,产生的气泡越多;小孔直径较小,混合较好,小孔直径一般在 0.2~4 mm 间均能满足气泡雾化要求;进气直径大,进液直径小,出口直径越小,越有利于气液混合。

参考文献

- [1] 梁晓燕,卢平,章名耀. 气泡雾化喷嘴及其喷雾特性[J]. 能源研究与利用,2004(2):17-20.
- [2] Jan Jedelsky, Miroslav Jicha. Energy conversion during effervescent atomization[J]. Fuel, 2013, 111: 836-844.
- [3] X. Jiang, G. A. Siamas, K. Jagus, et al. Physical modelling and advanced simulations of gasliquid two-phase jet flows in atomization and sprays[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2010, 36: 131-167.
- [4] 庄壮,江永军,张堃,等. Fluent 在气液两相雾化喷嘴模拟分析中的应用[J]. 广东化工, 2014, 41(8): 203-204.
- [5] 张文程,花军,贾娜,等. 豆基蛋白胶气泡雾化机理的

数值模拟[J]. 东北林业大学学报, 2013, 41(2): 107-111.

- [6] 花军,张文程,贾娜,等. 基于数值模拟气液比对豆胶气泡雾化的影响[J]. 东北林业大学学报, 2014, 42(2): 111-115, 135.
- [7] 陈曦,葛少成,张忠温,等. 基于 Fluent 多喷嘴喷雾干涉数值模拟分析[J]. 环境工程学报, 2014, 8(6): 2 503-2 508.
- [8] 刘联胜,吴晋湘,韩振兴,等. 气泡雾化喷嘴混合室内两相流型及喷嘴喷雾稳定性[J]. 燃烧科学与技术, 2002, 8(4): 353-357.
- [9] 岳明,徐行,杨茂林. 离心式喷嘴内气液两相流动的数值模拟[J]. 工程热物理学报, 2003, 24(5): 888-890.
- [10] 何志霞,柏金,王谦,等. 柴油机喷嘴内空穴流动可视化试验与数值模拟[J]. 农业机械学报, 2011, 42(11): 6-9.
- [11] 金如山,赵云惠. 喷嘴雾化液滴尺寸分布的研究[J]. 北京航空学院学报, 1984(3): 47-61.
- [12] 徐海涛,桑芝富,顾斌,等. 蒸汽喷射真空泵性能的 CFD 模拟研究[J]. 高校化学工程学报, 2005, 19(1): 22-29.
- [13] 袁越锦,徐英英,张艳华. ANSYS Workbench14.0 建模仿真技术及实例讲解[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014.
- [14] 卢林春. 空气助力扇形喷嘴雾化质量数值计算及喷嘴内部流动和空化现象的 CFD 三维模拟[D]. 西安: 长安大学, 2012.
- [15] 梁晓燕,王绪论. 气泡雾化喷嘴雾化性能的试验研究[J]. 锅炉制造, 2008(6): 28-32.
- [16] 张文程. 豆胶气泡雾化过程的数值模拟与优化研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2013.

(上接第 134 页)

- [3] Huili Zhang, Jianzhong Zhu, Xiangcheng Zhu, et al. High-level exogenous glutamic acid-independent production of poly-(γ -glutamic acid) with organic addition in a new isolated *Bacillus subtilis* C10[J]. Bioresource Technology, 2012, 116: 241-246.
- [4] 曹名锋,金映虹,解慧. γ -聚谷氨酸的微生物合成、相关基因及应用展望[J]. 微生物学通报, 2011, 38(3): 388-395.
- [5] 刘青芝. 微生物发酵法生产 γ -聚谷氨酸的研究[D]. 济南: 山东大学, 2010.
- [6] 王雷. 双水相系统提取 γ -聚谷氨酸的研究[D]. 天津: 天津商业大学, 2009.
- [7] 鞠蕾,马霞. γ -聚谷氨酸的提取方法改进[J]. 现代化工, 2011, 31(s1): 267-270.
- [8] 曾庆东,李文杰,王志伟,等. 甲醇-乙醇分步沉淀法提取 γ -聚谷氨酸[J]. 食品与发酵工业, 2014, 40(5): 222-228.
- [9] 李文婧. γ -聚谷氨酸发酵及提取工艺研究[D]. 济南: 山东

轻工业学院, 2010.

- [10] 石冬霞. γ -聚谷氨酸的微生物合成、分离纯化及性质与应用研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨商业大学, 2010.
- [11] 赵兰坤,徐恒山,楼良旺. 发酵产 γ -聚谷氨酸的提取工艺研究现状[J]. 发酵科技通讯, 2014, 43(2): 27-28.
- [12] 郭晶晶. 双水相萃取技术进展[J]. 广州化工, 2014, 42(19): 26-28.
- [13] 刘杨,王雪青,庞广昌,等. 双水相萃取法富集分离螺旋藻藻蓝蛋白的研究[J]. 海洋科学, 2008, 32(7): 30-37.
- [14] 李青云,袁凤梅,吴金英. 聚乙二醇/硫酸钠双水相萃取赖氨酸[J]. 食品与发酵工业, 2014, 40(4): 221-226.
- [15] 黎志德,蚁细苗,黄思鸿,等. 聚乙二醇-硫酸铵双水相体系萃取 α -葡聚糖酶[J]. 甘蔗糖业, 2013(1): 38-42.
- [16] 柴丽. 二元小分子醇/盐双水相体系中抗生素的分离富集行为[D]. 西安: 长安大学, 2013.
- [17] 张庆庆,金鑫强,陈剑翔,等. 发酵液中 γ -聚谷氨酸含量快速测定方法研究[J]. 食品工业科技, 2012(19): 294-296.

* 文章编号:1000-5811(2015)05-0141-05

大枣切片真空低温干燥技术及工艺的分析

文怀兴, 俞祖俊, 史鹏涛

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:为了提高大枣脆片的品质,以大枣切片为研究对象,以热风干燥为参照对象,进行真空低温干燥技术实验,以大枣脆片含水量、Vc 含量以及干燥时间为指标,在单因素实验的基础上,通过 3 因素 3 水平的二次回归正交试验,探究了真空度、切片厚度、加热温度对大枣切片干燥特性的影响.结果表明:在真空度为 0.092 MPa、切片厚度为 5 mm、加热温度为 60 ℃ 的条件下,真空低温干燥大枣切片的干制品质量最好,确定了大枣切片真空低温干燥较优的工艺参数条件.相对热风干燥,真空低温干燥具有低损耗、高效率、高质量等优越性.

关键词:大枣脆片;真空低温干燥;Vc;真空度;热风干燥

中图分类号:TB79;TH122 **文献标志码:**A

The analysis of cryogenic vacuum drying technology and processes of jujube slices

WEN Huai-xing, YU Zu-jun, SHI Peng-tao

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

Abstract: The experiments of cryogenic vacuum drying of jujube slices were conducted to improve the quality of jujube slices. In the experiment, hot air drying as a reference object, we studied the jujube chips moisture, vitamin C content and drying time of dried jujube slices. Based on single factor, we analyzed the effects of vacuum degree, material thickness, heating temperature on drying characteristics of jujube slices using 3 factors and 3 levels by quadratic regression orthogonal experiments. Results showed that in the vacuum degree of 0.092 MPa, slice thickness of 5 mm, temperature of 60 ℃ conditions, jujube slices had the best dried qualities, so the cryogenic vacuum drying parameters on quality of jujube slices are resulted. Relatively hot air drying, cryogenic vacuum drying have the advantages of low-cost, high efficiency, high quality, etc..

Key words: jujube slices; cryogenic vacuum drying; Vc; vacuum degree; hot air drying

* 收稿日期:2015-06-21

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(14JK1100);陕西省教育厅服务地方专项计划项目(2013JC28)

作者简介:文怀兴(1957—),男,陕西武功人,教授,博士生导师,研究方向:数控技术、真空技术

0 引言

大枣是中国特有的果品. 它不仅营养丰富^[1], 而且还具有较好的医疗保健作用^[2-4], 被认为是很好的滋补佳品. 全球 98% 以上的枣果产物和大枣资源都在中国, 我国在全球枣树种植和交易中占据绝对的主导地位, 但当前我国大枣产物主要以销售干制红枣占优, 干制的比例达到 95% 以上^[5], 红枣被简单制成干枣销售到国内外, 深加工水平极低^[6], 因此, 加强大枣精深加工及其综合利用已成为目前大枣行业迫切解决的问题.

传统的干燥是整枣热风干燥, 这种干燥工作时间长, 目前市场上销售枣的干制品的 Vc 含量只有 1.5~50 mg/100 g, 随着干制程度的加深, Vc 损耗越大^[7]. 对大枣进行去核、切片, 然后真空干燥, 这种加工方法能够减少干燥所需要的时间, 并且物料的颜色、形状、口味都能较好的保持, 有效的防止了大枣中营养成分的损失. 如今这种加工方法在食品干燥中得到了广泛应用, 而且这种技术很有发展前景.

本试验以宁夏灵武长枣的鲜枣为原料, 以热风干燥为参照对象, 进行红枣的真空低温干燥技术的试验研究, 目的就是减少干燥时间, 提高能源利用率和产品的质量.

1 真空干燥技术

当前常用的果蔬脱水真空干制技术主要有真空低温干燥技术、微波真空干燥技术、真空冷冻干燥技术等^[8]. 这几种真空干燥技术各有优势和劣势. 其中微波真空干燥尽管成品质量好、加工效率高, 但加工进程难以把控, 容易产生加热过热现象, 而导致成品产生烤焦、烧糊、表面品质差等情况; 真空冷冻干燥具有成品品质好等优点, 但加工成本较高, 干燥时间过长^[9,10].

真空低温干燥技术的原理是在一个密封的设备内, 在真空条件下加热物料, 在干燥过程中材料水蒸汽压力被真空系统降到一个非常小的程度, 使其水分在内部扩散和蒸发, 表面蒸发汽化, 并由真空泵不断地捕集和移除, 从而进行低温低压干燥的工艺. 这种干燥技术能够使干制成品含水量很低, 从而达到长期存放的效果^[11-14]. 真空低温干燥技术具有加工过程中干燥温度低、产品受热均匀、水分容易去除、无氧干燥等优点^[15,16].

本实验采用陕西科技大学自主开发的真空低温干燥实验设备, 这种设备有机的结合温度调节系

统、真空调节系统、食品工艺等要求, 并且解决了一系列的技术难题: (1) 工作真空度的多个级别的设计, 满足不同物料干燥的要求, 加强了工作过程物料干燥的快速性; (2) 通过合理布置加热通道的位置, 确保了物料加热的均匀性; (3) 设备具有显示和调节机制, 实时显示工作真空度和物料温度, 能够使干燥过程顺利进行^[7].

2 大枣切片加工的实验研究

2.1 材料与设备

2.1.1 实验材料

本试验以宁夏灵武长枣的鲜枣为原料, 要求大枣成熟, 新鲜饱满, 色泽红艳. 经过甄选后放入保鲜袋中, 再保存于冰箱中冷藏, 冷藏温度控制于 4℃ 以下.

2.1.2 实验设备

实验室自制真空低温干燥设备、热风干燥设备, 手工去核装置、切片装置、红外水分测定仪、电子天平(精度为 0.001 g)、原始容器(食品塑料袋、桶、盆), 若干刀具、温度计、电子秒表等.

2.2 实验内容及方法

工艺流程: 鲜枣→分级→洗涤→去核→切片→组织处理→干燥→封装→检测→入库.

操作要点: 从冰箱的冷藏室中取出存放的大枣, 将其放置一段时间, 待大枣温度达到室内温度, 挑选大小均匀、新鲜饱满、无破坏的大枣作为试验材料, 洗涤大枣的表面污渍, 晾干, 使表面没有自由水, 然后手工去核, 再把它横切成厚度分别为 4 mm、5 mm、6 mm 厚的薄片, 对切片称重, 并编号.

2.2.1 真空低温干燥

取初期处理后的大枣切片测量其初始的含水量、Vc 含量. 在配置的多等级真空度和干燥温度组合条件下, 把不同切片层厚的大枣切片加工至果蔬干制成品仓储标准(含水率 5%). 每间隔 0.5 h 测量一次产品的含水量, 在各个温度条件下重复干燥过程两次, 含水量取三次结果的平均数. 测定最终成品含水量、Vc 含量, 计算出成品复水率、Vc 保存率.

2.2.2 热风干燥

实验前处理工艺同上, 大枣切片处理完后, 在不同的温度条件下将不同厚度的大枣切片进行热风干燥, 使含水量达到 5% 以下, 同样按时测定产品含水量, 测定最终成品复水量、Vc 含量, 每个试验过程进行 3 次, 最终算出其平均值.

2.2.3 指标测定

产品含水量按 GB5496-1985 国家准则测量。
由复水率来体现干制品复水性,复水率的估量公式为:

$$Rf = (Gf - Gg) / Gg \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中,Gf:干制成品复水后无自由水质量,
g;Gg:干制成品试样质量,g;

物料的 Vc 含量根据 2,6-二氯酚酚滴定法来测量。

Vc 保存率 Qv 的计算公式为:

$$Qv = Y / X \times 100\% \quad (2)$$

式(2)中,Y:干制成品 Vc 含量,mg/g;X:物料干制前 Vc 含量,mg/g。

3 结果与讨论

3.1 单因素实验结果与分析

3.1.1 大枣切片在不同真空度条件下干燥特性的分析

选用实验材料厚度是 5 mm,真空干燥设备内部温度为 60 ℃的环境下,选取设备真空度为0.090 MPa,0.092 MPa,0.094 MPa 这 3 个等级条件下进行干燥试验,图 1 为大枣切片含水率在不同真空度条件下随时间的变化曲线。

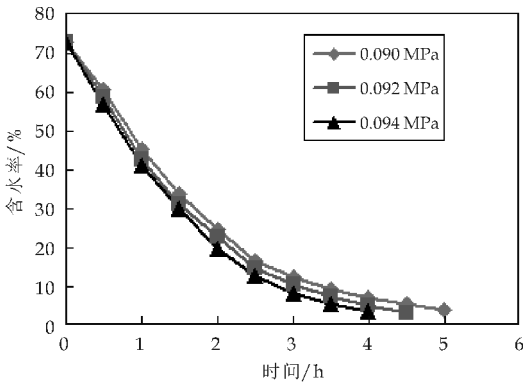
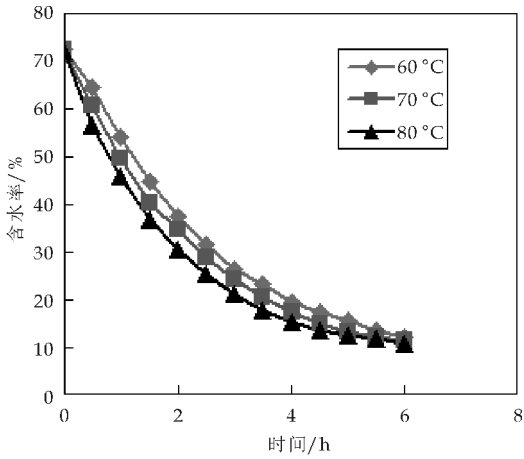


图 1 大枣切片含水率在不同真空度下随时间的变化曲线

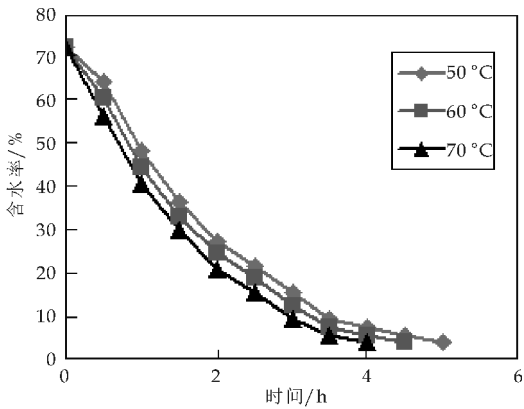
由图 1 可以看出,随着真空度的递增,把大枣切片加工至符合要求的含水率(就是含水率在 5%)限度之内所利用的时间逐渐减少。由图 1 的曲线还可以得出,大枣切片的含水率变化速度在开始时较快,到了后半期,含水率变化速度逐渐减慢。在设备真空度为 0.092 Mpa 环境下,由初始含水率 72.51%干燥到 22.52%时耗时为 2 h,但含水率从 22.52%干燥至 3.17%时长达 2.5 h,可以看出,干燥过程后半程大枣切片的热质传递阻碍变大,大枣切片水分由内部向外部分散并挥发所需时间更长。

3.1.2 大枣切片在不同加热温度条件下干燥特性的分析

在物料厚度是 5 mm,设备真空度为 0.092 MPa 的环境中,在热风干燥条件下加热温度于 60 ℃,70 ℃,80 ℃这 3 个等级,真空低温干燥条件下加热温度于 50 ℃,60 ℃,70 ℃这 3 个等级时进行实验,图 2 为测得两种方式下大枣切片含水率在不同加热温度条件下随时间的变化曲线。



(a)热风干燥



(b)真空低温干燥

图 2 大枣切片含水率在不同温度下随时间的变化曲线

由图 2 不同温度下大枣切片含水率随时间的变化曲线可以看出,在同等的物料厚度和真空度条件下,加热温度越高,干燥大枣切片所需要的时间越少。同样在不同温度环境下,对比热风干燥和真空低温干燥,可以看出,真空低温干燥实验得到的大枣切片含水率变化速率较快,需要的时间也更短,而且能够使含水率降低到更低的程度。

3.1.3 大枣切片在不同物料厚度条件下干燥特性的分析

在真空干燥箱的加热温度是 60 ℃,设备真空度是 0.092 MPa 的环境中,分别选取物料厚度分别为 4 mm,5 mm,6 mm 时进行实验,测得大枣切

片含水率在不同切片厚度条件下随时间的变化曲线如图 3 所示。

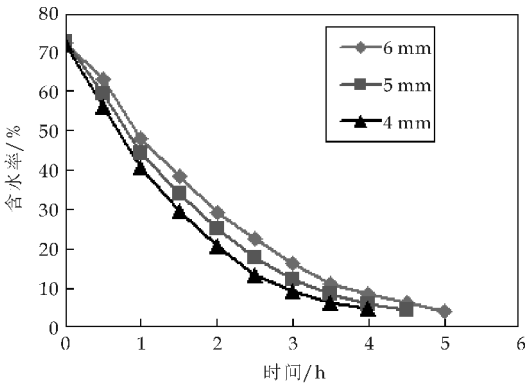


图 3 大枣切片含水率在不同物料厚度下随时间的变化曲线

由图 3 可见,随着物料厚度的增大,将大枣切片干燥至符合要求的含水率(即含水率为 5%)范围之内速度逐渐变慢,所需的时间也逐渐增加。

3.1.4 大枣切片在不同干燥方式条件下干燥特性的分析

由于真空干燥和热风干燥两种方式对大枣营养成分改变的影响程度不同,通过实验的研究,测试了多种温度和真空度条件下得到最优的实验结果,具体数据如表 1 所示。

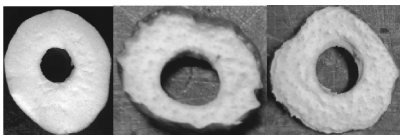
利用真空低温干燥技术,随着干燥进程中大枣切片含水量的改变,使切片的 Vc 含量改变,大枣切片的含水量越少,大枣 Vc 含量越高,并且干燥进程中 Vc 值呈递增趋向。并且可以看出相对于真空低温干燥,热风干燥的大枣切片的总糖和 Vc 含量更低,是因为在热风干燥条件下高温会使 Vc 发生氧化,并且高温条件下总糖中易分解的糖在分解,发生焦化作用,造成切片所含的总糖量减少,伴有苦涩味,导致大枣切片质量降低。

表 1 两种干燥方式加工的大枣脆片品质比较

干燥方法	含水量/%	Vc/(mg/100 g)	总糖量/%	保存期/年
真空干燥	4~5	750~860	75~83	>1.5
	10~17	480~680	62~70	1~1.5
	22~26	180~320	50~58	1
热风干燥	14~20	1.5~8	50~65	1
	22~26	6~55	30~45	0.5

干制品外观成色也是果蔬质量的一项重要参数。通过实验结果可以看出,真空低温干燥的大枣切片的枣皮仍为新鲜大枣的玫瑰红色,浅绿色果肉,香味可口,没有焦味;但是热风干燥的大枣切片,果肉由变暗红色变成褐色,并且有苦涩和焦苦味,如图 4 所示。这是因为真空低温系统的影响,它不仅降低了水和酶的活力,而且避免发生氧化作

用,就实现了低温加工进程,所以大枣切片在干燥过程中保持了原来的光泽基本不变。



(a)大枣切片原图 (b)热风干燥 (c)真空低温干燥

图 4 大枣切片经热风干燥、真空低温干燥后的对比效果图

3.2 二次回归正交试验结果与分析

依据上面涉及的单因素实验过程和效果分析,选用切片厚度(X_1)、真空度(X_2)和加热温度(X_3)用作实验要素,以大枣脆片含水率参数,来完成 3 因素 3 水平二次回归正交试验,在此基础上解析每个要素和参数之间的定量关系,将各个因素按其取值范围和各个水平进行编码,制出因素水平表,如表 2 所示。表 3 为二次回归正交试验结果。

表 2 正交试验因素水平

水平	因素		
	X_1	X_2	X_3
1	4	0.090	50
2	5	0.092	70
3	6	0.094	60

表 3 真空低温干燥正交试验结果

试验号	试验要素与水平			含水率/%
	X_1	X_2	X_3	
1	1	1	1	6.34
2	1	2	2	5.03
3	1	3	3	4.92
4	2	1	2	4.83
5	2	2	3	4.72
6	2	3	1	5.83
7	3	1	3	7.21
8	3	2	1	7.96
9	3	3	2	5.36
K_1	5.430	6.127	6.710	
K_2	5.127	5.903	5.073	
K_3	6.843	5.370	5.617	
R	1.717	0.757	1.637	
最优水平	$X_1 2 \ X_2 2 \ X_3 3$			
影响程度	$X_1 > X_3 > X_2$			

从表 3 可以分析得出,以大枣脆片含水率为指标,各因素对实验结果的重要程度为物料厚度>温度>真空度。对 9 个试验结果直接进行比较,找出最好的方案,显然含水率最低者是 5 号方案,含水率为 4.72%。

因为试验中采用的正交表 $L_9(3^3)$ 实际有 27 个方案,但仅做了 9 次试验,最佳方案可能在做过的 9 次试验中,也可能不在,所以必须计算分析,找出最佳方案^[17]。最佳工艺的判定应该根据含水率

平均值大小取各因素最小的,我们通过计算含水率平均值,由计算结果确定出最佳方案为 $X_12X_23X_32$ 。

3.3 验证性实验

为了与正交试验选出的最佳方案进行对比,用 $X_12X_23X_32$ 方案和 $X_12X_22X_33$ 各做两次验证性实验,实验结果取平均值,含水率分别为4.96%和4.78%,从实验结果可以看出两种结果差距不大,都是在符合要求的5%以下。但温度和真空度的提高虽然会加快干燥的速度,但由于大枣脆片中的营养成分,特别是Vc含量受温度的影响很大,高温会加剧氧化反应,导致Vc的分解,因此综合各种因素和实验结果分析可知:大枣真空低温干燥的最好工艺参数为 $X_12X_22X_33$,即加热温度是60℃、物料厚度为5 mm、真空度为0.092 MPa。

4 结论

本实验采用实验室自主开发的真空低温干燥设备以及利用真空低温干燥技术来研究大枣脆片生产工艺,探究出了大枣切片的真空低温干燥技术特征与真空低温干燥设备最佳操作条件。实验结果表明:

(1)经过热风干燥后的大枣脆片表皮收缩、枣肉呈黄褐色、伴有微苦味,经过真空低温干燥制作出的大枣脆片表皮舒展、枣肉呈浅绿色、伴有大枣原有香味,且干燥耗时比热风干燥的所需更少,综合考虑真空低温干燥为最适宜干燥方式。

(2)伴随设备真空度和加热温度的提高,物料干燥速率越快,这样将鲜嫩的大枣切片加工到安全水分(即含水率为5%)所耗时就越少。并且随着增大物料的厚度,将大枣切片干燥至符合要求的含水率范围之内所耗时逐渐增加。

(3)经过3因素3水平二次回归正交试验过程与分析,表明物料厚度、加热温度和设备真空度对干燥后的大枣脆片质量指标影响显著,而且不同质量指标及损耗的影响程度根据不同干燥因素又有很大差距。

(4)为了提升真空低温干燥的效率和功效,确保大枣脆片成品干燥后的质量,得到它的最佳真空低温干燥工艺因素为:物料厚度是5 mm,加热温度是60℃,真空度是0.092 MPa。在这种条件下真

空低温干燥可得到Vc含量达到800 mg/100 g以上的大枣脆片,而且大枣脆片香味可口,没有焦苦味,里外色泽基本不变。

参考文献

- [1] 鲁周民,刘 坤,闫忠心,等. 枣果实营养成分及保健作用研究进展[J]. 园艺学报,2010,37(12):2 017-2 024.
- [2] Ghaly I S, Said A, Abdel-wahhab M A. Zizyphus jujube and origanum majorana extracts protect against hydroquinone-induced clastogenicity[J]. Environmental Toxicology and Pharmacology,2008,25(1):10-19.
- [3] Yoon J I, Al Reza S M, Kang S C. Hair growth promoting effect of zizyphus jujube essential oil[J]. Food and Chemical Toxicology,2010,48(5):1 350-1 354.
- [4] 李小平,陈锦屏,邓 红,等. 红枣多糖沉淀特性及抗氧化作用[J]. 食品科学,2005,26(10):214-216.
- [5] 彭 振,王继焕,邹雪平. 红枣干燥技术的研究进展[J]. 农业机械,2013(2):85-89.
- [6] 许牡丹,杨艳艳,王俊华,等. 多菌种液态发酵红枣醋工艺研究[J]. 中国调味品,2011,36(12):79-82.
- [7] 文怀兴,梁熠蓁,许牡丹,等. 高Vc红枣真空干燥技术与设备的研究[J]. 轻工机械,2002,31(4):31-33.
- [8] 朱德泉,王继先,钱良存,等. 猕猴桃切片微波真空干燥工艺参数的优化[J]. 农业工程学报,2009,25(3):248-252.
- [9] Joanna Bondaruk, Marek Markowski, Wioletta Blaszcak. Effect of drying conditions on the quality of vacuum-microwave dried potato cubes[J]. Journal of Food Engineering,2007,81(10):306-312.
- [10] Humberto V M. Advances in dehydration of foods[J]. Journal of Food Engineering,2001,49(4):271-289.
- [11] 张德翱,张 璐,段永涛. 高Vc红枣的加工新方法[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版),2003,21(4):47-49.
- [12] 高红芳,许牡丹,刘红梅. 真空低温干燥法生产高Vc香酥脆枣的可行性研究[J]. 食品科技,2010,35(10):143-146.
- [13] 许牡丹,张瑞花. 枣片真空干燥方式的比较研究[J]. 食品科技,2011,36(2):108-110.
- [14] 袁越锦,刘 欣,徐英英,等. 莴苣组合干燥工艺参数的响应面法优化[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版),2015,33(2):143-147.
- [15] 徐英英,曹博涛,袁越锦,等. 苹果片真空干燥过程的热质传递模型及模拟[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版),2013,31(3):110-114.
- [16] 潘永康,王喜忠. 现代干燥技术[M]. 北京:化学工业出版社,1998.
- [17] 徐仲安,王天保,李常英,等. 正交试验设计法简介[J]. 科技情报开发与经济,2002,12(5):148-150.

* 文章编号:1000-5811(2015)05-0146-07

涂层硬质合金刀具加工碳钢 切削性能及磨损机理研究

陈 威, 吕政琳, 高东强, 艾 旭

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:为深入探讨涂层硬质合金刀具的切削特性及磨损性能,采用确定的进给量和背吃刀量,通过改变切削速度的单因素法对 45 号钢进行了干式切削试验.使用扫描电子显微镜 (SEM)观察了刀具磨损形貌,通过能谱分析仪 (EDS)测定了磨损微区表面各元素含量,并分析了涂层硬质合金刀具的切削性能及主要磨损机理,同时还采用激光显微镜 (LSM)对工件的表面轮廓及粗糙度进行了分析.结果表明: $V=162\text{ m/min}$ 是切削 45 号钢较为理想的速度,此时工件的加工表面相对较光整、质量最好,且测得表面粗糙度为 $Ra=5.125\text{ }\mu\text{m}$,在三种切削速度下最为理想;刀具以 $V=162\text{ m/min}$ 车削 45 号钢时,其主要的失效形式为刀尖及前刀面破损和涂层磨损,磨损机理为扩散磨损、粘结磨损、氧化磨损和疲劳磨损等,且为各磨损机理综合作用.

关键词:涂层硬质合金刀具; 45 号钢; 干切削; 磨损机理

中图分类号:TH117.1 **文献标志码:** A

Research on wear modes and cutting mechanism of coated carbide tools in cutting of carbon steel

CHEN Wei, LV Zheng-lin, GAO Dong-qiang, AI Xu

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

Abstract:In order to further explore the cutting mechanism and wear mechanism of the coated carbide tools,this test was carried out by using single factor method only to change the cutting speed with the determined amount of feed and cutting depth to study on characteristics of coated carbide tools for machining 45 # steel. Scanning electron microscopy (SEM) was employed to observe morphological features of worn surfaces produced by various wear mechanisms,and chemical composition in some worn areas of tool was analyzed by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS),at the same time with laser microscope (LSM) analysis of workpiece surface profile and roughness. Results imply that the processing surface of 45 # steel workpiece was relatively smooth when the cutting speed was 162 m/min, and the best

* 收稿日期:2015-07-30
基金项目:国家自然科学基金项目(51405278); 陕西省教育厅专项科研计划项目(14JK1082); 陕西科技大学博士科研启动基金项目 (BJ11-01)
作者简介:陈 威(1981—),女,吉林榆树人,讲师,博士,研究方向:陶瓷摩擦学

surface roughness under three cutting speed has been measured, it was $Ra=5.125\text{ }\mu\text{m}$. Main failure forms of the tools when cutting 45 # were blade and knife surface damage and coating wear at $V=162\text{ m/min}$. Meanwhile, wear mechanisms were diffusion wear and adhesion wear, oxidative wear and fatigue wear, and the comprehensive function for the wear mechanisms.

Key words: coated cemented carbide cutting tools; 45 # steel; dry machining; wear mechanism

0 引言

涂层硬质合金刀具因具有高硬度、高韧性、高耐磨性和低热传导系数等优点而被广泛应用于金属切削领域^[1-5].但随着涂层硬质合金刀具在制造业的广泛应用,其自身缺点逐渐暴露出来,如切削时会发生涂层磨损脱落、刀具磨损等现象,严重影响了涂层硬质合金刀具的切削效率^[6-11].因此,研究涂层硬质合金刀具切削磨损机理及特征对提高刀具耐用度、降低刀具磨损、改善表面质量和精度等具有重要的意义.

于启勋^[12]对比了 TiC 涂层硬质合金刀具与 YT15 硬质合金刀具等车削 60Si₂Mn 钢的结果,发现采用涂层刀具时主切削力 F_c 约减小 3%~4%、摩擦因数明显降低,故添加涂层利于切削;蔡志海等^[13]研究了 TiN 和 TiAlN 不同涂层刀具在干式切削条件下车削 PCrNi₃MoVA 钢时的切削性能,发现涂层中 Al 元素的加入有利于形成 Al 的氧化物,避免切削过程中的进一步氧化,从而有利于刀具切削寿命的提高,但其未对涂层刀具磨损机理进行分析;王社权等^[14]研究了 TiN 涂层硬质合金刀具的力学性能和切削性能,发现含涂层的刀片在切削不锈钢(1Cr₁₈Ni₉Ti)时的抗冲击性能和切削性能都提高了 10%~15%左右;焦黎等^[15]研究了涂层硬质合金刀具加工低合金超高强度钢 35CrMnSi 时的刀具磨损情况,得出了涂层硬质合金刀具能够实现有效高速切削的结论.但在高速切削的同时,前刀面上受到氧化及扩散磨损的作用,呈凹坑状的月牙洼磨损,而后刀面发生黏结磨损;王增全^[16]和姜增辉^[17]研究发现影响硬质合金刀具切削 Ti₆Al₄V 时切削寿命的主要原因是:切削过程中受到高压高温作用,容易造成涂层与基体的分层开裂,从而导致涂层刀具的过早失效.

综上所述,涂层硬质合金刀具相对于传统硬质合金刀具,在改善切削性能方面具有极大优势,但其在切削金属时仍然会表现出磨损、断裂等现象而影响加工质量和刀具寿命.目前,针对不同涂层的

硬质合金刀具在切削不同种类材料时,其刀具的切削性能及磨损机理表述尚不统一.因此,为进一步研究涂层硬质合金刀具在切削金属时的切削性能与磨损机理,本文利用涂层硬质合金刀具车削优质碳素结构钢(45 # 钢)进行试验,着重分析了切削速度对刀具切削性能的影响,并对刀具磨损机理进行了探讨,力图丰富涂层硬质合金刀具切削金属时的磨损机理,从而为提高刀具使用寿命、优化刀具综合性能等实际应用领域提供参考.

