

* 文章编号:1000-5811(2014)05-0001-04

芳纶纤维表面改性及其对芳纶纸力学性能的影响

张素风¹, 豆莞莞¹, 蒋莹莹¹, 万 婧¹, 惠兰峰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. 天津科技大学 天津市制浆造纸重点实验室, 天津 300457)

摘 要:利用氯磺酸、醋酸酐对芳纶短切纤维进行了改性处理,再用处理后的纤维配抄芳纶纸,探讨了处理工艺对芳纶纸力学性能的影响. 结果表明,当氯磺酸浓度为 2%,处理时间为 10 min,处理温度为 50 ℃时,芳纶纸的力学性能较好. 用 100%的醋酸酐对芳纶纤维进行处理然后配抄成纸,所得纸张的抗张指数和撕裂指数分别提高了 63.8%和 21.4%. 另外,芳纶纤维经过醋酸酐浸泡 1 min 后再用甲醇处理 3 min,芳纶纸的抗张指数和撕裂指数分别提高了 84.7%和 38.4%.

关键词:芳纶短切纤维; 表面改性; 芳纶纸; 力学性能

中图法分类号:TS761.2 **文献标识码:** A

Modification of aramid fiber and its effect on the mechanical properties of aramid paper

ZHANG Su-feng¹, DOU Wan-wan¹, JIANG Ying-ying¹, WAN Jing¹, HUI Lan-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. Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: The aramid short fiber was firstly modified with chlorine acid or acetic anhydride under different conditions respectively, then mixed with fibrils to manufacture aramid paper and finally effect of different treatment process on the mechanical properties of aramid paper was discussed. Results show that aramid paper have better mechanical properties at the chlorine acid concentration of 2%, processing time of 10min and processing temperature of 50 ℃. The tensile index and tear index aramid paper had increased 63.8% and 21.4% respectively when the fiber was modified by acetic anhydride at the concentration of 100%. In addition, tensile index and tear index of aramid paper had increased by 84.7% and 38.4% when the aramid fiber was soaked 1 min in acetic anhydride and treated 3 min in methanol.

Key words: aramid short fiber; surface modification; aramid paper; mechanical properties

* 收稿日期:2014-07-08

基金项目: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团队项目(2013XSD24)

作者简介:张素风(1972—),女,山西洪洞人,教授,博士,研究方向,功能纸基复合材料成形技术、纤维资源高效利用

0 引言

芳纶纤维是目前世界上耐高温材料中发展最快的一种高性能化学纤维,以其突出的高强度、高模量、耐热性和耐切割等性能,成为高科技产业不可缺少的新材料,在摩擦密封复合材料、轮胎橡胶、建筑、电子通讯领域、生命保护用品、交通运输、超轻结构以及航空、国防等方面都有重要的应用^[1-3]。

由于芳纶纤维的主链上存在大量的苯环,沿轴向具有高的取向结晶,同时苯环的位阻效应也使得酰胺基团与其他原子或基团很难发生化学反应或其他作用^[4]。另外,由于芳纶表面缺少化学活性基团,表面浸润性较差,同时纤维结构中的高结晶度使得纤维表面光滑^[5,6],从而影响其与基体间的粘结性能^[7,8]。

因此,有必要对芳纶纤维表面进行改性处理来提高纤维表面极性,同时增强芳纶短切纤维与芳纶沉析纤维间的结合力。目前,常用的芳纶纤维表面化学改性方法有表面刻蚀技术和表面化学接枝技术等。表面刻蚀技术主要是通过化学试剂处理芳纶,破坏纤维表面的结晶状态,使其表面层的形貌、结构、极性产生变化,从而粗化纤维表面^[9,10],提高界面的粘合强度。常用的刻蚀试剂主要有酰氯类(甲基丙烯酰氯^[11,12]等)、酸碱(乙酸酐^[13]、磷酸^[14]等)。表面化学接枝技术主要是利用化学试剂与芳纶表面进行反应^[15],将反应活性基团或相容性分子链连接到芳纶分子链上,增加芳纶表面吸附、反应、相容和浸湿作用,达到改善界面粘性的效果。目前发生在苯环上的反应有 2 类:一类是硝化原反应引入氨基;另一类则是利用氯磺化反应引入氯磺酸基团,以便进一步引入活性基团^[9]。本文在两种改性方法的基础上,探究了氯磺酸浓度、处理时间、处理温度对芳纶纤维成纸性能的影响,并简单探讨了醋酸酐处理对芳纶纤维成纸性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

芳纶短切纤维、芳纶沉析纤维(烟台氨纶股份有限公司提供);聚氧化乙烯,白色粉末(聚合度 400 万,产地日本);氯磺酸(分析纯,洛阳市化学试剂厂);乙醇(分析纯,西安化学试剂厂);醋酸酐(分析纯,西安化学试剂厂);甲醇(分析纯,西安化学试剂厂)。

1.2 实验方法

1.2.1 配制试剂

采用蒸馏水,分别配制质量比浓度为 1%、2%、3%、4%、5% 的氯磺酸溶液;30%、50% 及 100% 的醋酸酐溶液。

1.2.2 改性方法

(1)氯磺酸改性

采用单因素实验,在不同浓度的氯磺酸,不同处理时间及不同处理温度条件下对芳纶短切纤维进行处理,然后将处理后的芳纶短切纤维与芳纶沉析纤维进行配抄。通过芳纶纸的性能反应氯磺酸处理浓度、时间及温度对芳纶短切纤维的影响。

(2)醋酸酐改性

将一定量芳纶短切纤维在不同浓度的醋酸酐溶液中浸泡 1 min,洗涤干净后烘干备用。另取一定量芳纶短切纤维,在一定醋酸酐浓度下浸泡 1 min,然后用甲醇进行处理,最后将处理芳纶短切纤维洗涤干净,并烘干。

1.2.3 芳纶纸的制备

将未改性处理及改性处理的芳纶短切纤维与芳纶沉析纤维进行按质量比 3:2 进行配比,抄造定量为 $50 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 的芳纶原纸。抄纸过程中加入分散剂 PEO,用量为 0.12%(相对于芳纶原纸质量)。最后采用三辊热压机对芳纶原纸进行热压,热压工艺条件为:辊速 $2 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$,压力 140 bar,温度 240°C ,热压次数 3 次。

1.2.4 性能检测

芳纶纸经恒温恒湿处理后,按国家标准检测方法测定抗张强度、撕裂强度等性能。

2 结果与讨论

2.1 氯磺酸对芳纶纤维的化学改性

用氯磺酸处理芳纶纤维,氯磺酸中的氯磺酰基($-\text{SO}_2\text{Cl}$)可取代苯环上的氢,即在纤维表面引入 $-\text{SO}_2\text{Cl}$ 基团,随后与含有反应活性官能团(如 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHNH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 等)的反应物反应,从而在芳纶表面接枝上极性基团^[16],进而提高纤维表面粘性。

影响氯磺酸改性效果的因素主要有氯磺酸浓度、处理时间和处理温度。因此,采用单因素实验,并与未改性的芳纶纸进行对比,探讨氯磺酸改性对芳纶纤维成纸性能的影响。

2.1.1 氯磺酸浓度对芳纶纸性能的影响

采用 1%、2%、3%、4%、5% 的不同浓度的氯磺酸溶液在 30°C 下对芳纶短切纤维进行处理,处理时间 10 min,再将处理过的短切纤维用乙醇浸

泡 1 h. 然后将处理后的芳纶短切纤维与芳纶沉析纤维按照确定的芳纶纸成形工艺进行配抄并进行热压处理,制得定量为 $50\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ 的芳纶纸. 不同浓度氯磺酸对芳纶纸力学性能的影响如图 1 所示.

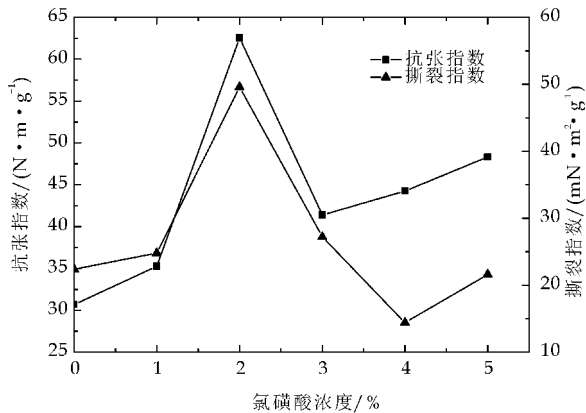


图 1 氯磺酸浓度对芳纶纸力学性能的影响

由图 1 可看出,当氯磺酸的浓度由 0% 增加到 2% 时,芳纶纸的抗张强度及撕裂强度均随着氯磺酸浓度上升而提高,在浓度为 2% 时芳纶纸的抗张指数及撕裂指数达到最高. 比未经氯磺酸处理时,有明显提高. 这主要是因为氯磺酸中的氯磺酰基 ($-\text{SO}_2\text{Cl}$) 先取代苯环上的氢,再与乙醇进行反应,从而在芳纶表面接枝上极性基团,提高了短切纤维表面的粘性,使得短切纤维与沉析纤维间的结合增强,进而提高了芳纶纸的力学性能. 当氯磺酸的浓度由 2% 增加到 3.5% 左右时,随着氯磺酸浓度的上升,芳纶纸的抗张指数及撕裂指数反而下降. 这可能是因为芳纶表面发生氯磺化反应的同时,芳纶的内部结构遭到了一定的破坏,导致芳纶纤维的强度下降,进而影响到了纸张的强度. 随着氯磺酸浓度的继续增加,芳纶纸的强度又有所提高,主要是因为芳纶纤维内部结构破坏的程度相对严重,但这又为短切纤维和沉析纤维提供了更多的结合点,因此纸张的强度有所提高.

2.1.2 氯磺酸处理时间对芳纶纸性能的影响

采用 2% 的氯磺酸在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下对芳纶短切纤维进行处理,处理时间分别为 3 min, 6 min, 9 min, 12 min, 15 min, 18 min, 再使用乙醇处理 1 h. 然后按照确定的芳纶纸成形工艺进行配抄并进行热压处理,最后检测芳纶纸的力学性能. 氯磺酸处理时间对芳纶纸力学性能的影响见图 2.

由图 2 可知,随着氯磺酸处理时间的增加,芳纶纸的抗张指数基本呈上升后下降的趋势. 当处理时间为 12 min 时,芳纶纸的抗张指数最大,为 $38.57\text{ N}\cdot\text{m}\cdot\text{g}^{-1}$. 撕裂指数则随着处理时间的变

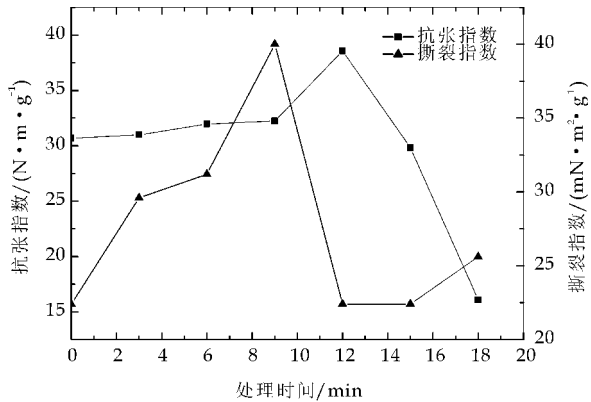


图 2 氯磺酸处理时间对芳纶纸力学性能的影响

化呈先上升再下降后上升的趋势,当处理时间为 9 min 时,纸张具有最大的撕裂指数,为 $40\text{ mN}\cdot\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. 综合两者的变化,选取处理时间 10 min 作为最佳处理时间. 此时,相比未经处理的芳纶纤维所得的芳纶纸,纸张的抗张强度和撕裂强度分别大约提高了 9% 和 55%. 分析芳纶纸抗张指数及撕裂指数变化的原因,主要是因为氯磺酸具有极强的反应性及腐蚀性,随着作用时间的延长,不仅芳纶表面发生氯磺化反应而且芳纶的内部结构遭到了破坏,处理时间越长,内部结构破坏的越严重,芳纶纤维的剪切强度下降的越多,从而导致芳纶纸的抗张指数及撕裂指数出现下降趋势. 但是,当处理时间继续增加时,芳纶纤维内部结构破坏到一定程度时,纤维细纤化现象越严重,从而导致芳纶短切纤维与芳纶沉析纤维间的接触点增多,从而导致芳纶纸的撕裂指数重新增加.

2.1.3 处理温度对芳纶纸性能的影响

在确定的氯磺酸浓度及处理时间的基础上,在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下分别对芳纶短切纤维进行处理,再使用乙醇处理 1 h. 然后抄造成纸,热压,最后检测纸张的性能. 处理温度对芳纶纸力学性能的影响如图 3 所示.

图 3 中 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处所对应的数据为未改性时芳纶纸的抗张指数及撕裂指数. 由图 3 可看出,处理温度为 $30\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,芳纶纸的抗张指数不断增加. 温度为 $30\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,纸张的撕裂指数在上升. 在一定温度范围内,相比未经处理的芳纶纸,纸张的力学性能均有所提高. 分析抗张指数及撕裂指数上升的原因,可能是随着温度的升高,氯磺酸的活性增加,与短切纤维间的取代反应增加,从而导致短切纤维的粘性得到提高,与沉析纤维间的结合增强,最终导致纸张的抗张强度增加. 随后,随着处理温度的上升,纸张的抗张指数及撕裂指数下降,

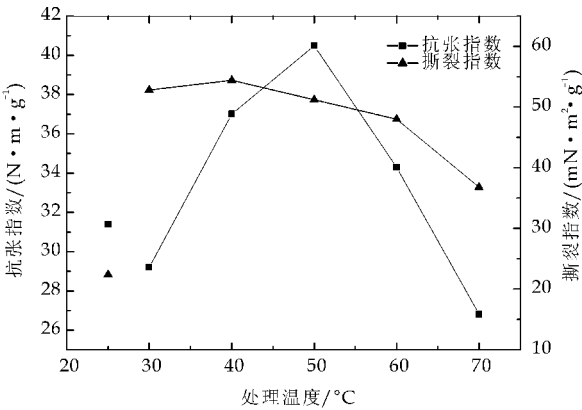


图 3 处理温度对芳纶纸力学性能的影响

可能是因为温度越高,氯磺酸与芳纶纤维间的反应越剧烈,纤维内部结构破坏越严重,导致纤维的强度急剧下降,进而使得纸张的力学性能下降。

2.2 醋酸酐处理对芳纶纸性能的影响

2.2.1 醋酸酐浓度对芳纶纸性能的影响

分别用 30%,50%和 100%的醋酸酐在室温下浸泡芳纶短切纤维 1 min,然后与芳纶沉析纤维按一定的质量比例进行配抄并进行热压处理,所得芳纶纸的性能指标如表 1 所示。

从表 1 可以看出,与未处理的芳纶纤维配抄纸页相比,经醋酸酐处理过的芳纶纤维配抄纸页在抗张指数和撕裂指数上均有所提高,其中用 100%的醋酸酐处理的效果更为明显,其抗张指数和撕裂指数分别提高了 63.8%和 21.4%。

表 1 不同浓度的醋酸酐对芳纶成纸性能的影响

醋酸酐浓度 /%	抗张指数 /($\text{N} \cdot \text{m} \cdot \text{g}^{-1}$)	撕裂指数 /($\text{mN} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
0	30.69	22.4
30	47.92	25.6
50	50.27	26.6
100	56.26	27.2

醋酸酐作为一种表面刻蚀溶剂,它一方面可以使芳纶纤维表面含氧量增大^[13],从而增大纤维与沉析纤维间的润湿和结合。另一方面,它破坏了芳纶纤维表面的聚集态结构,使纤维表面粗糙化,这可能会影响其与芳纶沉析纤维间的接触区域的结合力。芳纶短切纤维粗糙程度的增加对于增加芳纶纸的抗张强度及撕裂度十分有益,因为更大的粗糙度可以提供更多的接触点,以及更大的结合力,从而改善材料的界面性能^[14]。

2.2.2 甲醇洗涤时间对芳纶成纸性能的影响

直接使用醋酸酐改性过的芳纶短切纤维,短切纤维表面会残留较多的醋酸酐,这些醋酸酐的存在会影响芳纶纸的性能。采用甲醇洗涤醋酸酐处理过的芳纶短切纤维,可较好除去残留的醋酸酐。

在确定醋酸酐浓度的基础上,探讨了甲醇后处理时间对芳纶纸力学性能的影响。所得芳纶纸性能指标如表 2 所示。

表 2 甲醇洗涤时间对芳纶成纸性能的影响

处理时间 /min	抗张指数 /($\text{N} \cdot \text{m} \cdot \text{g}^{-1}$)	撕裂指数 /($\text{mN} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
0	30.69	22.4
1	56.26	27.2
3	56.68	31.0
10	45.68	19.2

由表 2 可看出,芳纶纤维经过醋酸酐浸泡 1 min 后再用甲醇处理 3 min 可以显著改善芳纶纸的抗张指数和撕裂指数,但如果洗涤时间过长,反而会降低芳纶纸的抗张指数和撕裂指数,这可能是由于长时间的甲醇处理,使得纤维与甲醇在残留的醋酸酐作用下发生醇解反应,从而导致纤维的强度下降,进而导致芳纶纸的力学性能下降。

依据上述分析,以芳纶纸页抗张强度和撕裂强度的变化为依据,应该选取浓度为 100%的醋酸酐浸泡 1 min 后再用甲醇洗涤 3 min。

3 结论

(1)利用氯磺酸对芳纶纤维进行改性时,氯磺酸浓度、处理时间及处理温度都对芳纶纸的力学性能有影响。当氯磺酸浓度为 2%,处理时间为 10 min,处理温度为 50 °C 时,芳纶纸的力学性能较好。

(2)用 100%的醋酸酐对芳纶纤维进行处理然后配抄成纸,所得纸张的抗张指数和撕裂指数分别提高了 63.8%和 21.4%。另外,芳纶纤维经过醋酸酐浸泡 1 min 后再用甲醇处理 3 min,芳纶纸的抗张指数和撕裂指数分别提高了 84.7%和 38.4%。

参考文献

[1] 张素风,刘 文,张美云. 芳纶表面化学改性技术研究现状[J]. 合成纤维工业,2010,33(2):48-51.

[2] Y Wu, J C Seferis, L Vincent. Evaluations of an aramid fiber in nonwoven processes for honeycomb applications[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 86(5): 1 149.

[3] 张素风,朱光云,刘 文,等. 芳纶纤维表面改性对黏附功与成纸强度性能的影响[J]. 中华纸业,2011,33(18):43-47.

[4] 厉世能,顾媛娟,梁国正. 芳纶纤维表面改性的研究进展[J]. 化工新型材料,2012,40(4):1-3.

[5] 周雪松,王习文. 芳纶纤维分散性能的研究[J]. 造纸科学与技术,2004,23(6):46-49.



* 文章编号:1000-5811(2014)05-0005-05

造纸法烟草薄片脆性的评价方法

王志杰¹, 陈星波¹, 严新龙², 吴立群³, 刘攀³

(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. 上海烟草集团 太仓海烟烟草薄片有限公司, 江苏 太仓 215433; 3. 中国海诚工程科技股份有限公司 研发中心, 上海 201702)

摘要:为建立一种客观评价造纸法烟草薄片脆性的方法,采用质构仪对不同含水率的 1 号造纸法烟草薄片样品进行撕裂测试和拉伸测试,分析测试结果与样品含水率的关系;采用质构仪对国内不同种类(1 号~4 号)造纸法烟草薄片进行撕裂测试,分析该方法的准确性. 结果表明:无论撕裂测试是纵向还是横向,样品的正峰个数与含水率的相关系数(R^2)最高,分别为 0.938 0、0.954 8,说明撕裂测试时正峰个数能够表征造纸法烟草薄片的脆性;撕裂测试时国产造纸法烟草薄片正峰个数与其手感脆性相对应,该方法能够准确评价和区分各类国产造纸法烟草薄片的脆性.

关键词:造纸法烟草薄片; 质构仪; 脆性; 撕裂测试; 正峰个数

中图分类号:TS 727.2 **文献标识码:**A

Methods for the evaluation of paper-process reconstituted tobacco fracturability

WANG Zhi-jie¹, CHEN Xing-bo¹, YAN Xin-long², WU Li-qun³, LIU Pan³

(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. Taicang Haiyan Reconstituted Tobacco Co., Ltd. of Shanghai Tobacco Group, Taicang 215433, China; 3. Research and Development Center of China Haisum Engineering Co., Ltd., Shanghai 201702, China)

Abstract: The aim of this work was to establish a method for the evaluation of paper-process reconstituted tobacco (RT) fracturability. Texture Analyzer (TA.XT plus, SMS, UK) was used to carry out tearing and tensile tests of RT, the relationship between the peak number, average tearing force, the first peak of the slope, B value and water ratio were analyzed. Varieties of samples from domestic was analyzed to assess the accuracy and applicability of the tearing test method. It shows that the change of peak number matches well with water ratio, either transverse or longitudinal, R^2 reaches 0.938 0 and 0.954 8 respectively. Tearing test corresponding to the fracturability of RT evaluated by feelings could accurately and distinguish evaluate many kinds of domestic RT with their fracturability.

Key words: paper-process reconstituted tobacco; texture analyzer; fracturability; tearing

* 收稿日期:2014-05-04

基金项目:国家自然科学基金项目(59493300); 教育部博士点科研基金项目(9800462)

作者简介:王志杰(1959—),男,陕西清涧人,教授,研究方向:纤维科学与造纸技术

test; peak number

0 引言

纸张的脆性,是指纸张受冲击作用力或弯曲作用力时易折、易碎、韧性欠佳的性质。国产烟草薄片相比国外薄片手感硬、易折、易碎,脆性较大,其韧性不如进口薄片^[1]。烟草薄片的物理特性表明了其自身组织结构特征,与烟草薄片的内在品质密切相关,同时对烟草薄片加工性能影响较大,特别是影响卷烟添加过程中烟草薄片的切丝制丝工艺,影响卷烟产品的风格、成本及其它经济因素。近年来随着国产烟草薄片产能规模增加及对产品品质要求的提高,烟草行业对烟草薄片物理化学特性越来越关注,而烟草薄片的脆性目前只能用感官评价,无准确的仪器测试方法。

在纸张脆性评价方法方面有许多人做过研究,邱仕均^[2]教授曾用 J 值来评价纸张脆性并且研究了纸张脆性与半纤维素含量的关系^[3];刘毅、刘建平等人^[4]利用压折器和萧伯尔抗张力实验机对纸张脆性进行评价,认为纸张折前折后抗张强度下降率可作为纸张的脆裂度值。张东成^[5]从纸张发脆的本质出发,根据纸张塑性变形的原理设计出 B 值来评价纸张的脆性。此次试验所用的 TA.XT plus 质构仪^[6]是精确的感官测定仪器,可对样品的物性概念做出数据化的表述,是评价众多食品脆性、韧性、硬度等^[7-9]的重要仪器。近几年来郑州烟草研究院曾用该仪器做过关于烟叶粘黏强度^[10]、穿刺强度^[11]、脆性^[12]以及造纸法烟草薄片纵横剪切力^[13]的研究,并发表过数篇专利论文。本文根据断裂力学中材料裂纹扩展的三种模式^[14]设计测试方法,将质构仪试用于评价烟草薄片的脆性,可对烟草薄片的脆性进行有效而准确的评价,为减少国内外薄片物理性能的差距提供参考方法和思路。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

实验所检测的造纸法烟草薄片样品包括四种国产造纸法烟草薄片(1#~4#),其中 1#~3# 样品为国内同一厂家生产的不同品种的烟草薄片,4# 样品为国内另一厂家生产的烟草薄片。

TA.XT plus 质构仪(英国 Stable Micro Systems 公司);LRH-70SC 恒温恒湿培养箱(上海捷呈实验仪器有限公司);HB43-S 快速水分测定仪(瑞士 Mettler Toledo 公司);0~150 mm 电子数

显卡尺(上海量具刃具厂);裁纸刀。

1.2 方法

1.2.1 用质构仪对不同含水率的烟草薄片进行撕裂和拉伸测试

(1)不同含水率烟草薄片试样的制备

将 1# 烟草薄片沿纵横向分别裁切成实验所需规格放在恒温恒湿培养箱中,通过控制其温度、湿度和放置时间,制备不同含水率(用快速水分测定仪测定)的烟草薄片试样。

(2)利用质构仪结合 A/TG 探头对烟草薄片进行撕裂测试

质构仪参数设置:采用拉伸模式,测试速度为 5 mm/s,测后速度为 10 mm/s,测试距离为 50 mm,触发类型为 Button。

将每张试样所剪豁口处两边的纸片分别固定于 A/TG 探头的上下夹具中,通过上、下夹具的拉伸,模拟撕开烟草薄片的过程,得出“力-时间”曲线图(如图 1),计算曲线图中力值出峰个数、撕裂力平均值、第一个峰的斜率。每工况重复 8 次,结果取 8 次平均值。

(3)利用质构仪结合 A/TG 探头对烟草薄片进行拉伸测试

质构仪参数设置:采用拉伸模式,测试速度为 0.02 mm/s,测后速度为 10 mm/s,测试距离为 4 mm,触发类型为 Button。

将样品的宽边分别固定于 A/TG 探头的上下夹具中,通过上夹具的移动来拉伸烟草薄片试样使其从豁口处断裂,得出“力-距离”曲线图(如图 2),计算曲线图中三个区域 E_p 、 E_e 和 E_a ^[5]的面积,根据公式 $B = E_e / (E_p + E_a)$ ^[5] 计算 B 值,B 值可表示脆性。每工况重复 8 次,结果取 8 次平均值。

1.2.2 用撕裂测试评价不同品种烟草薄片脆性

将四种不同品种烟草薄片(1#~4#)沿纵横向分别裁成实验所需规格,放入温度为 22℃、相对湿度为 $(74 \pm 2)\%$ 的恒温恒湿箱平衡水分 24 h。再用质构仪对薄片进行撕裂测试,质构仪参数设置为:采用拉伸模式,测试速度为 5 mm/s,测后速度为 10 mm/s,测试距离为 50 mm,触发类型为 Button。将每张试样所剪豁口处两边的纸片分别固定于 A/TG 探头的上下夹具中,通过上、下夹具的拉伸,模拟撕开烟草薄片的过程,得出“力-时间”曲线图(如图 1),计算曲线图中力值出峰个数、撕裂力平均值,将正峰个数作为评价样品脆性的指标。每

工况重复 8 次,结果取 8 次平均值.

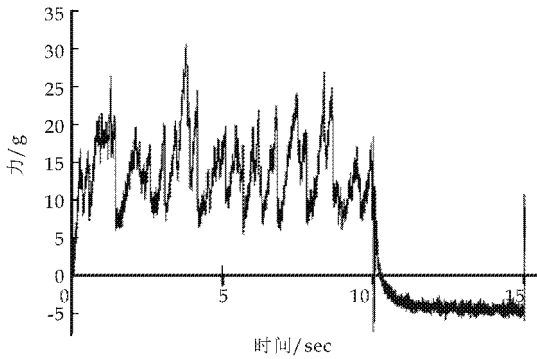


图 1 力-时间曲线图

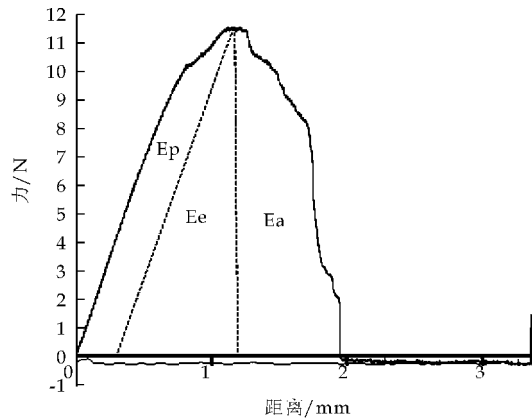


图 2 力-距离曲线图

2 结果与讨论

2.1 烟草薄片撕裂测试结果与含水率的关系

众所周知若烟草薄片含水率越高则其脆性越小,即烟草薄片的脆性与含水率成负相关性. 实验对不同含水率的烟草薄片用质构仪进行撕裂测试,并对其测试结果正峰个数、撕裂力平均值、第一个峰的斜率与含水率的关系进行线性拟合,计算各测试结果与含水率的相关系数. 正峰个数、撕裂力平均值、斜率与含水率的关系见图 3~图 5.

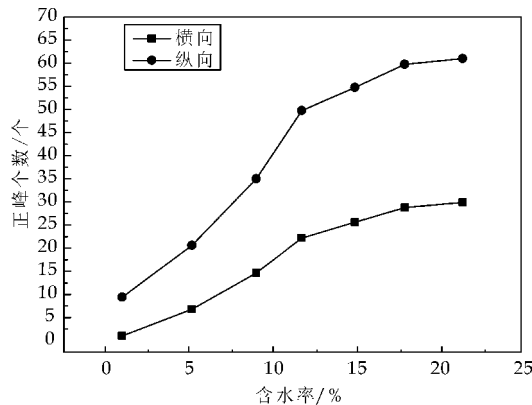


图 3 正峰个数与含水率的关系

从图 3 可以看出,正峰个数和含水率之间的关

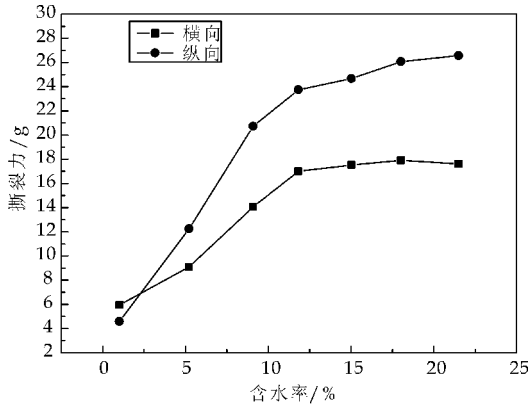


图 4 撕裂力与含水率的关系

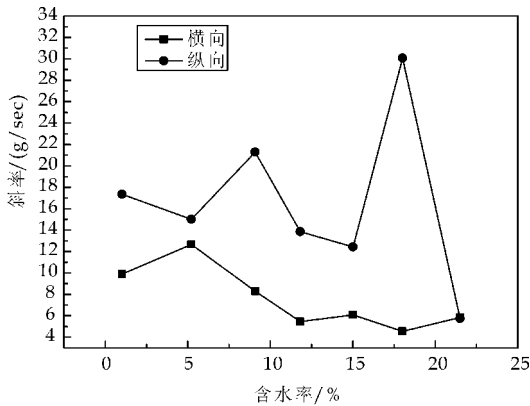


图 5 斜率与含水率的关系

系呈现较好的规律性,随着样品含水率的增加烟草薄片沿纵横向撕裂时的正峰个数都在增加. 在含水率为 12% 以前正峰个数增加趋势明显,含水率为 12% 以后正峰个数增加趋势减缓,但仍有较明显的增加趋势. 这是因为随着烟草薄片含水率的增加,烟草薄片脆性降低,组成烟草薄片的纤维吸水后变的柔韧,样品在被撕裂的过程中仪器的探头受到纤维阻力的次数增加,探头每撕断一根或一组纤维“力-时间”曲线图(见图 1)中就会产生一个正峰,样品含水率越高图中的正峰个数越多. 但是当烟草薄片含水率大于 23% 时,由于烟草薄片吸水过度内部氢键结合力被破坏导致烟草薄片失去强度,此时的烟草薄片已经完全失去脆性,各种测试无法进行.

从图 4 可以看出,横向撕裂烟草薄片时,撕裂力随着含水率的增加而增加. 沿纵向撕裂时,撕裂力在样品含水率为 12% 以前随着含水率的增加而增加,在 12% 以后随着含水率的增加撕裂力无明显变化.

图 5 中的斜率是指“力-时间”曲线图(见图 1)中坐标原点到第一个正峰峰顶的斜率. 从图 5 可以看出,纵横向撕裂测试样品时,随着样品含水率的增加斜率的变化都无规律性,斜率这一指标与样品

的含水率几乎无关系。

对图 3~图 5 中各指标与含水率的关系进行线性拟合,可得正峰个数与含水率呈正相关性。沿烟草薄片横向撕裂时正峰个数与含水率的线性回归方程为 $y=2.7306x+9.6171$, 相关系数 $R^2=0.9380$ 高于撕裂力、斜率与含水率的相关系数 (0.8394、0.6490)。沿烟草薄片纵向撕裂时正峰个数与含水率的线性回归方程为 $y=1.5278x+0.5923$, 相关系数 $R^2=0.9548$ 高于撕裂力、斜率与含水率的相关系数 (0.8579、0.0194)。所以无论是沿烟草薄片纵向还是横向撕裂测试,正峰个数与含水率的相关系数最高,相关性最强,是三个指标中最适合评价烟草薄片脆性的指标。

2.2 草薄片拉伸测试结果与含水率的关系

用质构仪对烟草薄片进行拉伸测试的结果为 B 值^[5]。在本次测试中 B 值与含水率的关系如图 6 所示。

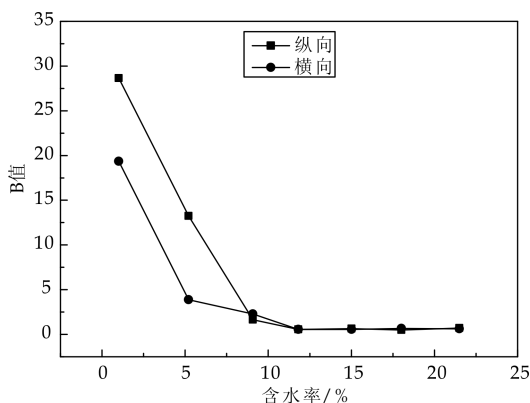


图 6 B 值与含水率的关系

横向拉伸测试时,在含水率为 7% 以前随着含水率的增加 B 值急剧下降,在 7% 至 12% 之间 B 值有缓慢下降趋势,12% 以后 B 值大小几乎无变化。纵向拉伸测试时,在含水率为 10% 以前 B 值急剧下降,在 10% 以后 B 值大小几乎无变化。

对 B 值与含水率的关系进行线性拟合,可得 B 值与含水率呈负相关。横向拉伸测试时线性回归方程为 $y=-0.7241x+12.435$, 相关系数 $R^2=0.5713$; 纵向拉伸测试时线性回归方程为 $y=-1.2342x+20.957$, 相关系数 $R^2=0.6756$ 。纵向横向拉伸测试时 B 值与含水率的相关系数均小于撕裂测试时正峰个数与含水率的相关系数。

2.3 不同种类烟草薄片脆性测试结果

用质构仪对国内 4 种不同品种的造纸法烟草薄片进行撕裂测试,并用正峰个数的大小来评价样品的脆性。国内 4 种烟草薄片样品横向撕裂测试的

正峰个数结果见图 7,纵向撕裂测试的正峰个数结果见图 8。

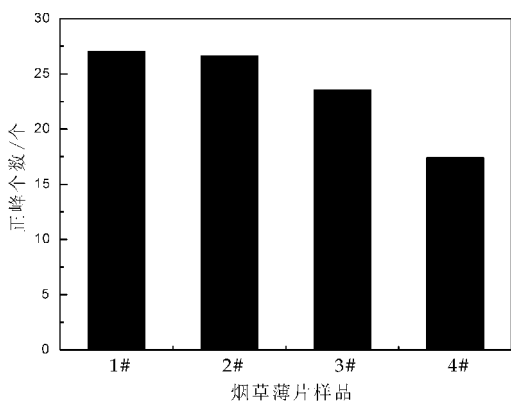


图 7 不同烟草薄片样品的横向撕裂正峰个数

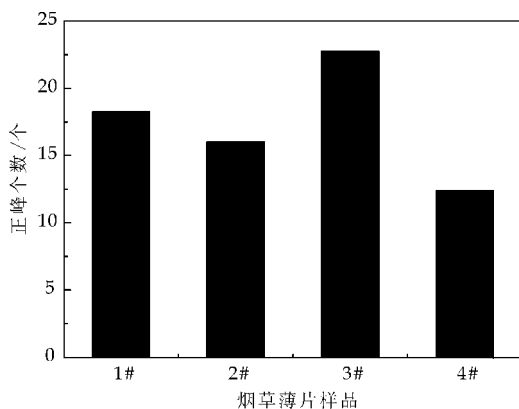


图 8 不同烟草薄片样品的纵向撕裂正峰个数

从图 7 可以看出,横向撕裂测试时,国内同一产地 1#、2#、3# 样品的正峰个数相差不大,国内另一产地 4# 样品的正峰个数是 4 种样品中最小的,说明 1#、2#、3# 烟草薄片样品的脆性相差不大,4# 烟草薄片样品是 4 种样品中脆性最大的,这个结果和 4 种国产烟草薄片样品的手感脆性是一致的。

从图 8 可以看出,纵向撕裂测试时,4# 样品仍然是 4 种样品中正峰个数最小的,而 3# 样的正峰个数明显大于 1#、2# 的正峰个数,说明 4# 烟草薄片样品的脆性最大,1#、2#、3# 样品虽然手感上脆性差别不大,但实际上 3# 样品脆性更小。

3 结论

(1) 无论是纵向还是横向撕裂测试正峰个数和平均撕裂力与含水率的相关系数均高于 8,其中正峰个数与含水率的相关系数 (R^2) 最高为 0.9380、0.9548,所以用质构仪对造纸法烟草薄片撕裂测试时正峰个数这一指标能够表征烟草薄片的脆性,正峰个数与脆性成负相关性。利用质构仪对烟草薄片进行撕裂测试可以作为评价造纸法烟草薄片脆

性的一种客观方法.

(2)撕裂测试时正峰个数与含水率的相关系数大于拉伸测试时 B 值与含水率的相关系数,所以撕裂测试时样品的正峰个数比拉伸测试时的 B 值更适合评价造纸法烟草薄片的脆性.

(3)撕裂测试时四种国产烟草薄片的正峰个数与其手感脆性一致,用质构仪能够评价和区分各类国产造纸法烟草薄片的脆性.

参考文献

[1] 陈祖刚,蔡 冰,王建新,等. 国内外造纸法薄片工艺与品质比较[J]. 烟草科技,2002,46(2):4-5.
[2] 邝仕均. 用 J 值评价纸张脆性[J]. 中国造纸,1988,20(4):7-11.
[3] 邝仕均. 纸张脆性等强度性质与半纤维素含量的关系[J]. 中国造纸学报,1990,5:98-110.
[4] 刘 毅,刘健平. 纸张脆裂度测定方法小结[R]. 北京:轻工业部造纸研究所,1978.

[5] 张东成,叶晓春,彭毓秀,等. 纸张脆性评价方法研究[J]. 中国造纸,1993,25(5):28-34.
[6] 程学勋. 质构仪及其在食品研究中的应用简介[J]. 广东化工,2012,39(9):164-165.
[7] 姜 松. 韧性饼干脆性评价方法的研究[J]. 食品科学,2010,31(15):60-63.
[8] 李春红,潘家荣,张 波. 物性测试仪对休闲食品酥脆性的测量[J]. 现代科学仪器,2008,25(6):59-62.
[9] 胡亚云. 质构仪在食品研究中的应用现状[J]. 食品研究与开发,2013,34(11):101-104.
[10] 张玉海,邓国栋. 烟叶粘黏强度的测定方法[P]. 中国:102062720A,2011-05-18.
[11] 邓国栋,张玉海. 烟叶穿刺强度的测定方法[P]. 中国:102589967A,2012-07-18.
[12] 韩 明,王建民. 一种用于烟叶脆性的检测方法[P]. 中国:103424295A,2013-12-04.
[13] 张玉海,常纪恒,邓国栋,等. 造纸法再造烟叶剪切力分析[J]. 烟草科技,2013,57(11):8-10.
[14] 李庆芬. 断裂力学及其工程应用[M]. 哈尔滨:哈尔滨工程大学出版社,1998:5-8.

(上接第 4 页)

[6] Lin T K, Wu S J, Lai J G, et al. The effect of chemical treatment on reinforcement/matrix interaction in Kevlar fiber/bismaleimide composites[J]. Compos Sci Technol, 2000,60(9):1 873-1 878.
[7] 严志云,刘安华,贾德民. 芳纶纤维的表面处理及其在橡胶工业中的应用[J]. 橡胶工业,2004,52(1):56-60.
[8] Lee S P, Chian K S, Mullarky R H. Effects of bromination and hydrolysis treatments on the morphology and the tensile properties of Kevlar 29 fibres [J]. Journal of Materials Science Letters,1994,13(3):305-309.
[9] 凌新龙,周 艳,黄继伟,等. 芳纶纤维表面改性研究进展[J]. 天津工业大学学报,2011,30(3):11-18.
[10] 金 辉,王一雍. 芳纶纤维表面改性技术及相关机理的研究进展[J]. 化工新型材料,2009,37(3):24-26.
[11] Andreopoulos A G. A new coupling agent for aramid fibers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1989,38(6):1 053-1 064.
[12] Tarantili P A, Andreopoulos A G. Mechanical properties of epoxies reinforced with chloride treated aramid fibers [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997,65(2):267-276.
[13] Yue C Y, Padmanabhan K. Interfacial studies on surface modified Kevlar fiber/epoxy matrix composites[J]. Composites;Part B,1999,30:205-217.
[14] 李 涛,赵会芳,张美云. 芳纶纤维表面改性及其对芳纶纸物理性能的影响[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版),2013,31(5):23-27.
[15] 刘克杰,杨文良,彭 涛,等. 芳纶表面改性技术进展(二)——化学改性方法[J]. 合成纤维,2011,42(7):26-31.
[16] 刘 丽,张 翔,黄玉东,等. 芳纶表面及界面改性技术的研究现状及发展趋势[J]. 高科技纤维与应用,2002,27(4):12-17.

* 文章编号:1000-5811(2014)05-0010-06

慈竹 DDS 置换蒸煮工艺研究

李佩燊¹, 张美云¹, 唐中友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 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 四川永丰浆纸股份有限公司, 四川 乐山 614500)

摘要:对慈竹 DDS 置换蒸煮进行了研究, 并采用 Design-Expert 软件对结果进行了分析. 结果表明, 热充段用碱量、硫化度、最高蒸煮温度和保温时间等对卡伯值、细浆得率和白度影响明显; 热充段用碱量对黏度影响明显. 对比 DDS 置换蒸煮与传统硫酸盐法蒸煮, 慈竹 DDS 置换蒸煮成浆卡伯值低、得率高、且用碱量低. SEM-EDS 结果表明, 慈竹 DDS 置换蒸煮的纸浆纤维表面 O/C 比普通硫酸盐法蒸煮高, 这说明 DDS 置换蒸煮后纤维表面木素含量少.
关键词:慈竹; DDS 置换蒸煮; 纤维特性; Design-Expert 实验设计与分析软件
中图法分类号:TS727; TS743⁺.1 **文献标识码:**A

Optimization of Neosinocalamus digester diagnosis system cooking

LI Pei-yi¹, ZHANG Mei-yun¹, TANG Zhong-you²

(1. College of Light Industry and Energy, Shaanxi Province Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper, Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Sichuan Yongfeng Paper Industrial Co., Ltd., Leshan 614500, China)

Abstract: Design-Expert software was employed to design and optimize the experiment of DDS displacement cooking. It was found that alkali charge, sulfidity, max temperature and heat preservation time could affect the Kappa number, yield of screened pulp and brightness significantly in the stage of hot filling. Additionally, a remarkable impact of alkali charge on viscosity was also observed. Compared to traditional kraft cooking, DDS displacement cooking of Neosinocalamus had advantages of low Kappa number, high yield and low alkali charge. SEM-EDS results showed that the ratio of O/C on the surface of fiber from DDS cooking was higher than KP cooking.
Key words: Neosinocalamus; DDS displacement cooking; fiber properties; Design-Expert software

0 引言

DDS 置换蒸煮技术是在低能耗 RDH(快速置换加热)间歇蒸煮技术基础上研发出来的一种新技术^[1]. 它具有浆料卡伯值低、浆料得率和强度高、产量增加、节约蒸汽、脱木素均匀, 以及浆质量稳定等特点. DDS 置换蒸煮是把原料(木片或竹片)放在蒸煮锅中, 并在不同蒸煮阶段从槽区抽进各种温度

* 收稿日期:2014-07-06
基金项目:国家发展和改革委员会重大产业化科技项目(2009606)
作者简介:李佩燊(1981—), 女, 陕西宝鸡人, 副教授, 博士, 研究方向:植物纤维资源化利用、纸张结构性能及功能化

与化学特性不同的液体经过蒸煮锅中的料层进行反应,最后得到浆料.置换后进行冷喷放,同时置换出来的黑液为下一个间歇反应或“蒸煮”做好准备.

通过多个蒸煮阶段和置换过程,DDS 创造了一个更加灵活的间歇蒸煮系统,大大提高了所得浆料的质量,并且系统热量得到了充分利用,节能效果明显^[2].DDS 蒸煮系统是制浆技术发展的一个重要方向,具有很好的环境效益和经济效益^[3-6].因此,发展竹材 DDS 蒸煮可提高蒸煮均匀性,是清洁制浆的发展趋势^[7-9].

本文以我国四川慈竹为原料,进行 DDS 置换蒸煮研究,探讨蒸煮过程中预浸渍段、温充段、热充段的用碱量、硫化度、最高蒸煮温度和保温时间等工艺参数对蒸煮选择性和纸浆性能的影响.慈竹置换蒸煮研究采用实验设计与分析软件(Design-Expert)对置换蒸煮进行实验设计、结果分析与优化,明确了慈竹 DDS 置换蒸煮特性,得出了慈竹 DDS 置换蒸煮工艺与成浆性能的关系,并分析了纸浆纤维表面特性.

1 实验部分

1.1 实验原料

慈竹,切成约 50 mm×10 mm 的竹片,风干平衡水分备用.原料水分为 9.50%.

1.2 实验仪器

蒸煮锅为自行设计,如图 1 所示.设备相关参数为:最高压力 5.0 MPa,最高温度 220 ℃,有效容积 1.5 L.



图 1 自制置换蒸煮设备

1.3 实验方法

论文在置换蒸煮工艺研究的基础上,以预浸渍段(IC)用碱量、温充段(IMC)用碱量、热充段(MFC)用碱量、硫化度、最高蒸煮温度和保温时间等作为影响因子,以浆料的卡伯值、细浆得率、粘度、白度等作为响应指标,使用 Design-Expert 软

件来设计中心响应面实验.通过对实验结果的方差分析和回归模型分析,确定了最佳的慈竹 DDS 置换蒸煮工艺.表 1 为实验设计因素和水平编码表.

(1)预浸渍段(IC):将预浸渍药液(纯白液)加热到 80 ℃,将 150 g 绝干竹片装入蒸煮锅内,然后加入预浸渍药液,在 80 ℃下保温 30 min.

(2)温充段(IMC):将循环锅内已加热至110 ℃的置换药液(纯白液)置换到蒸煮锅内,并在110 ℃的温度下保温 30 min.

(3)热充段(MFC):将循环锅内已加热至150 ℃的置换药液(纯白液)置换到蒸煮锅内,并在150 ℃的温度下保温 30 min.

(4)升温:升温时间控制在 30 min 左右,升温至 155 ℃~165 ℃.

(5)保温:蒸煮锅升温至 155 ℃~165 ℃保温后,控制蒸煮锅的温度,在 155 ℃~165 ℃下保温 90~120 min.

表 1 响应面实验设计因素和水平编码

因素	水平		
	-1.0	0	1.0
预浸渍段用碱量/%	0.5	1.5	2.5
温充段用碱量/%	4	6	8
热充段用碱量/%	6	8	10
硫化度/%	15	20	25
最高蒸煮温度/℃	155	160	165
保温时间/min	60	90	120

1.4 纸浆洗涤和筛选

蒸煮结束后,所得浆料经实验室洗涤后,进行筛选.筛缝:0.2 mm,筛浆浓度约 0.2%~0.3%,筛浆平衡水分备用.

1.5 纸浆性能检测

纸浆卡伯值、白度、黏度等指标均按国家标准方法进行^[10].

1.6 纤维电子显微镜观察和表面元素能谱分析

取适量湿浆用去离子水充分浸泡后,充分分散并真空干燥 24 h.取分散好的纤维用双面胶贴在载物板上,喷金后用电子显微镜观察纤维形态,并进行能谱扫描.

2 结果与讨论

2.1 实验结果

慈竹 DDS 蒸煮结果如表 2 所示.在预浸渍段用碱量 0.5%~2.5%,温充段用碱量 4%~8%,热充段用碱量 6%~10%,硫化度 15%~25%,蒸煮温度 155 ℃~165 ℃,保温时间 60~120 min 的蒸煮条件下,所得硫酸盐慈竹浆的卡伯值在 6.9~

22.4 之间,细浆得率为 40.1%~51.2%,且蒸煮后所得浆料基本无残渣,纸浆黏度为 923~1 247 mL/g,纸浆白度为 30.3%ISO~35.8%ISO,残碱为 8.1~32.6 g/L.

表 2 慈竹硫酸盐法 DDS 蒸煮的结果

编号	卡伯值	细浆得率/%	黏度/(mL/g)	白度/(%ISO)	残碱/(g/L)
1	12.4	43.2	1 100	32.6	19.8
2	14.4	45.3	1 208	32.4	18.7
3	13.4	44.1	1 106	32.2	16.8
4	9.7	43.2	1 109	33.3	28.6
5	16.8	46.6	1 246	32.6	9.7
6	18.8	48.7	1 236	32.8	8.9
7	13.9	44.3	1 020	34.4	28.5
8	8.6	42.8	1 090	34.9	27.4
9	8.7	42.2	1 118	34.3	31.9
10	19.4	49.8	1 240	32.7	9.3
11	18.2	46.3	1 210	31.2	21.8
12	12.7	44.2	1 056	33.4	21.9
13	15.7	44.4	1 143	32.5	20
14	8.4	40.1	1 086	34.7	21.2
15	9.8	41.5	1 078	35.2	21.9
16	18.5	44.8	1 247	32.3	10.3
17	13.2	43.6	1 110	34.1	9.7
18	8.6	42.4	1 128	34.7	20.7
19	7.6	42.6	1 023	35.4	22.3
20	12.7	43.1	1 026	34.8	22
21	8.2	41.6	1 102	34.5	21.5
22	13.6	45.3	1 132	32.8	20.7
23	21.2	46.8	923	30.9	23.2
24	21.6	49.2	1 134	32.1	10.1
25	10.4	43.3	1 025	34.6	22.1
26	13.2	45.1	1 129	32.6	20.3
27	18.2	44.8	1 206	31.7	22.4
28	16.8	44.1	1 138	32.8	8.9
29	17.6	44.9	1 193	32.1	21.7
30	10.6	43.7	1 123	34.2	28.7
31	8.2	42.1	1 118	35.3	19.6
32	15.5	44.9	1 165	33.8	9.2
33	10.5	43.2	1 028	34.9	21.8
34	7.4	42.3	1 018	35.7	27.6
35	13.4	45.1	1 129	33.1	20.4
36	21	46.9	987	30.3	23.9
37	16.3	43.8	1 128	33	10.2
38	17.1	43.6	1 126	33.9	21.5
39	18.4	44.5	1 188	32.2	20.7
40	7.6	42.8	1 106	35.3	26.8
41	22.4	51.2	1 003	31.5	8.7
42	7.2	42.7	1 112	35.6	27.9
43	14.1	43.9	1 102	32.6	16.8
44	8.3	42.3	1 124	35.1	20.1
45	17.2	44.2	1 131	33.5	21.2
46	16.1	47.3	1 176	33.9	9.1
47	6.9	41.8	1 007	35.8	29.4
48	15.2	45.7	1 159	33.3	8.1
49	10.7	43.7	1 128	34.8	21.5
50	7.8	42.9	1 038	35.3	22.1
51	14.4	44.3	1 105	32.7	30.7
52	10.3	43.1	1 118	34.7	32.6
53	12.1	44.6	1 178	33.7	20.4
54	9.6	42.6	1 114	35	28.9

图 2~图 5 分别为纸浆卡伯值与细浆得率、黏度、白度,以及残碱等的关系图.由图 2 可知,随着慈竹 DDS 蒸煮后纸浆卡伯值的增加,成浆的细浆得率亦不断增加,这和常规蒸煮得出的结论一致.

即纸浆卡伯值越低,说明慈竹中木素脱出越彻底,同时碳水化合物的降解亦明显.因此,卡伯值的大小和成浆细浆得率成正比关系^[11-13].在相同的卡伯值时,由于制浆工艺的差异,所得纸浆细浆得率亦有一定的差距.

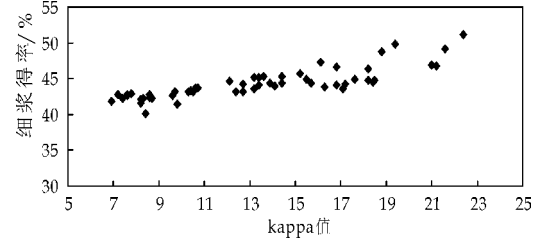


图 2 纸浆卡伯值和细浆得率的关系

由图 3 可知,黏度和纸浆中残余木素含量有一定关系.黏度高低是纸浆强度性能的重要参考值,较高的黏度才有可能抄造出强度好的纸张.通常,化学浆蒸煮后黏度一般在 1 100~1 300 mL/g,才能实现成纸的黏度大于 700 mL/g,从而保证成纸具有较好的强度性能.

因此,当纸浆的卡伯值从 7 增加至 18 左右时,其黏度从 1 107 mL/g 增加至 1 247 mL/g 左右.这主要是由于在蒸煮的后期,纸浆卡伯值的降低,必然伴随碳水化合物降解速率增大,导致纤维素降解,聚合度降低,纸浆黏度也随之下降;而当纸浆卡伯值从 18 继续增加到 22 左右时,其黏度从 1 236 mL/g 降低至 923 mL/g 左右.这可能是当纸浆中木素含量较高时,会对纸浆的黏度产生负面影响,纸浆强度亦较低.因此,要想获得黏度高的纸浆,其卡伯值控制在 18~20 左右较为合适.

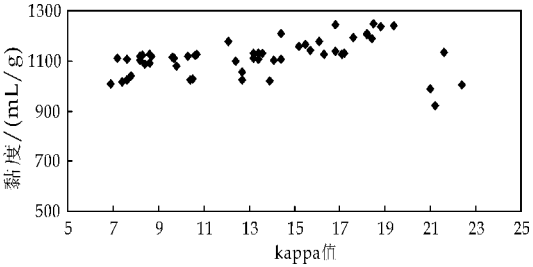


图 3 纸浆卡伯值和黏度的关系

纸浆卡伯值和白度的关系如图 4 所示.随着纸浆卡伯值的增加,纸浆的白度逐渐降低.在 DDS 置换蒸煮中,慈竹中的木素在高温和高碱的作用下不断被脱除,卡伯值越高,说明纸浆中残余木素含量大,而木素中含有的发色和助色基团会使纸浆颜色加深.因此,纸浆中残余木素含量越高,白度就越低.

由图 5 可知,慈竹 DDS 置换蒸煮黑液残碱与浆料卡伯值之间没有明显的关系.在相同卡伯值下,由于制浆工艺的不同,黑液残碱相差较大.

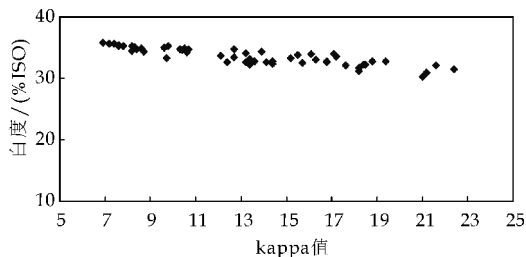


图 4 纸浆卡伯值和白度的关系

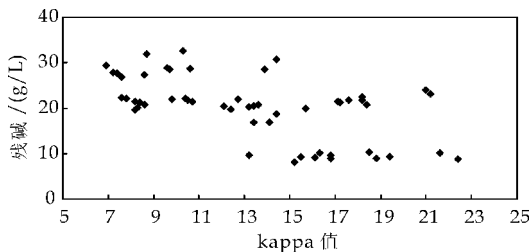


图 5 纸浆卡伯值和残碱的关系

由图 2~图 5 可知,在不同蒸煮工艺时,卡伯值相同的纸浆,其纸浆性能差别很大.这是因为影响制浆效果的六个因素相互变化的结果,即制浆不同条件共同作用的结果.

2.2 慈竹 DDS 置换蒸煮对纸浆卡伯值的影响

应用 Design-Expert 软件分析,慈竹 DDS 置换蒸煮对纸浆卡伯值影响的回归方程为:

$$\begin{aligned} \text{卡伯值} = & 11.57 - 0.083 \times A - 0.19 \times B - 3.99 \times C - 2.71 \times D - 2.47 \times E - 1.60 \times F - 0.61 \times A \times B + 0.33 \times A \times C - 0.36 \times A \times D + 0.69 \times A \times E + 0.050 \times A \times F - 0.39 \times B \times C + 0.51 \times B \times D - 0.012 \times B \times E + 0.21 \times B \times F + 1.38 \times C \times D - 0.74 \times C \times E - 0.18 \times C \times F - 0.56 \times D \times E - 0.25 \times D \times F - 1.21 \times E \times F - 0.66 \times A^2 + 0.61 \times B^2 - 0.029 \times C^2 - 0.058 \times D^2 + 2.09 \times E^2 + 2.05 \times F^2 \end{aligned}$$

对卡伯值影响的顺序是:最高温度 \times 最高温度 $>$ 保温时间 \times 保温时间 $>$ 热充段用碱量 \times 硫化度.从单个因素来看,对卡伯值影响的顺序是:热充段用碱量 $>$ 硫化度 $>$ 最高温度 $>$ 保温时间.由此可知,影响纸浆卡伯值的主要因素是热充段用碱量、硫化度、最高蒸煮温度和保温时间等.在其它工艺条件一定时,最高蒸煮温度 \times 保温时间对纸浆卡伯值的影响最为显著.

2.3 慈竹 DDS 置换蒸煮对纸浆细浆得率的影响

应用 Design-Expert 软件分析,慈竹 DDS 置换蒸煮对纸浆细浆得率影响的回归方程为:

$$\begin{aligned} \text{细浆得率} = & 43.45 - 0.017 \times A + 0.11 \times B - 1.83 \times C - 1.18 \times D - 1.04 \times E - 1.01 \times F - 0.22 \times A \times B - 0.26 \times A \times C - 0.17 \times A \times D + 0.037 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \times A \times E - 0.31 \times A \times F - 0.45 \times B \times C + 0.050 \times B \times D + 0.21 \times B \times E + 0.100 \times B \times F + 1.10 \times C \times D + 0.40 \times C \times E + 0.31 \times C \times F - 0.44 \times D \times E + 0.075 \times D \times F - 0.28 \times E \times F - 0.58 \times A^2 + 0.33 \times B^2 + 1.23 \times C^2 + 0.58 \times D^2 + 0.59 \times E^2 - 0.27 \times F^2 \end{aligned}$$

在多因素交互影响和实验设定的工艺条件下,各因素对 DDS 置换蒸煮细浆得率影响的顺序是:硫化度 $>$ 最高温度 $>$ 保温时间 $>$ 热充段用碱量 \times 热充段用碱量 $>$ 热充段用碱量 \times 硫化度.各因素对细浆得率和卡伯值的影响情况有很大区别.

热充段用碱量对 DDS 置换蒸煮细浆得率的影响起着重要作用.当热充段用碱量较低时,可得到细浆得率较高的纸浆,但若同时纸浆卡伯值较高时,则不利于后续漂白.因此,制定工艺时,需要同时兼顾细浆得率和卡伯值.

2.4 慈竹 DDS 置换蒸煮对纸浆黏度的影响

热充段用碱量、硫化度、蒸煮最高温度和保温时间等对 DDS 置换蒸煮成浆黏度的影响起着重要作用.预处理段用碱量和温充段用碱量及相互作用的影响较小;热充段用碱量和硫化度共同作用时,热充段用碱量对成浆黏度影响较大;硫化度和保温时间共同作用时,保温时间对成浆黏度影响较大.

应用 Design-Expert 软件分析,慈竹 DDS 置换蒸煮对纸浆黏度影响的回归方程为:

$$\begin{aligned} \text{黏度} = & 1\,060.50 - 5.75 \times A - 9.83 \times B - 39.25 \times C - 8.33 \times D - 4.58 \times E - 10.67 \times F - 12.00 \times A \times B - 8.50 \times A \times C - 6.62 \times A \times D + 7.00 \times A \times E - 13.25 \times A \times F - 9.75 \times B \times C + 7.25 \times B \times D + 10.13 \times B \times E + 8.00 \times B \times F - 30.50 \times C \times D + 26.50 \times C \times E - 4.87 \times C \times F - 25.25 \times D \times E - 35.25 \times D \times F - 72.75 \times E \times F + 45.39 \times A^2 + 25.47 \times B^2 + 42.31 \times C^2 + 2.64 \times D^2 + 14.72 \times E^2 - 9.44 \times F^2 \end{aligned}$$

2.5 慈竹 DDS 置换蒸煮对纸浆白度的影响

通过方差分析可知,一次项对 DDS 置换蒸煮纸浆白度的影响显著, C、D、E、F 亦对纸浆白度影响作用显著.热充段用碱量和硫化度对 DDS 置换蒸煮纸浆黏度的影响起重要作用.