1 试验材料与方法

45 # 钢经调质处理,其抗拉强度 $\sigma_b > 600\text{ MPa}$ 、硬度为 229 HB.车削试验在型号为 C6132A1 的车床上进行,采用外圆干车削的方式.刀具采用硬质合金涂层刀具,刀杆基体材料为 WC-TiC-Co、型号为 TY15 的硬质合金,配合 MT-GNR/L 1616H16 型号的压紧式刀杆进行试验,具体如图 1 所示.装夹刀具的几何角度为:前角 $\gamma_0 = -6^\circ$ 、后角 $\alpha_0 = 7^\circ$ 、主偏角 $k_r = 91^\circ$ 、刃倾角 $\lambda_s = -6^\circ$ 、刀尖圆弧半径 $r_e = 0.8\text{ mm}$.



图 1 试验用刀杆

在 C6132A1 型车床上,本试验将要切削一根直径 50 mm 长 200 mm 的 45 号钢.在正式加工之前,先用普通刀具将该碳钢车削至 $\Phi 46\text{ mm}$ (由于碳钢表面氧化层比较厚,所以切削深度选为 2 mm),采取这一步骤的原因是为以后的研究切屑做准备,排除了氧化层对切屑的影响;另一方面,这样做还可以减少刀具的磨损,以便于今后研究刀具的磨损情况时更有说服力.

通过运用改变切削速度的单因素法对优质碳素结构钢进行干车削试验. 车削长度为 50 mm, 切削参数为: $V_1=80$ m/min、 $V_2=115$ m/min、 $V_3=162$ m/min, 进给量 $f=0.1$ mm/r, 背吃刀量 $a_p=1$ mm. 同时, 利用无涂层的硬质合金 TY15 刀具切削 45 # 钢进行参照试验, 选择相同的进给量和背吃刀量, 考虑到硬质合金刀具不适宜高速切削, 故选用低速度 $V=80$ m/min 进行加工.

试验步骤为: (1) 将直径 50 mm、长 200 mm 的 45 号钢预切削至 $\Phi 46$ mm; (2) 采用线切割将试样切为厚 10 mm、高 10 mm 的拱形状; (3) 将试样放入丙酮溶液清洗, 除去试样表面的油污和切削液等杂质; (4) 装入干燥密封的纸袋中, 等待进行切削试验; (5) 根据不同切削速度进行切削试验, 每种速度重复三次, 收集切削后的工件及切屑; (6) 随后采用 JEOL JSM-6360LV 扫描电子显微镜 (SEM) 和能谱分析 (EDS) 等, 对刀具磨损形态进行观察以及对物质组成进行定性分析, 同时采用激光显微镜 (LSM) 对工件的表面轮廓及粗糙度进行分析.

2 结果与讨论

2.1 工件表面质量分析

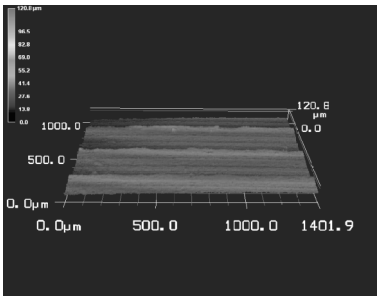
2.1.1 涂层对工件表面质量的影响

扫描电子显微镜观察表明, 在切削条件均为 $V=80$ m/min、切削深度 $a_p=1$ mm、进给量 $f=0.2$ mm/r 的情况下, 使用涂层硬质合金与未涂层的硬质合金刀具切削工件表面时, 表现出了不同的形貌特征, 如图 2 所示. 图 2(a)、(b) 分别表示硬质合金刀具和涂层硬质合金刀具车削 45 # 钢后的工件表面 SEM 图. 可以看出, 图 2(a) 表面不平整明显, 犁沟不规整, 各处高度变化明显较大, 测得硬质合金刀具切削后的取样表面突脊最大高度达到 120.8 μm ; 而图 2(b) 犁沟平整, 各处高度变化较小且取样表面突脊最大高度仅有 57.6 μm , 体现出了涂层刀具在切削典型材料 (如 45 # 钢) 时其切削性能亦会有所改善, 这符合国外学者关于涂层刀具较未涂层刀具具有更小的切削力与摩擦因数的结论^[18].

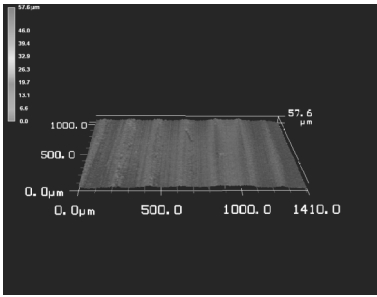
2.1.2 切削速度对工件表面质量的影响

采用单因素法进行切削试验, 得到涂层硬质合金刀具在不同切削速度下的工件表面形貌的激光显微镜三维图 (如图 3 所示), 以及工件表面质量分析参数 (如表 1 所示) 和粗糙度 (如图 4 所示).

分析可知, 在速度 $V_1=80$ m/min 时, 图 3(a) 中工件表面颜色变化较大, 犁沟深度较深, 结合三维图上的二维轮廓曲线可看出该速度下表面轮廓



(a) 硬质合金刀具工件表面



(b) 涂层硬质合金刀具工件表面

图 2 硬质合金刀具和涂层硬质合金刀具切削 45 # 钢时的工件表面 LSM 图

曲线波动范围差较大, 最高点与最低点相差较多, 达 50.7 μm ; 在速度 $V_2=115$ m/min 时, 图 3(b) 中工件表面犁沟深度较深, 二维表面轮廓曲线波动适中, 最高点与最低点相差 32.0 μm ; 在速度 $V_3=162$ m/min 时, 图 3(c) 中工件表面颜色基本一致, 二维曲线波动较平稳, 最高点与最低点相差最小为 27.4 μm , 其粗糙度 27.4 μm 也是三种速度下最小的, 且可看出工件表面在刀具进给方向呈现统一高度.

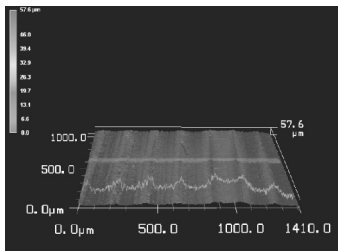
表 1 三种速度下切削 45 # 钢表面质量分析参数

切削速度 V /(m/min)	取样宽度 b / μm	取样突脊最大 高度 $h/\mu\text{m}$	表面轮廓曲线波 动范围差/ μm
80	1410.0	57.6	50.7
115	1410.0	71.9	32.0
162	1410.0	118.6	27.4

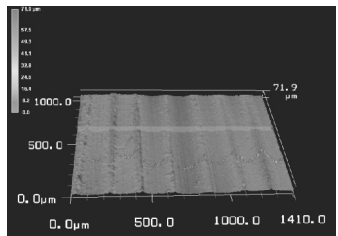
通过上述分析, 可得出涂层硬质合金在相同的切削参数下, 其切削性能要优于未覆涂层的硬质合金. 通过对涂层硬质合金刀具在 $V=80$ m/min、 $V=115$ m/min、 $V=162$ m/min 等三种速度下的切削试验进行对比, 可发现切削速度对于工件表面质量的影响很大, 在进给量 f 和背吃刀量 a_p 选定之后, 可在保证刀具合理耐用度的条件下, 通过选择适合的切削速度能最大程度地保证工件的表面粗糙度.

结合工件三维表面形貌图和各速度下表面质量参数, 可以看出在 $V=162$ m/min 时, 无论是从工件表面轮廓曲线波动还是从表面粗糙度上来看,

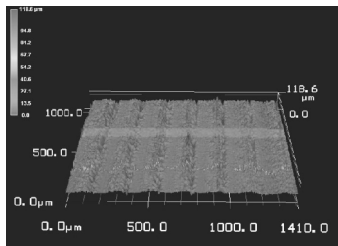
其切削性能都优于其它两种速度. 所以,可假设该涂层刀具在高速条件下加工碳钢效果最好,这也符合涂层硬质合金刀具的最佳切削速度要比普通硬质合金刀具高出 20%~70%的理论依据^[19].



(a)速度 80 m/min 时的工件表面



(b)速度 115 m/min 时的工件表面



(c)速度 162 m/min 时的工件表面

图 3 三种速度下切削 45#钢时的表面 LSM 图

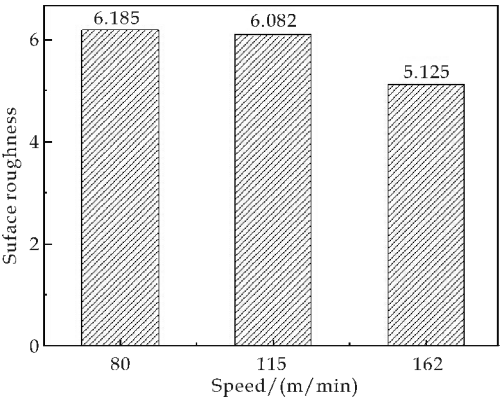


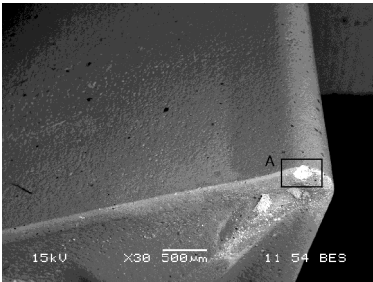
图 4 三种速度下切削 45#钢时的表面粗糙度

2.2 涂层刀具磨损情况分析

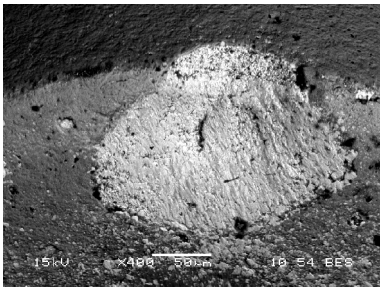
2.2.1 涂层刀具磨损失效现象观察

涂层硬质合金刀具在工业中被广泛应用于高速切削,而在高速切削下,温度、压力都会大幅度提升,高温高压又会使刀具磨损加剧、涂层材料扩散

作用加强,此时易于观察涂层硬质合金刀具的磨损形象. 因此,选择切削速度 $V=162\text{ m/min}$ 时的刀具进行观察,使用扫描电子显微镜观察刀具的磨损形貌. 由图 5(a)分析可知,涂层刀具的刀尖受损严重,发生了脆性破损,前刀面及主切削刃有涂层磨损,并且出现了微崩刃和月牙洼现象;图 5(b)为(a)图中区域 A 局部放大 400 倍的背散射图(BES),可知刀具断面的成分与表面成分明显不同,脆性破损的地方不仅有涂层,还有刀具的基体.



(a)涂层刀具的刀尖 SEM 图



(b)图 5(a)中 A 局部放大 400 倍的背散射图

图 5 刀具磨损区域的 SEM 图

在刀具出现磨损后,将影响到工件的表面质量. 如图 6 所示,刀具表面磨损对 45#钢工件表面造成了擦伤,在 BES 图像下可以清楚地观察到平整的工件表面出现凹坑,其发展方向与切削方向相同,并且工件表面产生了一道道的犁沟,说明刀具发生的微崩刃、不均匀磨损或者涂层破损等对工件的加工表面也造成了一定的影响.

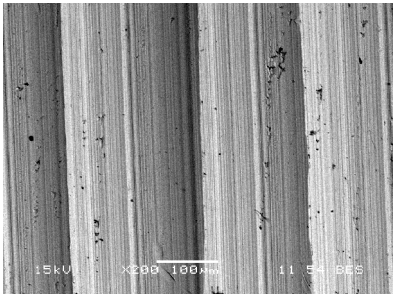


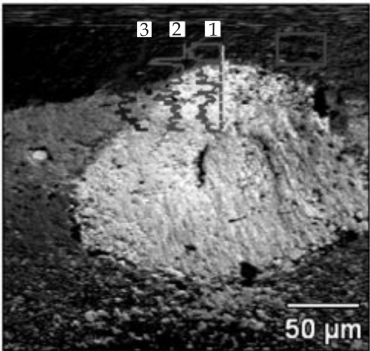
图 6 45#钢表面的 BES 图

2.2.2 涂层刀具磨损机理分析

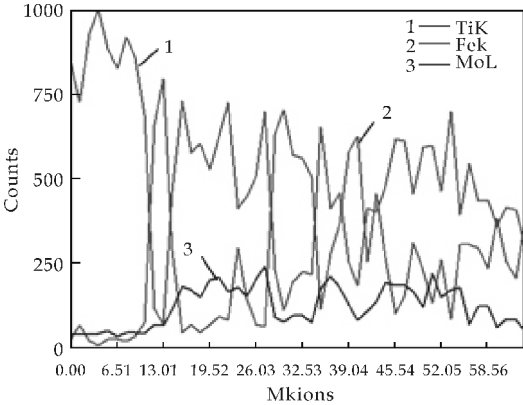
图 7 和表 2 分别为涂层硬质合金刀具切削 45#钢时刀具磨损的 SEM 照片及 EDS 分析结果. 结

合表 2 对图 7(a)方块区域中的材料进行能谱分析,涂层表面有 Ti、Al、N、Fe、O、Mo 等元素,可推测该市购的涂层硬质合金刀具涂层材料为 TiAlN 复合涂层刀具.通过对失效刀具表面的纵截面上刀具基体与涂层交界处的线扫描分析,可以实现对刀具磨损机理的研究.

图 7 为失效刀具前刀面最大磨损处垂直于刀具基体与粘结层交界处的 SEM 照片(如图 7(a)所示)及其上三条实线处的 EDS 线扫描分析结果(如图 7(b)所示).刀具在切削工件初期,实际接触为其上微凸体之间的接触.45# 钢在调质热处理后属于亚共析钢,其中 Si、Mn、Ni 等合金元素会溶于亚共析钢中的铁素体,形成高硬度、高强度的固溶体,表现为工件上的硬质点,这些硬质点极易对刀具造成刮擦,甚至造成刀具上涂层和基体的剥落,如图 7(a)所示,而刀具的磨损则与剥落同时发生;从图 7(b)中可以观察到刀具表面剥落后发生的扩散现象.由 1 号实线上 Ti K 元素的扩散曲线的原子数百分数分布情况可以看出,涂层中的 Ti 元素向刀具基体中发生了扩散;从 3 号实线上 Fe K 元素的扩散曲线可以看出,来自于切屑中的 Fe 元素含量在逐渐向刀具基体中扩散.



(a) 刀具磨损表面的 SEM 图



(b) 刀具磨损表面的 EDS 线扫描结果

图 7 刀具磨损表面的 SEM 图和 EDS 线扫描结果

表 2 图 7(a)方块区域材料的 EDS 扫描结果

元素	电子伏 /KeV	计量	质量/%	原子量/%
N K	0.392	92.65	5.47	6.52
O K	0.525	87.34	0.73	2.02
Al K	1.486	325.26	10.46	15.20
Ti K	4.508	638.47	73.24	68.43
Fe K	6.375	23.31	5.11	4.06
Ni K	7.471	22.86	4.99	3.77
Total			100.00	100.00

在较高切削速度情况下,刀具切削处承受高温高压,扩散现象愈发明显,除了切屑和涂层中的元素扩散到刀具基体外,刀具上的元素也会因温度而扩散到工件中.表 3 为图 8 中 1、2、3 区域的点的能谱分析结果.可以看出,工件切削表面与破损内部成分大体相同,都为 45# 钢的主要成分.而位于破损处边沿的 3 点,其成分与 1、2 点明显不同,出现了 O、Al、Na、Si 等元素,猜测其多来自于刀具中的扩散作用,其中 C 含量明显增加,可能为涂层硬质合金刀具中的 C 元素在高温下扩散造成,若硬质合金刀具中 C 元素扩散严重,则会造成刀具“贫碳”,从而使刀具硬度降低,磨损愈发严重^[20].

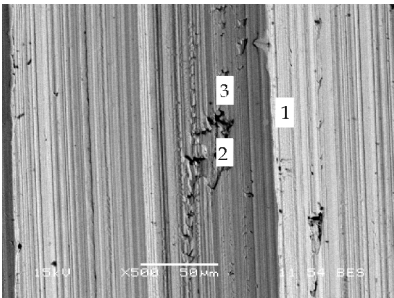


图 8 45# 钢表面破损处的 SEM 图

表 3 图 8 中 1~3 点的 EDS 扫描结果

元素	点 1		点 2		点 3	
	质量 /%	原子量 /%	质量 /%	原子量 /%	质量 /%	原子量 /%
C K	5.68	21.89	4.17	16.84	31.07	65.34
O K	—	—	—	—	1.60	2.52
Na K	—	—	—	—	1.29	1.41
Al K	—	—	—	—	0.36	0.33
Si K	—	—	—	—	0.82	0.74
S K	—	—	—	—	0.34	0.27
Cl K	—	—	—	—	0.46	0.33
K K	—	—	—	—	0.44	0.28
Fe K	94.32	78.11	95.83	83.16	63.62	28.77

粘结磨损往往伴随着扩散现象同时发生^[21].

涂层硬质合金刀具前刀面上的月牙洼最深处的温度最高,故其元素的扩散速度也高,该处又容易发生粘结,形成的粘结层又会因为刀具元素扩散导致的硬度降低而剥落,粘结层的剥落造成了粘结磨损

的进一步发生,与此同时,刀具中的元素不断地向新形成的粘结层扩散.

图 9 为刀具月牙洼处粘结层放大 2 000 倍时的形貌.可以清楚地看到,剥落后的新鲜表面正在形成新的粘结层.因此,涂层硬质合金刀具在高速切削下产生高温高压,使刀具基体、刀具涂层和工件之间的元素因切屑与前刀面、工件与后刀面之间的接触面发生相互扩散,直接改变了材料的化学成分,导致涂层刀具的硬度及韧性受到影响,加快粘结与剥离.其发生的扩散与粘结同步进行,并且相互影响、相互强化.

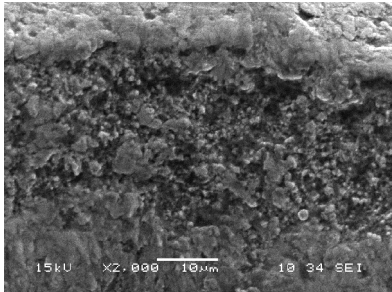
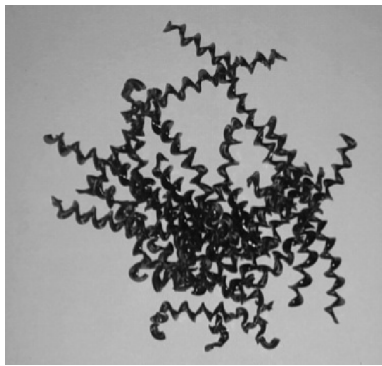


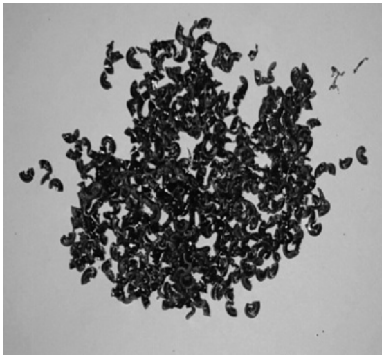
图 9 刀具月牙洼处的粘结层

涂层硬质合金刀具高速切削时,在高温环境下,刀具材料中的一些元素与空气中的 O 元素发生化学反应,生成质软而疏松的氧化产物,使刀具材料中的硬质相颗粒易于被切屑或工件摩擦破坏掉并粘走,从而造成了刀具的氧化磨损^[22-25].从表 2 涂层刀具磨损处及表 3 工件加工表面等的 EDS 分析结果可以看出,均出现了 O 元素,表明空气中的氧渗入摩擦面间与刀具和工件表面的元素发生了氧化反应.这是因为在 $V=162\text{ m/min}$ 条件下,磨损区的高温增加了各元素的活性,加快了摩擦表面的氧化反应,直接导致刀具组成的改变,破坏了其强度和韧性,加速刀具的磨损.此外,由不同速度下产生的切屑的形态(如图 10 所示)亦可以看出:速度的提高造成了切削温度的升高,表现在切屑形态上是其表面颜色越来越暗,原因可能是氧化膜逐渐生成.

切削时产生的高温,不仅会加快氧化磨损,而且还可能造成热应力疲劳,再加上交变机械应力产生的接触疲劳作用,从而在刀具切削刃部分就容易造成疲劳磨损.在高速车削时,刀具快速地切入和离开工件表面,被加工区域所受的载荷突然增加和消失,刀具上所受的拉应力和压应力迅速交替,可造成刀-屑或刀-工件接触区的接触疲劳;此外,在刀具切入加工表面时,会产生平行于切削刃方向的热应力,在刀具离开加工表面时热应力释放,热应



(a)速度 80 m/min 下产生的切屑



(b)速度 115 m/min 下产生的切屑



(c)速度 162 m/min 下产生的切屑

图 10 三种速度下产生的切屑

力疲劳就产生在刀具不断地切入和切出过程中.接触疲劳可造成平行于前刀面的横向裂纹,而热疲劳可造成垂直于前刀面的纵向裂纹,这些裂纹的产生亦会加剧刀具涂层剥落或脆性破损等失效,如图 5 所示.

综上所述,刀具磨损是在上述机理的共同作用下完成的.在刀具切削刃区域,由于切削力和切削热的共同影响,发生在该区域的扩散作用、粘结磨损、氧化磨损与疲劳磨损等的综合作用,导致了切削刃附近前刀面与后刀面磨损明显,易产生月牙洼和脆性破损等失效形式.

3 结论

(1)在给定进给量和背吃刀量的条件下,采用

涂层硬质合金刀具切削 45 号钢,当切削速度 $V=162\text{ m/min}$ 时,工件加工表面较 $V=80\text{ m/min}$ 和 $V=115\text{ m/min}$ 下更光整,且测得其表面粗糙度较为理想为 $Ra=5.125\text{ }\mu\text{m}$.

依此做出速度趋势预测,认为切削速度在 $V=160\text{ m/min}$ 之后为涂层刀具加工的最佳速度,同时考虑工件表面加工质量的需要,可选择涂层刀具最佳切削速度宜在 $160\sim 200\text{ m/min}$ 之间.

(2)涂层硬质合金刀具在 $V=162\text{ m/min}$ 时,车削 45 号钢时刀具的主要失效形式为刀尖及前刀面破损和涂层磨损. 刀具磨损机理为粘结磨损、氧化磨损和疲劳磨损为主,且为各磨损机理的综合作用所致.

可以看出,涂层硬质合金刀具在提高切削性能的同时,并未避免刀具在切削时产生的磨损现象. 因此,寻找在切削时可产生自润滑作用的刀具材料才能从根本上提高切削性能.

参考文献

[1] 张勤俭,赵路明,刘敏之,等. 刀具涂层技术的研究现状和发展趋势[J]. 有色金属科学与工程,2014,5(2):20-25,32.

[2] 陈 颢,羊建高,王宝健,等. 硬质合金刀具涂层技术现状及展望[J]. 硬质合金,2009,26(1):54-58,64.

[3] 傅小明,吴晓东. 硬质合金刀具涂层技术的研究进展[J]. 江西冶金,2004,24(2):32-36,45.

[4] 郭 杰,徐 看,刘利国,等. 刀具涂层技术现状与发展趋势[J]. 工具技术,2014,48(3):3-7.

[5] 文东辉,刘献礼,严复钢,等. 干式切削刀具材料的现状[J]. 机械工程师,2001(9):5-7.

[6] 谢 宏,肖逸锋,贺跃辉,等. 硬质合金涂层刀具研究的新进展[J]. 中国钨业,2006,21(2):33-36,44.

[7] 张文毓. 硬质合金涂层刀具研究进展[J]. 稀有金属与硬质合金,2008,36(1):59-63.

[8] 刘海浪,羊建高,黄如愿. 硬质合金涂层刀具研究进展[J]. 凿岩机械气动工具,2009(2):52-59.

[9] 龙震海,王西彬,刘志兵. (Ti,Al)N 涂层硬质合金刀具高速铣削 30CrNi₄MoV 钢时的磨损机理[J]. 北京理工大学学报,2004,24(11):942-946.

[10] 王新永,庞思勤. AlCrN 涂层硬质合金切削高温合金耐度对比实验[J]. 北京理工大学学报,2012,32(5):450-454.

[11] 贾庆莲,乔彦峰. 涂层硬质合金刀具磨损机理的研究[J]. 工具技术,2005,39(11):37-40.

[12] 于启勋. 现代刀具材料系列讲座(六)新型硬质合金-表面涂层硬质合金[J]. 机械工程师,2001(6):67-69.

[13] 蔡志海,胡佳帅,杜月和,等. TiN 基复合涂层硬质合金刀具的力学性能与切削性能研究[J]. 装甲兵工程学院学报,2007,21(2):87-90.

[14] 王社权,陈康华,徐银超,等. 基体梯度结构对 TiN 涂层硬质合金力学和切削性能的影响[J]. 中国有色金属学报,2011,21(4):804-809.

[15] 焦 黎,李 亭,王西彬,等. 涂层硬质合金刀具切削超高强度钢 35CrMnSi 磨损机理研究[J]. 北京理工大学学报,2013,33(1):22-25,36.

[16] 王增全,刘小胡,王俊波,等. 硬质合金涂层刀片磨损寿命的评估计算[J]. 工具技术,2014,48(6):22-24.

[17] 姜增辉,王琳琳,石 莉,等. 硬质合金刀具切削 Ti₆Al₄V 的磨损机理及特征[J]. 机械工程学报,2014,50(1):178-184.

[18] J Audy,K N Strafford,C Subramanian. The efficiency of un-coated and coated tool systems in the machining of low carbonsteel assessed through cutting force measurements[J]. Surface and Coatings Technology,1995,76-77:706-711.

[19] 李安海,赵 军,罗汉兵,等. 高速干铣削钛合金时涂层硬质合金刀具磨损机理研究[J]. 摩擦学报,2012,32(1):40-46.

[20] Kathrein M,Schintlmeister W,Wallgram W,et al. Doped CVD Al₂O₃ coatings for high performance cutting tools [J]. Surface & Coatings Technology,2003,163-164:181-188.

[21] 李广旭,刘 强,李刘合,等. 纳米 TiAlN 涂层硬质合金刀具高速铣削 AerMet100 钢的磨损机理[J]. 摩擦学报,2010,30(2):150-156.

[22] 张永振. 材料的干摩擦学[M]. 北京:科学出版社,2012:139-143.

[23] Wayan Darmawan,Chiaki Tanaka,Hiroshi Usuki,et al. Performance of coated carbide tools in turning wood-based materials: Effect of cutting speeds and coating materials on the wear characteristics of coated carbide tools in turning wood-chip cement board[J]. Journal of Wood Science,2001,47(5):342-349.

[24] H. Shao,L. Li,L. J. Liu,et al. Study on machinability of a stellite alloy with uncoated and coated carbide tools in turning[J]. Journal of Manufacturing Processes,2013,15(4):314-319.

[25] Chao Xue,Wuyi Chen. Adhering layer formation and its effect on the wear of coated carbide tools during turning of a nickel-based alloy[J]. Wear,2011,270(11):895-902.



* 文章编号:1000-5811(2015)05-0153-04

凹六边形蜂窝芯材共面准静态力学行为

孙德强¹, 张小强¹, 王复会², 高 芬¹, 赵建伟¹, 刘 淼³

(1. 陕西科技大学 轻工与能源学院, 陕西 西安 710021; 2. 沂水县姚店子初级中学, 山东 临沂 276402; 3. 施耐德电气(中国)有限公司 西安分公司, 陕西 西安 710077)

摘 要:为了研究共面准静态压缩载荷作用下凹六边形蜂窝芯材的力学行为,设计了相关有限元分析模型. 基于该模型,进行了大量有限元模拟计算. 将计算得到的变形模式、响应曲线和峰应力值分别以图、力位移曲线和数据表的形式列出. 壁厚边长比和扩展角对准静态峰应力的影响进行了详细讨论,基于有限元计算结果给出了准静态峰应力与结构参数之间的经验关系式.

关键词:凹六边形蜂窝芯; 共面准静态压缩; 变形模式; 准静态峰应力

中图分类号:TB484.1;TB487

文献标志码:A

In-plane quasi-static mechanical behavior of cissoidal hexagonal honeycomb cores

SUN De-qiang¹, ZHANG Xiao-qiang¹, WANG Fu-hui², GAO Fen¹,
ZHAO Jian-wei¹, LIU Miao³

(1. College of Light Industry and Energy, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Yaodianzi Primary Middle School of Yishui County, Linyi 276402, China; 3. Schneider Electric (China) Co., Ltd. Xi'an Branch, Xi'an 710077, China)

Abstract: To present the mechanical behaviors of cissoidal hexagonal cores under the in-plane quasi-static compression loadings, a finite element model is introduced. Based on this model many finite element simulations were carried out. The calculated deformation processes, response curves and values of plateau stress are presented in the forms of diagrams, force-displacement curves or data tables, respectively. The influences of ratio of cell wall thickness to edge length and expanding angle on the quasi-static plateau stress are discussed in detail. The empirical expressions of quasi-static plateau stress in terms of configuration parameters are given based on the FE simulation results.

Key words: cissoidal hexagonal honeycomb cores; in-plane quasi-static crushing; deformation mode; quasi-static plateau stress

0 引言

轻质凹六边形蜂窝芯材是一种具有良好缓冲性能的二维多孔材料,可作为缓冲材料应用于建

筑、航空制造、包装、军事、交通运输等领域. 凹六边形蜂窝芯材的结构如图 1 所示,其典型的周期性结构单元有 4 个倾斜边长为 l 厚度为 t 的孔壁和 2 个边长为 h 厚度为 t 的孔壁. 整个蜂窝芯的深度为 b .

* 收稿日期:2015-05-03

基金项目:国家自然科学基金项目(51575327); 陕西省科技厅自然科学基金项目(2010JQ1011); 陕西省教育厅专项科研计划项目(11JK0534); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ12-15); 陕西科技大学校级大学生科技创新项目(2014); 陕西省教育厅质量工程项目(2014)

作者简介:孙德强(1976—),男,山东沂水人,教授,博士,研究方向:多孔材料力学性能测试与仿真、计算机辅助技术与软件开发

t/l 表示孔壁厚度与边长比, h/l 为边长比, θ 为扩展角. 关于二维多孔材料的力学性能人们已经做了大量的研究工作. Gibson 和 Ashby^[1] 从理论上系统总结了二维多孔材料的静态力学性能, 并指出凹六边形蜂窝芯材具有负泊松比. Wang 和 McDowell^[2] 利用能量法推导了各种二维多孔材料共面峰应力的计算公式. Wierzbicki^[3] 最早给出了六边形蜂窝芯材的异面峰应力计算公式. 尽管实验法可用来研究二维多孔材料的力学性能^[4-7], 但由于样品制作的难度或难以准备尺寸足够丰富的样品进行试验, 所以有限元法被广泛用于研究二维多孔材料的力学行为^[8-17]. 已有相关文献针对正方形、六边形、圆形、瓦楞形等多种结构形式的二维多孔材料进行了研究, 在这些关于二维多孔材料力学行为的文献中, 关于凹六边形蜂窝芯材的静动态力学性能的研究较少.

本文将借助 ANSYS/LS-DYNA 有限元分析软件, 利用有限元法来揭示凹六边形蜂窝芯材的共面(如图 1 的 x_1 轴方向)准静态力学行为.

1 有限元模型

Sun 和 Zhang(2009)^[12] 遵循已有的二维多孔材料共面冲击分析有限元建模方法, 建立了双壁厚六边形蜂窝芯材共面冲击分析的可靠有限元模型, 在此使用相类似的模型. 典型的凹六边形蜂窝芯材共面准静态分析的有限元模型示意图如图 2 所示, 模型中的单元结构参数为 $l=3\text{ mm}$, $h/l=2.5$, $\theta=30^\circ$, $t=0.15\text{ mm}$. 凹六边形蜂窝芯材样品置于两个刚性压板之间, 模拟周期性边界条件样品所有节点的在 x_3 方向的位移被约束为 0, 以确保共面应变状态. 刚性支撑板 P_2 固定, 刚性压板 P_1 以较低的压缩速度 v 沿 x_1 轴方向向下运动, 使得样品最终被完全压溃. 模拟采用有限元分析软件 ANSYS/LS-DYNA. 样品所有孔壁采用长方形 5 个积分点的 Belytschko-Tsay 壳单元进行映射网格划分, 单元边长为 0.3 mm . 在变形过程中凹六边形蜂窝样品的外表面可能会相互接触, 被定义为自动单面接触, 在样品和两个刚板之间定义自动面面接触, 摩擦系数为 0.02. 样品的基材选用双线性应变硬化材料模型, 该类典型材质是铝合金材料, 各力学参数为: 弹性模量 $E_s=68.97\text{ GPa}$, 屈服应力 $\sigma_{ys}=292\text{ MPa}$, 正切刚度 $E_{tan}=689.7\text{ MPa}$, 泊松比 $\nu_s=0.35$, 密度 $\rho_s=2\,700\text{ Kg/m}^3$. 在准静态载荷作用下, 基材的力学行为视为与应变率无关. 试验性模拟确定了样品的单元数量, 样品单元数量应大于

143 个, 样品的深度为 10 mm .

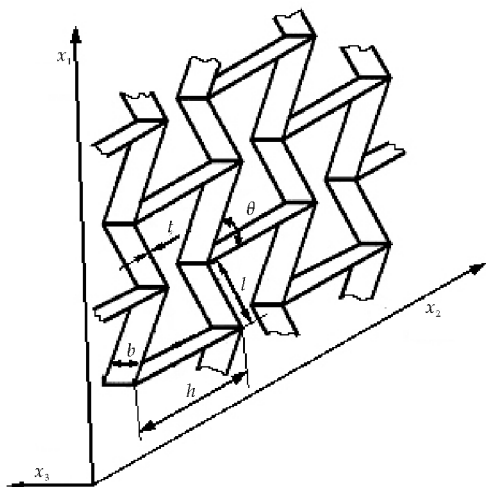


图 1 凹六边形蜂窝芯材的结构

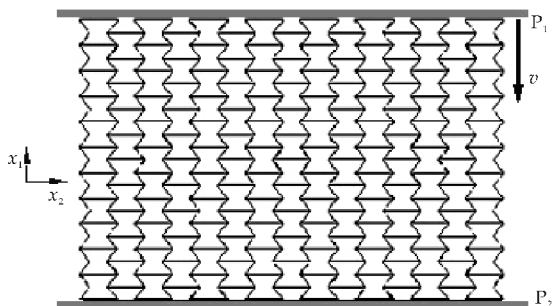
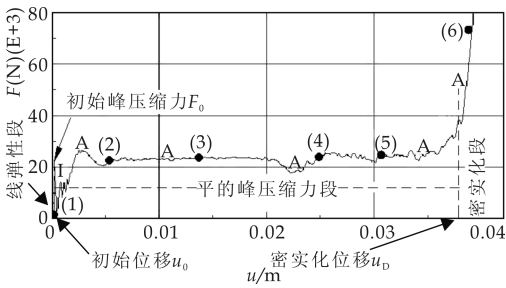


图 2 凹六边形蜂窝芯材共面准静态压缩有限元模型 ($l=3\text{ mm}$, $h/l=2.5$, $\theta=30^\circ$, $t=0.15\text{ mm}$)

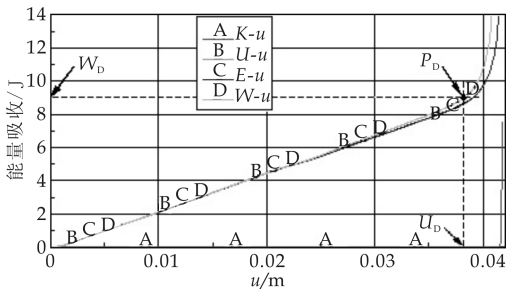
2 分析原理

利用 LSPREPOSTD 来处理所有有限元模拟结果, 以获取相应的响应曲线. 图 3 为典型的凹六边形蜂窝芯材共面响应曲线. F 为刚性压板与样品间的接触力, 称为压缩力; u 为压板的位移, K 为样品的动能, U 为样品的应变能, W 为压缩力 F 所做的功, E 为样品吸收的总能量.

对于凹六边形蜂窝芯材, 共面准静态压缩载荷作用下样品会经历线弹性段、平的峰压缩力段和密实化段的变形过程(如图 3(a)所示). 线弹性段末处的点 I 对应初始位移(u_0)和初始峰压缩力(F_0). 平的峰压缩力段过后, 点 P_D 处密实化开始, 此时 $W-u$ 曲线上出现了向上弯曲的拐点. 很明显, 在密实化阶段能量吸收虽然较多但同时压缩力也急剧增加. 因此在实际缓冲应用中, 外部的冲击能量应该在密实化之前被吸收掉. 共面准静态峰应力 σ_p 决定了凹六边形蜂窝芯材的能量吸收能力, $W-u$ 曲线上相应 u_0 和 u_D 的功分别为 W_0 和 W_D , 则共



(a) $F-u$



(b) $K-u$ 、 $E-u$ 、 $U-u$ 和 $W-u$

图 3 凹六边形蜂窝芯材共面准静态压缩响应曲线($l=3\text{ mm}$, $h/l=2.5$, $\theta=45^\circ$, $t=0.15\text{ mm}$)

面准静态峰应力为：

$$\sigma_p = (W_D - W_0) / (A_0(u_D - u_0)) \quad (1)$$

其中, A_0 表示样品压缩方向上的横截面面积.

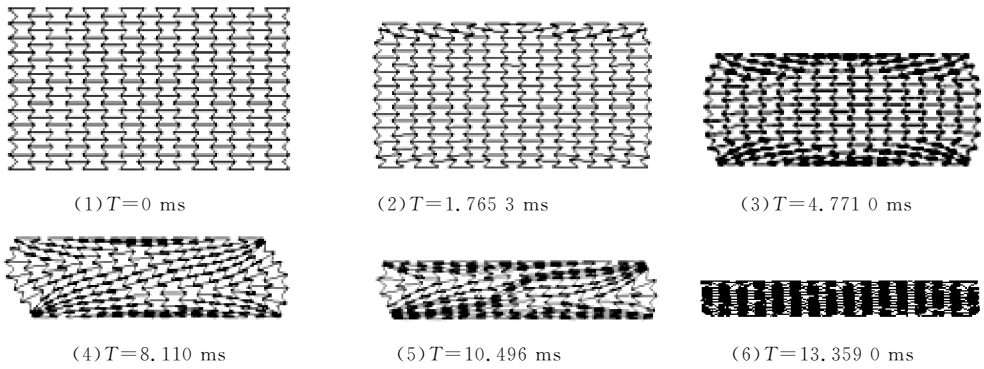


图 4 凹六边形蜂窝芯材不同类静态形变阶段的变形图($l=3\text{ mm}$, $t=0.15\text{ mm}$, $h/t=2.5$, $\theta=45^\circ$)

3.2 准静态峰应力

Qiu 等(2009)^[17]利用有限分析法分析了典型的周期性二维多孔材料准静态峰应力,该方法考虑了弹性和大变形的影响,根据响应曲线的特点将二维多孔材料划分为以弯曲和膜应力为主的两类.根据模拟结果可以看出,具有较小扩展角的凹六边形蜂窝芯材是典型的以弯曲应力为主的结构材料,而具有较大扩展角的凹六边形蜂窝芯材是典型的以膜应力为主的结构材料.但对这两种典型的结构材料,共面准静态峰应力都与 $(\bar{\rho})^2$ 成正比.共面准静态峰应力 σ_p 表示为

$$\sigma_p = k_{ys}(\bar{\rho})^2 \quad (2)$$

在准静态压缩载荷条件下, K 值很小以至于 E 和 U 近似相等. 根据有限元模拟结果来看, 在 $v=3\text{ cm/s}$ 压缩速度下在密实化之前样品中的动能低于总能量吸收的 2%, 此时, 准静态峰应力近似等于静态峰应力^[18]. 所以, 所有的准静态模拟采用的压缩速度都为 3 cm/s .

3 结果与讨论

3.1 变形模式

由计算结果可以看出, 不同结构参数下凹六边形蜂窝芯材的都会表现出类似的准静态压缩变形模式, 典型的变形图如图 4 所示. 图 4 所示的 6 个变形图对应于图 3(a) 的点 (1)~(6), 均匀的弹性变形过后, 靠近压缩板的前三行蜂窝单元首先越过弹性变形出现“W”型的塑性变形坍塌带(如图 4(1)和(2)所示). 当第一个“W”型的坍塌带扩展到蜂窝单元的第五行时, 第二个“M”型的坍塌带在靠近支撑板的最后三排单元出现(如图 4(3)所示). 坍塌带不断向中间蔓延, 到达一定程度时样品中间的蜂窝单元开始出现模糊的“X”型的变形模式, 这种变形会延伸至样品的左右两侧(如图 4(4)所示). 所有的坍塌带逐渐推进直至上下两层的局部坍塌带接触并完全压溃紧密化(如图 4(5)和(6)所示).

其中, k 是与扩展角和 h/l 有关的常数, σ_{ys} 是蜂窝基材的屈服应力. 凹六边形蜂窝芯材的相对密度 $\bar{\rho}$ 为:

$$\bar{\rho} = (2h + 4l - 2t/\sin\theta - t/\tan\theta) / (1/(4(h - l\cos\theta)\sin\theta))(t/l) \quad (3)$$

在 h/l 和 θ 取三组不同值的情况下, 通过改变 t/l 的值进行了大量计算, 求得的准静态峰应力值如表 1 所示. 从计算结果可以看出, 公式(2)适用于凹六边形蜂窝芯材. 根据表 1 的计算结果, 利用最小二乘法可以得到对应的 k 值, k 值列于最后一列.

表 1 不同壁厚边长比下凹六边形蜂窝样品的共面准静态应力和 k 值

h/l 和 $\theta/(^{\circ})$		t/mm								k
		0.02	0.05	0.08	0.1	0.15	0.2	0.25	0.3	
σ_p /MPa	$h/l=1.5$ 和 $\theta=60^{\circ}$	0.001 883	0.010 720	0.026 861	0.046 446	0.205 971	0.311 503	0.549 208	0.873 279	0.074 5
	$h/l=2.5$ 和 $\theta=40^{\circ}$	0.001 512	0.015 070	0.033 921	0.061 197	0.287 024	0.558 035	0.809 197	1.194 470	0.139 1
	$h/l=2.0$ 和 $\theta=30^{\circ}$	0.001 378	0.014 116	0.027 786	0.063 461	0.281 334	0.512 879	0.803 699	1.175 717	0.036 4

表 2 不同扩展角下凹六边形蜂窝样品的 k 值

h/l		$\theta/(^{\circ})$							
		10	20	30	40	50	60	70	80
k	$h/l=2.0$	0.001 0	0.004 9	0.014 5	0.030 0	0.055 0	0.106 9	0.132 2	0.137 4
	$h/l=2.5$	0.003 7	0.012 9	0.028 7	0.053 4	0.075 6	0.111 0	0.111 8	0.149 4
	$h/l=3.0$	0.012 6	0.037 3	0.078 3	0.131 3	0.222 2	0.318 8	0.422 0	0.579 8

为了探究扩展角对准静态峰应力的影响,在 h/l 取三个不同值的情况下,在某一扩展角下针对不同壁厚值进行更多有限元模拟计算,利用最小二乘法得到的 k 值列于表 2. 可以看出,当 h/l 值不变时 k 值与扩展角成如下二次曲线关系:

$$k=a\theta^2+b\theta+c$$

(4)

其中 a 、 b 、 c 是由凹六边形蜂窝芯材的 h/l 值决定的系数, θ 的单位为弧度.

通过最小二乘法可以得到,当 h/l 分别取 2.0, 2.5 和 3.0 时,对应的 k 值分别为 $k=0.061\ 9\theta^2+0.031\ 9\theta-0.012\ 9$, $k=0.025\ 9\theta^2+0.081\theta-0.015\ 4$ 和 $k=0.321\ 9\theta^2-0.048\ 2\theta+0.0131$.

综上所述,在 h/l 值恒定时凹六边形蜂窝芯材准静态峰应力的经验公式可表示为:

$$\sigma_p/\sigma_{ys}=(a\theta^2+b\theta+c)$$
$$[(2h+4l-2t/\sin\theta-t/\tan\theta)$$
$$(1/(4(h-l\cos\theta)\sin\theta))]^2(t/l)^2$$

(5)

4 结论

在本论文中,通过使用有限元分析软件 ANSYS/LS-DYNA,设计了凹六边形蜂窝芯材共面准静态压缩的有限元模型,揭示了其共面准静态力学行为. 利用该模型在多种结构参数下进行了大量的模拟计算,变形过程、响应曲线和峰应力等计算结果分别以图、应力应变曲线和数据表的形式呈现. 关于壁厚边长比和扩展角对凹六边形蜂窝准静态峰应力影响,做了详细讨论,基于有限元计算结果给出了相关的经验公式.

参考文献

[1] Gibson L J, Ashby M F. Cellular solids: Structures and properties[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.

[2] Wang A J, McDowell D L. In-plane stiffness and yield strength of periodic metal honeycombs[J]. Journal of Engineering Materials and Technology, 2004, 126 (2): 137-

156.

[3] Wierzbicki T. Crushing analysis of metal honeycombs[J]. International Journal of Impact Engineering, 1983, 1 (2): 157-174.

[4] Wu E, Jiang W S. Axial crush of metallic honeycombs[J]. International Journal of Impact Engineering, 1997, 19 (5-6): 439-456.

[5] Zhu H X, Mills N J. The in-plane non-linear compression of regular honeycombs[J]. International Journal of Solids and Structures, 2000, 37 (13): 1 931-1 949.

[6] 王 虹, 王文明, 胡兵林, 等. 纸蜂窝材料的有效缓冲及其预压缩试验[J]. 包装工程, 2012, 33 (1): 20-23.

[7] Yamashita M, Gotoh M. Impact behavior of honeycomb structures with various cell specifications- numerical simulation and experiment[J]. International Journal of Impact Engineering, 2005, 32 (1-4): 618-630.

[8] Levent A, Alastair F J, Bernd H K. Numerical modeling of honeycomb core crush behavior[J]. Engineering Fracture Mechanics, 2008, 75 (9): 2 612-2 630.

[9] Liu Y, Zhang X C. The influence of cell micro-topology on the in-plane dynamic crushing of honeycombs[J]. International Journal of Impact Engineering, 2009, 36 (1): 98-109.

[10] 孙玉瑾, 骆光林. 六边形蜂窝芯材异面冲击性能的有限元研究[J]. 包装工程, 2012, 33 (17): 60-62, 73.

[11] 黄颖为, 冯俊华, 孙德强. 正方形金属蜂窝材料共面力学性能的仿真分析[J]. 包装工程, 2009, 30 (4): 18-20, 36.

[12] Sun D, Zhang W. Mean in-plane plateau stresses of hexagonal honeycomb cores under impact loadings[J]. Composite Structures, 2009, 91 (2): 168-185.

[13] 孙德强, 罗显洲, 方众望, 等. 多层规则排列圆形铝蜂窝共面缓冲优化[J]. 包装工程, 2014, 35 (19): 29-33.

[14] 孙德强, 方众望, 罗显洲, 等. 多层 U 形 A 瓦楞结构材料的共面力学性能[J]. 包装工程, 2014, 35 (13): 8-12.

[15] 孙德强, 孙玉瑾, 郑波波, 等. 正方形蜂窝芯材共面冲击力学性能[J]. 包装工程, 2014, 35 (3): 1-5.

[16] 孙德强, 孙玉瑾, 郑波波, 等. 六边形蜂窝芯异面类静态压缩力学行为的仿真分析[J]. 包装工程, 2014, 35 (1): 18-22.

[17] Qiu X, Zhang J, Yu T X. Collapse strength of periodic planar lattices under uniaxial compression, part II: Dynamic crushing based on finite element simulation[J]. International Journal of Impact Engineering, 2009, 36 (10-11): 1 231-1 241.

[18] 王青春, 范子杰. 利用 Ls-Dyna 计算结构准静态压溃的改进方法[J]. 力学与实践, 2003, 25 (3): 20-23.

* 文章编号:1000-5811(2015)05-0157-06

塔式起重机附墙后塔身受力分析

刘 金, 黄国健*, 卢立东, 王新华, 张 桢, 陈 敏

(广州特种机电设备检测研究院, 广东 广州 510663)

摘 要:为验证某塔式起重机(塔吊)附墙后塔身应力计算工程经验算法的准确性,对塔吊附墙后塔身的受力状况进行探讨,以提高附墙后塔身应力计算的准确性.以某台塔吊模型为例,首先利用经验算法对附墙后塔身的应力进行分析计算,然后对塔身进行理论受力分析,推导出塔身的应力状况,接着通过有限元分析得到更为准确的塔身应力值,最后,将通过这三种方法获取的应力值进行对比分析.对比分析结果表明:经验算法的结果与有限元分析的结果存在较大偏差,其中最大应力偏差达 81.8 MPa;而理论受力分析的结果与有限元分析的结果较接近,最大应力偏差为 8.4 MPa.由此表明该工程经验算法在某些场合下误差较大,需要进行修正,建议使用理论受力分析或有限元分析.

关键词:塔式起重机;附墙;塔身;受力探讨

中图分类号:TH113 **文献标志码:**A

Forces analysis on tower body of tower crane after attached to wall

LIU Jin, HUANG Guo-jian*, LU Li-dong, WANG Xin-hua,
ZHANG Zhen, CHEN Min

(Guangzhou Academy of Special Equipment Inspection & Testing, Guangzhou 510663, China)

Abstract: In order to verify the accuracy of a stress empirical algorithm for tower body of tower cranes after attached to wall, the force situation of tower body of tower crane after attached to wall was acted to improve the accuracy of stress calculation for tower body. Taking a tower crane's model as an example, firstly, the stress of tower body was calculated by the empirical algorithm, secondly, the force situation of tower body was analyzed to be deduced the stress by theoretical stress analysis, then, more accurate stress of tower body was obtained by finite element analysis, finally, the comparative analysis of the stress values obtained by three methods was done. Comparative analysis results indicate that there was a big deviation between the results of empirical algorithm and finite element analysis, the biggest deviation was 81.8 MPa, and that the results of theoretical stress analysis and finite element analysis were more closer, the biggest deviation was only 8.4 MPa. The error of the empirical algorithm is big, and the empirical algorithm is needed to revise, the theoretical stress analy-

* 收稿日期:2015-04-29

基金项目:广东省安监总局安全生产重大事故防治关键技术科技项目(2015AQ);广东省质量技术监督局科技项目(20149702);广东省珠江科技新星专项项目(2013075);广东省特种设备科技协作平台科技计划项目(2014SEK003, 2014SEK002, 2014SEK001)

作者简介:刘 金(1986—),男,湖南衡阳人,工程师,硕士,研究方向:仿真分析与风险监测

通讯作者:黄国健(1981—),男,广东清远人,高级工程师,博士,研究方向:特种机电设备安全健康监测, guojianhuang@gmail.com

sis and finite element analysis are recommended to use.

Key words: tower crane; attached to wall; tower body; forces acting

0 引言

塔式起重机(塔吊)具有工作效率高、回转半径大、起升高度大、操作方便以及结构模块化便于安装、拆卸及运输等特点,鉴于塔吊的上述优点,它在建筑安装工程中得到了广泛地应用,并成为一种重要的施工机械^[1]. 塔吊作为一种重要的施工机械,但也伴随着危险多发性,鉴于塔吊的重要性和危险性,广大专家学者对其受力状况进行了分析探讨.

Liu Qing 等对塔吊在工作状态下的应力进行了分析^[2]; Lanfeng Yu 对塔吊的静态刚度进行了分析,并提出了静态刚度的控制方法^[3]; 刘毅对起重臂结构强度进行了分析计算,可为起重臂的设计提供参考^[4]; HOU Xiao-ting 等通过对塔吊进行受力分析,进而对塔吊结构进行优化^[5]; R. Mijailović 等对吊臂进行了优化设计的研究^[6]; 朱冰等对塔吊进行了动力学分析,分析了塔吊起吊和卸载时的动态响应^[7]; 王武奇分析了塔吊在地震影响下的响应,为提高塔吊的抗震性提供了参考^[8].

Yongqiang Gu 等^[9]和 Zhi Sun 等^[10]对强烈风载荷作用下塔吊的响应进行了研究,可为提高塔吊的抗风性提供参考; 赵威威等通过对塔吊进行疲劳载荷分析,提出了一种疲劳寿命分析方法^[11]; 王冬明在对塔吊进行动力学分析的基础上,对塔吊的动态监测技术进行了研究^[12]; 张晓霞等对柔性附着塔吊的塔身进行了有限元分析^[13]; 曹晔等则对柔性附着塔吊结构性能进行了研究^[14]; 广州特种设备检测研究院在塔吊受力分析方面做了一些包括有限元建模与分析、模态分析、附墙杆件受力分析等的研究^[15-17].

广大专家学者围绕塔吊受力状况进行了大量分析,但并未针对目前工程界广泛运用的一种塔吊附墙后塔身应力的经验算法(详见下文)进行分析、验证,而该经验算法因为适用场合较窄而时常受到塔吊检测人员、设计人员及使用人员等的质疑. 本文将对该经验算法进行分析,并借助理论受力分析和有限元分析进行对比验证,以分析该经验算法的准确性.

1 经验算法

在工程界,针对最高附墙以下塔身主弦杆的应力计算,通常会采用一种简化的经验算法,即认为

最高附墙以下塔身任一横截面所受的弯矩约等于最高附墙处塔身横截面所受的弯矩,其所受的重力即为该截面以上所有部件的重力,详细内容如下.

以某台塔吊为例,如图 1 所示,该塔吊在最大幅度时额定起重量为 3 t,工作幅度 2~35 m,最大起重力矩为 1 029 kN·m,起升高度 80 m,整机高度为 89 m,主体结构材料为 Q235B. 对最大幅度下起吊额定载荷时最高附墙以下塔身的受力情况进行分析,文中三种算法均以该塔吊为分析对象.

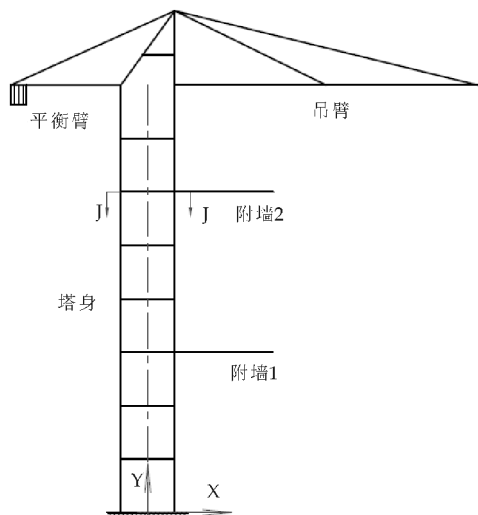


图 1 某塔吊示意图

塔身由标准节组成,附墙 1 以下有 7 个标准节,附墙 2 以下有 13 个标准节,附墙 2 以下的 13 个标准节及以上的 1 个标准节从下到上依次命名为标准节 1、标准节 2、…、标准节 14,每个标准节高为 3 m,长和宽均为 1.7 m. 图 2 为标准节示意图,标准节由 4 根主弦杆和若干竖杆及斜杆组成,本文重点分析主弦杆的受力情况,所以图中主要体现主弦杆. 为了便于分析,约定图 1 中吊臂一侧为塔吊的前侧,平衡臂一侧为塔吊的后侧.

图 2 与图 1 的 X、Y 轴指示方向一致,坐标轴原点为标准节中心,约定图 2 中 X 轴正方向一侧为标准节前侧,Z 轴正方向一侧为标准节右侧. 由于塔吊结构的对称性,标准节的左右侧受力情况一致,所以只选取标准节的右侧两根主弦杆进行受力分析,并约定位于前侧的主弦杆为前主弦杆,位于后侧的主弦杆为后主弦杆. 为了进行对比分析,对每段标准节的上半节的前主弦杆和后主弦杆的中点进行受力分析,即图 2 中的 A_i 点和 B_i 点, A_i 点和 B_i 点所在的横截面记为 i 截面,文中 $i=1, 2,$

...,14.

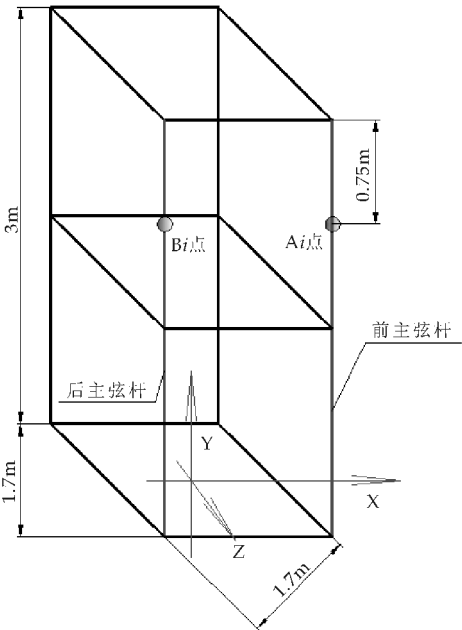


图 2 标准节示意图

将图 1 中附墙 2 处 J-J 截面以上所有部件及载荷产生的相对塔身中心线的弯矩叠加,即可求得 J-J 截面受到的弯矩 $M_0=877.645\text{ kN}\cdot\text{m}$,约定使塔吊前倾的弯矩为正.将标准节 i 的 i 截面所受的弯矩记为 M_i ,则 $M_i=M_0$.

则标准节 i 的 A_i 点由于弯矩产生的应力为:

$$\sigma_{A_iM_i}=-\frac{M_i}{2L_0S_0}=-68.945\text{ MPa}\tag{1}$$

式中, $L_0=1.7\text{ m}$,为标准节宽度, $S_0=0.003\,744\text{ m}^2$,为主弦杆的截面积.

同理易求得标准节 i 的 B_i 点由于弯矩产生的应力为: $\sigma_{B_iM_i}=-\sigma_{A_iM_i}=68.945\text{ MPa}$.

J-J 截面所受到的等效重力 G_0 为截面以上所有部件的重力及载荷,易求得 $G_0=311.875\text{ kN}$.假设标准节的质量按高度方向均匀分配,则标准节 i 的 i 截面所受的重力为:

$$G_i=G_0+\frac{-4i+53}{4}\times M_bg\tag{2}$$

式中, $M_b=740\text{ kg}$,为标准节的质量, $g=9.8\text{ N/m}^2$,为重力加速度.

则标准节 i 的 A_i 点和 B_i 点由于重力产生的应力为:

$$\begin{aligned}\sigma_{A_iG_i}=\sigma_{B_iG_i} &= -\frac{G_i}{4S_0}= \\ &= -\frac{4G_0+(-4i+53)M_bg}{16S_0}\end{aligned}\tag{3}$$

综上,可得到标准节 i 的 A_i 点和 B_i 点的总应力分别为:

$$\begin{aligned}\sigma_{A_i} &= \sigma_{A_iM_i} + \sigma_{A_iG_i} = \\ &= -\frac{M_i}{2L_0S_0} - \frac{4G_0+(-4i+53)M_bg}{16S_0} = \\ &= (0.484i-96.186)\text{ MPa}\end{aligned}\tag{4}$$

$$\begin{aligned}\sigma_{B_i} &= \sigma_{B_iM_i} + \sigma_{B_iG_i} = \\ &= \frac{M_i}{2L_0S_0} - \frac{4G_0+(-4i+53)M_bg}{16S_0} = \\ &= (0.484i+41.704)\text{ MPa}\end{aligned}\tag{5}$$

由公式(4)和(5)可求得标准节 i 的 A_i 点和 B_i 点的总应力,如表 1 所示.

表 1 经验算法求得的各标准节应力汇总表

	标准节 i													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
A_i	-95.7	-95.2	-94.7	-94.3	-93.8	-93.3	-92.8	-92.3	-91.8	-91.3	-90.9	-90.4	-89.9	-89.4
B_i	42.2	42.7	43.2	43.6	44.1	44.6	45.1	45.6	46.1	46.5	47.0	47.5	48.0	48.5

注:单位:MPa

2 理论受力分析

图 3 为塔吊受力分析简图,将塔身简化为一连续梁结构,为了与经验算法进行对比分析,图 3 中塔吊受力情况与前文完全一致,附墙 1 和附墙 2 产生的支反力分别为 R_1 和 R_2 .

塔吊力学模型为一个二次超静定问题,利用结构力学中的力法易求得 $R_1=-76.361\text{ kN}$, $R_2=60.888\text{ kN}$.

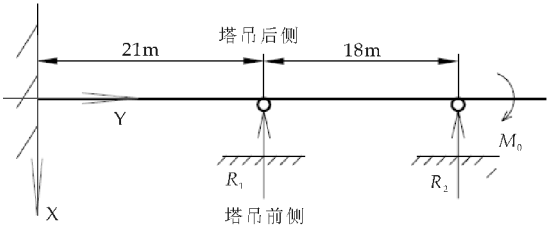


图 3 塔吊受力分析简图

综上,易得到塔身沿高度方向的弯矩方程为:

$$\left. \begin{aligned} M &= (-15.473y + 106.594) \text{ kN} \cdot \text{m}, \\ 0 \leq y \leq 21 \text{ m} \\ M &= (60.888y + 1\,496.987) \text{ kN} \cdot \text{m}, \\ 21 \text{ m} < y \leq 39 \text{ m} \\ M &= 877.645 \text{ kN} \cdot \text{m}, y > 39 \text{ m} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

由公式(6)可得到塔吊的弯矩图,如图 4 所示.

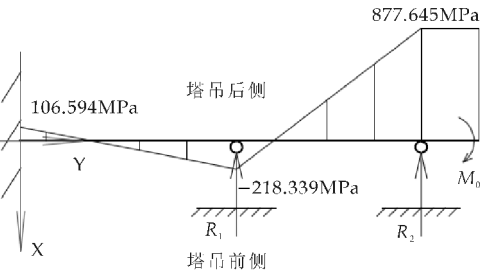


图 4 塔吊弯矩图

标准节 i 的 i 截面的 Y 坐标 $y_i = 3i - 0.75$, 则 i 截面受到的弯矩为:

$$\left. \begin{aligned} M_i &= (-46.419i + 118.199) \text{ kN} \cdot \text{m}, \\ 1 \leq i \leq 7 \\ M_i &= (182.664i + 1\,542.653) \text{ kN} \cdot \text{m}, \\ 7 < i \leq 13 \\ M_i &= 877.645 \text{ kN} \cdot \text{m}, i = 14 \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

由式(7)可得标准节 i 的 A_i 点由于弯矩产生的应力为:

$$\sigma_{A_i M_i} = -\frac{M_i}{2L_0 A_0} =$$

$$\left\{ \begin{aligned} (3.647i - 9.285) \text{ MPa}, & 1 \leq i \leq 7 \\ (-14.35i + 121.186) \text{ MPa}, & 7 < i \leq 13 \\ -68.945 \text{ MPa}, & i = 14 \end{aligned} \right. \quad (8)$$

由式(8)易得 B_i 点由于弯矩产生的应力为:

$$\sigma_{B_i M_i} = -\sigma_{A_i M_i}.$$

标准节 i 的 A_i 点和 B_i 由于重力产生的应力与第二节的结果完全一致,不再赘述.

综上,可得到标准节 i 的 A_i 点和 B_i 点的总应力分别为:

$$\sigma_{A_i} = \sigma_{A_i M_i} + \sigma_{A_i G_i} =$$

$$\left\{ \begin{aligned} (4.131i - 36.526) \text{ MPa}, & 1 \leq i \leq 7 \\ (-13.866i + 93.945) \text{ MPa}, & 7 < i \leq 13 \\ -89.41 \text{ MPa} & i = 14 \end{aligned} \right. \quad (9)$$

$$\sigma_{B_i} = \sigma_{B_i M_i} + \sigma_{B_i G_i} =$$

$$\left\{ \begin{aligned} (-3.163i - 17.956) \text{ MPa}, & 1 \leq i \leq 7 \\ (14.834i - 148.427) \text{ MPa}, & 7 < i \leq 13 \\ 48.48 \text{ MPa} & i = 14 \end{aligned} \right. \quad (10)$$

由公式(9)和(10)可求得标准节 i 的 A_i 点和 B_i 点的总应力,如表 2 所示.

表 2 理论受力分析求得的各标准节应力汇总表

	标准节 i													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
A_i	-32.4	-28.3	-24.1	-20.0	-15.9	-11.7	-7.6	-17.0	-30.8	-44.7	-58.6	-72.4	-86.3	-89.4
B_i	-21.1	-24.3	-27.4	-30.6	-33.8	-36.9	-40.1	-29.8	-14.9	-0.1	14.7	29.6	44.4	48.5

注:单位:MPa

3 有限元分析

为了进一步分析经验算法的准确性,对塔吊进行有限元分析,图 5 为塔吊有限元模型. 在建立有限元模型时,进行了合理简化,例如,在实际塔吊中标准节之间通过螺栓连接,而在模型中则按刚性连接处理,此外省略平衡配重、司机室等,以质量点的形式施加在相应位置. 根据塔吊的结构特点和 ANSYS 的单位特性正确选择单元类型,选择的单元类型有:(1)主体结构如标准节、起升臂、平衡臂等采用 Beam188 单元;(2)拉杆采用 Link180 单元;(3)省略的大质量部件如平衡配重则采用 Mass21 单元. 在进行网格划分时,将 Beam188 单元的长度控制在 0.2 m,以保证计算精度. 有限元模型中弹性模量 $E = 210 \text{ GPa}$,泊松比 $\mu = 0.3$,密度 $\rho = 7\,800 \text{ kg/m}^3$. 在有限元模型中,塔身最下端

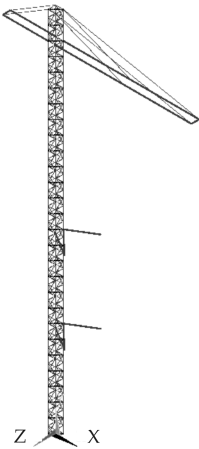


图 5 塔吊有限元模型

施加全约束,附墙与建筑物相连的一端释放绕竖直方向的转动,由于附墙与塔身之间存在绕竖直方向的转动,且塔身可轻微上下窜动,所以附墙与塔身

的耦合点分别释放绕竖直方向的转动及竖直方向的移动^[18].
为了与前文进行对比分析,塔吊载荷情况完全一致,不考虑起升冲击系数、起升动载系数等^[19].
分别选取模型中标准节 i 的 A_i 点和 B_i 点附近的一个单元,提取其应力,如表 3 所示.