应用 Design-Expert 软件,得到 DDS 置换蒸煮对纸浆白度影响的回归方程为:

$$\text{白度} = 33.59 + 0.14 \times A + 0.25 \times B + 0.88 \times C + 0.91 \times D + 0.64 \times E + 0.83 \times F$$

通过 Design-Expert 分析可知:

(1)预浸渍段用碱量增大有利于蒸煮药液的渗透,对后续蒸煮有一定促进作用.本实验置换蒸煮

的预浸渍阶段温度控制在 80 ℃^[14],初始蒸煮液浓度和温度较低,主要作用是使木片变得疏松.前期反应溶出的木素,不断被置换出的蒸煮液带走,使竹片内部的纤维暴露在蒸煮液中.随着蒸煮的进行,蒸煮液温度和浓度逐渐上升,竹片中的木素被溶解带走,而纤维素和半纤维素则被较完整地保留下来^[2].

但由于预浸渍时间较短,且本实验 DDS 置换蒸煮的预浸渍阶段温度控制在 80 ℃,未达到大量木素脱除的反应温度,因此,增加预浸渍阶段用碱量对蒸煮后浆料卡伯值的降低程度有限,同时,细浆得率下降明显.故综合考虑,预浸渍段用碱量控制在 0.5% 较为合理.

(2)温充段对成浆各项性能的影响均不显著,但温充段的处理有益于热充段深度脱木素.因此,综合考虑,温充段用碱量控制在 4%~6% 较为合理.

(3)在热充段,随着蒸煮温度的升高,脱木素继续进行.热充段用碱量对纸浆卡伯值、细浆得率、黏度和白度等均有显著影响.随着热充段用碱量的增加,纸浆的卡伯值下降显著,同时细浆得率和黏度亦降低,纸浆白度增加.

热充段是脱木素的主要阶段.在这一阶段必须保持合适的碱浓度.如果热充段碱浓度过高,会引起综纤维素大量降解,导致得率下降;若是用碱量过低,在大量脱木素阶段,由于 NaOH 浓度不足会引起脱木素不均匀,浆料卡伯值偏高,纸浆发黑,不利于后续的漂白.故综合考虑,热充段用碱量为 8% 是比较合理的.

(4)随着硫化度的提高,纸浆得率和卡伯值均逐渐下降,且降低的幅度逐渐变小.控制硫化度可得到低卡伯值的纸浆,有利于后续漂白,可减少漂白工段化学品的消耗,降低漂白污染负荷.成浆得率高有利于降低生产成本,目前工厂在能够达到可漂浆的前提下,应尽量提高成浆得率具有现实意义.因此,综合考虑,硫化度控制在 15%~20% 比较合理.

(5)最高蒸煮温度和保温时间对成浆卡伯值、细浆得率、纸浆黏度和白度等均有重要影响.随着最高蒸煮温度的提升和保温时间的延长,成浆卡伯值、细浆得率、纸浆黏度等均逐渐下降,而纸浆白度略有增加.在实际生产中,为了提高细浆得率,降低能耗,应尽量在较低的蒸煮温度下适当保温.

2.6 慈竹 DDS 置换蒸煮与传统慈竹硫酸盐法蒸煮的对比

DDS 置换蒸煮与传统硫酸盐法蒸煮对慈竹成

浆性能的影响如表 3 所示.

表 3 不同蒸煮工艺对慈竹成浆性能的影响

序号	1	2	3	4
预浸渍段用碱量/%	0.5	0.5	2.5	用碱量 20% (Na ₂ O 计)
温充段用碱量/%	4	8	4	
热充段用碱量/%	8	10	6	
硫化度/%	20	15	16	23
最高蒸煮温度/℃	155	160	155	160
保温时间/min	100	90	90	90
卡伯值	17.2	8.3	22	21.7
细浆得率/%	45.6	44.2	50.4	45.3
黏度/(mL/g)	1 197	1 231	1 248	1 282
白度/(%ISO)	32.8	35.3	31.3	31.8
残碱/(g/L)	11.3	12.8	9.2	12.1

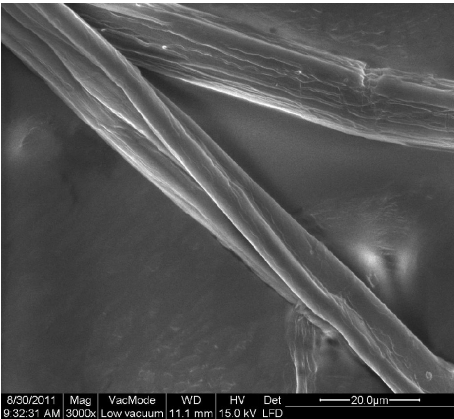
由表 3 可以看出,置换蒸煮工艺不同,纸浆性能差异很大.对比 1# 和 2# 工艺,成浆细浆得率仅差 1.4%,而卡伯值相差 8.9.传统硫酸盐蒸煮在用碱量 20%、硫化度 23% 的工艺条件下,得率为 45.3%、卡伯值 21.7、黏度 1 282 mL/g、白度 31.8%ISO;当用碱量 18%、硫化度 23% 的工艺条件下,得率为 45.3%、卡伯值 21.7、黏度 1 282 mL/g、白度 31.8%ISO.

不同置换蒸煮工艺条件下,若成浆得率与普通间歇蒸煮相当时,其卡伯值较普通蒸煮低 4.5,总用碱量少 7.5%;若卡伯值与普通间歇蒸煮相当时,其得率高 5%,总用碱量少 7.5%.不同蒸煮方式所得浆料黏度差别不大,均达到工厂未漂浆黏度高于 1 100 mL/g 的要求.

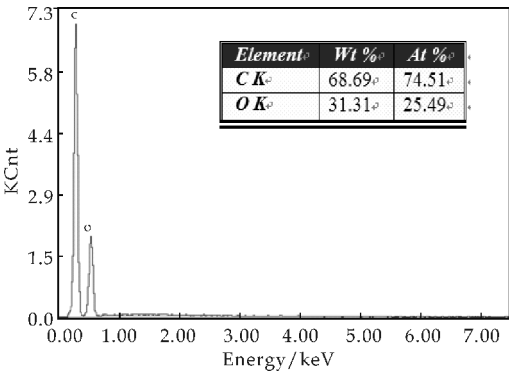
分析可以看出,慈竹 DDS 置换蒸煮比传统蒸煮具有很大优势.其成浆卡伯值低、得率高、用碱量降低,不但成浆性能好,而且节约化学药品,减少蒸汽消耗,是一种低污染节能的制浆技术^[15].

2.7 纸浆纤维形态分析

对比图 6 和图 7 可知,DDS 置换蒸煮竹浆纤维 SEM 图中纤维形态均直挺、粗度均匀、纤维表面不平整.传统硫酸盐竹浆中纤维有部分断裂的痕迹,可能是在蒸煮过程中造纸纤维表面受损伤.纤



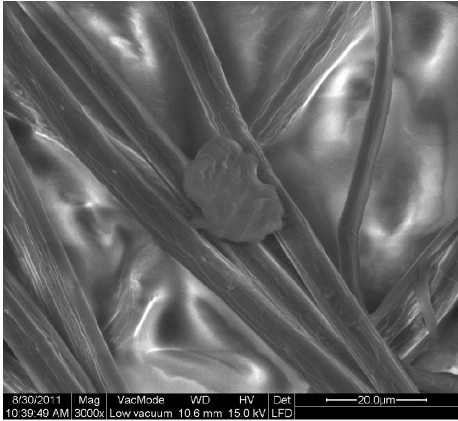
(a)SEM 图



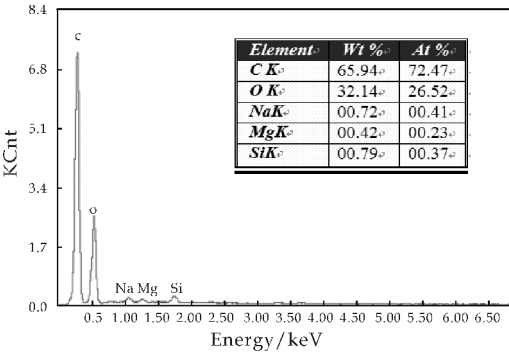
(b)能谱图

图 6 传统硫酸盐慈竹纸浆 SEM 图及能谱分析(卡伯值 22)

维元素分析可知,传统硫酸盐慈竹纸浆纤维表面 O/C 比为 0.342,DDS 置换蒸煮慈竹纸浆纤维表面 O/C 比为 0.366,显然 DDS 置换蒸煮慈竹纸浆纤维表面的 O/C 高,这说明其纤维表面木素含量低,DDS 置换蒸煮脱木素效果更好.由于图 7 中有明显石细胞,因此检测出含有 Si、Na、Mg 等元素.



(a)SEM 图



(b)能谱图

图 7 DDS 置换蒸煮慈竹纸浆 SEM 图及能谱分析(卡伯值 21.7)

3 结论

应用实验设计与分析软件 Design-Expert 设计了慈竹 DDS 置换蒸煮实验,并对结果进行了分析,得出结论如下:

(1)采用 DDS 置换蒸煮时,当预浸渍段用碱量 0.5%~2.5%,温充段用碱量 4%~8%,热充段用碱量 6%~10%,硫化度 15%~25%,蒸煮温度 155℃~165℃,保温时间 60~120 min 等时,硫酸盐慈竹浆的卡伯值为 6.9~22.4,细浆得率为 40.1%~51.2%,且蒸煮均匀性好,纸浆黏度为 923~1247 mL/g,纸浆白度为 30.3%~35.8% ISO,残碱为 8.1~32.6 g/L.

(2)热充段用碱量、硫化度、最高蒸煮温度和保温时间等对卡伯值、细浆得率和白度等的影响非常显著,热充段用碱量对黏度的影响十分显著,并得出了各性能指标的回归方程.

(3)对比 DDS 置换蒸煮与传统硫酸盐法蒸煮,慈竹 DDS 置换蒸煮成浆卡伯值低、得率高、且用碱量低.DDS 置换蒸煮慈竹纸浆纤维表面 O/C 比普通硫酸盐法浆高,说明 DDS 置换蒸煮后纤维表面木素含量少.

参考文献

[1] 时圣涛,江庆生,姜艳丽. DDS 间歇置换蒸煮的特色[J]. 中国造纸,2011,30(9):44-49.

[2] 黄俊梅,汤伟,许保华,等. 置换蒸煮系统(DDS)的发展及应用[J]. 化工自动化及仪表,2010,37(8):1-6.

[3] 丁仕火,张铭锋,王武雄,等. DDSTM 置换蒸煮系统 RDH 间歇蒸煮技术新进展[J]. 中国造纸,2005,24(6):62-63.

[4] 时圣涛,卢学艺. DDS 置换蒸煮技术在中国的应用[J]. 中华纸业,2010,31(4):82-85.

[5] Craig A Bianchini. Batch displacement cooking & retrofit solution for existing indian pulp mills[J]. IPPTA J. 2007, 19(1):1-5.

[6] 时圣涛,卢学艺. DDS 置换蒸煮技术在中国的应用[J]. 中华纸业,2010,31(4):82-85.

[7] 金立忠,林松竹,展鹏. Busperse 蒸煮助剂用于硬木化学浆的生产[J]. 纸和造纸,2009,28(12):36-38.

[8] 吉兴香,陈嘉川,杨桂花,等. 蒸煮助剂在化学制浆中的应用与发展趋势[J]. 纸和造纸,2005(6):25-28.

[9] 李佩臻,张美云,吴盼,等. 双元助剂强化慈竹蒸煮[J]. 纸和造纸,2012,31(6):1-4.

[10] 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,2007.

[11] Herbert Sixta, Gabriele Schild. A new generation kraft process[J]. Lenzinger Berichte,2009,87(1):26-37.

[12] Zehua Liu, Yonghao Ni, Pedram Fatehi, et al. Isolation and cationization of hemicelluloses from pre-hydrolysis liquor of kraftbased dissolving pulp production process[J]. Biomass and Bioenergy,2011,35(5):1789-1796.

[13] 时圣涛,吴学栋. DDS 蒸煮反应的相关理论[J]. 中国造纸,2012,31(3):63-69.

[14] 李佩臻,张美云,赵琳,等. 预处理工艺对慈竹性能影响的研究[J]. 中国造纸,2012,31(3):5-10.

[15] 李佩臻,张美云,夏新兴,等. 慈竹模拟置换蒸煮工艺研究[J]. 中国造纸,2012,31(6):5-9.

* 文章编号:1000-5811(2014)05-0016-04

固定化白腐真菌处理染料废水的研究

丁绍兰, 陈旭婷, 白雄艳

(陕西科技大学 资源与环境学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:染料废水具有 COD 高、色度高、盐度高和 BOD/COD 比值低等特点,属于难生化降解的有机工业废水。白腐真菌对可生化性差、有毒有害的废水有较好的降解作用。利用固定化微生物技术可构成一种高效、快速、能连续处理的废水处理系统,减少二次污染。实验采用固定化白腐真菌处理染料废水,分别考察了不同生物球的投加量、染料废水浓度、pH、转速对染料脱色率的影响。结果表明:固定化白腐真菌对染料废水分别在生物球投加量为 5.5 g/100 mL、染料废水浓度为 20 mg/L、pH 为 3、转速为 120 r/min 条件下具有最好的脱色率。

关键词:固定化; 白腐真菌; 染料废水; 脱色率

中图法分类号:X794 **文献标识码:**A

Study on the treatment of dye wastewater by immobilized white-rot fungus

DING Shao-lan, CHEN Xu-ting, BAI Xiong-yan

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

Abstract: Dye wastewater is difficult to biodegrade which belongs to organic industrial wastewater with high COD, high chromaticity, high salinity and low BOD/COD ratio etc. The white-rot fungus has quite good degradation on poor biodegradability, toxic and hazardous wastewater. Using the immobilized microorganism technology can constitute a highly efficient, rapid and continuous processing of wastewater treatment system and reduce the secondary pollution effectively. The dye wastewater was treated by immobilized white-rot fungus; and the influence of the different mass of biological balls, concentration of dye wastewater, the values of pH, rotational speed on the decolorization rates was examined. The results show that: when the mass of biological balls is 5.5 g/100 mL, the concentration of dye wastewater is 20 mg/L, pH is 3, the rotational speed is 120 r/min, the decolorization rate of dye wastewater reach the best respectively.

Key words: immobilized; white-rot fungus; dye wastewater; decolorization rate

* 收稿日期:2014-04-18
基金项目:西安市未央区科技计划项目(201111)
作者简介:丁绍兰(1963—),女,山西襄汾人,教授,博导,研究方向:清洁生产与水污染防治

0 引言

在所有的工业废水中,来自染料工业和印染行业的染料废水是最难处理的工业废水之一,这是因为染料是一种化学结构复杂的化合物,它含有人工合成的复杂的芳香烃分子结构,很难被除去^[1].据统计合成染料在生产和处理过程中,有12%以废水形式排出^[2].染料废水的水质复杂、更新快、生物降解性差^[3],传统的废水处理方法有物化法、化学法、物理吸附法、生化法、电化学法等^[4].但是目前对难降解的有机废水的治理难度很大,已经满足不了越来越高的环保和工艺要求.白腐真菌对可生化性差的、有毒有害的废水有着良好的降解作用^[5].固定化微生物技术具有细胞密度高、反应速度快、稳定性强、耐毒害能力强、微生物流失少、产物分离容易和剩余污泥少等优点^[6].固定化微生物技术的发展及实现酶的工业化生产都将促进白腐真菌在工业废水中的应用.

李慧蓉等发现,在琼脂、沙子及土壤等固体介质中的黄孢原毛平革菌3品系对偶氮染料、蒽醌染料及聚合染料均能有效降解^[7].在非灭菌环境下,朱勇等构建白腐真菌膜生物反应器处理活性艳红X-3B染料废水,结果发现处理1 d的染料(50 mg/L)脱色率可达65%左右,处理4 d的脱色率大于80%^[8].田玉萍将白腐真菌生物接触氧化法用于处理偶氮染料活性嫩黄K-6G模拟染料废水,该法对色度去除率达82%,效果较好^[9].周成等在连续运行的条件下实现了白腐真菌反应器连续合成锰过氧化物酶(最大剩余酶活50 U/L)和对酸性蓝45的持续降解(40%~80%),且发现当pH值为6左右时,反应器仍能合成锰过氧化物酶,并对酸性蓝45有降解能力^[10].张晓晴研究发现,在条件合适时,24 h内,*Pleurotus ostreatus* 吸附直接耐晒翠兰的脱色率超过90%^[11].黄民生等认为在优化条件下,白腐真菌(SHU-13和云芝)对实际活性染料废水的脱色率可达98%^[12].Nor Atikah Husna Nasir等采用PVA-海藻酸钠-硫酸法固定白腐真菌*Phanerochaete chrysosporium*,发现固定化细胞的可重复使用性和性能都得到了提高;处理纺织废水的结果表明:自由细胞的脱色率和COD去除率分别为10.78%和30%,而固定化细胞的脱色率提高至47.14%,COD去除率更超过了60%^[13].

本实验采用直接投加固定化PVA复合生物球对染料废水进行处理的研究方法,与先将生物球置于产漆酶培养基中培养2~3 d后再加入染料废

水的方法相比,该法简化了操作过程,简单方便,随用随取.本实验通过固定化白腐真菌处理混合染料废水的研究,考察了不同生物球投加量、染料浓度、pH、转速等条件对染料废水脱色效果的影响,旨在为以后染料废水的生物处理提供依据.

1 原理

1.1 白腐真菌对染料的降解原理

白腐真菌对污染物的降解机理是生物学机理和一般化学过程的有机结合,分为细胞内和细胞外两个过程,主要是细胞外的氧化过程^[14].白腐真菌产生的细胞外酶(包括木质素过氧化物酶(LiPs)和锰过氧化物酶(MnPs)被认为是降解木质素和染料的特殊酶系^[15].这些酶具有非特异性、无需底物诱导的特殊性能,对许多结构不同、高度稳定、难降解的高分子有机物质具有广谱的降解能力^[16].

在有氧存在下, H_2O_2 激活白腐真菌分泌的酶Lip和Mnp,经过单电子氧化、一系列非酶反应(包括C—C键断裂、开环反应、侧链裂解等),生成两个有活性的酶中间体以攻击染料分子,并将其氧化成自由基,实现对染料废水脱色降解的目的^[17].

1.2 脱色率

在低浓度时,染料的浓度与其最大吸收波长的吸光度值成正比,可用染料在该处的吸光度变化来反映染料浓度的变化.染料脱色率(Γ)^[15]的计算公式:

$$\Gamma(\%) = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: A_0 —初始时刻染料在特征波长处的吸光度值; A_t — t 时刻染料在特征波长处的吸光度值.

2 试验部分

2.1 主要材料与仪器

菌株:白腐真菌,取自陕西科技大学造纸学院张安龙教授实验室;固定化白腐真菌:由本课题组采用PVA复合包埋法固定白腐真菌制得生物球,保存备用;酸性染料:希力毛皮红、希力毛皮蓝,北京泛博科技有限责任公司;分散染料:捷力毛皮蓝,北京泛博科技有限责任公司;低速离心机:TDL-40B,飞鸽牌系列;pH计:PHS-2F,上海仪电科学仪器股份有限公司;紫外-可见分光光度计:UV759,上海精密科学仪器有限公司;电子天平:BS224S,北京赛多利斯仪器系统有限公司;生化低

温培养箱:LRH-70,上海一恒科学仪器有限公司;不锈钢手提式压力蒸汽灭菌锅:SYQ-DSX-280B,上海申安医疗器械厂;恒温振荡器:THZ-82,常州国华电器有限公司;迴转式恒温调速摇瓶柜:HYG-IIa,上海欣蕊自动化设备有限公司.

2.2 固定化白腐真菌对染料废水脱色的影响试验

2.2.1 生物球投加量对染料废水脱色的影响

于 250 mL 锥形瓶中分装浓度均为 20 mg/L 的希力毛皮红、希力毛皮蓝、捷力毛皮蓝染料组成的混合模拟废水 100 mL,分别加入 1.5 g、2.0 g、2.5 g、3.0 g、3.5 g、4.0 g、4.5 g、5.0 g、5.5 g、6.0 g、6.5 g 的生物球,室温,pH 为 3,150 r/min 振荡脱色.

2.2.2 染料浓度对染料废水脱色的影响

于 250 mL 锥形瓶中分装 5.5 g 的生物球,分别加入 10 mg/L、20 mg/L、50 mg/L、100 mg/L、150 mg/L 的希力毛皮蓝、捷力毛皮蓝染料组成的混合模拟废水 100 mL,室温,pH 为 3,150 r/min 振荡脱色.

2.2.3 pH 对染料废水脱色的影响

于 250 mL 锥形瓶中分装 5.5 g 的生物球,加入 20 mg/L 的希力毛皮蓝、捷力毛皮蓝染料组成的混合模拟废水 100 mL,调节溶液的 pH 为 2、3、4、5、6,室温,150 r/min 振荡脱色.

2.2.4 转速对染料废水脱色的影响

于 250 mL 锥形瓶中分装 5.5 g 的生物球,加入 20 mg/L 的希力毛皮蓝、捷力毛皮蓝染料组成的混合模拟废水 100 mL,室温,pH 为 3,调节转速分别为 100 r/min、120 r/min、150 r/min、180 r/min 振荡脱色.隔一定时间后,取上清液离心后测定各染料特征波长处的吸光度,计算其脱色率.

3 结果与讨论

3.1 生物球投加量对染料废水脱色的影响

由图 1 可看出,投加固定化 PVA 复合生物球为 1.5 g 时,希力毛皮红、希力毛皮蓝、捷力毛皮蓝的脱色率均比较低,脱色率分别为 54.76%、43.79%、43.38%,可能是因为生物球投加量少,白腐真菌生物量不足,染料废水单位时间内被降解的有机物质也少,脱色能力较差^[18].当生物球投加量达到 3.5 g 时,希力毛皮红、希力毛皮蓝和捷力毛皮蓝的脱色率均大幅度上升,分别为 82.56%、81.46%、81.28%,随着生物球投加量越来越大,染料废水中单位时间被降解的有机物质也越来越多,

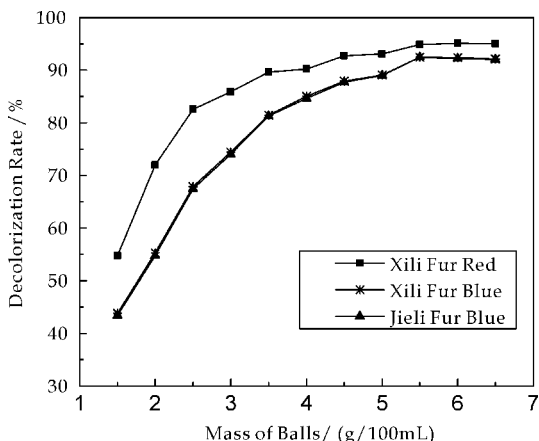


图 1 不同生物球投加量对染料脱色率的影响

脱色率自然也随之升高^[18].当生物球投加量达到 5.5 g 时,三种染料的脱色率均达到了最大,分别为 94.87%、92.46%、92.45%;再继续增加生物球投加量时,脱色率变化趋势平缓.由于染料废水中的有机物质的量是一定的,继续增加投加量只会导致微生物因为营养物质不足而产生竞争现象,甚至导致微生物死亡,故而达到一定投加量后,脱色率变化平缓,不再升高^[18].

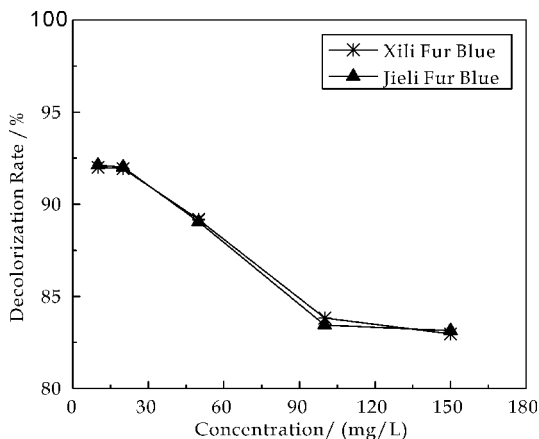


图 2 不同染料浓度对染料废水脱色率的影响

3.2 染料浓度对染料废水脱色的影响

由图 2 可看出,染料废水的浓度为 10 mg/L 和 20 mg/L 时,脱色率变化稳定,而且脱色率较大,脱色效果较好.当浓度逐渐变大时,脱色率变小,变化幅度比较明显.适当的染料浓度有利于生物球对染料废水进行脱色,有利于促进白腐真菌分泌胞外酶去降解有机物质;当染料浓度过高时,脱色效果明显下降的原因是由于染料浓度的增加对白腐真菌的抑制作用增强,导致白腐真菌的生物活性降低^[19].

3.3 pH 对染料废水脱色的影响

由图 3 可以看出,pH 在很大程度上影响酶

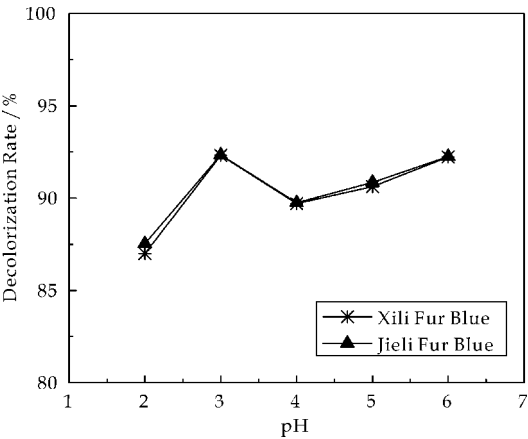


图 3 不同 pH 对染料废水脱色率的影响

活,进而影响酶对整个反应体系的催化作用. pH 的变化对固定化生物球的脱色降解作用有一定的影响,当 pH=3 时,此时的脱色率最高,希力毛皮蓝和捷力毛皮蓝分别为 92.32%、92.34%. pH 值增大,脱色率降低,但小范围内变化时脱色率仍然较高,pH 值为 5 和 6 时两种染料脱色率分别可以保持在 90%以上.

酸性环境有利于白腐真菌生长,过高或过低的 pH 可能都会对白腐真菌的生长有一定的抑制作用,与游离性白腐真菌的最适 pH 值 3.0~3.5 相比,固定化生物球的耐受范围有所提高^[15,20]. 由于许多废水中的难降解物质都呈弱酸性,所以耐受性的提高有利于固定化白腐真菌在实际中的应用.

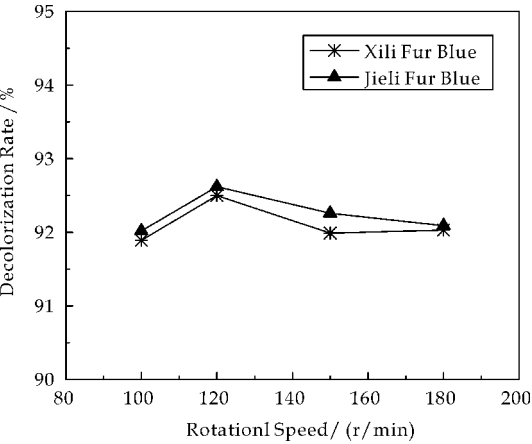


图 4 不同转速对染料脱色率的影响

3.4 转速对染料废水脱色的影响

由图 4 可以看出当转速为 100 r/min 时,脱色率较低,分析应是转速不高导致溶液中供氧不足,传质过程慢,PVA 复合生物球的生长受到抑制,不利于生物球对染料的生物吸附^[21]. 随着转速的提高,溶液液面容易和空气发生物质交换,含氧量升高,生物球内的白腐真菌能够充分生长,脱色效果较好^[22]. 当转速为 120 r/min 时,溶氧量增加与逐

渐加大的剪切力对生物球破坏达到平衡,此时生长状态最好,对染料的脱色效果最好. 当转速继续增大,剪切力对生物球的破坏作用加强,微生物活性下降,脱色效果也较差^[22]. 所以 120 r/min 是最佳转速.

4 结论

本实验对固定化白腐真菌处理染料废水的最佳条件进行了试验探索,结果表明:固定化白腐真菌处理染料废水,最佳 PVA 复合生物球投加量是 5.5 g/100 mL 时,希力毛皮红、希力毛皮蓝、捷力毛皮蓝的脱色率分别为 94.8%、92.46%、92.45%;最适染料废水浓度为 20 mg/L 时,希力毛皮蓝、捷力毛皮蓝的脱色率分别为 91.93%、92.01%;最适 pH 值为 3 时,希力毛皮蓝、捷力毛皮蓝的脱色率分别为 92.32%、92.34%;最佳转速为 120 r/min 时,希力毛皮蓝、捷力毛皮蓝的脱色率分别为 92.50%、92.62%.

参考文献

[1] 梁利华,杨东虎,阚振荣. 白腐真菌对染料废水脱色及降解的研究[J]. 生物学杂志,2003,20(3):5-8.

[2] 陈婢维. 染料废水处理技术进展[J]. 环境保护与循环经济,2010,30(4):37-40.

[3] 彭跃莲,韩燕劭,李建中,等. 生物技术在印染和染料废水处理中的应用[J]. 环境科学进展,1997,5(3):57-64.

[4] 朱建军,曾抗美. 白腐真菌处理染料废水研究进展[J]. 四川环境,2006,25(6):86-90,100.

[5] 袁素红. 白腐真菌处理染料废水动力学研究[D]. 焦作:河南理工大学,2011.

[6] 王建龙,施汉昌. 聚乙烯醇包埋固定化微生物的研究及进展[J]. 工业微生物,1998,28(2):35-39.

[7] 李慧蓉,王安松,黄民生,等. 黄孢原毛平革菌对固体介质中染料的降解反应[J]. 农村生态环境,2004,20(3):60-65,69.

[8] 朱 勇,马丽华,戴兴春,等. 白腐真菌膜生物反应器对活性染料废水的脱色效果[J]. 中国给水排水,2007,23(15):38-42.

[9] 田玉萍. 白腐真菌生物接触氧化法处理染料废水实验研究[J]. 四川化工,2009,12(1):37-40.

[10] 周 成,文湘华. 非灭菌条件下酸性蓝 45 在白腐真菌反应器中的降解特性[J]. 环境科学,2009,30(6):1797-1801.

[11] 张晓晴. 白腐真菌处理染料废水的研究[D]. 武汉:武汉科技大学,2010.

* 文章编号:1000-5811(2014)05-0020-07

不同曝气剪切条件下活性污泥絮体特性研究

郭昌梓¹, 王 凯¹, 苏朋娟², 刘富宇¹, 王 旭¹, 彭党聪³, 金鹏康³

(1. 陕西科技大学 资源与环境学院, 陕西 西安 710021; 2. 西安盛赛尔电子有限公司, 陕西 西安 710075;
3. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055)

摘 要:采用轮流搅拌-曝气 SBR 系统模拟两种不同曝气方式(分点曝气和分段曝气),研究其形成的污泥絮体特性. 结果表明:在相同的运行条件下,分点曝气形成的污泥絮体尺度大、沉降性能好,两者的 SVI 平均值分别为 133 mL/g 和 202 mL/g,平均粒径分别为 74.26 μm 和 53.46 μm ,而且分点曝气中拥有更多的大颗粒絮体;分点曝气形成的污泥絮体稳定性优于分段曝气,在连续曝气条件下,两种污泥絮体均受到剪切破碎,不仅初始粒子被剥离,而且絮体也被打碎变小,但分段曝气被破碎的程度更大;分点曝气和分段曝气所形成的污泥絮体的 EPS 含量分别为 31.21 mg/gVSS 和 21.6 mg/gVSS,且前者 EPS 中的多糖、蛋白质和 DNA 组分均比后者多,两者 EPS 的主要组分以蛋白质为主. 两种污泥经连续曝气 3 h 后,EPS 皆增大,且多糖含量增加较多;分点曝气和分段曝气形成的污泥比阻分别为 5.21×10^{12} m/kg 和 7.94×10^{12} m/kg,前者污泥的脱水性能较好. 经连续曝气 3 h 后,两种污泥的比阻明显增大,脱水性能变差.

关键词:分点曝气; 分段曝气; 活性污泥; 絮体
中图法分类号:X703.1 **文献标识码:**A

Activated sudge floc properties under different aeration modes

GUO Chang-zi¹, WANG Kai¹, SU Peng-juan², LIU Fu-yu¹, WANG Xu¹,
PENG Dang-cong³, JIN Peng-kang³

(1. College of Resources and Environment, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Xi'an System Sensor Electronics Co., Ltd., Xi'an 710075, China; 3. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: The sequencing batch reactors (SBRs) with alternate aerating and stirring were used to investigate the sludge properties under the two different aeration modes. Experimental results indicated that the floc size for point aeration was bigger than step aeration under the same anoxic and oxic zones proportion, where the average floc diameter was 74.26 μm and 53.46 μm . The sludge settleability in point aeration was better than step aeration. The average SVI of the two operating condition was 133 mL/g and 202 mL/g, respectively. The sludge floc has better strength and stability for point aeration than step aeration. After con-

* 收稿日期:2014-06-29
基金项目:国家重大科技专项项目(2011ZX07302-001-06); 陕西省教育厅科研计划项目(14JK1096); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ13-08); 陕西省大学生创新创业训练计划项目(20131067)
作者简介:郭昌梓(1968—),男,安徽舒城人,副教授,博士,研究方向:水污染控制技术及废弃物资源化

tinuous aeration, both erosion of primary particles and splitting of floc into smaller ones occurred for the two kinds of sludge. The sludge floc from step aeration was broken to a greater extent. EPS of sludge in point aeration and step aeration was 31.21 mg/gVSS and 21.6 mg/gVSS, respectively. Polysaccharide, protein and DNA of the former were bigger than the latter. After 3 h of continuous aeration, EPS in the two kinds of sludge increased, especially polysaccharide. The SRF of sludge from point aeration and step aeration was 5.21×10^{12} m/kg and 7.94×10^{12} m/kg. The former has better dewatering ability. After 3 h of continuous aeration, SRF in the two kinds of sludge increased remarkably, and the dewater performance went down.

Key words: point aeration; step aeration; activated sludge; floc

0 引言

活性污泥是由初级粒子和絮体组成的二级体系。粒径在 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 的颗粒被称为初级粒子 (Primary Particles), 多为游离的细菌或其它胶体物质; 粒径在 $25 \sim 1\,000 \mu\text{m}$ 的颗粒称为絮体 (Flocs), 主要是由大量细菌与胞外聚物质 (EPS) 等组成。初级粒子常常由于絮体的吸附或聚集作用而粘附于絮体的表面, 因此离散在污泥中的初级粒子含量较少^[1,2]。目前关于污泥絮体的形成机理尚没有定论, 但是普遍认为在絮体形成过程中 EPS 具有重要作用^[3]。

在污水生物处理中, 微生物一般是处在不断地曝气搅拌过程中而达到代谢和降解污染物。由于曝气、机械混合以及液体流化等作用都会造成一定的水力剪切作用, 而水力剪切对絮体结构的形成和细胞的固定化, 具有重要影响^[4,5]。目前关于曝气条件对污泥絮体的形成及稳定性的影响鲜有涉及, 而曝气系统是一个气、液、固三相混杂的体系, 相对于普通的水力剪切更为复杂^[6]。在曝气过程中, 气泡的剪切作用, 以及因气泡而引起的水力剪切作用等都将影响絮体的形成和稳定^[7]。

本文针对污水生物处理中两种不同曝气方式下污泥絮体的性质进行了研究, 以进一步认识不同生物处理工艺的运行特点, 这为改善和提高污泥处理效果提供了理论指导。

1 材料与方法

1.1 试验装置

本试验研究中, SBR 采用轮流搅拌-曝气运行方式模拟两种不同曝气方式: 一种为分散瞬时曝气, 本文称为“分点曝气”, 另一种为分段连续曝气, 本文称为“分段曝气”。

试验装置如图 1 所示, 包括 2 个反应器。1#反

应器为分点曝气, 每个循环曝气 4 次, 每次曝气 1 min, 每个循环包括 4 个交替缺氧-好氧区; 2#反应器为分段曝气, 每个循环曝气 1 次, 连续曝气约 5 min, 包括 1 个缺氧-好氧区。正常运行时, 两反应器的曝气强度为 $0.75 \text{ m}^3/\text{h}$ 。反应器的有效容积均为 15 L, 运行程序由微电脑自动控制。

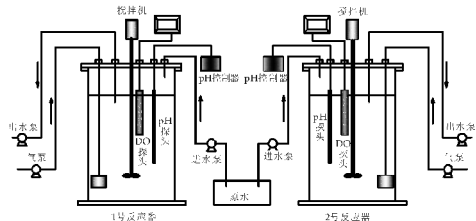


图 1 反应器结构示意图

1.2 试验用水

试验采用人工配水, 水质模拟城市污水, 其组成为: 葡萄糖 (以 COD 计) $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, NH_4Cl (以 N 计) $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, KH_2PO_4 (以 P 计) $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。配水时碱度用 NaHCO_3 调节。

微量元素溶液的投加量为 $1 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ (配水)。微量元素溶液用蒸馏水配制, 其主要组分为: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $36 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $5\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $6\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $880 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.3 污泥培养与驯化

本试验初始污泥取自西安市某污水处理厂曝气池中。首先将取回的污泥闷曝 1 周左右, 消除污泥中原有菌群特征对试验的影响^[8], 然后再将污泥移入两反应器中, 进行培养驯化。经过 3 周左右的调试, 使两反应器的进水流量和进气流量相同, 系统运行正常并进入试验研究阶段。

1.4 分析方法

分析项目包括水质指标,如 COD、NH₄⁺—N、NO₃⁻—N、NO₂⁻—N、TN、MLSS、MLVSS 等;污泥指标,如 SS、VSS、SV、SVI、EPS、粒径分布、污泥比阻等,并定期进行污泥镜检。水质指标的监测方法参考文献[9]进行。

DO、pH、ORP 采用相应的测定仪测定;粒径分布采用激光粒度仪(Mastersizer 2000 型,英国)测定,测量粒径范围为 0.04~2 000 μm;EPS 采用阳离子交换树脂(Cation Exchange Resin,CER)法测定^[10];污泥比阻采用布氏(Buchner)漏斗定压抽滤法^[11]测定。

2 结果与讨论

2.1 两种运行条件下污泥的沉降性能和絮体尺度

试验过程中对两反应器中污泥的 SVI 进行连续测定,以判定两种不同曝气方式下污泥的沉淀性能。图 2 为试验期间 1# 和 2# 反应器污泥的 SVI 值历时变化。从图 2 可以看出,1# 反应器(分点曝气)污泥的 SVI 值低于 2# 反应器(分段曝气)。1# 反应器 SVI 的最大值为 148.26 mL/g,最小值为 122.68 mL/g,平均 SVI 为 133 mL/g 左右;2# 反应器 SVI 的最大值为 245.63 mL/g,最小值为 186.47 mL/g,平均 SVI 值为 202 mL/g 左右,比 1# 反应器大得多,即在同样的缺氧好氧区比例下,分点曝气系统的污泥沉降性能比分段曝气系统好。

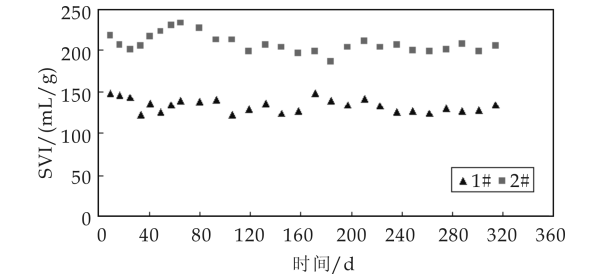


图 2 两种曝气条件下 SVI 的历时变化

两反应器污泥絮体的粒径分布如图 3 所示。1# 和 2# 反应器平均粒径分别为 74.26 μm 和 53.46 μm,中间粒径分别为 92.4 μm 和 68.56 μm。所以,1# 反应器污泥絮体的尺度大。1# 和 2# 反应器中絮体的最大比例颗粒粒径分别为 116.3 μm 和 105.9 μm,体积分数分别为 4.8%和 4.9%。从图 3 中 2# 反应器粒径分布曲线可看出,其曲线峰值的右侧陡然下降,而左侧缓慢下降,这表明 2# 反应器中大颗粒絮体较少,粒径趋向于小颗粒分布;而 1# 反应器的分布曲线峰值的右侧曲线

表明 1# 反应器还有一些较大粒径的絮体。所以,从粒径分布来看,不仅 1# 反应器的絮体尺度比 2# 大,而且大颗粒絮体所占的比例也比 2# 多。

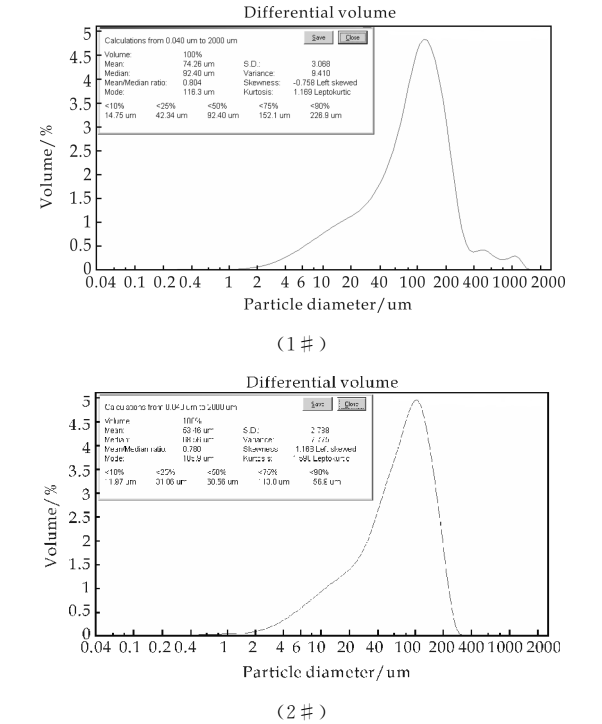
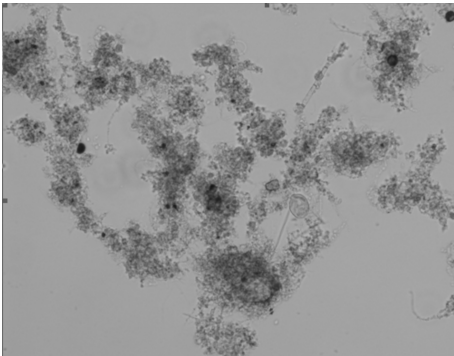
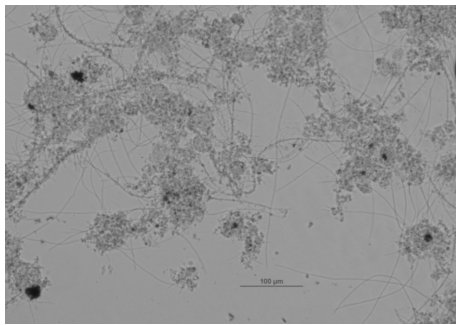


图 3 两种曝气条件下污泥絮体的粒径分布

试验期间,还定期对反应器中的污泥进行了镜检,图 4 和 5 分别为第 65 d 和第 236 d 的镜检结果。从镜检结果也可以明显看出,1# 污泥絮体大且结实,2# 污泥絮体较小、松散。在城市污水处理中,通常认为 SVI 值为 100~150 时,污泥的沉降性能良好;而当 SVI 值大于 200 时,污泥沉降性能差^[12]。但是对于实验室自配水来说,其污泥的 SVI 值一般比城市污水处理系统污泥的 SVI 值大,这是因为配水成分单一,杂质少,故沉降慢,故 SVI 偏大。如在分段曝气中,SVI 的平均值为 202 mL/g,但污泥的沉降性能也不是很差,污泥也没有膨胀。

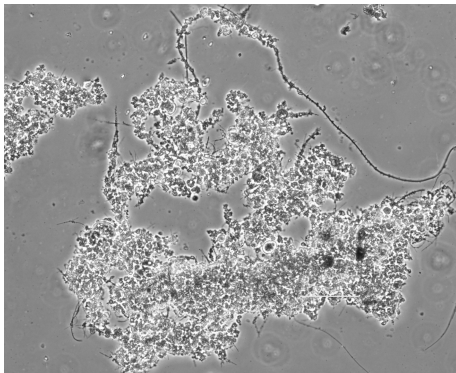


(a)1#

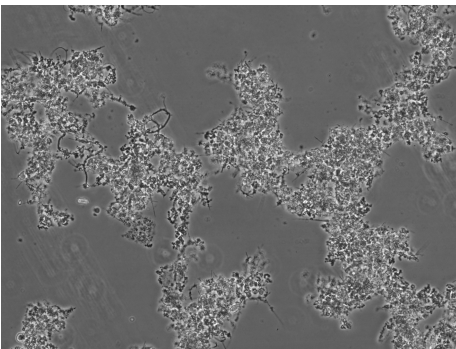


(b)2#

图 4 1#和 2#反应器第 65 d 镜检结果



(a)1#



(b)2#

图 5 1#和 2#反应器第 236 d 镜检结果

2.2 两种运行条件下污泥絮体的稳定性研究

在污水处理中,活性污泥絮体在曝气扰动下仍能保持完整的絮体结构而不破碎,说明絮体具有一定的稳定性.在包含初级粒子与絮体的活性污泥组成中,絮体破碎或剥离主要表现在两个方面:一是絮体表面初级粒子的脱附或解离;二是絮体分解成小絮体.Parker 等^[13]发现,初级粒子的解离是絮体破碎的主要结果.对于活性污泥絮体,初级粒子的解离是反映污泥絮体稳定性的重要指标.

目前,关于污泥絮体稳定性的研究较少,但是曝气剪切比普通的搅拌剪切对絮体的稳定性影响更大.本试验在正常运行时,两反应器的曝气强度为 0.75 m³/h.为了研究两种运行条件下污泥絮体

的稳定性,取反应器一定量污泥在 0.75 m³/h 的曝气条件下连续运行 3 小时,每隔一定时间取样,测定初级粒子的含量,以此判断连续曝气对污泥絮体的影响及污泥絮体的稳定性.连续曝气条件下初级粒子的变化曲线如图 6 所示.在曝气过程中,初级粒子很快释放,虽然 1#的初级粒子浓度上升得较慢些,但最终和 2#基本相同.因此,曝气对絮体的破坏程度大.

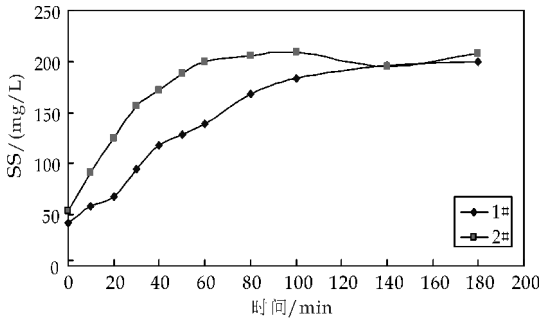
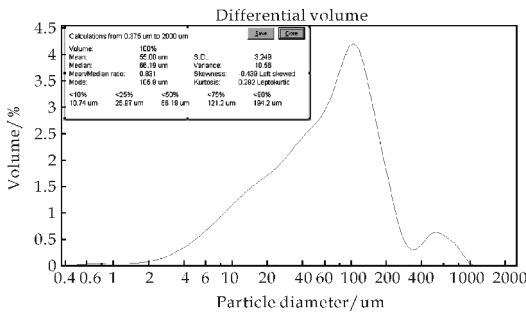


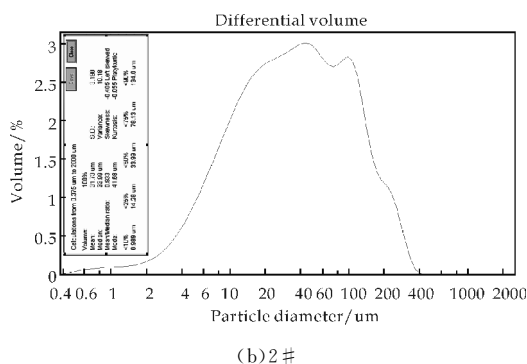
图 6 曝气条件下初级粒子的变化

连续曝气 3 h 后絮体的粒径分布如图 7 所示.对于 1# 反应器,经过曝气脱附后,平均粒径和中间粒径分别为 55.0 μm 和 66.19 μm,皆小于原始絮体的粒径,其最大比例颗粒粒径为 105.9 μm,最大比例为 4.19%,亦比原来小些,但从图 7 粒径分布曲线可以看出,连续曝气后仍然存在一些大粒径的絮体;对于 2# 反应器,絮体脱附后平均粒径只有 31.73 μm,中间粒径为 33.99 μm,比原来小得多,最大比例絮体粒径只有 41.68 μm,絮体破坏程度比 1# 大得多.连续曝气作用不仅使初始粒子解离,而且大絮体也遭受破坏,形成小絮体,2# 表现尤为明显.

从图 7 连续曝气条件下絮体的解离曲线还可知,虽然连续曝气后两者的初始粒子浓度基本相同,但是 1# 絮体的粒径仍然比 2# 大,且仍然存在一些大粒径絮体.因而,从曝气剪切对絮体的破坏程度来看,1# 反应器絮体强度大,稳定性更好,2# 反应器污泥的稳定性较差.



(a)1#



2.4 两种运行条件下污泥的脱水性能研究

在污水处理系统中,污泥不仅要具有良好的沉降性能,还要具有较好的脱水性能.脱水性能优良,不仅减少污泥处理的费用,而且还可以使污泥的体积减少得更多,便于运输和处置.表征污泥脱水性能的指标主要有比阻(SRF)和毛细吸水时间(CST)^[17].但是由于 CST 的测定对滤纸的质量要求较高,国产滤纸一般达不到要求^[18,19].所以,本试验采用比阻表征两种运行条件下污泥的脱水性能,同时也测定了连续曝气 3 h 后的污泥比阻,以便于对比.其测定结果如图 9 所示.

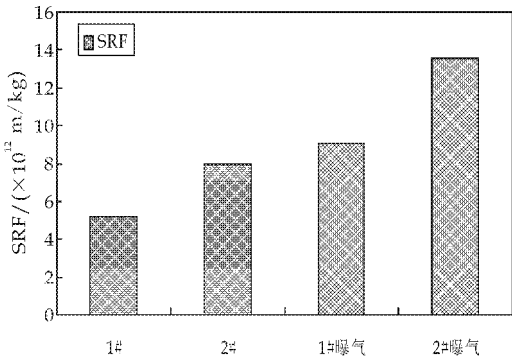


图 9 不同污泥的比阻

1#和2#反应器污泥比阻分别为 5.21×10^{12} m/kg 和 7.94×10^{12} m/kg. 1#污泥比阻小,脱水性能较好;两种污泥在连续曝气 3 h 后的污泥比阻分别为 9.04×10^{12} m/kg 和 13.57×10^{12} m/kg,比初始值要大得多.这主要是由于在曝气条件下初级粒子的解离及小絮体增多,在过滤时容易阻塞絮体的空隙,使滤饼更加紧密,因而过滤困难.

在污水生物处理系统中,污泥中水分的存在形式基本上分为三种:(1)游离水或间隙水.是存在于污泥颗粒间隙中的水分,约占污泥水分的 70%左右;(2)毛细水.存在于污泥颗粒间的毛细管中,或在高度密集的细小污泥颗粒间隙中,由毛细管现象而形成的,约占污泥水分的 20%左右;(3)颗粒表面吸附水和内部结合水.约占污泥水分的 10%左右.表面吸附水是污泥颗粒表面附着的水分,附着力较强.内部结合水是污泥颗粒内部结合的水分及生物细胞内的水分.污泥中水分的存在形式如图 10 所示^[20].

通常,污泥脱水就是要去除其中的游离水和毛细水.其中,游离水受絮体的结构影响不大,可以较容易去除,而毛细水与污泥的结构和组成紧密关联.当絮体的稳定性受到破坏,使小絮体增多,必然使毛细水增多,增加了脱水的难度.从 1#和 2#反应器污泥絮体大小来看,1#絮体大,大粒径絮体

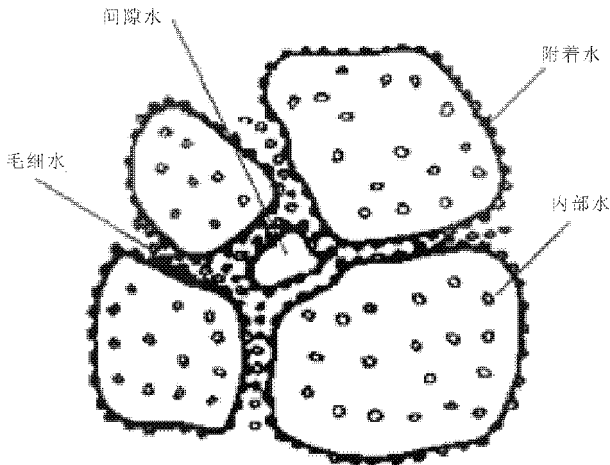


图 10 污泥中水分的存在形式

多,因而容易脱水,2#粒径小,毛细水含量增多,脱水困难.虽然 1#EPS 中多糖含量比 2#大,但是对含水率并没有影响,因为 1#和 2#反应器 EPS 的组成中多糖含量并不高,且不是 EPS 的主要成分,两种污泥的含水率基本相同,皆为 99.4%.在连续曝气 3 h 后,部分絮体被打碎,小絮体增多,絮体粒径变小,同时细菌释放的 EPS 增多,多糖含量增加,污泥中附着水的含量增多,皆对污泥脱水产生不利影响,因而连续曝气 3 小时后的污泥比阻比初始污泥比阻大得多.

3 结论

(1)在其它运行条件相同的情况下,分点曝气污泥絮体的平均尺度比分段曝气大,两者的平均粒径分别为 $74.26 \mu\text{m}$ 和 $53.46 \mu\text{m}$,而且分点曝气中拥有更多的大颗粒絮体.分点曝气污泥的沉降性能比分段曝气好,两者的 SVI 平均值分别为 133 mL/g 和 202 mL/g.

(2)分点曝气污泥絮体密实、强度大,而分段曝气污泥絮体松散、稳定性差、容易破碎.在连续曝气条件下,两种污泥絮体均受到剪切破碎,不仅初始粒子被剥离,而且絮体也被打碎变小,分段曝气被破碎的程度更大.

(3)分点曝气和分段曝气所形成的污泥絮体的 EPS 含量分别为 31.21 mg/gVSS 和 21.6 mg/gVSS ,且前者 EPS 中的多糖、蛋白质和 DNA 组分皆比后者多,两者 EPS 的主要组分是以蛋白质为主.两种污泥经连续曝气 3 h 后, EPS 皆增大,且多糖含量增加较多.

(4)分点曝气和分段曝气形成的污泥比阻分别为 5.21×10^{12} m/kg 和 7.94×10^{12} m/kg,前者

污泥的脱水性能较好。经连续曝气 3 h 后,两种污泥的比阻明显增大,脱水性能变差。

参考文献

[1] Mikkelsen L H. The shear sensitivity of activated sludge: Relations to filterability, rheology and surface chemistry [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001, 182(1-3): 1-14.

[2] Sheng G P, Yu H Q, Li X Y. Stability of sludge flocs under shear conditions [J]. Biochemical Engineering Journal, 2008, 38(3): 302-308.

[3] 王红武. 细胞聚合物在废水生物处理过程中的作用研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2004.

[4] Mikkelsen L H, Keiding K. The shear sensitivity of activated sludge: an evaluation of the possibility for a standardized floc strength test [J]. Water Research, 2002, 36(12): 2 931-2 940.

[5] 赵 燕, 赵保全. 板框式压滤机在催化剂污水装置中的应用 [J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2013, 31(3): 29-32.

[6] Murthy S N, Novak J T. Factors affecting floc properties during aerobic digestion: implication for dewatering [J]. Water Environment Research, 1999, 71(2): 197-202.

[7] Mikkelsen L H, Keiding K. The shear sensitivity of activated sludge: an evaluation of the possibility for a standardized floc strength test [J]. Water Res., 2002, 36(12): 2 931-2 940.

[8] 刘艳臣. Carrousel 氧化沟单沟脱氮优化条件及其控制策略研究 [D]. 北京: 清华大学, 2008.

[9] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北

京: 中国环境科学出版社, 2002: 243-284, 368-370.

[10] 龙腾锐, 罗太忠. 超声波-树脂法提取活性污泥胞外聚合物的研究 [J]. 给水排水, 2008, 34(5): 34-39.

[11] 陈泽堂. 水污染控制工程实验 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.

[12] 彭党聪. 水污染控制工程 [M]. 3 版. 北京: 冶金工业出版社, 2010.

[13] Parker D S, Kaufman W J, Jenkins D. Characteristics of biological flocs in turbulent regimes [R]. California: Berkeley Sanitary Engineering Research Laboratory, University of California, 1970.

[14] 巩文信. 剪切与曝气条件下活性污泥絮体稳定性研究 [D]. 济南: 山东大学, 2008.

[15] Dumaz B, Sanin F D. Effect of carbon to nitrogen ratio on the composition of microbial extracellular polyers in activated sludge [J]. Water Science and Technology, 2001, 44(10): 221-229.

[16] Houghton J I, Quarmby J, Stepenson T. Municipal wastewater sludge dewaterability and the presence of microbial extracellular polymer [J]. Water Science and Technology, 2001, 44(2-3): 373-379.

[17] 方静雨, 马增益, 严建华, 等. 污泥脱水性能指标的比较分析 [J]. 能源工程, 2011(4): 51-53.

[18] 俞庭康, 刘 涛, 沈 洪. 污泥比阻实验中几个问题的探讨 [J]. 实验室研究与探索, 2009, 28(1): 68-70.

[19] 孙根行, 路建萍, 孙绪博, 等. 炼油厂“三泥”脱水工艺优化研究 [J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2014, 32(2): 20-25.

[20] 高廷耀, 顾国维, 周 琪. 水污染控制工程(下册) [M]. 3 版. 北京: 高等教育出版社, 2007.

(上接第 19 页)

[12] 黄民生, 吴 苑, 黄 昇. 生化调控对白腐真菌处理染料废水脱色效果的影响研究 [J]. 上海环境科学, 2003, 22(3): 192-196, 221.

[13] Nor Atikah Husna Ahmad Nasir, Nor Fadhilatul Shilla Mohd Asri, Nor Azimah Mohd Zain, et al. Textile effluent discoloration by immobilized phanerochaete chrysosporium into PVA-alginate-sulfate beads [J]. Journal Teknologi(Sciences & Engineering), 2013, 62(2): 1-5.

[14] 管位农, 朱晓玫. 白腐真菌处理难降解污染物 [J]. 江苏化工, 2000, 28(8): 21-22.

[15] 黄亚鹤, 常天俊, 杨中东. 白腐菌对染料废水脱色的研究 [J]. 工业加热, 2007, 36(6): 43-44, 67.

[16] 石晶晶. 白腐真菌处理工业废水的研究进展 [J]. 河北化工, 2009, 22(7): 36-37, 41.

[17] 金 敏, 李君文. 白腐菌处理染料废水的研究进展 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(3): 54-57.

[18] 林凡聪. 白腐真菌的固定化及其处理 DDNP 生产废水的研究 [D]. 太原: 中北大学, 2010.

[19] 武琳慧, 黄民生, 施华宏. 白腐真菌处理染料废水过程中生物过氧化损伤效应研究进展 [J]. 净水技术, 2007, 26(3): 57-59.

[20] 马丽华. 白腐真菌生物反应器处理染料过程中微生物分子生态学初步研究 [D]. 上海: 华东师范大学, 2006.

[21] 张 晶. 外源调控下白腐真菌处理染料废水关键酶活的研究 [D]. 上海: 华东师范大学, 2005.

[22] 丁绍兰, 王 景, 张 博, 等. 贝壳状革耳菌固定化生物球处理毛皮染料废水的研究 [J]. 中国皮革, 2010, 39(13): 52-55.

* 文章编号:1000-5811(2014)05-0027-05

石油降解单菌株及混合菌降解产物分析

花莉, 彭香玉, 范洋, 解井坤

(陕西科技大学 资源与环境学院, 陕西 西安 710021)

摘要:从中国石油长庆石化公司附近的油泥中分离筛选出 4 株石油降解菌,用于组建降解原油的混合菌体系.在等接种量培养条件下,单菌株对石油烃的降解率达到 41.83%~54.87%,而混合菌降解效率高于单菌株,达到 64.27%.不同微生物在降解过程中起着不同的作用.居植物柔武士菌(*Raoultella planticola*)具有脱烷基功能,对一些支链烃有降解效果;蜡状芽孢杆菌(*Bacillus cereus*)既可以氧化末端烯烃,又可以降解环烷烃;克雷伯氏菌(*Klebsiella variicola*)是优势菌种,不仅具有以上 3 种降解功能,还可以降解炔烃;粘质沙雷氏菌(*Serratia marcescens*)和蜡状芽孢杆菌(*Bacillus cereus*)均能氧化不饱和醛基.4 种单菌株可能存在相互抑制作用,不宜混合培养降解环烷烃.本研究为石油烃的降解机制和筛选功能微生物等方面奠定了理论基础.