表 3 有限元分析求得的各标准节应力汇总表

	标准节 i													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
A_i	-29.6	-26.4	-23.3	-20.1	-17.0	-13.9	-10.1	-16.6	-30.4	-43.9	-57.3	-70.9	-85.2	-93.5
B_i	-23.1	-25.3	-27.6	-29.8	-31.9	-34.0	-36.7	-21.4	-6.7	7.7	22.0	36.5	52.3	53.2

注:单位:MPa

4 对比分析

将经验算法、理论受力分析和有限元分析结果进行对比分析,以验证经验算法的准确性.表 4 为三种方法求得的各标准节应力汇总表.由于有限元分析结果最接近实际情况,所以分别将经验算法和理论受力分析的结果与有限元分析的结果进行对比,分别求出偏差值和偏差率,偏差值和偏差率均取绝对值.

表 4 三种方法求得的各标准节应力汇总表

		标准节 i													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
A_i	经	-95.7	-95.2	-94.7	-94.3	-93.8	-93.3	-92.8	-92.3	91.8	-91.3	-90.9	-90.4	-89.9	-89.4
	差	66.1	68.8	71.4	74.2	76.8	79.4	82.7	75.7	61.4	47.4	33.6	19.5	4.7	4.1
	率	223.3	260.6	306.4	369.2	451.8	571.2	818.8	456.0	202.0	108.0	58.6	27.5	5.5	4.4
	理	-32.4	-28.3	-24.1	-20.0	-15.9	-11.7	-7.6	-17.0	-30.8	-44.7	-58.6	-72.4	-86.3	-89.4
	差	2.8	1.9	0.8	0.1	1.1	2.2	2.5	0.4	0.4	0.8	1.3	1.5	1.1	4.1
	率	9.5	7.2	3.4	0.5	6.5	15.8	24.8	2.4	1.3	1.8	2.3	2.1	1.3	4.4
B_i	元	-29.6	-26.4	-23.3	-20.1	-17.0	-13.9	-10.1	-16.6	-30.4	-43.9	-57.3	-70.9	-85.2	-93.5
	经	42.2	42.7	43.2	43.6	44.1	44.6	45.1	45.6	46.1	46.5	47.0	47.5	48.0	48.5
	差	65.3	68	70.8	73.4	76	78.6	81.8	67	52.8	38.8	25	11	4.3	4.7
	率	282.7	268.8	256.5	246.3	238.2	231.2	222.9	313.1	788.1	503.9	113.6	30.1	8.2	8.8
	理	-21.1	-24.3	-27.4	-30.6	-33.8	-36.9	-40.1	-29.8	-14.9	-0.1	14.7	29.6	44.4	48.5
	差	2	1	0.2	0.8	1.9	2.9	3.4	8.4	8.2	7.8	7.3	6.9	7.9	4.7
B_i	率	8.7	4.0	0.7	2.7	6.0	8.5	9.3	39.3	122.4	101.3	33.2	18.9	15.1	8.8
	元	-23.1	-25.3	-27.6	-29.8	-31.9	-34.0	-36.7	-21.4	-6.7	7.7	22.0	36.5	52.3	53.2

注:“经”表示经验算法求得的结果;“理”表示理论受力分析求得的结果;“元”表示有限元分析求得的结果;“差”表示偏差值;“率”表示偏差率.应力单位:MPa;偏差率的单位:%.

为了更直观地进行对比分析,绘制出 A_i 点应力对比分析图和 B_i 点应力对比分析图,分别为图 6 和图 7 所示,两图中“经验”表示经验算法求得的结果,“理论”表示理论受力分析求得的结果,“有限元”表示有限元分析求得的结果.

分析表 4、图 6 和图 7,可得如下结论:

- (1)三种计算方法得到的附墙 2 以上的标准节 14 的 A_{14} 和 B_{14} 的应力值相差较小,其中经验算法的结果和理论受力分析的结果一致.
- (2)附墙 2 以下的标准节的应力值,经验算法的结果与有限元分析的结果相差较大,其中靠近附墙 2 的标准节 11 至标准节 13 的应力偏差率相对较小,而其他标准节的应力偏差率均大于 100%.其中前主弦杆最大应力偏差为 A_7 点的 82.7 MPa,最大应力偏差率为 A_7 点的 818.8%;后主弦杆最大应力偏差为 B_7 点的 81.8 MPa,最大应力偏差率为 B_9 点的 788.1%.造成该结果的主要原因是经验算法中认为附墙 2 以下塔身的弯矩不变,而通过理论分析和有限元分析可知,由于附墙支反力的存在,塔身弯矩是不断变化的,且附墙 2 以下塔身弯矩均小于附墙 2 处的倾覆力矩.
- (3)理论分析与有限元分析的结果整体相差较小,其中前主弦杆最大应力偏差为 A_{14} 点的 4.1 MPa,后主弦杆最大应力偏差为 B_8 点的 8.4 MPa.

5 结论

为了验证塔吊附墙以下塔身应力工程经验算法的准确性,以某台塔吊为例,分别以经验算法、理论受力分析和有限元分析三种方法进行分析计算,最后对三种分析的结果进行对比分析.

分析结果表明:(1)经验算法有其简便易用的优点,但在某些场合下结果与有限元分析结果存在

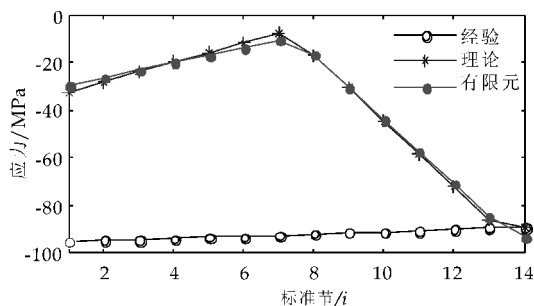


图 6 A_i 点应力对比分析图

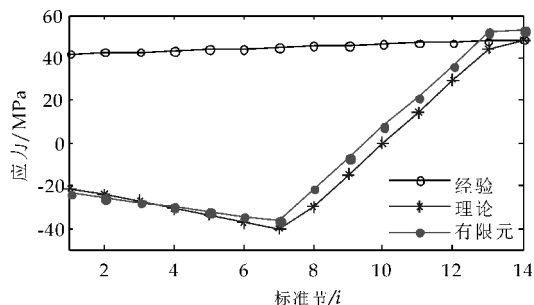


图 7 B_i 点应力对比分析图

很大偏差,其中前主弦杆最大应力偏差为 A_7 点的 82.7 MPa,最大应力偏差率为 A_7 点的 818.8%,后主弦杆最大应力偏差为 B_7 点的 81.8 MPa,最大应力偏差率为 B_9 点的 788.1%;(2)理论分析与有限元分析的结果整体相差较小,最大应力偏差是后主弦杆上 B_8 点的 8.4 MPa.由此表明该经验算法误差较大,需要根据现场附墙条件进行修正,建议如下:(1)在做粗略计算时,建议使用理论受力分析;(2)如需进行精确计算,则使用有限元分析.

参考文献

[1] 秦磊. 400 吨米多吊点水平臂塔式起重机结构设计与分析[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2013.
 [2] Liu Qing, Zeng Yihui. Finite element analysis on tower crane based on ANSYS[C]//The 3rd International Conference on Digital Manufacturing & Automation (ICDMA2012). Shanghai: Trans Tech Publications, 2012; 373-380.
 [3] Lanfeng Yu. Calculation method and control value of static

stiffness of tower crane[J]. Journal of Mechanical Science and Technology, 2008, 22(5): 169-175.
 [4] 刘毅. 平头塔式起重机起重臂结构强度计算的研究[D]. 长春:吉林大学,2014.
 [5] Hou Xiao-ting, LI Chang-hua. Research on the three-dimensional modeling and optimization of a virtual tower crane based on 3DS Max, solidworks and EON professional[J]. International Journal of Plant Engineering and Management, 2013, 18(1): 15-19.
 [6] R. Mijailović, G. Kastratović. Cross-section optimization of tower crane lattice boom[J]. Meccanica, 2009, 35(9): 599-611.
 [7] 朱冰, 谷立臣, 姬鹏斌. QTZ630 塔式起重机的有限元动力学分析[J]. 建筑机械, 2011, 15(8): 103-106, 109.
 [8] 王武奇. QTZ630 型塔式起重机结构有限元分析及地震影响研究[D]. 西安:长安大学,2009.
 [9] Yongqiang Gu, Wenfeng Wang, Shaodong Guo. Analysis on tower crane under wind load by ANSYS[C]//The 12th International Symposium on Structural Engineering. Hefei: National Natural Science Foundation of China (NSFC), 2012; 709-712.
 [10] Zhi Sun, Nin Hou, Haifan Xiang. Safety and serviceability assessment for high-rise tower crane to turbulent winds[J]. Frontiers of Architecture and Civil Engineering in China, 2009, 31: 66-74.
 [11] 赵威威, 白朝阳, 曹旭阳, 等. 在役塔式起重机疲劳寿命分析[J]. 建筑机械, 2013, 17(1): 72-74, 77.
 [12] 王冬明. 塔式起重机空间结构动力学分析及动态监测技术研究[D]. 太原:太原科技大学,2014.
 [13] 张晓霞, 章金成, 李东来, 等. 柔性附着动臂塔式起重机塔身 APDL 参数化建模及有限元分析[J]. 起重运输机械, 2012(11): 74-78.
 [14] 曹晔, 于兰峰, 钱佳敏. 基于有限元法的柔性附着塔式起重机结构性能研究[J]. 机械设计与制造, 2012(6): 50-52.
 [15] 马俊, 罗林. 塔式起重机三杆式附墙杆件受力分析[J]. 建筑机械, 2007, 11(19): 83-84.
 [16] 张桢, 马俊. 基于 ANSYS 的塔式起重机建模与分析[J]. 建筑机械, 2010(8): 58-60, 64.
 [17] 何成忠, 刘汉东, 王新华. 100t 造船塔式起重机模态分析[J]. 起重运输机械, 2012(7): 43-45.
 [18] GB/T 13752-92, 塔式起重机设计规范[S].
 [19] GB/T 3811-2008, 起重机设计规范[S].

* 文章编号:1000-5811(2015)05-0163-04

材料模型对裂纹尖端力学特性的影响

马颖化, 李学成, 李 涛

(陕西国防工业职业技术学院 机械工程学院, 陕西 西安 710300)

摘 要:在应力腐蚀环境下,核电关键结构裂纹的萌生扩展开裂对其服役寿命的影响至关重要,而裂纹尖端附近力学场的变化情况表征裂纹尖端的扩展特性.以核电关键结构材料 304 奥氏体不锈钢作为研究对象,基于 ABAQUS 有限元软件分析材料的本构关系模型对裂尖力学场的影响.结果表明:材料模型的变化对裂纹尖端的塑性区大小以及应力应变场影响较大.该研究成果为准确预测核电关键结构的裂纹扩展速率提供理论依据.

关键词:材料模型; 裂纹; 304 不锈钢; 塑性区; 应力应变场

中图分类号:TG174.3 **文献标志码:**A

Effect of material models on the mechanical properties of the crack tip

MA Ying-hua, LI Xue-cheng, LI Tao

(College of Mechanical Engineering, Shaanxi Institute of Technology, Xi'an 710300, China)

Abstract:Crack growth of nuclear power key structural has crucial impact on their service life under environmental stress corrosion. The extended feature of crack tip is characterized by mechanics field changes near the crack tip. Nuclear power key structural material 304 austenitic stainless steel is used as the research object in this paper. Analysis of the material Constitutive relationship model has influenced on the mechanics field of crack tip based on ABAQUS finite element software. The results shown that changes of material models have impact on plastic zone size near crack tip and the stress and strain fields. Researches in this paper provide theoretical basis for accurate prediction of the crack growth rate of nuclear power critical structures.

Key words:material model; crack; 304 stainless steel; plastic zone; stress and strain fields

0 引言

核电作为一种可持续供应的清洁能源,是我国能源的重要组成部分,核电发展最重要的前提始终是核电运行的安全性和经济性,核电站关键结构材料在高温高压水和辐照环境下长期服役的可靠性和稳定性是影响核电站的安全性和经济性的重要因素.我国目前在建和运行的核电结构关键材料主要有 304 奥氏体不锈钢等材料,这些结构材料在极为苛刻的服役环境下其环境损伤的敏感性大大增加^[1,2].因此定量预测核电关键结构材料在高温高压水环境下的应力腐蚀开裂速率^[3,4],估算其服役

* 收稿日期:2015-04-19

基金项目:陕西省教育厅自然科学专项科研计划项目(2013JK1006); 陕西国防工业职业技术学院科研基金项目(Gfy15-04)

作者简介:马颖化(1988—),女,陕西西安人,助教,硕士,研究方向:机械工程材料断裂力学、高温水环境下核电关键材料环境致裂

寿命显然已经成为核电结构安全工作者的一个重要研究领域^[5,6].

应力腐蚀开裂是发生在裂纹尖端微小的断裂过程区^[7],受力学、材料和环境因素的共同作用^[8];其中材料塑性对应力腐蚀开裂具有较大的影响,这是基于弹性断裂力学的应力强度因子 K_I 所不能反映的^[9]. 本文依据塑性断裂力学理论分析在裂纹尖端附近总是存在一个或大或小的塑性区,它对裂纹的萌生、扩展、直至失稳开裂起着决定作用^[8,10],同时裂尖附近的应力应变也可以表征裂尖的断裂特性. 因此着重分析材料本构关系模型对于裂纹尖端附近塑性区及应力应变场的影响,为定量预测核电关键结构材料的扩展速率提供理论依据^[11].

1 有限元模型

1.1 材料模型

在对裂纹尖端的力学特性变化情况进行分析时,首先应确定材料的本构关系模型,在工程实际中从公式的简洁性、直接使用常规力学性能参量即有利于形成工程计算公式的角度,忽略弹塑性转变阶段材料的应力应变关系曲线的一些细节,常使用双线性模型,其表征公式如式(1)、(2)^[12].

$$\epsilon = \frac{\sigma}{E}$$
(1)

$$\epsilon = \frac{\epsilon_0}{E} + \frac{\sigma - \sigma_0}{E_T}$$
(2)

其中,式(1)表示弹性范围应力应变关系;式(2)表示塑性范围应力应变关系. E 表示弹性模量; E_T 表示切线模量; ϵ_0 表示屈服时的应变; σ_0 表示屈服应力; ϵ 表示应变; σ 表示应力; E_T 取弹性模量的 1/100,即 2 GPa^[13].

对于一般材料尤其是金属材料,经常采用 Ramberg-Osgood(R-O)模型拟合,R-O 关系是固体力学中描述材料在其屈服点附近的应力-应变关系的一个理论模型,其形式如式(3)所示:

$$\frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \frac{\sigma}{\sigma_0} + \alpha \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^n$$
(3)

其中, ϵ —总应变,即包含弹性和塑性应变; σ —总应力; n , α —材料应变硬化指数.

本文采用 304 奥氏体不锈钢作为计算材料,材料参数如表 1、2 所示,所示材料参量均为两种材料模型所涉及参量. 图 1 为材料分别符合双线性和 R-O 关系的应力应变曲线. 由图 1 可知不同的材料本构关系模型下,材料弹性变形阶段受材料模型的影响变化较小,不同的材料模型其应力应变曲线

几乎一致;但在发生塑性应变以后,双线性与 R-O 关系影响下的应力应变关系有明显的变化;因此在工程计算中,若不同材料模型对裂尖场影响较大,应根据实际情况选用合适的材料本构关系模型进行计算分析.

表 1 304 不锈钢主要化学成分

C	Mn	Ni	P	S
≤0.08	≤2.00	8.0~10.5	<0.035	0.030

表 2 304 不锈钢材料参数

σ_0 /MPa	ν	E /GPa	E_T /GPa	n	α
254	0.3	189.5	2	3.6	1

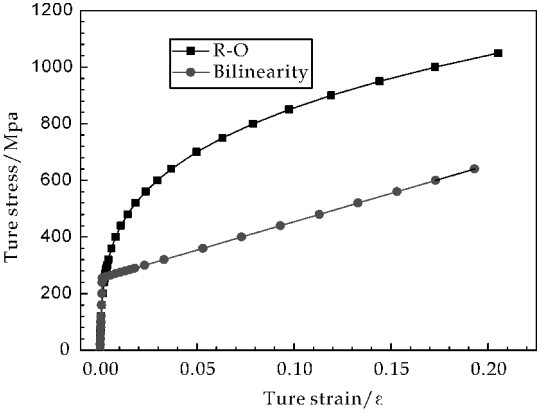


图 1 不同材料模型下的应力应变曲线图

1.2 网格模型确定

根据断裂力学基本理论计算,将试样简化为二维平面应变含中心裂纹的宽板试样问题进行分析^[13,14]. 板宽为 $2W$, L 为板长, $2a$ 为裂纹长度;确定试样几何尺寸 $L=250$ mm; $2W=200$ mm; 裂纹长度 $2a$ 尺寸从 20 mm 内取值. 其有限元计算模型如图 2 所示,为节省计算空间取一半模型计算,由于裂纹尖端存在奇异性^[15],会出现较大的应力、应变变化梯度,所以对裂尖区域的网格进行细化,同时提取距离裂尖范围一定距离外的有效数据进行分析.

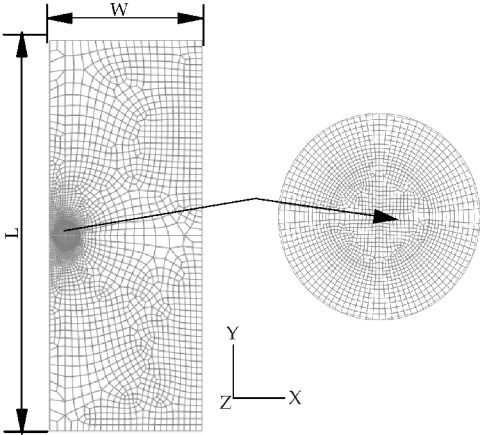
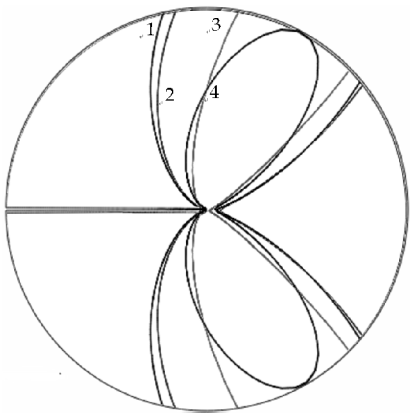


图 2 有限元计算网格模型

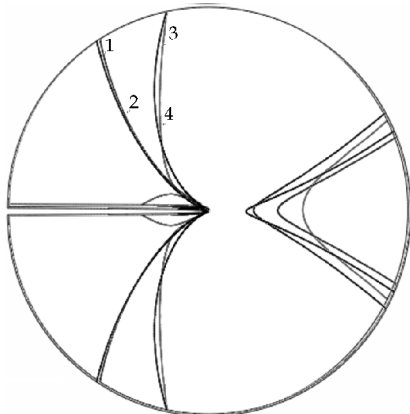
2 计算结果与分析

根据以上分析可知,在不同材料本构关系模型的影响下 304 不锈钢的加载曲线变化非常明显;尤其是在塑性阶段双线性关系于 R-O 关系下的应力应变曲线有明显的不同.为进一步分析不同材料模型对于工程中分析裂纹尖端扩展特性的具体影响情况,本文对受材料本构关系模型影响下的裂纹尖端的塑性区及应力应变场进行详细讨论分析.

图 3 所示为以恒 K_I 为加载条件,图 3(a)、(b)分别为在载荷 K_I 值等于 35 MPa 和 45 MPa,裂纹长度 $2a$ 为 20 mm 的有限元模型下对不同材料模型下的裂尖塑性区变化情况进行分析,图中曲线 1、2、4 分别为材料硬化指数 n 等于 2.5、3.6、4.5、3



(a) $K_I = 35$ MPa



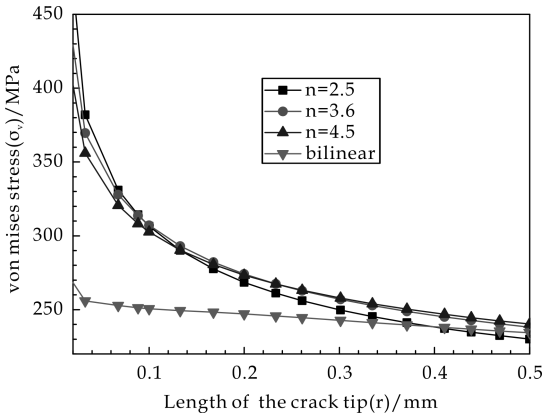
(b) $K_I = 45$ MPa

图 3 材料模型对裂纹尖端塑性区的影响

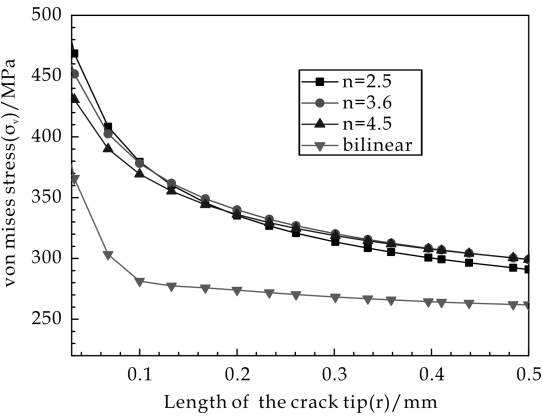
时双线性关系下的塑性区曲线图;由图可知在符合 R-O 关系下载荷恒定时,随着材料硬化指数的增大塑性区减小,相反硬化指数减小塑性区增大;其塑性区范围随着硬化指数的增大其变化梯度也大于硬化指数减小时塑性区的变化梯度.同时 304 钢材料在符合双线性模型时其裂纹尖端的塑性区远小于 R-O 关系下的塑性区范围.说明在工程实际

计算中采用不同的材料模型对于计算裂纹尖端塑性区变化的影响非常大,而塑性区大小则能直接反应材料对裂纹扩展的抗力.

图 4 为 304 在不同材料本构关系影响下的距离裂纹尖端附近的应力变化情况,图 4(a)、(b)分别为载荷 K_I 等于 35 MPa、45 MPa.由图可知在相同载荷情况下,裂纹长度相同时裂纹尖端附近的应力场随着材料硬化指数的变化并不是非常明显,总体的趋势是在裂纹尖端附近随着硬化指数的减小而增大;但是与双线性关系下的裂尖附近应力变化相比相差较大,主要表现在距离裂纹尖端较近的位置,R-O 关系下的应力大于双线性关系下的应力变化,根据断裂力学理论分析可知,裂尖附近的应力场对裂纹的扩展动力影响非常大.



(a) $K_I = 35$ MPa

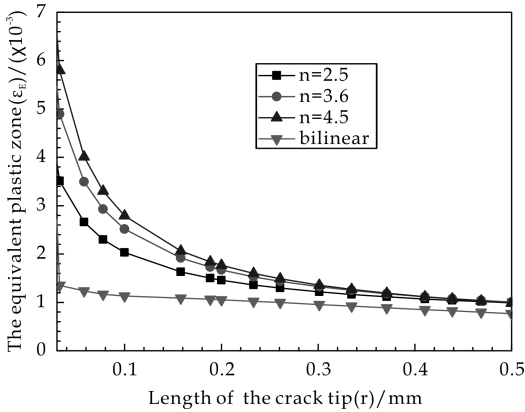


(b) $K_I = 45$ MPa

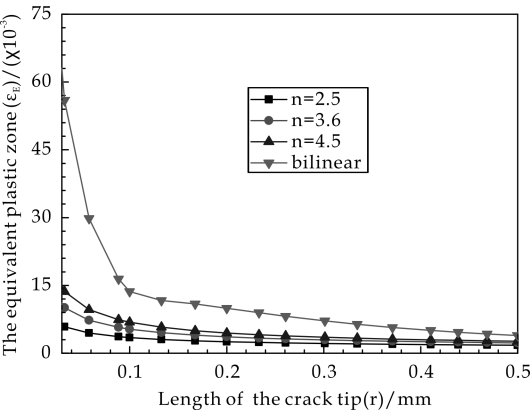
图 4 材料模型对裂尖应力场的影响

图 5 所示为不同材料本构关系下的裂纹尖端附近等效塑性应变的变化情况,由图 5(a)可知载荷值为 35 MPa 时,在 R-O 关系下的裂纹尖端附近应变有一定的变化,其趋势是随着材料的硬化指数的增大裂纹尖端附近的应变值增大,且变化梯度明显.与双线性关系下的应变值相比较,但是当载荷值增大到 45 MPa 时,双线性关系下的裂纹尖端

附近的应变增大较为明显,且大于 R-O 关系下的应变值,同时其在距离裂纹尖端附近的应变变化梯度也较为明显。



(a) $K_I=35\text{ MPa}$



(b) $K_I=45\text{ MPa}$

图 5 不同载荷下材料模型对裂尖应变场的影响

3 结论

(1)材料的本构关系模型不同其裂纹尖端附近的力学场也有明显的变化,因此在工程实际计算中应根据具体情况选用相应的材料模型关系进行计算分析。

(2)载荷相同时,材料裂尖附近的塑性区范围在 R-O 关系的情况下大于双线性关系下的裂纹塑性区大小,且随着材料硬化指数的增大,裂尖附近的塑性区范围逐渐接近。

(3)在不同材料模型关系的影响下,应力值在载荷分别为 35 MPa 和 45 MPa 时,双线性裂尖应力值小于 R-O 关系下的应力值,且裂纹尖端附近的变化较为明显。在载荷较小时双线性关系下的应变值较小,而载荷增大时双线性关系下的应变值明显增大。

因此,根据本文对不同材料模型下的裂纹尖端附近的断裂力学参量进行分析可知,材料模型对裂尖附近的力学特性影响较大;在工程实际中,定量预测裂尖附近的扩展速率时,必须对材料所服役的实际情况进行分析,选用合适的材料模型进行分析计算,以免产生较大的误差,造成重大的危险事故的发生。

参考文献

[1] 方秀荣,薛 河,马颖化,等. 小裂纹条件下核电关键材料 304 的裂尖力学特性[J]. 材料科学与工程学报,2014,32(2):238-241.

[2] 马 成,彭群家,韩 恩,等. 核电结构材料应力腐蚀开裂的研究现状与进展[J]. 中国腐蚀与防护学报,2014,34(1):37-45.

[3] F. A. Simonen, S. R. Gosselin. Life Prediction and monitoring of nuclear power plant components for service-related degradation[J]. Journal of Pressure Vessel Technology, 2001,123(1):58-64.

[4] H. Xue, Y. Sato, T. Shoji. Quantitative estimation of the growth of environmentally assisted cracks at flaws in light water reactor components[J]. Journal of Pressure Vessel Technology,2009,131(2):1-9.

[5] 薛 河,薛晓峰,唐 伟,等. 镍基合金应力腐蚀裂尖氧化膜力学特性分析[J]. 稀有金属材料与工程,2011,40(7):1 189-1 191.

[6] 卢建树,王保峰,张九渊. 高温水中不锈钢和镍基合金应力腐蚀破裂研究进展[J]. 核动力工程,2001,22(3):259-263.

[7] 王慧敏,甘卫平. 裂纹尖端塑性区修正公式的改进[J]. 南昌航空工业学院学报,2011,15(1):78-81.

[8] 赵爱国,王克然,张卫方,等. 300M 钢锻件中的裂纹扩展机理[J]. 机械工程材料,2003,27(4):21-23.

[9] Z. Z. Jia, Y. D. Shan. Elastic-plastic finite element analysis and experimental study of short and long fatigue crack growth[J]. Engineering Fracture Mechanics, 2001, 68: 1 591-1 605.

[10] 徐 彤,孙 亮,陈 刚. 考虑材料应变强化效应的应力应变关系双线性表征方法的研究[J]. 压力容器,2007,27(2):1-7.

[11] 毕 岩,谢里阳. 核电关键构件材料的寿命预测方法[J]. 失效分析与预防,2011,6(1):12-14.

[12] 徐弘毅,张晨辉. 基于塑性材料模型的滚动轴承有限元分析[J]. 机械工程学报,2010,46(11):29-35.

[13] 酆正能. 应用断裂力学[M]. 北京:北京航空航天大学出版社,2012:22-25.

[14] C. H. Wang, L. R. F. Rose, J C Newman. Closure of plane-strain cracks under large-scale yielding conditions [J]. Fatigue Fract Engng Mater Struct., 2002, 25: 127-139.

[15] 傅列东,许金泉,郭乙木. 不同硬化指数的幂次硬化结合材料的界面端奇异性分析[J]. 力学季刊,2000,21(4):503-507.

. * 文章编号:1000-5811(2015)05-0167-04

一种氨气变送器温度补偿方法的研究与实现

张根宝, 谢晓静, 程振晨

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:为有效解决氨气传感器温漂问题,设计了一种基于 BP 神经网络的温度补偿系统. 针对 BP 网络收敛速度慢、精度不高、易产生局部最小值的缺陷,在 BP 网络算法迭代接近最优时引入 L-BFGS 算法加快收敛. 同时,引入动态变量更新权值向量和权值导数向量,改进拟 Hesse 逆矩阵的求解,解决了溢出问题,实现了算法的全局收敛. 实验证明,该氨气变送器有效克服了温漂问题,并具有响应时间短,测量精度高,稳定性好等优点.

关键词:氨气变送器; BP 神经网络算法; L-BFGS 算法; 温漂问题

中图分类号:TP23 **文献标志码:** A

Research and implementation of a temperature compensation for ammonia transmitter

ZHANG Gen-bao, XIE Xiao-jing, CHENG Zhen-chen

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

Abstract:In order to deal with the temperature drift problem,the temperature compensation system was designed based on BP neural network. Aiming toBP network defects of slow convergence speed, low precision, and easing to produce a local minima,when the iteration of the BP network algorithm close to the optimal to introduce L-BFGS algorithm to speed up the convergence. Meanwhile,this paper solves the overflow problem by introducing dynamic variables to update the weight vector and the weight derivative vector,improving the solver of quasi Hesse inverse matrix,whichachieves the global convergence algorithm. Experiments show that,temperature drift problem was availably surmounted in the ammonia transmitter, which has many advantages that short response time,high measuring precision,and good stability.

Key words:the ammonia transmitter; BP neural network; the L-BFGS algorithm; the temperature drift problem

* 收稿日期:2015-08-13

基金项目:西安市科技计划项目(CXY1436(1))

作者简介:张根宝(1958—),男,陕西咸阳人,教授,硕士生导师,研究方向:过程控制系统的应用、嵌入式智能仪器仪表开发

0 引言

氨气是一种重要的化工原料,在工业生产中有广泛的应用,但如果操作不当,就会引发危险^[1]. 为了避免氨气泄露给人类带来危害,应及时检测空气中氨气含量,采取相应措施防患于未然. 电化学传感器是测量气体最常用的传感器,电化学传感器具有反映速度快、准确(可用于 ppm 级),稳定性好、能够定量检测等优点,但是测量中,因环境温度的影响,容易产生漂移,影响测量精度. 为此,必须对传感器的温度漂移进行补偿.

本文设计的电化学 NH_3 变送器,以低功耗、高速度微处理器 STM32F103RCT6 为采集 NH_3 的运算和控制核心,选用电化学 $4\text{NH}_3\text{-}1000$ 传感器,实现数据的显示报警,温度的软件补偿及远距离传输. 建立 BP 网络是利用其能够以任意精度逼近任何非线性函数的能力进行数据拟合,对变送器进行温度补偿. 针对 BP 神经网络在电化学传感器温度补偿中存在收敛速度慢、易于陷入局部极小等缺点^[2,3],提出了应用 L-BFGS(拟牛顿法)算法对其进行改进,加快了网络的收敛速度,提高变送器的精度.

1 系统硬件电路设计

1.1 芯片选型^[4]

STM32F103 系列 MCU 具有 CortexTM-M3 32 位的 RISC 内核,工作频率为 72 MHz,内置高速存储,具有丰富人机交互接口、通信、定时器和控制外围电路. 考虑到该设计软件运行工作量较大,选用增强型的 STM32F103 系列可工作于 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $+105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度范围,内嵌 3 个 12 位的模拟/数字转换器(ADC)的 STM32F103RCT6 芯片.