关键词:微生物降解; GC-MS; 烯烃; 炔烃; 环烷烃

中图法分类号:X172 **文献标识码:**A

Analysis biodegradation products of oil compounds by pure and mixed bacterial cultures

HUA Li, PENG Xiang-yu, FAN Yang, XIE Jing-kun

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

Abstract: Four oil-degrading bacteria strains, isolated from oil-contaminated soil of Changqing Oilfield Company, were mixed to construct bacterial consortiums for crude oil degradation. Isolated microorganisms, in the form of pure and mixed, were cultured for 5 days at 30 °C in a medium containing diesel. These pure bacteria degrade 41.83%~54.87% of diesel and among them *Klebsiella variicola* showed the greatest capability for degradation diesel. Biodegradation of diesel by the mixed culture of four bacteria was 64.27%. The degradability of bacterial mixed culture is higher than the four pure cultures. *Raoultella planticola* and *Klebsiella variicola* can degrade branched-alkene, *Serratia marcescens* and *Bacillus cereus* can oxidative unsaturated aldehyde to acid. *Bacillus cereus* and *Klebsiella variicola* transformed cycloalkanes into linear ester via a primary alcohol. In addition *Klebsiella variicola* degraded a triple bond between two carbon atoms (C≡C) of 7-Pentadecyne. It was a prominent strain in the oil degradation process. Microbial antagonism in four strains made them not suitable for degrading cycloalkanes. The research provides theoretical foundation for the

* 收稿日期:2014-05-23
基金项目:国家自然科学基金项目(41003042); 陕西省科技厅自然科学基金项目(2011JQ5001); 陕西省教育厅科研计划项目(2013JK0890); 陕西科技大学研究生创新基金项目(2013005)
作者简介:花莉(1978—),女,贵州兴义人,副教授,博士,研究方向:生物质炭作用于农业温室气体排放机理

study on metabolism of hydrocarbons and screen for functional microorganism.

Key words: microbial degradation; GC-MS; alkenes; alkynes; cycloalkanes

0 引言

石油是一种成分极其复杂的混合物,并且不同来源的原油的成分具有很大区别.石油中的烃类一般可分为两类:饱和烃类(直链烷烃、支链烷烃、环烷烃等)和不饱和烃类(烯烃、炔烃、单环芳烃、多环芳烃、杂环芳烃等)^[1].微生物降解就是利用石油烃类作为碳源,经过一系列氧化、还原、分解、合成等生化作用,将石油污染物矿化转变为无害的无机物质 CO_2 和 H_2O 的过程.

Kiesele^[2]在研究细菌和霉菌对石油降解能力时,发现细菌 *Acinetobacter calcoeticus* 只能降解 $\text{C}_{22} \sim \text{C}_{30}$ 的石油烃并且对石油有乳化作用;而 *Serratia marcescens* 只降解 $\text{C}_{20} \sim \text{C}_{28}$ 的石油烃并且对石油具有较大吸附能力;霉菌 *Candida tropicalis* 能降解 $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{32}$ 的石油物质,还具有较大的乳化石油的能力.

不同微生物对不同石油烃的成分有不同的降解能力,或者在降解过程中起着不同的作用. Lee 等^[3]研究发现环己烷能被 *Rhodococcus sp.* EC1 降解;Chakraborty 等^[4]发现在提供硝酸盐电子受体情况下, *Dechloromonas RCB* 能降解苯;Cerreira 等^[5]发现将多种能降解含油污泥的菌混合投加后降解效果有明显的提高.

基于石油组分的复杂性及单菌株降解物质的有限性,本文以中国石油化工集团公司 0# 柴油为唯一碳源,通过分析单菌株及其混合菌的降解代谢产物来研究石油烃的降解机制,从而为筛选功能微生物提供理论基础.

1 材料与方法

1.1 菌种来源

(1)居植物柔武士菌(*Raoultella planticola*),在 GenBank 中序列登录号为 KC753502,以下简称为 *R. planticola*.

(2)粘质沙雷氏菌(*Serratia marcescens*),在 GenBank 中序列登录号为 KC753507,以下简称为 *S. marcescens*.

(3)蜡状芽孢杆菌(*Bacillus cereus*),在 GenBank 中序列登录号为 KC753503,以下简称为 *B. cereus*.

(4)克雷伯氏菌(*Klebsiella variicola*),在

GenBank 中序列登录号为 KC753504,以下简称为 *K. variicola*.

上述 4 株单菌,由本实验室从中国石油长庆石化公司附近的油泥中分离筛选鉴定所得.混合菌按照前期响应面优化混合菌配比实验结果配制,其中 *R. planticola*、*S. marcescens*、*B. cereus*、*K. variicola* 等的高浓度菌液($\text{OD}_{590} = 0.5$)分别按接种量 4%、2%、2%、2%等的比例组合.

1.2 培养基

(1)原油培养基^[6]: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 5 g, KCl 1.1 g, NaCl 5 g, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.028 g, KH_2PO_4 1.5 g, K_2HPO_4 1.5 g, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.5 g, 微量元素 5 mL, 蒸馏水 1 L, 柴油 10 g, 调 pH 7.2, 121 °C 灭菌 20 min.

微量元素液成分($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)包括 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.29 g, CaCl_2 0.24 g, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.25 g, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.17 g.

(2)富集培养基^[7]: 蛋白胨 10 g, 酵母膏 5 g, NaCl 10 g, 蒸馏水 1 L, 调 pH 为 7.2, 121 °C 灭菌 20 min.

1.3 降解率的测定

将 4 单菌株及其混合菌制成菌悬液,以相同接种量加入到 100 mL 原油培养基中,做 3 个平行试验,放入 30 °C 摇床中(转速为 $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)培养 5 天,然后用重量法测定残余柴油的含量^[8].以不接菌的培养液为对照,用四氯化碳回收残余原油,滤液过滤到已称重的圆底烧瓶中,除去菌悬液,旋蒸后干燥,称重,采用如下计算公式:

$$\text{降解率} = (m_1 - m_2) / m_1 \times 100\%$$

式中: m_1 为对照组的残油质量, g; m_2 为样品残油质量, g.

1.4 残油组分 GC-MS 分析

将残油萃取液用 CCl_4 定容至 100 mL, 取 1 mL 移至进样瓶中用于 GC-MS 检测. GC-MS 运行条件为:

(1)色谱条件^[9]

色谱柱为 HP-5 ms 石英毛细管柱($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$); 载气: He; 进样模式: 分流, 分流比为 50 : 1; 采样时间: 1.00 min; 柱前压: 8.2 psi; 进样口温度: 250 °C; 起始温度: 60 °C, 保持 2.0 min, 以 $20.0 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 300 °C, 保持 10

min;进样量 1 μ L.

(2)质谱条件

传输线温度:250 $^{\circ}$ C;阱温:220 $^{\circ}$ C;电离方式:EI;电离能:70 eV;扫描模式:全扫描;扫描质量范围:2~1 050 amu.

2 结果与讨论

2.1 单菌株和混合菌的降解比较

以柴油为唯一碳源,在 5 天的降解实验中,各单菌株及混合菌对柴油降解效率如图 1 所示,依次为:混合菌>*K. variicola*>*B. cereus*>*S. marcescens*>*R. planticola*. 在投加单一菌时,*R. planticola*、*S. marcescens*、*B. cereus*、*K. variicola* 等的降解率均不高,分别为 41.83%、48.39%、49.29% 和 54.87%. 混合菌的降解率为 64.27%,比单菌株降解更为有效.

实验所用的柴油成分复杂,包括烷烃、烯烃、环烷烃、芳香烃和多环芳烃等. 一种细菌可能只对其中的某种或有限的几种组分起作用,因而对不同类型污染物的利用具有一定的局限性. Mukred 等^[10]研究表明,混合菌能降解长链脂肪族化合物,而单菌株只能降解短链或中长链的脂肪族化合物;叶淑红等^[11]发现混合菌在石油烃的降解中能够充分发挥各菌种之间的协同作用,比单菌株降解更为有效.

因此,为了更深入地了解单菌株及混合菌在降解石油烃中发挥的作用及其降解途径,本论文对单菌株及混合菌培养 5 天后的降解产物进行了 GC-MS 分析.

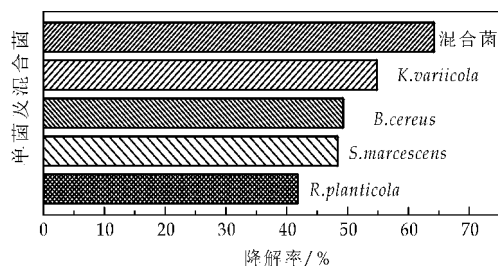


图 1 单菌株及混合菌对柴油的降解

2.2 降解代谢产物分析

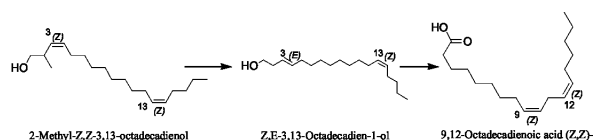
经 GC-MS 分析,得到了单菌株及混合菌降解产物总离子流色谱图(见图 2 所示). 气相色谱分离后的各峰经质谱扫描后得到质谱图,经过质谱计算机数据系统检索,并查对有关质谱和气相色谱资料,综合各项分析并对各色谱峰加以确认. 选定的不加菌对照组的 6 种主要组分如图 2(a)所示,以此来研究单菌株及混合菌对柴油的降解途径.

2.2.1 支链烯醇的降解

微生物降解直链烷烃时,可对单末端、双末端和次末端进行氧化. 降解过程为:石油降解菌将直链烷烃氧化为醇,醇经过脱氢酶氧化变为醛,醛氧化变为脂肪酸,脂肪酸通过 β -氧化降解为乙酰辅酶 A,后者或进入三羧酸循环,分解成 CO_2 和 H_2O ,并释放出能量,或进入其他生化过程^[12].

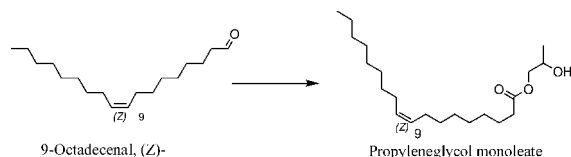
支链烷烃与直链烷烃降解途径相似. 但相对于直链烷烃而言,支链的存在会增加微生物氧化降解的阻力. 这是因为氧化分解的部位主要是在直链上发生,而靠近侧链的一端较难发生氧化反应. 烷烃的支链降低了分解速率,使含有支链结构的烃类降解速度慢于相同碳数的直链烃类^[13].

针对图 2(a)中 11.615 min 出现带有甲基支链的 Z,Z-2-甲基-3,13-十八碳二烯醇(2-Methyl-Z,Z-3,13-octadecadienol),经过 5 天培养,在 *R. planticola* 和 *K. variicola* 降解产物中只发现(Z,Z)-9,12-十八碳二烯酸(9,12-Octadecadienoic acid(Z,Z)-). 故可推测支链烯醇的微生物降解途径与支链烷烃相似,可能先脱除甲基的支链,减少微生物氧化降解阻力,然后使原来靠近侧链一端的羟基能发生与直链烷烃相似的氧化途径,氧化为羧基并产生某些双键的位移. 当混合菌中发现中间产物 Z,E-3,13-十八碳二烯醇(Z,E-3,13-Octadecadien-1-ol)时,可以肯定 *R. planticola* 和 *K. variicola* 具有脱烷基作用,能加速石油中支链烃的降解.



2.2.2 (Z)-9-十八烯醛的降解

由图 2(c)15.060 min 和图 2(d)14.735 min 降解产物中丙二醇-油酸酯(Propyleneglycol monooleate)的出现可知,*S. marcescens*、*B. cereus* 及混合菌等具有把醛基氧化为羧酸的功能.



2.2.3 烯烃的降解

对于水油两相反应,长链烯烃因其较差的水溶性而使反应活性较差,因此,通常利用表面活性剂形成的胶束作用来增加烯烃的水溶性,同时烯烃增溶到胶束中后,有利于在末端双键参与配位而引入羧基^[14].

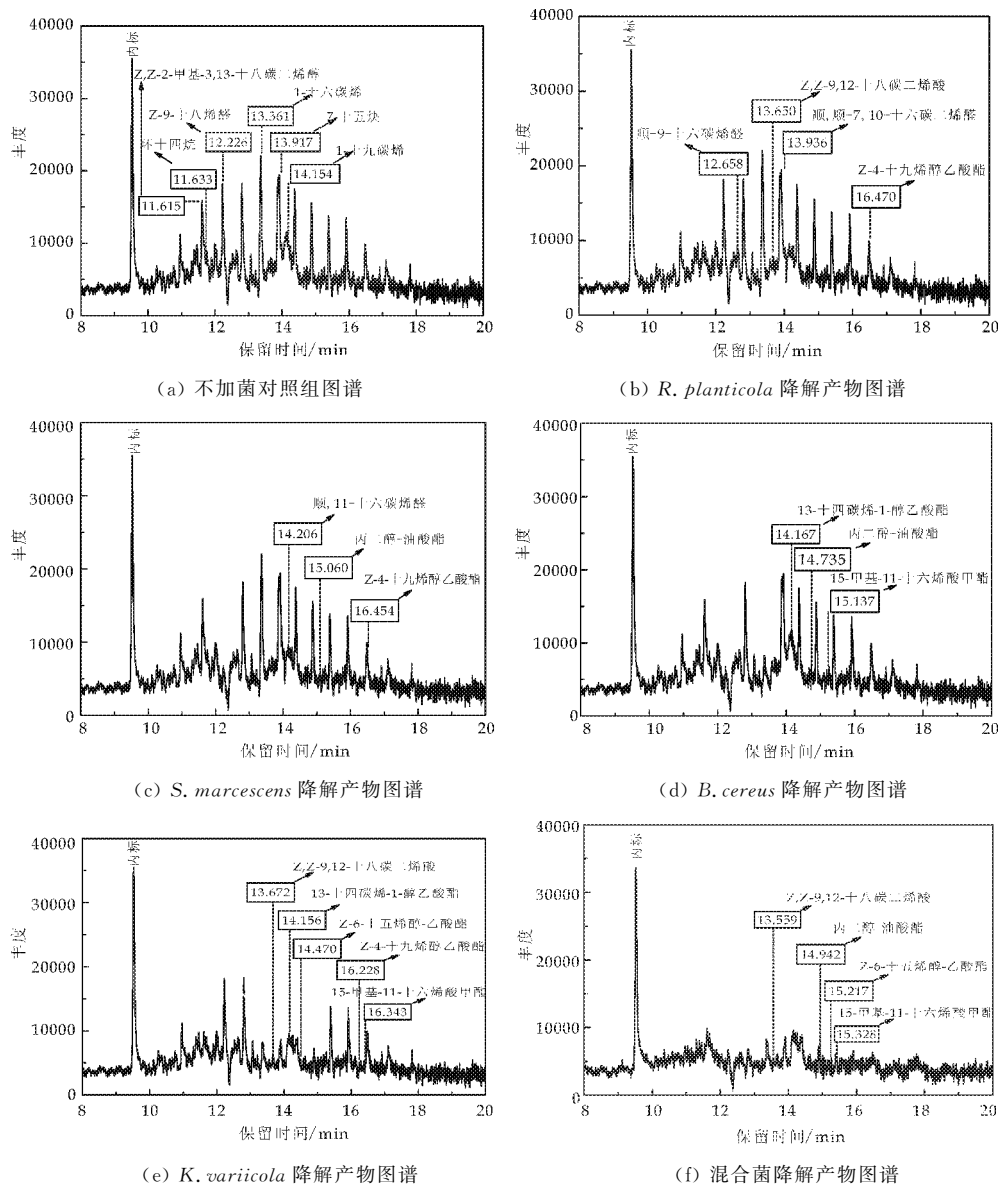
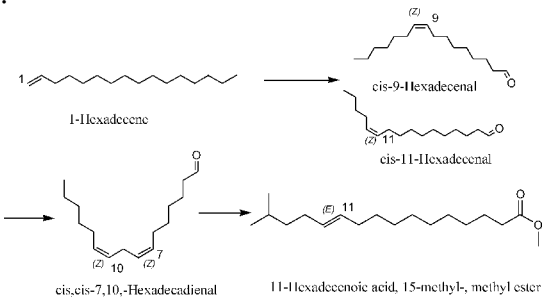


图 2 单菌株及混合菌降解产物 GC-MS 图谱

不同微生物对 1-十六碳烯(1-Hexadecene)降解程度不同。由图 2(c)14.206 min 可知 *S. marcescens* 只能双键发生位移生成内烯烃的中间产物(顺-11-十六碳烯醛);图 2(b)13.936 min 发现 *R. planticola* 能在此基础上继续脱氢生成二烯烃中间产物(顺,顺-7,10-十六碳二烯醛);分别在图 2(d)、图 2(e)和图 2(f)中依次有 *B. cereus*、*K. variicola* 及混合菌能生成终产物 15-甲基-11-十六烯酸甲酯。单菌株与混合菌降解产物都被引入羰基,说明可能存在表面活性剂的促进作用,这与前期研究 4 种单菌株都具有较强的产表面活性剂能力相符^[15]。

Schink^[16]在不饱和烃的厌氧降解开拓性研究中,检测到了 1-十六碳烯矿化产物醋酸盐。这与本研究中 *B. cereus* 降解产物中发现乙酸酐相类似。

Grossi 等^[17]发现在硫酸盐还原菌(*D. aliphaticivorans*)厌氧作用下会氧化 1-十六碳烯 C-1 处的双键形成伯醇,并在 C-2,C-3,或在饱和端近顶端碳[C-(ω -1)]上增加碳单元形成带甲基的支链。在降解产物中发现 *B. cereus* 和 *K. variicola* 能使终产物近顶端碳甲基化,可说明 *B. cereus* 和 *K. variicola* 可能有厌氧条件下降解 1-十六碳烯的潜力。

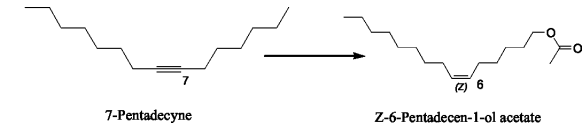


1-十九碳烯(1-Nonadecene)能分别在 *R. planticola*、*S. marcescens* 及 *K. variicola* 等作用下转化为 Z-4-十九烯醇乙酸酯(Z-4-Nonadecen-1-ol acetate). 这说明上述单菌株可能先将烯烃代谢为不饱和醇后产生某些双键的位移. 但在图 2(d)和图 2(f)中没有发现降解产物,可能是由于 *B. cereus* 的抑制作用导致,混合菌中没有发现 1-十九碳烯降解.



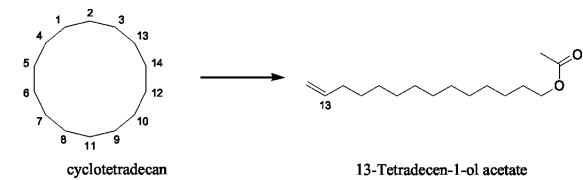
2.2.4 炔烃的降解

Tavassoli 等^[18]利用原油中分离的微生物降解沥青质,培养 20 天后,沥青质红外光谱分析中 C≡C 峰消失. 而本研究中图 2(e)14. 470 min *K. variicola* 及图 2(f)15. 217 min 混合菌培养 5 天后其降解产物中都发现有 Z-6-十五烯醇-乙酸酯,而其它单菌株中未发现降解产物. 这说明 *K. variicola* 可以用于短期内降解沥青质,减轻油田生产过程中沥青质引起的堵塞油井、出油管线及地面设施等现象.



2.2.5 环烷烃的降解

环烷烃在石油馏份中占有较大比例. 对于不含支链的环烷烃的降解,其与链烃的次末端降解途径相似:首先氧化产生环烷醇,接着脱氢得酮,然后氧化得内酯,或直接开环,生成脂肪酸^[19]. 实际上,*B. cereus* 和 *K. variicola* 纯培养 5 天后降解图谱检测出 13-十四碳烯-1-醇乙酸酯,如图 2(d)14. 167 min 和图 2(e)14. 156 min 所示. 可推测环十四烷先被氧化成环烷醇,然后在临近的 β 位发生 C—C 键断裂形成烯醇,接着与游离的醋酸形成酯盐. 混合菌中可能受到环烷烃的抑制作用而未发现此降解产物.



单菌株及混合菌对 6 种物质的降解情况,如表 1 所示. *K. variicola* 可以降解列举物质中的 5 种,属于优势菌种. 单菌株及混合菌株对 1-十六碳烯都有一定程度地降解,*B. cereus* 和混合菌中却未发

现 1-十九碳烯降解产物,这说明同种类型烯烃中,分子量越大越难被微生物利用.

表 1 单菌株及混合菌对 6 种物质降解情况

初始物质	单菌株及混合菌降解情况				
	<i>R. planticola</i>	<i>S. marcescens</i>	<i>B. cereus</i>	<i>K. variicola</i>	混合菌
Z,Z-2-甲基-3,13-十八碳二烯醇	降解	—	—	降解	降解
(Z)-9-十八烯醛	—	降解	降解	—	降解
1-十六碳烯	***	***	降解	降解	降解
1-十九碳烯	降解	降解	—	降解	—
7-十五炔	—	—	—	降解	降解
环十四烷	—	—	降解	降解	—

注:— 表示未发现降解产物;***表示中间体.

3 结论

在以柴油为唯一碳源的培养基中,*K. variicola* 是优势菌种,培养 5 天降解率高达 54. 87%;*R. planticola* 降解率最低,仅为 41. 83%;混合菌株降解率为 64. 27%,相比单菌株的降解率,有明显地提高.

从 4 种单菌株及混合菌不同程度地降解 1-十六碳烯可知,1-十六碳烯的氧化代谢途径为:菌株首先把 1-十六碳烯末端氧化并产生双键位移,生成顺-11-十六碳醛或顺-7-十六碳醛,然后经历脱氢酶作用生成顺,顺-7, 10-十六碳二烯醛,最后被氧化和甲基化为 15-甲基-11-十六烯酸甲酯.

不同微生物对不同石油烃的成分具有不同的降解能力. *R. planticola* 和 *K. variicola* 具有脱烷基功能,对一定的支链烃有降解效果;*S. marcescens* 和 *B. cereus* 能氧化不饱和醛基;*R. planticola* 和 *S. marcescens* 只能初步氧化 1-十六烯,而 *B. cereus* 和 *K. variicola* 可以氧化 1-十六烯为终产物羧酸;*R. planticola*、*S. marcescens* 和 *K. variicola* 可以降解 1-十九碳烯;*K. variicola* 可以降解炔烃,其它 3 种单菌株均无此功能;*B. cereus* 和 *K. variicola* 可以降解环烷烃.

参考文献

[1] Shah K. Petroleum hydrocarbon pollution and its biodegradation[J]. International Journal of Chemtech Applications, 2013, 2(3): 63-68.

[2] Kiesele L U. Efficient and cost-effective purification of groundwater polluted by polycyclic aromatic hydrocarbons experience with a cokeplant hazardous waste site [J]. Altlasten Spektrum, 1997, 6(5): 214-217.

[3] Yi T, Lee E H, Ahn Y G, et al. Novel biodegradation pathways of cyclohexane by rhodococcus sp. EC1[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 191(1): 393-396.

* 文章编号:1000-5811(2014)05-0032-04

CTP 版网点复制的质量研究

冷彩凤¹, 赵 骁², 王 兴¹

(1. 陕西科技大学 轻工与能源学院, 陕西 西安 710021; 2. 西安交通大学 能源与动力工程学院, 陕西 西安 710049)

摘 要:选用精细制版参数制作 CTP 版,然后使用进口高档胶印机 R700 在 157 g/m² 双面铜版纸及 300 g/m² 灰底白卡纸上印刷测控条,通过放大镜观察、仪器测试记录了网点复制过程的变化.从网点变化情况得知 CTP 版在制作时网点清晰度、锐利度不理想,但可以呈线性输出,而印刷过程中网点扩大偏大,且扩大曲线不够光滑,网点扩大最大处与色别有关.实验过程呈现出的网点复制质量对推动 CTP 版材的发展及应用提供了研究基础.

关键词:CTP; 网点; 阶调; 复制; 特性曲线

中图法分类号:TS805 **文献标识码:** A

A research of the quality of the dot copy in the CTP plate

LENG Cai-feng¹, ZHAO Xiao², WANG Xing¹

(1. College of Light Industry and Energy, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China;
2. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract:In this article, we use precise parameters to make the CTP plate. Then print the measure paper on 157 g/m² duplex coated paper and 300 g/m² gray background white cardboard paer using exclusive imported offser printer R700. With the help of magnifier and instruments, we can observe and record the changes through the dot copy. From these changes, the conclusion is that the definition and sharpness of dot are not ideal when making the CTP plate. But the dot can be exported linearly. And the spred of dot is greater, the curve isn't smooth. Also, where the spread of dot is greatst has relationship to color. Showing the quality of dot reproduce, this experiment is beneficial to both tht development and application of CTP engraving.

Key words:CTP; dot; tone; copy; charateristic curve

0 引言

随着印刷业的不断进步,尤其是印前 CTP 技术的引进与应用,使胶印印刷产品得到了全面的改

观和提升^[1,2]. CTP 技术是一项综合性的高科技产业,集精密机械,光学技术,电子技术,彩色数字图像技术,计算机及软件技术,新型印版及材料技术,自动化技术及网络技术于一体,是当代印刷工业又

* 收稿日期:2014-05-20
基金项目:陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(12JS023)
作者简介:冷彩凤(1967—),女,四川眉山人,副教授,研究方向:印刷工艺优化与印品质量控制

一次重大的技术革命^[3],正确应用 CTP 技术,使其在胶印印刷中发挥更大的优势,是从事胶印印刷的人所必须关注和深入了解的课题^[4]. CTP 技术能很好地将数字印刷技术与传统胶印技术结合在一起,在实际应用过程中,其优势日益被印刷人员认识和接受^[5].

网点是印刷的基本单元^[6]. 由于网点本身很小,经过制版、印刷直至转移到纸上,网点始终处于传递变化之中^[7]. 而网点传递变化的主要特征是网点增大. 网点大小是决定印刷质量因素之一,制版、胶印过程均会使网点发生变化,所以必须严格控制好各工序的网点扩大、锐化、变形、重影^[8]等. 可用印刷控制条及放大镜简单的工具来监测网点的变化,胶印过程中,会发生网点扩大现象,必须在印刷工序前将网点增大控制在标准范围内^[9].

1 实验设计及记录

1.1 实验设计

采用相同的 CTP 版出版条件、同一台进口高档胶印机 R700、在不同纸张 157 g/m² 双面铜版纸、300 g/m² 灰底白卡纸上印刷测控条,显微镜下肉眼观察、利用戴维思公式^[10,11] 计算综合分析网点复制质量. 表 1 列出了制版及印刷涉及的主要条件与相应参数.

表 1 制版及印刷主要条件与参数

制版条件	制版参数	印刷条件	印刷参数
版材	富士 LP-NV2A	印刷机	曼罗兰 R700
制版机种类	VX9600	印刷色序	K-C-M-Y
输出分辨率	3 657dpi	印刷油墨	东洋
输出线数	200 line/inch	印刷纸张	东帆 157 g 双铜、江鹰 300 g 灰底白卡
网点形状	方圆	印刷速度	7 000 sh/h
自动显影机	Heights FLP-1260	润版液	曼彩, IPA = 10; pH=6.2; 电导率 = 1 700 us/cm; 温度 = 11 ℃
显影液	富士 LP-D3RWA	室内温度	27.0 ℃
		室内湿度	50.0%

1.2 实验记录与数据

1.2.1 CTP 版高中低阶调网点显微镜下图片拍摄

图 1 是在表 1 中所示制版条件下输出的 CTP 版(以 M 版例),在显微镜下看到的高中低三个阶调网点再现情况.

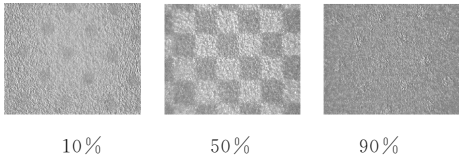


图 1 CTP 版材(M 版)上的网点

图 2、图 3 分别是使用表 1 中所示制版条件下输出的 CTP 版,在表 1 中所示的印刷条件下印刷出的网点.

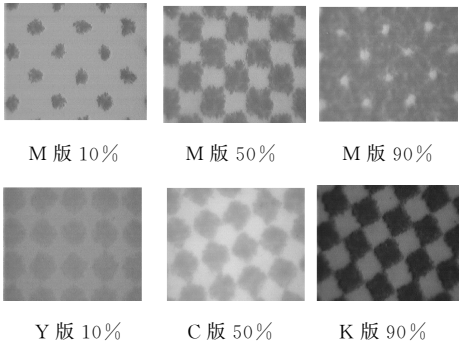


图 2 157 g/m² 双铜印刷品上的网点再现

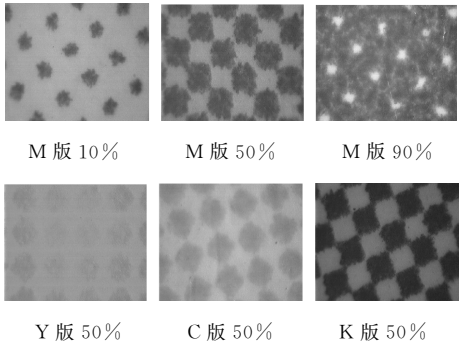


图 3 300 g/m² 灰卡印刷品上的网点再现

1.2.2 印刷测控条网点再现数据测试

(1)各色版印刷品高中低阶调网点扩大值

对四色版的高中低三个阶调网点扩大值测试数据见表 2 所示.

表 2 各色版印刷品上高中低阶调网点测试数据

阶调	色别	157 g/m ² 双铜印 品网点扩大值	300 g/m ² 灰卡印 品网点扩大值
亮调 (10%)	Y	8.1	7.3
	M	10.8	9.3
	C	12.7	10.3
	K	13.0	10.1
中间调 (50%)	Y	12.8	10.0
	M	17.8	15.6
	C	17.8	13.2
	K	16.9	14.1
暗调 (90%)	Y	4.1	3.3
	M	6.1	5.6
	C	6.1	4.9
	K	5.5	4.8

(2)M 版及其印刷品上各阶调网点再现测试

数据

以 M 版为例进行测试,结果见表 3 所示. 选择 M 版是因为红墨比较耀眼^[12], 容易反映问题.

表 3 M 版及其印刷品上网点测试数据

数字文件网点	印版网点	157 g/m ² 双铜印刷品网点	300 g/m ² 灰卡印刷品网点
5.0	5.0	12.4	11.8
10.0	9.8	20.8	19.3
20.0	19.9	34.2	31.8
30.0	29.5	47.4	46.0
40.0	39.9	58.8	56.8
50.0	51.0	67.8	65.6
60.0	60.1	76.5	75.1
70.0	69.7	83.6	82.4
80.0	80.3	89.9	89.4
90.0	90.2	96.1	95.6
95.0	95.3	98.4	98.0

2 实验数据处理

2.1 高中低阶调网点由数字文件到印刷品的变动情况

根据表 2、表 3 的数据绘制图 4 所示曲线, 表达了两种纸张上印刷的高中低三个阶调从数字文件网点到印刷品复制过程中的变化情况.

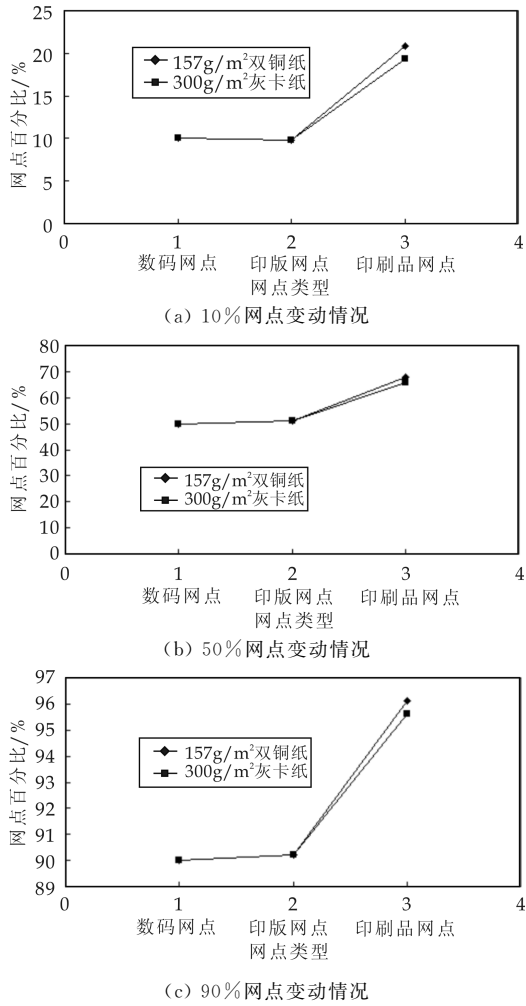
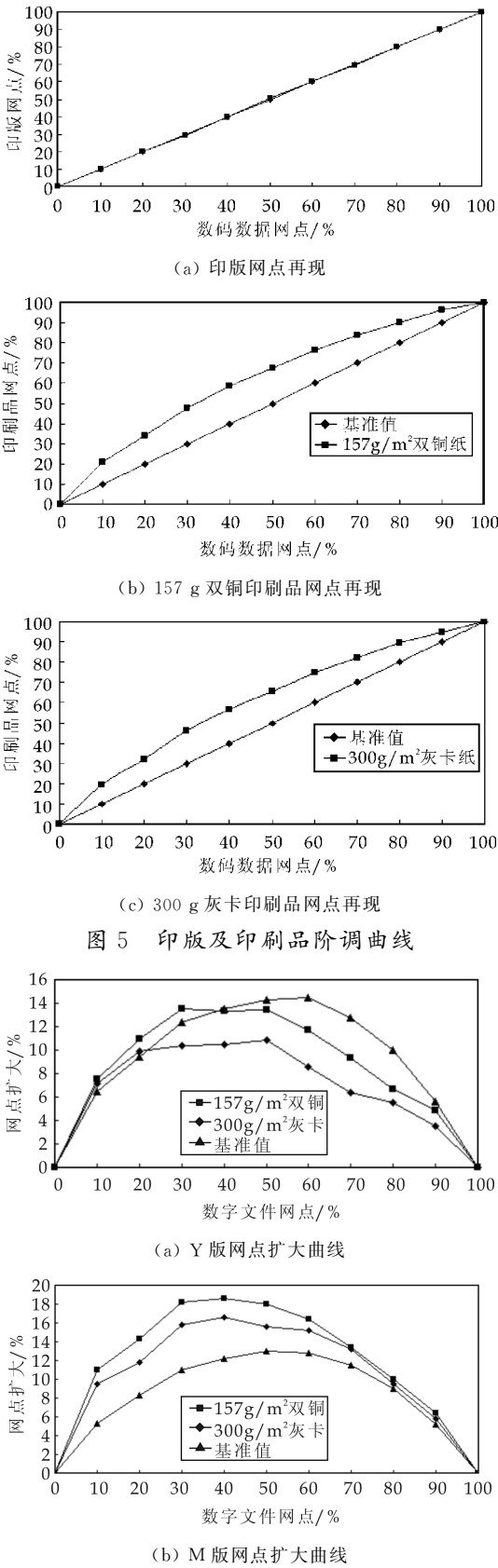
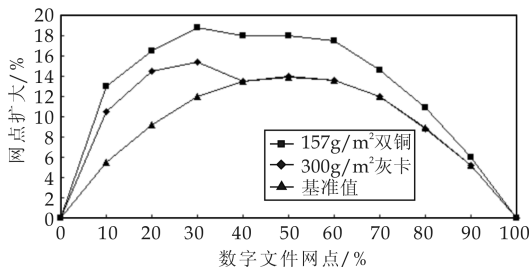


图 4 高中低阶调网点复制过程中的变化

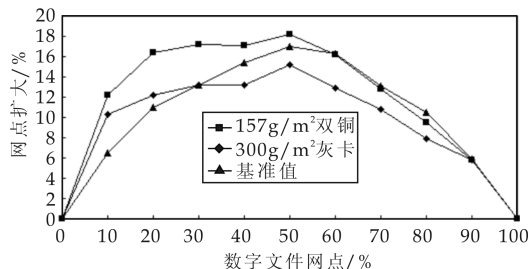
2.2 阶调曲线绘制

根据表 3 中的数据绘制阶调曲线, 如图 5 所示.





(c) C 版网点扩大曲线



(d) K 版网点扩大曲线

图 6 各色版网点扩大曲线

2.3 网点扩大曲线绘制

根据表 3 绘制各色版网点扩大曲线,如图 6 所示.

3 实验结果

(1)观察图 1 可知:CTP 版(M 版)版面网点边缘锐利再现.

(2)观察图 2、图 3 可知:无论是 300 g 灰卡还是 157 g 铜版都表现出印品 M 版 50%网点边缘不够锐利,网点发虚且有拖尾,暗调部分网点不清晰,有糊版现象;C、K、Y 版网点边缘不够锐利,网点发虚,且均有拖尾现象,网点扩大偏大.

(3)由图 4 中的曲线可知:印品网点扩大偏大.

(4)由图 5 中的曲线可知:印版(M 版)网点稍小,基本呈线性输出;印品(M 版)曲线整体全阶调网点扩大偏大,特别暗调部分有糊版现象.

(5)由图 6 中的曲线可知:四色整体全阶调网点扩大偏大;300 g 灰底白板 M 版中间调部分、C 版亮调部分网点扩大曲线不够平滑,K 版扩大最大且 45%处扩大最大;157 g 双铜 Y、M 版中间调部分网点曲线不够光滑,K 版网点扩大最大且 45%处扩大最大.

4 分析与思考

(1)网点大小变化. 印版版面网点基本成线性输出,但印品网点扩大偏大,特别在暗调部分有糊版现象,建议将网点扩大量基本控制在:高光 10%以内,中间调 10%~18%,暗调 7%以内. 可参考传

统 PS 版晒制时将网点缩小一定量的方法处理数字网点,缩小规律有待更多的实验测试归纳总结得出.

(2)网点扩大最大值发生部位. 四色版网点扩大最大值发生的部位并不固定,且都不在 50%处,这个结果有待进一步研究. 传统 PS 的研究表明,网点扩大与网点形状、线数、阶调有关^[13]显然在本次实验中这些条件是相同的,但扩大情况不同,这是否意味着网点扩大还与其它参数有关,这个问题有待研究.

(3)网点扩大与纸张的关系. 本次实验结果表明 300 g/m² 灰底白卡较 157 g/m² 双铜网点扩大稍小,因此其阶调还原比双铜稍好. 由于本次实验制版条件与印刷条件除纸张外其它均相同,因此这对进一步研究纸张表面状态对印刷质量的影响有一定的启示.

印品各色网点边缘不够锐利,网点发虚,且均有不同程度的变形,网点扩大均过大. 建议印刷前对印刷机状态进行检查,印刷过程中控制好各工艺参数将网点扩大控制在标准范围内.

参考文献

[1] 李 伟. CTP 技术及使用常见问题[J]. 今日印刷,2013,31(7),52-54.
[2] 殷幼芳. CTP 技术如何成就高品质印刷[J]. 印刷技术,2011,55(21):42-45.
[3] 李嘉明. 计算机直接制版(CTP)机的现状及发展[J]. 影像技术,2010,22(1):14-28.
[4] 马广省. CTP 带领胶印步入“动车时代”[J]. 印刷技术,2014,58(2):37-40.
[5] 王 强. CTP 在中国[J]. 印刷杂志,2011,40(7):1-4.
[6] 郑元林. 印刷品质量检测与控制技术[M]. 北京:化学工业出版社,2010.
[7] 王海东,戴俊萍. CTP 质量控制面面观[J]. 今日印刷,2014,32(1):54-56.
[8] 冷彩凤. CTP 印刷特性曲线研究[J]. 包装工程,2009,26(5):53-57.
[9] 冷彩凤. CTP 印刷质量控制参数测试与分析[J]. 包装工程,2009,27(5):11-13.
[10] 刘 昕. 印刷工艺学[M]. 北京:印刷工业出版社,2009.
[11] 郝建强. 印刷参数之阶调增大的表征及其应用[J]. 印刷质量与标准化,2011,19(11):11-13.
[12] 吴 芳. 如何在 CTP 数字化生产流程中实施质量控制[J]. 印刷杂志,2005,34(3):38-40.
[13] 臻 峰. 计算机直接制版的现状及发展[J]. 数码印刷,2009,8(2):47-50.



* 文章编号:1000-5811(2014)05-0036-06

SiB₆-MoSi₂ 复合涂层显微结构及抗氧化性能的研究

黄剑锋^{1,2}, 张永亮¹, 曹丽云¹, 李翠艳¹,
欧阳海波¹, 郝巍¹, 张博烨¹

(1. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

摘要:采用脉冲电弧放电法在 SiC-C/C 复合材料表面制备硼化硅和硅化钼的复相(SiB₆-MoSi₂)抗氧化涂层. 借助 X 射线衍射、扫描电子显微镜对复合涂层的晶相组成、显微结构和抗氧化性能进行了表征与测试. 研究了不同晶相组成($m[\text{MoSi}_2]/m[\text{SiB}_6]=C_p$)对 SiB₆-MoSi₂ 涂层显微结构的影响. 结果表明:当晶相组成 $m[\text{MoSi}_2]/m[\text{SiB}_6]=1:4$ 时,制备的涂层致密均匀,在 1 773 K 氧化 156 h 后失重仅为 2.12%,复合涂层氧化失效是由于长时间氧化后涂层挥发变薄,不能及时有效的愈合气相(CO 和 CO₂)的逸出产生的氧化孔洞等缺陷导致的.

关键词:C/C 复合材料; 脉冲电弧放电法; 涂层; 氧化

中图分类号:TB332

文献标识码:A

Microstructure and oxidation resistance of SiB₆-MoSi₂ composite coating

HUANG Jian-feng^{1,2}, ZHANG Yong-liang¹, CAO Li-yun¹,
LI Cui-yan¹, OU YANG Hai-bo¹, HAO Wei¹, ZHANG Bo-ye¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: A SiB₆-MoSi₂ anti-oxidation coating was prepared on SiC pre-coated C/C composites by pluse arc discharge deposition. The phase compositions, microstructures and anti-oxidation properties of the as-prepared multi-coatings were characterized by XRD, SEM and isothermal oxidation test. The influence of phase composition on the microstructure was investigated. Results show that the dense and homogeneous of the SiB₆-MoSi₂ coating was achieved when the phase composition $m[\text{MoSi}_2]/m[\text{SiB}_6]=1:4$. The as-prepared coatings exhibit excellent anti-oxidation property, which could effectively protect C/C composites from oxidation at 1 773 K in air for 166 h with a weight loss of 2.12 %. The anti-oxidation capability decrease of the coating is attributed to the generation of oxidation holes and microcracks

* 收稿日期:2014-06-29

基金项目:国家自然科学基金项目(51172134, 51272146); 陕西省科研创新团队计划项目(2013KCT-06)

作者简介:黄剑锋(1970—),男,重庆人,教授,博导,研究方向:C/C 复合材料高温抗氧化涂层

which due to the volatilization of borosilicate glass layer and the escape of the gas phase (CO and CO₂).

Key words: C/C composite; pluse arc discharge deposition; coating; oxidation

0 引言

碳/碳(C/C)复合材料不仅具有碳材料具有的很好的热性能,如低热膨胀系数、高热导率、高气化温度和良好的抗热震性能,而且具有优异的高温力学性能,如高强度、高模量、良好的断裂韧性和耐磨性能,并且其强度随温度的增加不降反升,因此它已广泛应用于宇航航空、国防工业以及许多民用工业领域,被认为是最有发展前途的高技术新材料之一。但是,C/C复合材料的一个致命弱点是当温度高于 723 K 的有氧气氛下会发生氧化,从而大大地限制了 C/C 复合材料在高温下的应用^[1,2]。因此对其进行高温抗氧化防护对其高温应用具有重要意义。在 C/C 复合材料表面制备高温抗氧化涂层被认为是解决其氧化问题的最有效途径之一^[3]。

SiC 涂层由于与 C/C 复合材料的物理、化学相容性好而普遍作为过渡层使用,但是单一的 SiC 涂层不能对 C/C 基体提供有效的保护,其原因是很难消除 SiC 涂层与 C/C 复合材料基体热膨胀系数不匹配所形成的裂纹缺^[4]。MoSi₂ 因为具有很高的熔点(2303 K),抗热震以及优良的高温抗氧化性能,而且能在 SiC 内涂层上很好的铺展开来而不脱落,能够封填裂纹,因而成为了外涂层的首选材料之一^[5]。SiB₆ 具有较高的熔点(2 503 K)和很好的抗氧化性能,在温度超过 823 K 以后会形成硼硅酸盐玻璃相,这种玻璃相具有很好的抗氧化性能,并且在高温下能够愈合封填涂层产生的裂纹等缺陷^[6]。因此 MoSi₂ 和 SiB₆ 的这些特性使得两者作为高温热障/热防护涂层材料具有良好的应用前景。

本研究采用脉冲电弧放电法^[7]在 C/C-SiC 基材表面制备了 SiB₆-MoSi₂ 复合抗氧化涂层。脉冲电弧放电法是一种新的制备涂层的方法,它是在水热电泳沉积法的基础上发展起来的一种新方法,水热电泳沉积法^[8,9]制备的涂层结合力较弱,在一定程度上对抗氧化不利。双脉冲电泳沉积法^[10-12]制备的合金涂层比较多,但是很少被报道过制备抗氧化涂层。而脉冲电弧放电法结合了水热法和脉冲电沉积法的优点,将脉冲技术和电弧放电结合从而在低温下能够制备出一种致密的涂层。黄剑锋等^[7,13]采用脉冲电弧放电法成功的制备出 AlPO₄ 外涂层。

本文研究了 SiB₆ 和 MoSi₂ 不同晶相组成($m[\text{Mo-Si}_2]/m[\text{SiB}_6]=C_p$)对 SiB₆-MoSi₂ 涂层显微结构及抗氧化性能的影响。

1 实验部分

1.1 复合涂层的制备

采用密度为 1.72 g/cm³ 的某型飞机刹车盘用 C/C 复合材料,试样尺寸为 10 mm×10 mm×10 mm,分别用 300# 和 600# 的 SiC 砂纸打磨去尖角并抛光,再在无水乙醇中超声清洗 40 min,然后置于 373 K 烘箱中干燥 2 h 得到 C/C 基体。采用包埋法在 C/C 基体表面制备 SiC 内涂层,其具体制备工艺参照文献^[1]。

采用脉冲电弧放电法制备 SiB₆-MoSi₂ 外涂层,其具体操作如下:首先,分别称取粒径为 1 μm 的 SiB₆ 和 MoSi₂ 粉体,晶相组成 C_p 控制在 1:2~1:5 之间,将其悬浮于 170 mL 异丙醇中,配置成浓度 $C_g=30$ g/L 的悬浮液。其次,加入 0.51 g 碘(碘浓度 $C_I=3$ g/L),超声震荡 40 min,再磁力搅拌 20 h。再次,将此悬浮液转移到水热釜中,水热温度 $T=373$ K,沉积电压 $U=450$ V,沉积时间 $t=30$ min,脉冲占空比 $\gamma=50\%$,脉冲频率 $f=2\,000$ Hz,在 C/C-SiC 基体表面上制备 SiB₆-MoSi₂ 外涂层,其具体制备装置参照文献^[7]。最后,沉积结束后,取出试样,在 333 K 下干燥 4 h,即得到 SiB₆-MoSi₂ 外涂层的试样(C/C-SiC/SiB₆-MoSi₂)。

1.2 涂层的表征及抗氧化性能测试

采用日本理学 Rigaku D/max-3C 型 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪分析涂层表面的晶相结构。采用 JEOL JSM-6390A 型扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观察涂层的表面和断面形貌。采用 Sartorius TE124S 型万分之一数显电子分析天平称量试样质量,按氧化质量损失率和失重速率来评价涂层抗氧化能力。

$$\Delta W\% = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$\nu_{\text{Oxidation}} = \frac{m_0 - m_t}{St} \times 100\% \quad (2)$$

$$\Delta W = \frac{m_0 - m_t}{S} \times 100\% \quad (3)$$

m_0 是试样的初始重量,单位是 g; m_t 是在高温

下经过一定时间氧化后的试样的质量,单位是 g; t 是氧化时间,单位是 h; S 是试样的表面积,单位是 cm^2 ; $\Delta W\%$ 是失重百分比; ΔW 是单位面积失重,单位是 $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$; $v_{\text{Oxidation}}$ 是失重速率,单位是 $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 $\text{SiB}_6\text{-MoSi}_2$ 外涂层的相组成

图 1 为不同晶相组成($C_p=1:2\sim 1:5$)下得到的 $\text{SiB}_6\text{-MoSi}_2$ 复合外涂层的 X 衍射图谱($C_t=3\text{ g/L}$, $T=373\text{ K}$, $U=450\text{ V}$, $t=30\text{ min}$, $C_g=20\text{ g/L}$, $\gamma=50\%$, $f=2\,000\text{ Hz}$). 由图可知,在不同的涂层晶相组成范围内,复合涂层的 XRD 图谱均出现了 SiB_6 和 MoSi_2 的晶相衍射峰,没有其他物相的衍射峰出现,说明得到的涂层中的成分与原始复相粉体的物相构成是相对应的. 此外,外涂层中 SiB_6 的衍射峰值强度随着悬浮液中涂层的晶相配比从 $1:2$ 到 $1:5$ 的增加而增强,这意味着外涂层中 SiB_6 的含量的增加,结晶性能也逐渐增加.

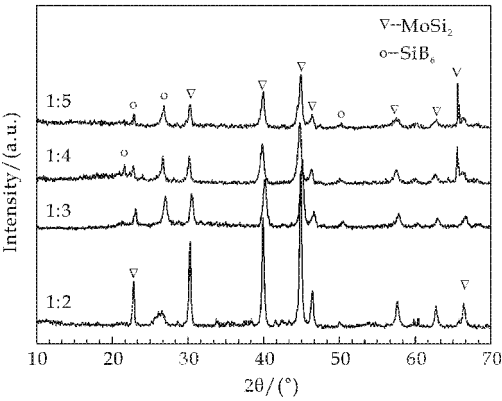
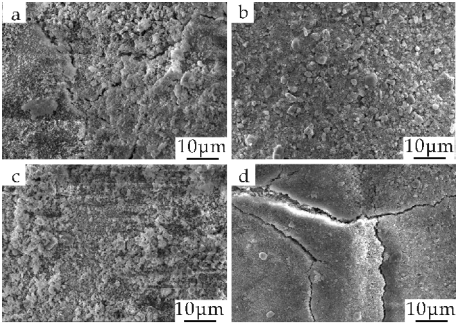


图 1 不同晶相组成($C_p=1:2\sim 1:5$)下制备的 $\text{SiB}_6\text{-MoSi}_2$ 复合外涂层的 X 衍射图谱

2.2 $\text{SiB}_6\text{-MoSi}_2$ 外涂层的显微结构

图 2 是 SiB_6 和 MoSi_2 粉体按照不同组成比制备的 $\text{SiB}_6\text{-MoSi}_2$ 复相外涂层的表面 SEM 照片. 从图中可以看出,当 $m[\text{MoSi}_2]/m[\text{SiB}_6]$ 为 $1:2$ 和 $1:3$ 时,外涂层表面颗粒间堆积较为疏松,表面不均匀,且存在一些较小的孔洞,并且有裂纹的存在(如图 2(a)所示). 这可能是由于 $\text{SiB}_6\text{-MoSi}_2$ 复相涂层中 MoSi_2 的含量较多,而 MoSi_2 热膨胀系数($8.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)^[14] 与 SiC 内涂层的热膨胀系数($4.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)^[14] 的差异较大,从而产生了微裂纹和微孔等缺陷. 随着涂层中 SiB_6 的含量的增加,涂层表面变得相对致密和均匀(如图 2(b)所示). 当 $m[\text{MoSi}_2]/m[\text{SiB}_6]=1:4$ 时,涂层表面的致密

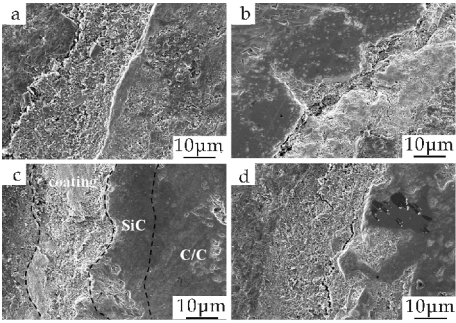
性和均匀性达到最佳,涂层分布均匀(如图 2(c)所示). 当 $m[\text{MoSi}_2]/m[\text{SiB}_6]=1:5$ 时,涂层的均匀性和致密性变得较差,结构变得疏松(如图 2(d)所示),这可能与材料自身的物理化学相容性有关.



(a)1:2 (b)1:3 (c)1:4 (d)1:5

图 2 不同晶相组成($C_p=1:2\sim 1:5$)下制备的 $\text{SiB}_6\text{-MoSi}_2$ 复合外涂层的表面 SEM 照片

图 3 是 SiB_6 和 MoSi_2 粉体按照不同组成比制备的 $\text{SiB}_6\text{-MoSi}_2$ 复相外涂层的断面 SEM 照片. 从图中可以看出,当 $m[\text{MoSi}_2]/m[\text{SiB}_6]=1:2$ 时,所制备的 $\text{SiB}_6\text{-MoSi}_2$ 涂层和 SiC 内涂层之间出现了明显的裂纹,说明此时的内外涂层结合力较差,并且 $\text{SiB}_6\text{-MoSi}_2$ 复合外涂层当中还存在贯穿性裂纹(如图 3(a)所示). 随着外涂层中 SiB_6 含量的增加,内外涂层界面处的裂纹逐渐变小,但是涂层仍然不够致密(如图 3(b)所示). 当 $m[\text{MoSi}_2]/m[\text{SiB}_6]=1:4$ 时,内外涂层结合较好,涂层均匀而致密(如图 3(c)所示). 当继续增加涂层组分中 SiB_6 的含量,所制备的外涂层与 SiC-C/C 基体结合性有所下降,内外涂层界面处有微裂纹(如图 3(d)所示),这和复合涂层表面的 SEM 形貌分析是相吻合的.



(a)1:2 (b)1:3 (c)1:4 (d)1:5

图 3 不同晶相组成($C_p=1:2\sim 1:5$)下制备的 $\text{SiB}_6\text{-MoSi}_2$ 复合外涂层的表面 SEM 照片

图 4 是根据图 3(c)作的 $\text{SiB}_6\text{-MoSi}_2/\text{SiC}$ 复合涂层试样的断面 EDS 线扫描图. 图中显示了 B、C、Si、Mo 在 $\text{SiB}_6\text{-MoSi}_2/\text{SiC-C/C}$ 试样中沿着断面的

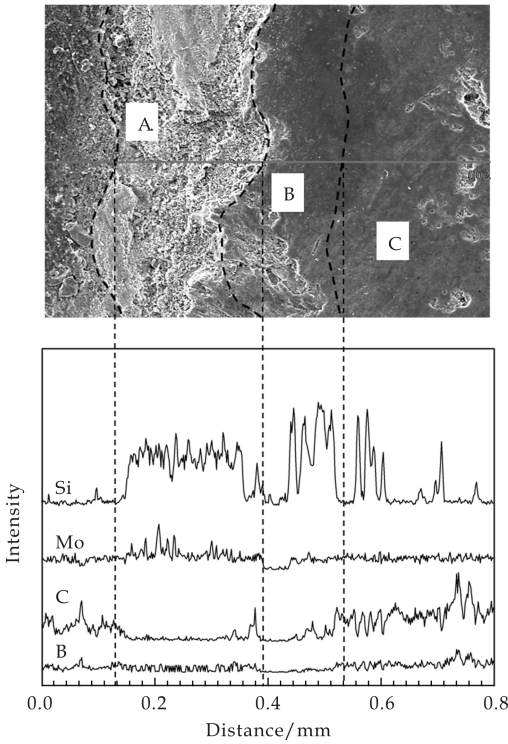


图 4 SiB₆-MoSi₂ 复合外涂层的断面 EDS 线扫描照片

分布浓度。从元素线能谱分析图中可以看出,整个试样分为三个区域 A、B 和 C。A 部分为 C/C 复合材料;B 部分是 SiC 内涂层;C 部分是 SiB₆-MoSi₂ 复相外涂层厚度为 200 μm 左右。这与前面的 XRD 分析和 SEM 分析是相一致的。

2.3 SiB₆-MoSi₂ 涂层的抗氧化性能及氧化机理分析

图 5 是 SiC-C/C 试样和不同晶相组成下制备的 SiB₆-MoSi₂/SiC-C/C 试样在 1 773 K 下空气中的静态氧化失重曲线。从图中可以看出,采用包埋法制备的 SiC-C/C 涂层试样在 1 773 K 下氧化 26 h 后氧化失重百分率高达 2.02 %,这说明单一的 SiC 涂层在高温下不能长时间有效保护 C/C 基体。而在 SiC-C/C 表面沉积了 SiB₆-MoSi₂ 的复合涂层时,C/C 复合材料的高温氧化保护能力明显提高。当晶相配比 C_p 为 1 : 2,1 : 3 和 1 : 5 时,其抗氧化性能亚于 1 : 4。可能是由于以下两方面原因造成的。一方面,当晶相配比不为 1 : 4 时,涂层表面不均匀且有微裂纹等缺陷(如图 2 所示);且内外涂层结合均不紧密,有贯穿性裂纹(如图 3 所示)。导致在抗氧化初期,由 SiB₆-MoSi₂ 复合涂层氧化形成的硼硅酸盐玻璃相^[14,15],并不能及时有效地愈合这些微裂纹和缺陷,为氧气提供了氧化通道,氧气穿过外涂层,能够快速扩散进入多孔的 SiC 内涂层从而达到 SiC 内涂层与基体的界面,致使涂层氧化

失重速率较快。

另一方面,当 C_p 为 1 : 2 和 1 : 3 时,MoSi₂ 含量较多,而其的热膨胀系数与内涂层的热膨胀系数相差较大。在室温至 1 773 K 的循环抗氧化测试过程中,内外涂层热膨胀系数不匹配导致涂层开裂或者剥落^[4,5,14],产生氧化通道,抗氧化能力显著下降,失重增加,涂层失效。当 C_p 为 1 : 5 时,SiB₆ 含量较多,但由于其熔点过高,较短的时间内难以形成具有自愈合性能的玻璃层^[6],外涂层不能及时铺展在 SiC 涂层表面;同时外涂层氧化生成的 B₂O₃ 在高温下挥发,造成孔洞等缺陷,也对抗氧化性能不利,导致涂层加速失效。

当 $m[\text{MoSi}_2]/m[\text{SiB}_6] = 1 : 4$ 时,所制备的 SiB₆-MoSi₂/SiC-C/C 试样表现出优异的抗氧化性能,在 1 773 K 下氧化 156 h 后失重百分率仅为 2.12 %,这说明 SiB₆-MoSi₂ 复合涂层具有很好的抗氧化性能。

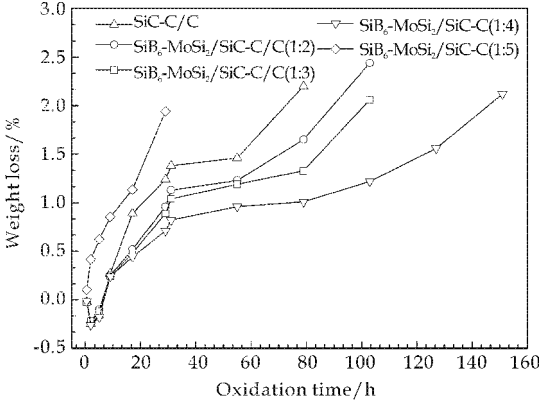


图 5 SiC-C/C 试样和不同晶相组成下制备的 SiB₆-MoSi₂/SiC-C/C 试样在 1 773 K 下空气中的静态氧化失重曲线图

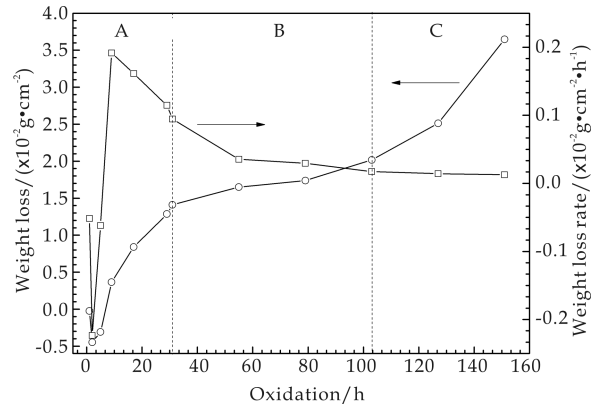
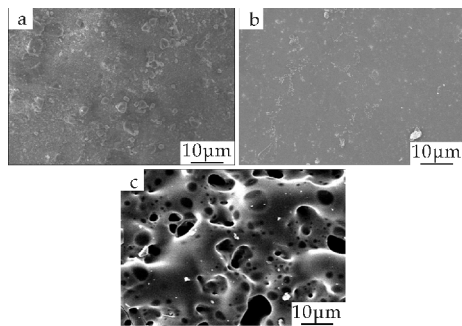


图 6 晶相组成 $m[\text{MoSi}_2]/m[\text{SiB}_6] = 1 : 4$ 时制备的 SiB₆-MoSi₂/SiC-C/C 试样在 1 773 K 下空气中的静态氧化失重曲线图

图 6 是 $m[\text{MoSi}_2]/m[\text{SiB}_6] = 1 : 4$ 时制备的

SiB₆-MoSi₂/SiC-C/C 试样在 1 773 K 下空气中的等温氧化曲线. 此氧化曲线可分为 A、B、C 三个阶段.