1.2 硬件电路框图

高精度 NH_3 探测器的基本硬件结构如图 1 所示,电化学传感器 $4\text{NH}_3\text{-}1000$ 检测到氨气,经化学反应转换成电流信号,通过多级运放调理电路输出 $1\sim 3.3\text{ V}$ 电压信号到微处理器 STM32F103RCT6 的 A/D 转换通道,处理器将调理电路输出的电压信号转换成数字量,处理后由 LED 显示出来,并通过 RS-485 通讯接口将数据传送给上位机,通过 AD694 输出 $4\sim 20\text{ mA}$ 电流信号,实现了远距离传输. 用 DS18B20 采集温度,通过 BP 神经网络算法,对传感器进行温度补偿. 整个系统框图如图 1 所示.

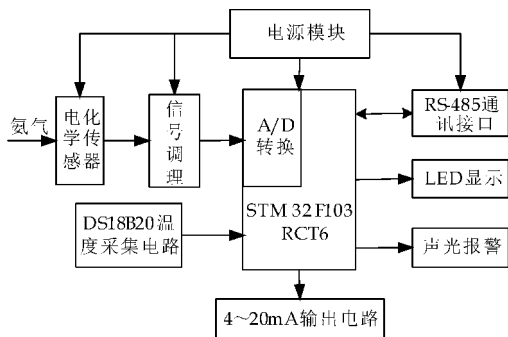


图 1 系统整体框图

2 BP 神经网络

改进的 BP 网络的对传感器的温度补偿,可以看成关于传感器输入、输出的非线性映射. 由于传感器受温度影响很大,对此,将外界氨气浓度 ρ_i 和环境的温度 t_i 通过非线性转换成电信号 U ,用函数表示该过程为 $f(\rho_i + t_i) = U_i$. 对于集合 $(\rho_i + t_i)$,可认为存在映射 g ,使得 $g(\rho_i + t_i) = U_i$. 即求出映射 g ,使得 g 是 f 的最佳逼近. BP 神经网络通过多次非线性拟合,实现 g 到 f 的最佳逼近,神经网络通过对输入样本的训练,通过自学习能力实现了对传感器的温度补偿.

2.1 基于 L-BFGS 算法的 BP 神经网络

BP 网络是用反传学习算法的多层前馈网络,包含一个输入层、一个输出层和至少一个隐含层,单层 BP 神经网络结构如图 2 所示. BP 算法的本质是梯度下降法的一种迭代学习,负梯度下降法逼近最优的路线是锯齿形的,越接近极小值点步长越大;而且训练从不同点开始沿误差函数的斜面逐渐达到误差的最小值,将会产生不同的极小值,即得到不同的最优解^[5-10]. 因此,在迭代初期采用负梯度下降法,当接近最优时采用改进的拟牛顿算法加快收敛.

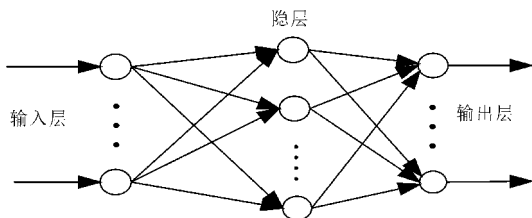


图 2 BP 网络结构示意图

基于 L-BFGS 算法的神经网络如下:在 BP 神经网络第 k 次迭代时,将能量函数 $E(w)$ 在 w_k 处展开到泰勒级数二次幂的形式:

$$E(w) = E(w_k) + g(w_k)(w - w_k) + \frac{1}{2}(w - w_k) * g(w_k)(w - w_k) +$$

$$o((w-w_k)^2) \tag{1}$$

使 $E'(k)=0$ 得到 w_{k+1} 满足:
$$g(w_k) = -(g_k^T g_k + \Delta k)(w_{k+1} - w_k) = -G_k P_{k+1} + 1 \tag{2}$$

在 L-BFGS 算法中,误差下降函数 P_k 和 Hesse 逆矩阵 H_k 设定如下:

If $k+1 \leq n$,
$$H_{k+1} = v_k^T v_{k-1}^T \cdots H_0 v_0 \cdots v_{k-1} v_k + v_k^T \cdots v_1^T \rho_0 s_0 s_0^T v_1 \cdots v_k, \tag{3}$$

...
$$+ v_k^T v_{k-1}^T \cdots v_2^T \rho_1 s_1 s_1^T v_2 \cdots v_k, \tag{3}$$

...
$$+ v_k^T \rho_{k-1} s_{k-1} s_{k-1}^T v_k + \rho_k s_k s_k^T$$

If $k+1 > n$,
$$H_{k+1} = v_k^T v_{k-1}^T \cdots v_k^T H_0 v_{k-n+1} \cdots v_{k-1} v_k + v_k^T \cdots v_{k-n+2}^T \rho_{k-n+1} s_{k-n+1} s_{k-n+1}^T v_{k-n+2} \cdots v_k$$

...
$$+ v_k^T \rho_{k-1} s_{k-1} s_{k-1}^T v_k + \rho_k s_k s_k^T$$

$$P_{k+1} = -H_k g_k, \tag{4}$$

$$w_{k+1} = w_k + P_{k+1}, \tag{5}$$

故, $w_{k+1} = w_k - H_k g_k$,
$$\tag{6}$$

对式(1)两边求导,得:
$$E'(w) = g(w_k) + G(w_k)(w - w_k), \tag{7}$$

由式(6)和式(7)可得:
$$g(w_{k+1}) = g(w_k) + G(w_k)(w_{k+1} - w_k), \tag{8}$$

式中, $H_k y_k = s_k$,
$$\tag{9}$$

$$y_k = g_{k+1} - g_k, \tag{10}$$

$$s_k = w_{k+1} - w_k. \tag{11}$$

将式(13)等号两边乘以 y_k , 结合式(9), 可以得到 H_k 的更新值:

$$H_{k+1} = \begin{cases} H_k - H_k s_k s_k^T H_k / s_k^T H_k s_k + y_k y_k^T / y_k^T s_k, & (k+1 \leq n) \\ H_{k+1-n}, & (k+1 > n) \end{cases} \tag{12}$$

L-BFGS 算法第 k 步的更新方向向量为

$$P_{k+1} = \begin{cases} -(H_k - H_k s_k s_k^T H_k / s_k^T H_k s_k + y_k y_k^T / y_k^T s_k) g_{k+1}, & (k+1 \leq n) \\ -H_{k+1-n} g_{k+1}, & (k+1 > n) \end{cases} \tag{13}$$

理论上,若 H_0 的初始值是正定的,则 H_k 就是正定的,这就保证了 P_k 为下降方向^[4]. L-BFGS 算法不用求解拟 hess 逆矩阵,计算量小,但由于计算存在舍入误差,破坏了 H_{k+1} 的正定性,导致该算法不能在 n 步内达到最优点. 并且,当算法进入饱

和区域或接近最小值时,容易产生溢出错误. 影响 L-BFGS 算法不稳定的最重要的因素是权值的调整,因此,可以选择合适的权值调整方法弥补算法的缺陷.

为了保证权值调节精度,本文引入了动态变量 $\alpha \Delta W_{ij}(k)$, 公式如下:

$$w_{k+1} = w_k + P_{k+1} + \Delta W_{ij}(k+1) \tag{14}$$

$$\Delta W_{ij}(k+1) = \eta \delta_i \chi_j + \alpha \Delta W_{ij}(k) \tag{15}$$

$\Delta W_{ij}(k)$ 为第 k 次训练时的权值更新值, $\Delta W_{ij}(k+1)$ 为 $k+1$ 次训练时的权值更新值, η 为学习速率, α 是动量因子. 当对训练样本训练时,式(15)是关于次数 t 的函数, $t \in [0, n]$.

2.2 BP 网络的建立及训练

在实验中,实验数据被初始化为该输入层有两个节点,输出层有一个节点,隐藏层的数目为 8,输入层到隐藏层的初始学习速率为 0.07,隐藏层到输出层的初始学习速率为 0.25,动量因子为 0.8. 可以通过式(15)调整权值. 学习函数为 learn_gdm, 训练函数为 trainlm. 参数设置如下:最小目标误差 goal=1e-4;最大训练次数 epochs=1 000;最大失败次数 max_fail=8;预设精度 precision=0.000 1.

BP 网络输入层两节点分别为 U_t 、 U_ρ , 输出量是误差范围允许的气体浓度 ρ . 4NH_3 -1000 的量程为 0~1 000 ppm,工作温度范围为 $-20\text{ }^\circ\text{C} \sim 60\text{ }^\circ\text{C}$. 在图 3 中可以看到,在变送器不加温度补偿时,在同一浓度不同温度下,采集的浓度值差别很大,必须进行温度补偿以消除温漂影响. 在测试中,获取的原始样本中各向量的数量级差别很大,为了计算方便及防止部分神经元达到过饱和状态,在研究中对样本的输入进行归一化处理,如表 1 所示.

表 1 电化学传感器归一化数据

T/°C	V/mV							
	0	10	20	30	50	100	600	1 000
-10	0	0.012 7	0.152 0	0.302 7	0.425 3	0.525 1	0.718 6	0.999 6
0	0.000 1	0.014 5	0.154 7	0.325 3	0.440 7	0.526 1	0.749 0	1.000 0
20	0	0.013 7	0.155 6	0.384 2	0.425 7	0.520 5	0.706 6	0.999 9
50	0.000 2	0.013 9	0.155 5	0.331 5	0.466 0	0.539 6	0.723 2	1.002 1

训练完以后,我们需要检测神经网络的工作情况,对神经网络的测试样本进行检测^[11-17]. 这时,选择通过 BP 网络 nntool 工具箱仿真输出在 0~0.95 之间数,经反归一化处理后映射到期望区间. 反归一化的公式如下:

$$\rho'_m = (\bar{\rho}_m - 0.05) * (\rho_{\max} - \rho_{\min}) / 0.9 + \rho_{\min} \tag{16}$$

式(16)中: $\bar{\rho}_m$ 为神经网络的仿真输出值; ρ_{\max} , ρ_{\min} 为被测浓度的最大与最小值; ρ'_m 为最终数据融合值.

微处理器将信号反归一化处理,并通过显示模

块显示出来,同时将数据由 RS-485 通讯传输给上位机。

3 测试结果

根据我国《工业企业设计卫生标准》(TJ36-79)规定了车间空气中氨气的最高允许浓度 30 mg/m^3 , 30 mg/m^3 换算成 ppm 约为 39.5 ppm. 为了测试及实验的方便,此处测试中设定 55 ppm 为报警点,以便检测传感器在同一浓度,不同温度下的测量误差. 运用改进的 BP 网络进行温度补偿,如图 3,在选用 50 ppm 氨气浓度下测试,补偿前,氨气浓度随着温度的变化输出电压也在变. 补偿后,在温度不断变化中,变送器输出的电压基本保持在 2.5 V,可见 BP 网络补偿效果明显且可靠。

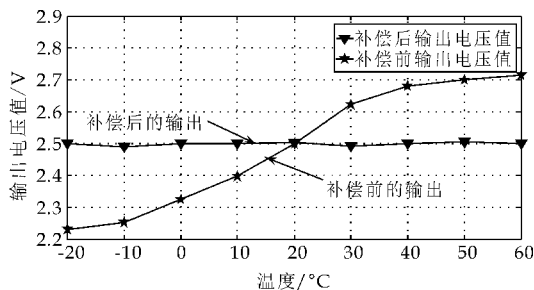


图 3 NH_3 传感器在 50 ppm 时输出(V)-温度(T)特性曲线

在相同结构的 BP 神经网络下测试,普通的 BP 网络下,训练样本时训练至少迭代 131 次曲线才能停止下降,误差 0.001 07%,而在加入 L-BFGS 算法,训练迭代第 21 次时误差为 0.001 05%,收敛速度加快,如图 4 和图 5 所示。

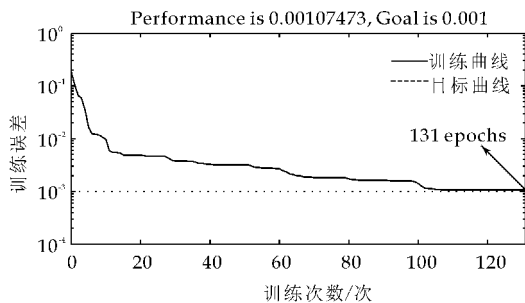


图 4 BP 模型训练迭代曲线

在图 6 中,在相同的网络结构和样本值下测试,单一的 BP 网络在温度补偿中,误差相对较大,而且易陷入极小值状态,在加入 L-BFGS 算法后,最大误差为 0.1%,满足变送器要求,并且避免陷入极小值状态,收敛速度快。

4 结束语

应用于神经网络的 L-BFGS 算法是一种拟牛

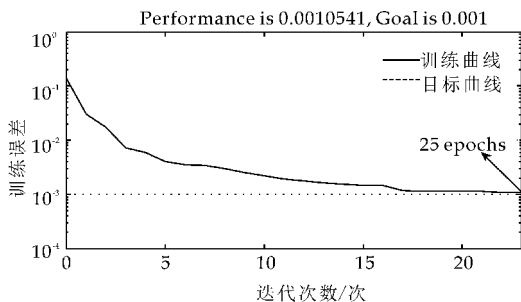


图 5 基于 L-BFGS 算法的 BP 模型训练迭代曲线

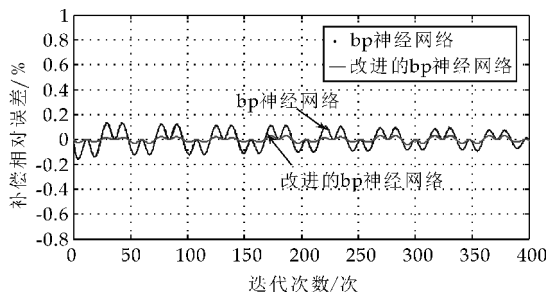


图 6 补偿相对误差曲线

顿方法,适用于解决大规模变量计算问题,通过调整更新权值,实现了全局收敛,保证梯度下降的方向. 通过实验证明,将其运用于 BP 网络对氨气传感器进行温度补偿,稳定性明显增强,训练速度快,有效避免了陷入极小值点. 该设计选用 STM32F103RCT6 处理器,在通讯方面采用 RS-485 通讯,便于数据的传输,内含 12 位 A/D 转换,提高了转换精度. 测试结果证明,该氨气传感器整体上性能稳定,测试速度快,且有效消除了温度影响。

参考文献

- [1] 胡 伟. 基于无线传感器网络的工业环境氨气泄漏监测报警系统 [DB/OL]. <http://www.doc88.com/p-9068158764182.html>, 2014-04-01.
- [2] 李光升,康洪铭,魏 宁,等. 基于相关模型与神经网络的调压器测试性设计[J]. 计算机测量与控制, 2013, 21(3): 577-579.
- [3] 高国强,黄国梁. 智能 CO 探测器设计[J]. 传感器与微系统, 2014, 33(3): 125-131.
- [4] 薛 忠,何 裔,赵中兵. 基于 STM32F103 的智能压力变送器研究与设计[J]. 现代电子技术, 2013, 36(4): 141-146.
- [5] Pei-xin Lu. Research on BP neural network algorithm based on quasi-newton method[J]. Applied Mechanics and Materials, 2014, 686: 388-394.

(下转第 177 页)



* 文章编号:1000-5811(2015)05-0171-07

智能稀释水阀中关键问题的研究

刘文波, 王孟效

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:针对在横向定量控制系统中由于智能稀释水阀横向安装间距窄小及数目众多等特点导致的研制难点,从阀体选择、电机选择、结构设计、数据交换方面对关键问题进行了阐述,并给出了解决方法,有助于设计出尺寸紧凑、高精度、散热良好、性能可靠的智能稀释水阀,从而有效改善纸张横向定量分布的均匀度。

关键词:智能稀释水阀; 横向定量; 数据交换

中图分类号:TP273⁺.5 **文献标志码:**A

Study on key problems of smart dilution water valve

LIU Wen-bo, WANG Meng-xiao

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

Abstract:In dilution water cross direction basis weight control system, the characteristics of narrow horizontal installation space and large quantity of smart dilution water valve lead to difficulties in its design. Aimed to this problem, the key problems of valve selection, motor selection, structure design and data exchange were expounded, and the solutions were given, which could help to design the smart dilution water valve with compact size, high precision, good cooling performance and reliable performance, thus effectively improving the paper formation of cross direction.

Key words:smart dilution water valve; cross direction basis weight; data exchange

0 引言

纸机横向控制的概念于上世纪五十年代提出,受限于当时纸幅窄以及测控技术低等条件,并没有取得大的发展。随着纸幅的增加、车速的提高,特别是用户对纸张质量的要求越来越高,横向控制技术获得越来越多的重视^[1]。在横向控制中包括对定量、水分、厚度等指标的控制,其中对横向定量的控制尤为重要。传统的横向定量控制方法主要采用唇

板配曲调节的方式,即通过微调机构调节喷浆唇板开度大小,从而实现横向定量均匀一致。此方法存在着调节精度差、灵敏度和分辨率较低的缺点^[2]。

随着稀释水流浆箱的出现,基于稀释水流浆箱的横向定量控制系统逐渐得到了应用,其突破了传统的唇板配曲调节方法,采用分区浓度调节的方法调节横向定量,可以使成品纸张的横幅定量差比传统的方式减少 50%~80%^[3]。

作为浓度调节执行机构,稀释水阀在横向定量

* 收稿日期:2015-08-11

基金项目:陕西省科技厅科技计划项目(2014K05-03); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ11-07)

作者简介:刘文波(1981—),男,湖北天门人,讲师,博士,研究方向:控制理论与控制工程

控制中有着重要作用. 在经历了手动、电动等阶段后, 稀释水阀逐渐向自动化、智能化发展. 作为一种高集成度、高自动化程度、高执行精度的机电一体化设备, 智能稀释水阀研制的难度相对较大.

目前在国内造纸工业中, 国外厂商的稀释水阀往往与流浆箱、横向定量控制系统配套销售, 价格及后续服务费用较高, 造纸企业在采用其产品时, 总体拥有成本较高. 国内也有部分研究院所及企业从事此方面的研究, 但存在尺寸较大、易发生过热死机等问题. 在当前造纸工业发展及结构调整的背景下, 国内对于稀释水流浆箱有较大需求, 根据幅宽不同, 每台稀释水流浆箱需配置数十至数百只稀释水阀, 对智能稀释水阀的需求量很大. 因而研制高性价比的智能稀释水阀在国内具有广阔的市场前景.

1 智能稀释水阀设计难点

稀释水流浆箱通过安装在横幅方向的稀释水调节装置, 对局部浆料浓度进行调节, 实现横向定量的均匀调节^[4]. 典型的稀释水横向定量控制系统结构如图 1 所示. 为实现自动调节, 首先横向定量控制系统通过扫描传感器检测纸张横向定量数据, 进而运行控制算法得到控制量, 然后输出至智能稀释水阀, 调整稀释水流量, 从而实现局部浆料浓度的改变, 最终达到对横向定量进行自动调节控制的目的.

在此结构中, 智能稀释水阀作为调节机构, 作用至关重要. 从本质上来看, 智能稀释水阀是一种电动调节阀, 由于应用于横向定量调节, 其具有特定的功能, 在此应用场合, 其具有如下特点, 也导致研制中的难点.

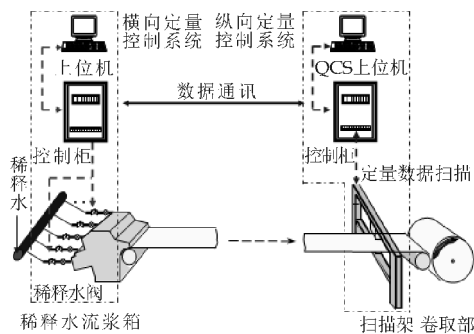


图 1 稀释水横向定量控制系统组成

(1) 横向安装间距窄小

如图 1 所示结构中, 稀释水阀安装在流浆箱的横幅方向, 在幅宽一致的情况下, 横向安装的稀释水阀数目越多, 其空间分辨率就越高, 随之而来的

是控制精度的提高. 目前所通用的横向安装中心间距一般为 60 mm. 同时, 由于要考虑到操作空间、散热、后期维护等因素, 相邻两个稀释水阀之间还应保留部分空间, 因此对于智能稀释水阀的横向尺寸提出了要求, 一般不应超过 55 mm.

智能稀释水阀可分为阀体及执行机构两部分. 相对而言, 阀体为纯机械结构, 内部并无电子元件等, 故其所受尺寸制约相对较小. 而执行机构为机电一体化结构, 内部结构较为复杂, 一般而言包括控制板、步进电机、减速机构等, 考虑到现场防水要求, 它们被安装在执行机构密闭壳体内. 在正常运行时, 步进电机及控制板会散发热量. 由于尺寸的限制, 其内部空间较为狭小, 当由于发热引起温度升高到一定程度后, 会导致控制板元件无法稳定工作, 从而造成执行机构死机、失灵等现象.

(2) 稀释水阀数目众多

当前纸幅宽度越来越大, 国际上已有幅宽达 10.45 m 的纸机^[5], 国内也有幅宽 8.1 m 的纸机^[6]. 以 60 mm 安装中心间距计算, 需要安装 160 个智能稀释水阀. 为了实施控制, 这些稀释水阀需要与横向定量控制系统连接, 若采用传统的模拟连接方式, 则需要大量连接电缆. 除了成本上的增加、施工难度加大, 还存在易发故障、不易排查检修等隐患. 因而可考虑采用总线连接的方式, 即在智能稀释水阀上设计串行通信接口, 通过其与横向定量控制系统互联, 所有的数据通过通信方式进行交换, 只需采用单根四芯屏蔽电缆即可, 其中电源线、通讯线各两芯. 为了保证正常通信, 在距离较远、节点较多的情况下还应考虑加入通信中继器.

结合以上特点, 智能稀释水阀的总体结构可采用图 2 所示方案, 其研制中的关键问题主要在于阀体选择、电机选择、结构设计、控制器设计方面.

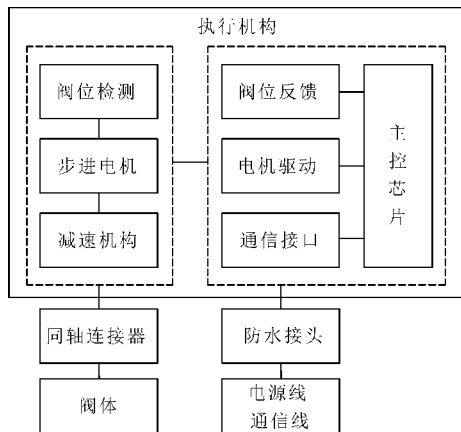


图 2 智能稀释水阀总体结构

2 阀体选择

稀释水阀的选择直接关系到稀释水调节的特性,一般地,阀门的理想流量特性可以分为等百分比、线性、快开和抛物线等流量调节特性^[7,8],如图 3 所示.在阀门同样开度变化下,等百分比特性表现为流量较小时,调节缓和平稳;流量较大时,调节灵敏有效.直线特性表现为流量较小时,调节作用较强,易超调、振荡;流量大时,调节不够灵敏.抛物线特性表现介于两者之间.而快开特性则表现为可调节范围偏小、易饱和^[9].

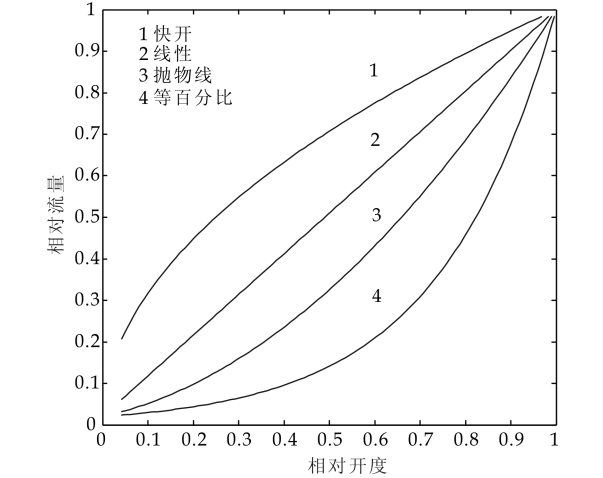


图 3 阀门理想流量特性

在稀释水横向定量调节中,由于调节是通过稀释水的添加改变局部进浆浓度实现的,这就要求为获得稳定的调节效果,稀释水流量在整个调节过程中平稳变化、精度一致,应选用具有等百分比特性的阀门;且在实际生产中添加的稀释水一般为低浓度白水,其中含有纸浆纤维,还应考虑到阀的防堵塞.

V 形阀在工业生产中含有纤维介质的流体系统中得到了非常广泛的应用^[10],其具有等百分比特性,调节精度高,且在转动时可产生剪切力,对流体介质产生剪切作用,防堵塞能力较强.因此,结合稀释水调节的需求,可选择采用 V 形阀,阀门通径一般可选择为 DN20^[11].

实际中由于工作条件的影响,V 形阀的实际流量特性与理想流量特性有一定的差异,此时,可采用两种方法进行调整.其一是重新设计阀芯结构,另一种方法是通过软件方法进行补偿.前者需要改变硬件结构,且当工作条件(如流体流速、压力等)变化时,实际流量特性可能会再次偏离,有一定局限性;后者由软件编程实现,较为灵活,可根据工作条件采用不同的补偿算法.

以如图 4 所示的实际流量特性及理想等百分比流量特性为例,假定其特性曲线分别可用公式(1)、(2)表示:

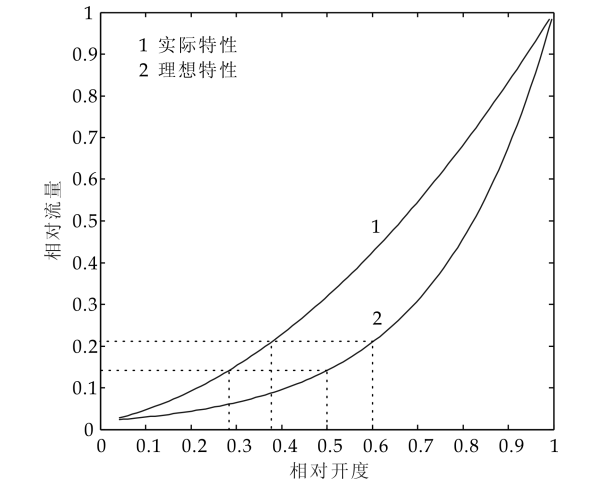


图 4 阀门特性补偿

$$Q/Q_{\max} = f_1(l/L) \tag{1}$$

$$Q/Q_{\max} = f_2(l/L) = R^{(l/L-1)} \tag{2}$$

其中 Q 为流量, Q_{\max} 为最大流量, Q/Q_{\max} 为相对流量, l 为开度, L 为最大开度, l/L 为相对开度, R 为可调比.

利用算法补偿的目的是使其特性接近于理想特性,补偿方法如下:

① 在理想特性曲线上取 10 个工作点,分别对应相对开度 10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、100%,根据公式(2),分别求解它们所对应的相对流量;

② 根据①中所得的相对流量值,利用公式(1)求解实际流量特性所对应的相对开度;

③ 根据①、②中的数据,可得表 1 所示补偿数据;

表 1 阀特性补偿数据

序号	相对开度 / %	理想特性 相对流量	实际特性 相对开度
1	10	$R^{-0.9}$	$(l/L)_1$
2	20	$R^{-0.8}$	$(l/L)_2$
3	30	$R^{-0.7}$	$(l/L)_3$
4	40	$R^{-0.6}$	$(l/L)_4$
5	50	$R^{-0.5}$	$(l/L)_5$
6	60	$R^{-0.4}$	$(l/L)_6$
7	70	$R^{-0.3}$	$(l/L)_7$
8	80	$R^{-0.2}$	$(l/L)_8$
9	90	$R^{-0.1}$	$(l/L)_9$
10	100	100 %	$(l/L)_{10}$

④ 由于表 1 中相对开度给定来自于横向定量控制系统阀位输出量,在此可利用三次多项式对表 1 中理想特性相对开度与实际特性相对开度的 10 组数据进行拟合,由此可得到拟合多项式(3).

$$l/L = a \times Sp^3 + b \times Sp^2 + c \times Sp + d \quad (3)$$

其中 a, b, c, d 为多项式系数, 经过拟合后为已知参数; Sp 为阀位输出量, l/L 为经过补偿后阀的实际相对开度。

经过上述拟合, 即可实现对实际特性的补偿。

3 执行机构设计

执行机构用于驱动阀门动作, 由电机、控制器两部分组成。设计中的难点主要在于电机的选择、电机及控制器的发热与防水、与横向定量控制系统上位机之间的数据交换等。

3.1 电机选择

在驱动稀释水阀时, 一般采用直流步进电机。在选择具体电机时, 除应满足稀释水阀的驱动转矩需求外, 还应满足空间尺寸要求。

从实际应用情况来看, 国际上不同厂家稀释水阀在驱动转矩方面有不同指标, 如霍尼韦尔为 $18 \text{ N} \cdot \text{m}$ (DN25), 美卓及福伊特为 $20 \text{ N} \cdot \text{m}$ (DN20)。考虑到稀释水阀安装空间较小, 可选择座号规格为 42 或以下系列两相四线混合式步进电机。以 42 系列步进电机为例, 根据电机长度的不同, 其静力矩一般在 $0.1 \sim 0.8 \text{ N} \cdot \text{m}$ 之间, 不足以直接驱动稀释水阀, 还应当加装减速器对力矩进行放大。在确定电机静力矩及减速比时, 可按照如下公式:

$$T_H \times R \geq T_L \quad (4)$$

$$\frac{\Theta}{\theta} \times M \times R \geq S_0 \quad (5)$$

其中 T_H 为电机静力矩, T_L 为阀的驱动转矩, R 为减速器的减速比, θ 为步进电机步距角, Θ 为阀门从全关到全开的角度, M 为采用细分驱动时的细分数, S_0 为定位精度所对应的步数。

若选择静力矩为 $0.48 \text{ N} \cdot \text{m}$ 的步进电机, 取 $T_L = 20 \text{ N} \cdot \text{m}$, 根据公式(4), 则至少应采用减速比 R 为 42 以上的减速器。但随着减速比的增大, 传动的均衡性将会受到影响, 且减速器体积也会相应增大。因此, 综合考虑可选择减速比为 50 的减速器。

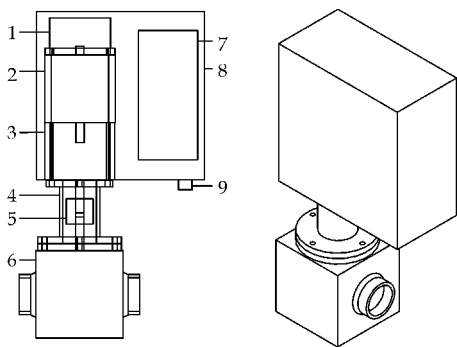
根据公式(5), 在角度 Θ 一定的前提下, 选定减速比 R 后, 步距角 θ 越小、细分数 M 越大, 则阀门定位精度越高, 国外厂商产品定位精度可达 10 000 步。在实际中, 42 系列两相步进电机步距角 θ 一般为 $0.9^\circ, 1.8^\circ$ 。若取 $\theta = 1.8^\circ, \Theta = 90^\circ$ 、定位精度 S_0 为 10 000 步, 则由公式(5)可知, 为满足定位精度需求, 应采用细分驱动技术, 且细分数 $M = 4$ 。

3.2 结构设计

稀释水流浆箱位于造纸生产线湿部, 所处环境湿度较大, 在防水方面对执行机构有较高要求, 一般而言应具有 IP65 以上的防护等级。同时, 为避免执行机构因运行过程中元器件的发热导致不稳定, 执行机构应具有良好的散热性能。除此之外, 由于安装间距较为狭小, 执行机构尺寸不应过大。综上所述, 可采用平行结构和共轴结构两种布局方式。

(1) 平行结构

如图 5 所示, 此结构特点在于的步进电机与电路板平行放置, 适合于纵向安装空间较大的应用场合。为保证防护等级, 执行机构壳体采用密闭式结构, 壳体材料采用 304 不锈钢, 相对于塑料具有更为优异的性能, 整体外形尺寸为 $50 \times 100 \times 100$ (宽 \times 高 \times 深) mm, 结构紧凑小巧。执行机构内装有双出轴步进电机, 阀位反馈装置及减速器分别与电机上、下端出轴采用共轴方式进行连接。减速器输出轴从执行机构壳体底部伸出, 并与阀杆采用联轴器共轴连接, 壳体与阀体之间采用法兰连接。控制电缆通过防水插头连接至壳体, 控制电路板在壳体内部平行于电机轴线安装, 由于内部空间较大, 同时步进电机、控制电路板电机驱动芯片分别与壳体之间紧密贴合, 可采用壳体本身来进行散热, 因此具备良好的散热性能。



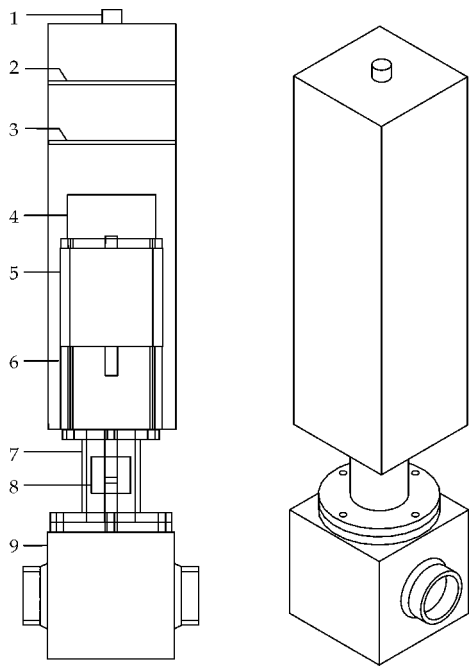
1. 阀位反馈装置 2. 步进电机 3. 减速器 4. 连接法兰 5. 联轴器 6. 阀体 7. 电路板 8. 外壳 9. 防水插头

图 5 执行机构平行结构

(2) 共轴结构

如图 6 所示, 此结构与平行结构的不同在于电路板与安装于电机轴线顶部, 在垂直方向尺寸较大, 而横向及纵向安装较小, 适合于垂直方向安装空间较大的应用场合。壳体整体外形尺寸为 $50 \times 180 \times 50$ (宽 \times 高 \times 深) mm。由于尺寸紧凑, 壳体内部空间较小, 控制电路板分为上下层布局。其中下层电路板为核心控制板, 主要包括单片机及其他外围元器件, 上层电路板为驱动板, 主要包括步进电

机驱动芯片及外围元器件. 运行过程中产生的热量可通过壳体向外散发, 散热性能良好.



1. 防水插头 2. 上层电路板 3. 下层电路板 4. 阀位反馈装置
5. 步进电机 6. 减速器 7. 连接法兰 8. 联轴器 9. 阀体

图 6 执行机构共轴结构

3.3 控制器设计

控制器的作用在于接收横向定量控制系统发送的控制命令集数据, 然后驱动步进电机改变阀门开度, 从而对稀释水流量进行调整, 最终实现对横向定量的调节. 在控制器的设计中需考虑如下诸多因素.

(1) 控制方式

横向定量控制中, 稀释水与流浆箱总压间需维持一定差压才能将稀释水加入流浆箱. 在纸机运行过程中, 差压的波动会导致稀释水对阀芯的冲击, 相当于步进电机驱动负载波动. 且根据横向缓慢时变的特性, 实际中步进电机并非连续运转, 而是在横向定量控制系统控制下, 重复执行启动、加速、减速、停止操作, 此过程中易产生震荡及丢步现象. 故为了提高控制精度, 可增加步进电机位置反馈装置, 采用闭环控制的方式.

(2) 过流保护

实际运行中可能会出现稀释水阀堵转的情况, 会导致电机过流, 严重情况下会损坏步进电机及控制器, 影响执行机构的正常工作. 因此, 还应考虑过流保护.

(3) 电机位置保持

由于稀释水与纸浆之间存在差压, 在电机停止时, 稀释水会对阀芯产生驱动扭矩, 若不采取位置

保持措施, 则可能造成稀释水阀位置漂移, 对控制精度造成影响. 因而在驱动电路中需采取位置保持措施.

(4) 数据交换

执行机构与上位机之间通过总线的方式进行连接及交换数据. 因而在硬件电路中设计通讯接口, 并编写通讯协议, 从而实现数据交换.

综合以上考虑, 可采用以 AT89S52 单片机为控制核心, 以专用驱动芯片 THB6128^[12,13] 为步进电机驱动, 具有过流保护功能, 带有编码器信号输入端口, 以及 RS485 串行接口^[14] 的设计方案. 其硬件结构如下:

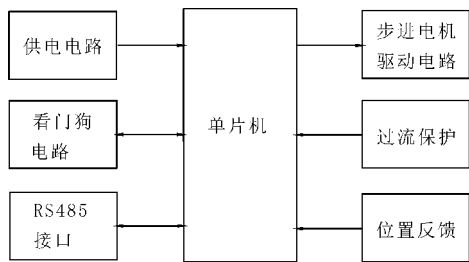


图 7 执行机构硬件结构

图 7 中供电电路用于为执行机构提供电源; 看门狗电路采用 X5045 芯片, 用于防止程序跑飞, 提高系统可靠性; RS485 接口电路采用 MAX487E 芯片, 用于将执行机构接入通讯网络中; 位置反馈部分用于接收正弦脉冲信号, 获取当前的反馈阀位, 从而实现对阀位的闭环控制; 过流保护部分用于在电机过流时实施保护动作; 单片机则采用 AT89S52, 其主要功能是通过串行通讯接口接收来自于横向定量控制系统的控制命令及数据, 并相应的执行驱动步进电机、阀位数据反馈等功能.

步进电机驱动电路是控制器核心之一, 可采用分立元件也可采用专用驱动芯片. 考虑到可靠性及结构尺寸的需求, 在此采用专用驱动芯片 THB6128. 其工作电压为 9~36V, 最大输出电流 2 A, 具有细分驱动、自动半流、过流及过热保护功能, 可驱动 57 系列以下步进电机. 在 THB6128 工作时需要至少 3 个控制信号: 方向 (CW/CCW)、脉冲 (CLK)、脱机 (ENABLE), 其中方向信号用于控制电机转动方向, 脉冲信号用于驱动步进电机转动, 电机转速则取决于脉冲信号频率, 脱机信号用于控制电机在停止时是否具有保持力矩. 若需要提高控制精度、减少振动, 可以采用细分驱动模式, 需要连接细分控制信号 (M1, M2, M3).

在控制器工作时, 由于壳体内空间狭小, 发热会导致控制器工作不稳定、死机等现象. 为减少发

热造成的影响,可利用 THB6128 芯片的自动半流功能,即在电机转动时,输出正常驱动电流,而在电机静止时,使芯片工作于半流状态,在起到保持电机位置作用的同时,还可有效降低控制器及电机静态功耗,减少发热.在实际应用中,通过自动半流以及对静态电流进行微调,可使得控制器工作电流小于 100 mA,在长时间工作情况下也能保证芯片温度处于正常工作温度范围内,有效的提高了系统稳定性.

为解决与横向定量控制系统之间的数据交换问题,在执行器控制板上设计了串行通信接口,通过总线方式与上位机进行连接,并采用自定义通信协议,具体如下:

首先,执行器与上位机之间采用 RS485 总线进行连接,其网络结构如图 8 所示.

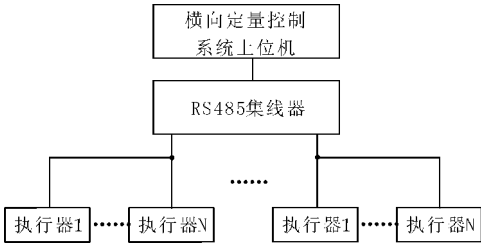


图 8 通信网络结构图

对于 RS485 总线而言,当串口输入阻抗为 12 k Ω 时,可驱动的标准节点数为 32 个,在输入阻抗分别为 1/2 负载(≥ 24 k Ω)、1/4 负载(≥ 48 k Ω)时,则分别可驱动 64 个、128 个节点.由于在横向定量控制系统中,执行器数量众多,若将所有执行器直接连接至同一总线上,可能导致串口通信不稳定甚至故障.因此,在本通信网络中,从两方面提高能驱动的节点数,一方面是在执行机构设计时采用输入阻抗为 1/4 负载的串口芯片(MAX487E);另一方面,采用 RS485 集线器,其提供多个输出端口,每个端口可驱动 32 个标准节点或 128 个 1/4 负载节点,共计可以驱动 32 \times N(N 为端口数)个标准节点或 128 \times N 个 1/4 负载节点,可以满足实际使用要求.

其次,在数据交换过程中,由横向定量控制系统上位机主动发起通信,执行器控制板采用中断方式接收数据并响应,其流程如图 9 所示.

然后,在通信协议的实现上,参照 OSI(Open System Interconnection,开放系统互联)^[15]七层模型,利用其中三层,即物理层、数据链路层以及应用层实现自定义通信协议.

① 物理层

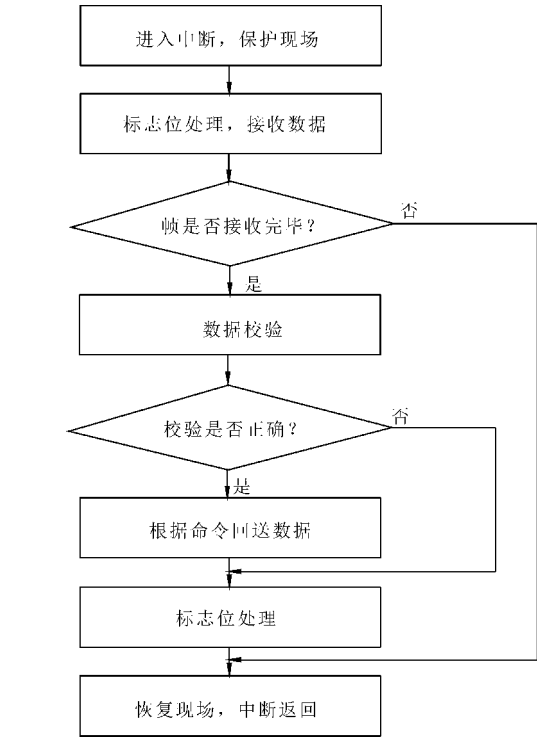


图 9 串口中断服务子程序流程

采用 RS485 接口标准,波特率 9 600 bps,1 位起始位,8 位数据位,无奇偶校验,1 位停止位.

② 数据链路层

采用主/从方式,由主机发起通信,从机等待主机请求并响应.横向定量控制系统的上位机作为主机,执行机构为从机.主机采用点播及广播方式与从机通信,数据帧的传输采用 RTU(Remote Terminal Unit,远程终端单元)模式,每帧数据包含 6 个字节,帧格式如表 2 所示.

表 2 数据帧格式

地址	命令	数据	校验
1 字节	1 字节	2 字节	2 字节

根据功能,数据帧可分为请求、响应及错误帧.其中请求帧由主机发出,响应帧和错误帧由从机发出.主机发送请求帧后,需等待从机响应才能发送下一请求帧,若等待超时,则放弃等待,转而发送下一请求帧;若执行机构出现错误,则响应错误帧.

③ 应用层

在数据帧中,地址字段作为执行机构唯一标识,范围从 1 到 255,地址 0 为广播地址;命令字段表示主机命令,范围从 1 到 127;数据字段为 2 字节,根据不同的数据帧而有不同的内容,主要命令及数据如表 3 所示;校验字段包含对地址、命令、数据字段的 16 位 CRC(Cyclical Redundancy Check,循环冗余校验)信息,用于检验数据传输是否出错.

表 3 主要命令及数据

命令字段		数据字段	
命令	含义	请求帧	响应帧
0x01	获取稀释水阀开度	任意值	当前开度(0~10 000) 表示 0.00%~100.00%
0x02	设置稀释水阀开度	0~10 000 表示 0.00%~100.00%	当前开度(0~10 000) 表示 0.00%~100.00%
0x03	设置开度增量	-10 000~10 000 表示 -100.00%~100.00%	当前开度(0~10 000) 表示 0.00%~100.00%
0x0F	停止运行	任意值	当前开度(0~10 000) 表示 0.00%~100.00%

例如地址为 2 的执行机构所对应的稀释水阀当前开度为 50.00%,为获取其开度,主机与执行机构之间的数据交换内容如表 4 所示。

表 4 获取开度时的数据帧

类别	地址	命令	数据	校验
请求帧	0x02	0x01	0x0000	0x505C
响应帧	0x02	0x01	0x1388	0x5D0A

4 结论

随着稀释水流浆箱在造纸生产线中越来越广泛的应用,对与之配套的智能稀释水阀的需求也越来越多。本文从阀体选择、执行机构设计等方面针对其设计中的关键问题进行了探讨:

(1)采用 V 型阀作为阀体,并通过软件算法针对流量特性进行补偿,从而解决阀体选择问题;

(2)采用两相混合步进电机,利用细分驱动技术提高驱动精度,并给出了相关参数选择方法,给出了平行结构及共轴结构两种执行机构设计结构,以解决对于尺寸、散热、密封等方面的要求;

(3)在控制器设计中,采用闭环控制方式,增加阀位反馈,进一步提高控制精度。以单片机为控制核心、采用专用驱动芯片 THB6128、结合自动半流技术,解决电机驱动、散热、过流保护等问题,并利用 RS485 网络及自定义通信协议解决数据交换问题。

通过对以上问题的解决,可为智能稀释水阀的设计提供一定参考,在应用于横向定量控制系统时,可有效改善纸张横向定量分布的均匀度。

参考文献

[1] 刘文波,王 樨,汤 伟,等. 稀释水横向定量控制系统的应用[J]. 中国造纸, 2014,33(8):1-6.

[2] 石先城,冯郁成,陈克复,等. OPC 技术在稀释水横幅定量控制系统数据通信中的应用[J]. 中华纸业,2013,32(14): 25-28.

[3] 林美婵. MC 稀释水型水力式流浆箱关键技术的开发[J]. 中国造纸,2010,29(3):56-58.

[4] 康国兵. 稀释水在布浆支管中的混合特性研究[J]. 广东轻工职业技术学院学报,2014,13(1):1-5.

[5] 黄 莉. 新技术在造纸机上的应用[J]. 西南造纸,2006,35(3):32-34.

[6] 钟 华. APP 金桂浆纸白纸板生产线打破同类纸机运行车速世界纪录[J]. 中华纸业,2015,36(3):80.

[7] 杨海燕,侯顺利,牛绪中. 稀释水水力式流浆箱的控制探索[J]. 纸和造纸,2013,32(4):4-7.

[8] 卫 红. 调节阀流量特性变化对调节精度的影响[J]. 中国氯碱,2014(7):44-46.

[9] 姚晓春. V 形调节阀球的数值模拟及结构优化[D]. 兰州: 兰州理工大学,2009.

[10] 孙丰位. V 形调节阀球阀芯结构与等百分比流量特性分析[D]. 兰州:兰州理工大学,2012.

[11] 姜丰伟. 流浆箱改造与稀释水流浆箱[J]. 中国造纸, 2009,28(11):67-68.

[12] 赵立辉,霍春宝. 基于 FPGA 的步进电机多轴联动控制系统[J]. 电机与控制应用,2013,40(11):40-45,58.

[13] 姬起群,施火泉. 电动式电子膨胀阀控制系统的设计[J]. 微特电机,2012,40(3):64-65,68.

[14] 李 飞. 一种 RS-485 总线发送器的设计[J]. 微电子学, 2014,44(6):803-807,812.

[15] 毛 鹏,李 颖,李 健,等. 遵从 OSI 体系的 CIM 数据一致性测试框架研究[J]. 电工电能新技术,2013,32(2): 68-71,86.

(上接第 170 页)

[6] Chein Shan Liu. Optimal algorithms and the BFGS updating techniques for solving unconstrained nonlinear minimization problems[J]. Journal of AppliedMathematics, 2014,12(5):1-15.

[7] 孙艳梅,苗凤娟,宋志章. 基于 DFP 算法的 BP 神经网络在温度补偿中的应用[J]. 光通信研究,2013,178(8):53-56.

[8] 张永敢,蔡瑞英. 基于 BFGS 算法的 BP 网络在烧结终点预报中的应用[J]. 软件天地,2008,24(12):291-293.

[9] 张耀锋. 基于人工神经网络温度补偿的压力传感器的无线数据采集系统[DB/OL]. <http://cdmd.cnki.com.cn/Article/CDMD-10080-2008157124.htm>,2007-10-01.

[10] Tao-wen Liu. A regularized limited memory BFGS methodfor nonconvex unconstrained minimization[J]. Numer Algor,2014,65:305-323.

[11] 王福昌,张宝雷,张同庆. 神经网络工具 nntool 及其应用[J]. 计算机与现代化,2003,45(9):84-85.

[12] 飞思科技产品研发中心. 神经网络理论与 MATLAB7 实现[M]. 北京:电子工业出版社,2005.

[13] 张建军,李 颀,丁明东,等. 基于 MSP430 单片机的高精度压力变送器[J]. 仪表技术与传感器,2010,47(1):32-35.

[14] 耿 辉,刘 军. 基于 ARM 的智能无线信号变送器[J]. 今日电子,2009,17(3):61-64.

[15] 赵 斌,王建华. 基于 PSO-BP 的红外温度传感器环境温度补偿[J]. 传感器与微系统,2015,34(2):47-49.

[16] 刘天舒. BP 神经网络的改进研究及应用[DB/OL]. <http://www.docin.com/p-761601547.html>,2011-06-05.

[17] 王晶晶,王 剑. 一种 BP 神经网络改进算法研究[J]. 软件导刊,2015,14(3):52-53.

* 文章编号:1000-5811(2015)05-0178-05

基于 MC33067 的高效率全桥 LLC 谐振变换器的研制

李晓明¹, 史永胜^{2*}, 雷怀光³, 高丹阳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 理学院, 陕西 西安 710021;
3. 陕西科技大学 人事处, 陕西 西安 710021)

摘 要:对全桥 LLC 谐振变换器的工作原理进行了分析,并采用高性能谐振控制器 MC33067 设计了一款输入为 DC300~400 V、输出为 DC48V/12A 的原理样机,同时利用 Saber 仿真软件对其进行辅助设计. 仿真结果表明,其输出电压稳定在 48 V 左右、输出纹波小于±0.5%,理论设计合理;样机测试结果表明,本文所设计的全桥 LLC 谐振变换器能够在全负载范围内实现软开关,效率达到了 93%以上,符合设计要求.

关键词:变换器;谐振;软开关;Saber 软件

中图分类号:TM461 **文献标志码:** A

Development of high-efficiency of full-bridge LLC resonant converter based on MC33067

LI Xiao-ming¹, SHI Yong-sheng^{2*}, LEI Huai-guang³, GAO Dan-yang¹

(1. College of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Science, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 3. Personnel Division, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: This paper analyzes the theory of LLC resonant converter that takes the full-bridge as the main circuit. An program for the full-bridge converter based on MC33067 is introduced. Finally a prototype of 300~400 V input, 48 V/12 A output was fabricated and tested. Using Saber software in designing the full-bridge LLC resonant converter. The experimental results proved that the output voltage is stable at 48 V, output ripple is less than ±0.5%, efficiency is more than 93%, achieve the design requirements.

Key words: converter; resonant; soft switching; Saber software

0 引言

随着电力电子技术的快速发展,人们对开关电

源的高频化、高效率、高功率密度以及低噪声等提出了更加严苛的要求^[1-3]. 全桥 LLC 谐振变换器因其电路结构简单、在宽负载范围内可实现零电压开

* 收稿日期:2015-09-11

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(12JK0494); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ08-07)

作者简介:李晓明(1991—),男,陕西西安人,在读硕士研究生,研究方向:电力电子与电力传动

通讯作者:史永胜(1964—),男,陕西西安人,教授,博士,研究方向:开关电源技术,shiys@sust.edu.cn

关(Zero Voltage Switch,ZVS)和零电流开关(Zero Current Switch,ZCS),且当其工作在谐振频率附近时,初及次级电流接近正弦、高次谐波小等优点,故有利于电磁干扰(Electromagnetic Interference,EMI)设计^[4,5].但又由于其谐振腔参数设计自由度高,使得调试工作繁琐耗时.基于些,本文采用 Saber 仿真软件对其进行仿真.

近几年来,Matlab、Pspice 等仿真软件因为功能相对比较齐全,所以应用较为广泛.目前而言,Saber 软件因具有集成度高、元件库丰富、完整的图形查看功能、完整的高级仿真以及强大的收敛性分析和仿真精度高等优点,而在国内得到了快速地推广应用^[6-8].

本文采用高性能谐振控制器 MC33067 设计了一台输入为 DC300~400 V,输出为 DC48V/12A 的原理样机,并利用 Saber 仿真软件对其进行了仿真,同时对试验结果进行分析验证.

1 全桥 LLC 谐振变换器的基本工作原理

图 1 为全桥 LLC 谐振变换器的拓扑.全桥结构由于具有较高的功率密度而被应用在大、中功率场合^[9-11].该电路主要包括初级输入稳压大电容 C_1 、四个主功率开关管(S_1 ~ S_4)以及它们的体二极管和漏源极之间的寄生电容、谐振腔(励磁电感 L_m 、谐振电感 L_r 、谐振电容 C_r ,其中励磁电感 L_m 集成在变压器里);次级则由整流二极管(D_5 、 D_6)以及输出滤波电容 C_2 组成.

该变换器采用脉冲频率调制(Pulse Frequency Modulation,PFM),由 L_r 、 C_r 组成第一谐振频率为:

$$f_1 = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_r C_r}} \quad (1)$$

由 L_r 、 C_r 和 L_m 组成第二谐振频率为:

$$f_2 = \frac{1}{2\pi\sqrt{(L_r + L_m) C_r}} \quad (2)$$

在这里,我们令 f_s 为谐振变换器的工作频率.

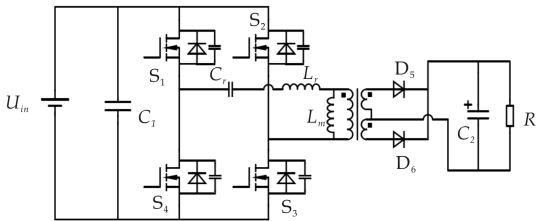


图 1 全桥 LLC 谐振变换器的主电路拓扑

全桥 LLC 谐振变换器在调频工作模式下,通过改变开关频率来调节其能量输出的大小.根据工

作频率 f_s 与谐振频率 f_1 的大小关系,LLC 谐振变换器存在三种工作模式.对于全桥 LLC 谐振变换器电路,当 $f_s > f_1$ 时,其工作状态类似于串联谐振(SRC);当 $f_s = f_1$ 时,励磁电感 L_m 不参与谐振,端电压被钳位,实现整流二极管 ZCS 关断;当 $f_1 > f_s > f_2$ 时,电路总是工作在 ZVS 状态,整流二极管实现 ZCS 关断,从而得到较高的效率.使用 Saber 软件对此模式($f_1 > f_s > f_2$)进行仿真,得到电路的主要工作波形如图 2 所示.

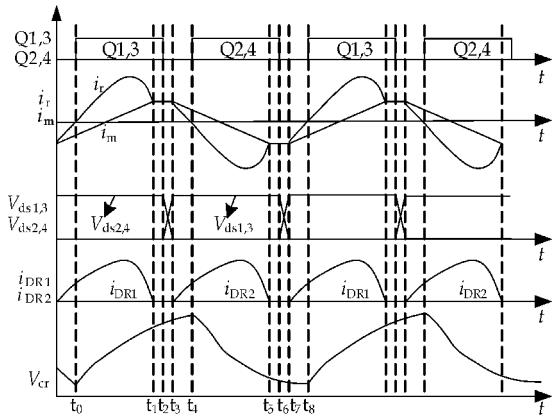


图 2 全桥 LLC 谐振变换器电路的主要波形

2 全桥 LLC 谐振变换器的设计

全桥 LLC 谐振变换器电路的设计难点主要在于对谐振网络内部参数的设计.合理的参数设计才能够保证变换器在全范围电压输入的情况下,实现开关管的零电压开关和整流二极管的零电流开关.本文令 $U_{in} = 300 \sim 400$ V、 $U_{out} = 48$ V、 $I_{out} = 12$ A、整流二极管导通压降 $U_f = 1.5$ V.

2.1 主电路关键参数设计

选取 $f_s = 100$ KHz,利用 Mathcad 软件对参数进行辅助设计.

(1)选用 MUR3020PT 快速恢复二极管作为整流二极管,其压降 V_f 为 1.5 V.计算变压器变比为:

$$N = \frac{V_{max}}{V_0} = 8.3 \quad (3)$$

根据实际情况,取 N 为 9.利用 AP 算法求得原边匝数为 36 匝、副边匝数为 4 匝.

(2)计算最大、最小输入电压时增益 M_{min} 、 M_{max} .

$$M_{min} = \frac{n(U_0 + U_f)}{U_{max}} = 1.08 \quad (4)$$

$$M_{max} = \frac{n(U_0 + U_f)}{U_{min}} = 1.44 \quad (5)$$

其中, U_{min} 、 U_{max} 分别为输入直流电压的最小

值和最大值,分别为 324 V 和 396 V.

(3) 计算等效电阻.

$$R_{ac} = \frac{8n^2}{\pi^2} \frac{U_0}{I_0} = 262.625 \Omega \quad (6)$$

(4) 计算 K 、 Q 、 C_r 、 L_r 、 L_m 为:

$$K = \frac{M_{\min}}{1 - M_{\min}} \frac{f_{n_{\max}}^2 - 1}{f_{n_{\max}}^2} = 4 \quad (7)$$

在这里, K 取为 4.

其中,最高开关频率一般为 $f_{n_{\max}} = 2$

$$Q_{\max 1} = \frac{1}{K \cdot M_{\min}} \sqrt{\frac{M_{\max}^2}{M_{\max}^2 - 1}} + K = 0.423 \quad (8)$$

$$Q_{\max 2} = \frac{4}{\pi} \frac{1}{(1 + K)f_n - \frac{1}{f_n}} \frac{T_{\text{dead}}}{R_{eq}C_s} = 0.365 \quad (9)$$

在这里,取 $Q = 0.3$

$$C_r = \frac{1}{(2\pi f_r)L_r} = 24.4 \text{ nF} \quad (10)$$

$$L_r = \frac{1}{(2\pi f_r)^2 C_r} = 105 \text{ uH} \quad (11)$$

$$L_m = KL_r = 418 \text{ uH} \quad (12)$$

主电路关键参数设计完毕后,在保证输出功率留有一定裕量的前提下,主变压器选用 EE50 磁芯,初级功率管选用 SPP20N60C,次级整流管选用 MUR3020PT 快速恢复二极管,输出滤波电容的选择要考虑体积和成本.当输出滤波电容很大时,输出电压稳定性越好,故这里我们选择 3 个 100 uF/50 V 小容量的电解电容并联而成,减少电容等效串联电阻 ESR,以减小输出电压纹波.

2.2 控制电路参数设计

如图 3 所示,全桥 LLC 谐振变换器的控制部分主要是由三个部分构成,即驱动信号的产生电路、功率驱动电路以及输出隔离反馈电路.其中,驱动信号是由高性能谐振控制器 MC33067 产生,功率驱动电路主要由 6N137 和 IR2110 构成,输出隔离反馈电路由 PC817 构成.

MC33067 主要应用于离线和 DC/DC 变换器场合,其实质性机理是通过改变电流来改变内部压控振荡器频率.芯片采用固定死区时间的 PFM 互补调制技术^[12].通过采样电路对输出电压进行采集,将采样电压与芯片内部的基准电压进行比较,芯片将根据反馈量大小进行 PFM.最后,通过带光耦隔离的驱动电路来驱动四个 MOSFET.芯片内部则主要由压控振荡器、误差放大器、基准电压、软启动电路以及输出电路等构成.

MC33067 芯片外围电路的主要参数设计如下:

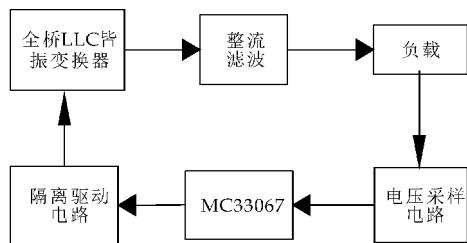


图 3 MC33067 硬件结构示意图

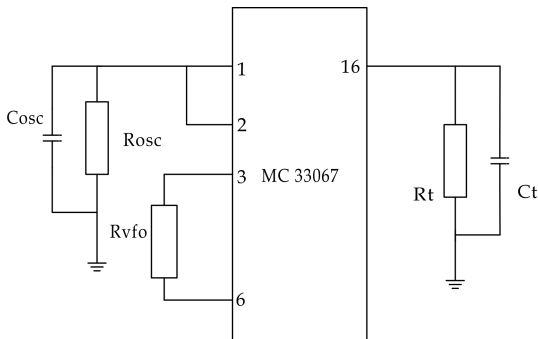


图 4 振荡器的外围连接电路

(1) 最小/最大开关频率.

MC33067 的最大/最小频率应该与主电路的最大/最小工作频率相匹配.即最大频率为 100 KHz、最小频率为 50 KHz.

(2) 振荡电容 C_{osc} 、振荡电阻 R_{osc} 、调频电阻 R_{VFO} .

如图 4 所示,通过改变流出振荡器的电流来调节振荡器的频率.调频电阻 R_{VFO} 与误差放大器输出一起作用来改变流出振荡器的电流(I_{osc}).当误差放大器输出为低电平时,此时流出振荡器的电流达到最大值,最大频率也相应出现;相反,当误差放大器输出为高电平时,此时流出振荡器的电流为零,最小频率出现.

振荡电容 C_{osc} 通过振荡电阻 R_{osc} 放电.振荡电容 C_{osc} 阻值确定后,振荡电阻 R_{osc} 便可决定其最小频率.在这里,我们取 $C_{osc} = 2.4 \text{ nF}$.以下,给出 R_{osc} 的计算方法:

$$R_{osc} = \frac{1}{C_{osc} \ln\left(\frac{5.1}{3.6}\right)} - t_{PD} = \frac{0.5t_{\max} - 70ns}{0.348C_{osc}} = 12 \text{ K}\Omega \quad (13)$$

式(13)中: t_{PD} 为芯片的内部传输延时.

$$R_{VFO} = \frac{2.5 - V_{EAsat}}{I_{\max} - I_{Rosc}} \quad (14)$$

式(14)中: V_{EAsat} 为电压误差放大器低电位时的饱和电压,其值为 0.1 V; I_{\max} 为输出频率为最大频率时振荡电容需要的总放电流.

(3) 定时电阻 R_T 和定时电容 C_T .

如图 4 所示,死区时间通过 16 引脚的外围电

路决定,所以定时电阻 R_T 和定时电容 C_T 主要和死区时间有关. 本文设定了相对较长的死区时间为 $T_{dead}=500\text{ ns}$.

$$R_T = \frac{t_{dead}}{C_T \ln\left(\frac{5.1}{3.6}\right)} = \frac{t_{dead}}{0.348C_T} = 2.9\text{ k}\Omega \quad (15)$$

得到 $R_T=2.9\text{ k}\Omega$ 、 $C_T=500\text{ nF}$.

3 实验仿真与分析

在 Saber 模型库中选取相对应的模型对整体电路进行搭建^[13]. 如果选件库内没有相对应的合适模型,可以用相近模型来替代或者建模.

由元器件搭建的电路图在 Saber 仿真软件环境下,需对元器件参数进行设计和调整. 这里要着重注意的是:每调整参数一次,就需要在 Schematic 列表中选择 Re-Reference 进行重新参考,在 Design 下拉菜单里的 Use 中选择当前文件,并再次通过 Design 菜单选择 Netlist_(自定义文件名)进行网表化. 这样的操作可以避免在直流扫描分析和瞬态分析中出现不必要的错误.

为了验证本设计具有高效率的特性,本文研制了一台基于 MC33067 的全桥 LLC 谐振变换器样机,其设计参数如下:

- 输入电压: $V_{in}=300\sim400\text{ V}_{DC}$;
- 输出额定功率: $P_o=576\text{ W}$;
- 输出直流电压: $V_o=48\text{ V}_{DC}$;
- 输出直流电流: $I_o=12\text{ A}$;
- 输出电压纹波: $<\pm 0.5\%$;
- 效率:不低于 93% ;
- 工作频率: $f_s=100\text{ KHz}$.

图 5 为满载时超前桥臂 MOS 管栅极驱动信号、漏源极电压、励磁电流和谐振电流的波形. 由图 5 可以看出,当 MOS 管关断时,其漏源电压缓慢上升;当 MOS 管开通时,其漏源电压已经降为零,从而实现了零电压开关. 当全桥 LLC 谐振变换器工作在 $f_1>f_s>f_2$ 的频率范围时,一个开关周期可以分为 8 个阶段,当输入电压增加时,通过增大开关频率来维持输出电压的稳定.

在 Cosmos Scope 界面观察相关波形,其输出电压波形图如图 6 所示. 对输出电压进行测量,其值为 48.056 V ,达到了输出电压纹波小于 1 V 的要求.

4 实验结果

图 7 为全桥 LLC 谐振变换器的实物图. 包括

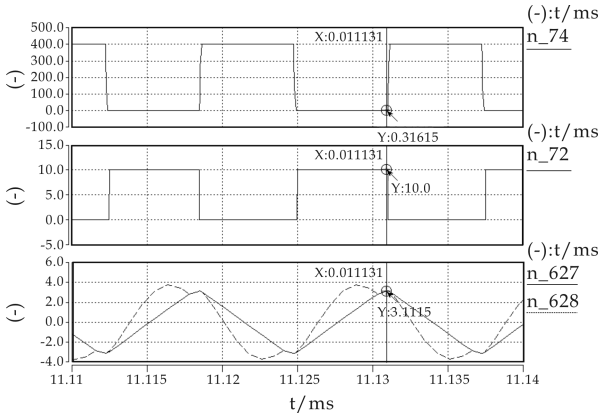


图 5 Saber 仿真全桥 LLC 谐振变换器电路的主要波形

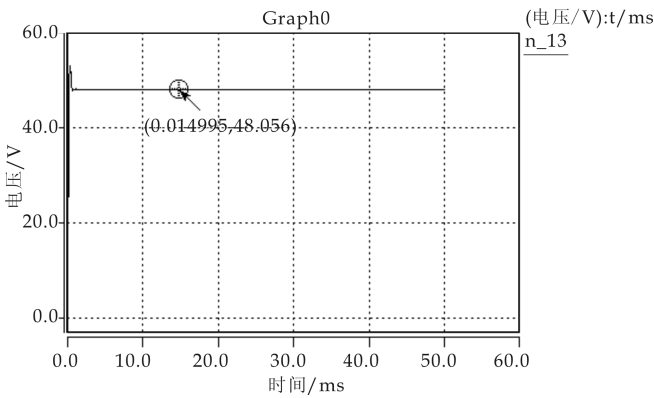


图 6 满载时输出电压波形

主电路和采样电路. 将其与控制电路、驱动电路依次连接,并进行上电测试.