(a)28 h (b)102 h (c)156 h

图 7 SiB₆-MoSi₂/SiC-C/C 试样在 1 773 K 下氧化不同时间的表面 SEM 照片

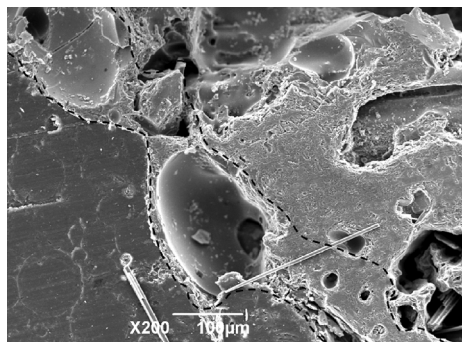
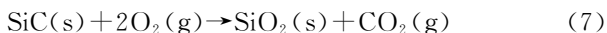
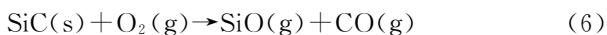
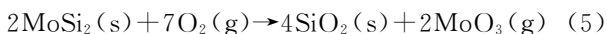


图 8 SiB₆-MoSi₂/SiC-C/C 试样在 1 773 K 下氧化 156 h 后的断面 SEM 照片

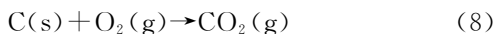
在氧化初始阶段 A (0~28 h), SiB₆-MoSi₂/SiC-C/C 试样先增重后失重, 此时试样处于氧化调整期. 如图 7(a) 是经过氧化 28 h 后的试样涂层表面 SEM 照片, 从图中可以看出, 此时涂层表面出现了熔融态, 但是还有部分颗粒没有完全熔融. 此阶段内的失重可能是氧气通过介质/SiB₆-MoSi₂界面向 SiB₆-MoSi₂ 涂层内部扩散, SiB₆ 和 MoSi₂ 部分分解为 SiO₂ 玻璃态熔体、气相 B₂O₃ 和 MoO₃ (反应 4、5)^[6,14,15], 当氧气到达 SiB₆-MoSi₂ 界面时, 与部分 SiC 反应生成 SiO, CO 和 CO₂ 气相 (反应 6、7)^[14,15], 这些气相的产生是造成反应初期试样增重 (反应 7) 和失重 (反应 4、5、6、7) 的原因.



在氧化 B 阶段 (28~102 h), 试样失重较慢, 失重速率维持在一个较低的水平. 这说明在经过氧化调整期后, 随着氧化时间的延长可能逐渐形成了连续的硼硅酸盐 (SiO₂、B₂O₃) 玻璃层 (反应 2、3、4、

6), 涂层表面变得光滑均匀 (如图 7(b) 所示). 形成的玻璃层能很好地铺展在 SiC 内涂层表面形成保护层, 并且这种玻璃层还具有优良的阻氧能力和自愈合能力, 使得 C/C 复合材料获得较好的保护效果. 在此阶段内, 由于 SiO₂ 氧渗透率较低, 所以氧化缓慢, 使试样的失重稳定在一个较低的数值.

在氧化 C 阶段 (102~156 h), 试样失重呈直线增长, 并且在氧化 156 h 后达到 2.12 %. 图 6 是氧化 156 h 后试样的表面 SEM 照片, 可以看出, 涂层表面出现很多的氧化孔洞. 图 8 是氧化 166 h 后的试样的断面 SEM 照片, 可以看出涂层由原来的 200 μm 减少到了 80 μm. 这些氧化孔洞, 可能是由于生成的气相从涂层表面逸出留下的; 随着氧化时间的继续延长, 由于在 SiC 界面上生成的 SiO、CO 和 CO₂ 气体大于大气压力, 导致这些气体通过玻璃层逸出, 在表面破裂而形成微孔等缺陷 (如图 7(c) 所示). 形成的玻璃层粘度较大, 高温流动性差, 短时间内很难使这些微孔愈合. 随着时间的延长, 玻璃层缓慢挥发, 导致孔隙数量进一步增加, 涂层的自愈合能力逐渐下降. 氧气通过涂层晶界或缺陷向涂层/基体界面的快速迁移, 碳与氧发生氧化反应^[7] (反应 8、9) 使得 C/C 复合材料氧化, 涂层的氧化质量损失与时间呈线性迅速增长.



3 结论

采用脉冲电弧放电法在 SiC-C/C 复合材料表面制备 SiB₆-MoSi₂ 复合抗氧化涂层, 当 $m[\text{Mo-Si}_2]/m[\text{SiB}_6]$ 为 1:2~1:4 时, 随着含量的增加, 外涂层的致密程度、均匀性和氧化保护能力也在提高. 晶相组成过高 ($C_p=1:5$) 时, 复合涂层中出现微裂纹等缺陷, 此时涂层的氧化保护能力减弱. 晶相组成 $m[\text{MoSi}_2]/m[\text{SiB}_6]=1:4$ 时, 制备的 SiB₆-MoSi₂/SiC 复合涂层具有较好的抗氧化性能, 在 1 773 K 的空气气氛下氧化 156 h 后, 失重率仅为 2.12 %, 相应的氧化失重速率稳定在 $0.02 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. 经过长时间的氧化, 形成的硼硅酸盐玻璃层挥发使得玻璃层变薄, 气相 (CO、CO₂) 的逸出产生了氧化孔洞等缺陷不能被封填愈合, 复合涂层抗氧化失效.

参考文献

- oxidation protective coating for SiC-coated carbon/carbon composites[J]. Journal of The European Ceramic Society, 2013,33;2 953-2 959.
- [2] K. T. Wang, L. Y. Cao, J. F. Huang, et al. A mullite/SiC oxidation protective coating for carbon/carbon composites [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2013, 33; 191-198.
- [3] T. Morimoto, Y. Ogura, M. Kondo, et al. Multilayer coating for carbon-carbon composites [J]. Carbon, 1995, 33; 351-357.
- [4] T. Damjanovic, Chr. Argiris, B. Jokanovic, et al. Oxidation protection of C/C-SiC composites by an electrophoretically deposited mullite precursor[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27;1 299-1 302.
- [5] H. J. Li, T. Feng, Q. G. Fu, et al. Oxidation and erosion resistance of MoSi₂-CrSi₂-Si/SiC coated carbon/carbon composites[J]. Carbon, 2008, 46;1 636-1 642.
- [6] J. Matsushita, S. Komarneni. High temperature oxidation of silicon hexaboride ceramics[J]. Materials Research Bulletin, 2001, 36;1 083-1 089.
- [7] W. Hao, J. F. Huang, L. Y. Cao, et al. An AlPO₄-SiC-MoSi₂/SiC oxidation protective coating on carbon/carbon composites by pulse arc discharge deposition[J]. Ceramics International, 2013, 39;9 797-9 801.
- [8] J. F. Huang, B. Wang, H. J. Li, et al. A MoSi₂/SiC oxidation protective coating for carbon/carbon composites[J]. Corrosion Science, 2011, 53;834-839.
- [9] H. Jafari, N. Ehsani, S. A. Khalifeh-Soltani, et al. Nano-SiC/SiC anti-oxidant coating on the surface of graphite [J]. Applied Surface Science, 2013, 264;128-132.
- [10] J. L. Wang, Y. Z. Zhang, R. D. Xu, et al. Probe into deposition mechanism of double pulse electrodepositing Ni-W-P matrix composite coatings containing CeO₂ and SiO₂ nano-particles[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2010, 28;437-441.
- [11] S. Pané, B. Ö. Kale, K. M. Sivaramana, et al. Tailoring the physical properties of electrodeposited CoNiReP alloys with large Re content by direct, pulse, and reverse pulse current techniques[J]. Electrochimica Acta, 2013, 96;43-50.
- [12] Z. B. Liu, A. V. Rogachev, B. Zhou, et al. A preparation of polyethylene coatings by pulse laser-assisted electron beam deposition[J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 72;321-324.
- [13] J. F. Huang, W. Hao, L. Y. Cao, et al. An AlPO₄/SiC coating prepared by pulse arc discharge deposition for oxidation protection of carbon/carbon composites [J]. Corrosion Science, 2013, 52;3 011-3 017.
- [14] Q. G. Fu, H. J. Li, Y. J. Wang, et al. B₂O₃ modified SiC-MoSi₂ oxidation resistant coatings for carbon/carbon composites by a two-step pack cementation [J]. Corrosion Science, 2009, 51;2 450-2 454.
- [15] T. Feng, H. J. Li, Q. G. Fu, et al. Microstructure and oxidation of multi-layer MoSi₂-CrSi₂-Si coatings for SiC coated carbon/carbon composites [J]. Corrosion Science, 2010, 52;3 011-3 017.

(上接第 31 页)

- [4] Chakraborty R, O Connor S M, Chan E, et al. Anaerobic degradation of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene compounds by Dechloromonas strain RCB[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2005, 71(12);8 649-8 655.
- [5] Cerqueira V S, Hollenbach E B, Maboni F, et al. Biodegradation potential of oily sludge by pure and mixed bacterial cultures [J]. Bioresource Technology, 2011, 102 (23): 11 003-1 1010.
- [6] 王鑫, 郭书海, 孙铁珩, 等. 稠油高效降解菌的降解特性及其应用[J]. 环境工程学报, 2009, 3(4);586-590.
- [7] 肖兵, 杨德玉, 史荣久, 等. 一株高效表面活性剂产生菌的筛选及其活性产物的结构与性质[J]. 生态学杂志, 2013, 32(3);779-786.
- [8] 崔志松, 郑立, 杨佰娟, 等. 两种海洋专性解烃菌降解石油的协同效应[J]. 微生物学报, 2010, 50(3);350-359.
- [9] Zhang L, Shen C, Liu R. GC-MS and FI-IR analysis of the bio-oil with addition of ethyl acetate during storage[J]. Bioenergy and Biofuels, 2014, 2(3);1-6.
- [10] Mukred A M, Hamid A A, Hamzah A, et al. Development of three bacteria consortium for the bioremediation of crude petroleum-oil in contaminated Water [J]. OnLine Journal of Biological Sciences, 2008, 8(4);73-79.
- [11] 叶淑红, 丁鸣, 马达, 等. 微生物修复辽东湾油污污染湿地研究[J]. 环境科学, 2005, 26(5);143-146.
- [12] 宋志文, 夏文香, 曹军. 海洋石油污染物的微生物降解与生物修复[J]. 生态学杂志, 2014, 23(3);99-102.
- [13] 张信芳. 海洋石油污染的微生物降解过程及生态修复技术展望[J]. 环境科学与管理, 2012, 37(5);97-99.
- [14] 何珍红, 侯震山, 王永垒, 等. 水溶性钨络合物催化 1-辛烯的氢羧基化反应[J]. 分子催化, 2011, 25(5);406-414.
- [15] 花莉, 洛晶晶, 彭香玉, 等. 产表面活性剂降解石油菌株产物质及降解性能研究[J]. 生态环境学报, 2013, 22 (12);1 945-1 950
- [16] Schink B. Degradation of unsaturated hydrocarbons by methanogenic enrichment cultures [J]. FEMS Microbiology Letters, 1985, 31(2);69-77.
- [17] Grossi V, Cravo Laureau C, Méou A, et al. Anaerobic 1-alkene metabolism by the alkane-and alkene-degrading sulfate reducer desulfatibacillum aliphaticivorans strain CV2803T [J]. Applied and environmental microbiology, 2007, 73(24);7 882-7 890.
- [18] Tavassoli T, Mousavi S M, Shojaosadati S A, et al. Asphaltene biodegradation using microorganisms isolated from oil samples[J]. Fuel, 2012, 93;142-148.
- [19] 张光军, 方萍. 红球菌在石油烃类物质降解中的作用 [J]. 环境科学与技术, 2013, 36(2);93-99.



* 文章编号:1000-5811(2014)05-0042-06

萘系减水剂/氧化石墨烯复合材料对水泥石 微观结构和性能的影响

吕生华, 丁怀东, 孙 婷, 刘晶晶

(陕西科技大学 资源与环境学院, 陕西 西安 710021)

摘要:采用 Hummers 法和超声剥离制备了氧化石墨烯(GO)纳米片层分散液,再与萘系减水剂(NS)复合得到 NS/GO 复合材料.研究了 NS/GO 复合材料对水泥净浆流动性和水泥石抗压耐折强度的影响.研究表明,当 NS/GO 的掺量为 4.8 g/0.06 g(每 100 g 水泥)时,净浆流动度可以达到 204 mm,所得水泥石的抗压强度为 65.4 MPa,且耐折强度达到 10.6 MPa,分别比对照样品提高了 29.3%和 41.4%. SEM 形貌结果表明,GO 能够促使水泥水化反应形成致密的片层状结构.这些结果对于提高混凝土的抗压耐折强度,以及抗裂性和耐久性 etc 具有重要的意义.

关键词:萘系减水剂;氧化石墨烯;复合材料;水泥水化产物

中图法分类号:TB322

文献标识码:A

Effect of naphthalene superplasticizer/graphene oxide composite on microstructure and mechanical properties of hardened cement paste

LV Sheng-hua, DING Huai-dong, SUN Ting, LIU Jing-jing

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

Abstract: Graphite oxide nanosheets dispersion liquid was prepared by Hummers method and ultrasonic exfoliation. Then naphthalene superplasticizer (NS)/graphene oxide (GO) composite was achieved by mixing of naphthalene superplasticizer and GO. The effects of NS/GO composite on the fluidity of fresh cement paste and compressive and flexural strength of hardened cement paste were investigated. The results indicated that the fluidity of cement paste could reach 204 mm and compressive and flexural strength could reach 65.4 MPa and 10.6 MPa when dosage of 4.8 g/0.06 g (100 g cement) in the composite, which increased 29.3% and 41.4% than control sample. SEM images showed that GO could promot the cement hydration reaction to produce a dense structure. The results are important for improving the strength and crack resistance and durability.

Key words: naphthalene superplasticizer; graphene oxide; composite; cement hydration products

* 收稿日期:2014-06-21

基金项目:国家自然科学基金项目(21276152)

作者简介:吕生华(1963—),男,陕西乾县人,教授,博士,研究方向:水泥基复合材料微观结构与性能

0 引言

目前,混凝土的发展方向是高强度、长寿命和绿色化.实现这一目标的关键,是在提高混凝土强度的同时,还需要提高在混凝土中起粘结作用的水泥石的抗折强度和韧性.这是因为影响混凝土强度及使用寿命的因素主要是水泥石所产生的裂缝和渗透等缺陷.

水泥石是水泥与水混合后形成的浆体变硬后的称谓,浆体从初始可以流动到逐渐变硬的过程实质上是水泥与水发生了一系列的化学反应.水泥在干态时主要由硅酸三钙(C_3S, Ca_3SiO_5)、硅酸二钙(C_2S, Ca_2SiO_4)、铝酸三钙($C_3A, Ca_3Al_2O_6$)、铁铝酸四钙($C_4AF, Ca_4Al_nFe_{2-n}O_7$),以及石膏($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)等组成.水泥与水反应所产生的主要产物是钙矾石(Aft)、单硫型水合硫酸铝(AFm)、氢氧化钙(CH)和水合硅酸钙(C-S-H)凝胶等.它们之间的化学反应及组成非常复杂,可以形成棒状、针状、片层状晶体并呈现杂乱分布的聚集态.水泥水化所产生的复杂产物及形成的微观结构是混凝土获得强度及脆性根源^[1].

混凝土的使用寿命一般在30~100年,而混凝土的理论寿命在300~500年^[2].造成这一差距的原因是水泥水化反应形成的产物及结构很难调控.其特点是水泥水化产生无定形体较多,水化晶体较少而且呈现杂乱堆积,容易产生空隙、裂缝和渗透等缺陷.目前,混凝土的抗压强度和抗折强度通过添加钢筋、钢纤维、碳纤维、芳纶等增强材料容易达到要求^[3-7],但是混凝土中水泥石的强度和韧性的提高则是一件比较困难的事情.

当前,可以影响水泥石微观结构的物质是高效减水剂和功能性添加剂.高效减水剂能够调整水泥净浆流动性和水泥石的微观结构,其作用是保证混凝土在具有良好流动性的前提下尽可能地减少水泥拌合所需要水的量.水泥基材料的强度与拌合时用水量成反比,减少水泥拌合时的用水量能够促进形成较少含结晶水的水化产物,这有利于提高水泥石的强度的密实性,从而达到提高混凝土强度的目的.萘系高效减水剂(NS)是继木质素磺酸盐减水剂后的第二代减水剂,减水率在15%~20%之间.由于萘系减水剂的生产工艺成熟、减水效果及性能稳定,以及对水泥的适应性强和价格相对低廉等因素,目前萘系减水剂是我国混凝土拌合过程中主要使用的减水剂,其用量已经占到了整个减水剂的90%左右^[8-11].

另外一种能够通过调整水泥石微观结构并对水泥石具有增强增韧作用的物质是一些超细活性 SiO_2 、矿物粉等添加剂.它们对水泥石的微观结构有影响,但是对水泥水化产物的形貌调控作用有限.氧化石墨烯(Graphene Oxide, GO)是石墨的氧化产物经过破碎、剥离等处理后形成的一种纳米相片层,具有与石墨烯相似的由六元环状蜂窝结构构成的二维片层状,且具有超大的比表面积和力学强度,在其结构上含有大量的羧基、羟基和环氧基,容易在水中形成纳米相片层分散体.研究表明,其对陶瓷、水泥材料、聚合物等具有明显的增强增韧作用^[12-21].

我们在前期研究中证明了氧化石墨烯纳米片层能够控制水泥水化反应产物的微观结构,促使其形成比较密实的结构,具有增强增韧的作用^[22,23].但是,我们在研究中也发现氧化石墨烯的加入会使掺有减水剂的水泥浆体的流动性明显下降,对水泥石的结构产生不利影响.因此,在本研究中,通过萘系减水剂NS与GO形成纳米插层复合物(NS/GO),目的在于促进GO在水泥浆体中均匀分布,以及探索氧化石墨烯对水泥浆体流动性和水泥石结构与性能的影响^[24,25].

1 实验部分

1.1 材料与试剂

石墨(粒度 $<30\ \mu m$)、浓硫酸(H_2SO_4 , 98%)、高锰酸钾($KMnO_4$)、硝酸钠($NaNO_3$)、双氧水(H_2O_2 , 30%)等均为分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;微孔滤膜($0.22\ \mu m$),上海市新亚净化器件厂;普通硅酸盐水泥声威牌P. O. 42.5R、萘系减水剂粉体(NS, 含量为98%),陕西天皓万业混凝土有限公司.

1.2 GO的制备

在1 000 mL烧瓶中依次添加1.5 g石墨、2 g $NaNO_3$ 和70 mL浓 H_2SO_4 ,保持温度小于3℃,在搅拌下缓慢加入12 g $KMnO_4$,然后依次在4℃左右反应4 h和35℃时反应12 h,反应物颜色变为紫绿色.缓慢加入500 mL去离子水,在95℃反应30 min,再缓慢滴加30 mL 30%双氧水,反应物颜色变为金黄色.继续反应30 min后抽滤、用去离子水洗涤,直至洗液检测无 SO_4^{2-} ,调节pH至7.0,得到GO,控制其质量分数为1.45%.然后在500 W下超声波处理30 min后,即得到GO纳米分散液.

1.3 NS/GO 插层复合材料的制备

取 2.4 g、3.3 g、4.8 g NS 粉剂分别溶于 27.63 g、26.25 g、24.87 g 水中,然后再分别与 1.37 g、2.75 g、4.13 g GO 分散液混合均匀进行超声处理 10 min,得到稳定的棕色胶状悬浮液.取少许在表面皿上 40 ℃干燥两天,得到 NS/GO 插层复合材料用于测试.剩余部分用于制备测试水泥净浆流动性的水泥浆体.

NS/GO 复合材料的制备过程如图 1 所示.

1.4 水泥浆体的制备

按照水泥 100 g, NS/GO 分散液/水分别为

1.2/0.29 g、2.4/1.37/27.63 g、3.3/2.75/26.25 g、4.8/4.13/24.87 g 等制备水泥净浆,用于流动度测试.

按照水泥 400 g, NS/GO 分散液/水分别为 4.8/0.116 g、9.6/5.48/110.52 g、13.2/11.00/105 g、19.2/16.52/99.48 g 等制备水泥浆体,并放入模具中(尺寸为 40 mm×40 mm×160 mm).在恒温(20 ℃)恒湿(相对湿度 90%)条件下养护,于 28 天后用于抗压耐折强度测试.

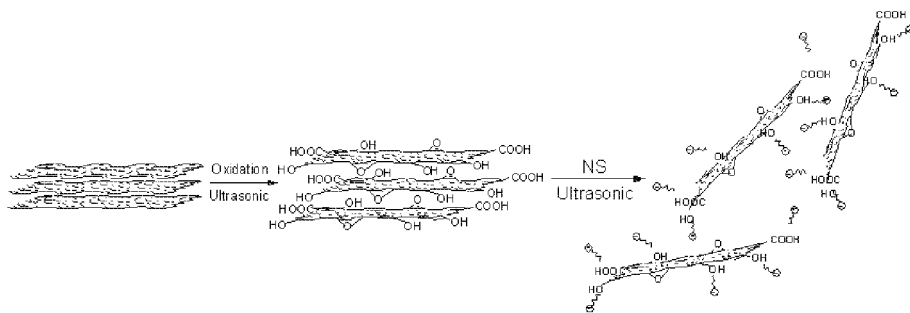


图 1 GO 的制备及 NS/GO 材料的合成示意图

2 仪器与表征

氧化石墨烯及复合材料样品采用 KBr 压片,置于 VECTOR-22 型傅立叶红外光谱仪(FTIR)的试样架上进行测试.

采用 D/max2200PC 型 X 射线衍射仪(日本理学公司生产)进行 XRD 检测.取少许 GO 分散液干燥后的粉末固定在金属板上进行测试.

水泥净浆流动度按照 GB/T8077-2000《混凝土外加剂匀质性试验方法》测定.水灰比为 0.29,截锥体的高度 60 mm、下部直径 60 mm、上部直径 36 mm.

将水泥浆体块在恒温恒湿箱中养护 28 d 后,按照 GB/T17617-2007 测试其抗压强度和抗折强度.压碎试块可分别用于 SEM 和孔隙率测试.

水泥石断面微观形貌用扫描电子显微镜(SEM)进行观察测试.对样品固定及喷金后用 HITACHI S-4800 型扫描电镜(日本日立公司生产)进行观察.样品在金属底座上固定及喷金后用于 SEM 测定.

水泥石孔隙率及孔直径分布采用 Autopore III 9420-Type Mercury Analyzer (MIP)(美国 Micromeritics 公司生产)进行检测.可测量孔直径为 0.03~360 μm,压力 300 MPa.将干燥后碎块放入

全自动压汞仪中进行孔隙率测定.

3 结果与讨论

3.1 FTIR 谱图分析

GO 与 NS/GO 的红外谱图如图 2 所示.在图 2(a)中,1 710 cm^{-1} 处为 C=O 的伸缩振动峰,3 393 cm^{-1} 处宽峰为 O—H 的伸缩振动峰,1 050 cm^{-1} 处是—O—伸缩振动峰,1 645 cm^{-1} 处是羰基的伸缩振动峰,GO 的结构上含有羧基(—COOH)、羟基(—OH)和环氧基(—O—),说明石墨已被氧化^[26,27].

从图 2(b)可知,FTIR 曲线包含 GO 的各主要吸收峰,1 636 cm^{-1} 处是 COOH 吸收峰,1 106 cm^{-1} 处是 SO_3H 的伸缩振动峰,同时氧化石墨烯上的峰部分发生了蓝移.这可能是因为 NS/GO 中存在着氢键、分子间作用力等,说明形成了 NS/GO 插层复合材料.

3.2 XRD 分析

石墨、GO,以及复合材料的 XRD 曲线如图 3 所示.石墨(a)在 $2\theta=26^\circ$ 呈现尖而窄衍射峰,可以得出石墨的层间距大约为 0.338 nm;在氧化石墨 XRD 说明了石墨的 $2\theta=26^\circ$ 的衍射峰已经消失,而在 $2\theta=10^\circ$ 处出现一个较宽峰值相对较低的衍

射峰,其层间距为 0.856 nm,可能是 GO 表面上含氧官能团的引入,降低了层间的范德华力作用,导致层间距的增大;在(c)中 $2\theta=10^\circ$ 的衍射峰消失,转而出现了 $2\theta=20^\circ$ 和 $2\theta=35^\circ$ 处微弱的减水剂衍射峰,说明 NS 和 GO 纳米片层分散复合效果好。

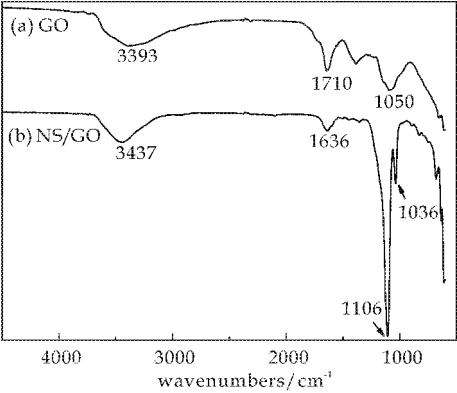


图 2 GO(a)与 NS/GO(b)的红外谱图

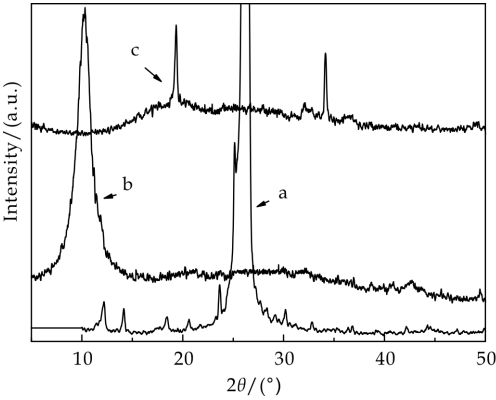


图 3 石墨(a)、GO(b)和复合材料(c)的 XRD 图

3.3 NS/GO 复合材料对水泥净浆流动性能的影响

NS/GO 复合材料对水泥净浆流动度的影响如表 1 所示. 结果表明,GO 可使水泥净浆流动度降低. 原因可能是 GO 的纳米微尺寸效应影响了水泥颗粒与减水剂形成的吸附双电子层,导致水泥颗粒之间的排斥力减弱,引起流动度下降. 为了保证施工要求流动度,需增加 NS 用量.

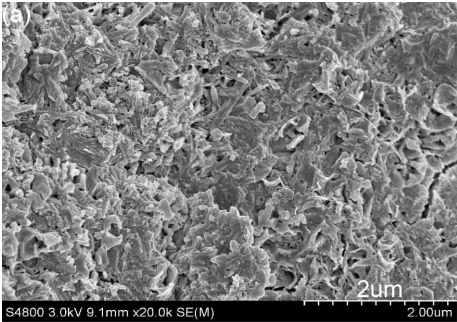
表 1 NS/GO 对水泥净浆流动度的影响

GO 固含量 /g	GO 分散液 用量/g	NS 用量 /g	净浆流动度/mm	
			0 min	60 min
0	0	1.2	210	160
0.02	1.37	2.4	210	146
0.04	2.75	3.3	207	137
0.06	4.13	4.8	204	124

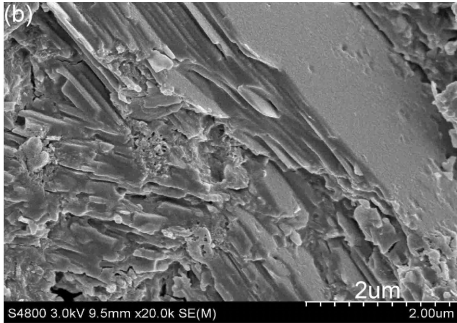
3.4 硬化水泥浆的微观结构形貌

通过 SEM 发现,未掺入 GO 的硬化水泥浆在水化龄期 28 d 时有三种微观形貌,如图 4 所示. 图

4(a)表示在没有 GO 作用下水泥水化产物大多数呈现出由微小针状和棒状产物杂乱堆积而成;图 4 (b)说明水泥石中含有部分片状晶体;图 4(c)表明水泥石中含有由凝胶体中与棒状、片状晶体形成的密实区域. 棒状、片层状水泥水化产物为 AFt、AFm、CH 的晶体,凝胶体 C—S—H 主要为无定型结构,起着粘接这些晶体的作用. 图 4 说明没有掺入 GO 的水泥水化产物也能形成棒状、片层状晶体,但是晶体的数量和体积较小,而且呈现杂乱的堆积状态.



(a) 小棒状晶体杂乱堆积



(b) 片状水化产物聚集区



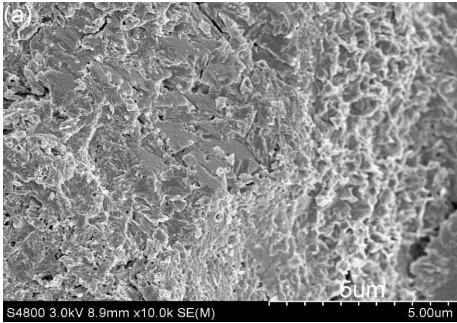
(c) 棒状、片层状晶体聚集区

图 4 水泥水化产物在 28 d 时的 SEM 形貌(萘系掺量 1.2%)

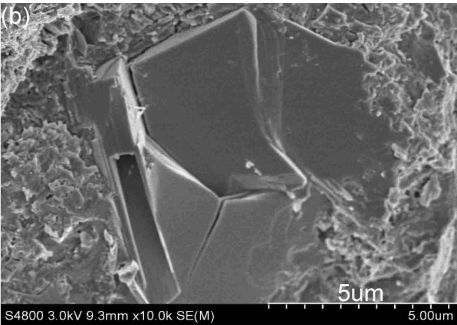
含有不同掺量 NS/GO 复合材料的水泥石在 28 d 时的 SEM 微观形貌如图 5 所示. 图 5(a)表明水泥水化产物晶体大多数呈现片状结构,且晶体分布不均匀;图 5(b)的水泥石中含有较大体积的密实块状晶体,这些块状晶体又是由不同取向的晶体

组成;图 5(c)表明了水泥石中含有大量的块状结构晶体,且这些晶体是由片层状晶体紧密堆积而成。

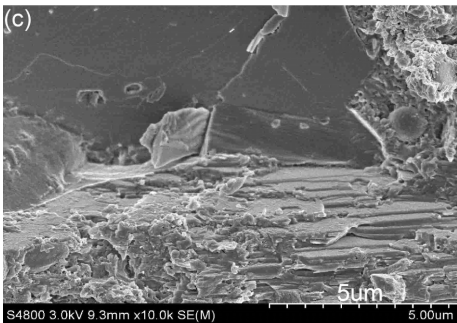
图 5 说明随着复合材料中 GO 含量的提高,水泥水化产物更容易形成体积较大的块状密实结构,同时断面结构更加密实,孔径更加微小,从而可以提高水泥石的力学性能。其原因可能是 GO 纳米片层对水泥水化产物晶体的形成起到模板效应,促进水泥水化产物形成较大体积的片层状和多面体状晶体,随着氧化石墨烯含量的增加,这种密实的大体积结构更加明显^[28]。



(a)NS/GO 为 9.6/0.08 g



(b)NS/GO 为 13.2/0.16 g



(c)NS/GO 为 19.2/0.24 g

图 5 掺有不同掺量 NS/GO 复合材料的水泥水化产物在 28 d 时的微观形貌

3.5 水泥石的孔结构

水泥石中存在大量大小不同的孔,这些孔对其物理性能具有重要影响。水泥石中的孔隙率分布如

表 2 所示。随着复合材料掺量的增加,无害孔^[29](孔径 0~20 nm)的孔隙率有很大提高,从 25.1% 上升到 78.8%,有害孔(孔径 100~200 nm)从 27.6% 下降到 0.5%,这些是水泥石形成密实结构的基础,与扫描电镜得出的结论一致。多害孔(孔径 >200 nm)的孔隙率略有上升,原因可能是 GO 掺量的提高导致净浆流动性下降,在搅拌过程中未能使净浆里的气泡充分排出,导致部分气泡残留在浆体中,从而引起多害孔的增多。

表 2 28 d 时水泥石中孔隙率分布

GO 分散液/g	GO 固含量/g	NS 量/g	孔隙率/%			
			0~20 nm	20~100 nm	100~200 nm	>200 nm
0	0	4.8	25.1	38.5	27.6	8.8
1.37	0.08	9.6	36.3	35.6	19.3	8.8
2.75	0.16	13.2	59.7	21.0	8.7	10.6
4.13	0.24	19.2	78.8	7.4	0.5	13.3

3.6 水泥石的力学性能测试

NS/GO 复合材料对水泥石抗压耐折强度的影响如表 3 所示。随着复合材料用量的增多,水泥石的抗压耐折强度逐渐增加。当 NS/GO 掺量为 19.2 g/0.24 g 时,抗压耐折强度比只使用减水剂的水泥石分别提高了 29.3%、41.4%。GO 纳米片层对水泥水化晶体形成过程具有模板效应,使水泥石的大孔孔隙率减少,形成致密的结构,从而提高了水泥石的抗压耐折强度。

表 3 28 d 时水泥石的抗压耐折强度

GO 固含量/g	GO 分散液用量/g	NS 用量/g	抗压强度/MPa	耐折强度/MPa
0	0	4.8	50.6	8.2
0.08	1.37	9.6	55.9	9.1
0.16	2.75	13.2	59.2	9.7
0.24	4.13	19.2	65.4	10.6

4 结论

用溶液共混法制备了 NS/GO 插层复合材料,研究了不同掺量的 NS/GO 复合材料对水泥基材料性能的影响。结果表明,当复合材料 NS/GO 的掺量为 4.8 g/0.06 g (每 100 g 水泥)时能使净浆流动度达到 204 mm,满足施工要求;同时,使水泥水化产物形成了密实的结构,从而使小孔的孔隙率达到 86.2%,抗压耐折强度分别达到 65.4 MPa、10.6 MPa,说明复合材料可以提高水泥石的力学性能;SEM 结果说明 GO 对水泥水化产物的形成具有模板效应,规范水化晶体的生长及形状,是水泥实现增强增韧的基础。这些研究结果对实现低成本混凝土建筑的长寿命具有促进意义。

参考文献

- [1] Chakraborty S, Kundu S P, Roy A, et al. Effect of jute as fiber reinforcement controlling the hydration characteristics of cement matrix[J]. Industrial Engineering Chemical Research, 2013, 52(3): 1 252-1 260.
- [2] 高柯, 孟云芳. 高性能混凝土的研究进展[J]. 中国建材科技, 2010(3): 30-32.
- [3] Yuan Y S, Ji Y S. Modeling corroded section configuration of steel bar in concrete structure[J]. Construction Building Materials, 2009, 23(6): 2 461-2 466.
- [4] 高丹盈, 李 晗, 杨 帆. 聚丙烯-钢纤维增强高强混凝土高温性能[J]. 复合材料学报, 2013, 30(1): 187-193.
- [5] 张 水, 李国忠, 陈 娟, 等. 化学改性芳纶纤维增强水泥基复合材料的性能[J]. 复合材料学报, 2011, 28(3): 109-113.
- [6] Bangi M R, Horiguchi T. Pore pressure development in hybrid fibre-reinforced high strength concrete at elevated temperatures[J]. Cement and Concrete Research, 2011, 41(11): 1 150-1 156.
- [7] Sebaibi N, Benzerzour M, Abriak N E, et al. Mechanical properties of concrete-reinforced fibres and powders with crushed thermoset composites: The influence of fibre/matrix interaction[J]. Construction and Building Materials, 2011, 29(6): 332-338.
- [8] 王巧凤, 张民宝. 减水剂对混凝土性能及经济效果的影响[J]. 山西科技, 2012, 27(5): 82-83.
- [9] 陆智明, 仲以林, 张 健. 几种减水剂的性能对比及应用[J]. 广东建材, 2013, 29(11): 18-20.
- [10] 王子龙, 聂治平, 单星本, 等. 减水剂对复合水泥混凝土强度影响[J]. 低温建筑技术, 2013, 35(4): 18-20.
- [11] 伍勇华, 何廷树, 梁国正, 等. 萘系高效减水剂坍落损失机理及控制措施[J]. 建筑技术, 2010, 41(5): 459-461.
- [12] 崔汶静, 陈 建, 谢 纯, 等. 聚丙烯酸钠/氧化石墨烯复合材料的制备和性能[J]. 炭素, 2012(1): 13-17.
- [13] 王立娜, 陈成猛, 杨永岗, 等. 氧化石墨烯-酚醛树脂薄膜的制备及性能研究[J]. 材料导报, 2010, 24(9): 54-60.
- [14] Veerapandian Murugan, Lee Min Ho, Krishnamoorthy karthikeyan. Synthesis, characterization and electrochemical properties of functionalized graphene oxide[J]. Carbon, 2012, 50(11): 4 228-4 238.
- [15] Lin Qilang, Qu Lijuan, Lu Qiufeng. Preparation and properties of graphene oxide nanosheets/cyanate ester resin composites[J]. Polymer Testing, 2013, 32(2): 330-337.
- [16] Kuila T, Bose S, Hong C E, et al. Preparation of functionalized graphene/Linear low density polyethylene composites by a solution mixing method[J]. Carbon, 2011, 49(3): 1 033-1 037.
- [17] Zhao X, Zhang Q, Chen D, et al. Enhanced mechanical properties of graphene-based poly (vinyl alcohol) composites[J]. Macromolecules, 2010, 43(5): 2 357-2 363.
- [18] Liang J, Huang Y, Zhang L, et al. Molecular-level dispersion of graphene into poly (vinyl alcohol) and effective reinforcement of their nanocomposites [J]. Advanced Functional Materials, 2009, 19(14): 2 297-2 302.
- [19] Ramanathan T, Abdala A A, Stankovich S, et al. Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites [J]. Nat Nano, 2008, 3(6): 327-331.
- [20] Ansari S, Giannelis E P. Functionalized graphene sheet-Poly (vinylidene fluoride) conductive nanocomposites [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2009, 47(9): 888-897.
- [21] Pan Zhu, Duan Wenhui, Li Dan. Graphene oxide reforced cement and concrete[P]. WO:2013/096990 A1, 2013-04-07.
- [22] Lv S H, Ma Y J, Qiu C C. Regulation of GO on cement hydration crystals and its toughening effect[J]. Magazine of Concrete Research, 2013, 65(20): 1 246-1 254.
- [23] Lv S H, Ma Y J, Qiu C C. Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites [J]. Construction and Building Materials, 2013, 49: 121-127.
- [24] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphite oxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80: 1 339-1 345.
- [25] Fu Ling, Liu Hongbo. Technology research on oxidative degree of graphite oxide prepared by hummers method [J]. Carbon, 2005, 43(4): 10-12.
- [26] 刘 辉, 董晓楠, 孙超超. 石墨烯/二氧化钛复合光催化剂的制备及可见光催化性能研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2013, 31(1): 23-28.
- [27] 张利锋, 张金振, 宋巧兰, 等. 石墨烯/ZnO/聚苯胺复合材料的制备及其储锂性能的研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2013, 31(6): 67-72.
- [28] 吕生华, 马宇娟, 邱超超, 等. 氧化石墨烯对水泥水化晶体形貌的调控作用及对力学性能的影响[J]. 功能材料, 2013, 44(10): 1 487-1 492.
- [29] Kaye B H, 徐新阳, 康 雁. 分形漫步[M]. 浓阳: 东北大学出版社, 1995.



* 文章编号:1000-5811(2014)05-0048-04

pH 对 CoWO_4 纳米粉体的 制备及其吸附性能的影响

曹丽云, 何秀娟, 黄剑锋, 孔新刚, 吴建鹏

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:以 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为主要原料,去离子水为溶剂,采用稀 NaOH 和 HNO_3 溶液调节反应前驱液的 pH 值,利用微波水热法制备出了 CoWO_4 纳米粉体.通过 X 射线衍射分析仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)及 UV-Vis 2600A 型紫外可见分光光度计对产物的物相、微观形貌及吸附性能进行了表征测试.结果表明,在前驱液 pH 值为 6 到 8 时成功地合成了 CoWO_4 纳米粉体,所得产物的结晶性良好、微观形貌均匀且规整;反应前驱液 pH 值为 6 时所得产物对亚甲基蓝(MB)染料表现出了较好的吸附特性.

关键词:微波水热法; CoWO_4 纳米粉体; 吸附性能

中图法分类号:TB321

文献标识码: A

Influence of pH value of precursors on preparation of CoWO_4 nano-powders and its adsorption performance

CAO Li-yun, HE Xiu-juan, HUANG Jian-feng, KONG Xin-gang, WU Jian-peng

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

Abstract: CoWO_4 nano-powders were synthesized by micro hydrothermal method, in which $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ were used as raw materials. Besides, de-ionized water was used as reaction solvent and NaOH and HNO_3 dilution solutions were added in to adjust the pH value of this system. Next, the phase composition of reaction product and its morphology and adsorption performance were characterized by X-ray Diffraction Analysis, Scanning Electron Microscopy and Ultraviolet Spectrophotometer (With the type of UV-Vis 2600A), respectively. The results show that CoWO_4 nano-powders can be reliably prepared by microwave hydrothermal method when the pH value of precursor lies from 6 to 8. The products have good crystallinity and present uniform and homogeneous micro crystal structure. Additionally, the sample synthesized at pH value of 6 exhibits the optimal adsorption properties to the methylene blue (MB) dye.

Key words: microwave hydrothermal method; CoWO_4 nano-powders; adsorption performance

* 收稿日期:2014-05-11

基金项目:国家科技支撑计划项目(2013BAF09B02);陕西省教育厅科研计划项目(2013JK0942);陕西省科技厅工业攻关项目(2014K08-39);陕西省科研创新团队计划项目(2013KCT-06)

作者简介:曹丽云(1972—),女,新疆乌鲁木齐人,教授,博导,研究方向:功能薄膜及涂层材料、有机无机复合材料

0 引言

近些年来,AWO₄型钨酸盐半导体材料以其优异的性能受到了广泛的关注和研究. 研究分析结果表明,对于构型为AWO₄的晶体,当A²⁺的阳离子半径小于0.77 Å时优先形成单斜晶系的黑钨矿结构;当A²⁺的阳离子半径大于0.99 Å时,晶体则优先形成四方晶系的白钨矿结构. 而对于CoWO₄晶体而言,其结构则一般呈现为单斜的黑钨矿结构,空间群结构为P2/c^[1,2,3]. CoWO₄晶体表现出的较高的介电常数使其有望在介电陶瓷^[4,5]、光电显示^[6,7]、光催化^[8]等众多领域中发挥出重要的作用.

目前国内外学者对于CoWO₄半导体材料的合成制备方法进行了一定的研究,其制备方法主要可以概括为离子交换共沉淀法^[1]、固相反应烧结法^[2,5,9,10]、溶剂热法^[11,12]、低温熔盐法^[13,14]等. R. C. Pullar等人^[5]通过固相法合成了CoWO₄陶瓷粉体,并研究了其烧结行为和介电性能;Ting You等^[11]在不添加表面助剂的情况下,通过乙醇热法于180℃下反应24 h合成了空心花瓣状的纳米CoWO₄杆体;Liang Zhen等^[12]采用水热法在160℃下反应24 h合成了纳米棒状的CoWO₄粉体;宋祖伟等^[13]通过LiNO₃-NaNO₃低温熔盐体系下在270℃下分别反应4 h、6 h、8 h,成功制备出了CoWO₄纳米粉体. 可见关于CoWO₄纳米粉体材料的制备方法已经比较成熟,而查阅有关参考文献发现对CoWO₄纳米粉体吸附性能的研究则相对比较有限.

在充分消化吸收前人研究经验的基础之上,本研究主要通过微波水热法在180℃时反应2 h制备了CoWO₄纳米粉体,并对其制备方法和工艺过程进行了研究,还通过实验测定了产物对亚甲基蓝(MB)的吸附能力.

1 实验部分

1.1 CoWO₄纳米粉体的制备

本研究中使用的所有原料均为分析纯级. 首先分别称取一定质量的Co(NO₃)₂·6H₂O和Na₂WO₄·2H₂O,分别将其溶解在去离子水中配制成A溶液和B溶液. 而后将A溶液逐滴加入到B溶液中,并同时使用磁力搅拌器将两种溶液混合均匀,获得稳定单一的均相的前驱液. 之后继续使用稀NaOH溶液和稀HNO₃溶液将前驱液pH分

别调节为6、7和8. 将调节好不同pH值的前驱液分别装填于聚四氟乙烯反应釜中,控制适当的填充比,以去离子水为反应介质,在180℃条件下充分反应2 h. 反应结束后小心妥善收集反应产物. 将反应产物依次使用去离子水和无水乙醇洗涤数次,低速离心后收集沉淀产物,在真空干燥箱内于70℃条件下干燥3 h后即可得到CoWO₄粉体产物.

1.2 表征测试

采用日本理学公司生产的X射线衍射分析仪(XRD)对产物的物相结构进行分析测定.(型号为D/MAX-2200PC型,石墨单色器,使用Cu靶K α 射线 $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$). 进行X射线衍射分析时管电压设定为40 kV,管电流设定为40 mA,狭缝DS为1°,RS为0.3 mm,SS设为1°. 测粉体时扫描速度为8° min⁻¹. 测试结果如图1所示. 之后采用日本日立公司生产的场发射扫描电镜(FE-SEM,型号为Hitachi S-4800,加速电压3 kV)对产物的微观形貌进行分析检测. 测试结果如图2所示.

1.3 吸附性能测试

采用上海尤尼柯仪器有限公司生产的UV-Vis 2600A型紫外可见分光光度计测试不同产物的吸附性能. 以有机染料MB溶液模拟有机污染物,以检测不同pH值条件下制备的CoWO₄纳米粉体的吸附性能. 配制浓度为5 mg/L的MB溶液,分别将三种条件下制备的0.05 g CoWO₄粉体加入到50 mL的MB溶液中. 在无光照的条件下,通过磁力搅拌将粉体产物分散均匀,进行暗室下的吸附反应. 暗反应开始2 min后取出少量溶液,经过离心处理后,取上清液用分光光度计测试溶液中MB溶液的浓度. 之后在第5 min、10 min、15 min、20 min、25 min和30 min分别进行取样测试. 将测试结果按照时间顺序绘制成图,结果如图4所示.

2 结果与讨论

图1所示的是不同前驱液pH值条件下所得的样品产物的X射线扫描分析图. 特征衍射峰的位置已在图中标示出. 由结果可以看出衍射峰的位置与标准卡片JCPDS No. 72-0479相符,这表明三种条件下微波水热反应生成的产物均为单斜晶系的纯相CoWO₄. 进一步分析可以看出,在中性条件下,反应产物的晶体结构不产生明显变化,但pH值对反应产物的结晶度有比较明显的影响. 产物的结晶度随着pH值增大而逐步增加. pH值为8时的衍射峰尖锐且强度高,这表明该反应条件下

CoWO₄ 产物的结晶程度最好。

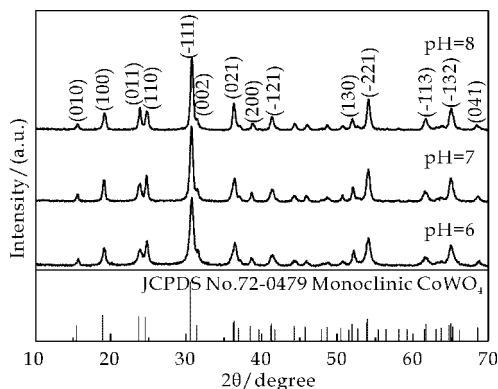
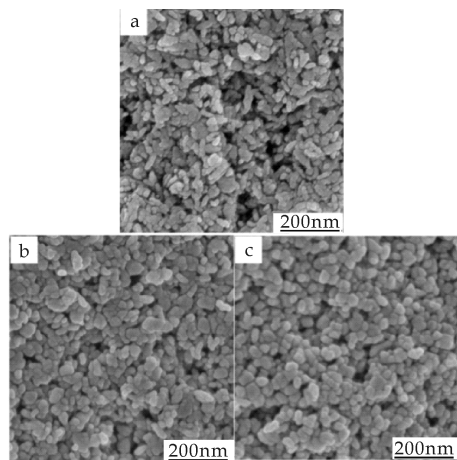


图 1 不同 pH 值条件下所得产物的 XRD 图

图 2 所示的是不同前驱液 pH 值条件下所得的样品产物的扫描电镜图。从图中可以看出三种条件下所得产物的微观形貌紧密规整，形态均匀，呈现出相似的颗粒状。微波水热法得到的 CoWO₄ 粉体平均尺寸集中，大约介于 10~20 nm 之间。不同 pH 条件下制备得到的 CoWO₄ 纳米粉体材料之间未形成明显的团聚现象。由图 2a 中可以看出产物的微观形态中存在有较多的微空洞，空隙度比较大，这可能导致产物的结晶度下降。图 2b 中产物的微观空隙明显减少，而图 2c 中的空位处最少。产物微观致密度增加的趋势和 XRD 图谱结晶度增加的过程相互印证。随着前驱物溶液 pH 值的增加，反应产物粒径的均匀化程度更加趋近。pH 值为 8 时目标产物显现出最平均的米粒状粉体。



(a) pH=6 (b) pH=7 (c) pH=8

图 2 不同 pH 值条件下所得产物的扫描电镜图

图 3 所示的是微波水热反应过程中目标产物可能的形成过程示意图。当 pH 值为 6~8 时，即前驱液溶液接近中性时，两种主要反应原料 Co(NO₃)₂ · 6H₂O 和 Na₂WO₄ · 2H₂O 能够完全电离。在中性溶液条件下，前者离解产生 Co²⁺，后

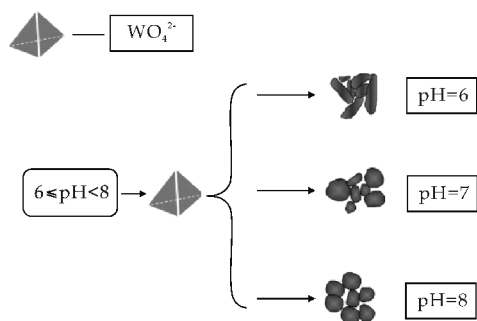


图 3 不同 pH 对反应产物微观形貌的影响示意图

者离解出 WO₄²⁻。除了上述两种离子之外，前驱物溶液中大量存在的正负离子还有 H⁺ 和 OH⁻。中性时，溶液中 H⁺ 浓度和 OH⁻ 浓度相当，另外根据离子平衡规律可知，Co²⁺ 和 WO₄²⁻ 浓度相等。在这种条件下，WO₄²⁻ 呈现出正四面体结构，Co²⁺、H⁺ 以及 OH⁻ 不呈现特殊的几何构型。在水热反应条件下，WO₄²⁻ 的正四面体构型发生破坏，与溶液中大量存在的 Co²⁺ 发生化学反应，生成 CoWO₄ 沉淀。微波水热反应条件促进反应向右侧移动，最终生成颗粒尺寸均一的纳米 CoWO₄ 粉体。



目标产物形貌变化的关键影响因素在于 WO₄²⁻ 正四面体结构随前驱液 pH 值变化而发生的改变和破坏。酸性条件下，WO₄²⁻ 间发生复杂的脱水反应，形成构型更为复杂的多钨氧离子结构；中性条件下，则基本维持稳定的正四面体结构；而强碱性条件下，规则的几何构型发生破坏，钨元素形成离子进入前驱液中。pH=8 时正四面体结构破碎的最均匀，水热反应后得到的最终产物形貌也更加规则。扫描电镜结果图也印证了相应的结果。

根据上述的分析过程，列出了前驱液 pH 值介于中性条件下微波水热反应过程中可能发生的化学反应，如式(1)和式(2)所示。从热力学角度看，反应式右侧生成了 H₂O 小分子和 CoWO₄ 沉淀；从反应动力学角度看，水热条件使反应向右侧移动趋势更明显。由此可见，这里对反应机理的推断是基本合理的。

图 4 所示为不同 pH 值条件所得产物对亚甲基蓝染料的吸附曲线。以不同时间条件下溶液中的亚甲基蓝溶液浓度与未添加粉体的亚甲基蓝溶液的浓度之比值作为纵坐标；以暗反应时间为横坐标。由图 4 所示的结果可以看出，在吸附反应开始的 2 min 内，溶液中亚甲基蓝浓度迅速下降，表明

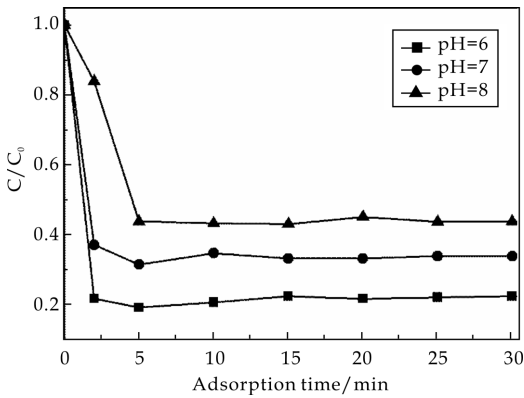


图 4 不同 pH 值条件下所得产物对亚甲基蓝染料的吸附曲线

不同反应条件制备的 CoWO₄ 产物粉体均能实现对亚甲基蓝的快速吸附. 比较吸附曲线的斜率可以发现, 较低 pH 值条件下得到的产物表现出更大的吸附速率. pH=8 时制得的产物拥有相对较小的吸附速率. 接下来对较长时间的吸附曲线进行分析可以发现, 三种产物最终形成的吸附-解吸平衡位置有所区别. pH 值较低条件下制备得到的产物最终形成的平衡位置更低. 由以上分析可以得出的一个可能的结论是 pH 值较低条件下合成制备的产物具有最优的吸附性能, 并且暗反应开始后的较短时间内可以形成吸附-解吸平衡, 较长时间的暗反应对平衡位置的影响不大.

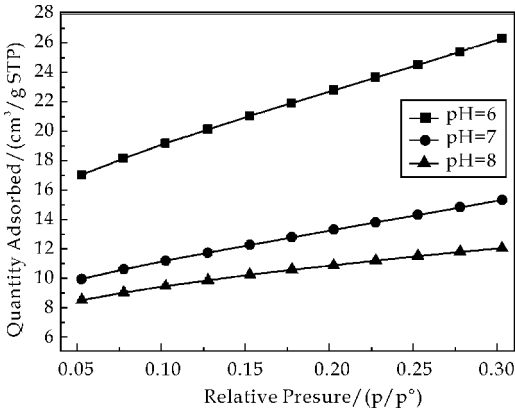


图 5 不同 pH 值条件下所得产物的吸附曲线

表 1 不同 pH 条件下所得产物的比表面积

pH	6	7	8
BET Surface Area/(m ² /g)	81.941 1	47.741 7	37.178 9

图 5 所示的是不同前驱液 pH 条件下所得产物的吸附曲线. 表 1 所示为不同前驱液 pH 条件下所得产物的比表面积, pH 为 6、7、8 时产物的比表面积分别为 81.94 m²/g、47.74 m²/g 和 37.18 m²/g. 由实验结果可以看出 pH 值为 6 时制备的样品的吸附能力最强. 与此同时, 图 5 所得到的结

果再次印证了三种样品对亚甲基蓝的吸附差别. 图 5 揭示出这种差别的根本原因在于三种样品不同的比表面积. pH 值为 6 时的样品呈现出最强的吸附能力, 达到动态平衡时对亚甲基蓝的吸附量最多, 则溶液中剩余的亚甲基蓝浓度低, 故图 4 中曲线平衡位置最低; 而 pH 值为 8 时的样品则表现出最弱的吸附能力, 则吸附曲线平衡浓度为最高; pH 值为 7 的样品则介于二者之间. 根据图 4 和图 5 的综合分析, 可以得知比表面积是影响样品吸附能力的重要因素.

3 结论

以 Co(NO₃)₂ · 6H₂O 和 Na₂WO₄ · 2H₂O 为原料并通过 NaOH 和 HNO₃ 溶液条件前驱液 pH 值为 6 到 8 时, 继而在 180 °C 条件下发生微波水热反应 2 h 后可以稳定的合成出纯相的 CoWO₄ 纳米粉体. 制备得到的产物微观形貌规整均匀, 平均尺寸介于 10~20 nm 之间. 对 CoWO₄ 产物的吸附性能测试结果表明 pH 值为 6 时所得到的产物对亚甲基蓝具有最佳的吸附性能.

参考文献

[1] Tiziano Montini, Valentina Gombac, Abdul Hameed, et al. Synthesis, characterization and photocatalytic performance of transition metal tungstates[J]. Chemical Physics Letters, 2010(498): 113-119.

[2] U. M. Garcia Perez, A. Martinez-de la Cruz, J. Peral. Transition metal tungstates synthesized by co-precipitation method: Basic photocatalytic properties[J]. Electrochimica Acta, 2012(81): 227-232.

[3] 雷家珩, 郭丽萍, 魏明坤, 等. CoWO₄-WO₃ 纳米复合粉体的合成及其研究[J]. 武汉工业大学学报, 1999, 21(1): 19-21.

[4] E. Tomaszewicz. Reactivity in the solid state between CoWO₄ and RE₂WO₆ where RE=Sm, Eu, Gd[J]. Thermochemica Acta, 2006(447): 69-74.

[5] R. C. Pullar, S. Farrar, N. McN. Alford. MgWO₄, ZnWO₄, NiWO₄ and CoWO₄ microwave dielectric ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007(27): 1 059-1 063.

[6] A. M. El-Kamash, B. El-Gammal, A. A. El-Sayed. Preparation and evaluation of cerium(IV) tungstate powder as inorganic exchanger in sorption of cobalt and europium ions from aqueous solutions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007(141): 719-728.

(下转第 67 页)



* 文章编号:1000-5811(2014)05-0052-05

烧结温度对 $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ 陶瓷 微观结构与介电性能的影响

王 卓¹, 张亮亮¹, 文永飞¹, 李海娟¹, 马 妍²

(1. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 武汉科技大学 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 湖北 武汉 430081)

摘 要:在 1 300~1 400 °C 采用固相法制得了致密的 $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ (BFN) 陶瓷, 并对其微观结构和介电行为进行研究. XRD 分析表明不同烧结温度下都获得了单相立方结构的 BFN 陶瓷. 陶瓷的平均晶粒尺寸和介电常数都会随着烧结温度的升高而增大, 且当烧结温度升高到 1 400 °C 时, 陶瓷的晶粒尺寸急剧增大, 介电常数从 18 868 急剧增到 45 167, 介电损耗从 0.66 降低到 0.43. 复阻抗分析表明, BFN 陶瓷的微观结构是由半导的晶粒和绝缘的晶界构成, 可等效为由两个平行 RC 元件组成的串联电路. 根据 IBLC 巨介电理论模型, 介电常数的增加源于平均晶粒尺寸与晶界厚度的比值(t_g/t_{gb})增加, 并且晶粒的尺寸增加占主导地位. BFN 陶瓷巨介电常数的外部起源与微结构有关.

关键词:BFN 陶瓷; 微观结构; 介电性能; 复阻抗分析**中图法分类号:**TB34**文献标识码:**A

Microstructure-dependent giant dielectric response in $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics

WANG Zhuo¹, ZHANG Liang-liang¹, WEN Yong-fei¹,
LI Hai-juan¹, MA Yan²

(1. College of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science & Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: BFN ceramics were synthesized by a solid-state sintering in a temperature range from 1 300 °C to 1 400 °C, and the dielectric characteristics were evaluated together with the microstructures. All the diffraction peaks of the XRD pattern can be indexed according to a cubic structure. The average grain size and dielectric constant of BFN ceramics increase with increasing sintered temperature T_s . When T_s rises to 1 400 °C, the dielectric constant increases from 18 868 to 45 167, while the dielectric loss decreases from 0.66 to 0.43 at 1 kHz at room temperature. The complex plane impedance plots concluded that the specimens are elec-

* 收稿日期:2014-05-30

基金项目:国家自然科学基金项目(51102159); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ10-16); 陕西科技大学学术骨干培养计划项目(XS11-02); 陕西科技大学研究生创新基金项目**作者简介:**王 卓(1983—), 女, 陕西岐山人, 讲师, 博士, 研究方向: 电子陶瓷材料

trically heterogeneous, consisting of semiconducting grains and insulating grain boundaries, and can be modeled to an approximation on an equivalent circuit based on two parallel RC elements connected in series. Based on the IBLC model, the enhanced dielectric response should be benefited from the increase of grain size in BFN ceramics. Microstructure evidence had been provided for the extrinsic origins of the enhanced giant dielectric constant.

Key words: BFN ceramics; microstructure; dielectric properties; impedance analysis

0 引言

由于钙钛矿结构(ABO₃)材料物理性质的多样性,已成为人们研究的热点. 然而,众多具有钙钛矿结构的介电材料都含有铅,铅易挥发污染环境. 因此,无铅化高介电常数材料受到了人们的广泛关注. 近年来,较多研究报道了类钙钛矿材料 CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO)^[1,2],其在室温条件下有着极高的介电常数($\epsilon' \approx 10^5$),并进一步研究了 CCTO 陶瓷巨介电响应的内部和外部起源^[2,3].

复合钙钛矿结构 Ba(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃ (BFN)^[4-7] 陶瓷有着类似于 CCTO^[8,9] 的巨介电响应和独特的弛豫行为,因而引起了研究者们广泛的关注. BFN 陶瓷最早是 Tezuka 等人通过固相反应法获得^[7],之后 Saha 和 Sinha 报道了 BFN 化合物的高介电常数^[5]. Saha 和 Sinha 认为 BFN 陶瓷是拥有巨介电常数的弛豫铁电体, BFN 中 Fe³⁺ 离子和 Nb⁵⁺ 离子随机分布在氧八面体中引起晶格畸变,在材料内部存在成分起伏,因而材料的不同区域存在不同居里温度. 然而, Raevski 等人对 BFN 陶瓷的介电性能有着截然不同的解释,认为 BFN 陶瓷的巨介电常数起源符合 Maxwell-Wagner 模型^[4]. 尽管已有很多研究者对 BFN 陶瓷的巨介电行为和弛豫特性做了相关研究,然而 BFN 陶瓷巨介电常数的外部起源尚未明确,且缺少微结构方面的证据.