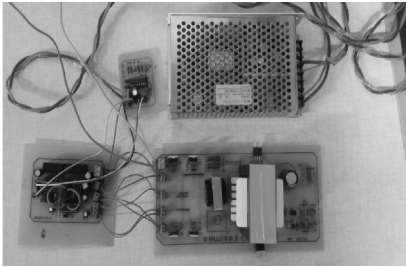


图 7 全桥 LLC 谐振变换器实物

可以得到图 8 所示的实验波形为 S_2 零电压开通时各极间电压. 上电测试表明,此全桥谐振变换器能够在全负载范围内实现原边开关管的零电压开通和副边二极管的零电流关断.

当变换器工作在 $f_1>f_s>f_2$ 的频率范围内时,其实际工作效率随着输入电压的不断增加而增加;直至变换器的输入电压超过 380 V 时,效率开始下降. 其原因是变换器工作的谐振频率点超过了 f_1 的频率,此时的副边二极管存在反向恢复问题,使得损耗增加,效率降低.

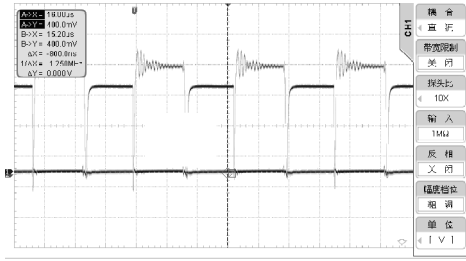


图 8 实验波形

综上所述可知,当输入电压工作在 $380\text{ V}\pm 0.5\%$ 附近时,效率达到最高,此时的工作频率理论上等于 f_1 。

图 9 为不同输入电压时效率的测试数据图。

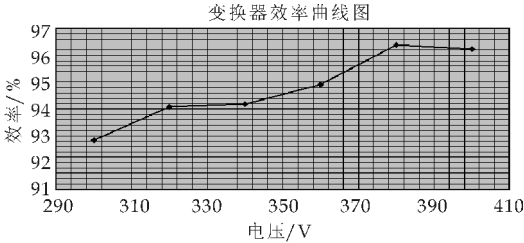


图 9 不同输入电压时效率的测试数据图

5 结论

本文介绍了全桥 LLC 谐振变换器的工作原理,并采用高性能谐振控制器 MC33067 设计了一款输入为 DC300~400 V,输出为 DC48V/12A 的实验样机。

实验结果表明,该拓扑结构简单易控,大大降低了开断损耗,并且能够在全负载范围内实现初级开关管 ZVS、次级整流二极管 ZCS、输出纹波低于 1 V、效率达到 93% 以上,符合开关电源高功率密度和高效率的要求。因此,该拓扑具有很好的应用前景^[14-16]。

参考文献

[1] 唐明明. 基于 DSP 的 LLC 谐振变换器的研制[D]. 长沙: 中南大学, 2009.

[2] Wensong Yu, Jih Sheng Lai, Thomas La Bella, et al. Hybrid resonant and PWM converter with high efficiency and full soft-switching range[J]. IEEE Trans. on PowerElectron. ,2012,27(12):4 925-4 933.

[3] Bo Yang. Topology investigation for front end DC/DC power conversion for distributed for distributed power system [D]. Blacksburg, Virginia: Virginia Polytechnic Institute and State University, 2003.

[4] 阮新波, 严仰光. 脉宽调制 DC/DC 全桥变换器的软开关技术[M]. 北京: 科学出版社, 1999: 21-30.

[5] W. Chen, X. Ruan, R. Zhang. A novel zero-voltage-switching PWM full-bridge converter[J]. IEEE Trans. Power Electron. ,2008,21(5):1 225-1 233.

[6] 黄志武. SABER 仿真在 LLC 谐振变换器开发与中的应用[J]. 通信电源技术, 2008, 25(2): 74-77.

[7] Young Do Kim, Kyu Min Cho, Duk You Kim, et al. Wide-range ZVS phase-shift full-bridge converter with reduce-d conduction loss caused by Circulating current[J]. IEEE Trans. on Power Electron. ,2013,28(7):3 308-3 316.

[8] B. C. Kim, K. B. Park, G. W. Moon. Asymmetric PWM control scheme during holdup time for LLC resonant converter[J]. IEEE Trans. on Power Electron. ,2012,59(7): 2 992-2 997.

[9] Arikatla V. , Qahouq J. A. A. DC-DC power converter with digital PID controller [C]//IEEE. Fort Worth: APEC, 2011: 327-330.

[10] 史永胜, 刘言新, 王喜峰. 移相全桥 ZVS 变换器的研究与优化设计[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2015, 33(4): 151-156.

[11] 周国华, 许建平. 开关变换器调制与控制技术综述[J]. 中国电机工程学报, 2014, 34(6): 815-837.

[12] 李 菊, 阮新波. 全桥 LLC 谐振变换器的混合式控制策略[J]. 电工技术学报, 2013, 28(4): 72-79.

[13] 李星林, 姜海鹏, 曾帮远, 等. 基于 MC33067 的 LLC 谐振全桥变换器的应用设计[J]. 电力电子技术, 2012, 46(3): 78-83.

[14] 杨子靖, 王 聪, 辛 甜, 等. 双向全桥 LLC 谐振变换器的理论分析与仿真[J]. 电源学报, 2012(3): 48-51.

[15] 李旭升, 张岱南, 岑凯妮, 等. 磁集成 LLC 谐振变换器的设计[J]. 磁性材料及器件, 2012, 43(4): 44-48.

[16] 柏 余, 王 荣, 朱忠尼, 等. LLC 谐振变换器的谐振元件设计[J]. 通信电源技术, 2013, 30(1): 1-4.

* 文章编号:1000-5811(2015)05-0183-03

复广义正定矩阵的定义及其相关性质

蔺小林, 蔺彦玲

(陕西科技大学 理学院, 陕西 西安 710021)

摘要:在实正定矩阵、广义实正定矩阵和复正定矩阵定义及其性质的基础之上,给出了复广义正定矩阵的定义及其一些性质,并对相关性质给出了详细完整的证明,推广了实正定矩阵、广义实正定矩阵和复正定矩阵的相关结论.

关键词:复广义正定矩阵; Hermite 矩阵; 性质

中图分类号:O151.21 **文献标志码:**A

The definition and properties of a complex generalized positive matrix

LIN Xiao-lin, LIN Yan-ling

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

Abstract:Based on the definitions and properties of a real positive matrix, a real generalized positive matrix and a complex positive matrix, the paper gave the definition and some properties of a complex generalized positive matrix, and various properties were detailed and complete proof.

Key words:a complex generalized positive matrix; Hermite matrix; properties

0 引言

在矩阵论的研究中,矩阵的正定性是其研究的重要分支之一,不管是在理论上还是实践应用中,正定矩阵都有着非常重要的作用.而在矩阵的正定性认识与探讨中,历史上最早对实对称正定矩阵进行了定义,如下:

定义 1^[1] n 阶实对称矩阵 A ,如果对任意的 $X \in R^{n \times 1} (X \neq 0)$,都有 $X^T A X > 0$,则称 A 为正定矩阵.这类正定矩阵全体用集合 P_S 来表示.

1970 年,Johnson 给出了未必对称的实矩阵的正定性定义.

定义 2^[2] 设 $A \in R^{n \times n}$,如果对于任意的 $X \in R^{n \times 1} (X \neq 0)$,都有 $X^T A X > 0$,则称 A 为正定矩阵.

这类正定矩阵的全体用集合 P_I 来表示.

在以上实正定矩阵的定义下,许多学者对实正定矩阵的定义进行了推广.其中,1988 年,夏长富对正定矩阵进行了深层次的定义:

定义 3^[3] 设 $A \in R^{n \times n}$,如果对任意的 $X \in R^{n \times 1} (X \neq 0)$,都存在正定对称矩阵 $S = S_X \in P_S$,使得 $X^T S_X A X > 0$,则称 A 为广义的正定矩阵.如果 $S = S_X$ 与 X 无关,则把这类正定矩阵的全体用集合 P_{S^+} 表示.

在矩阵正定性的研究中,很多学者不仅研究了实正定矩阵的正定性问题,还研究了复正定矩阵的正定性问题,最开始对复矩阵正定性的定义仅仅局限于 Hermite 矩阵,如下:

定义 4^[4] 设 A 是一个复共轭对称矩阵,若对

* 收稿日期:2015-05-25

基金项目:陕西省科技厅重点实验室科技计划项目(2011HBSZS014);陕西科技大学学术团队计划项目(2013XSD39)

作者简介:蔺小林(1961—),男,陕西洛川人,教授,博士,研究方向:数值计算理论及其应用

于任意的 $X \in R^{n \times 1} (X \neq 0)$, 都有二次型 $X^H A X > 0$, 则称 A 为复正定矩阵. 这类复正定矩阵的全体用集合 \bar{P}_S 表示(复共轭对称矩阵即为 Hermite 矩阵).

1985 年, Horn 和 Johnson 对未必对称的复矩阵给出了正定性的定义.

定义 5^[5] 设 $A \in C^{n \times n}$, 如果对任意的 $X \in R^{n \times 1} (X \neq 0)$, 有 $Re(X^H A X) > 0$, 则称 A 为复正定矩阵. 这类正定矩阵全体集合用 \bar{P}_I 表示.

除了以上作者对不同正定矩阵进行定义及其性质进行研究外, 后来也有众多学者对正定矩阵进行了更深层次的探讨和推广, 2005 年 Yang Shichun 和 Wu Wenquan^[6] 给出了广义正定矩阵的定义并研究了其相关性质. 2010 年, 王志伟和王伟贤^[7] 探讨了正定矩阵的子式阵的正定型, 2013 年, 黄毅^[8] 给出了复正定矩阵的一些性质并对复正定矩阵进行了分类, 2014 年, 秦应兵^[9] 对广义正定矩阵进行了进一步的推广, 同时, 黄毅和欧鹏^[10] 也研究了亚正定矩阵的基本性质.

在实正定矩阵、广义实正定矩阵和复正定矩阵定义的启发下, 受以上各种定义的影响, 本文进一步推广了复正定矩阵正定性的定义, 并且在该定义之下, 对复广义正定矩阵的一些性质进行了深入探讨, 得到了相关结论.

1 主要结论

定义 6 设 $A \in C^{n \times n}$, 如果对任意的 $X \in C^{n \times 1} (X \neq 0)$, 都存在复正定对称矩阵 $\bar{S} = \bar{S}_X \in \bar{P}_S$, 使得 $Re(X^H \bar{S}_X A X) > 0$, 则称 A 为广义复正定矩阵. 如果 $\bar{S} = \bar{S}_X$ 与 X 无关, 则把这类正定矩阵的全体用集合 \bar{P}_{S^+} 表示.

记 $A = H + R, H = \frac{A + A^H}{2}, R = \frac{A - A^H}{2}$, 那么 H 为 Hermite 矩阵, R 为反 Hermite 矩阵.

显然,

$$\bar{P}_S \subseteq \bar{P}_I \subseteq \bar{P}_{S^+}$$

引理 1^[11] $A \in \bar{P}_I$ 的充分必要条件是 A 的 Hermite 分量 H 是正定的 Hermite 矩阵.

定理 1 $A \in \bar{P}_{S^+}$ 的充分必要条件是 A 的 Hermite 分量 $H \in \bar{P}_{S^+}$.

证明: 必要性 若 $A \in \bar{P}_{S^+}$, 则对任意的 $X \in C^{n \times 1} (X \neq 0)$, 都存在复正定对称矩阵 $\bar{S} \in \bar{P}_S$, 有 $Re(X^H \bar{S} A X) > 0$, 又

$$\begin{aligned} Re(X^H \bar{S} A X) &= \\ Re(X^H \bar{S} (H + R) X) &= \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Re(X^H \bar{S} H X) + Re(X^H \bar{S} R X) &= \\ Re(X^H \bar{S} H X) & \end{aligned} \tag{1}$$

所以有 $Re(X^H \bar{S} H X) > 0$, 因此 $H \in \bar{P}_{S^+}$. 又由于 H 是 Hermite 矩阵, 所以 $H \in \bar{P}_S$.

充分性若 $H \in \bar{P}_S$, 则 $H \in \bar{P}_{S^+} (\bar{P}_S \subseteq \bar{P}_{S^+})$, 对任意的 $X \in C^{n \times 1} (X \neq 0)$, 都存在复正定对称矩阵 $\bar{S} \in \bar{P}_S$, 有 $Re(X^H \bar{S} H X) > 0$, 由式 (1) 可得 $Re(X^H \bar{S} A X) > 0$, 所以 $A \in \bar{P}_{S^+}$, 证毕.

定理 2 若 $A \in \bar{P}_{S^+}$, 那么 $A^H \in \bar{P}_{S^+}$.

证明: 由定理 1 可知, 若 $A \in \bar{P}_{S^+}$, 则 A 的 Hermite 分量 $H \in \bar{P}_{S^+}$, 因此, 对任意非零向量 $X \in C^{n \times 1}$, 都存在复正定对称矩阵 $\bar{S} \in \bar{P}_S$, 有 $Re(X^H \bar{S} H X) > 0$. 又

$$\begin{aligned} Re(X^H \bar{S} A^H X) &= \\ Re(X^H \bar{S} (H + R)^H X) &= \\ Re(X^H \bar{S} H^H X) + Re(X^H \bar{S} R^H X) &= \\ Re(X^H \bar{S} H X) & \end{aligned}$$

所以有 $Re(X^H \bar{S} A^H X) > 0$, 即 $A^H \in \bar{P}_{S^+}$, 证毕.

引理 2^[11] 设 A, B 是复正定矩阵, 则 $A + B$ 是复正定矩阵; 若 k 为正实数, 则 kA 是正定复矩阵.

定理 3 若 $A, B \in \bar{P}_{S^+}$, 则 $A + B \in \bar{P}_{S^+}$.

证明: 若 $A, B \in \bar{P}_{S^+}$ 则对任意的 $X \in C^{n \times 1} (X \neq 0)$, 都存在复正定对称矩阵 $\bar{S} \in \bar{P}_S$, 有 $Re(X^H \bar{S} A X) > 0$ 以及 $Re(X^H \bar{S} B X) > 0$. 又

$$\begin{aligned} Re(X^H \bar{S} (A + B) X) &= \\ Re(X^H \bar{S} A X + X^H \bar{S} B X) &= \\ Re(X^H \bar{S} A X) + Re(X^H \bar{S} B X) & \end{aligned}$$

所以 $Re(X^H \bar{S} (A + B) X) > 0$, 即 $A + B \in \bar{P}_{S^+}$.

定理 4 若 $A \in \bar{P}_{S^+}$, 则对任意 $k > 0$, 有 $kA \in \bar{P}_{S^+}$.

证明: 若 $A \in \bar{P}_{S^+}$, 则对任意的 $X \in C^{n \times 1} (X \neq 0)$, 都存在复正定对称矩阵 $\bar{S} \in \bar{P}_S$, 有 $Re(X^H \bar{S} A X) > 0$. 又由于 $k > 0$, 所以

$$Re(X^H \bar{S} (kA) X) = k Re(X^H \bar{S} A X) > 0.$$

即 $kA \in \bar{P}_{S^+}$, 证毕.

引理 3^[3] 设 $A \in R^{n \times n}$, 则 $A \in P_{S^+}$ 的必要充分条件是, 存在 $S \in P_S$, 使 $SA + A^T S \in P_S$.

定理 5 若 $A \in C^{n \times n}$, 则 $A \in \bar{P}_{S^+}$ 的充分必要条件是存在 $\bar{S} \in \bar{P}_S$, 使得 $\bar{S} A + A^H \bar{S} \in \bar{P}_S$.

证明: 必要性 若 $A \in \bar{P}_{S^+}$, 则对任意的 $X \in C^{n \times 1} (X \neq 0)$, 都存在复正定对称矩阵 $\bar{S} \in \bar{P}_S$, 有 $Re(X^H \bar{S} A X) > 0$, 而因

$$\begin{aligned} Re(X^H (\bar{S} A + A^H \bar{S}) X) &= \\ 2 Re(X^H \bar{S} A X) & \end{aligned} \tag{2}$$

所以 $Re(X^H(\bar{S}A + A^H\bar{S})X) > 0$, 又由于 $(\bar{S}_1A + A^H\bar{S}_1)^H = A^H\bar{S}_1 + \bar{S}_1A$ 为 Hermite 矩阵, 所以 $\bar{S}_1A + A^H\bar{S}_1 \in \bar{P}_s$.

充分性 设存在 $\bar{S} \in \bar{P}_s$, 使得 $\bar{S}A + A^H\bar{S} \in \bar{P}_s$, 由式(2)可知, 对任意 $X \in C^{n \times 1} (X \neq 0)$, 都有

$$Re(X^H\bar{S}AX) = \frac{1}{2}Re(X^H(\bar{S}A + A^H\bar{S})X)$$

所以 $A \in \bar{P}_{s^+}$. 证毕.

定理 6 若 $A \in \bar{P}_{s^+}$, t 是复数, 且 $Re(t) > 0$, 则 $tE + A \in \bar{P}_{s^+}$.

证明: 若 $A \in \bar{P}_{s^+}$, 则对任意的 $X \in C^{n \times 1} (X \neq 0)$, 都存在复正定对称矩阵 $\bar{S} \in \bar{P}_s$, 有 $Re(X^H\bar{S}AX) > 0$, 又在

$$Re(X^H(\bar{S}(tE + A)X) = Re(X^H\bar{S}(tE)X) + Re(X^H\bar{S}AX)$$

中, 由于 $Re(t) > 0$, 所以矩阵 tE 为实部均为正的对角矩阵, 且其对角元素的实部为

$Re(diag(tE)) = diag(Re(t), Re(t), \dots, Re(t))$, 显然 $Re(X^H(\bar{S}(tE)X) > 0$, 那么 $Re(X^H(\bar{S}(tE + A)X) > 0$, 即 $tE + A \in \bar{P}_{s^+}$, 证毕.

定理 7 若 $A \in \bar{P}_{s^+}$, 则 A 的任一顺序主子阵 $A_k \in \bar{P}_{s^+}$.

该定理的证明类似于文献[11]中系 5 的证明, 此处从略.

引理 4^[11] 设 $A \in \bar{P}_I$, 则 A 可逆, 且 $A^{-1} \in \bar{P}_I$.

定理 8 若 $A \in C^{n \times n}$, 则 $A \in \bar{P}_{s^+}$ 的必要条件为存在 $\bar{D}_1, \bar{D}_2 \in \bar{P}_I$, 使 $A = \bar{D}_1\bar{D}_2$.

证明: 若 $A \in \bar{P}_{s^+}$, 则对任意的 $X \in C^{n \times 1} (X \neq 0)$, 都存在复正定对称矩阵 $\bar{S} \in \bar{P}_s$, 有 $Re(X^H\bar{S}AX) > 0$, 从而由定义 5 可得, $\bar{S}A = B \in \bar{P}_I$, 由于 $\bar{P}_s \subseteq \bar{P}_I$ 及引理 4 可知, \bar{S} 可逆, 且 $S^{-1} \in \bar{P}_I$, 那么就有 $A = \bar{S}^{-1}B$, 只要取 $\bar{D}_1 = \bar{S}^{-1}, \bar{D}_2 = B$ 即可, 证毕.

引理 5^[12] 设 U 为与 A 同阶的西矩阵, 则 $A \in \bar{P}_s$ 的充分必要条件是 $U^HAU \in \bar{P}_s$.

引理 6^[13] 设 U 为与 A 同阶的西矩阵, 则 $A \in \bar{P}_I$ 的充分必要条件是 $U^HAU \in \bar{P}_I$.

定理 9 设 U 为与 A 同阶的西矩阵, 则 $A \in \bar{P}_{s^+}$ 的充分必要条件是 $U^HAU \in \bar{P}_{s^+}$.

证明: 必要性 若 $A \in \bar{P}_{s^+}$, 则对任意的 $X \in C^{n \times 1} (X \neq 0)$, 都存在复正定对称矩阵 $\bar{S} \in \bar{P}_s$, 有 $Re(X^H\bar{S}AX) > 0$, 从而由定义 5 可得, $\bar{S}A = B$, 且 $B \in \bar{P}_I$, 那么 $U^HB = U^H\bar{S}AU = (U^H\bar{S}U)(U^HAU)$,

由引理 5 与引理 6 可得, $U^HB \in \bar{P}_I, U^H\bar{S}U \in \bar{P}_s$, 因此, 根据定义 5 与定义 6 可得, $U^HAU \in \bar{P}_{s^+}$.

充分性 若 $U^HAU \in \bar{P}_{s^+}$, 则对任意的 $X \in C^{n \times 1} (X \neq 0)$, 都存在复正定对称矩阵 $\bar{S} \in \bar{P}_s$, 有 $Re(X^H\bar{S}U^HAUX) > 0$, 从而由定义 5 可得, $\bar{S}U^HAU = C$, 且 $C \in \bar{P}_I$, 由于 $U(\bar{S}U^HAU)U^H = UCU^H$, 因此就有 $(U\bar{S}U^H)A = UCU^H$, 由引理 5 与引理 6 可知, $U\bar{S}U^H \in \bar{P}_s, U^HCU \in \bar{P}_I$, 根据定义 5 与定义 6 可得 $A \in \bar{P}_{s^+}$, 证毕.

2 结论

本文基于实正定矩阵和广义实正定矩阵的定义、性质以及相互关系, 并根据复正定矩阵的定义和性质, 给出了复广义正定矩阵的定义, 讨论了复广义正定矩阵的相关性质并给出了证明, 本文所给出的这些定义和所得到的相关结论推广了已有的有关正定矩阵的定义和某些结论, 这些理论在矩阵论的研究和应用中具有一定意义.

参考文献

[1] 王萼芳, 石生明. 高等代数[M]. 3 版. 北京: 高等教育出版社, 2003: 231-237.

[2] Johnson C R. Positive definite matrices[J]. Amer Monthly, 1970, 77: 295-264.

[3] 夏长富. 矩阵正定的进一步推广[J]. 数学研究与评论, 1988, 8(4): 499-504.

[4] 张贤达. 矩阵分析与应用[M]. 北京: 清华大学出版社, 2004: 53-54.

[5] Horn R A, Johnson C R. Matrix Analysis[M]. England: Cambridge University Press, 1985.

[6] Yang Shichun, Wu Wenquan. On the generalized positive definite matrices[J]. Mathematics in Practice and Theory, 2005(5): 146-150.

[7] 王志伟, 王伟贤. 关于正定矩阵的子式阵的正定性[J]. 数学的实践与认识, 2010, 40(11): 174-178.

[8] 黄毅. 复正定矩阵的性质和分类[J]. 成都大学学报, 2013, 32(3): 238-241.

[9] 秦应兵. 广义正定矩阵的等价定义及进一步推广[J]. 大学数学, 2014, 30(5): 62-64.

[10] 黄毅, 欧鹏. 亚正定矩阵的基本性质[J]. 成都大学学报(自然科学版), 2014, 33(1): 20-22.

[11] 李俊杰. 论复矩阵的正定性[J]. 数学的实践与认识, 1995, 25(2): 59-63.

[12] 陈景良. 特殊矩阵[M]. 北京: 清华大学出版社, 2001.

[13] 张璐璐. 关于广义复正定矩阵的若干结论[J]. 长春工程学院学报, 2013, 14(2): 118-120.

* 文章编号:1000-5811(2015)05-0186-06

具有扩散及功能性反应的周期 脉冲捕食-被捕食系统研究

李 婧, 窦家维*

(陕西师范大学 数学与信息科学学院, 陕西 西安 710062)

摘 要:主要研究了一类具有扩散及功能性反应的周期脉冲捕食-被捕食系统, 系统由一个具有脉冲的反应扩散方程组描述. 首先通过抛物偏微分方程的不变矩形理论获得了解的的正性性质, 然后利用比较原理研究系统解的有界性及持续生存性质; 最后应用紧性准则讨论了系统周期解的存在唯一性及全局渐近稳定性.

关键词:捕食-被捕食系统; 功能性反应; 脉冲收获; 持续生存性; 周期解

中图分类号:O175.1 **文献标志码:**A

The study on a periodic impulsive predator-prey system with diffusion and functional response

LI Jing, DOU Jia-wei*

(School of Mathematics and Information Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

Abstract: In this paper, an impulsive predator-prey system with diffusion and functional response is investigated. The system is modeled by a reaction-diffusion equation with periodic coefficients and impulses. The positive property of the solution is obtained by invariant rectangle of parabolic partial differential equations. Further, the comparison principle is applied to study the boundedness of the solution and the persistence of the system. Finally, the condition to ensure the existence and stability of the periodic solution is obtained by a compactness criterion.

Key words: predator-prey system; functional response; impulsive harvest; persistence; periodic solution

0 引言

种群动力学模型对种群生态学研究有着非常重要的意义, 在种群动力学中, 捕食关系因其普遍存在性和重要性一直是数学与生态学界研究的主要课题^[1-4]. 在种群动力学模型的早期研究中, 人们常假设种群在各处的密度分布是均匀的, 因此可以应用常微分方程模型来描述种群的发展过程. 然而, 在种群的栖息地内, 如果各处种群密度分布不均匀, 那么种群密度函数不仅与时间有关, 也与位置变量有关, 并且种群中的个体将自发地从高密度地区向低密度地区扩散, 这种情况下,

* 收稿日期:2015-04-13

基金项目:国家自然科学基金项目(61272435)

作者简介:李 婧(1990—), 女, 河南三门峡人, 在读硕士研究生, 研究方向:脉冲微分方程理论及应用

通讯作者:窦家维(1963—), 女, 陕西西安人, 副教授, 博士, 研究方向:脉冲微分方程理论及应用, jiawei@snnu.edu.cn

种群系统就需要用反应扩散方程来描述^[5-8].

本文主要研究一类具有扩散及比率依赖功能性反应的捕食系统的动力学行为. 在捕食系统中考虑功能性反应能更确切地描述食饵与捕食者的捕食关系. 功能性反应函数有多种形式, 常见的有比率依赖型和食饵依赖型, 比率依赖意指功能性反应函数是食饵与捕食者比率的函数. 近年来, 许多生物学家研究发现比率依赖型的功能性反应更具有实用性, 因此得到了广泛的应用^[9-15].

本文还假设由于季节变化等因素, 种群生长环境是周期性变化的, 并且每隔一定的时间, 对种群进行脉冲比例收获^[16-17].

本文所研究的系统将由下面具有周期系数的脉冲反应扩散方程组描述:

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial t} = \mu_1 \Delta u + u(a_1(t, x) - b(t, x)u - \frac{c_1(t, x)v}{r(t, x)v + u}), & t \neq t_k, \\ \frac{\partial v}{\partial t} = \mu_2 \Delta v + v(-a_2(t, x) + \frac{c_2(t, x)u}{r(t, x)v + u}), & t \neq t_k, \\ u(t_k^+, x) = \delta_{1k}u(t_k, x), \\ v(t_k^+, x) = \delta_{2k}v(t_k, x), \\ \left. \frac{\partial u}{\partial n} \right|_{\partial \Omega} = 0, \quad \left. \frac{\partial v}{\partial n} \right|_{\partial \Omega} = 0. \end{cases} \quad (1)$$

其中, $u(t, x), v(t, x)$ 分别表示食饵及捕食者的密度. 系统的前两个方程表示捕食系统, Δu 为 Laplace 算子, $\mu_1 \Delta u, \mu_2 \Delta v$ 表示两种群的扩散, 扩散系数 μ_1, μ_2 均为正常数. 系统第三, 四方程表示在时刻 $t_k, k \in N^+$ 对两种群进行比例收获, 收获系数分别为 δ_{1k} 及 δ_{2k} ; 系统的最后两个方程是边界条件.

对于(1), 本文假设下面条件(H)成立:

(H1) 函数 $a_i(t, x), c_i(t, x) (i=1, 2)$ 以及 $b(t, x), r(t, x)$ 为 $R^+ \times \bar{\Omega}$ 上的有界正值函数, 关于 t, x 是连续可微的, 其中 $R^+ = [0, +\infty), \Omega$ 为 R^n 中的一个有界区域并具有光滑边界;

(H2) 函数 $a_i(t, x), c_i(t, x) (i=1, 2)$ 以及 $b(t, x), r(t, x)$ 关于 t 是 ω -周期的;

(H3) 对所有 $i=1, 2, k \in N^+, 0 < \delta_{ik} < 1$ 存在正整数 p , 使 $t_{k+p} = t_k + \omega, \delta_{i(k+p)} = \delta_{ik}$.

为了叙述方便, 对于一个在 $[0, \omega] \times \bar{\Omega}$ 上定义的有界函数 $\phi(t, x)$, 记

$$\begin{aligned} \phi^L(t) &= \inf_{x \in \bar{\Omega}} \phi(t, x), \quad \phi^M(t) = \sup_{x \in \bar{\Omega}} \phi(t, x), \\ \phi^L &= \inf_{(t, x) \in [0, \omega] \times \bar{\Omega}} \phi(t, x) \\ \phi^M &= \sup_{(t, x) \in [0, \omega] \times \bar{\Omega}} \phi(t, x) \end{aligned}$$

在本文的研究中, 下面几个基本结论将多次用到, 现叙述如下(参见[6]) 首先, 记

$Q_\omega = (0, \omega] \times \Omega, S_\omega = (0, \omega] \times \partial\Omega$. 则有

引理 1 假设 $M > m > 0, u(t, x), v(t, x) \in C^{2,1}(Q_\omega) \cap C(\bar{Q}_\omega)$. 满足:

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial t} - \mu \Delta u - g(t, x, u) \leq \\ \frac{\partial v}{\partial t} - \mu \Delta v - g(t, x, v), & (t, x) \in Q_\omega, \\ \frac{\partial u}{\partial n} = \frac{\partial v}{\partial n} = 0, & (t, x) \in S_\omega, \\ u(0, x) \leq v(0, x), & x \in \Omega. \end{cases}$$

又设 $(t, x) \in \bar{Q}_\omega$ 时, $u, v \in [m, M]$, 那么 $u(t, x) \leq v(t, x), (t, x) \in Q_\omega$.

如果又有当 $x \in \Omega$ 时 $u(0, x)$ 不恒等于 $v(0, x)$, 则 $u(t, x) < v(t, x), (t, x) \in Q_\omega$.

引理 2 假设 ω, μ 为正常数, $c(t, x)$ 在 Q_ω 上有界, $u(t, x) \in C^{2,1}(Q_\omega) \cap C(\bar{Q}_\omega), \partial\Omega \in C^{2+\alpha}$, 且满足

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial t} - \mu \Delta u + c(t, x)u \geq 0, & (t, x) \in Q_\omega, \\ \frac{\partial u}{\partial n} \geq 0, & (t, x) \in S_\omega, \\ u(0, x) \geq 0, & x \in \Omega. \end{cases}$$

则 $u(t, x) \geq 0, (t, x) \in \bar{Q}_\omega$. 又若 $u(0, x)$ 不恒为 0, 则 $u(t, x) > 0, (t, x) \in Q_\omega$.

1 系统的持续生存性

定理 1 假设条件(H)成立, 则对于系统(1), R^2 的非负象限和正象限是不变的.

证明: 取正常数 M_1, M_2 , 满足 $M_1 \geq \frac{a_1^M}{b^L}, M_2 \geq \frac{a_1^M(c_2^M - a_2^L)}{a_2^L b^L r^L}$. 并且有 $\phi(x) \in [0, M_1], \psi(x) \in [0, M_2]$.