本实验中,将 BFN 陶瓷在不同温度下进行烧结,研究不同烧结温度下陶瓷的微观结构与介电行为的关系,从而探究增大这类陶瓷介电常数的方法并深入理解 BFN 陶瓷巨介电效应的起源.

1 实验部分

本实验采用标准固相法制备 BFN 陶瓷. 将 BaCO₃、Fe₂O₃ 和 Nb₂O₅ 按化学计量比 4 : 1 : 1 进行称取,将所配好的粉料湿法球磨 4 h,烘干后在 1 100 °C 预烧 3 h. 预烧后的粉料经二次球磨,依次通过过筛、造粒和压制工艺过程,再将压制好的陶瓷压坯在高温箱式炉中进行烧结, BFN 陶瓷

的烧结温度分别为 1 300 °C、1 350 °C 和 1 400 °C,保温 3 h. 烧结的陶瓷经打磨后,在其两个表面分别镀上银电极,在箱式炉内 600 °C 烧制,保温时长为 15 min.

采用日本理学 D/max-2550/PC 自动 X 射线衍射仪(XRD)对陶瓷试样的相组成、结构和晶格参数进行分析;采用 E1045 型扫描电子显微镜(SEM)观察微观晶粒尺寸;采用 Agilent-E4980A 高精度阻抗分析仪测试试样在 20 Hz-1 MHz 频率范围内的介电频谱、介电温谱和复阻抗.

2 结果与讨论

2.1 BFN 陶瓷试样晶体结构分析

BFN 陶瓷经 1 300 °C、1 350 °C 和 1 400 °C 烧结 3 h 后都获得了较为致密的陶瓷样品,其相对密度都达到了 94% 以上. 图 1 是不同烧结温度下 BFN 陶瓷的 XRD 图谱,不同的烧结温度都获得了纯度较高的单相 BFN 陶瓷,并且衍射峰的位置和强度基本一致,属立方晶体结构,空间点群为 Pm3m(221).

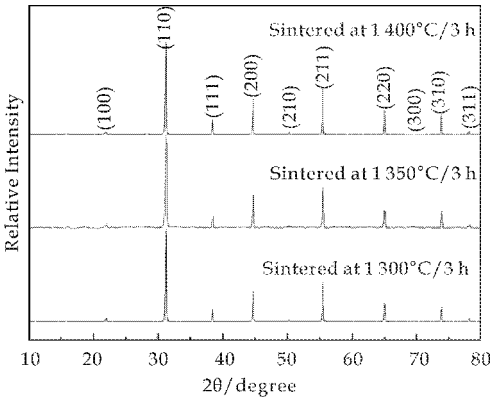
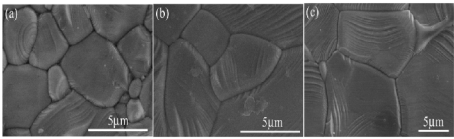


图 1 不同烧结温度保温 3 h BFN 陶瓷的 XRD 图谱

2.2 BFN 陶瓷试样显微结构分析

图 2 是不同烧结温度下 BFN 陶瓷的微观形貌,可以发现,陶瓷的平均晶粒尺寸会随着烧结温度的升高而增加,尤其是当烧结温度达到 1 400 °C 时,其晶粒尺寸显著增大. 通过截距法测得平均晶

粒尺寸分别为 3 μm 、5 μm 和 12 μm 。



(a) $T_s=1\,300\,^{\circ}\text{C}$ (b) $T_s=1\,350\,^{\circ}\text{C}$ (c) $T_s=1\,400\,^{\circ}\text{C}$

图 2 不同烧结温度保温 3 h
BFN 陶瓷的 SEM 图谱

2.3 BFN 陶瓷试样介电性能分析

从图 3 可以看出,不同烧结温度下 BFN 陶瓷室温介电性能会随频率发生显著变化. BFN 陶瓷的介电常数会随着频率的增加而减少,这是由于材料内部存在各种不同极化形式,如电子位移极化、离子位移极化、偶极子转向极化、热离子松弛极化、空间电荷极化等. 随着外场频率的增加,诸多的极化方式将滞后于外场的变化进而退出,极化机制的退出表现为介电常数的减小. 外场的频率增加到某一特定值时,介电常数会急剧减小,对应的介电损耗会出现一个弛豫峰^[10]. 表 1 列出了在不同频率、不同烧结温度下 BFN 陶瓷的介电常数和介电损耗. 在测试的频率范围内,尽管在 1 300 $^{\circ}\text{C}$ 、1 350 $^{\circ}\text{C}$ 烧结后陶瓷的介电常数变化不大,然而当 BFN 陶瓷的烧结温度升高到 1 400 $^{\circ}\text{C}$ 时,介电常数显著增大,与 1 300 $^{\circ}\text{C}$ 、1 350 $^{\circ}\text{C}$ 烧结后陶瓷的介电常数相比较,室温 1 kHz 时介电常数约增大至 3 倍.

表 1 不同烧结温度下 BFN 陶瓷的室温介电性

烧结温度	1 kHz		10 kHz		100 kHz	
	ϵ'	$\tan\delta$	ϵ'	$\tan\delta$	ϵ'	$\tan\delta$
1 300 $^{\circ}\text{C}$	18 868	0.66	8 866	0.74	1 013	2.97
1 350 $^{\circ}\text{C}$	17 590	0.67	8 920	0.67	1 166	2.51
1 400 $^{\circ}\text{C}$	45 167	0.43	21 174	0.88	1 325	4.19

图 4 是 100 kHz 时,不同烧结温度 BFN 陶瓷介电性能随温度的变化曲线. 由于陶瓷试样中含有铁元素,陶瓷在高温时处于相对缺氧的环境,陶瓷中的 Fe^{3+} 离子将会俘获一个电子而形成 Fe^{2+} 离子^[11], Fe^{2+} 离子的浓度会随着温度的升高而增加^[12],而 Fe^{2+} 离子和 Fe^{3+} 离子在等效晶位上的共存会引起电子的频繁跳跃,材料内部形成漏导电流,因此,空间电荷极化效应增强. 图中表现为 BFN 陶瓷的介电常数会随温度升高而增加. 此外,随着烧结温度的升高,BFN 陶瓷在 1 300 $^{\circ}\text{C}$ 和 1 350 $^{\circ}\text{C}$ 烧结时介电常数大致接近,而当烧结温度升高到 1 400 $^{\circ}\text{C}$ 时,BFN 陶瓷的介电常数明显高于较低温烧结时陶瓷的介电常数,曲线的这一变化行为与图 3 一致.

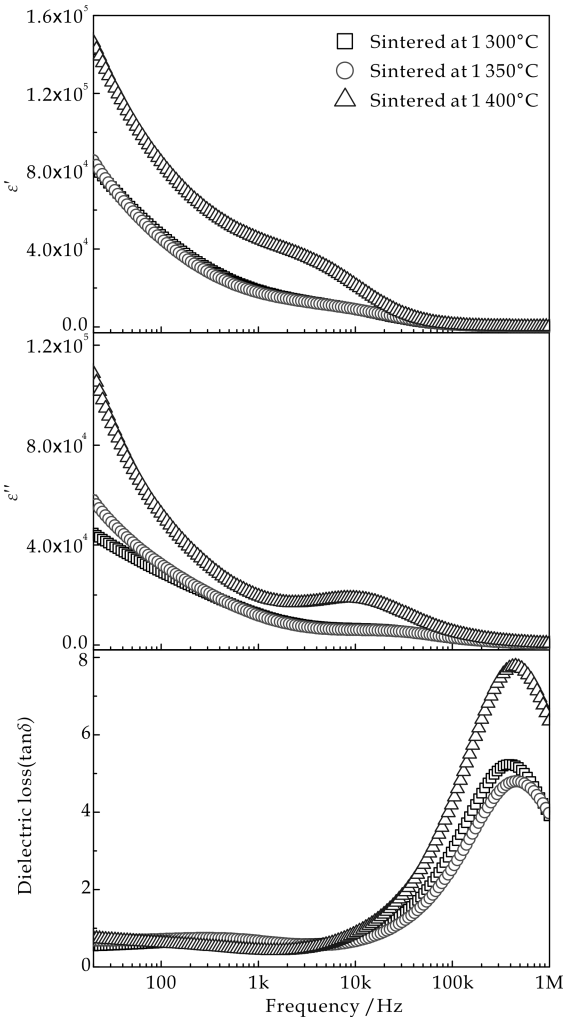


图 3 不同烧结温度下 BFN 陶瓷室温
介电性能随频率的变化关系

由以上结果可知,BFN 陶瓷的平均晶粒尺寸和介电常数都会随着烧结温度的升高而增大. 因而,可通过研究陶瓷微观结构,以确定陶瓷介电机理.

多晶陶瓷微结构中的晶粒和晶界响应对它的介电行为会产生相应的影响^[13],其介电行为可通过陶瓷的微观结构中晶粒和晶界等一系列阻抗来反映. 图 5 是不同烧结温度下 BFN 陶瓷的室温复阻抗图谱,其中, Z' 和 $-Z''$ 坐标轴分别表示复阻抗 Z^* 的实部和虚部. 通常,复阻抗图谱可以表现为两个区:低频区晶界响应占主导地位,高频区源于晶粒响应. 电介质陶瓷复阻抗图谱中所观察到的半圆弧曲线可通过 RC 等效电路图进行解释,如图 6 所示. 由 RC 元件组成的串联等效电路图,可以更好的理解巨介电常数材料中微观结构和介电行为之间的关系. RC 元件通常是由小电阻、低电容的晶粒和高电阻、大电容的晶界组成.

通过对 BFN 陶瓷的复阻抗图谱中的低频和高

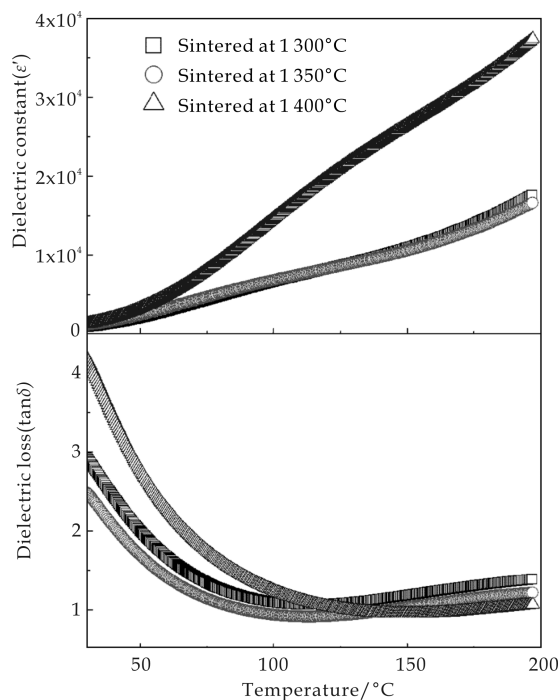


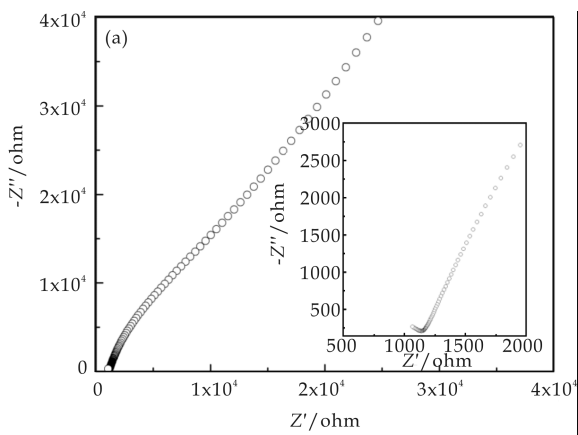
图 4 不同烧结温度 BFN 陶瓷 100 kHz 时介电性能随温度的变化关系

频区进行分析,可以得到,高频非零截距晶粒的电阻(R_g 分别为:1 150 Ω 、1 010 Ω 、590 Ω)和低频晶界电阻(R_{gb} 分别为:18 100 Ω 、17 500 Ω 、16 700 Ω). 从实验数据可知,不同烧结温度下晶界电阻变化的相对值较小,而晶粒电阻的变化的相对值为显著,其中,晶粒和晶界电阻的差值源于材料内氧原子在晶粒和晶界迁移率的差异. 高温烧结过程中,由于炉膛比较封闭属于相对缺氧环境(还原性气氛),陶瓷内部晶粒和晶界中的氧原子就会流失形成氧空位. 在降温阶段,炉膛内的氧浓度将逐渐增加,烧结气氛中的氧原子又将填充陶瓷基体的氧空位(氧化性气氛),在这个过程中,晶界对氧原子的迁移产生阻挡,极大程度上降低了氧原子向内部晶粒扩散的程度,因而,只发生了晶界的氧化过程,此过程属陶瓷的再氧化过程. 微观机制表现为最终形成了半导的晶粒和绝缘的晶界,在晶粒和晶界处存在一个阻挡层. 这一结果与由 RC 元件组成的串联等效电路模型完全一致,且这种材料所表现出的巨介电响应行为,可以通过内部阻挡层电容器效应(IBLC)进行解释^[1].

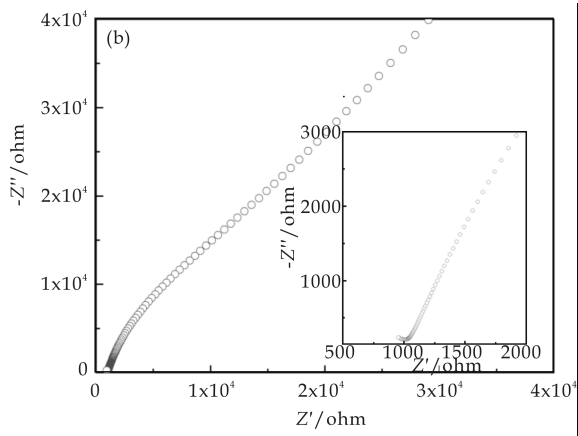
为了进一步研究不同烧结温度下,BFN 陶瓷的微结构与介电行为的关系,根据 IBLC 模型可知:

$$\epsilon_{eff} \sim 1/(t_{gb}/t_g) \tag{1}$$

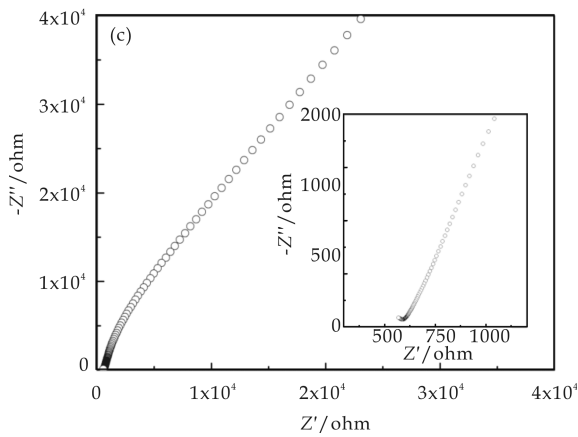
其中, ϵ_{eff} 为有效介电常数, t_{gb} 为晶界层厚度, t_g 为平均晶粒尺寸^[14]. 通常认为不同烧结温度下晶界



(a) $T_s=1\ 300\ ^\circ\text{C}$



(b) $T_s=1\ 350\ ^\circ\text{C}$



(c) $T_s=1\ 400\ ^\circ\text{C}$

图 5 不同烧结温度下 BFN 陶瓷的室温阻抗图谱(插图是高频段阻抗的局部分)

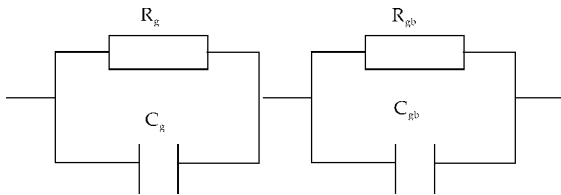


图 6 由 RC 元件组成的串联等效电路示意图
阻值变化很小表明晶界厚度基本保持不变^[15]. 在

公式 1 中, 可认为 t_{gb} 是一个定值, 此时只需考虑 t_g 的改变. 根据 IBLC 模型, BFN 陶瓷的介电常数会随着烧结温度的升高而增加, 归因于晶粒尺寸的增大, 这一理论结果与图 2 的相一致. 进一步研究发现, BFN 陶瓷在 1 300 °C 和 1 350 °C 进行烧结时, 晶粒尺寸略有增加, 所以在这两个烧结温度下 BFN 陶瓷的介电常数较为接近. 当烧结温度升高到 1 400 °C 时, 晶粒尺寸显著增加, 所以在 1 400 °C 时其介电常数也急剧增加. 这一结论表明, BFN 陶瓷的介电常数的增加主要源于晶粒尺寸的增大.

3 结论

在 1 300 °C、1 350 °C 和 1 400 °C 通过标准固相法烧结制得了致密的 BFN 陶瓷, 并对其相应的介电行为进行研究. 结果表明, 当 BFN 陶瓷的烧结温度从 1 300 °C 升高到 1 350 °C 时, 其介电常数变化不大, 而当烧结温度进一步升高到 1 400 °C 时, 陶瓷的介电常数从 18 868 急剧增到 45 167, 介电常数和晶粒尺寸随烧结温度的变化相一致.

复阻抗分析进一步表明, BFN 陶瓷的微观结构是由半导的晶粒和绝缘的晶界构成, 根据 IBLC 巨介电理论模型, 介电常数的增加主要源于晶粒尺寸的增大. BFN 陶瓷巨介电常数的外部起源与微结构建立联系. 因此, 我们可以通过优化 BFN 陶瓷的微观结构, 以获得具有高介电常数的电介质材料.

参考文献

- [1] D. C. Sinclair, T. B. Adams, F. D. Morrison, et al. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: one-step internal barrier layer capacitor[J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 80(12): 2 153-2 155.
- [2] M. A. Subramanian, D. Li, N. Duan, et al. High dielectric constant in $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ phase[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2000, 151(2): 323-325.
- [3] L. Ni, X. M. Chen, X. Q. Liu, et al. Microstructure-dependent giant dielectric response in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics[J]. *Solid State Communications*, 2006, 139(2): 45-50.
- [4] I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, A. S. Bogatin, et al. High

- dielectric permittivity in $\text{AFe}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_3$ nonferroelectric perovskite ceramics ($\text{A}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$; $\text{B}=\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}$)[J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, 93(7): 4 130-4 136.
- [5] S. Saha, T. P. Sinha. Structural and dielectric studies of $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, 14(2): 249-258.
- [6] C. Y. Chung, Y. H. Chang, G. J. Chen. Effects of lanthanum doping on the dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ ceramic[J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 96(11): 6 624-6 628.
- [7] K. Tezuka, K. Henmi, Y. Hinatsu. Magnetic susceptibilities and mössbauer spectra of perovskite A_2FeNbO_6 ($\text{A}=\text{Sr}, \text{Ba}$)[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2000, 154(2): 591-597.
- [8] C. C. Homes, T. Vogt, S. M. Shapiro, et al. Optical response of high-dielectric-constant perovskite-related oxide[J]. *Science*, 2001, 293(5 530): 673-676.
- [9] L. Ni, X. M. Chen. Dielectric relaxations and formation mechanism of giant dielectric constant step in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(12): 122 905-122 908.
- [10] A. P. Ramirez, M. A. Subramanian, M. Gardel, et al. Giant dielectric constant responses in a copper-titanate[J]. *Solid State Communications*, 2000, 115(5): 217-220.
- [11] S. Ananta, N. W. Thomas. Relationships between sintering conditions, microstructure and dielectric properties of lead iron niobate[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, 19(10): 1 873-1 881.
- [12] K. Singh, S. A. Band, W. K. Kinge. Effect of sintering temperature on dielectric properties of $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ perovskite material[J]. *Ferroelectrics*, 2004, 306(1): 179-185.
- [13] M. Loĭc, G. F. Sophie, D. Bernard. Grain growth-controlled giant permittivity in soft chemistry $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91(2): 485-489.
- [14] T. B. Adams, D. C. Sinclair, A. R. West. Influence of processing conditions on the electrical properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(10): 3 129-3 135.
- [15] S. H. Hong, D. Y. Kim, H. M. Park, et al. Electric and dielectric properties of Nb-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90(7): 2 118-2 121.



* 文章编号:1000-5811(2014)05-0057-06

微波合成 SiO_2 气凝胶核/聚苯乙烯壳微球研究

刘新军¹, 朱 原², 刘 斌², 耿刚强^{2*}

(1. 江苏启明环保节能技术有限责任公司, 江苏 苏州 215004; 2. 长安大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710064)

摘 要:将水玻璃为硅源所制备的纳米孔硅气凝胶与苯乙烯单体用微波加热合成法制备出 SiO_2 气凝胶核/聚苯乙烯壳复合微球. 用顺序间隔取样测试方法试验复合微球的密度、转化率和包覆率与微波合成温度、时间和聚合体系各组分变化情况, 分析讨论了影响变化因素和原因. 通过 TEM 和 FE-SEM 对复合微球进行结构与形貌表征. 结果表明, 优选体系组分配比为 SiO_2 气凝胶 3 g、苯乙烯 21 g、乙醇水溶剂配比为 380 g : 20 g、引发剂 4.2 g 及稳定剂 2 g, 微波合成工艺参数为加热功率 500 W, 加热时间 40 min、加热温度 60 $^{\circ}\text{C}$. 在此工艺条件下合成, 复合微球合成转化率是 67.1%、包覆率为 32.7%, 制备出的核壳结构复合微球的粒径约为 100~200 nm、震实密度为 0.353 g/ cm^3 , 且表面凹凸不平状似“草莓”的微粒.

关键词:微波加热; 硅气凝胶; 泡沫聚苯乙烯; 核壳微球

中图法分类号:TB332

文献标识码: A

Researching on microwave synthesize of SiO_2 aerogels core/polystyrene shell microsphere

LIU Xin-jun¹, ZHU Yuan², LIU Bin², GENG Gang-qiang^{2*}

(1. Jiangsu Qiming Energy Conservation and Environmental Protection Technology Co., Ltd., Suzhou 215004, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710021, China)

Abstract: The water glass as silicon source of the nanoporous silica aerogel with styrene monomer by microwave heating were prepared from SiO_2 aerogel nuclear/polystyrene shell composite microspheres. Using sequential interval method to test the density of the composite microsphere, conversion rate and encapsulation with the change of microwave synthesis temperature, time and the component of polymer system. Analyzes and discusses the factors and reasons of the change. Characterize the structure and morphology of the composite microsphere through TEM and FE-SEM. The results show that the system is preferred ratio of SiO_2 airgel group assignment 3 g, styrene 21 g, ethanol aqueous solvent ratio of 380 g : 20 g, initiator 4.2 g and stabilizer 2 g, microwave synthesis process parameters heating power 500 W, heating time 40 min, the heating temperature 60 $^{\circ}\text{C}$. Synthesis under these conditions, the composite microspheres synthesis conversion rate is 67.1%, covering rate is 32.7%,

* 收稿日期:2014-05-23

基金项目: 国家科技部国际合作项目(2008DFA51460)

作者简介: 刘新军(1956—), 男, 山西临县人, 工程师, 研究方向: 保温材料

通讯作者: 耿刚强(1954—), 男, 河北景县人, 教授, 硕士, 研究方向: 纳米复合材料, genggangqiang@163.com

core-shell composite microspheres prepared by the particle size of about 100~200 nm, jolt density is 0.353 g/cm³, and the uneven surface like a “strawberry” particles.

Key words: microwave heating; silica aerogel; foamed polystyrene; core-shell microsphere

0 引言

核壳复合微球将无机、有机及纳米材料的独特性质合于一体,可获得优异的复合性能或功能,备受国内外研究者关注.从有机/无机的磁性复合微球开始,复合微球的研究迅速在轻质雷达吸波材料、半导体材料、光子晶体、生物医药载体材料、乳液、化妆品等方面的制备方法和理论研究取得了较大的进展^[1-3].本文研究具有高绝热保温性能的核壳复合微球的合成制备.

引入超级绝热材料硅气凝胶,可提高泡沫聚苯乙烯保温板的绝热性能.将低强度纳米孔的 SiO₂ 气凝胶^[4-7]作为复合材料的分散相,均匀分布,规则排列,位于连续相基体泡沫聚苯乙烯^[4]的泡孔内,形成硅气凝胶为核,聚苯乙烯为壳的核壳型复合结构^[8-10].这种纳米尺度的有序组装结构能实现复合相性能的互补和优化,既避免了硅气凝胶粉强度较低,易吸水的缺点,也解决了 SiO₂ 硅气凝胶与在聚苯乙烯泡孔中不易均匀分散和易于分布于泡沫聚苯乙烯泡孔孔壁中显著降低强度的问题.有利于保持泡沫聚苯乙烯的力学性能同时,并显著提高其绝热性能^[11].

分散聚合^[12,13]能够将有机物与无机物合成为核壳结构的微球.本文将 SiO₂ 气凝胶颗粒均匀分布于苯乙烯单体、稳定剂和引发剂形成的均相溶液中;随着反应的进行,苯乙烯颗粒形核长大并从均相溶液中不断析出而被吸附在 SiO₂ 气凝胶颗粒表面, SiO₂ 气凝胶颗粒表面的聚合物进一步吸收均相溶液中的苯乙烯单体,最终将气凝胶颗粒包覆住,形成核壳结构.由于用水浴法合成核壳微球的包覆率和转化率低,反应时间长达 24 小时以上,故需进一步研究能提高包覆率和转化率,缩短反应时间的核壳制备方法.

采用先进的微波加热合成法^[14-16],制备核/壳复合微粒,可改变反应历程,降低反应活化能,加快合成速度,提高平衡转化率,减少副产物,具有合成速度快、效率高、成本低、性能优、环境效率好等优点.

本文采用“微波加热合成法”,制备 PS/SiO₂ 气凝胶核壳复合微粒,以研究新型的高效复合保温材料.

1 实验部分

1.1 原料与设备

(1)主要原材料:无水乙醇(CH₃CH₂OH, ≥ 99.9%),西安化学试剂厂;疏水型 SiO₂ 气凝胶(TMCS),实验室自制;氢氧化钠(NaOH, ≥ 96%),西安化学试剂厂;苯乙烯(C₆H₅CHCH₂, ≥ 99.5%),西安化学试剂厂;实验所用的水均为去离子水.

(2)主要仪器设备:微波反应仪(XH-1A,北京祥鹤科技发展有限公司);电动搅拌器(JJ-1,常州国华电器有限公司);恒温水浴锅(DK-98I,天津泰斯特);干燥箱(DZF-50,上海益恒试验有限公司);离心机(80-2B,江苏盐城市科学仪器厂);激光粒度仪(Mastersizer 2000E,英国 Malvern)场发射扫描电镜(S4800,日本);振实密度测试仪(ZS-201,辽宁仪表有限公司).

1.2 微波合成工艺

本实验采用分散聚合微波合成法制备无机硅气凝胶与有机聚苯乙烯核壳结构的复合微球,其工艺流程如图 1 所示.把自制的硅烷偶联剂改性处理的水玻璃硅源硅气凝胶与乙醇超声分散液加入到水、乙醇和苯乙烯混合溶液中,用偶氮二异丁腈(AIBN)引发剂、聚乙烯吡咯烷酮(PVP K-30)为分散剂进行苯乙烯的分散聚合.引发剂引发产生链引发自由基带有正电与表面带负电的无机粒子可形成有机物完全包覆无机物的胶囊化粒子.

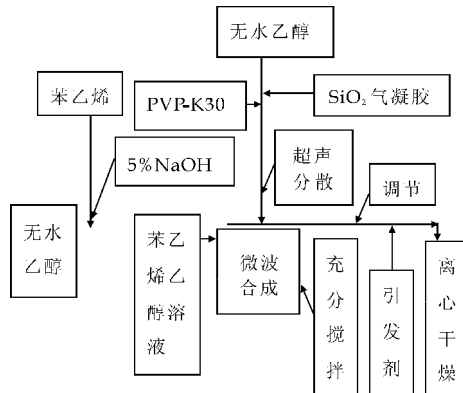


图 1 微波合成工艺流程图

1.3 测试与表征

苯乙烯转化率用重量法测量^[17]. 包覆率用样

品中总的有机成分质量 m_0 和 SiO₂ 气凝胶质量 m_1 之比: $\eta = \frac{m_1}{m_0} \times 100\%$ 计算表征. 复合微球密度用振实密度仪测定. 复合微球粒径尺寸与分布用激光粒度仪测试. 复合微球形貌的用透射电镜观察分析.

2 结果与讨论

本实验就混合溶液中体系组分以及微波合成工艺两类影响因素进行研究和讨论.

2.1 溶液体系组分对核壳微球复合结构的影响

溶液体系组分由经表面改性处理后的疏水性 SiO₂ 气凝胶、乙醇、水、苯乙烯单体、引发剂和分散剂组成. 这些组分相互配比影响核壳复合微球合成过程与结构.

2.1.1 溶液体系组分中 SiO₂ 气凝胶与苯乙烯单体的质量比对包覆率影响(如图 2 所示)

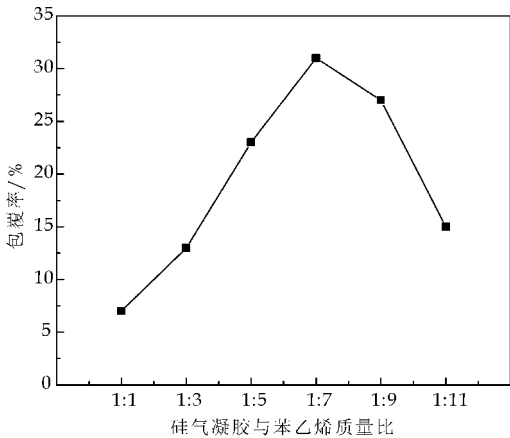


图 2 SiO₂ 气凝胶苯乙烯单体质量比对包覆率影响

从图 2 可见, SiO₂ 气凝胶与苯乙烯单体的质量比与包覆率变化关系为先升后降有最大值的曲线. 当 SiO₂ 气凝胶与苯乙烯单体的质量比从 1 : 0 增加到 1 : 7 时, 包覆率从 7% 升到最大值 30%. 而质量比 > 1 : 7 后, 包覆率下降. 由于苯乙烯单体量增加对聚合过程聚苯乙烯围绕 SiO₂ 气凝胶原位生长有两方面因素影响: 一方面单体量增加增强聚合物链段的溶解性, 使齐聚物临界链长增加, 导致单体绕核生长增多, 使形成微球粒径增大. 另一方面单体量增加使分散剂变得难溶于介质中, 聚合物微球对分散剂吸附速度增大, 导致形成微球粒径减小^[18]. 这两方面因素的竞争结果使苯乙烯单体的质量比与包覆率变化呈最值关系. 而 SiO₂ 气凝胶量增加, 体系中成核数目增多, 影响核壳微粒形成数目, 同时影响绕核生长苯乙烯单体浓度, 从而影

响包覆率变化为先升后降.

2.1.2 溶液体系组分中乙醇、水溶剂配比对包覆率影响(如图 3 所示)

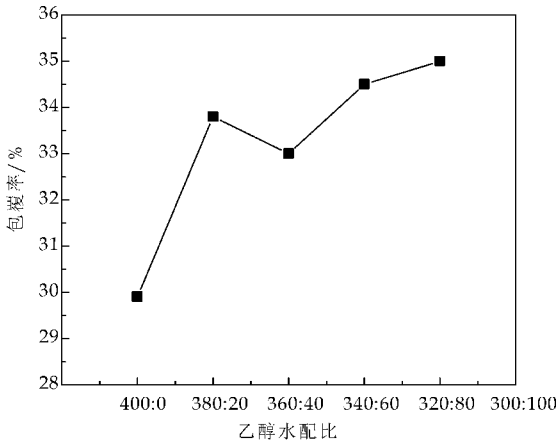


图 3 反应体系中乙醇、水溶剂配比对包覆率影响

由图 3 可知, 随着体系中水含量的增加包覆率也随之增加, 但继续增加对包覆率影响变小; 随体系中水含量的增加, 分散介质的极性也增大, 苯乙烯单体由于溶解度降低而导致形核的临界链长变短, 从而形成大量比表面积大的小粒径粒子, 其易于捕获介质中自由基, 并大量吸附于 SiO₂ 气凝胶表面, 包覆率增大^[19]. 当乙醇水配比超过 380 g : 20 g 后, 继续增加含水量, 成核速度和微球对分散剂的吸附速度增大到使形成的聚合物微球粒径减小, 而不利於包覆率增加. 故乙醇水溶剂配比为 380 g : 20 g 时, 包覆率较高.

2.1.3 溶液体系组分中引发剂用量对转化率和包覆率的影响(如图 4 所示)

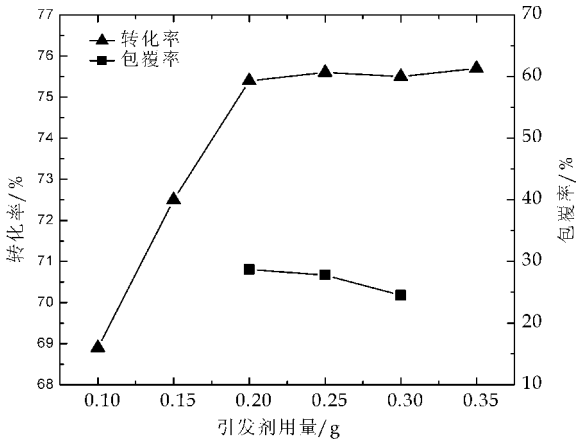


图 4 引发剂用量对转化率和包覆率的影响

从图 4 中可以看出引发剂用量从 0.1 g 增加到 0.2 g 时, 转化率随之增加到稳定值. 其后引发剂增加, 转化率保持稳定不变, 而包覆率降低. 引发剂由低浓度不断增加时, 反应生成的自由基浓度也

增加,苯乙烯单体被引发聚合的几率增大,反应速率也增大,故转化率增大.当引发剂加入量超过 0.2 g 后会使自由基的终止速率也增大^[20],故转化率基本稳定.同时,自由基浓度已经达到过饱和状态,反应初期溶液中便能产生大量低聚物和粒子并且之间的碰撞几率也增大,易形成较大的聚合物,溶液稳定性变差,吸附于 SiO_2 气凝胶上的聚合物减少,包覆率会降低.

2.1.4 溶液体系组分中分散剂用量对包覆率的影响(如图 5 所示)

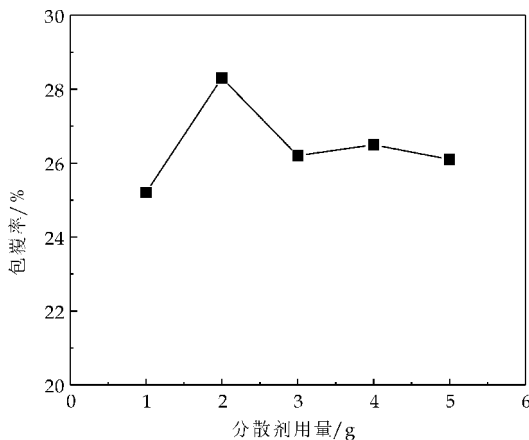


图 5 分散剂用量对包覆率的影响

图 5 中随着分散剂用量的增大,包覆率逐渐增大.适量分散剂可以通过一定的电荷排斥原理或高分子位阻效应增加体系各相稳定性,防止团聚发生,且吸附于 SiO_2 气凝胶颗粒表面的分散剂由于其亲水性能提高粒子润湿程度;过量分散剂使聚合物体系黏度增加,聚合物沉淀受阻^[21],包覆率下降.

以上实验结果说明微波合成复合微球时,在合成温度和时间一定条件下,体系组分对合成过程影响仍然符合一般分散聚合单分散聚合物微球过程阶段的变化规律.

2.2 微波工艺参数对核壳微球合成影响

2.2.1 微波合成功率对核壳微球合成转化率的影响(如图 6 所示)

从图 6 可以看出,随着微波合成功率增大,转化率先增大后减少,500 W 时转化率最高.微波合成功率增加将使单体极性分子吸收辐射能量增多,加剧分子的运动,提高了分子的平均动能,加快了分子的碰撞频率,从而加大反应速率.但是微波合成功率增大到一定程度,会破坏分散剂的立体稳定性使微球之间团聚粘连结块,从而影响聚苯乙烯聚合生长过程,导致转化率下降.

2.2.2 微波加热时间对核壳微球合成转化率和密

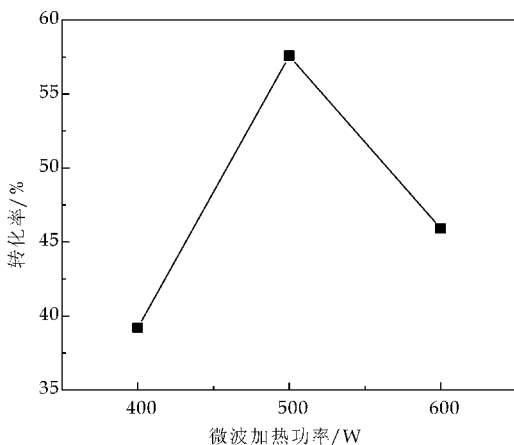


图 6 微波合成功率对转化率的影响

度影响

在反应体系中各组分比值与微波加热功率一定的条件下,微波加热反应时间对核壳微球密度和转化率的影响,如图 7、8 所示.

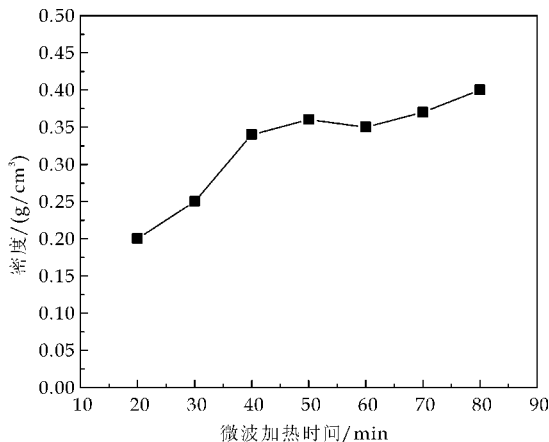


图 7 微波加热时间对密度的影响

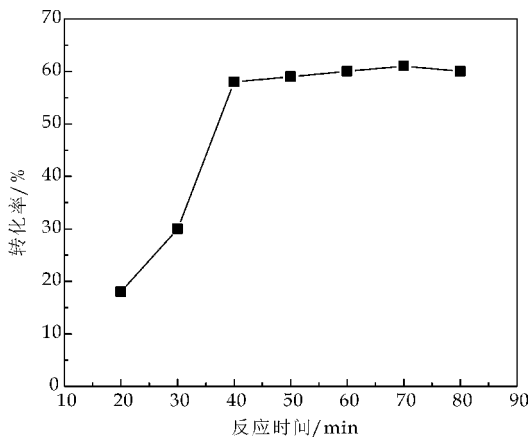


图 8 微波加热时间对转化率影响

由图 7、8 可见,随微波加热时间增加,微球的密度和转化率变化呈现快速增加和稳定两个阶段.聚苯乙烯合成是以链式反应过程进行,前期转化率急剧增加;随着反应进行,单体浓度降低,且溶液粘度增加,链段重排受阻,导致链式反应链终止而反

应速率降低,反应趋于稳定。

微波辐照是一种“体加热”,加热速度快而均匀。在加热过程中形成的“热点”成为高分子聚合反应时的活性点^[22],为单分散微球的聚合反应快速进行提供了有利条件。因此微波加热条件下苯乙烯单体聚合反应耗时短,反应爆发性进行。

2.2.3 微波加热温度对核壳微球包覆率的影响

在确定反应体系组分条件下,微波加热温度对核壳微球包覆率的影响如图 9 所示。

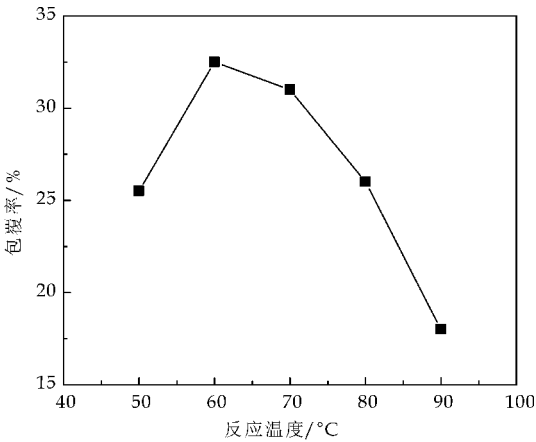


图 9 微波加热温度对包覆率的影响

微波加热温度为 60 ℃ 时,包覆率最高为 33.1%。高于此温度后包覆率开始下降。由于微波加热主要是通过辐射能量对极性分子的偶极作用产生热效应产生的。提高加热温度,会使反应介质的溶解能力提高、临界成核链长增大、引发剂分解速度加大、沉析齐聚物的浓度增大、连续相粘度降低和分散剂溶解性增大,导致其吸附速度下降。这都促使聚苯乙烯绕核生长,导致聚合包覆率增加。但是微波加热还有“非致热效应”,微波辐射能改变化学反应 Arrhenius 方程中的活化能和积分常数,导致反应呈现出加速和减速两种结果。当电磁作用因子 $I_f > 1$ 时,电磁波加快化学反应;而 $I_f < 1$ 时,电磁波减缓化学反应^[23]。同时升高温度到一定的范围后易出现体系不稳定和链转移等不利因素,致使包覆率降低。

2.3 复合微球表征

2.3.1 形貌及能谱分析

从图 10 中可以看出,复合微球的粒径约为 100~200 nm。SiO₂ 气凝胶被聚苯乙烯包覆在球内,形成核壳复合结构。

图 11 的 FE-SEM 照片,显示微球表面形貌为表面凹凸不平状似“草莓”的微球。对该微球做线扫描能谱分析如图 11 所示,微球主要含 C、O、Si 三

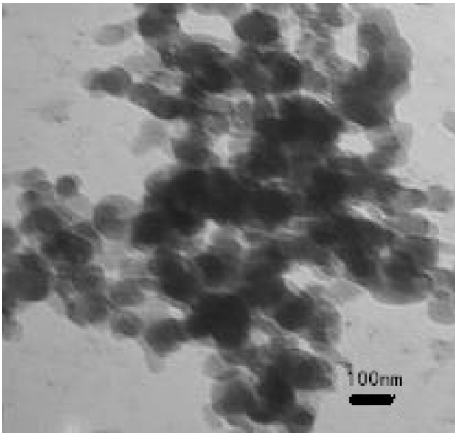


图 10 复合微球 TEM 照片

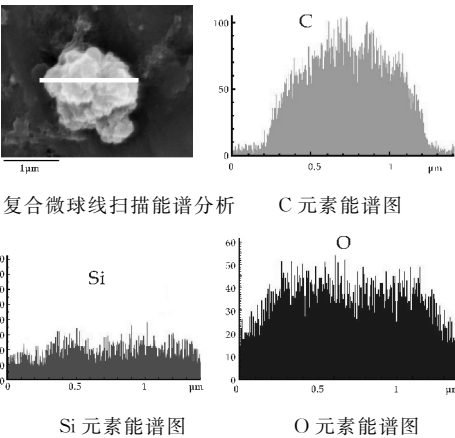


图 11 FE-SEM 照片和能谱分析图

种元素。Si 为 SiO₂ 气凝胶特有元素,出现在微球里,证明该微球为 SiO₂ 气凝胶/聚苯乙烯核壳结构。

2.3.2 性能对比测试

本文针对核壳复合微球的密度、及导热系数两项性能指标进行了测试,与 SiO₂ 气凝胶和 PS 珠粒进行对比,将后期用核壳复合微球发泡而成的保温板与市售 EPS 保温板进行导热系数及抗压强度性能对比测试,结果如表 1 所示。

表 1 核壳复合微球与原材料、两种保温板各项性能对比测试

试样	项目		
	密度 /(g/cm ³)	导热系数 W/(m×K)	抗压强度 /MPa
SiO ₂ 气凝胶	0.140	0.140	
PS 珠粒	0.791	0.791	
核壳复合微球	0.250	0.250	
EPS 保温板		0.038	0.7
核壳复合泡沫保温板		0.026	4.2

由表 1 可知,核壳复合微球的密度介于 SiO₂ 气凝胶与 PS 珠粒之间,这由于复合微球是 SiO₂ 气凝胶与 PS 的集合体;而导热系数明显低于 PS

珠粒,这说明采用核壳复合结构能显著提高微球绝热性能;而制成泡沫保温板之后,其导热系数仅为 $0.026 \text{ W}/(\text{m} \times \text{K})$,比市售 EPS 泡沫保温板要低得多,同时抗压强度也有明显提高.可见采用核壳复合结构微球并用于保温材料能显著提高保温材料的绝热性能.

3 结论

以水玻璃为硅源所制备的纳米孔硅气凝胶和苯乙烯单体为原料,经过微波合成制备出聚苯乙烯包覆 SiO_2 气凝胶的有机/无机核壳结构的复合微球.通过实验得出体系各组分、微波合成时间和温度对复合微球转化率和包覆率有着显著的影响.实验选择体系组分为 SiO_2 气凝胶 3 g ,苯乙烯单体 21 g ,乙醇与水配比 $380 \text{ g} : 20 \text{ g}$,引发剂 4.2 g ,分散剂 2 g ,在微波加热功率为 500 W ,加热时间为 40 min ,加热温度为 60°C 条件下,可制备出震实密度为 $0.353 \text{ g}/\text{cm}^3$,粒径约为 $100 \sim 200 \text{ nm}$ 的核壳结构复合微球,用核壳复合微球制备的泡沫保温板导热系数达 $0.026 \text{ W}/(\text{m} \times \text{K})$,可显著提高泡沫聚苯乙烯保温板的绝热性能.

参考文献

- [1] 段涛,杨玉山,彭同江.核壳型纳米复合材料的研究进展[J].材料导报,2009,23(2):19-22.
- [2] 张健,张雄福,涂敏.核-壳结构型复合材料的制备与应用[J].现代化工,2010,30(8):16-21.
- [3] 于乃森,李玲,郝霄鹏,等.核壳型复合半导体纳米粒子的研究材料[J].科学与工程学报,2004,22(3):432-434.
- [4] Yuh Lang Lee, Zhong Ching Du, Wei Xin Lin, et al. Monolayer behavior of silica particles at air/water interface: A comparison between chemical and physical modifications of surface[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 296: 233-241.
- [5] Geng Gangqiang, Bi Weitao, Zhang Yu, et al. Study on preparation of mesoporous silica aerogels with low density and high properties via ambient pressure drying[J]. Peoples R China, 2011, 148-149: 1 491-1 496.
- [6] 张志华,倪星元,沈军,等.疏水型 SiO_2 气凝胶的常压制备及吸附性能研究[J].同济大学学报,2005,33(12): 1 641-1 643.

- [7] 杜骋,杨军.聚苯乙烯泡沫(EPS)的特性及应用分析[J].东南大学学报(自然科学版),2001,31(3):138-142.
- [8] 刘威,钟伟,都有为.核/壳结构复合纳米材料研究进展[J].材料导报,2007,21(3):59-60.
- [9] 刘文芳,郭朝霞,于建.PS/ SiO_2 复合型纳米粒子的制备研究[J].化工进展,2004,23(9):994-997.
- [10] 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.
- [11] 赵雯,卢婷利,张宏,等.核壳结构有机/无机复合微球的制备与应用进展[J].材料导报,2009,23(4):106-110.
- [12] 党高飞,付志峰.分散聚合技术及其研究进展[J].高分子通报,2008(10):41-45.
- [13] 叶强,张志成,葛学武.分散聚合的研究进展(II)分散聚合的机理和应用研究[J].高分子材料科学与工程,2004,20(3):9-11.
- [14] Millos C J, Whittaker A G, Brechin E K. Microwave heating-a new synthetic tool for cluster synthesis[J]. Polyhedron, 2007, 26(9-1): 1 927-1 933.
- [15] 段春英,周静芳,张平余,等.微波加热制备 PS/ SiO_2 复合纳米微球及其摩擦性能研究[J].功能高分子学报,2004,17(3):469-472.
- [16] Jin Q, Yang W. Recent advances in microwave plasma torch atomic emission spectrometry[J]. J Anal At Spectrom, 1998, 13: 377-384.
- [17] 黄忠兵,唐芳琼.二氧化硅/聚苯乙烯单分散性核/壳复合球的制备[J].高分子学报,2004(6):835-838.
- [18] 朱雯,黄芳婷,杨润苗,等.分散聚合法制备粒径可控的单分散聚苯乙烯微球[J].材料科学与工程学报,2012,30(4):595-599.
- [19] 张凯,傅强,江璐霞.分散聚合反应中影响聚苯乙烯微球粒径的因素[J].材料研究学报,2003,17(1):107-112.
- [20] 胡杰,袁新华,曹顺生.分散聚合制备聚苯乙烯微球[J].江苏大学学报(自然科学版),2007,30(4):370-373.
- [21] 王占丽,刘莲英,邓建平,等.分散聚合制备单分散阳离子型聚苯乙烯微球[J].北京化工大学学报,2007,34(1):39-43.
- [22] Xu Z S, Hu X X, Li X Q, et al. Monodispersed PEG-b-PSt Nanoparticles prepared by atom transfer radical emulsion polymerization under microwave irradiation[J]. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2008, 46: 481-488.
- [23] 马双忱,姚娟娟,金鑫,等.微波化学中微波的热与非热效应研究进展[J].化学通报,2011,74(1):41-46.



* 文章编号:1000-5811(2014)05-0063-05

磺化腐植酸-甲醛-磺化丙酮聚合物合成及性能研究

张光华, 贾宇荣, 李俊国, 葛磊, 李元博

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

摘要:以腐植酸为起始原料,采用先磺化、再与甲醛及磺化丙酮进行缩聚反应,合成了一种新型缩合型腐植酸水煤浆分散剂.通过红外光谱(IR)、热重(TGA)对其结构进行了表征,对分散剂应用于彬长煤制备水煤浆的性能进行了研究,并考察了目标产物水溶液对煤粒表面的动态接触角、与煤粒复合体系的 Zeta 电位、水煤浆的流变性能和稳定性等的影响.结果表明,该腐植酸水煤浆分散剂用量为 0.3%(对干基煤质量),且获得的水煤浆浓度为 67%时,其表观黏度为 930 mPa·s 左右,且水煤浆的流变性和稳定性等性能较理想.

关键词:水煤浆;分散剂;缩聚物;腐植酸

中图法分类号:TQ536.9

文献标识码:A

Synthesis and properties of sulfonated humic acid-formaldehyde-sulfonated acetone polymer

ZHANG Guang-hua, JIA Yu-rong, LI Jun-guo, GE Lei, LI Yuan-bo

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

Abstract: A novel humic acid based dispersant has been got from humic acid as basic raw materials by sulfonation and condensation polymerization reaction. The copolymer was characterized and analyzed by infrared spectrum (IR), TGA. The contact angle of solution of dispersant on coal particle surface and the Zeta potential of complex of dispersant and coal particle has been made. The effects of the dosage of dispersant on apparent viscosity, rheological behavior and static stability of coal water slurry have been investigated. The result have been showed when the dosage of dispersant is 0.3% (based dry coal) the apparent viscosity of coal water slurry would be 930 mPa·s with the concentration of CWS was 67%. The performance of rheological behavior and static stability of coal water slurry was meet demand.

Key words: coal water slurry; dispersant; condensates; humic acid

0 引言

21 世纪以来,中国能源问题变得日益严重,而

水煤浆的研究则是解决石油危机的一项重要途径.水煤浆作为一种相对清洁可以替代石油的液态燃料,已经越来越受到人们的重视.水煤浆主要是由

* 收稿日期:2014-07-03

基金项目:国家自然科学基金项目(21176148,21303098);陕西省科技厅科技攻关项目(2014K10-01)

作者简介:张光华(1962—),男,陕西咸阳人,教授,博导,研究方向:水溶性高分子助剂

水、煤炭和分散剂混合加工而成,其中煤炭占 70%左右,水占 30%左右,以及不到 1%的分散剂。

目前,我国的水煤浆技术还不是很成熟,主要是因为分散剂与煤种不能很好地匹配,而且水质和煤质对制浆效果影响较大,所得水煤浆的稳定性较差,表观粘度普遍偏大^[1]。

目前市售的萘系分散剂主要的优点是分散性较好,降黏效果好,价格较便宜;缺点是易析水产生硬沉淀^[2-4]。木质素磺酸盐性能较差,一般复配使用较多^[5]。而腐植酸是从煤中提取的一种天然活性物质,与煤结构十分相似,主要是以芳香环、稠环、脂肪环、杂环等为主链,以及以羧基、酚羟基、羰基等为侧链所组成的高分子有机物,与煤颗粒表面具有良好的吸附性能^[6]。

本论文根据腐植酸的结构特点,采用了在对腐植酸进行磺化的基础上,再与磺化丙酮通过甲醛进行缩聚反应的一种新方法,从而合成了一种新型腐植酸基水煤浆分散剂,并对其结构与性能进行了表征。

1 实验部分

1.1 实验原料及仪器

(1)主要试剂:腐植酸钠、浓盐酸,工业纯;丙酮、甲醛、亚硫酸钠、氢氧化钠,分析纯;煤样为陕西彬长煤,其工业分析和元素分析见表 1 所示。

表 1 彬长煤煤质^[7]

工业分析 w/%				元素分析 w/%			
M	A	V	C	H	N	O	S
5.71	10.58	23.59	67.84	3.97	1.04	10.86	0.36

(2)主要仪器:Anke TDL-40B 型离心机,上海安亭科学仪器厂;XM-4 型行星球磨机,广东佛山科力陶瓷公司;JC2000CI 型静态接触角测量仪,德国 Kruss 公司;Q500 热重分析仪,美国 TA 公司;EQUINX55 型傅里叶变换红外光谱仪,德国 Bruker 公司;NXS-4C 型水煤浆黏度仪,国家水煤浆工程技术研究中心成都仪器厂;Zeta 电位及纳米粒度测试仪,英国马尔文仪器有限公司。

1.2 分散剂的合成

1.2.1 腐植酸的提取^[8]

取腐植酸钠原料和 NaOH 按质量比 5 : 1 混合,加入适量蒸馏水,用玻璃棒不断搅拌,使腐植酸钠完全溶解,然后静置 24 h,提取上清液,配制 10%的盐酸,调节溶液 pH≈2,玻璃棒不断搅拌使腐植酸析出固体,将其静置 24 h,使用真空泵抽滤,提取滤渣,然后用蒸馏水洗涤滤渣,再静置 24

h,再次抽滤所得滤渣即为实验所需腐植酸,在 90℃左右烘干至恒重,待用。

1.2.2 聚合物的合成

称取一定量的腐植酸放入装有搅拌器、分压滴液漏斗和冷凝回流装置的三口烧瓶中,然后加入适量氢氧化钠水溶液,使腐植酸完全溶解,水浴锅加热并搅拌,缓慢滴加一定量的磺化剂,腐植酸与磺化剂的质量比约为 3 : 1。调节水浴锅温度,持续搅拌,反应 3 h 后冷却,用 0.1 mol/L 的稀盐酸调节溶液 pH≈4 使磺化腐植酸析出,一定温度下干燥,得到磺化腐植酸^[9],研磨后备用。

配制一定浓度的亚硫酸盐溶液加入如上装置中。滴加丙酮,控制水浴锅温度在 40℃左右,反应时间 1.0 h。反应完毕后,水浴锅升温至 80℃,加入磺化腐植酸,并从滴液漏斗加入适量的甲醛溶液,加完甲醛后在 80℃~85℃继续反应 3 h。反应完毕后,将反应物冷却至室温,得黑色溶液,即为磺化腐植酸-甲醛-磺化丙酮聚合物(简称 SHA)。

2 结果与讨论

2.1 聚合物的红外光谱分析

图 1 为聚合物的红外谱图。从图 1 可知,3 445 cm⁻¹为缔合 O—H 的伸缩振动吸收峰;2 919 cm⁻¹和 2 851 cm⁻¹分别为甲基和亚甲基的 C—H 伸缩振动吸收峰,说明该化合物通过甲醛发生了交联;1 764 cm⁻¹为游离羧酸的 C=O 伸缩振动吸收峰;1 549 cm⁻¹为羧酸盐中 C=O 反对称伸缩振动吸收峰,说明存在—COOH 及—COO—基团;1 651cm⁻¹为苯环骨架的振动吸收峰;1 037 cm⁻¹为 S=O 的伸缩振动吸收峰;721 cm⁻¹为 S—O 的伸缩振动吸收峰,说明存在磺酸根基团。综上所述,可说明该缩聚反应引入了所需的结构和官能团,合成了目标产物。

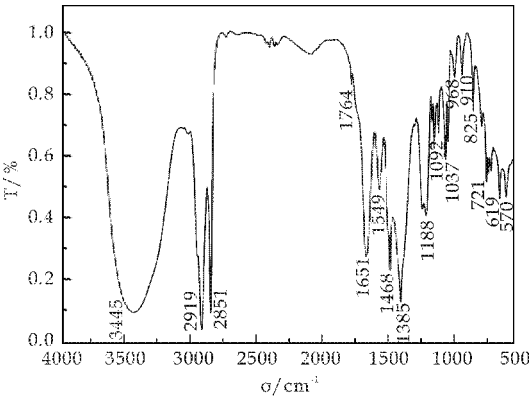


图 1 缩聚物红外谱图

2.2 聚合物的热稳定性

图 2 为缩合物 SHA 的 TG 曲线. 图 2 中出现三个拐点, 即第一个拐点 $T_{d,5\%}$ 出现在温度为 171.8 °C, 说明当温度低于拐点一时, 样品的失重率较小, 这可能是高分子中的小分子物质或微量溶剂的挥发导致, 也客观说明缩合物合成时反应较为完全. 样品的 $T_{d,1/2}$ 为 307.9 °C、 T_{max} 为 566.2 °C, 确证缩合物的热分解温度高, 耐热性好, 可以适用于高温环境.

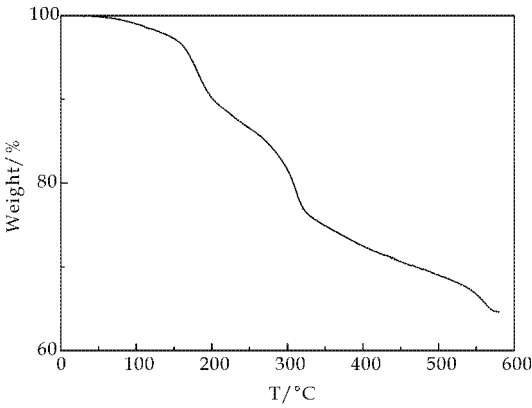


图 2 缩合物的热重分析

2.3 分散剂水溶液在煤粒表面的润湿作用

以水为空白参照, 观察 SHA 分散剂水溶液和水分别滴加到煤表面前后接触角的动态变化情况. 如图 3 所示, 分别为水和分散剂分别滴加到煤块表面后 10 s 和 90 s 时两者接触角的变化情况. 从图 3 中可以清晰地看到, 分散剂在煤粒表面比水更容易铺展, 相比较分散剂角度有很大的变化, 其接触角比水的接触角小得多, 这说明分散剂对煤有很好的润湿效果.

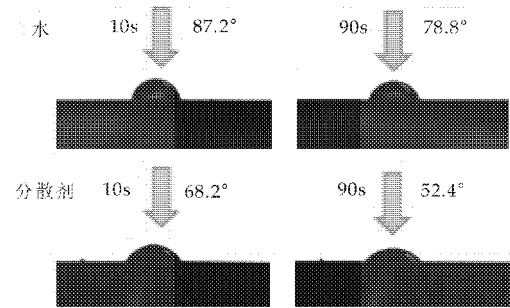


图 3 分散剂水溶液与煤粒表面的接触角

2.4 分散剂用量对水煤浆 Zeta 电位的影响

使用不同质量分数的水煤浆分散剂制备浓度为 67% 的水煤浆, 离心振荡, 静置 24 h 取其上清液进行 Zeta 电位测试, 如图 4 所示. 在一定范围内, 随着水煤浆分散剂用量的增加, 电位值明显减小,

即电位的绝对值都增大. 说明分散剂使得煤粒表面的负电荷迅速增加, Zeta 电位负值增大, 使得水煤浆分散体系更加稳定; 当分散剂用量达到某一最佳点时, 就可以确定分散剂分子作用于煤粒表面的最大空间^[10]. 此后, 再增加分散剂用量, Zeta 电位绝对值变小, 过量的分散剂分子使负电荷在煤粒表面反向排列, 被多层吸附, 减少了煤表面的负电荷.

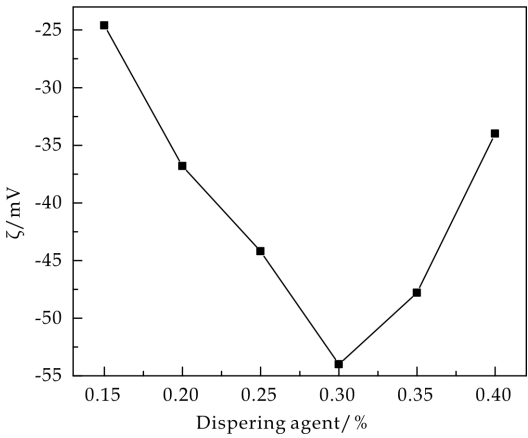


图 4 ζ 电位与分散剂用量关系

2.5 分散剂用量对水煤浆表观黏度的影响

在室温、剪切率为 100 s⁻¹ 的条件下, 添加不同用量分散剂, 测定水煤浆浓度为 67% 时的表观黏度, 并将 SHA 分散剂与磺化腐植酸甲醛聚合物 (MHA)、市售萘系水煤浆分散剂 (NSF) 比较, 如图 5 所示.