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial t} - \mu_1 \Delta u = u(a_1(t, x) - b(t, x)u - \frac{c_1(t, x)v}{r(t, x)v + u}) =: f_1(t, x, u, v), & t \neq t_k, \\ \frac{\partial v}{\partial t} - \mu_2 \Delta v = v(-a_2(t, x) + \frac{c_2(t, x)u}{r(t, x)v + u}) =: f_2(t, x, u, v), & t \neq t_k, \\ u(t_k^+, x) = \delta_{1k}u(t_k, x), \\ v(t_k^+, x) = \delta_{2k}v(t_k, x), \\ \frac{\partial u}{\partial n} = 0, \quad \frac{\partial v}{\partial n} = 0, \\ u(0, x) = \phi(x), v(0, x) = \psi(x). \end{cases} \quad (2)$$

由于当 $(u, v) \in [0, M_1] \times [0, M_2]$, 且 $t \neq t_k (k$

$\in N^+$) 时,
 $f_1(t, x, u, v) \mid_{u=0} = 0, f_1(t, x, u, v) \mid_{u=M_1} < 0;$
 $f_2(t, x, u, v) \mid_{v=0} = 0, f_2(t, x, u, v) \mid_{v=M_2} < 0.$
因此, 根据文献[6], 并考虑到假设条件(H3), 可知 $\Pi = [0, M_1] \times [0, M_2]$ 是系统(1)的不变矩形. 所以, 当 $u(0, x) \geq 0, v(0, x) \geq 0$ 时, 系统(1)的 $(u(t, x), v(t, x))$ 满足 $u(t, x) \geq 0, v(t, x) \geq 0$, 因此 R^2 的非负象限是不变的. 又由(2), $u(t, x)$ 满足

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial t} - \mu_1 \Delta u - (a_1(t, x) - b(t, x)u - \frac{c_1(t, x)v}{r(t, x)v + u})u \geq 0, \\ \frac{\partial u}{\partial n} = 0, \\ u(0, x) = \varphi(x). \end{cases} \quad (3)$$

记 $c(t, x) = a_1(t, x) - b(t, x)u - \frac{c_1(t, x)v}{r(t, x)v + u}$, 由矩形 $\Pi = [0, M_1] \times [0, M_2]$ 的不变性知 $c(t, x)$ 有界. 因此由引理 2 可知, 如果 $u(0, x) \geq 0$ 且 $u(0, x)$ 不恒为零, 则 $u(t, x) > 0, (t, x) \in Q_\omega$. 同理证明 $v(t, x)$. 这样即证得 R^2 中正象限的不变性. 证毕.

下面的结果给出了系统(1)解的最终有界性. 便于叙述, 记 $(u_0, v_0) = (u_0(x), v_0(x))$, 其中 $u_0(x) = u(0, x), v_0(x) = v(0, x)$.

定理 2 假设条件(H)成立, 进一步假设

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^p \ln \delta_{1k} + \int_0^\omega a_1^M(t) dt &> 0, \\ \sum_{k=1}^p \ln \delta_{2k} - \int_0^\omega a_2^L(t) dt &< 0. \end{aligned} \quad (4)$$

则系统(1)具有非负初值 (u_0, v_0) 的解是最终有界的. 即存在正常数 N_1 和 N_2 , 使得对系统的任一解 $(u(t, x), v(t, x))$, 存在时刻 $\bar{t} = \bar{t}(u_0, v_0) > 0$, 使得当 $t \geq \bar{t}$ 时, 对所有的 $x \in \bar{\Omega}$, 都有 $u(t, x) \leq N_1, v(t, x) \leq N_2$.

证明: 假设 $(u(t, x), v(t, x))$ 是系统(1)具有非负初值 (u_0, v_0) 的解.

(i) 首先证明 $u(t, x)$ 的最终有界性.

令 $M_u = \max_{x \in \bar{\Omega}} u_0(x)$, 并记 $\bar{u}(t, M_u)$ 是下面脉冲常微分系统

$$\begin{cases} \frac{d\bar{u}}{dt} = \bar{u}(a_1^M(t) - b^L(t)\bar{u}), \\ \bar{u}(t_k^+) = \delta_{1k}\bar{u}(t_k) \end{cases} \quad (6)$$

满足初值条件 $\bar{u}(0, M_u) = M_u$ 的解.

注意到 $\bar{u}(t, M_u)$ 也是下面脉冲反应扩散系统

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial t} - \mu_1 \Delta u = u(a_1^M(t) - b^L(t)u), \\ u(t_k^+, x) = \delta_{1k}u(t_k, x), \\ \frac{\partial u}{\partial n} = 0, \\ u(0, x) = M_u \end{cases}$$

的解. 因为

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial u}{\partial t} - \mu_1 \Delta u - u(a_1^M(t) - b^L(t)u), \\ u(a_1(t, x) - b(t, x)u - \frac{c_1(t, x)v}{r(t, x)v + u}) &\geq \frac{\partial u}{\partial t} - \mu_1 \Delta u - u(a_1^M(t) - b^L(t)u), \end{aligned}$$

由引理 1 可知 $u(t, x) \leq \bar{u}(t, M_u)$

由条件(4)知脉冲微分系统(6)有唯一正周期解, 记为 $\bar{u}^*(t)$, 且该周期解是全局渐近稳定的. 故存在时刻 \bar{t} , 使得当 $t > \bar{t}$ 时,

$$u(t, x) \leq \bar{u}(t, M_u) < \bar{u}^*(t) + 1.$$

令 $N_1 = \max_{t \in [0, \omega]} \bar{u}^*(t) + 1$, 则对所有 $t \geq \bar{t}$ 有 $u(t, x) < N_1$.

(ii) 证明 $v(t, x)$ 的最终有界性.

令 $M_v = \max_{x \in \bar{\Omega}} v_0(x)$, 并记 $\bar{v}(t, M_v)$ 是下面脉冲常微分系统

$$\begin{cases} \frac{d\bar{v}}{dt} = -a_2^L(t)\bar{v} + \frac{c_2^M(t)N_1}{r^L(t)}, \\ \bar{v}(t_k^+) = \delta_{2k}\bar{v}(t_k) \end{cases} \quad (7)$$

满足初值 $\bar{v}(0, M_v) = M_v$ 的解.

因为当 $t \geq \bar{t}$ 时,

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial v}{\partial t} - \mu_2 \Delta v + a_2(t, x)v - \frac{c_2(t, x)uv}{r(t, x)v + u} \geq \\ \frac{\partial v}{\partial t} - \mu_2 \Delta v + a_2^L(t)v - \frac{c_2^M(t)N_1}{r^L(t)}, \end{aligned}$$

类似地, 由引理 1 可知 $v(t, x) \geq \bar{v}(t, M_v)$.

由于系统(7)是一个脉冲线性微分系统, 由文献[16]知, 当条件(5)成立时, 系统(7)具有唯一的正周期解, 记为 $\bar{v}^*(t)$, 且该周期解是全局渐近稳定的. 故存在时刻 $t^* > \bar{t}$, 使得当 $t > t^*$ 时, $v(t, x) \leq \bar{v}(t, M_v) < \bar{v}^*(t) + 1$. 令 $N_2 = \max_{t \in [0, \omega]} \bar{v}^*(t) + 1$. 则对所有的 $t \geq t^*$ 有 $v(t, x) < N_2$, 注意到, 上面所得到的 N_1, N_2 是与解的初值无关的常量, 因此系统(1)解的最终有界性得证. 证毕.

定理 3 假设(H)成立, 进一步假设(5)式和下面两个不等式成立:

$$\sum_{k=1}^p \ln \delta_{1k} + \int_0^\omega (a_1^L(t) - \frac{c_1^M(t)}{r^L(t)}) dt > 0, \quad (8)$$

$$\sum_{k=1}^p \ln \delta_{2k} + \int_0^\omega (c_2^L(t) - a_2^M(t)) dt > 0, \quad (9)$$

则系统(1)是持续生存的. 即存在正常数 m_1, m_2, N_1, N_2 , 使得对系统(1)具有任意非负初值 (u_0, v_0) 的解 $(u(t, x), v(t, x))$ 都存在时刻 $\bar{t} = \bar{t}(u_0, v_0)$, 使得对所有的 $t \geq \bar{t}, x \in \bar{\Omega}$. 都有 $m_1 \leq u(t, x) \leq N_1, m_2 \leq v(t, x) \leq N_2$.

证明: 设 $(u(t, x), v(t, x))$ 为系统(1)具有非负初值 (u_0, v_0) 的解. 由于(5)式和(8)式保证了定理

2 的条件成立, 不妨设当 $t \geq 0$ 时, 有 $0 \leq u(t, x) \leq N_1$, $0 \leq v(t, x) \leq N_2$ (N_1, N_2 为两个正常数).

(i) 首先证明 m_1 的存在性.

由引理 2, 如果 $u_0(x) \geq 0$ ($v_0(x) \geq 0$) 且 $u_0(x)$ ($v_0(x)$) 不恒为零, 则当 $t > 0$ 时, 对所有的 $x \in \bar{\Omega}$ 有 $u(t, x) > 0$ ($v(t, x) > 0$). 不失一般性, 假设(必要时进行时间平移) $\min_{x \in \bar{\Omega}} u_0(x) = m_u > 0$, $\min_{x \in \bar{\Omega}} v_0(x) = m_v > 0$, 如果记 $\hat{u}(t, m_u)$ 为下面脉冲系统

$$\begin{cases} \frac{d\hat{u}}{dt} = \hat{u}(a_1^L(t) - b^M(t)\hat{u} - \frac{c_1^M(t)}{r^L(t)}), \\ \hat{u}(t_k^+) = \delta_{1k}\hat{u}(t_k) \end{cases} \quad (10)$$

满足 $\hat{u}(0, m_u) = m_u$ 的解. 由于下式成立

$$0 = \frac{\partial u}{\partial t} - \mu_1 \Delta u -$$

$$u(a_1(t, x) - b(t, x)u - \frac{c_1(t, x)v}{r(t, x)v + u}) \leq$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} - \mu_1 \Delta u - u(a_1^L(t) - b^M(t)u - \frac{c_1^M(t)}{r^L(t)}),$$

由引理 1 可知 $u(t, x) \geq \hat{u}(t, m_u)$.

进一步, 条件(8)保证了系统(10)有全局渐近稳定的正周期解, 记其为 $\hat{u}^*(t)$, 因此, 对于给定的正数 $\sigma < \min_{t \in [0, \omega]} \hat{u}^*(t)$, 存在 $\hat{t} > 0$, 使得当 $t > \hat{t}$ 时, $u(t, x) \geq \hat{u}(t, m_u) \geq \hat{u}^*(t) - \sigma$, 记 $m_1 = \min_{t \in [0, \omega]} \hat{u}^*(t) - \sigma$, 则当 $t > \hat{t}$ 时, 有 $u(t, x) \geq m_1$.

(ii) 下面研究捕食者的持续生存问题.

根据前面的讨论, 不妨设当 $t \geq 0$ 时, 已有 $m_1 \leq u(t, x) \leq N_1$, $v(t, x) \leq N_2$ 成立. 希望证明存在常数 $m_2 > 0$. 当 t 充分大时有 $v(t, x) \geq m_2$ 恒成立. 首先记 $\hat{v}(t, m_v)$ 为

$$\begin{cases} \frac{d\hat{v}}{dt} = (c_2^L(t) - a_2^M(t))\hat{v} - \frac{c_2^L(t)r^M(t)\hat{v}^2}{r^M(t)\hat{v} + m_1}, \\ \hat{v}(t_k^+) = \delta_{2k}\hat{v}(t_k) \end{cases} \quad (11)$$

满足初值 $\hat{v}(0, m_v) = m_v$ 的解. 由于

$$0 = \frac{\partial v}{\partial t} - \mu_2 \Delta v + a_2(t, x)v - \frac{c_2(t, x)uv}{r(t, x)v + u} \leq$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} - \mu_2 \Delta v + (a_2^M(t) - c_2^L(t))v + \frac{c_2^L(t)r^M(t)v^2}{r^M(t)v + m_1},$$

由引理 1 知

$$v(t, x) \geq \hat{v}(t, m_v) \quad (12)$$

下面将对(11)的解 $\hat{v}(t, m_v)$ 进行估计.

由条件(9), 可以选择 $\alpha > 0$ 充分小, 使得下式成立:

$$\sum_{k=1}^p \ln \delta_{2k} + \int_0^\omega (c_2^L(t) - a_2^M(t) - \frac{c_2^L(t)r^M(t)\alpha}{r^M(t)\alpha + m_1}) dt =: h > 0,$$

如果在 $t \in [0, t_1]$ 内, $\hat{v}(t, m_v) \leq \alpha$ 成立, 则

$$\frac{d\hat{v}}{dt} \geq \hat{v}[c_2^L(t) - a_2^M(t) - \frac{c_2^L(t)r^M(t)\alpha}{r^M(t)\alpha + m_1}]$$

上积分, 得到 $\hat{v}(t_1, m_v) \geq m_v \exp\{\int_0^{t_1} [c_2^L(t) - a_2^M(t) - \frac{c_2^L(t)r^M(t)\alpha}{r^M(t)\alpha + m_1}] dt\}$, 并且 $\hat{v}(t_1^+, m_v) \geq \delta_{21}$

$m_v \exp\{\int_0^{t_1} [c_2^L(t) - a_2^M(t) - \frac{c_2^L(t)r^M(t)\alpha}{r^M(t)\alpha + m_1}] dt\}$, 递推

可知, 如果对所有 $t \in [0, \omega]$, $\hat{v}(t, m_v) \leq \alpha$ 均成立,

则 $\hat{v}(\omega, m_v) \geq m_v \exp\{\sum_{k=1}^p \ln \delta_{2k} + \int_0^\omega [c_2^L(t) - a_2^M(t) - \frac{c_2^L(t)r^M(t)\alpha}{r^M(t)\alpha + m_1}] dt\} = m_v e^h$, 由上式知, 对于任意给定的 $\alpha_0 \in (0, \alpha)$, 存在正整数 k_0 , 使得 $\hat{v}(k_0\omega, m_v) \geq m_v e^{k_0 h} \geq \alpha_0$.

下面, 由 $\hat{v}(t, \tau, \hat{v}_0)$ 记(11)的满足 $\hat{v}(\tau, \tau, \hat{v}_0) = \hat{v}_0$ 的解. 根据方程(11)初值解的存在唯一性, 如果 $\hat{v}_0 > \alpha_0$, 则有

$$\hat{v}(t, \tau, \hat{v}_0) > \hat{v}(t, \tau, \alpha_0), t \geq \tau.$$

定义 $\alpha_\omega = \inf\{\hat{v}(\omega, \tau, \alpha_0) : \tau \in [0, \omega]\}$, 下面在 $t \in [\omega, 2\omega]$ 上考虑(11)的满足条件 $\hat{v}(\omega, \omega, \alpha_\omega) = \alpha_\omega$ 的解 $\hat{v}(t, \omega, \alpha_\omega)$.

(i) 如果对于所有的 $t \in [\omega, 2\omega]$, $\hat{v}(t, \omega, \alpha_\omega) \leq \alpha$ 均成立, 则

$$\hat{v}(2\omega, \omega, \alpha_\omega) \geq e^h \hat{v}(\omega, \omega, \alpha_\omega) \geq \alpha_\omega.$$

(ii) 如果 $\hat{v}(t, \omega, \alpha_\omega) \leq \alpha$ 不能在 $t \in [\omega, 2\omega]$ 内恒成立, 即存在使得 $\hat{v}(\tilde{t}, \omega, \alpha_\omega) > \alpha$. 这时考虑(11)的初值解 $\hat{v}(t, \tilde{t}, \alpha_0)$, 则有 $\hat{v}(t, \omega, \alpha_\omega) \geq \hat{v}(t, \tilde{t}, \alpha_0)$, $t \in [\tilde{t}, 2\omega]$. 又由 α_ω 知 $\hat{v}(2\omega, \tilde{t}, \alpha_0) \geq \alpha_\omega$, $\hat{v}(2\omega, \omega, \alpha_\omega) \geq \alpha_\omega$.

上面结果说明:

(a) (11)的初值解 $\hat{v}(t, m_v)$ 在某一时刻一定达到 α_0 之上;

(b) 对于任意 $\tau \geq 0$, (11)的解 $\hat{v}(t, \tau, \alpha_0)$, 当 $k \in \mathbb{N}^+$, 且 $k\omega > \tau$ 时 $\hat{v}(k\omega, \tau, \alpha_0) \geq \alpha_\omega$.

因此, 结合(12)式, 将(11)的解 $\hat{v}(t, k\omega, \alpha_\omega)$ 在 $[k\omega, (k+1)\omega]$ 中的最小值取为 m_2 即可. 注意到, 上面所得到的 m_1, m_2 是与解的初值无关的常量, 因此系统(1)是持续生存的. 证毕.

2 周期解的存在唯一性

为了讨论系统(1)正周期解的存在唯一性及稳定性, 需要下面的紧性准则^[16]引入记号 $Y = (u, v) \in L_p(\Omega) \times L_p(\Omega)$, 其中 $p > n$ 为正整数, 将系统(1)的前四式重写如下:

$$\begin{cases} \frac{dY}{dt} = A_1 Y + F(t, Y), & t \neq t_k, \\ Y(t_k^+) = Y(t_k) + G_k(Y(t_k)), & k \in \mathbb{N}^+. \end{cases} \quad (13)$$

$$\text{其中 } A_1 = \begin{pmatrix} \mu_1 \Delta - d & 0 \\ 0 & \mu_2 \Delta - d \end{pmatrix}, d > 0,$$

$$F(t, Y) =$$

$$\left(u(a_1(t,x) - b(t,x)u - \frac{c_1(t,x)v}{r(t,x)v + u}) + du \right) \\ \left(v(-a_2(t,x) + \frac{c_2(t,x)u}{r(t,x)v + u}) + dv \right), \\ G_k(Y(t_k)) = \begin{pmatrix} (\delta_{1k} - 1)u(t_k, x) \\ (\delta_{2k} - 1)v(t_k, x) \end{pmatrix}.$$

引理 3^[16] 假设函数 G_k 是连续可微的, 并且存在一个正值函数 $\eta(M)$ 使

$$\sup_{\|Y\|_a \leq M} \|G_k(Y)\| \leq \eta(M), k \in N^+.$$

其中 $\alpha \in (1/2 + n/(2p), 1)$, 记方程(13)满足初值 $Y_0 = (u_0, v_0) \in X^\alpha$ 的有界解为 $Y(t) = (u(t, x), v(t, x))$. $\|Y(t)\|_c \leq N$ 在 $t > 0$ 时几乎处处成立. 则集合 $\{Y(t): t > 0\}$ 是 $C^{1+v}(\bar{\Omega}, R^2)$ 上的相对紧集, 其中 $0 < v < 2\alpha - 1 - n/p$.

关于周期解的存在唯一性, 可以证明下面结论.

定理 4 假设条件(H)成立, 而且系统是持续生存的, 即存在正数 β 和 N , 当 t 充分大时, 有 $\beta \leq u(t, x) \leq N, \beta \leq v(t, x) \leq N$ 成立. 若系统(1)还满足下面不等式

$$\sum_{k=1}^p \ln(\delta_{1k}^2 + \delta_{2k}^2) + \omega \lambda_M < 0, \quad (14)$$

其中 λ_M 为矩阵 $(a_{ij})_{2 \times 2}$ 的最大特征值,

$$a_{11} = 2 \max_{t \in [0, \omega]} [a_1^M(t) - b^L(t)\beta - \frac{c_1^L(t)r^L(t)}{(r^M(t) + N/\beta)^2}],$$

$$a_{12} = a_{21} = \max_{t \in [0, \omega]} [c_1^M(t) + \frac{c_2^M(t)}{r^L(t)}],$$

$$a_{22} = 2 \max_{t \in [0, \omega]} [-a_2^L(t) + \frac{c_2^M(t)}{1 + r^L(t)\beta/N}].$$

则系统(1)有全局渐近稳定的正 ω -周期解.

证明: 设 $(u(t, x), v(t, x)), (u_1(t, x), v_1(t, x))$ 为系统(1)的任意两个有界解, 设其下界为 β , 上界为 N . 考虑函数

$$L(t) = \int_{\Omega} [(u(t, x) - u_1(t, x))^2 + (v(t, x) - v_1(t, x))^2] dx.$$

对其求导, 得到:

$$\frac{dL(t)}{dt} = 2 \int_{\Omega} (u - u_1) (\frac{\partial u}{\partial t} - \frac{\partial u_1}{\partial t}) dx + \\ 2 \int_{\Omega} (v - v_1) (\frac{\partial v}{\partial t} - \frac{\partial v_1}{\partial t}) dx \leq \\ -2\mu_1 \int_{\Omega} |\nabla(u - u_1)|^2 dx - \\ 2\mu_2 \int_{\Omega} |\nabla(v - v_1)|^2 dx + \\ 2 \int_{\Omega} (u - u_1)^2 (a_1(t, x) - b(t, x)(u + u_1) - \frac{c_1(t, x)r(t, x)vv_1}{(r(t, x)v + u)(r(t, x)v_1 + u_1)}) dx +$$

$$2 \int_{\Omega} (v - v_1)^2 (-a_2(t, x) + \frac{c_2(t, x)uu_1}{(r(t, x)v + u)(r(t, x)v_1 + u_1)}) dx + \\ 2 \int_{\Omega} (u - u_1)(v - v_1) \frac{c_2(t, x)r(t, x)vv_1 - c_1(t, x)uu_1}{(r(t, x)v + u)(r(t, x)v_1 + u_1)} dx \leq \\ \int_{\Omega} a_{11}(u - u_1)^2 dx + \int_{\Omega} a_{22}(v - v_1)^2 dx + \\ 2 \int_{\Omega} a_{12}(u - u_1)(v - v_1) dx \leq \\ \lambda_M \int_{\Omega} [(u - u_1)^2 + (v - v_1)^2] dx.$$

即有 $\frac{dL(t)}{dt} \leq \lambda_M L(t)$, 因此 $L(t_{k+1}) \leq L(t_k^+) e^{\lambda_M(t_{k+1} - t_k^+)}$. 进一步, 可得到:

$$L(t_{k+1}^+) \leq (\delta_{1k}^2 + \delta_{2k}^2) L(t_{k+1}) \leq L(t_k^+) (\delta_{1k}^2 + \delta_{2k}^2) e^{\lambda_M(t_{k+1} - t_k^+)},$$

所以 $L(t + \omega) \leq L(t) \prod_{k=1}^p (\delta_{1k}^2 + \delta_{2k}^2) e^{\lambda_M \omega}$.

记 $K^* = \prod_{k=1}^p (\delta_{1k}^2 + \delta_{2k}^2) e^{\lambda_M \omega}$, 由定理条件知 $K^* < 1$. 因此对于 $m \in N^+, L(m\omega + s) \leq (K^*)^m L(s)$, 从而有 $\lim_{m \rightarrow \infty} L(m\omega + s) = 0$. 即在 L^2 空间的模 $\|\cdot\|$ 之下

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \|u(t, x) - u_1(t, x)\| = 0, \\ \lim_{t \rightarrow \infty} \|v(t, x) - v_1(t, x)\| = 0. \quad (15)$$

下面进一步讨论系统(1)正周期解的存在唯一性. 记 $Y = (u, v)$ 首先有

$$G_k(Y(t_k)) = \begin{pmatrix} (\delta_{1k} - 1)u \\ (\delta_{2k} - 1)v \end{pmatrix}.$$

因此, $\|G_k(Y)\| \leq \delta \|Y\|$, 其中

$$\delta = \max\{\delta_{ik} + 1, i = 1, 2, k = 1, 2, \dots, p\}.$$

$\sup_{\|Y\|_a \leq M} \|G_k(Y)\|_a \leq \sup_{\|Y\|_a \leq M} \delta \|Y\|_a \leq \delta M =: \eta(M)$. 由于引理 3 的条件满足, 因此, $(u(t, x), v(t, x)), (u_1(t, x), v_1(t, x))$ 在 C^{1+v} 上有界, 结合(15)可知: 当 $t \rightarrow \infty$ 时

$$\sup_{x \in \Omega} |u(t, x) - u_1(t, x)| \rightarrow 0, \\ \sup_{x \in \Omega} |v(t, x) - v_1(t, x)| \rightarrow 0. \quad (16)$$

由(16)式可知, 如果系统(1)的周期解存在, 则周期解唯一, 并且是全局渐近稳定的.

下面记 $(u(t, x), v(t, x))$ 为系统(1)满足正初值条件 (u_0, v_0) 的解. 现在考虑过初值 $Y_0 = (u_0, v_0)$ 的序列 $\{Y(k\omega) = (u(k\omega, x), v(k\omega, x)), k \in N^+\}$. 由引理 3 知, 该序列 $C(\bar{\Omega}) \times C(\bar{\Omega})$ 上是紧的. 因此 $\{Y(k\omega)\}$ 存在子列 $\{Y(k_n\omega)\}$ 及 \bar{Y} , 使得 $\bar{Y} = \lim_{n \rightarrow \infty} Y(k_n\omega)$. 下面将证明 $Y(\omega, \bar{Y}) = \bar{Y}$. 由于 $Y(\omega, Y(k_n\omega)) = Y(k_n\omega, Y(\omega))$, 以及 $Y(k_n\omega, Y(\omega)) - Y(k_n\omega) \rightarrow 0, k_n \rightarrow \infty$. 如果记为 $\|\phi(x)\|_C$ 连续函数

$\phi(x)$ 的最大值模, 则当 $n \rightarrow \infty$ 时有

$$\begin{aligned} &\|Y(\omega, \bar{Y}) - \bar{Y}\|_C \leq \\ &\|Y(\omega, \bar{Y}) - Y(\omega, Y(k_n \omega))\|_C + \\ &\|Y(\omega, Y(k_n \omega)) - Y(k_n \omega)\|_C + \\ &\|Y(k_n \omega) - \bar{Y}\|_C \rightarrow 0. \end{aligned}$$

由此可知, 系统(1)以 \bar{Y} 为初值的解是一个周期解. 定理得证. 证毕.

3 数值例子

本节通过一个具体例子验证前面所得到的理论结果. 对于系统(1), 令

$$\begin{aligned} a_1(t, x) &= 0.2 \sin t + 0.25 + 0.0001 \cos x, \\ a_2(t, x) &= 0.4, b(t, x) = 0.1 \cos t + 0.2, \\ c_1(t, x) &= 0.05 \cos t + 0.08, \\ c_2(t, x) &= 0.45 - 0.03 \sin t, \\ r(t, x) &= 15 - 5 \cos t, \\ \delta_{1k} &= 0.8, \delta_{2k} = 0.89, \omega = 2\pi, p = 1. \end{aligned}$$

显然满足条件(H), 又经计算可知:

$$\begin{aligned} \ln 0.89 - \int_0^{2\pi} 0.4 dt &= -2.6298 < 0, \ln 0.8 + \\ \int_0^{2\pi} (0.0499 - 0.13/10) dt &= 0.0087 > 0, \\ \ln 0.89 + \int_0^{2\pi} (0.42 - 0.4) dt &= 0.0091 > 0. \end{aligned}$$

所以式(5)、(8)、(9)成立. 进一步验证(14)式. 又令 $\beta = 10, N = 25$, 算得 $a_{11} = -1.101, a_{12} = a_{21} = 0.178, a_{22} = -0.608$. 所以 $\lambda_M = -0.5504$, 进而 $\ln(0.8^2 + 0.89^2) - 0.5504 \times 2\pi = -3.0991 < 0$. 即(14)式成立. 故满足定理 4 的条件, 所以由定理 4 可知, 系统有全局渐近稳定的周期解.

4 结论

本文研究了一类由脉冲反应扩散方程描述的捕食系统的动力学行为. 研究的基本思想是运用比较原理, 即引理 1, 应用脉冲常微分系统的解对脉冲反应扩散方程的解进行估计, 主要应用脉冲常微分方程的相关理论和分析技巧研究解的有界性和持续生存性, 并应用一些分析技巧获得了周期解的存在唯一性. 在文献[15]中, 作者研究了类似问题, 但所用的比较系统大多是常系数系统, 本文应用周期脉冲常微分系统作为比较系统, 主要结论推广改进了文献[15]的结论. 本文的结果可为控制生物种群的共存及发展趋势提供理论依据, 研究结果有一定的现实意义.

参考文献

[1] 肖燕妮, 周义仓, 唐三一. 生物数学原理[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 2008: 41-50.
[2] 陈兰荪, 孟新柱, 焦建军. 生物动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2009: 87-102.
[3] Z. Amine, R. Ortega. A periodic predator-prey system [J]. Journal of Mathematical Analysis and Applications, 1994(185): 477-489.
[4] 卢 琨. 一类具有脉冲效应的捕食系统分析[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2011, 29(3): 155-158.
[5] Lakshmi Narayan Guin, Prashanta Kumar Mandal. Spatiotemporal dynamics of reaction-diffusion models of interacting populations [J]. Applied Mathematical Modelling, 2014, 38(17-18): 4 417-4 427.
[6] 叶其孝, 李正元. 反应扩散方程引论[M]. 北京: 科学出版社, 1990: 31-57.
[7] Murry J D. Mathematical biology[M]. New York: Springer-Verlag, 1989.
[8] 岳宗敏, 白云霄, 曹 慧, 等. 庇护效应下一类改进的 Holling-Tanner 反应扩散捕食模型的定性分析[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2014, 32(2): 159-163.
[9] M Fan, Q Wang, X Zou. Dynamics of a non-autonomous ratio-dependent predator-prey system [J]. Proc. Roy. Soc. Edinburgh Sect. A, 2003, 133: 97-118.
[10] T K Kar, S Misra, B Mukhopadhyay. A bio-economic model of a ratio-dependent predator-prey system and optimal harvesting [J]. Journal of Applied Mathematics and Computing, 2006, 9(11): 387-401.
[11] R Arditi, L R Ginzburg. Coupling in predator-prey dynamics: Ratio-dependence [J]. Theoret. Biol., 1989, 139: 1 123-1 128.
[12] H R Akcakaya, R Arditi, L R Ginzburg. Ratio-dependent predation: An abstraction that works [J]. Ecology, 1995, 76: 995-1 004.
[13] Xiao Hong Li, Chun Lu, Xiu Feng Du. Permanence and global attractivity of a discrete semi-ratio-dependent predator-prey system with holling-IV type functional response [J]. Journal of Mathematical Research & Exposition, 2010, 30(3): 442-450.
[14] P Y H Pang, M Wang. Qualitative analysis of a ratio-dependent predator-prey system with diffusion [J]. Proc. Roy. Soc. Edinburgh Sect. A, 2003, 133: 919-942.
[15] M U Akhmet, M Beklioglu, T Ergenc. An impulsive ratio-dependent predator-prey system with diffusion [J]. Nonlinear Analysis: Real World Applications, 2006, 7: 1 255-1 267.
[16] D D Bainov, P S Simeonov. Impulsive differential equations: Periodic solutions and applications [M]. New York: Longman Scientific & Technical Press, 1993: 58-79.
[17] V Lakshmikantham, D D Bainov, P S Simeonov. Theory of impulsive differential equations [M]. Singapore: World Scientific, 1989.

陕西科技大学马建中教授当选 国务院学位委员会第七届学科评议组成员并任召集人

2015 年 6 月,国务院学位委员会发布了《国务院学位委员会关于组成国务院学位委员会第七届学科评议组的通知(学位〔2015〕6 号)》、《关于印发国务院学位委员会第七届学科评议组成员名单的通知(学位〔2015〕7 号)》等文件。陕西科技大学马建中教授继入选国务院学位委员会第六届学科评议组成员后,再次入选国务院学位委员会第七届学科评议组成员,并任轻工技术与工程学科组召集人,这是陕西科技大学教师首次入选国务院学位委员会学科评议组召集人。陕西全省共有 60 位教授入选第七届学科评议组成员,其中 8 位教授担任学科组召集人。

国务院学位委员会学科评议组是国务院学位委员会领导下的学术性工作组织,主要从事我国学位与研究生教育的咨询、研究、监督和审核工作。其成员由全国各高校推荐,经国务院学位委员会遴选产生,一般应是在同行业中具有较高的学术声誉、有指导博士研究生的丰富经验并且在教学和科研第一线已取得显著成绩的专家学者。学科评议组成员由国务院学位委员会聘任,报国务院备案,任期 5 年。

马建中教授是陕西科技大学皮革科学与工程

学科带头人,2013 年荣获“中国皮革协会皮革行业杰出贡献奖”。近年来,作为项目负责人或主要研究者正在承担或已经完成纵向科研项目 30 余项,其中国家高技术研究发展计划(863 计划)1 项、973 计划前期研究专项 1 项、国际科技合作与交流项目 2 项、国家自然科学基金项目 7 项、教育部新世纪优秀人才支持计划项目 1 项、陕西省重大科研项目 3 项、横向科研项目 20 余项。研制成功 10 余种新型皮革鞣剂、复鞣剂、涂饰剂、加脂剂等产品,并在相关企业实施转化,实现了较好的经济效益。

马建中教授的研究成果荣获国家技术发明二等奖 1 项、国家科学技术进步奖二等奖 1 项;陕西省科学技术奖一等奖 1 项、二等奖 1 项、三等奖 1 项;中国轻工业联合会科技进步一等奖 1 项、中国轻工业联合会技术发明一等奖 1 项;国家教育部技术发明二等奖 1 项;陕西省高等学校科技进步一等奖 1 项;陕西省教学成果二等奖 1 项。申报国际发明专利 2 项,获准国家发明专利 83 项、授权实用新型专利 4 项。出版专著 9 本,其中主编 7 本、独著 1 本、参编 1 本。发表学术论文 300 余篇,其中被国际权威检索期刊 SCI 收录及 EI 收录 80 余篇。



图 1 马建中教授 2006 年荣获
国家科学技术进步奖二等奖



图 2 马建中教授 2010 年荣获国家
技术发明二等奖获奖证书