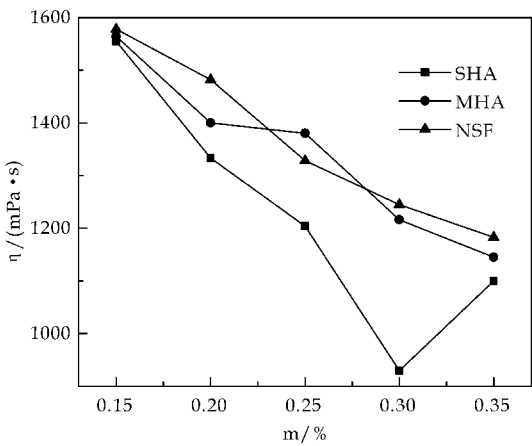


图 5 分散剂用量对水煤浆表观黏度的影响

由图 5 可知, SHA 分散剂制备高浓度水煤浆降黏效果比 NSF 分散剂好, 且远远好于 MHA 分散剂. 随着分散剂用量的增加, 水煤浆黏度都逐渐降低, 当分散剂用量为 0.3% 时, SHA 分散剂黏度降到最低点, 而此时 NSF 与 MHA 的黏度依然高于水煤浆国家标准 GB/T18855-2008ZG 中水煤浆

技术要求的 1 200 mPa · s.

SHA 与 MHA 相比较,本实验在磺化腐植酸-甲醛的基础上,引入了高效亲水的长分子链磺化丙酮,使得 SHA 降黏效果明显好于 MHA. 当分散剂在煤粒表面达到吸附饱和状态时,煤粒表面的负电荷和空间位阻效应最大,此时出现最低黏度点. 随着 SHA 分散剂的继续增加,造成分散剂过量,使得煤粒表面的亲水性过强,形成很厚的水化膜,使得煤粒间的流动水减少,导致黏度增加.

2.6 水煤浆浓度与水煤浆表观黏度的关系

水煤浆中 SHA 分散剂的添加量为 0.3% (干基煤),并与 MHA、NSF 对比,测定不同水煤浆浓度浆体在室温、剪切速率为 100 s⁻¹ 条件下的表观黏度的变化情况和不同分散剂对同一煤种的影响. 如图 6 所示,为水煤浆黏度随水煤浆浓度的变化曲线.

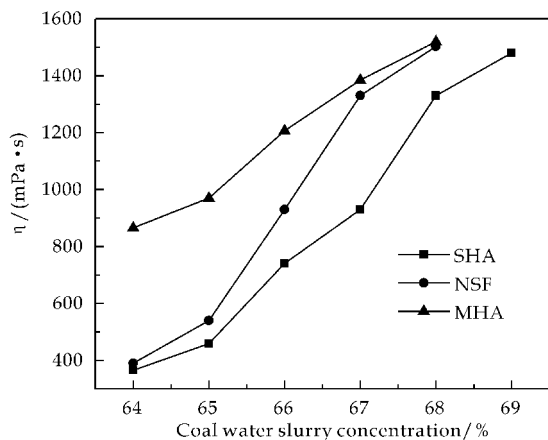


图 6 水煤浆的制浆浓度

由图 6 可知,不同分散剂作用于同一煤种,水煤浆表观黏度都是随着水煤浆浓度的增加而增加. 经三者对比,SHA 的效果最好,NSF 其次,MHA 最差. SHA 与和其相似的 MHA 相比较,增加了高效的亲水长链磺化丙酮分子,同时也增大了分子链长度,增加了空间位阻,使得 SHA 的性能更加优越. 而 MHA 和 NSF 相对亲水基团较少,因此,在成浆浓度为 67% 时,黏度会远大于 SHA 的黏度.

2.7 水煤浆的流变特性

常见的水煤浆是一种非牛顿流体^[11],它是煤与水混合而成的非均相液固悬浮液. 水煤浆的流变性对于水煤浆储存、运输和雾化燃烧起着至关重要的作用^[12]. 优良的水煤浆流变性要求制备时,在外剪切力为零时水煤浆的静态黏度较大,防止沉淀,方便储存;要求在有外剪切力时有较低的黏度,易于输送和雾化燃烧. 理想的水煤浆流型呈假塑

性^[13].

SHA 分散剂制浆浓度为 67%,分散剂的添加量为 0.3% 时的水煤浆流变性如图 7 所示. 由图 7 可知,随着水煤浆流体的剪切速率逐渐增大,水煤浆的表观黏度逐渐减小. 这种随着剪切速率增大使流体变稀的流动特性称为假塑性流体. 水煤浆中这种优良的流体特性对于水煤浆分散剂的改良具有深远的意义.

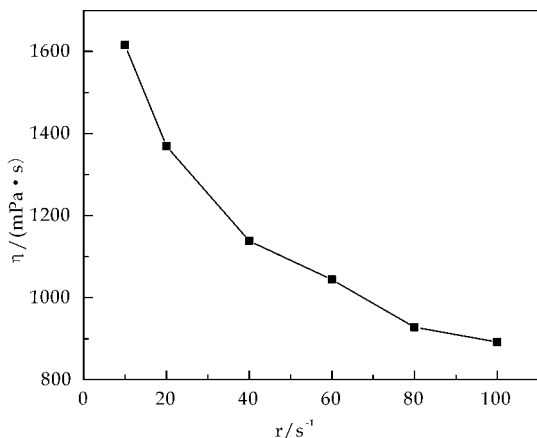


图 7 剪切速率与水煤浆黏度的关系

2.8 水煤浆稳定性

在最佳分散剂用量和制浆浓度下,水煤浆的稳定性可以通过水煤浆静置时间和水煤浆析水率的关系来表示,结果如图 8 所示.

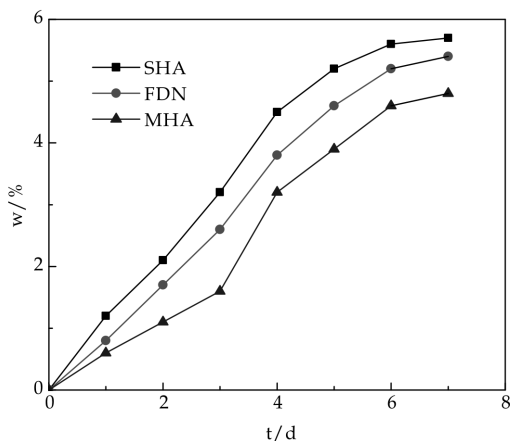


图 8 分散剂对水煤浆稳定性的影响

由图 8 可知,比较三种分散剂 7 d 内的析水率可以发现,随着时间的增加,析水率都在逐渐增大,而在第 7 d 时,SHA 曲线的析水率最小. SHA 分散剂制备的水煤浆比用 MHA 和 NSF 分散剂制备的水煤浆析水率明显低,因此其稳定性最好.

添加 0.3% 的 SHA 分散剂制备浓度为 67% 的水煤浆,静置 24 h 只析出很少量的水,结合分子结构分析,三者都拥有苯环的片状立体结构,这种

层铺结构会使得分散剂充分发挥作用,增加煤粒与水之间的缝隙,而 SHA 与 MHA 的苯环上具有较多的酚羟基,羟基与水分子有氢键作用,静止时缩聚物的片状立体结构上的多羟基起到了保水作用.

3 结论

(1)通过磺化和羟醛缩合反应,合成了一种新型腐植酸系水煤浆分散剂.通过红外对结构进行了表征,热重表明其热学性能良好,合成了期望的目标产物.

(2)将分散剂作用于彬长煤,SHA 与 MHA、NSF 分散剂比较,该缩合物的磺酸基结构和长链构型能有效增大水煤浆的静电斥力,增加了空间位阻效应,提高了水溶性、分散性与稳定性.同时,本实验所合成的腐植酸系水煤浆分散剂还具有价格低廉和来源广泛等优势.

(3)在分散剂用量为 0.3%(干基煤)时,彬长煤制备的水煤浆最大成浆浓度可达 67%,表观黏度为 930 mPa·s,稳定性能良好.该分散剂在高浓度水煤浆制备中具有良好的应用前景.

参考文献

[1] 周明松,邱学青,王卫星.水煤浆分散剂研究进展[J].煤炭转化,2004,27(3):12-16.

[2] 宋金梅,朱书全,吴晓华,等.水煤浆及其分散剂的应用状况[J].煤炭加工与综合利用,2008,3(4):45-46.
[3] 张延霖,邱学青,王卫星.水煤浆分散剂的发展动向[J].现代化工,2004,24(3):16-19.
[4] 李凤起,朱书全.水煤浆添加剂改性木质素磺酸钠结构与性能的研究[J].煤炭学报,2000,25(4):439-443.
[5] 魏 辉,张光华,李云飞,等.新型聚羧酸水煤浆分散剂对制浆性能的影响[J].煤炭科学技术,2010,38(8):122-128.
[6] 张佳丽,张如意,谌伦建.腐植酸类水煤浆分散剂的化学改性研究[J].河南化工,2005,22(9):18-19.
[7] 张守玉,王 洋,朱廷钰,等.活化条件对彬县煤活性焦孔隙结构的影响[J].化学反应工程与工艺,2003,19(3):221-226.
[8] 宋海燕,尹友谊,宋建中.不同来源腐殖酸的化学组成与结构研究[J].华南师范大学学报(自然科学版),2009,41(1):61-66.
[9] 秦 磊,王 超,张 龙.磺化腐植酸-聚丙烯酸类交联吸水树脂的合成新工艺及性能[J].塑料工业,2012,40(2):13-16.
[10] 张光华,朱雪丹,解 攀,等.新型阴离子水煤浆分散剂的制备与表征[J].应用化工,2008,37(11):1 267-1 269.
[11] 周明松,杨东杰,邱学青.不同来源木质素磺酸钠对水煤浆流变特性的影响[J].高校化学工程学报,2007,21(3):386-391.
[12] 黄 波,木沙江,段 静,等.钙基固硫剂对水煤浆流变性的影响[J].中国煤炭,2004,30(6):44-45.
[13] 王睿坤,刘建忠,胡亚轩,等.水煤浆掺混湿污泥对浆体成浆特性的影响[J].煤炭学报,2010,35(2):199-204.

(上接第 51 页)

[7] Huifang Shao, Edwin L. Kugler, Wenping Ma, et al. Effect of temperature on structure and performance of in-house cobalt-tungsten carbide catalyst for dry reforming of methane[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2005, 44: 4 914-4 921.
[8] Ting You, Guangxiang Cao, Xinyu Song, et al. Alcohol-thermal synthesis of flowerlike hollow cobalt tungstate nanostructures[J]. Materials Letters, 2008 (62): 1 169-1 172.
[9] S. J. Naik, A. V. Salker. Solid state studies on cobalt and copper tungstates nano materials[J]. Solid State Sciences, 2010(2): 2 065-2 070.
[10] M. A. P. Almeida, L. S. Cavalcantel, C. Morilla-Santos, et al. Electronic structure and magnetic properties of Fe-WO₄ nanocrystals synthesized by the microwave-hydrothermal method [J]. Materials Characterization, 2012

(73):124-129.
[11] Liang Zhen, Wen Shou Wang, Cheng Yan Xu, et al. A facile hydrothermal route to the large-scale synthesis of CoWO₄ nanorods [J]. Materials Letters, 2008 (62): 1 740-1 742.
[12] Somchai Thongtem, Surangkana Wannapop, Titipun Thongtem. Characterization of CoWO₄ nano-particles produced using the spray pyrolysis[J]. Ceramics International, 2009(35): 1 087-1091.
[13] Uma Subramanian, S. J. Naik, R. B. Tangsali, et al. Up-conversion luminescence of cerium doped CoWO₄ nano-materials[J]. Journal o Luminescence, 2013 (134): 464-468.
[14] 宋祖伟,孙虎云,李旭云,等.低温熔盐法制备纳米钨酸钴[J].无机盐工业,2010,42(3):23-25.



* 文章编号:1000-5811(2014)05-0068-05

POSO-MA-SAS 三元共聚物的制备及脱墨应用

张昌辉¹, 李 强¹, 李 丹¹, 崔丽萍²

(1. 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; 2. 郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘 要:以山梨酸钾(POSO)、丙烯酸甲酯(MA)和烯丙基磺酸钠(SAS)为单体通过共聚反应制得 POSO-MA-SAS 三元共聚物阴离子表面活性剂. 研究了最佳合成工艺, 考察了共聚物在洗涤法废纸脱墨中的应用, 复配后与市售脱墨剂进行了对比. 结果表明, 当 $n(\text{POSO}) : n(\text{MA}) : n(\text{SAS}) = 1 : 3 : 1$, 聚合反应温度为 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, 聚合反应时间 5 h , 引发剂用量为单体总质量 6% 时, 共聚物具有较好洗涤脱墨效果; 共聚物与 AES 复配使用时洗涤脱墨效果进一步提高, 当 $m(\text{POSO-MA-SAS}) : m(\text{AES}) = 1 : 1$, 用量为 0.2% 时, 脱墨后成纸白度相比市售脱墨剂提高 3.8% ISO, 残余油墨量仅为 $49.53\text{ mm}^2 \cdot \text{m}^{-2}$.

关键词:山梨酸钾; 共聚; 表面活性剂; 脱墨剂; 洗涤法

中图法分类号: TS749⁺.7

文献标识码: A

Synthesis of terpolymer surfactant POSO-MA-SAS and its deinking performance

ZHANG Chang-hui¹, LI Qiang¹, LI Dan¹, CUI Li-ping²

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The terpolymer anionic surfactant POSO-MA-SAS was synthesized by copolymerization reaction of potassium sorbate (POSO), methyl acrylate (MA) and sodium allyl sulfonate (SAS). The better synthesis process and the application to waste paper deinking used washing method was studied, and terpolymer compounded performance was compared with commercial deinking agent. It was found that the better synthesis condition was determined as follows: the molar ratio of potassium sorbate (POSO) to methyl acrylate (MA) to sodium allyl sulfonate (SAS) was $1 : 3 : 1$ at $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 5 h , dosage of initiator is 6% of monomer mass fraction. The terpolymer has good deinking effect; the deinking effect was further improve when terpolymer compound with AES as the ratio $1 : 1$. Compound dosage was 0.2% , the whiteness of the paper deinked can be increased by 3.8% ISO compared with commercially available deinking agent and the residual ink concentration was $49.53\text{ mm}^2 \cdot \text{m}^{-2}$.

Key words: potassium sorbate; copolymerization; surfactant; deinking agent; washing method

0 引言

随着造纸原生资源的匮乏,二次纤维(即废纸)在造纸行业中的回收利用可以减轻造纸行业对植物纤维原料的依赖,并且可以有效地降低造纸原料成本。废纸脱墨是制浆工艺中的重要步骤,所用助剂脱墨剂的主要组分是表面活性剂,如何有效脱除废纸中油墨是造纸行业关心的重要问题^[1-3]。国内外关于废纸脱墨的方法有传统的洗涤法、浮选法或两者相结合法,近些年也兴起新型脱墨方法,如 BC (Black Clawson) 和 Recoupe 回收技术开发公司开发应用了一种废纸蒸汽爆破法制浆技术,适用于混合办公废纸、旧纸箱等废纸脱墨,该法对设备压力有要求;超声波脱墨法指利用超声波的空化作用产生强的冲击波,在纸浆中引起周期性的压缩与膨胀,使油墨与纤维分开;酶法脱墨所用生物酶在脱墨过程中起着生物催化剂作用,目前用于废纸脱墨的生物酶主要有纤维素酶、半纤维素酶和脂肪酶等,酶法脱墨机理尚无明确定论^[4-6]。

废纸回收利用的最大困难是如何去除不同种类废纸中含有的各种油墨。印刷技术的发展对脱墨剂提出了更高的要求^[7]。洗涤法脱墨工艺简单,目前常用的洗涤法脱墨剂一般是低分子表面活性剂与一些碱性无机物的复配混合物,对油墨分散稳定能力有限,但关于高分子脱墨剂的研究报道相对较少。与低分子表面活性剂相比,高分子表面活性剂在脱墨应用中对油墨具有更好的分散、乳化、增溶等能力^[8-11]。山梨酸为六个碳的共轭二酸,能发生加聚反应,作共聚单体增加了主链疏水性^[12];丙烯酸甲酯常用作软单体^[13],并且在水溶液中有一定溶解度,作聚合单体可不添加其他乳化剂;磺酸盐的加入可增加聚合物的表面活性和抗硬水性,使其应用范围更广,并可与低分子表面活性剂复配使用。

本实验以山梨酸钾(POSO)、丙烯酸甲酯(MA)和烯丙基磺酸钠(SAS)为单体,通过自由基共聚合方法合成三元共聚物 POSO-MA-SAS 脱墨剂。通过正交试验优化了共聚反应实验条件,复配后与一些市售脱墨剂进行对比,以脱墨浆所得抄纸的白度和残墨量为主要评价指标,考察了其脱墨性能。

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

1.1.1 主要原料

山梨酸钾(POSO),丙烯酸甲酯(MA),过硫酸铵(ASP),氢氧化钠,硅酸钠,均为分析纯;烯丙基磺酸钠(SAS),工业品;废纸选用旧书本纸(五年以内印刷的普通教材书本纸,去皮去彩页)。

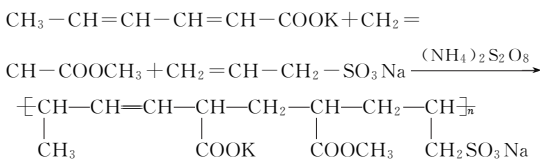
1.1.2 主要仪器

ScanMaker 残留油墨扫描仪,上海中晶科技有限公司;YQ-Z-48B 型纸张白度测定仪,杭州轻通仪器开发公司;恒温可调碎浆机;ZBT 抄片器;S-4800 扫描电子显微镜,日本日立公司;G02515-911M 凝胶渗透色谱仪,美国 Waters 公司;VECTOR-22 型傅立叶红外光谱仪,德国 BRUCKER 公司;JK99B 全自动表面张力测定仪,上海中晨数字技术设备有限公司。

1.2 共聚物的制备

1.2.1 制备原理

以过硫酸铵为引发剂,POSO、MA 和 SAS 为单体,通过自由基共聚合反应得到三元共聚物阴离子表面活性剂,反应方程式如下:



1.2.2 制备方法

在氮气保护下,向带有搅拌器、滴液漏斗和回流冷凝管的三口烧瓶中加入计量的引发剂、SAS、MA 和去离子水,室温下搅拌至固体全部溶解,加热至所需温度,开始滴加配好的 POSO 溶液,滴加时间为反应时间的一半,滴加完毕后恒温反应一段时间,冷却至室温,得共聚物溶液。

1.3 脱墨应用实验

1.3.1 脱墨方法

取废旧书本纸,将其撕成 2 cm×2 cm 碎片,平衡水分后备用。将脱墨药品加入碎浆机 60℃温水中,搅拌使其溶解,再加入一定量需脱墨的废纸片,在恒定转速下碎浆 30 min,再恒温下熟化 30 min,将纸浆稀释一半后进行洗涤法脱墨操作,脱墨完成后对纸浆进行抄片,在 110℃左右干燥后进行测量。

1.3.2 脱墨工艺流程

脱墨剂、废旧书本纸→恒速碎浆→恒温熟化→稀释→脱墨(洗涤法)→抄片→检测

1.3.3 脱墨工艺参数

脱墨剂组成为:NaOH 用量 1%,Na₂SiO₃ 用量 3%,所合成聚合物用量 0.2%,用量均相对废纸

质量. 碎浆浓度 6%, 碎浆时间 30 min, 碎浆温度 60 ℃, 熟化时间 30 min, 熟化温度 60 ℃, 脱墨时纸浆稀释后浓度为 3%, 抄纸时浓度为 1.5%, 洗涤次数为 1 次.

1.4 分析检测

聚合物测定: 红外光谱(FT-IR) 表征, 用德国 BRUKER 公司的 VECTOR-22 傅里叶红外光谱仪通过 KBr 压片法测定; 相对分子质量用 G02515-911M 凝胶渗透色谱法(GPC)测定.

纸张性能测定: 抄片白度用 YQ-Z-48B 型白度测定仪进行测定; 残余油墨量用华南理工大学开发的 AutoSpec 软件连接扫描仪测定; 扫描电镜(SEM)表征, 用日本日立公司的 S-4800 扫描电镜对样品进行测定, 并对纸张纤维表面油墨粒子的残留情况及纤维的堆积情况进行观察.

2 结果与讨论

2.1 合成反应条件对脱墨效果的影响

2.1.1 SAS 用量对聚合物性能的影响

考察 SAS 单体用量对聚合物性能的影响, 在 $n(\text{POSO}) : n(\text{MA}) = 1 : 3$, 反应温度为 80 ℃, 反应时间为 5 h, 引发剂用量为单体总质量 6% 时, 改变 POSO 与 SAS 的配比, 实验结果如表 1 所示.

表 1 不同 SAS 用量下聚合物性能

$n(\text{POSO}) : n(\text{SAS})$	白度/(%ISO)	残墨量 ($\text{mm}^2 \cdot \text{m}^{-2}$)
2 : 1	68.3	68.92
1 : 1	71.2	58.76
1 : 2	71.4	58.84
1 : 3	70.6	61.37
1 : 4	69.9	93.45

由表 1 可知, 随 SAS 单体含量的增加, 白度值先增加, 后变化不大, 并有下降趋势, 残墨量变化与白度一致. 这是因为 SAS 含量增加, 可以提高聚合物在脱墨时的亲水性和抗硬水性, 聚合物中亲水基含量的增加可在一定程度上抑制聚合物大分子自身卷曲, 使其保持舒展状态, 有利于提高表面张力^[14]. SAS 单体含量若过多, 则包含油墨粒子的聚合物吸附于纤维表面, 降低了抄纸的白度, 增加了残墨量. 综合考虑, 选择 $n(\text{POSO}) : n(\text{SAS})$ 为 1 : 1.

2.1.2 正交试验

考察共聚物表面活性剂制备过程中的摩尔比、引发剂、温度、时间四个因素对脱墨效果的影响, 采用正交试验对合成反应条件进行分析和优化.

以摩尔比、引发剂、温度、时间为四个因素, 选

其中 3 个水平, 设计正交试验, $L_9(3^4)$ 正交表设计和试验结果如表 2 所示.

表 2 正交试验表

编号	$n(\text{POSO}) : n(\text{MA})$	温度 /℃	引发剂 量/%	时间 /h	白度 /(%ISO)	残墨量 /($\text{mm}^2 \cdot \text{m}^{-2}$)
1	1 : 1	90	1	6	66.8	68.73
2	1 : 1	80	3	5	65.7	73.89
3	1 : 1	70	6	4	66.2	64.87
4	1 : 2	90	3	4	66.1	62.49
5	1 : 2	80	6	6	67.6	42.53
6	1 : 2	70	1	5	68.4	57.82
7	1 : 3	90	6	5	72.3	57.59
8	1 : 3	80	1	4	70.4	54.47
9	1 : 3	70	3	6	67.7	67.65
K_1	66.23	68.40	68.53	67.57		
K_2	67.37	67.90	66.50	68.80		
K_3	70.13	67.43	68.70	67.23		
k_1	69.16	62.94	60.34	59.64		
k_2	54.28	56.96	69.01	63.10		
k_3	59.90	63.45	55.00	60.61		
R	3.90	0.97	2.20	1.57		
r	14.88	6.49	14.01	3.46		

注: 1. 实验过程中 $n(\text{POSO}) : n(\text{SAS})$ 均为 1 : 1, 引发剂用量为占单体总质量的百分比. 2. K_1 、 K_2 、 K_3 分别为各因素在一、二、三水平下对应的白度平均值; k_1 、 k_2 、 k_3 分别为各因素在一、二、三水平下对应的残墨量平均值.

白度值越高, 说明废纸的脱墨效果越好, 比较正交表中各因素的 K_1 、 K_2 、 K_3 值大小, 找出 K 值最大时所对应的水平, 此水平组合即为白度最大的最佳组合. 残墨量越小, 说明废纸的脱墨效果越好, 比较正交表中各因素的 k_1 、 k_2 、 k_3 值大小, 找出 k 值最小时所对应的水平, 此水平组合即为残墨量最小的最佳组合.

由正交试验表结果分析可知, 单体配比 $n(\text{PMSO}) : n(\text{MA}) : n(\text{SAS})$ 为 1 : 3 : 1、反应温度为 90 ℃、引发剂用量为单体总质量 6%、反应时间为 5 h 时, 对应的白度值均最大. 单体配比 $n(\text{PMSO}) : n(\text{MA}) : n(\text{SAS})$ 为 1 : 2 : 1、反应温度为 80 ℃、引发剂用量为单体总质量 6%、反应时间为 4 h 时, 对应的残墨量均最小. 这两个条件为脱墨剂合成较佳工艺条件.

由正交表的方差分析可知, 对于白度和残墨量影响较大的因素均为单体配比和引发剂量, 这是因为: 山梨酸钾碳链提供的疏水性还不足够, 需要聚合物中丙烯酸甲酯链段来弥补疏水性的不足, 山梨酸钾与自由基反应容易形成烯丙基自由基降低其在聚合物中的含量和聚合物分子量, 并且丙烯酸甲酯易挥发损失, 聚合物中丙烯酸甲酯链段的量对聚合物性能有较大影响, 故应增加聚合体系中丙烯酸甲酯单体浓度; 引发剂量是影响聚合物性能的一个重要因素, 引发剂量过少和烯丙基自由基的阻聚作

用使链增长过程提早结束, 聚合物分子量减小, 影响聚合物的表面活性, 故应增加引发剂的浓度; 升高反应温度以增加引发效率, 山梨酸钾采用逐渐滴加的方式加入聚合体系以减小其阻聚作用以增加聚合物分子量. 将磺酸盐作共聚单体加入可增加聚合物的耐硬水性, 增强聚合物在废纸脱墨的适应范围.

进一步比较这两个条件, 由以上两个较佳工艺条件合成两组脱墨剂, 其脱墨性能如表 3 所示.

表 3 两组较佳条件合成的脱墨剂脱墨结果							
编号	$n(\text{POSO}):$ $n(\text{MA})$	温度 / $^{\circ}\text{C}$	引发剂 量/ $\%$	时间 / h	白度 /($\%$ ISO)	残墨量 /($\text{mm}^2 \cdot \text{m}^{-2}$)	
a	1:3	90	6	5	72.3	57.59	
b	1:2	80	6	4	68.7	63.53	

由表 3 可得出, 在白度和残墨量两方面, a 组聚合物脱墨剂的脱墨效果相比 b 组均较佳. 符合表 2 方差分析得到的结论, 增加丙烯酸甲酯单体量可改善聚合物性能. 单体配比、反应温度、引发剂量和反应时间等因素综合作用于合成的聚合型阴离子表面活性剂, 使其分子链长度、链上亲水基和疏水基相对含量和分布位置适宜, 令所合成的聚合型阴离子表面活性剂对油墨颗粒具有良好的润湿、乳化、洗涤等作用.

2.2 产物结构表征

2.2.1 红外光谱表征

将聚合物溶液用大量丙酮沉淀, 再低温陈化 24 h, 过滤得到提纯后聚合物样品, 压片法所得聚合型阴离子表面活性剂的红外光谱图如图 1 所示.

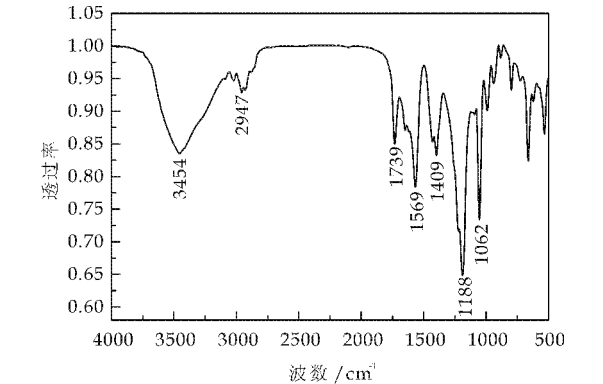


图 1 聚合型阴离子表面活性剂的红外光谱图

聚合物的主要吸收峰归属为: $3\,454\text{ cm}^{-1}$ 为丙烯酸甲酯链节中部分酯键水解产生的羟基的伸缩振动吸收峰; $2\,947\text{ cm}^{-1}$ 为脂肪族甲基 C—H 的不对称伸缩振动吸收峰; $1\,739\text{ cm}^{-1}$ 为丙烯酸甲酯链节中 C=O 的伸缩振动吸收峰; 羧酸盐 COO—中, 两个 C=O 振动偶合, $1\,569\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,409\text{ cm}^{-1}$ 分

别为其反对称伸缩振动吸收峰和对称伸缩振动吸收峰; $1\,188\text{ cm}^{-1}$ 为 α,β 不饱和羧酸酯中 C—O 的不对称伸缩振动吸收峰; $1\,062\text{ cm}^{-1}$ 为 C—S 的伸缩振动吸收峰; 聚合物含有以上官能团, 说明反应已经发生.

2.2.2 物理性能检测

用凝胶渗透色谱法(GPC)测定所合成的 a 组聚合型阴离子表面活性剂的相对分子质量, 相对分子质量如表 4 所示.

表 4 相对分子质量			
M_n	M_w	M_p	M_w/M_n
12 790.23	27 450.53	24 652.51	2.146

由表 4 知聚合物的数均相对分子质量 M_n 为 12 790.23, 重均分子量 M_w 为 27 450.53, 粘均分子量 M_p 为 24 652.51, 相对分子质量分散系数 M_w/M_n 为 2.146, 说明聚合物符合一般大分子表面活性剂分子量要求.

测定产物的表面张力和临界胶束浓度, 结果如表 5 所示.

表 5 产物表面性能		
表面性能	表面张力 /($\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$)	临界胶束浓度 /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
指标	36.17	68

由表 5 可知, 产物为具有较好表面活性的聚合型表面活性剂, 能有效降低油墨粒子与水的界面张力, 有利于油墨粒子分散于纸浆体系中, 高分子表面活性剂疏水链段吸附于油墨粒子表面, 亲水链段伸向水中, 通过带电离子的静电排斥和分子链空间位阻作用, 防止油墨粒子凝聚与再沉积于纤维表面^[15].

2.2.3 乳化性测定

乳化力的测定采用分水时间法进行, 将 0.1 g/L 表面活性剂水溶液 20 mL 与 20 mL 液体石蜡在具塞量筒中震荡乳化, 静止过程中破乳, 测定分离出 5 mL 水相所需时间, 结果如表 6 所示.

表 6 乳化性比较	
表面活性剂	乳化性能/s
OP-10	57
a	49
TX-10	42
SDS	25

由表 6 可知, 聚合物 a 乳化性能比 OP-10 差, 比非离子表面活性剂 TX-10(壬基酚聚氧乙烯醚)和阴离子表面活性剂 SDS(十二烷基硫酸钠)好, 其中 SDS 乳化性能最差. 聚合物 a 溶液在震荡乳化过程中不会产生大量气泡, 适用于洗涤法废纸脱墨.

2.2.4 自制脱墨剂复配后与市售脱墨剂脱墨效果对比

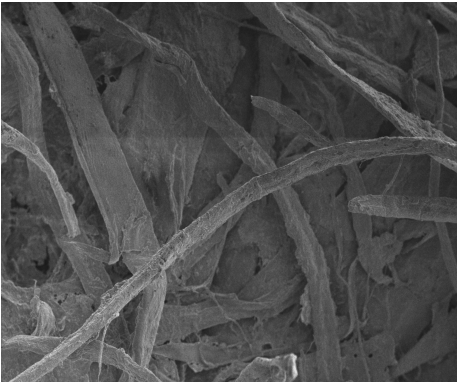
自制聚合物 a 的复配物、AES(脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠)、TX-10 同市售脱墨剂在相同条件下进行脱墨试验对比,其结果如表 7 所示.

表 7 自制脱墨剂与市售脱墨剂性能对比

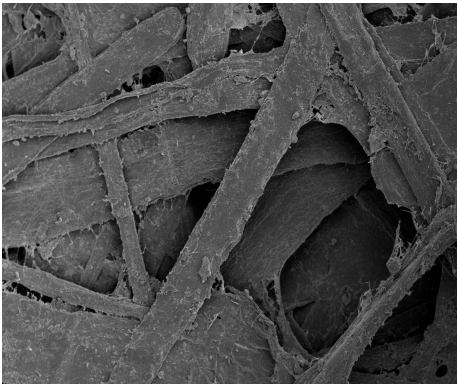
脱墨剂	复配质量比	白度 /(%ISO)	残余油墨量 /(mm ² ·m ⁻²)
自制脱墨剂 a		72.3	57.59
市售脱墨剂		71.8	66.4
AES		69.6	69.98
TX-10		71.2	64.67
a:AES	1:1	76.1	49.53
a:TX-10	1:1	73.6	56.77
空白		62.4	101.63

由表 7 可知,自制脱墨剂脱墨所得纸片的白度、残墨量与市售脱墨剂相差不大,能够有效脱除废纸油墨;自制聚合物与 AES 在 1:1 复配后能极大提高脱墨效果,自制聚合物与 TX-10 在 1:1 复配后脱墨效果提高不大,可能因为 AES 兼具阴离子与非离子表面活性剂性质,与聚合物阴离子表面活性剂配伍性良好^[16],而 TX-10 只是非离子表面活性剂.自制的聚合型阴离子表面活性剂具有优良脱墨效果,与 AES 复配后抄纸白度达 76.1%ISO,提高了 3.8%ISO,残墨量低至 49.53 mm²·m⁻².

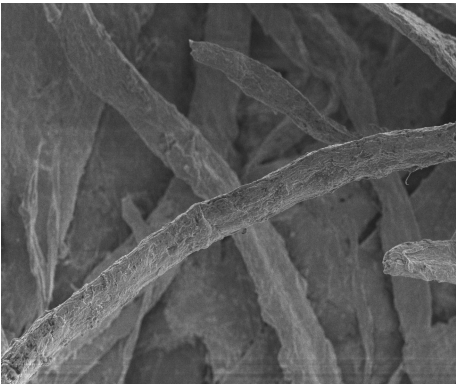
2.2.5 SEM 分析



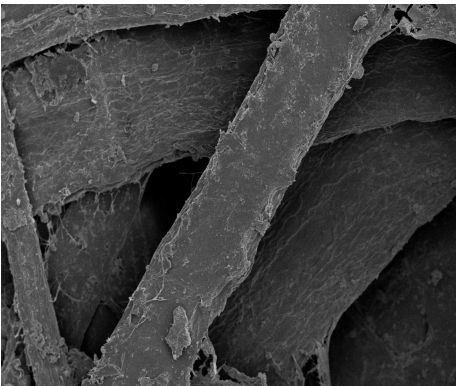
(a) 自制聚合型表面活性剂脱墨后所得纸片 SEM 图(×500)



(b) 无脱墨剂脱墨后所得纸片 SEM 图(×500)



(c) 自制聚合型表面活性剂脱墨后所得纸片 SEM 图(×1000)



(d) 无脱墨剂脱墨后所得纸片 SEM 图(×1000)

图 2 自制脱墨剂与无脱墨剂脱墨浆抄片的扫描电镜图片

从图 2 的扫描电镜图片中可以看出,合成的聚合物对废书本纸脱墨后,所得纸片纤维表面粘附油墨颗粒较少,且纤维表面比较光滑洁净;未使用脱墨剂对废书本纸脱墨所得纸片纤维表面粘附油墨粒子相比较多,纤维表面比较粗糙,说明自制脱墨剂具有较好脱墨效果.

3 结论

(1)本实验合成了一种新型的聚合型阴离子表面活性剂,较佳合成工艺条件为: $n(\text{POSO}):n(\text{MA}):n(\text{SAS})=1:3:1$,聚合反应温度为 90℃,聚合反应时间 5 h,引发剂用量为单体总质量 6%,此条件下合成的脱墨剂性能最佳.

(2)较佳条件下合成的聚合型阴离子表面活性剂的表面张力为 36.17 mN·m⁻¹,临界胶束浓度为 68 mg·L⁻¹,聚合物与 AES1:1 复配物脱墨后所得纸片白度达 76.1%ISO,残余油墨量低至 49.53 mm²·m⁻².

(3)通过扫描电镜图片可看出,加入自制脱墨剂后,脱墨所得纸片纤维比较洁净,自制脱墨剂具有良好脱墨效果.

(下转第 77 页)



* 文章编号:1000-5811(2014)05-0073-05

合成杜仲胶与天然杜仲胶的改性及性能研究

任庆海, 童晓梅, 李欢乐, 马红红

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘要:采用高密度聚乙烯(HDPE)分别对合成杜仲胶、天然杜仲胶进行共混改性,并研究了制备工艺对力学性能和形状记忆性能的影响.结果表明,合成杜仲胶、天然杜仲胶体系中的硫、高密度聚乙烯、白炭黑、KH-560 等的最佳质量分数分别为 1、15、20(40)、2;最佳硫化温度为 165 ℃、155 ℃;最佳硫化时间为 15 min、20 min.合成杜仲胶、天然杜仲胶混炼胶的软化点分别为 56 ℃、53 ℃,热回复率高且回复极快,冷回复率几乎为 0;体系中加入 KH-560 后,材料的记忆性能和力学性能增强;天然杜仲胶的熔点、硬度都比合成杜仲胶小,其制品颜色较合成杜仲胶深,其它物理机械性能与合成杜仲胶相差不大.

关键词:杜仲胶; HDPE; KH-560; 形状记忆材料

中图法分类号:TQ321

文献标识码:A

Modification and performance of natural and synthetic gutta-percha

REN Qing-hai, TONG Xiao-mei, LI Huan-le, MA Hong-hong

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

Abstract: Gutta-percha/HDPE was prepared by blend method. The influence of process on mechanics performance and shape memory performance were studied in the paper. The results showed that the formula(S 1 phr, HDPE 15 phr, Silica 20、40 phr, KH-560 2 phr) is the best for synthetic and natural gutta-percha. The best vulcanized temperature and the time are 165 ℃, 15 min, and 155 ℃, 20 min. The softening point of vulcanized gutta-percha is about 56 ℃ and 53 ℃. The thermal recovery ratio is high and the cold recovery ratio is about 0. The mechanics performance and shape memory performance of products strengthen when added KH-560. Melting point and hardness of the blends of natural gutta-percha are smaller than synthetic. The color is darker than the synthetic gutta-percha. Other physical and mechanical properties of gutta-percha blends are not significant.

Key words: gutta-percha; HDPE; KH-560; shape memory materials

* 收稿日期:2014-05-28

基金项目:陕西省大学生创新创业训练计划项目(20131069); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ12-06)

作者简介:任庆海(1960—),男,河北保定人,高级工程师,研究方向:轻化工助剂与功能高分子材料

0 引言

形状记忆橡胶具有初始形状,形变固定后,通过加热等外部刺激又可使恢复初始形状^[1-4]。杜仲胶形状记忆材料具有特殊的橡塑两重性,现已广泛应用于医用功能胶板、骨伤病的固定、运动员的腰腿护具,以及残疾人的假肢套等^[5,6]。天然杜仲胶作为形状记忆材料还存在许多不足,如机械强度不够,热刺激温度偏低,价格昂贵,资源匮乏等^[7,8]。

本文采用高密度聚乙烯(HDPE)分别对合成杜仲胶、天然杜仲胶进行共混改性,通过测定硫化胶的形状记忆性能(热回复率、冷回复率等)、物理机械性能(断裂伸长率、拉伸强度、硬度等)、热性能和硫化特性等,优化了配方和硫化工艺,为开发天然杜仲胶作为热记忆性医用等材料的替代品奠定了基础。

1 试验部分

1.1 主要试剂

合成杜仲胶、天然杜仲胶、HDPE、白炭黑、升华硫、KH-560、石蜡、凡士林、抗氧剂 4010、促进剂 CZ、DM 等。

1.2 主要仪器

无转子硫化仪,MM4130C2 型,北京环峰化工机械试验厂;万能试验机,XWW-20 型,承德市金建检测仪器有限公司;热机械分析仪,XWR-500 型,承德市金建检测仪器有限公司;平板硫化机,XLB-D 型,上海奇才液压机械有限公司;橡胶硬度计,LX-A 型,西安明克斯检测设备有限公司;开放式塑炼机,SK-160 型,上海奇才液压机械有限公司。

1.3 硫化胶的制备工艺

硫化胶的制备工艺流程如下所示:

清理模具→预热模具→装胶料→闭合模具→保温保压硫化→开启模具→取出试片

硫化完成后,将试片在室温环境中停放 24 h 后进行力学性能测试。

1.4 性能测定

通过对混炼胶的硫化特性进行测定,得出混炼胶最佳硫化温度和硫化时间;根据国家标准 GB/T 528-1998 进行硫化橡胶的拉伸试验,测量并计算硫化胶的拉伸强度、断裂伸长率;通过测量试样的温度-形变曲线确定软化点;通过 80 °C 温度下对试

样进行热形变、热回复测定来表征硫化橡胶形状记忆性能,具体操作步骤参见文献[9]。

2 结果与讨论

2.1 硫化工艺的确定

由图 1、图 2 可知,合成杜仲胶、天然杜仲胶两种体系的最佳硫化温度为 165 °C、155 °C。最佳硫化工艺条件下,硫化胶热回复率最高均为 98.0%,冷回复率几乎为 0。由图 3 可知,硫化胶的断裂伸长率和拉伸强度等都随着温度的升高先增后减。由图 4 可知,硬度呈上升趋势。这是因为硫化温度不高时,随着硫化温度的升高,交联反应速率逐渐加快,交联网络趋于规则有序;当硫化温度很高时,交联反应速率加快,交联程度过大且又不规则,在受力时网络容易发生局部应变过度,使单个键或者交联键产生断裂,致使其余的键因承受不住负荷而使材料损坏^[10,11]。

由图 1、图 2 可知,最佳硫化温度时,硫化过程存在较长的硫化平坦期,没有发生过硫和欠硫现象,硫化时间大约为 8 min、12 min。考虑到体系为杜仲胶与 HDPE 共混,HDPE 熔点较高,为了使 HDPE 在体系中能够均匀分散,混炼胶能够充分硫化,故将硫化时间选定为 15 min、20 min。

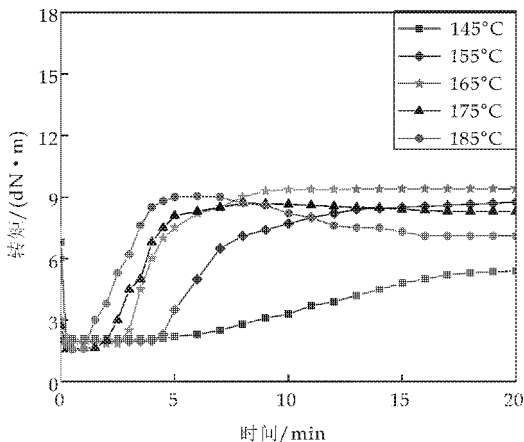


图 1 不同温度下合成杜仲胶硫化特性曲线

2.2 硫化剂用量的确定

当硫含量为 1 份时,两种硫化胶热回复率最高均达到了 98.0%,冷回复率几乎为 0。由图 5、图 6 可知,随着体系中硫用量的增加,合成杜仲胶、天然杜仲胶的硫化胶的断裂伸长率呈先增后减,最大值为 360.16%、355.23%;拉伸强度呈下降趋势;硬度呈先降后增的趋势,当硫用量为 1 份时达最小值。

这是因为杜仲胶为结晶高分子材料,随着体系

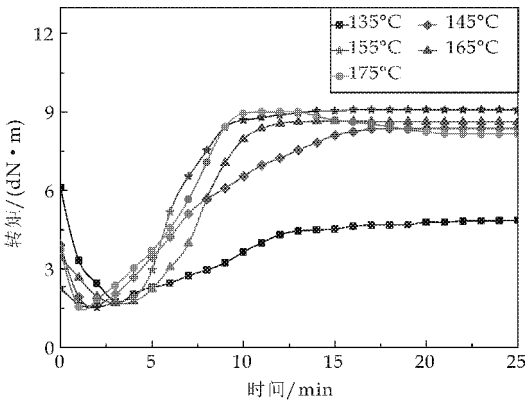


图 2 不同温度下天然杜仲胶硫化特性曲线

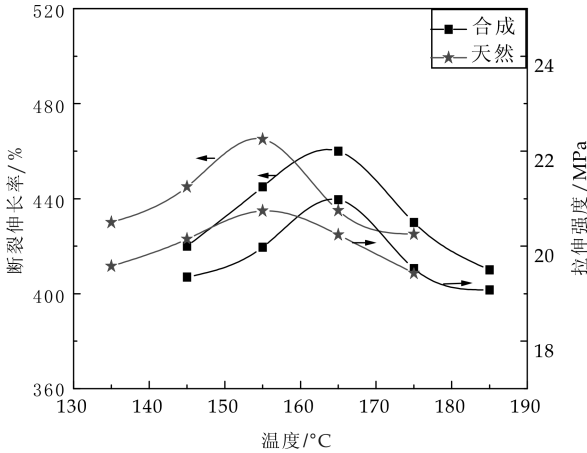


图 3 断裂伸长率和拉伸强度与硫化温度的关系

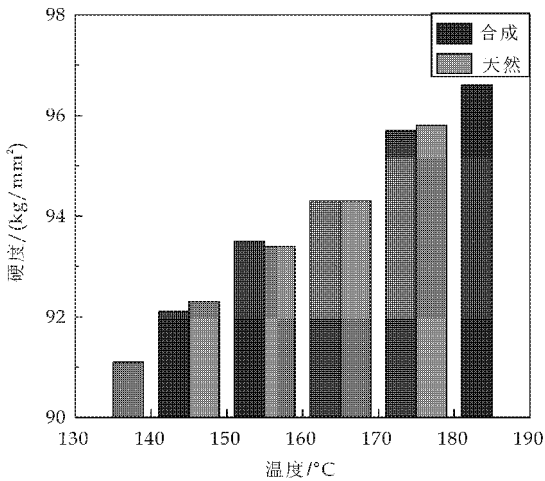


图 4 温度对硬度的影响

中硫用量的增加,交联度也在增加,交联会阻碍杜仲胶在并用体系中的结晶性能,破坏结晶;当体系中硫用量为 1 份时,体系中杜仲胶已基本丧失结晶能力;当硫用量超过 1 份时,虽然杜仲胶在体系中无结晶行为,但此时交联度越来越高,且此时交联点之间的长度逐渐减小,不利于链段的热运动和应力传递,有效网链数减少,网络不能够均匀承载^[5]。

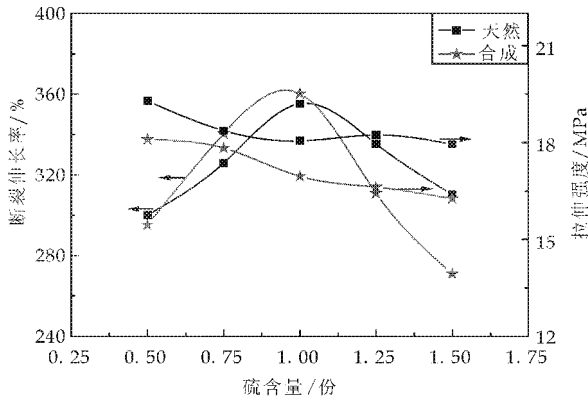


图 5 硫用量对断裂伸长率和拉伸强度的影响

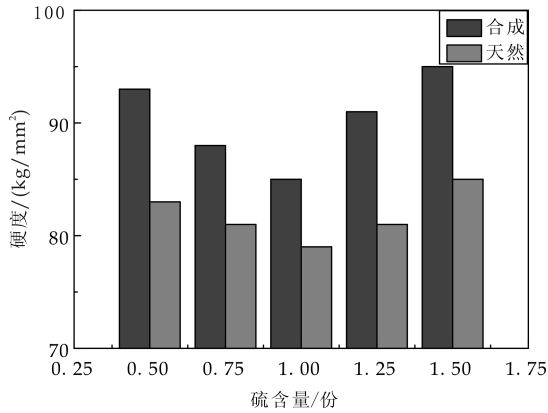


图 6 硫用量对硬度的影响

2.3 HDPE 含量的确定

当 HDPE 含量为 15 份时,两种硫化胶热回复率达最高值为 96.0%、98.0%,冷回复率几乎为 0,其力学性能如图 7、图 8 所示.随着体系中 HDPE 含量的增加,两种硫化胶断裂伸长率呈先增后减的趋势,最大值分别为 375.33%、365.69%;拉伸强度和硬度整体上都呈现递减趋势.这是因为 HDPE 为结晶材料,HDPE 含量的增加使体系中杜仲胶结晶部分结晶形态发生了变化,部分结晶形态被无规插入的 HDPE 所分割,物理交联度下降^[12,13]。

2.4 补强填充体系的确定

当两种体系白炭黑含量分别为 20 份、40 份时,硫化胶热回复率最高为 96.0%、98.0%,冷回复率几乎为 0,其力学性能如图 9、图 10 所示.随着体系中白炭黑含量的增加,硫化胶断裂伸长率逐渐下降,拉伸强度和硬度则逐渐上升.这是因为白炭黑作为补强剂,会增强体系的物理机械性能,但白炭黑过多时,不利于混炼均匀^[14,15]。

2.5 偶联剂含量的确定

当 KH-560 含量为 2 份时,两种硫化胶热回复

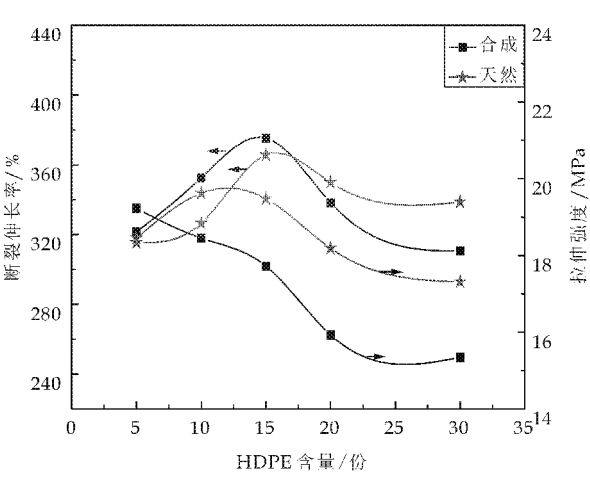


图 7 HDPE 对断裂伸长率和拉伸强度的影响

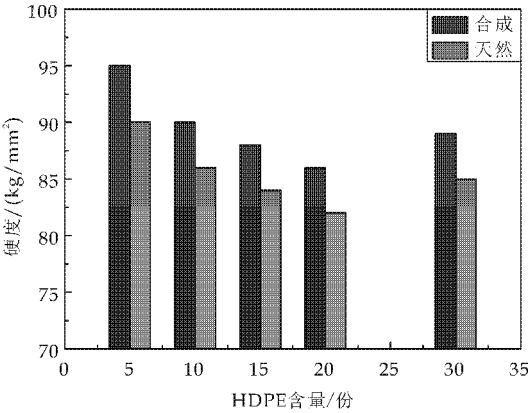


图 8 HDPE 对硬度的影响

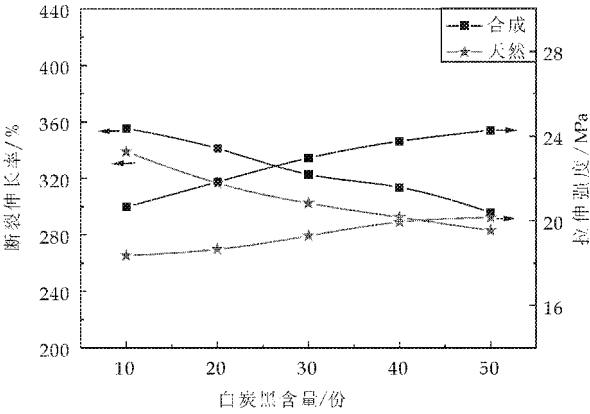


图 9 白炭黑用量对断裂伸长率
和拉伸强度的影响

率均达到最高 98.0%，冷回复率几乎为 0。随着体系中 KH-560 含量的增加，硫化胶的断裂伸长率呈先增后减趋势，断裂伸长率达到最大值 460.39%、440.53%；拉伸强度和硬度则逐渐增加。如图 11、图 12 所示。KH-560 为一种硅烷偶联剂，随着 KH-560 含量的增加，体系的交联度变大，硫化胶的力学性能增加^[16]。

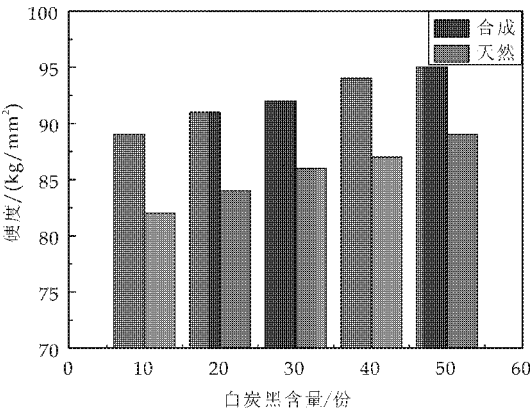


图 10 白炭黑用量对硬度的影响

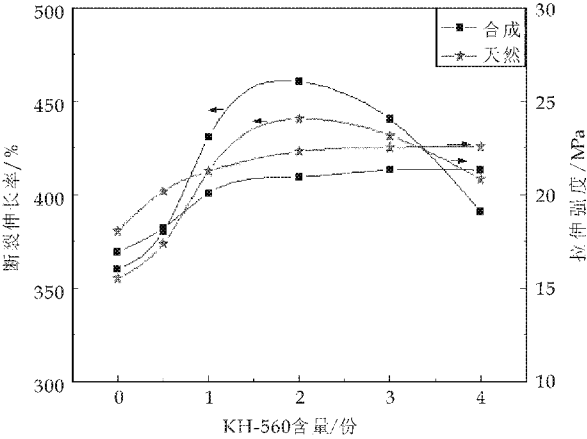


图 11 KH-560 用量对断裂伸长率
和拉伸强度影响

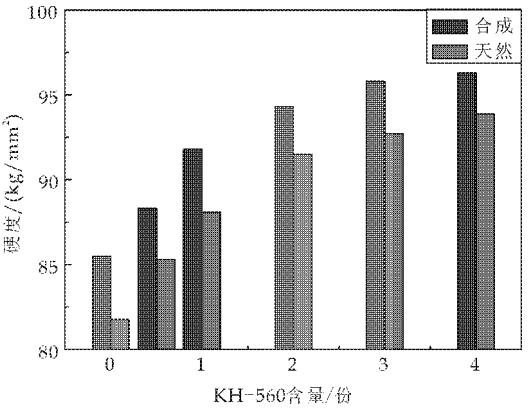


图 12 KH-560 用量对硬度的影响

2.6 硫化橡胶软化点的测定

对最佳配方、最佳工艺条件下制备的硫化胶进行热机械分析，测定出合成杜仲胶硫化胶的软化点大致在 56℃，天然杜仲胶硫化胶的软化点在 53℃。当温度在 56℃、53℃时，硫化胶开始出现明显形变；随后形变逐渐变大，曲线呈上升趋势；当温度高于 165℃时，形变不再随温度的升高而发生明显变化，形变量趋于稳定。

3 结论

(1)合成杜仲胶、天然杜仲胶的最佳硫化温度分别为 165 ℃、155 ℃,硫化时间为 15 min、20 min.

(2)体系中加入 KH-560 后,材料的记忆性和力学性能增强.

(3)合成杜仲胶、天然杜仲胶的软化点分别为 56 ℃、53 ℃,热回复率高且极快,冷回复率几乎为 0.

(4)天然杜仲胶混炼胶的熔点、硬度都比合成杜仲胶混炼胶小,其制品颜色较合成杜仲胶深,其拉伸强度和其它物理性能均与合成杜仲胶差别不大.

参考文献

[1] 林春玲,岳红,瞿润.形状记忆材料杜仲胶的特性及研究进展[J].材料导报,2007,22(8):374-376.
[2] 陈思,宋洪松,张东岳,等.丁腈橡胶/受阻酚 AO-60 复合材料的形状记忆特性[J].合成橡胶工业,2012,35(6):453-457.
[3] 吴有明,齐晷华,周文英,等.形状记忆橡胶研究现状[J].合成橡胶工业,2007,30(4):320-322.
[4] Gary. R. Hamed molecular aspects of the fatigue and fracture of rubber[J]. Rubber Chem. Technol,1994,67:529-536.
[5] 张继川,薛兆弘,严瑞芳,等.天然高分子材料—杜仲胶的研究进展[J].高分子学报,2011(10):1105-1116.

[6] 刘天琦,杨风,方庆红,等.天然胶/杜仲胶共混硫化物结晶性对热致形变回复性能的影响[J].沈阳化工大学学报,2014,28(3):47-50.
[7] 朱峰,岳红,祖恩峰,等.新型功能材料杜仲胶的研究与应用[J].安徽大学学报(自然科学版),2005,29(3):89-92.
[8] 陶国良,孙明,任明.HDPE/硫化胶粉共混材料的研究[J].工程塑料应用,2001,29(10):14-16.
[9] 任庆海,马养民,郭峰.硫化温度对 HDPE 改性杜仲医用胶性能的影响[J].陕西科技大学学报,2013,31(2):53-56.
[10] 姚翔,张萍,赵树高.橡胶硫磺硫化网络结构的研究进展[J].青岛科技大学学报,2003,24(2):145-162.
[11] Xiao Daling,Zhao Xiuying,Feng Yiping,et al. The structure and dynamic properties of thermoplastic polyurethane elastomer/hindered phenol hybrids[J]. Journal of Applied Polymer Science,2010,116(4):2143-2150.
[12] 金鑫,方庆红,胡之朗.杜仲胶增韧玻纤/高密度聚乙烯复合材料的制备及其性能研究[J].塑料工业,2013,41(11):14-17.
[13] Bartczak Z,Argona S,Cohen R E. Toughness mechanism in SEM-I crystalline polymer blends: High density polyethylene toughened with rubbers[J]. Polymer,1999,40:2331-2332.
[14] 张慧军,岳红,庄昌清,等.杜仲胶/天然橡胶/低密度聚乙烯玻璃化温度的 MD 模拟[J].塑料,2011,40(1):100-102.
[15] 刘倩,岳红,江浩,等.杜仲胶/天然橡胶共混物的分子动力学模拟和耗散粒子动力学模拟[J].材料导报,2012,26(3):141-145.
[16] 姜敏,彭少贤,郇华兴.硅烷交联 HDPE/TPI 共混型形状记忆材料的研究[J].塑料科技,2005(1):23-26.

(上接第 72 页)

参考文献

[1] 王金霞.表面活性剂在脱墨过程中的应用[J].造纸化学品,2011,42(4):49-53.
[2] 张昌辉,李临生.浮选、洗涤法脱墨剂的研究[J].日用化学工业,1998(1):14-18.
[3] 任俊莉,刘传富,付英娟,等.旧报纸再生用高效脱墨剂的研究[J].中国造纸,2002,21(3):9-11.
[4] 于海英.MAG-AA 共聚物表面活性剂的合成、复配以及脱墨应用研究[D].西安:陕西科技大学,2005.
[5] 陆伟,高工.废纸脱墨技术与废纸脱墨剂的应用[J].上海造纸,2003,34(1):1-8.
[6] 任静,孙广卫,李海明,等.中性脱墨剂和酶法脱墨国内研究进展[J].中国造纸,2012,31(12):61-64.
[7] 杨亚玲,陈玉蕾,孙超,等.废旧书本纸脱墨剂的选择[J].纸和造纸,2012,31(7):6-8.
[8] 费贵强,沈一丁,王海花.阴离子高分子脱墨剂 P(AA-BE)的制备及其脱墨性能研究[J].造纸化学品,2008,20(2):3-6.

[9] 于海英,沈一丁.马来酸单酯-丙烯酸共聚物的合成及其脱墨效果[J].中华纸业,2005,26(1):43-45.
[10] Mah T,Reid F. Contaminants encountered in washing and flotation deinking processes[J]. Pulp& Paper Canada,1994,95(4):166-172.
[11] Elisa Zeno,Patrick Huber,Xavier Rousset,et al. Enhancement of the flotation deinking selectivity by natural polymeric dispersants[J]. Ind. Eng. Chem. Res.,2010,49(19):9322-9329.
[12] 董炎明,胡晓兰.高分子物理学习指导[M].北京:科学出版社,2005:11-12.
[13] 潘祖仁.高分子化学[M].北京:化学工业出版社,2007:138-139.
[14] 沈一丁.高分子表面活性剂[M].北京:化学工业出版社,2002:37-42.
[15] 徐星喜.阴离子表面活性剂的应用与创新[J].中国洗涤用品工业,2012(8):46-50.
[16] 赵国玺.表面活性剂复配原理[J].石油化工,1987,16(1):45-52.

* 文章编号:1000-5811(2014)05-0078-04

梳状硅破乳剂的溶液性质

费贵强¹, 李 敏¹, 杨 剑², 王海花¹, 王 佼¹

(1. 陕西科技大学 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 中国石油长庆油田 第一采油厂, 陕西 延安 716000)

摘 要:采用氢硅加成法,用不同含氢量的含氢硅油和聚醚制备得到了一系列具有梳状结构的非离子有机硅聚醚破乳剂(PESO).利用红外光谱对产物的结构进行了表征,采用表面张力、界面张力、粒度和破乳对 PESO 破乳剂进行性能检测.结果表明:随着含氢硅油(PHMS)含氢量的增加,PESO 破乳剂的平均粒径增大且分布变宽,破乳性能减弱.当 PHMS 含氢量由 1.6%降至 0.18%时,CMC 由 0.808 g/L 降至 0.646 g/L, γ_{CMC} 可降至 22.03 mN/m,脱水率高达 85%.

关键词:梳状结构;有机硅聚醚破乳剂;表面张力;界面张力;破乳性能
中图法分类号:O631.4 **文献标识码:**A

Solution properties of comb structure silicon demulsifier

FEI Gui-qiang¹, LI Min¹, YANG Jian², WANG Hai-hua¹, WANG Jiao¹

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. The First Production Plant of Petrochina Changqing Oilfield, Yan'an 716000, China)

Abstract:A series of non-ionic organosilicone surfactants with comb structure (PESO) was prepared through hydrosilylation method. Silicone polyether surfactant was synthesized by the addition reaction of silicone oil with different hydrogen contents and allyl polyether. The structure and solution property of PESO polymers were characterized via infrared spectroscopy, surface tension, interfacial tension, particle size and demulsification performance. The results showed that the average size of micelles increases with increasing the hydrogen content. However, the demulsification of PESO decreases. When the hydrogen content of PHMS decreases from 1.6% to 0.18%, the value of CMC decreases from 0.808 g/L to 0.646 g/L. The surface tension is low to 22.03 mN/m. The dehydration rate is high to 85%.

Key words:comb structure; silicone polyether demulsifiers; surface tension; interfacial tension; demulsification performance

* 收稿日期:2014-06-17

基金项目:国家自然科学基金项目(21204046);陕西省科技厅科学技术研究发展计划项目(2013KJXX-77);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ09-17)

作者简介:费贵强(1980—),男,江苏盐城人,教授,博士,研究方向:精细高分子、有机高分子功能材料合成以及天然产物化学

0 引言

许多油田已经进入三次采油阶段,原油中的水分、胶质、沥青质、矿物质、无机盐离子及相关化学助剂的含量相对较高,地面采出液处理难度不断加大,开采成本不断增加.而高效破乳剂具有破乳能力强、破乳速率快、破乳效果好等优点,能够降低原油开采成本,节约能源^[1-4],常用的破乳剂是非离子型聚醚类破乳剂^[5-8].目前对聚醚类破乳剂的合成及改性有很多,但对于不同含氢量的含氢硅油与聚醚合成的破乳剂的溶液性质和破乳效果鲜见报道,因此,本文采用催化剂分段滴加法并加入阻聚剂将聚醚(Y-1)接枝到四种不同含氢量的硅油(PHMS)上,检测不同含氢量对合成的破乳剂(PESO)的溶液性质及破乳性能的影响.

1 实验部分

1.1 实验原料及仪器

含氢硅油(PHMS):氢含量分别为0.18%、0.35%、0.75%、1.6%,工业品,东莞市弘亚有机硅有限公司;烯丙基聚醚(Y-1):工业品,南通市晗泰化工有限公司;氯铂酸:分析纯,天津市赢达稀贵化学试剂厂;异丙醇(IPA):分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;无水乙醇(ET):分析纯,天津市滨海科迪化学试剂有限公司;超纯水(电阻率18.2 MΩ·cm);降沟原油.

VECTOR-22 型傅立叶变换红外光谱仪(德国 Bruker 公司);DCAT 21 型全自动表面张力仪(德国 Dataphysics);TX-500D 界面张力仪(北京北信科仪分析仪器有限公司);Zetasizer Nano-ZS 型动态激光光散射仪测定乳液粒径大小及粒径分布(英国 Malvern 公司).

1.2 有机硅破乳剂 PESO 的合成

在装配有磁力搅拌器的 250 mL 干燥的三口

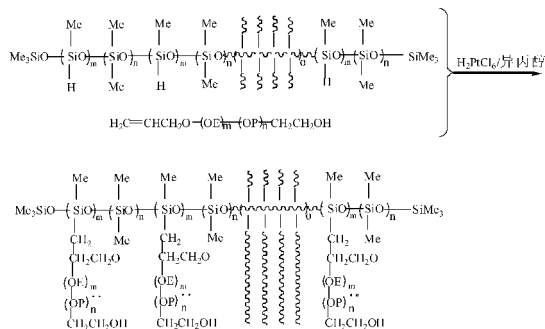


图 1 有机硅破乳剂的反应方程式

烧瓶中加入一定量的聚醚(Y-1),含氢硅油(PHMS)和异丙醇,加热至90℃,先滴加少量氯铂酸催化剂(用异丙醇稀释成1%),搅拌反应1 h后再滴加适量催化剂,继续反应4 h.反应结束后,得到金黄色透明液体——有机硅破乳剂PESO,待冷却后装瓶保存即可.有机硅聚醚PESO合成的反应物用量如表1所示,反应方程式如图1所示.

表 1 PESO 的合成方案

样品	含氢硅油的含氢量	硅油聚醚质量比
PESO1	PHMS1 (0.18%)	1 : 1
PESO2	PHMS2 (0.35%)	1 : 1
PESO3	PHMS3 (0.75%)	1 : 1
PESO4	PHMS4 (1.6%)	1 : 1

1.3 结构表征

红外光谱(IR):采用涂膜制样,扫描范围为4 000~400 cm^{-1} ,于室温下测定.测试采用德国Bruker公司的VECTOR-22型傅立叶变换红外光谱仪.

1.4 性能检测

(1)破乳性能测试:油样采用降沟低含沥青质的原油,水样为蒸馏水。原油乳化按照油水体积比为1:1,摇动200次使油水乳化,采用破乳温度50℃下恒温0.5h,加入破乳剂(质量分数为0.4%),再次摇动200次,记录0.5h的脱水率,并以脱水率衡量破乳剂,原油脱水率=(脱出水体积/乳状液中水的总体积)×100%。

(2) 表面张力的测定: 采用德国 Dataphysics DCAT 21 型全自动表面张力仪, 测试温度 25 °C, 测定不同浓度下 PESO 系列表面活性剂的表面张力。

(3)界面张力测定:五千的矿化度,配制成 0.2%的溶液,用原油在 40℃下测试的.测试采用北京北信科仪分析仪器有限公司, TX-500D 界面张力仪.

(4) PESO 的胶束尺寸的测定: 在 25 °C 下采用 Zano ZS 3500 型 Zeta 电位粒径分析仪, 测定了 PESO 聚合物聚集体胶束粒径的大小及分布情况, 入射角为 90 °。

2 结果与讨论

2.1 产物结构表征

PESO1 谱图: 3 496 cm^{-1} 处的峰为烯丙基聚醚中 $-\text{OH}$ 峰; 2 970 cm^{-1} , 2 868 cm^{-1} , 分别为 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 特征伸缩频率吸收峰; 1 645 cm^{-1} 处的峰为 $\text{C}=\text{C}$ 的特征伸缩频率吸收峰. PHMS1

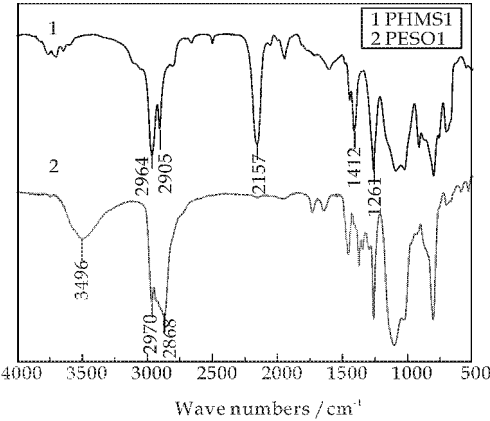


图 2 硅油 PHMS1 和有机硅聚醚 PESO1 的红外谱图

谱图: 2 964 cm^{-1} , 2 905 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_3$ 的双重峰; 2 157 cm^{-1} 的峰为 $\text{Si}-\text{H}$ 特征伸缩频率吸收峰; 1 412 cm^{-1} 的峰为 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲振动吸收峰; 1 261 cm^{-1} 的峰为 $\text{Si}-\text{C}$ 特征伸缩频率吸收峰. 结合二者的红外谱图发现 2 157 cm^{-1} 的 $\text{Si}-\text{H}$ 特征伸缩频率吸收峰已经消失, 说明含氢硅油已反应完全了.

2.2 性能检测

2.2.1 破乳剂性能评价

固定含氢硅油 (PHMS) 与聚醚 (Y-1) 的质量比 1 : 1, 分析不同含氢量对合成的破乳剂的破乳效果的影响. 用瓶试法进行评价, 读出恒温 60 $^{\circ}\text{C}$, 0.5 h 时脱水量, 计算脱水率 (如表 2 所示)^[9].

表 2 含氢量对破乳剂性能的影响

破乳剂	脱水率/%	水色	油水界面	挂壁情况
PESO1 (0.18%)	85%	透明	整齐	无
PESO2 (0.35%)	82.6%	透明	整齐	无
PESO3 (0.75%)	80%	微黄	较齐	微
PESO4 (1.6%)	78.3%	微黄	乳化层	微

由表 2 知随着硅油含氢量 $h(\text{PHMS})$ 的增加, PESO 的脱水性能也随之减弱, 这是因为含有机硅破乳剂分子结构内疏水基团中带有硅氧烷烃或硅烷链的破乳效果要比烃链或醚键的好, 因此随着 $h(\text{PHMS})$ 的增加, 聚醚接枝率增加, 破乳剂分子中的亲水基 $-\text{OH}$ 增加, 脱水性能随之减弱, 另一方面, $h(\text{PHMS})$ 的增加, 会导致产物中交联物增多, 破乳剂在水中分散性, 稳定性也会降低.

2.2.2 表面性能

图 3 为 25 $^{\circ}\text{C}$ 时 PESO 系列破乳剂的表面张力

等温线. 图中所有表面活性剂的表面张力均随着其浓度的增加而降低, 浓度达到一定值时, 表面张力等温线出现一转折点, 继续增加其浓度, 表面张力基本不变, 此转折点所对应的浓度即为临界胶束浓度 (CMC). 由图亦可知随 $h(\text{PHMS})$ 的降低, PESO 聚合物溶液的表面张力逐渐降低. 这主要是因为随着 $h(\text{PHMS})$ 的降低, 接枝到硅油上的聚醚越来越少, 疏水性增强, 更多的聚合物分子脱离溶液本体相进入空气/水界面, 导致 PESO 聚合物降低溶液表面张力的能力提高; 另一方面随着疏水性的增加表面活性剂分子更易在溶液中缔合形成胶束, 致使临界胶束浓度随着 $h(\text{PHMS})$ 用量的增加而减小^[9,10].

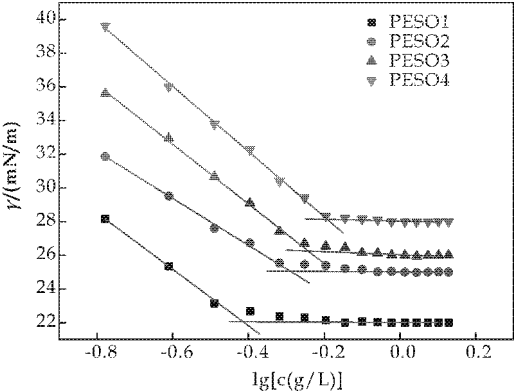


图 3 $h(\text{PHMS})$ 对 PESO 系列破乳剂表面张力的影响

2.2.3 油水界面张力

有机硅聚醚破乳剂 (PESO) 由于其独特的梳状结构, 分子上的分支甚多, 当其吸附于界面上时, 极性基团 (聚氧乙烯链) 和非极性部分 (聚氧丙烯链) 皆甚大, 后者还含有醚键的氧原子, 且用于破乳的量又不大, 预料吸附分子大致是平躺于界面上, 分子间不易排列紧密, 界面层厚度不大, 分子间作用也不太强, 故膜强度较差易于破乳^[11-13], 由图 4 可知含氢量越低, 破乳剂的界面张力越低, 界面活性越高, 有利于油水乳状液的破乳脱水. 这主要是由于含氢量越高, 生成的交联物越多, 打乱了破乳剂分子在界面上吸附的方式, 分子间的排列改变, 分子间作用力改变, 膜强度的变化影响了破乳效果.

2.2.4 平均粒径分布

PESO 系列破乳剂是通过硅氢加成将亲水单体聚醚接枝到含氢硅油上, 一方面, 含氢硅油的含氢量越多, 聚醚的接入量越多, 形成的胶束尺寸越大, 因此, 含氢量 $h(\text{PHMS})$ 从 0.35 增至 1.6 时, 形成的胶束平均粒径从 46.44 nm 增至 189.1 nm;

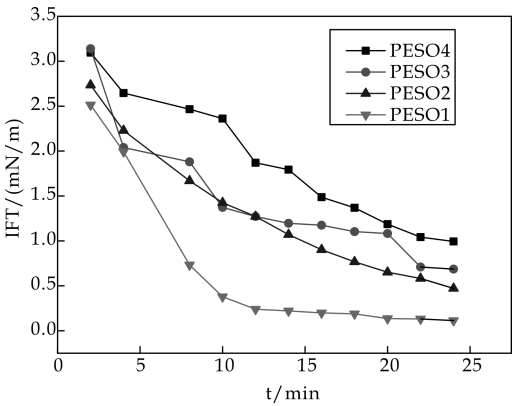


图 4 h(PHMS)对 PESO 系列破乳剂界面张力的影响

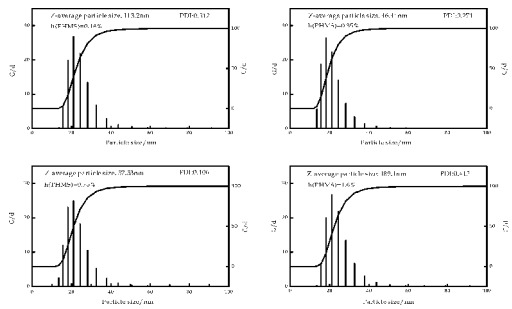


图 5 h(PHMS)对 PESO 系列破乳剂粒径的影响

另一方面,随着含氢量的增加,反应越来越剧烈,生成的交联物也增多^[13-15],分子量分布不均匀,因此 h(PHMS)从 0.35 增至 1.6 时,粒度多分散系数 PDI 从 0.271 增至 0.413,而 h(PHMS)=0.18 时,含氢量太低,有部分聚醚未完成接枝反应,因此平均粒径较大,分布也较宽。

3 结论

- (1)采用 IR 光谱对产物进行了结构表征,证明以 Y-1 为亲水单体,PHMS 为亲油单体通过硅氢加成反应合成的产物 PESO 确实是目标产物。
- (2)表/界面张力的测定表明随着 h(PHMS)的增加,表/界面张力升高,表/界面活性降低,CMC 逐渐增大,破乳脱水性能下降。
- (3)采用电位粒径分析仪测定了 PESO 破乳剂胶束粒径的大小及分布情况得知随着疏h(PHMS)

的增加,PESO 系列共聚物胶束的粒径越来越大,分布越来越广。

参考文献

[1] John son R E,Kennelly R Q,Schwarz J R. Chemical and physical applications in treating produced-fluid emulsions of the Bell C reek miceller/polymer flood[J]. SPE Production Engineering,1988(5):210-216.

[2] 孙岩波,肖占利,陈 娟,等. 注聚区采出液原油破乳及污水处理[J]. 油气田地面工程,2004,23(5):51.

[3] 何 刚,万世清,李 强. 含聚采出液三相分离技术的研究与应用[J]. 石油机械,2005,33(8):35-37.

[4] 付亚荣,陈宝新,蔡远红,等. 稠油油藏聚驱后采出液脱水用破乳剂[J]. 油田化学,2007,24(3):217-218,257.

[5] 徐家业,马希斐,陈仕佳,等. 聚醚类破乳剂的扩链与支化改性[J]. 石油学报(石油化工),2007,23(2):101-103.

[6] 蒋明康,郭丽梅,刘宏魏. 丙烯酸类共聚醚原油破乳剂的制备[J]. 精细石油化工,2007,24(6):58-63.

[7] 周继柱,张 巍,檀国荣,等. 聚酰胺-胺星形聚醚原油破乳剂的合成与性能[J]. 精细石油化工,2008,25(5):5-9.

[8] 周继柱. 原油乳状液的稳定性及 Dendrimer 聚醚破乳剂的合成研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学,2008.

[9] 牟 静. 两亲无规共聚物表面活性剂的合成、溶液性质及其作为导电材料掺杂剂的研究[D]. 西安: 陕西科技大学,2013.

[10] Ezzell S A,Mc Cormick C L. Water-soluble copolymers. 39. synthesis and solution properties of associative acrylamido copolymers with pyrenesulfonamide fluorescence labels[J]. Macromolecules,1992,25(7):1 881-1 886.

[11] 康万利,张红艳,李道山,等. 破乳剂对油水界面膜作用机理研究[J]. 物理化学学报,2004,20(2):194-198.

[12] 冷翠婷,李小瑞,费贵强,等. 磺酸基改性梳状有机硅聚醚破乳剂的制备及性能分析[J]. 东北石油大学学报,2012,36(6):88- 92.

[13] 檀国荣,邹立壮,王金木. 破乳剂结构对原油破乳效果影响的研究[J]. 钻采工艺,2006,29(1):74-75.

[14] Caemen R,Thierry H,Aurelia L. Siloxane surfactants in polymer nanoparticles formulatio[J]. Applied Organometallic Chemistry,2006,20(4):235-245.

[15] 樊 强. 聚醚改性有机硅表面活性剂的合成及性能研究 [D]. 西安: 陕西科技大学,2012.



* 文章编号:1000-5811(2014)05-0082-04

氧化胺型清洁压裂液的制备及室内评价

李刚辉¹, 周 雷¹, 阿尔吐克², 崔争攀³

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021; 2. 新疆油田公司勘探开发研究院, 新疆 克拉玛依 834000; 3. 长庆油田公司 超低渗透油藏第二项目部, 甘肃 庆阳 745100)

摘 要:以油酸酰胺丙基二甲基叔胺、过氧化氢为原料制备出油酸酰胺丙基二甲基氧化叔胺(OADO)稠化剂. 研究了冰乙酸、氯化铵添加量对 OADO 稠化性能的影响, 检测了压裂液的耐温性、耐剪切性、悬砂性、耐酸碱性和破胶性. 结果表明, $m(\text{氯化铵}) : m(\text{冰乙酸}) : m(\text{OADO}) : m(\text{水})$ 为 0.5 : 1 : 1.5 : 100 时, 压裂液 pH 值为 6.0, 粘度可达到 $82 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, 70°C 时可有效悬砂, 剪切 60 min 后粘度仍大于 $25 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, 当压裂液中煤油含量大于 0.8% 时, 120 min 内可完全破胶.

关键词:清洁压裂液; 氧化胺; 油酸酰胺丙基二甲基氧化叔胺; 流变性能; 室内评价

中图法分类号:TE357.1⁺2

文献标识码:A

Preparation and laboratory of amine oxides clean fracturing fluid

LI Gang-hui¹, ZHOU Lei¹, A Er Tu-ke², CUI Zheng-pan³

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina Xinjiang Oilfield Company, Karamay 834000, China; 3. The Second Project Department of Super-low Permeability Reservoir, Changqing Oilfield Company, Qingyang 745100, China)

Abstract: The thickener of oleic amidopropyl dimethyl amine oxide (OADO) was prepared by oleic amidopropyl dimethylamine and hydrogen peroxide. The influences of the addition of acetic acid and ammonium chloride on the thickening property of OADO were studied. Meanwhile, the temperature resistance, shearing resistance, suspended sand performance, acid and alkaline resistance and gel breaking property of fracturing fluid were also studied. The results show that the pH value of clean fracturing fluid was 6.0 and the viscosity can reach $82 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ when ammonium chlorid, acetic acid, OADO and water were mixed at the mass ratio of 0.5 : 1 : 1.5 : 100. The clean fracturing fluid can suspend sand effectively at 70°C and the viscosity still exceeded $25 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ after shearing for 60 minutes. The fracturing fluid can break completely within 2 h when the concentration of kerosene was above 0.8% (wt. %).

Key words: clean fracturing fluid; amine oxide; oleic amidopropyl dimethyl amine oxide; rheological property; laboratory evaluation

0 引言

水基压裂液是水力压裂改造油气层过程中所用的工作液,起着传递压力、形成水力裂缝、携带支撑剂进入裂缝的作用.与常规的聚合物压裂液有很大不同,粘弹性表面活性剂压裂液(VES)为小分子,基本上都是含长链烷基的化合物,具有无固相残渣、地层伤害小等优点,属环保型压裂液^[1].目前,常规的VES主要由长链脂肪酸衍生物季铵盐阳离子表面活性剂组成,易受到负电性的岩石表面影响,使得阳离子表面活性剂在地层中发生严重的吸附滞留现象,引起润湿反转,从而造成地层伤害^[2,3].

脂肪酰胺丙基二甲基氧化叔胺是一种弱阳离子型表面活性剂,具有优良的增稠、稳泡、乳化和抗静电等表面性能,与阴离子、阳离子和非离子表面活性剂的协同效应良好,对皮肤和毛发具有柔软、保湿和杀菌防霉的作用^[4,5].为了研究氧化叔胺的合成与性能,曹亚峰等^[6]探索了氧化叔胺的合成方法,方灵丹等^[7]研究了不同碳链的脂肪酰胺氧化胺的去污、润湿、增稠等性能.刘庆刚等^[8]研究了不同脂肪链氧化胺的增稠性能.

但关于脂肪酰胺丙基二甲基氧化叔胺作为稠化剂、制备弱酸性清洁压裂液的研究鲜有报道.本文利用油酸酰胺丙基二甲基叔胺和双氧水为原料,柠檬酸为催化剂合成油酸酰胺丙基二甲基氧化叔胺(OADO).同时,探讨了OADO在无机盐、无机酸中的增稠性,检测了压裂液的耐温性、耐剪切性、悬砂性、耐酸碱性和破胶性.

1 实验部分

1.1 主要原料

油酸酰胺丙基二甲基叔胺,工业纯,武汉欧拜科技有限公司;过氧化氢(30%),分析纯,天津市致远化学试剂有限公司;柠檬酸,分析纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司;冰醋酸,分析纯,天津市百世化工有限公司;氯化铵,分析纯,西安化学试剂厂;流变仪AR2000,美国TA公司.

1.2 OADO的制备

在带搅拌器,冷凝器和滴液漏斗的干燥三口烧瓶中加入叔胺,柠檬酸,升温至60℃,用过氧化氢滴定0.5h,完成后升温至80℃,保温5h,得到淡黄色膏状固体,即为OADO.其中, $n(\text{叔胺}):n(\text{双氧水})=1:1.15$,柠檬酸占总质量的0.5%.

1.3 OADO清洁压裂液性能评价

压裂液的配制:将OADO溶于水中,配制一定浓度的OADO溶液,加入一定量的氯化铵和冰乙酸,搅拌至形成均匀凝胶.

压裂液的评价:参照SY/T 6376-2008《压裂液通用技术条件》评定方法和评价标准对OADO清洁压裂液的耐温、耐剪切、悬砂、耐酸碱和破胶等基本性能进行室内评价.

2 结果与讨论

2.1 无机盐和无机酸对OADO增稠性的影响

OADO在溶液中之所以会形成胶束是由于其疏水基的相互作用,长链烷基氧化胺的浓度达到CMC时,即形成球状胶束,其亲水基—N—O处于球表面,使胶束成为亲水性,能稳定的分布在水中.OADO作为弱阳离子表面活性剂,随着在水中浓度增加,其分子将聚集形成棒状、球状和蠕虫状胶束,进而形成透明粘弹性胶冻.无机盐和无机酸的加入主要是平衡体系电荷或压缩胶束结构、增加胶束聚集,使胶束成长至一定程度.变长的蠕虫状胶束将相互缠结,从而在体系中形成犹如均匀絮凝体似的空间网状结构,即粘弹性压裂液^[9-12].

本实验以1.5%的OADO溶液为基液,加入一定量的氯化铵、冰乙酸,检测其对基液增稠性的影响,结果如图1所示.

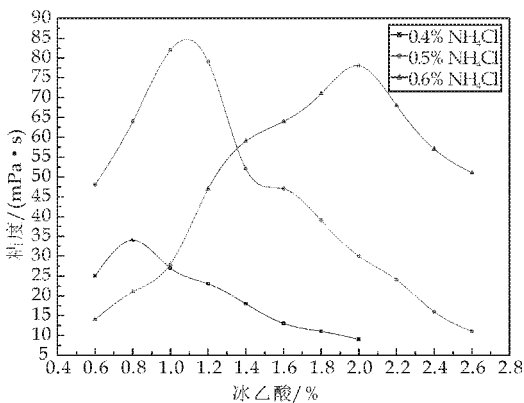


图1 压裂液表观黏度随氯化铵、冰乙酸加入量的变化曲线

由图1可以看出,在加入0.4%氯化铵时,随着加入酸量的增加,压裂液体系粘度先增大后减小,这是因为乙酸根阴离子与氧化胺分子和胶束发生强烈的静电相互作用,一方面被吸引在表面活性剂分子周围,一方面嵌入胶束内部,通过电荷中和来压缩氧化胺分子极性头的水化层和胶束的双电层,使

胶束得以增长.但是随着冰乙酸的增加,体系酸化, H^+ 浓度增加,与 OADO 形成氢键,使胶束中棒状分子间结合作用减弱,体系粘度下降.随着氯化铵用量增加,体系的 CMC 值降低,胶束聚集数增加,体系粘度增加.由图 1 中数据可知,加入 0.5% 氯化铵和 1.0% 冰乙酸时体系粘度最大.

2.2 悬砂性

在压裂施工中,压裂液的主要作用是造缝和输送支撑剂,因而其悬砂性是检测其流变性能的重要标准.对压裂液悬浮能力的大小衡量,目前尚无统一的标准,通常用支撑剂颗粒在压裂液中的自由沉降速度来表示.一般认为,最佳单颗粒沉降速度小于 0.08 mm/s,允许沉降速度在 0.08~0.80 mm/s 范围内.本实验采用静态法测定沙粒沉降速度^[13].

将复配好的压裂液加入 100 mL 量筒中,量取液面高度,将选取好的沙粒轻放在液面,记录第一颗沙粒从页面到达量筒底部的时间.

沉降速度(v)=液面高度(h)/沉降时间(t)

表 1 沉沙速率

砂比/%	沉沙速率/(mm/s)		
	50 ℃	70 ℃	90℃
单个	—	0.127 6	0.768 4
10	0.065 0	0.165 6	0.866 7
20	0.078 4	0.238 5	1.625 0
30	0.074 3	0.267 1	3.183 7
40	0.092 8	0.276 6	11.142 9

从表 1 可以看出,该体系在 70 ℃ 以下具有很好的悬砂性.一般认为,常规压裂液悬砂能力主要取决于粘度,即压裂液的粘度越大,其悬砂能力越强.而对于清洁压裂液,其悬砂能力主要取决于其弹性性质和压裂液内部棒状胶束相互缠绕形成的网络结构.

2.3 耐温性

清洁压裂液的粘度一般随着温度的升高而降低,但是在实际的压裂应用中,要求其在较高温度下仍具有粘度,以便携带沙粒.而国外现场应用表明,其粘度仅 25 mPa·s 时也能非常有效地悬砂.本实验从 30 ℃ 开始升温,剪切速率 170 s⁻¹,升温速率为 3±0.2 ℃,以检测温度对其粘度的影响.结果如图 2 所示.

从图 2 可以看出,随着温度的升高,压裂液粘度下降.但在温度到达 45 ℃ 之前,压裂液粘度下降迅速.从 45 ℃ 到 70 ℃,压裂液粘度下降变缓,但在 70 ℃ 时,粘度仍大于 25 mPa·s,仍能有效悬砂.

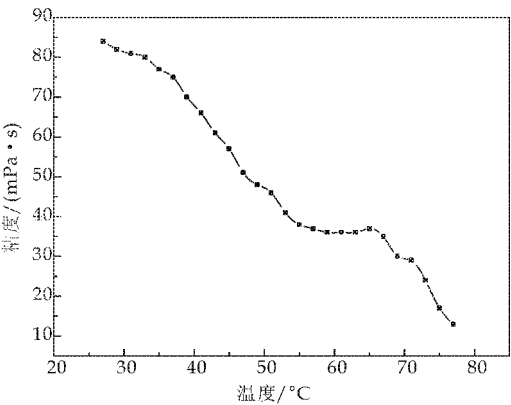


图 2 温度对压裂液粘度的影响曲线

2.4 耐剪切性

在压裂液携砂进入地层后,会受到地层温度上升、机械剪切的影响.因此,在不同温度下压裂液的耐剪切性也是其实际应用的重要影响因素.本实验在剪切速率 170 s⁻¹,固定温度下测定其耐剪切曲线,结果如图 3 所示.

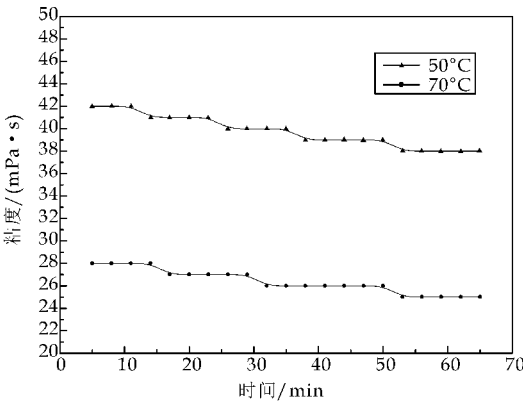


图 3 耐剪切曲线

从图 3 可知,在不同温度下随着剪切时间增长,压裂液的粘度只有略微的下降.70 ℃ 时,剪切 60 min 后压裂液粘度仍大于 25 mPa·s,说明压裂液具有很好的耐剪切性能.

2.5 pH 值的影响

压裂液配制完成后显弱酸性,其 pH 值为 6.0.本实验将压裂液 pH 调至不同值,观察凝胶现象,并在 30 ℃、170 s⁻¹ 下测定其表观粘度,结果如图 4 所示.

从图 4 中可以看出,压裂液耐酸碱性能较好,在 pH 值为 4~7 时,粘度均大于 25 mPa·s.

2.6 破胶性

常规水基压裂液破胶时需要加入破胶剂,而清洁压裂液冻胶遇适量地层水和油气时,会引起表活

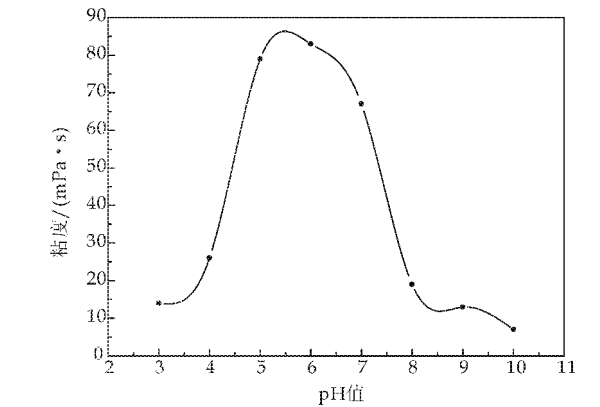


图 4 pH 值影响曲线

剂与盐的分子间作用距离增加,蠕虫状胶束的相互缠结状态受到破坏,甚至蠕虫状胶束解体成简单胶束,这些皆使冻胶体系产生自动破胶. 本实验将煤油与粘弹液按照不同比例混合,在 60 ℃ 水浴中静置,检测其在不同时间、剪切速率 100 s⁻¹ 下的粘度^[14]. 结果如表 2 所示.

表 2 不同煤油浓度下压裂液粘度随时间变化情况

煤油含量 /(wt%)	粘度/(mPa·s)				
	30 min	60 min	90 min	120 min	150 min
0.2	73	64	37	19	7
0.4	56	39	18	8	4
0.8	37	24	11	5	—
1	21	9	5	—	—
2	14	5	—	—	—

从表 2 中可以看出,随着煤油浓度增大,压裂液破胶时间显著缩短. 在煤油浓度大于 0.8% 时,120 min 内可以破胶.

3 结论

(1)以油酸酰胺丙基二甲基叔胺和柠檬酸为原料,过氧化氢为催化剂成功制备出 OADO.

(2) $m(\text{OADO}) : m(\text{冰乙酸}) : m(\text{氯化铵}) : m(\text{水})$ 为 1.5 : 1 : 0.5 : 100 时,压裂液粘度可达

到 82 mPa·s,70 ℃ 时剪 60 min 后粘度仍大于 25 mPa·s,可以有效悬砂. 在煤油浓度大于 0.8% 时,120 min 内可自动破胶.

参考文献

[1] 罗明良,贾自龙,刘佳林,等. 压裂酸化用粘弹性表面活性剂溶液研究进展[J]. 应用化工,2010,39(6):912-915.

[2] 陈 馥,王安培,李凤霞,等. 国外清洁压裂液的研究进展[J]. 西南石油学院学报,2002,24(5):65-67.

[3] 白庆华,李鸿义. 增稠剂的研究进展[J]. 河北化工,2011,34(7):46-48.

[4] 梁汉国. 氧化胺型表面活性剂[J]. 广东化工,1993,20(4):11-14.

[5] 郑保山,郑 薇. 表面活性剂及洗涤剂[J]. 精细石油化工文摘,1996(7):26-35.

[6] 曹亚峰,程菊花,崔 励,等. 氧化叔胺合成工艺的改进及反应研究[J]. 大连轻工业学院学报,1996,16(1):26-29.

[7] 方灵丹,夏雄燕,雷小英,等. 脂肪酰胺丙基氧化胺的性能及应用研究[J]. 日用化学品科学,2010,33(5):22-24.

[8] 刘庆刚,刘机灵,黄奇然. 脂肪酰胺丙基二甲基氧化胺的合成及在酸性体系中的增稠研究[J]. 日用化学品科学,2012,35(5):28-31.

[9] 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.

[10] 李圣涛. 压裂用粘弹性表面活性剂的合成及其结构与性能研究[D]. 成都:西南石油大学,2006.

[11] Kadoma I A, van Egmond J W. Shear-enhanced orientation and concentration fluctuations in wormlike micelles: Effect of salt[J]. Langmuir,1997,17(13):4 551-4 561.

[12] Hu Y T, Boltenhagen P, Pine D J. Shear thickening in low-concentration solutions of wormlike micelles. I. direct visualization of transient behavior and phase transitions[J]. Journal of Rheology,1998,42:1 185.

[13] 赵秀波. 粘弹性表面活性剂合成及其作为稠化剂的酸性清洁压裂液性能研究[D]. 西安:陕西科技大学,2012.

[14] 刘 治. 弱酸性低伤害压裂液体系的室内研究[D]. 大庆:东北石油大学,2012.



* 文章编号:1000-5811(2014)05-0086-05

金磁纳米微粒表面蛋白偶联率的测定

杨 冬¹, 马建中^{2*}, 高 敏³, 崔亚丽³

(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 资源与环境学院, 陕西 西安 710021; 3. 西北大学 生命科学学院, 陕西 西安 710069)

摘 要:金磁纳米微粒因兼具独特的光学性质及超顺磁性而受到广泛关注. 对这种复合材料表面标记蛋白的定量为后续应用提供了必要的前提, 也为免疫探针的构建提供了空间分布的基本信息. 鉴于此, 本研究对金磁纳米微粒表面偶联蛋白进行定量. 表面改性的金磁纳米微粒表面含有大量羧基, 为后续的蛋白偶联提供了偶联位点, 以碳二亚胺(EDC)作为连接因子可将链亲合素(SA)化学键合于金磁纳米微粒表面. 为得到准确的蛋白偶联率, 以三氯乙酸排除 EDC 对 Lowry 法的干扰, 结合金磁纳米微粒密度的计算以及 SA 的相对分子量, 可以确定其偶联率为 18 个 SA/金磁微粒.

关键词:偶联率; 金磁纳米微粒; Lowry 法; EDC 干扰

中图法分类号:O652.7 **文献标识码:**A

Coupling efficiency measurement of proteins immobilized on gold magnetic nanoparticle's surface

YANG Dong¹, MA Jian-zhong^{2*}, GAO Min³, CUI Ya-Li³

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Resources and Environment, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 3. College of Life Science, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: Gold magnetic nanoparticles have attracted considerable interest in biomedicine fields due to their unique optical properties and super paramagnetism. The determination of protein content provide prerequisite for further applications and necessary messages to investigate the micro-construction of immunoassay probe based on gold magnetic nanoparticle, so we studied coupling efficiency of streptavidin (SA) immobilizing on the composite nanoparticle's surface in this paper. In order to achieve the greatest coupling efficiency, particles were firstly coated by polymers to get plenty carboxyl groups on the surface, then 1-(3-dimethylaminopropyl)-3-ethyl carbodiimide hydrochloride(EDC) was explored as a linker to achieve chemical bond. During the process of protein determination, trichloroacetic acid was used to remove the interference of EDC in Lowry method. At last the coupling efficiency about 18

* 收稿日期:2014-07-02

基金项目:陕西省科技厅自然科学基金项目(2012JM2003)

作者简介:杨 冬(1979—),女,河南郾城人,讲师,博士,研究方向:生化分析及生物传感、纳米及介观结构

通讯作者:马建中(1960—),男,山西沁水人,教授,博导,研究方向:无机/有机杂化纳米材料及其与动植物纤维作用机理, majz@sust.edu.cn

SA/nanoparticle was achieved by calculations based on composite nanoparticle's density and streptavidin's relative molecular mass.

Key words: coupling efficiency; gold magnetic nanoparticle; Lowry method; EDC interference

0 引言

金磁纳米微粒是表面包覆金壳的磁性纳米复合微粒,因其兼具胶体金独特的光学性质及磁性材料的超顺磁性,而在生物分离^[1]、免疫学检测^[2]、靶向给药^[3]、基因转导^[4]、固定化酶^[5]等诸多生物学领域中有广泛的应用前景。

当将金磁纳米微粒与生物分子,特别是与免疫活性物质(抗原或抗体)结合并用以免疫检测时,蛋白分子在颗粒表面的有效偶联是构建免疫探针及实施后续检测的前提。其中,偶联率的确定可以为分析蛋白分子在颗粒表面的空间分布提供有效依据,且对检测效果,主要指特异性及灵敏度的评价分析具有现实意义^[6-8]。

基于金磁纳米微粒的表面特性,本实验采用1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺(1-(3-dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide hydrochloride,EDC)作为连接因子,以化学键合的方式将链亲合素(Streptavidin,SA)分子偶联于金磁微粒表面,排除定量方法中的干扰因素和物质,以Lowry蛋白定量法测得准确的偶联率,通过金磁纳米微粒的密度的计算,并结合蛋白分子的分子量计算得出链亲合素在颗粒表面的分布个数,为基于金磁纳米微粒的免疫探针的结构分析提供了一种可靠的方法。

1 实验部分

1.1 主要试剂

金磁纳米微粒,十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),聚丙烯酸钠(PAA),1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐(EDC),链亲合素(SA),三氯乙酸(分析纯),Lowry试剂盒。

1.2 主要仪器

UV-2550型紫外可见分光光度计,日本岛津;VORTEX 1 MS 3型涡旋混匀器,德国IKA;5425D型离心机,德国Eppendorf;5700型傅立叶红外光谱仪,美国Nicolet;电感耦合等离子体原子发射光谱,Thermo Elemental;移液器,德国Eppendorf。

1.3 实验方法

1.3.1 金磁纳米微粒表面修饰及元素分析

取金磁纳米微粒30 mg(5 mg/mL),加入等体积的CTAB溶液(5 mmol/L),搅拌30 min,置于磁性分离器上磁性分离,弃去上清液,以去离子水重悬。加入5 mL聚丙烯酸钠(PAA,1 mg/mL),搅拌60 min,反应结束后弃去上清液,洗涤3次,最后以去离子水定容至10 mL,备用。取1 mL修饰后的金磁纳米微粒于真空烘箱过夜,称重。

将表面修饰的复合粒子稀释成稀溶液,用移液器吸取30 μ L滴加在碳膜覆盖的铜网上,充分干燥后,在透射电子显微镜(TEM)下观察修饰后的微粒分散度及表面形貌。

取一定量的金磁纳米微粒于玻璃皿中,置于80 $^{\circ}$ C的烘箱中干燥过夜。取粉末样品进行红外光谱(FTIR)分析,表征微粒表面特征官能团。

取表面修饰后的微粒10 mg,加入王水溶化,过夜烘干后,以去离子水重悬。采用电感耦合等离子体发射仪(ICP-AES)测定元素金及铁的含量,计算金磁纳米颗粒的密度。

1.3.2 Lowry蛋白定量

(1)标准曲线的绘制

Lowry蛋白定量的原理见文献[9],Lowry试剂盒操作步骤如下:

①分别取 A_2 、 A_3 、 A_1 液体,按1:1:100顺序混合,放置0.5 h后使用。

②取标准品BSA和SA,分别以去离子水稀释为0 μ g/mL、10 μ g/mL、20 μ g/mL、40 μ g/mL、80 μ g/mL、160 μ g/mL、320 μ g/mL、640 μ g/mL、1 280 μ g/mL的标准品系列溶液。

③分别取标准品系列溶液20 μ L,加入A液1 mL,放置0.5 h后加入B液100 μ L,迅速混匀(避光操作),旋转0.5 h,以紫外可见分光光度计测定 A_{750} 值,每个样品做三次平行,取平均值绘制标准曲线。

(2)EDC对蛋白定量的测定干扰规律

配制样品中蛋白含量为50 μ g/mL,EDC终浓度分别为0 μ g/mL、10 μ g/mL、20 μ g/mL、40 μ g/mL、80 μ g/mL、160 μ g/mL、320 μ g/mL、640 μ g/mL、1 280 μ g/mL的样品液系列,按前述方法测定样品的蛋白含量,比较加EDC前后蛋白含量的测定值。

(3)对 EDC 干扰的消除

取样品液 1 mL,加 0.15 mL 三氯乙酸溶液,混匀,室温放置 15 min,4 ℃,12 000 rpm 离心 5 min,小心地吸弃上清,重复上述步骤 2 次,Lowry 法测定蛋白含量.

1.3.3 金磁纳米微粒偶联蛋白及偶联率的计算

取 1 mg 金磁纳米微粒,磁分离弃去上清液,以 0.2 mL 磷酸缓冲液(PB×1,pH 6.7)重悬,加入 20 μg EDC 溶液(10 mg/mL),冰浴超声处理 20 min,加入 SA 溶液(5 mg/mL),使其终浓度为 50 μg/mL,超声处理 60 min,磁分洗涤 3 次,0.2 mL 的 PB 缓冲液 4 ℃ 保存,取浓度 50 μg/mL 的 SA 溶液、磁分得到上清液,以及第一次的洗涤液,分别测定蛋白含量,计算偶联率.

2 结果与讨论

2.1 金磁纳米微粒的表征

金磁纳米微粒的表面修饰原理参见文献[10].从图 1(a)可以看出,采用 CTAB 及 PAA 对微粒表面修饰后,可以得到颜色红亮的微粒溶液.由于金磁纳米微粒的表面等离子体共振现象,金磁纳米微粒在可见光范围内存在一个吸收光谱带,其最大吸收峰位在 540 nm 左右,且其位置会随粒径分布、分散介质的变化及材料表面组成等而产生相应的红移或蓝移[11].当金磁纳米微粒溶液呈现红亮的颜色时,代表其具有良好的分散稳定性.表面修饰后的金磁纳米颗粒为规则的球状(如图 1(b)所示),通过 Nano Measure 计算,其平均粒径为 41.89 nm.

为确定金磁纳米微粒的表面修饰效果,将修饰后的微粒反复洗涤,去除未包裹的 PAA 后,80 ℃ 真空烘箱干燥,以红外光谱分析表面特征官能团.如图 1(c)所示,表面修饰前的金磁微粒的 2 920 cm⁻¹, 2 850 cm⁻¹, 1 401 cm⁻¹, 以及 960 cm⁻¹ 等处的吸收峰来自于表面活性剂 CTAB,即 2 920 cm⁻¹及 2 850 cm⁻¹处的吸收峰来自于 C—H 的对称伸缩振动,1 401 cm⁻¹为 C—H 的不对称振动,而 960 cm⁻¹处的吸收峰则来自于 CTAB 的季胺盐极性头[12,13].中性溶液中,PAA 链上的羧基会部分分解离形成羧酸根,因而在 1 550 cm⁻¹和 1 400 cm⁻¹处出现特征峰[14,15].

对比表面修饰前后的谱图,修饰后的金磁微粒具有来自于聚丙烯酸羧基官能团,表明 PAA 通过羧基与 CTAB 的季胺极性头包裹在了颗粒外层,

形成的聚合物外壳可以为颗粒提供离子稳定性及空间位阻,从而保持颗粒具有良好的分散稳定性[10,16].

通过电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)的元素定量分析(如图 1(d)所示),结果表明表面修饰后的金磁纳米微粒中 Au 含量为 10.8%、Fe 含量约为 16.2%,即:

$$m_{\text{Au}} : m_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 10.8 : 22.4$$

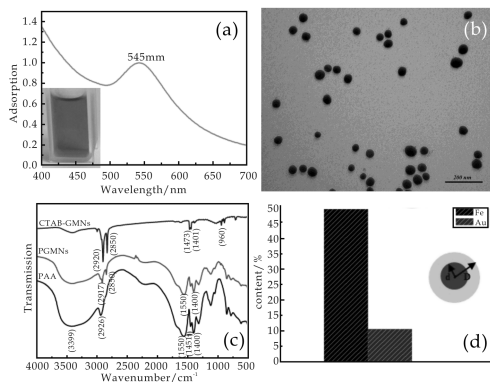
如果将金磁纳米微粒看作是均匀的规则球体颗粒,如图 1(d)所示[17],则其密度计算公式如下:

$$m_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = \rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \times \frac{1}{8} \pi d^3$$

$$m_{\text{Au}} = \rho_{\text{Au}} \times \frac{1}{8} \pi [D^3 - d^3]$$

$$\rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Au}} = 8 \times \frac{m_{\text{Fe}_3\text{O}_4} + m_{\text{Au}}}{\pi D^3}$$

其中, $\rho_{\text{Au}} = 19.3 \times 10^6 \text{ g/m}^3$, $\rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 5.18 \times 10^6 \text{ g/m}^3$,求解出 $d = 14.5 \text{ nm}$,计算出金磁纳米微粒的平均密度为 $\rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Au}} = 18.71 \times 10^6 \text{ g/m}^3$,则金磁纳米微粒的浓度 $N = 1.46 \times 10^{12} \text{ 个/mg}$.



(a)金磁纳米微粒及表面等离子体共振吸收峰 (b)金磁纳米微粒的透射电子显微镜图(TEM) (c)红外光谱谱图(FTIR) (d)电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)表征的元素定量分析

图 1 金磁纳米微粒的表征结果

2.2 蛋白定量的标准曲线

除了操作过于繁琐的凯氏定氮法,以及灵敏度差的紫外吸收法外,还可以应用较为广泛的蛋白定量方法包括考马斯亮蓝法(Bradford 法),二喹啉甲酸法(BCA 法)以及 Lowry 法(Folin-phenol reagent)等.然而,Bradford 法形成的化合物的光吸收值在 595 nm,BCA 法形成的复合物的光吸收值在 562 nm,使得金磁纳米微粒本身特征峰位的移动都会对定量结果产生巨大影响,因而,选择 Lowry 法进行蛋白定量.

以 SA 和 BSA 为标准品绘制得到的标准曲线如图 2 所示. 结果表明, 蛋白含量-吸光度的线性关系都比较显著, 然而两种蛋白得到的标准方程明显存在区别. 这是由于蛋白质中含有酪氨酸和色氨酸残基的量的不同, 导致了等量的不同蛋白所显示的颜色深度不一致, 因而产生了误差^[18]. 因此, 本实验以需要偶联的目标蛋白 SA 作为标准品, 标准方程为 $A = 4.165 \times 10^{-4}c + 0.011$, 标准偏差为 0.994.

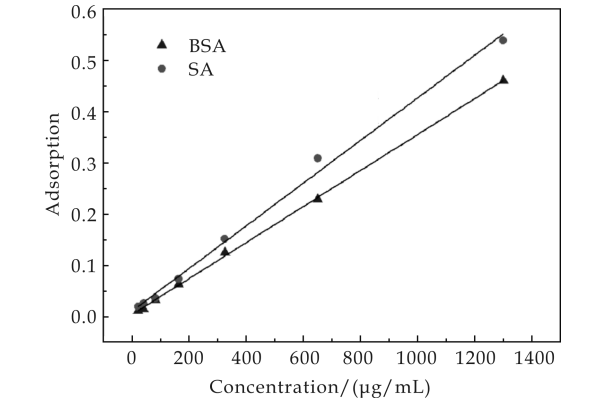


图 2 Lowry 法中以链亲合素(SA)和牛血清蛋白(BSA)作为标准品绘制的标准曲线

2.3 EDC 对蛋白定量的干扰

在纳米粒表面偶联蛋白, 可以通过物理吸附和化学键合的方法. 物理吸附对纳米粒的表面特性要求较高, 吸附于纳米粒表面的蛋白分子易于脱落而重新进入到溶液中, 因而能过物理吸附得到的蛋白标记纳米粒不稳定. 为得到更稳定的蛋白功能化金磁微粒, 我们采用碳二亚胺(EDC)作为连接因子, 通过金磁微粒表面的羧基与肽链上的胺基反应, 将蛋白分子化学键合至金磁纳米微粒表面, 其反应示意图如图 3 所示.

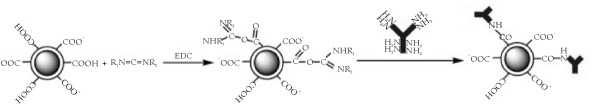


图 3 碳二亚胺(EDC)作为连接因子实现金磁纳米微粒偶联蛋白的示意图
然而, 实验中发现微克级的碳二亚胺就会对

Lowry 蛋白定量法产生干扰^[19,20], 如图 4 所示. 以不含 SA 的系列浓度 EDC 溶液来进行 Lowry 法检测. 结果表明, EDC 浓度-吸光度符合直线关系, 标准方程为 $A = 4.421 \times 10^{-4}c + 0.012$, 其标准偏差为 0.999.

为研究 EDC 对蛋白定量的干扰, 配制了含有 SA 终浓度为 50 μg/mL、EDC 终浓度为 0 μg/mL、10 μg/mL、20 μg/mL、40 μg/mL、80 μg/mL、160 μg/mL、320 μg/mL、640 μg/mL、1 280 μg/mL 的样品液系列. 按前述方法测定样品的蛋白含量, 对比得到 EDC 对蛋白定量的影响. 结果表明, 在有蛋白存在时, 小浓度的 EDC ($c < 200 \mu\text{g/mL}$) 对蛋白定量的影响较小, 可以通过 EDC 的线性方程去除干扰, 然而随着 EDC 浓度的增大, 所产生的干扰愈加严重, 因而难以得到准确的测定值.

在纳米颗粒偶联蛋白的操作过程中, 往往需要加入过量的 EDC, 以提高蛋白在颗粒表面的偶联, 得到最大的偶联率. 所以, 偶联率的测定必须消除体系中 EDC 对 Lowry 法的干扰.

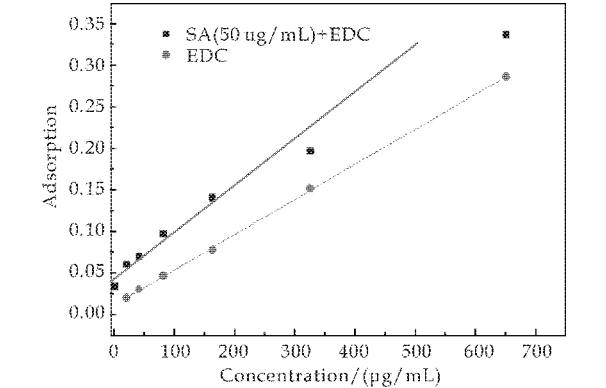


图 4 EDC 对 Lowry 蛋白定量法的干扰

2.4 对 EDC 干扰的消除

采用三氯乙酸沉淀蛋白后, 再进行 Lowry 法蛋白定量所得的结果如表 1 所示. 可以看出, 当蛋白中混有不同浓度的 EDC 时, 可参照《欧洲药典》引入三氯乙酸, 先沉淀蛋白后进行测定, 可以消除 EDC 引起的干扰现象, 从而准确定量体系中的蛋白含量.

表 1 Lowry 法检测含 50 μg/mL 链亲合素(SA)的不同浓度的 EDC 溶液

测定次数	50 μg/mL SA + x μg/mL EDC								
	0	10	20	40	80	160	320	640	1 280
1	48.71	48.18	50.15	48.74	49.86	48.38	49.73	49.68	48.58
2	48.98	50.49	49.28	49.26	48.35	48.81	48.44	48.72	49.13
3	49.22	49.92	48.42	48.82	49.29	49.12	50.25	49.12	48.45
平均值	48.97	49.53	49.28	48.94	49.17	48.77	49.47	49.17	48.72
R ²	0.255	1.203	0.865	0.28	0.763	0.372	0.932	0.482	0.361

2.5 偶联率的评价

金磁纳米微粒表面偶联蛋白前后,取 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 SA 溶液作为 A_{pre} 样品液,以三氯乙酸沉淀偶联后蛋白作为 A_{post} 样品液,并收集洗涤液作为 A_{wash} 样品液,通过 Lowry 法进行蛋白定量,测定结果如表 2 所示.

表 2 偶联前后蛋白定量结果

测定次数	A_{pre}	A_{post}	A_{wash}
1	0.034	0.021	0.002
2	0.037	0.019	0.001
3	0.031	0.025	0.005
平均值	0.034	0.022	0.003

SA 在溶液中的含量减少表明 SA 在金磁纳米微粒表面成功偶联. 由于 EDC 作为连接因子,在后续洗涤中 SA 被洗脱的量很少,其中偶联率的评价公式为:

$$\text{偶联率}(100\%) = \frac{A_{\text{pre}} - A_{\text{post}} - A_{\text{wash}}}{A_{\text{pre}}} \times 100\%$$

通过计算可得,金磁纳米微粒表面 SA 的偶联率达到 28.43%,结合 SA 的相对分子量以及金磁纳米微粒的浓度,其偶联量为:

$$\text{偶联量} = \text{偶联率} \times \frac{L \times m_{\text{SA}}}{N \times m_{\text{particle}} \times M_{\text{SA}}} \times 100\%$$

其中, $L=6.02 \times 10^{23}$, $N=1.46 \times 10^{12}$ 个/mg, $M_{\text{SA}}=64$ kDa,则计算所得偶联量为 18 个 SA/个金磁微粒.

3 结论

对纳米微粒进行定量表面功能化,不但可为免疫探针结构的研究提供了空间分布信息,也为后续检测性能的评价提供了参考数据及评价依据. 因此,本研究通过微粒表面的蛋白偶联率的测定和计算,为构建基于金磁纳米微粒的免疫探针,提供了一定的理论依据和技术参考.

在本研究的计算方法中,采用了平均粒径来计算金磁纳米微粒的密度. 因为纳米级微粒的粒径分布大多符合正态分布,应是具有一定范围的粒径分布^[21],因而会导致结果出现一定的偏差;同时,本研究中以三氯乙酸来消除 EDC 对 Lowry 蛋白定量的干扰,由于离心去上清等操作的有限性,可能溶液中会有 EDC 的残留,从而导致偶联后的蛋白定量结果略偏大. 因此,本研究的计算结果只能为实验提供一定参考,真正精确的微粒表面的蛋白定量还需要进一步努力.

综上所述,本文以聚电解质 PAA 修饰金磁纳

米微粒,采用 EDC 将 SA 分子偶联于微粒表面,用三氯乙酸沉淀法来消除溶液中未反应的 EDC 对 Lowry 蛋白定量方法的干扰,确定了微粒表面蛋白的偶联量,同时结合金磁纳米微粒密度及 SA 分子量的数据,计算得出金磁纳米微粒表面 SA 的偶联量为 18 个 SA/金磁微粒.

参考文献

[1] Park H Y, Schadt M J, Wang L, et al. Fabrication of magnetic core @shell Fe oxide @Au nanoparticles for interfacial bioactivity and bio-separation[J]. Langmuir, 2007, 23 (17): 9 050-9 056.

[2] Liang W, Yi W, Li Y, et al. A novel magnetic Fe₃O₄@gold composite nanomaterial: Synthesis and application in regeneration-free immunosensor[J]. Materials Letters, 2010 (64): 2 616-2 619.

[3] Chao X, Guo L, Zhao Y, et al. PEG-modified Gold Mag nanoparticles (PGMNs) combined with the magnetic field for local drug delivery[J]. Journal of Drug Target, 2011, 19(3): 161-170.

[4] Sun H, Zhu X, Zhang L, et al. Capture and release of genomic DNA by PEI modified Fe₃O₄/Au nanoparticles[J]. Materials Science and Engineering: C, 2010, 30 (2): 311-315.

[5] 王显祥, 黄 硕, 单 志, 等. 自组装制备 Fe₃O₄@Au 复合纳米粒子用于固定化葡萄糖氧化酶[J]. 科学通报, 2009, 54(4): 430-435.

[6] Minkstimiene A K, Ramanaviciene A, Kirlyte J, et al. Comparison of oriented and random antibody immobilization techniques on the efficiency of immunosensor[J]. Analytical Chemistry, 2010, 82: 6 401-6 408.

[7] Lin P C, Chen S H, Wang K Y, et al. Fabrication of oriented antibody-conjugated magnetic nanoprobe and their immunoaffinity application [J]. Analytical Chemistry, 2009, 81(21): 8 774-8 782.

[8] Moyano D F, Rotello V M. Nano meet biology: structure and function at the nanoparticle interface[J]. Langmuir, 2011, 27(17): 10 376-10 385.

[9] Markwell M A K, Haas S M, Bieber L L, et al. A modification of the lowry procedure to simplify protein determination in membrane and lipoprotein samples[J]. Analytical Biochemistry, 1978, 87(1): 206-210.

[10] Yang D, Ma J Z, Zhang Q L, et al. Polyelectrolyte coated gold magnetic nanoparticles for immunoassay development: toward point of care diagnostics[J]. Analytical Chemistry, 2013, 85(14): 6 688-6 695.

[11] Yang D, Ma J Z, Gao M, et al. Suppression of composite nanoparticle aggregation through steric stabilization and ligand exchange for colorimetric protein detection[J]. RSC Advances, 2013, 3: 9 681-9 686.



* 文章编号:1000-5811(2014)05-0091-04

2,3-二氢喹唑啉-4(1H)-酮的催化合成

张 金, 任德成, 马养民, 苗 智

(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:在乙醇/水溶液中,以纳米 ZnO 作为催化剂可有效催化靛红酸酐、芳香胺、芳香醛一锅法合成 2,3-二氢喹唑啉-4(1H)-酮及其衍生物. 产物通过 $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, IR 等手段进行结构表征. 与已知的方法相比,该方法具有反应时间短、操作简单、对环境友好、催化剂可重复使用等优点.

关键词:纳米 ZnO; 2,3-二氢喹唑啉-4(1H)-酮; 多组分反应

中图法分类号:O626

文献标识码: A

Catalytic synthesis of 2,3-Dihydroquinazolin-4(1H)-ones

ZHANG Jin, REN De-cheng, MA Yang-min, MIAO Zhi

(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: 2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-ones and their derivatives were synthesized by a one-pot three components reaction of isatoic anhydride, aldehydes and amine in the presence of nano-ZnO in aqueous ethanol. The structures of products were characterized by $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ and IR spectrum. Compared to the reported methods, this protocol has many advantages, such as shorter reaction time, simple experimental procedures, environmentally benign procedure, recyclable catalyst.

Key words: nano-ZnO; 2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-ones; multicomponent reaction

0 引言

2,3-二氢喹唑啉-4(1H)-酮及其衍生物是一类具有良好生物活性、药理活性的含氮杂环化合物,其在抗炎^[1]、抗菌^[2]、抑制癌细胞^[3]、抗高血压^[4]、利尿^[5]等方面表现出良好的活性,因此 2,3-二氢喹唑啉-4(1H)-酮及其衍生物的合成引起人们广泛的关注.

目前,合成 2,3-二氢喹唑啉-4(1H)-酮及其衍生物的方法主要有:(1)以邻氨基苯甲酰胺为底物,与醛酮在 Lewis 酸催化下合成相应产物^[6-8];(2)以邻硝基苯甲酰胺为底物在 SnCl_2 或 $\text{TiCl}_4\text{-Zn}$ 催化下合成 2,3-二氢喹唑啉-4(1H)-酮及其衍生物^[9,10];(3)以靛红酸酐为底物,与不同氮源和醛在多种催化体系下合成目标产物^[11-14]. 然而,这些方法都或多或少的存在一些缺点,例如:使用毒性较

* 收稿日期:2014-05-25

基金项目:陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2014JQ2064);陕西省教育厅科学研究计划项目(2013JK0682);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ12-26)

作者简介:张 金(1985—),男,黑龙江北安人,讲师,博士,研究方向:反应方法学

大的试剂和溶剂, 催化剂不能循环使用, 实验后续处理较复杂, 反应时间较长等。因此, 寻找一种绿色、经济、高效地合成 2,3-二氢喹唑啉-4(1*H*)-酮及其衍生物的方法显得尤为重要。本研究发展了以纳米 ZnO 为催化剂, 乙醇/水为溶剂, 靛红酸酐为底物一锅法合成 2,3-二氢喹唑啉-4(1*H*)-酮类化合物的方法。该方法溶剂绿色无毒, 催化剂可重复使用活性无明显降低, 实验操作简单。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

XT5 型显微熔点仪, 温度计未校正, 北京市科仪光电仪器厂; VECTOR-22 型光谱仪, KBr 压片, 德国 Bruker 公司; ADVANCE III 400MHz 型核磁共振仪, TMS 内标, 德国 Bruker 公司; 纳米 ZnO (30 nm), 阿拉丁试剂有限公司; 靛红酸酐, 萨恩化学技术有限公司; 苯胺, 天津市登峰化学试剂厂; 邻甲氧基苯胺, 萨恩化学技术有限公司; 间硝基苯胺, 萨恩化学技术有限公司; 无水乙醇, 天津市河东区红光试剂厂; 苯甲醛, 天津市化学试剂二厂; 对甲氧基苯甲醛, 国药集团化学试剂有限公司; 邻硝基苯甲醛, 阿拉丁试剂有限公司。

1.2 2,3-二氢喹唑啉-4(1*H*)-酮的合成

在 25 mL 反应瓶中加入 1.0 mmol 靛红酸酐、1.1 mmol 芳香胺、1.1 mmol 芳香醛、0.1 mmol 纳米 ZnO、5.0 mL 乙醇水溶液, 回流条件下加热、搅拌反应(TLC 跟踪反应进程), 反应结束后, 将混合物过滤, 收集滤液进行拌样。对样品进行柱色谱、重结晶等方法分离提纯。用¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR 对产品进行表征。

产品的表征数据如下:

2,3-二苯基-2,3-二氢喹唑啉-4(1*H*)-酮 (4a)。白色晶体, 熔点: 206~208 °C。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.72 (d, *J*=7.8 Hz, 1H), 7.67 (d, *J*=2.2 Hz, 1H), 7.38 (d, *J*=7.4 Hz, 2H), 7.36-7.22 (m, 8H), 7.18 (t, *J*=7.2 Hz, 1H), 6.76 (d, *J*=8.1 Hz, 1H), 6.71 (t, *J*=7.5 Hz, 1H), 6.29 (d, *J*=2.5 Hz, 1H)。¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 162.23, 146.55, 140.78, 140.68, 133.74, 128.58, 128.35, 128.26, 127.94, 126.55, 126.20, 125.97, 117.48, 115.30, 114.76, 72.56。IR (KBr): 3 296, 1 635, 1 512, 1 394, 1 161, 752, 696 cm⁻¹。

2-(4-甲氧基苯基)-3-苯基-2,3-二氢喹唑啉-4

(1*H*)-酮 (4b)。白色晶体, 熔点: 201~203 °C。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.94 (dd, *J*=7.8, 1.0 Hz, 1H), 7.28-7.19 (m, 5H), 7.10 (t, *J*=6.7 Hz, 3H), 6.81 (t, *J*=7.5 Hz, 1H), 6.69 (d, *J*=8.7 Hz, 2H), 6.55 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 5.99 (s, 1H), 4.67 (s, 1H), 3.67 (s, 3H)。¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 162.4, 158.9, 144.4, 139.4, 132.8, 130.8, 128.0, 127.9, 127.2, 126.1, 125.8, 118.5, 115.9, 113.8, 112.9, 73.1, 54.5。IR (KBr): 3 298, 2 933, 1 633, 1 252, 1 171, 694, 606 cm⁻¹。

2-(2-硝基苯基)-3-苯基-2,3-二氢喹唑啉-4(1*H*)-酮 (4c)。淡黄色晶体, 熔点: 178~180 °C。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.08 (dd, *J*=8.1, 1.1 Hz, 1H), 8.05 (dd, *J*=7.9, 1.3 Hz, 1H), 7.82 (dd, *J*=7.8, 0.9 Hz, 1H), 7.61 (td, *J*=7.7, 1.0 Hz, 1H), 7.53-7.46 (m, 1H), 7.37-7.28 (m, 3H), 7.26-7.21 (m, 3H), 6.88 (t, *J*=7.6 Hz, 1H), 6.72 (s, 1H), 6.59 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 5.54 (s, 1H)。¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 163.2, 147.3, 144.0, 140.7, 135.5, 134.3, 134.1, 129.8, 129.2, 129.0, 128.7, 127.0, 126.1, 125.9, 119.8, 116.2, 115.3, 70.1。IR (KBr): 3 259, 1 631, 1 533, 1 356, 1 294, 1 182, 756, 696, 519 cm⁻¹。

3-(2-甲氧基苯基)-2-(4-甲氧基苯基)-2,3-二氢喹唑啉-4(1*H*)-酮 (4d)。白色晶体, 熔点: 166~168 °C。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 7.68 (s, 1H), 7.33-7.25 (m, 4H), 7.18-7.12 (m, 1H), 6.95 (d, *J*=8.1 Hz, 2H), 6.83-6.69 (m, 5H), 6.06 (s, 1H), 3.73 (s, 3H), 3.66 (s, 3H)。¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 162.5, 159.3, 155.0, 147.7, 133.5, 131.6, 130.7, 128.7, 128.4, 128.3, 127.9, 119.9, 117.3, 114.8, 114.4, 113.2, 111.8, 72.7, 55.4, 55.0。HRMS (ESI): calcd for C₂₂H₂₀N₂O₃Na [M + Na]⁺: 383.137 2, found 383.135 3。IR (KBr): 3 294, 2 935, 1 635, 1 500, 1 252, 1 173, 1 028, 750, 696, 534 cm⁻¹。

3-(2-甲氧基苯基)-2-(2-硝基苯基)-2,3-二氢喹唑啉-4(1*H*)-酮 (4e)。淡黄色晶体, 熔点: 180~182 °C。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.00 (dd, *J*=12.3, 7.9 Hz, 2H), 7.92 (d, *J*=8.1 Hz, 1H), 7.58 (t, *J*=7.6 Hz, 1H), 7.43 (t, *J*=7.7 Hz, 1H), 7.29 (d, *J*=7.6 Hz, 1H), 7.22 (d, *J*=7.8 Hz, 1H), 7.11 (d, *J*=7.5 Hz, 1H), 6.92 (d, *J*=8.3 Hz, 1H), 6.86 (q, *J*=7.4 Hz, 2H), 6.64-6.56 (m, 2H), 5.39 (s, 1H), 3.79 (s, 3H)。¹³C

NMR(100 MHz, CDCl₃) δ163. 1, 154. 7, 147. 8, 144. 8, 135. 1, 134. 0, 133. 6, 129. 9, 129. 6, 129. 2, 129. 0, 128. 2, 125. 2, 120. 7, 119. 5, 116. 0, 115. 1, 112. 2, 69. 0, 55. 7. HRMS(ESI): calcd for C₂₁ H₁₇ N₃ O₄ Na[M+Na]⁺: 398. 1117, found 398. 1111. IR(KBr): 3 261, 1 639, 1 520, 1 259, 0 1 178, 1 024, 748 cm⁻¹.

3-(3-硝基苯基)-2-苯基-2, 3-二氢喹唑啉-4(1*H*)-酮 (4f). 淡黄色晶体, 熔点: 127~128 °C. ¹H NMR(400MHz, DMSO-*d*₆) δ 8. 16 (t, *J*=2. 1 Hz, 1H), 8. 05(dd, *J*=8. 1, 1. 8 Hz, 1H), 7. 80(d, *J*=2. 5 Hz, 1H), 7. 78— 7. 71 (m, 2H), 7. 62(t, *J*=8. 1 Hz, 1H), 7. 41(d, *J*=7. 2 Hz, 2H), 7. 37~7. 22(m, 4H), 6. 82(d, *J*=8. 1 Hz, 1H), 6. 75 (t, *J*=7. 4 Hz, 1H), 6. 52(d, *J*=2. 5 Hz, 1H). ¹³C NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆) δ162. 6, 147. 6, 146. 9, 141. 4, 139. 8, 134. 2, 132. 6, 129. 9, 128. 6, 128. 5, 128. 1, 126. 7, 120. 7, 120. 6, 117. 7, 115. 0, 114. 7, 72. 1. HRMS (ESI): calcd for C₂₀H₁₆N₃O₃ [M+H]⁺: 346. 1192, found 346. 118 6.

1. 3 催化剂的回收

反应结束后, 将反应物过滤, 将得到的催化剂用乙醇洗涤、烘干, 备用.

2 结果与讨论

2. 1 反应条件优化及底物拓展

以靛红酸酐、苯胺、苯甲醛为反应底物考察不同催化剂对反应的影响(图 1). 在乙醇作为溶剂下, 当不使用催化剂时, 反应产率只有 20%(表 1, 序号 1). 相同底物反应在 CuO(5% mol)或 ZnO(5% mol)催化下, 产率分别为 28%和 30%(表 1, 序号 2~3). 当使用纳米 ZnO 作为催化剂时, 反应产率达 40%(表 1, 序号 4). 在纳米 ZnO 催化下, 考察不同溶剂对反应的影响. 当溶剂为乙醇时, 产物产率只有 40%(表 1, 序号 4). 随着水的加入, 产物产率逐渐增大到 70%(表 1, 序号 5~8), 说明水有利于反应进行. 继续增大水的比例, 产物产率却有所下降(表 1, 序号 9), 当溶剂为纯水时, 产物产率只有 55%(表 1, 序号 10). 这可能由于底物水溶性不佳, 水量过多不利于反应物溶解, 从而影响反应产率. 随后, 考察不同用量的催化剂对反应的影响(表 1, 序号 11~13). 结果发现, 催化剂用量为 10 mmol%时是最佳用量. 通过反应条件考察, 确定靛

红酸酐(1. 0 mmol), 芳香胺(1. 1 mmol), 芳香醛(1. 1 mmol), 纳米 ZnO 用量为 0. 1 mmol 时, 在 5. 0 mL 乙醇水溶液(体积比 1: 1)中回流加热为最佳反应条件.

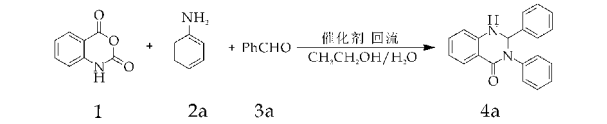


图 1 2,3-二氢喹唑啉酮条件优化示意图

表 1 反应条件的优化^a

序号	溶剂	催化剂 /(mol%)	时间 /h	产率 /(%) ^b
1	EtOH(5 mL)	—	6	20
2	EtOH(5 mL)	CuO (5)	6	28
3	EtOH(5 mL)	ZnO (5)	6	30
4	EtOH(5 mL)	纳米 ZnO (5)	6	40
5	EtOH : H ₂ O=4 : 1(V/V)	纳米 ZnO (5)	6	50
6	EtOH : H ₂ O=3 : 1(V/V)	纳米 ZnO (5)	6	56
7	EtOH : H ₂ O=2 : 1(V/V)	纳米 ZnO (5)	6	63
8	EtOH : H ₂ O=1 : 1(V/V)	纳米 ZnO (5)	6	70
9	EtOH : H ₂ O=1 : 2(V/V)	纳米 ZnO (5)	6	65
10	H ₂ O (5 mL)	纳米 ZnO (5)	6	55
11	EtOH : H ₂ O=1 : 1(V/V)	纳米 ZnO (8)	4	74
12	EtOH : H ₂ O=1 : 1(V/V)	纳米 ZnO (10)	4	80
13	EtOH : H ₂ O=1 : 1(V/V)	纳米 ZnO (12)	4	80

[a]靛红酸酐(1. 0 mmol), 苯胺(1. 1 mmol), 苯甲醛(1. 1 mmol), 纳米 ZnO, 回流条件. [b]分离产率.

在优化条件下, 考察 10 mmol%的纳米 ZnO 对目标产物的催化效果, 试验结果见图 2. 由图 2 结果可知: 芳香胺和醛不论连接供电子基团或连

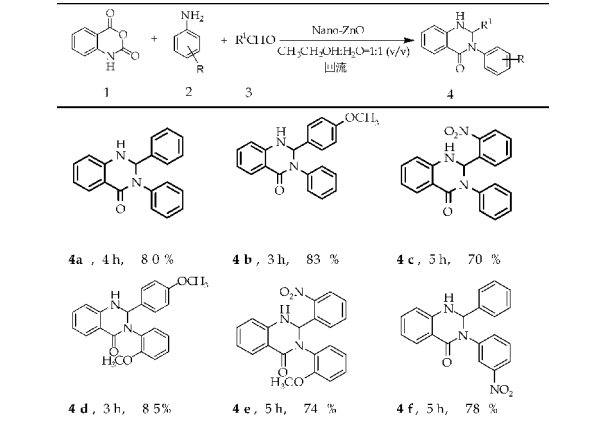


图 2 纳米 ZnO 催化不同底物合成
2,3-二氢喹唑啉-4(1*H*)-酮

接吸电子基团, 反应都可顺利进行, 反应时间为 3~5 h. 其中, 当苯胺作为氨源时, 芳香醛上连有供电子基团所得到的产物比芳香醛连吸电子基团所得到的产物产率要高(图 2, 4b-4c). 另外, 芳香胺连有供电子基团所得到的化合物比连吸电子基团所得到的产物产率高(图 2, 4b 和 4d, 4a 和 4f). 由此可知, 芳香醛和胺连有供电子基团更有利于目标产物

的生成.

2.2 催化剂重复使用

将催化剂洗涤、烘干,以靛红酸酐、苯甲醛、苯胺为反应模型,按照优化后的实验条件将催化剂重复使用 3 次,发现 4a 产率分别为 80%,77%,75% (表 2),由此说明纳米 ZnO 作为催化剂时,反应活性并没有随着重复使用次数的增加而明显降低.

表 2 催化剂的重复使用性实验

重复使用次数	1	2	3
分离产率/%	80	77	75

3 结论

纳米 ZnO 可有效催化合成 2,3-二氢喹唑啉-4(1*H*)-酮及其衍生物. 该方法具有操作简单,乙醇水溶剂清洁,催化剂可回收利用,反应时间短等特点.

参考文献

[1] Hoonur R S,Patil B R,Badiger D S,et al. Transition metal complexes of 3-aryl-2-substituted 1, 2-dihydroquinazolin-4(3*H*)-one derivatives; new class of analgesic and anti-inflammatory agents [J]. European journal of medicinal chemistry,2010,45(6):2 277-2 282.

[2] Alaimo R J,Russell H E. Antibacterial 2,3-dihydro-2-(5-nitro-2-thienyl)-quinazolin-4-(1*H*)-ones [J]. Journal of medicinal chemistry,1972,15(3):335-336.

[3] Chinigo G M,Paige M,Grindrod S,et al. Asymmetric synthesis of 2,3-dihydro-2-arylquinazolin- 4-ones; methodology and application to a potent fluorescent tubulin inhibitor with anticancer activity[J]. Journal of medicinal chemistry,2008,51(15):4 620-4 631.

[4] Rexall Drug Co. Substituted 2,3-dihydro-4(1*H*)- quinazolinones[P]. USA:3257397,1966-06-21.

[5] Cohen E,Klarberg B,Vaughan Jr J R. Quinazolinone sulfonamides as diuretic agents[J]. Journal of the American

Chemical Society,1959,81(20):5 508-5 509.

[6] Chen J,Su W,Wu H,et al. Eco-friendly synthesis of 2,3-dihydroquinazolin-4(1*H*)-ones in ionic liquids or ionic liquid-water without additional catalyst[J]. Green Chemistry,2007,9(9):972-975.

[7] Chinigo G M,Paige M,Grindrod S,et al. Asymmetric synthesis of 2, 3-dihydro-2-arylquinazolin-4 (1*H*)-ones; methodology and application to a potent fluorescent tubulin inhibitor with anticancer activity[J]. Journal of Medicinal Chemistry,2008,51(15):4 620-4 631.

[8] Cheng X,Vellalath S,Goddard R,et al. Direct catalytic asymmetric synthesis of cyclic amins from aldehydes [J]. Journal of the American Chemical Society,2008,130(47):15 786-15 787.

[9] Yoo C L,Fettingner J C,Kurth M J. Stannous chloride in alcohol;a one-pot conversion of 2-nitro-N-arylbenzamides to 2, 3-dihydroquinazolin- 4(1*H*)-ones[J]. The Journal of Organic Chemistry,2005,70(17):6 941-6 943.

[10] Shi D,Rong L,Wang J,et al. Synthesis of quinazolin-4(3*H*)-ones and 1,2-dihydroquinazolin-4(3*H*)-ones with the aid of a low-valent titanium reagent[J]. Tetrahedron Letters,2003,44(15):3 199-3 201.

[11] Baghbanzadeh M,Salehi P,Dabiri M,et al. Water-accelerated synthesis of novel bis-2, 3-dihydroquinazolin-4(1*H*)-one derivatives[J]. Synthesis,2006(2):344-348.

[12] Dabiri M,Salehi P,Otokesh S,et al. Efficient synthesis of mono- and disubstituted 2, 3-dihydroquinazolin-4(1*H*)-ones using KAl(SO₄)₂ • 12H₂O as a reusable catalyst in water and ethanol [J]. Tetrahedron Letters, 2005, 46(36):6 123-6 126.

[13] Salehi P,Dabiri M,Baghbanzadeh M,et al. One-pot, three-component synthesis of 2, 3-dihydroquinazolin-4(1*H*)-ones by montmorillonite K-10 as an efficient and reusable catalyst[J]. Synthetic Communications, 2006, 36(16):2 287-2 292.

[14] Shaabani A,Rahmati A,Rad J M. Ionic liquid promoted synthesis of 3-(2'-benzothiazolo) -2,3-dihydroquinazolin-4(1*H*)-ones[J]. Comptes Rendus Chimie,2008,11(6):759-764.



* 文章编号:1000-5811(2014)05-0095-05

稠油 W/O 型乳状液表观粘度变化微观原因解析

董巧玲¹, 蒲春生¹, 郑黎明¹, 段 琼²,
何延龙¹, 任 杨¹, 尉雪梅³

(1. 中国石油大学(华东)石油工程学院, 山东 青岛 266580; 2. 陇东学院 能源工程学院, 甘肃 庆阳 745000; 3. 中石化胜利油田 地质科学研究院, 山东 东营 257061)

摘 要:研究表明在一定温度和剪切速率条件下,一定油品的稠油 W/O 型乳状液表观粘度随含水率的增加呈现先增加后降低的趋势.基于这种变化现象的微观原因,本文从相、分子取向和原油胶体结构模型氢键理论 3 个方面进行系统的阐述.同时根据以上 3 种解释理论,对于不同性质的稠油 W/O 型乳状液转相点不同的原因也进行探讨分析,验证了 3 种解释理论的正确性.一般密度大和粘度高的原油所含胶质和沥青质等天然的 W/O 型乳化剂较多,W/O 型乳状液的转相点亦较高.由稠油乳状液表观粘度变化及相转化过程对稠油的开发进行思考,不同稠油油藏初始含水饱和度和使稠油乳状液表观粘度变化及相转化过程不同,分析认为考虑相转换对进一步深入认识油藏水驱规律具有较大的研究意义.

关键词:稠油 W/O 型乳状液;原油胶体结构;氢键;转相点

中图法分类号:TE345

文献标识码:A

Microscopic reasons of apparent viscosity changes of water in-oil emulsion in heavy oil

DONG Qiao-ling¹, PU Chun-sheng¹, ZHENG Li-ming¹,
DUAN Qiong², HE Yan-long¹, REN Yang¹, WEI Xue-mei³

(1. College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum(EastChina), Qingdao 266580, China; 2. College of Energy Engineering, Longdong University, Qingyang 745000, China; 3. Geological Scientific Research Institute of Sinopec Shengli Oilfield, Dongying 257061, China)

Abstract:Studies have shown that the apparent viscosity of W/O emulsion in certain heavy oil increased first and then decreased with increasing of water content at a certain temperature and shear rate conditions. Based on the microscopic causes of this change, this paper expounded the causes from phase, molecular orientation and crude oil colloidal structure model hydrogen bond theory systematically. Meanwhile, according to the above three interpretive theory, the phenomenon of different types heavy W/O emulsion having different inversion points was investigated and analyzed, which verified the correction of the three kinds of interpretive theory. Generally, the oil of high density and viscosity contains more natural W/O e-

* 收稿日期:2014-04-28

基金项目:国家重大科技专项项目(2009ZX05009);山东省自然科学基金项目(ZR2010EM014)

作者简介:董巧玲(1989—),女,江苏丰县人,在读硕士研究生,研究方向:复杂油气藏物理化学强化开采理论与技术

multisifier, such as resin, asphaltenes and so on. So, the inversion points of their W/O emulsion are higher, too. The development of heavy oil could be ponderd from the change in the apparent viscosity and phase transformation process of heavy oil emulsion. The initial water saturations of different heavy oil make a different apparent viscosity and phase transformation process in heavy oil emulsion. Through analysis, the consideration of phase transformation has great significance in further understanding the law of waterflood.

Key words: W/O emulsion of heavy oil; crude oil colloidal structure; hydrogenbond; inversion point

0 引言

大量稠油乳化实验表明在剪切速率和温度一定时,一定油品的稠油 W/O 型乳状液的表观粘度随含水率的增加可能会呈现出先增加后降低的趋势^[1].这其中伴随着稠油 W/O 型乳状液体系由 W/O 型乳状液转变成 O/W 型乳状液的转相过程^[2-4].乳状液转相时的含水率习惯上称为转相点或临界含水率,在此含水率处乳状液体系的表观粘度最高,而且一定条件下的不同性质的稠油 W/O 型乳状液转相点一般不同^[5,6].

目前实验多对稠油 W/O 型乳状液转相过程进行测定,而对现场或室内水驱过程规律研究提供指导.而对稠油 W/O 型乳状液转相表观粘度变化的过程分析较少^[7-11],且对稠油乳化转相过程中表观粘度变化原因的系统性分析亦较为缺乏.

本文从相、分子取向和原油胶体结构模型氢键理论 3 个方面对稠油 W/O 型乳状液表观粘度随含水率变化而变化的微观机理进行了较为系统的解释,同时对不同性质的稠油 W/O 型乳状液转相点不同的机理也进行了探讨分析.

1 同性质稠油 W/O 型乳状液表观粘度随含水率变化而变化的原因

杨顺辉^[12]针对新疆塔河重质原油及其乳状液在不同温度和压力下的粘度进行了实验研究,实验过程中得到了在不同温度下新疆塔河普通稠油乳状液的粘度随含水率的变化曲线(见图 1). Duan Linlin 等^[13]在研究重质油乳化剂相反转特性实验中得到了温度为 80 ℃,剪切速率为 10 s⁻¹的实验条件下胜利特稠油乳状液粘度随含水率的变化(见图 2). 李晓平等^[14]在特超稠油粘度与温度、含水率关系的研究中,得到了不同温度下的河南油田超稠油乳状液随含水率的变化曲线(见图 3).

以上不同稠油 W/O 型乳状液实验所用稠油样品的性质参数如表 1 所示.

表 1 不同稠油 W/O 型乳状液实验所用稠油性质参数

稠油类型	粘度 /(mPa·s)	地面密度 (20℃) /(g/m ³)	沥青质+胶质 含量/%	稠油 W/O 型 乳状液转相点 /%
新疆塔河普通稠油	705.1 (50℃)	0.958 6	30	20
胜利特稠油	6 314.7 (60℃)	0.976 0	35~40	37
河南油田超稠油 (油层温度下)	57 530~ 63 865.4	0.963 0	50.8~52.7	50

注:因论文中未说明稠油的胶质沥青质具体含量,表中的胶质沥青质含量为调研数据^[15,16].

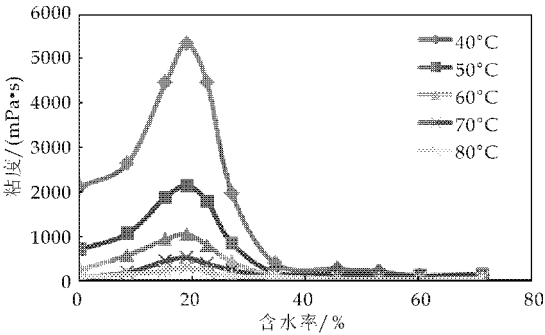


图 1 新疆塔河稠油乳状液表观粘度随含水率的变化曲线

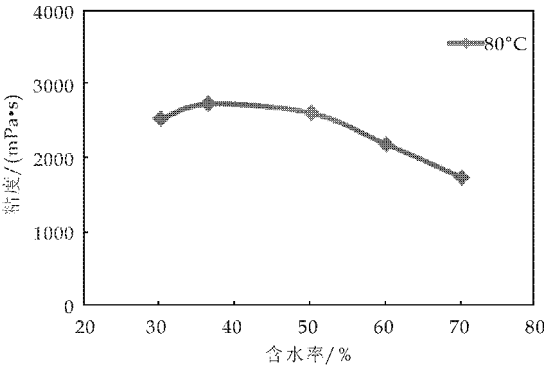


图 2 胜利特稠油乳状液表观粘度随含水率的变化曲线

研究表明,轻质 W/O 型乳状液为牛顿流体,稠油 W/O 型乳状液在较低含水率时表现为较强的非牛顿特性.对于稠油 W/O 型乳状液而言,温

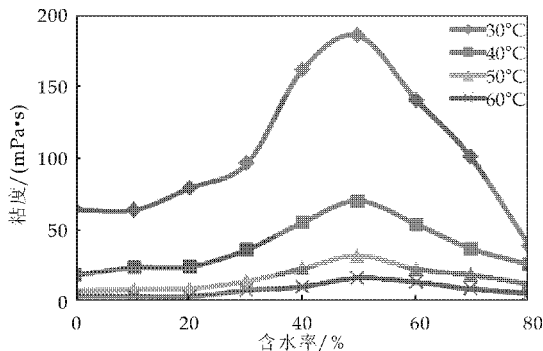


图 3 河南油田超稠油乳状液表观粘度随含水率的变化曲线

度对表观黏度的影响相当明显. 温度越高, 越容易表现为牛顿流体. 随着温度上升, 即油水混合物的流变特性越来越接近牛顿流体. 牛顿流体的粘度受温度影响较大(见图 1), 温度升高后原油乳液更容易表现出牛顿特性, 因此粘度随含水率变化幅度变化缓慢, 图 1 的稠油 W/O 型乳状液温度由 40℃ 逐渐升高至 80℃ 的过程中, 稠油体系的表观粘度逐渐降低, 体系更趋向于表现为牛顿流体特征, 而且由图 1 和图 3 均可以看出, 在一定温度范围内, 转相点几乎不变.

关于不同性质的稠油 W/O 型乳状液表观粘度随含水率变化而变化的原因可做如下推测解释.

1.1 相的观点

当含水率较小时, 一般形成以油为外相(连续相), 水为内相(分散相)的混合液, 油水两相物性以油为主体, 作为分散相的水的液滴间隔较大, 它们之间的相互作用只有通过连续相(油)速度场的相互作用才能表现出来. 此时随着含水率的增加, 稠油 W/O 型乳状液的表观粘度变化不大. 当含水率增大到一定程度时, 水组物性作用逐渐显现, 连续相(油)中的分散液滴(水)急剧增多, 这时的相接触表面增大^[17]. 由于油水两相界面作用增强, 两相间表明活化能增加以及在液流中发生液滴间的相互碰撞和相对滑动, 导致了表观粘度的迅速上升. 在含水率接近临界值的情况下发生转相, 液滴发生形变, 此时水逐渐成为连续相, 形成以水为外相、低含水油为内相的复杂乳状悬浮液, 由于影响含水原油粘度的主要因素是连续相粘度, 所以原油粘度又大幅度减小.

关于图 1~图 3 三种不同类型的稠油 W/O 型乳状液的转相点不同, 推测其原因, 可以做如下解释: 稠油中沥青质、胶质以及粘土等物质均具有界面活性, 这些天然的 W/O 型乳化剂容易富集在液

滴油水界面上, 形成坚硬的膜, 从而不利于形成 O/W 型稠油乳状液. 一般密度大和粘度高的原油, 含胶质和沥青质等天然的 W/O 型乳化剂较多, 吸附在油水界面上的厚度和强度较大, 从而有利于更多的水滴形成分散体. 当原油中的水含量增加到足以破坏油-水界面膜时, 此时水滴可以聚结形成连续相, 从而引起乳液体系转相.

1.2 分子取向观点

非牛顿流体粘度的成因是由于长链分子或颗粒本身的性质产生的, 这种流体在静止时, 长链分子细长纤维呈杂乱卷曲状态.

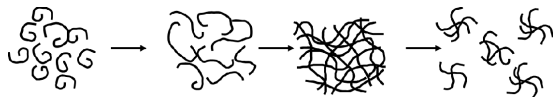


图 4 稠油 W/O 型乳状液随含水率变化分子形态变化曲线

对于稠油 W/O 型乳状液而言, 当含水率较小时, 稠油长链分子间距离较小, 分子间作用力大, 这种“紧实”的状态下, 长链分子呈杂乱卷曲状态. 随着含水率的增加, 稠油长链分子间的距离也逐渐变大, 长链分子具有的伸展空间逐渐变大, 长链分子之间的相互缠绕作用增强, 表现为稠油 W/O 型乳状液的表观粘度随之增大. 当达到某一临界含水率时, 长链分子间形成空间网状结构, 此时稠油 W/O 型乳状液体系的表观粘度达到最大值. 超过临界含水率时, 由于水分子比例的增加, 促使原油中长链分子间距离进一步增大, 此时长链分子间力减小, 不利于形成空间网状结构, 原油分子则以“聚集体”的形式出现, 体系为大量的水分子包围着原油的分子“聚集体”, 体系的外相为水, 流动阻力变小, 表观粘度下降.

当稠油中所含有的胶质沥青质等长链分子较多时, 这就使得体系中长链分子由杂乱卷曲状态变为有足够伸展可以相互缠绕的空间的过程中, 所需水分子的数量增多, 长链分子间形成的庞大的空间网状结构时的临界含水率相应增大.

1.3 原油胶体结构模型-氢键理论观点

(1)原油胶体结构模型. 在稠油 W/O 型乳状液中, 稠油本身含有许多沥青质、胶质、芳香分等大分子. 许多研究表明, 沥青质是稠油产生高粘度的最主要原因^[18]. 目前, 对沥青质在原油中的存在形式持有不同的观点, 其中沥青质胶质胶束模型的观点得到了普遍认同. 该模型认为沥青质胶质胶

束^[19-21]具有如下特点:沥青质分子相互缔合形成胶核;油相中部分共存胶质分子吸附于胶核表面形成溶剂化层;胶束中沥青质分子和胶质分子分别与油相中的各自单体分子处于动态平衡(参见图 5(a)所示)。

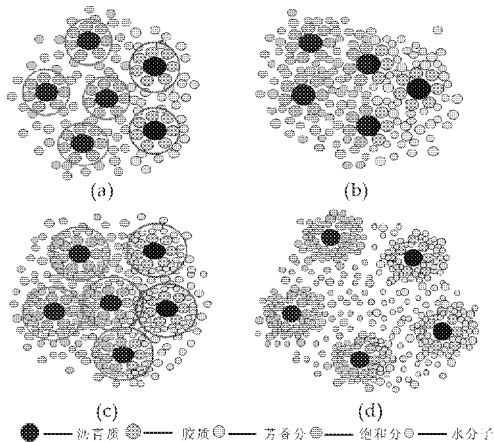


图 5 含水原油胶体结构随含水率的变化曲线

(2)在稠油 W/O 型乳状液体系中水分子会通过氢键与沥青质产生溶剂化作用,从而加强了沥青质在水油体系中的溶剂化作用.当含水率较低时,水对沥青质溶剂化作用较弱,此时沥青质主要与胶质芳香分存在溶剂化作用,所形成的胶粒视半径较小.随着含水率的增加,水分子对沥青质的溶剂化作用逐渐增强,从而使沥青质周围吸附胶质、芳香分和水分子,溶剂化层逐渐变厚,胶粒视半径相对增大(见图 5(b)所示),体系表观粘度增加。

但体系含水率超过一定值(临界含水率)时,此时沥青质胶粒的溶剂化作用最强,胶粒视半径最大(见图 5(c)所示),体系表观粘度达到最大值;超过此临界含水率后,此时由于水分子的大量增加,其与沥青质、胶质中的极性基的作用增强,水分子可能会分散进入胶质和沥青质片状分子之间,相对削弱了沥青质与胶质分子间的作用,胶粒聚集体结构变松散;另外此时相当于大量的水溶剂对沥青质稀释作用较强,对胶粒聚集体有离散作用,沥青质更趋向于单体分散,降低原油内聚力,体系表观粘度下降(见图 5(d)所示)。

当稠油中含有大量的胶质沥青质时,稠油中会形成大量的胶粒,体系的整体溶剂化作用增强,当胶粒半径随着含水率增大而变大时,体系中胶粒所吸附的总水分子数也相应增多.因此不同性质的原油,其乳状液的转相点受含水率的影响也不同,对于一般密度大和粘度高的原油,其 W/O 型乳状液的转相点较高.即含水率较高时,W/O 型乳状液才能转相为 O/W 型乳状液,反之则转相点较低。

综上基于稠油 W/O 型乳状液粘度随含水率变化而变化原因的 3 种解释理论,对不同性质的稠油 W/O 型乳状液转相点不同的原因进行了探讨分析,从而使 3 种解释理论的正确性得到了验证。

2 由稠油乳状液表观粘度变化及相转化过程对稠油开发的思考

(1)不同稠油油藏初始含水饱和度使稠油乳状液表观粘度变化及相转化过程不同,当初始含水饱和度大于转相点时,油藏水驱前缘整体粘度会随着水驱的进行而呈现出逐渐降低的趋势.对于该类油藏,水驱开发过程中,水驱阻力会减小,水窜或注气(蒸汽或其他气源)气窜程度会增强;当初始含水饱和度小于转相点时,油藏水驱前缘整体粘度会随着水驱的进行而呈现出先增加后降低的趋势,而对于这类油藏,水驱开发过程中,水驱阻力会先增大后减小,水窜或注气(蒸汽或其他气源)气窜程度会呈现出由弱到强的变化。

(2)目前的稠油油藏冷采和热采现场渗流规律研究中,对相转换所引起的稠油粘度变化考虑仍然较少^[22-24],因此对于当初始含水饱和度小于转相点时的一定油品的稠油油藏,需要考虑水驱前缘的粘度复杂变化过程,从而使水驱规律更加贴合真实驱替过程.当然实际水驱开发中 W/O 型乳状液形成仍不充分,主要以相对较大的水段塞和油段塞形式存在,因此 W/O 型乳状液的表观粘度可能比初始粘度不会增加太大,但考虑相转换仍对进一步深入认识油藏水驱规律具有较大的研究意义。

3 结论

(1)稠油 W/O 型乳状液表观粘度随含水率变化的微观原因可从相、分子取向和原油胶体结构模型氢键理论 3 个方面进行系统阐述。

(2)根据所述的 3 种理论对不同性质的稠油 W/O 型乳状液转相点不同的原因进行解释,证明了 3 种解释理论的一致性.不同性质的原油,其乳状液的转相点受含水率的影响不同,对于一般密度大和粘度高的原油,其 W/O 型乳状液的转相点较高。

(3)由稠油乳状液表观粘度变化及相转化过程对稠油的开发进行思考,不同稠油油藏初始含水饱和度使稠油乳状液表观粘度变化及相转化过程不同,从而对油藏水驱阻力、水窜或注气(蒸汽或其他气源)气窜程度产生不同的影响.分析认为考虑相转换对进一步深入认识油藏水驱规律具有较大研究意义。

参考文献

- [1] 蒋小华,王 玮,官 敬.稠油包水乳状液的表观黏度[J]. 化工学报,2008,59(3):721-727.
- [2] H. Alboudwarej, M. Muhammad, S. Dubey, et al. Rheology of Heavy-Oil Emulsions[C]. SPE 97886, 2005:285-293.
- [3] Wally Ggeorgie, Colin Smith. The Challenges in Processing Heavy Oil[C]. SPE 157894, 2012:1-11.
- [4] G. Ersoy, M. Yu, C. Sarica. Modeling of Inversion Point for Heavy Oil-Water Emulsion Systems[C]. SPE 115610, 2009:1-11.
- [5] 江延明,李传宪. W/O 乳状液的流变性研究[J]. 油气储运,2000,19(1):10-12.
- [6] 窦 丹,官 敬.稠油/水乳状液表观粘度实验研究[J]. 化学工程,2006,34(9):39-42.
- [7] 王 朋,刘保君.原油乳状液添加剂降低转相点实验研究[J]. 科学技术与工程,2012,20(13):3 229-3 230.
- [8] Arirachakaran S, Oglesby K D, Malinowsky M S, et al. An analysis of oil/water flow phenomena in horizontal pipes[C]. SPE 18836, 1989:155-167.
- [9] Smith D H, Lim K H. A study of the morphologies and inversions of model oilfield dispersions[C]. SPE 18496, 1990, 265-269.
- [10] 孟 江,向 阳,魏小林,等.高内相稠油油包水乳状液流变性研究[J]. 西南石油大学学报(自然科学版),2007,29(2):122-124.
- [11] 黄 波.地面条件下脱气稠油粘温关系和流变特性研究[J]. 新疆石油学院学报,2001,13(1):66-71.
- [12] 杨顺辉.新疆塔河重质原油及其乳状液不同温度和压力下的粘度[J]. 油田化学,2004,21(1):79-81.
- [13] Duan Linlin, Jing Jiaqiang, Wang Jinzhu, et al. Study on phase inversion characteristics of heavy oil emulsions [J]. The International Society of Offshore and Polar Engineers, 2010, 6:83-87.
- [14] 李晓平,王利敏,涂爱勇,等.特超稠油粘度与温度、含水率关系的研究[J]. 石化技术,2008,15(4):1-3.
- [15] 邹国君.塔河油田超深超稠油藏采油新技术研究[J]. 西南石油大学学报(自然科学版),2008,30(4):130-134.
- [16] 孙瑞云,丁沛然,彭富更,等.稠油热采地下催化降黏技术试验研究[J]. 油气田地面工程,2010,29(7):47-48.
- [17] 申龙涉,王戡丽,李恩田,等.含水超稠油流变性试验与研究[J]. 油气储运,2007,26(9):24-26.
- [18] 盖平原.胜利油田稠油黏度与其组分性质的关系研究[J]. 油田化学,2011,28(1):54-57.
- [19] 楚艳苹,胡玉峰,明云峰,等.高压注气过程中沥青质沉淀机理及规律的实验研究[J]. 中国石油大学学报(自然科学版),2003,27(2):74-77.
- [20] 杨朝合,徐春明,杜 峰,等.重质油宏观尺寸表征的初步研究[J]. 石油学报,1998,14(3):6-9.
- [21] 杨朝合,任文坡,陈宏刚,等.重油组分宏观尺寸表征方法的研究进展[J]. 化工进展,2008,27(11):1 696-1 701.
- [22] 张建国,杜殿发,候 建,等.油气层渗流力学[M]. 2 版. 东营:中国石油大学出版社,2009:209-214.
- [23] Fu X, Lane R H, Mamora D D. Water-in-Oil emulsions: flow in porous media and EOR potential [C]. SPE 162633, 2012:1-12.
- [24] 鞠斌山,王春田,李师涛,等.变原油黏度油水两相流驱替特征研究[J]. 西安石油学院学报(自然科学版),2003,18(1):17-20.
- [12] Nikoobakht B, El Sayed M A. Evidence for bilayer assembly of cationic surfactant on the surface of gold nanorods[J]. Langmuir, 2001, 17: 6 368-6 374.
- [13] Wijaya A, Hamad Schifferli K. Ligand customization and DNA functionalization of gold nanorods via round-trip phase transfer ligand exchange[J]. Langmuir, 2008, 24: 9 966-9 969.
- [14] Choi J, Rubner M F. Influence of the degree of ionization on weak polyelectrolyte multilayer assembly[J]. Macromolecules, 2004, 38: 116-124.
- [15] Kato N, Schuetz P, Fery A, et al. Thin multilayer films of weak polyelectrolytes on colloid particles[J]. Macromolecules, 2002, 35: 9 780-9 787.
- [16] Yang D, Ma J Z, Peng M L, et al. Building nanoSPR biosensor systems based on gold magnetic composite nanoparticles[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2013, 13(8): 5 485-5 492.
- [17] Yu C, Varghese L, Irudayaraj J. Surface modification of cetyltrimethylammonium bromide-capped gold nanorods to make molecular probes[J]. Langmuir, 2007, 23: 9 114-9 119.
- [18] Kumar R, Shukla A K, Bagga E, et al. 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide interference with Lowry method[J]. Analytical Biochemistry, 2005, 336: 132-134.
- [19] 张云茹,周跃刚,范守城,等.硫酸铵存在下的改良福林-酚试剂法[J]. 重庆工学院学报(自然科学版), 2008, 22(7): 159-166.
- [20] Winters A L, Minchin F R. Modification of Lowry assay to measure proteins and phenols in covalently bound complexes[J]. Analytical Biochemistry, 2005, 346: 43-48.
- [21] 李 晖,刘 运,张方辉,等. ZnO 纳米颗粒的分散及光致发光特性[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2013, 31(1): 29-32.

(上接第 90 页)



* 文章编号:1000-5811(2014)05-0100-05

长 8 储层直井井网体积压裂影响产能因素研究

张勇年¹, 马新仿^{1*}, 王 怡¹, 何举涛², 王 伟¹, 郭宇佳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. 中国石油长庆油田分公司 第二采油厂工艺研究所, 甘肃 庆城 745100)

摘 要:鄂尔多斯盆地三叠系长 8 储层, 岩性致密、物性差, 采用常规重复改造增产措施难度大, 现采用滑溜水与冻胶交替注入的混合水压裂技术进行增产改造。基于长 8 储层的地质特征, 应用 eclipse 数值模拟方法建立单元井网缝网模型, 对储层改造体积大小、缝网长宽比、裂缝间距和裂缝导流能力等体积压裂主要产能影响因素进行分析, 并通过设计正交试验方案, 研究了现有井网对于混合水体积压裂的适配性。同时, 在优选的各影响因素条件下, 探讨了注水井压裂对于油井产能的影响。

关键词:直井; 混合水压裂; 产能影响因素; 数值模拟

中图法分类号:TE357.1

文献标识码:A

Influencing factors of network fracturing productivity in vertical well pattern to Chang 8 reservoir

ZHANG Yong-nian¹, MA Xin-fang^{1*}, WANG Yi¹, HE Ju-tao², WANG Wei¹, GUO Yu-jia

(1. MOE Key Laboratory of Petroleum Engineering, China University of Petroleum(Beijing), Beijing 102249, China; 2. Research Institute of Oil Gas Technology, No. 2 Oil Production Plant of PetroChina Changqing Qilt-field Company, Qingcheng 745100, China)

Abstract: Because of tight lithological characters and poor matter properties of Chang 8 reservoir in Ordos Basin, it is difficult to increase production by conventional processes. At this stage using the mixing water fracturing technology which the slick water and jelly inject alternately to enhance single well production. Using method of numerical simulation to build fracturing network model, discussing factors such as the SRV, the length-width ratio, the crack spacing and the flow conductivity. Finally, studying the suitability of mixing water fracturing technology to the existing well pattern by the orthogonal experiments. Meanwhile discussing the effect of the water injection well fracturing on the production of oil well.

Key words: vertical well; mixing water fracturing; influencing factors of productivity; numerical simulation

* 收稿日期:2014-07-24

基金项目:国家重大科技专项项目(2011ZX05009-004)

作者简介:张勇年(1990—),男,甘肃武威人,在读硕士研究生,研究方向:低渗透油气藏增产

通讯作者:马新仿(1972—),男,湖北天门人,副教授,博士,研究方向:低渗透、非常规油气藏增产改造, maxinfang@cup.edu.cn

0 引言

近年来,北美地区非常规油气田开发技术发展迅速,尤其是在致密油气、页岩气方面取得了长足的进步^[1-4]. 国外致密油气资源的有效开发,得益于体积压裂技术的成功突破,这也为国内盆地致密油藏资源开发提供了新的思路.

长庆油田致密油气储层体积压裂受到页岩气开发的启示,探索出了具有长庆特色的混合水压裂技术^[5],主要针对天然裂缝发育、岩石脆性指数高的致密储层,通过采用“大液量、大砂量、高排量、低砂比”及滑溜水与冻胶交替注入的方式,提高裂缝导流能力,开启天然裂缝并进行有效支撑,形成网状缝网系统^[6-9],增加改造体积,提高单井产量. 本文通过数学模型模拟结合现场实际应用对混合水压裂影响产能因素进行深入的研究,为国内致密储层的有效开发提供思路和方法.

1 地质概况

长庆油田三叠系长 8 储层类型单一,构造平缓,以岩性圈闭为主,平均埋深在 2 100 m 左右,油层平均厚度 15.8 m,平均有效孔隙度 10.5%,平均渗透率 $1.4 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$,油层原始地层压力 18.1 MPa. 长 8 储层采用菱形反九点注水开发井网. 区域水平最大主应力与最小主应力的差值变化较小,最大主应力方向为北偏东 75°. 岩心观测及现场测试结果显示该储层中发育有两组天然裂缝,主要为北东向,其次为北西向.

2 直井改造体积缝网模型

2.1 直井体积缝网模型的提出

根据美国 Barnett 页岩直井体积压裂裂缝形态及拓展特征研究^[10,11],提出了直井压裂后网状裂缝示意图(如图 1 所示),根据现场资料对井史进行历史拟合,得到井底压力拟合示意图(如图 2 所示).

2.2 直井体积缝网模型的建立

由于地质条件存在差异性,将导致混合水压裂所形成的裂缝形态会有较大的差异,在长庆油田开展混合水压裂多数井将形成以主裂缝为主干的网络裂缝系统^[12,13](如图 3 所示).

基于长 8 储层地质特征建立考虑最大主应力方向的模型,采用等效加密法^[14](EQ-LGR)对不同缝网形态、缝网参数的体积压裂进行模拟研究.

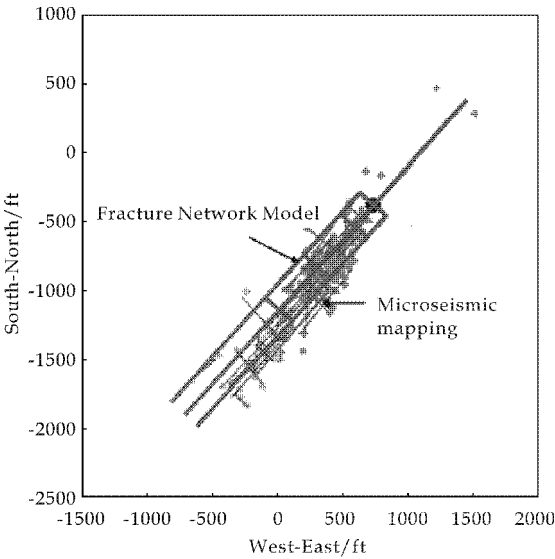


图 1 根据微地震监测结果建立裂缝网格模型

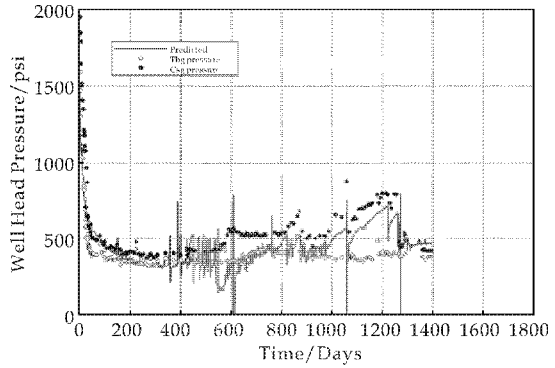


图 2 井底压力历史拟合

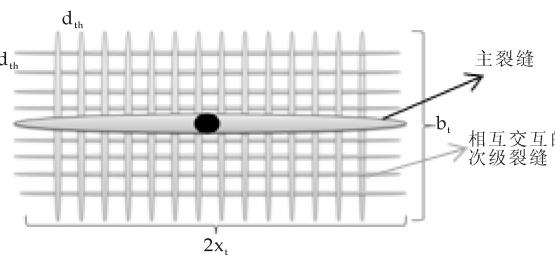


图 3 长庆致密油藏混合水压裂缝网效果示意图

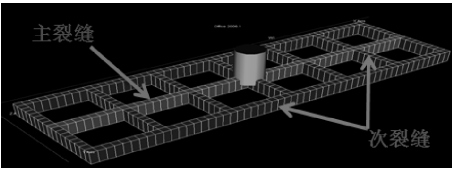


图 4 等效加密模型示意图

模型中以主裂缝为缝网系统的主干,次裂缝沿主裂缝壁面延伸并与天然裂缝交错形成复杂缝网,通过合并加密技术将主次裂缝贯通. 等效加密模型示意图如图 4 所示.

3 历史拟合

根据目的区块的地质特征、储层特征以及流体性质,建立三维两相黑油模型,并对长 8 储层 C 井进行历史拟合.C 井于 2011 投产,投产后产能持续缓慢下降,2013 年采取混合水压裂措施,根据措施前后已有的生产数据,进行生产历史拟合.采用定产生产,拟合的是产油量和产水量,取得了较好的拟合效果,如图 5 所示.

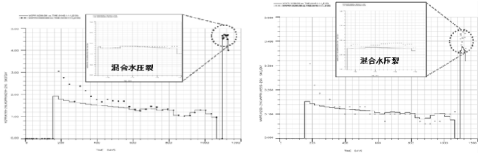


图 5 日产油和日产水拟合

4 井网条件下的产能影响因素分析^[14,15]

基于前文所做的历史拟合结果以及长 8 储层地质特征建立考虑最大主应力方向的实际模型,菱形反九点井网条件下(如图 6 所示)取 1/4 井网区域为实际模型注采单元,使用等效加密法(EQ-LGR)对各位置油井进行体积压裂,对不同的缝网参数的体积压裂方案进行模拟,模拟中采用矩形缝网.

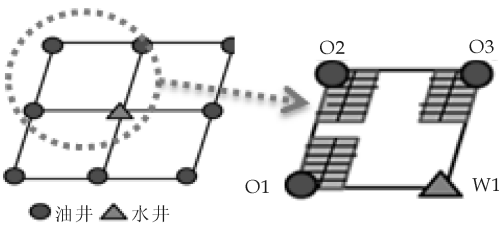


图 6 菱形反九点井网单元示意图

体积压裂影响产能因素包括储层改造体积因素和缝网参数两方面,储层改造体积因素中包括储层改造体积大小以及缝网长宽比;缝网参数中包括裂缝间距和裂缝导流能力.针对研究单元的 3 口油井中,分为边井(O1 和 O3)及角井(O2)两种井位进行分析.

4.1 改造体积

图 7 是不同改造体积与累产油量的关系.图中显示,提高储层的改造体积能够提高产量,但当储层改造体积大于某值以后,增产效果并不明显,甚至出现减小趋势,这是由于单井控制储量有限,无限制的增加储层改造体积对增产无益,不仅会加大压裂规模,也加大施工难度,同时会对见水时间产生影响.通过以上分析,角井的合理改造体积为 90

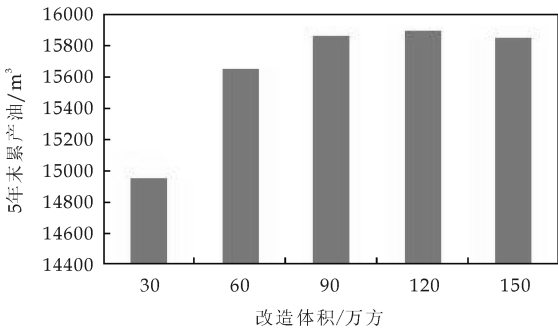


图 7 井底压力历史拟合

$\times 10^4 \sim 120 \times 10^4 \text{ m}^3$;边井的合理改造体积为 $120 \times 10^4 \sim 150 \times 10^4 \text{ m}^3$.

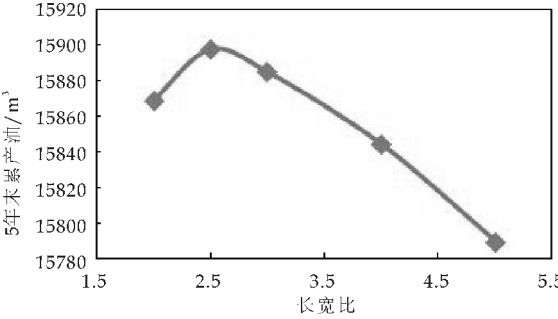


图 8 缝网长宽比与累产油量关系

4.2 缝网长宽比

图 8 为缝网长宽比对累产油的影响.随着长宽比的增大,日产油量增大,但长宽比的增大要考虑见水的影响,因而缝网的长宽比需要结合实际情况而定.通过分析,并结合现场施工实际情况,角井的合理缝网长宽比为 2~2.5;边井的合理缝网长宽比为 2.5~3.

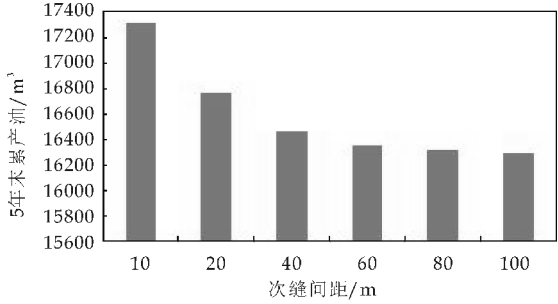


图 9 不同次缝间距与累产油量关系

4.3 次缝间距

图 9 为不同次裂缝间距与累产油的关系.裂缝间距越小即次裂缝越密集,储层改造范围内油藏流体从基质向裂缝流动的距离越短,渗流阻力越小,最终累积产油量也较高.但不能无限制的缩小次缝间距,要考虑缝间干扰及施工工艺水平限制等问题.角井和边井的合理次裂缝间距约为 40~60 m.

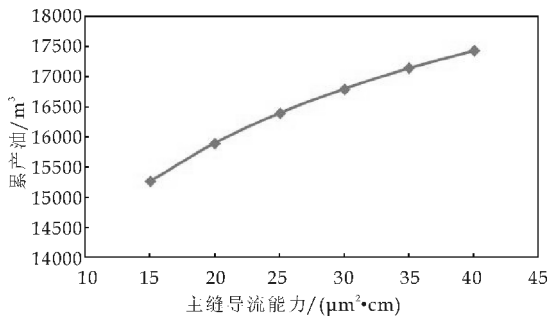


图 10 不同主缝导流能力与累产油关系

4.4 主缝导流能力

图 10 为不同主缝导流能力对累产油的影响分析. 油井的日产油量随着裂缝导流能力的增加而增加, 当主裂缝导流能力大于某值时, 虽然油井的累积产油量仍然随着裂缝的导流能力增加而增加, 但其增加趋势已经减小了. 通过以上分析, 角井进行体积压裂时, 主缝导流能力取 20~25 d·cm 为宜; 边井的主缝导流能力取 25~30 d·cm 为宜.

5 混合水压裂井网适配性分析

通过前面对边井(O1 和 O3)及角井(O2)体积压裂的改造体积、缝网长宽比、次裂缝间距、裂缝导流能力的优化, 可以发现由于影响油井产量的因素很多, 因而在进行井网适配性分析时, 一般都采用固定一个或者几个变量来优化其他参数, 这样的优化结果不可避免具有一定的局限性. 为了从整体上分析各因素对于井网的适配性, 采用正交试验设计了计算方案, 以模型单元的 5 年后日产油量、累产油量、最终采收率、含水率为目标进行了整体方案的综合优化. 以 10 年末日产油量、累产油量、最终采收率、含水率为指标, 不同方案的对比结果如图 11 所示. 不难看出, 当选择的对比指标不同时, 最优的方案也不同, 需要进行综合考量.

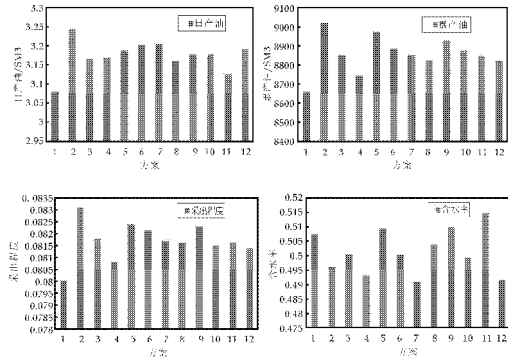


图 11 各方案下 10 年末日产油、累产油、最终采收率及含水率结果

6 注水井压裂效果分析

以上正交方案中均未考虑水井压裂, 下面考虑水井压裂的情况. 在菱形反九点井网下, 以优选出的方案 2 为例进行研究, 图 12 为注水井不压裂及注水井压裂时日产油量、累产油量在 5 年末的结果.

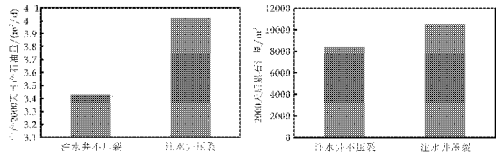


图 12 各情况下 5 年末日、累产油对比

7 实例应用分析

以长 8 储层 C 井和 X 井的混合水压裂作为实例, 研究数模影响因素的参数优选对实际体积改造增产效果的意义.

长 8 储层 C 井和 X 井位在菱形反九点井网中, 同属角井. 2013 年先后进行了混合水压裂增产措施改造. 为了较好的评估 2 口井在压裂过程中的破裂发生和发展状况, 进行了井下微地震监测 (如图 13 所示).

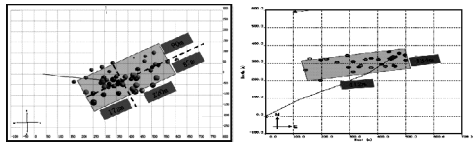


图 13 长 8 储层 C 井(左)和 X 井(右)微地震监测结果

这 2 口井较好地完成了混合水压裂技术改造, 措施后增油效果显著, C 井稳定日产油 3.26 m³/d, X 井稳定日产油 1.75 m³/d, 2 口井含水稳定. C 井改造体积约达 104.1 万方, X 井改造面积约 110.4 万方.

根据前文可知, 角井的合理改造体积范围为 90×10⁴~120×10⁴ m³, 合理缝网长宽比为 2~2.5. 鉴于次缝间距、主缝导流能力参数不易得到, 考虑在相同技术手段和施工条件下默认其差距不大. 以上 2 口井的改造体积相差无几, 且均介于优选范围之间. C 井缝网长宽比约 2.21, X 井缝网长宽比约 3.1, 可知 C 井的长宽比介于优选范围之中, 而 X 井超出优选范围. 实际的措施前后日产油量结果如图 14 所示.

由图 14 可以看出: C 井措施前后日增油量达 3.26 m³/d, 而 X 井仅为 1.75 m³/d. 推断合理的缝网长宽比是造成这种差别的原因所在. 因此, 对于

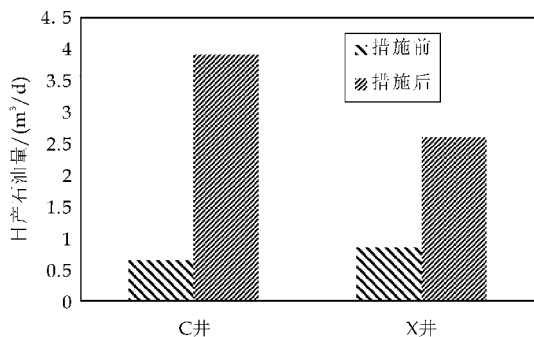


图 14 C 和 X 井混合水压裂措施
前后日产油对比

不同井位的井,优选合理的参数范围并用于指导施工,影响着混合水压裂增产改造的效果。

8 结论

(1)长 8 储层 C 井得到较好的拟合结果,验证了这种矩形缝网模型的可行性。

(2)通过数模研究可知,在菱形反九点井网下:角井的合理改造体积为 $90 \times 10^4 \sim 120 \times 10^4 \text{ m}^3$,边井的合理改造体积为 $120 \times 10^4 \sim 150 \times 10^4 \text{ m}^3$;角井的合理缝网长宽比为 $2 \sim 2.5$,边井的合理缝网长宽比为 $2.5 \sim 3$;角井和边井的合理次裂缝间距均为 $40 \sim 60 \text{ m}$;角井主缝导流能力取 $20 \sim 25 \text{ d} \cdot \text{cm}$ 为宜,边井的主缝导流能力取 $25 \sim 30 \text{ d} \cdot \text{cm}$ 为宜。

(3)菱形反九点井网下,方案 2 为井网最优适配性方案。

(4)对井网下的最优方案进行了注水井压裂效果模拟,结果显示通过注水井压裂,油井日产提高 17.23% ,累产提高 25% 。因此,注水井压裂可以有效地提高油井产量,改善储层的开发效果。

参考文献

[1] 吴奇,胥云,刘玉章,等.美国页岩气体积改造技术现

状及对我国的启示[J].石油钻采工艺,2011,33(2):1-7.

[2] 王海庆,王勤.体积压裂在超低渗油藏的开发应用[J].中国石油和化工标准与质量,2012(2):143.

[3] 吴奇,胥云,王腾飞,等.增产改造理念的重大变革——体积改造技术概论[J].天然气工业,2011,31(4):7-16.

[4] 王文东,赵广渊,苏玉亮,等.致密油藏体积压裂技术应用[J].新疆石油地质,2013,34(3):345-348.

[5] 高鹏,胡垚,李俊杰,等.混合水压裂工艺实施及效果分析[J].辽宁化工,2013,42(10):1232-1234.

[6] 雷群,胥云,蒋廷学,等.用于提高低一特低渗透油气藏改造效果的缝网压裂技术[J].石油学报,2009,30(2):237-241.

[7] 贾长贵,李双明,王海涛,等.页岩储层网络压裂技术研究与试验[J].中国工程科学,2012,14(6):1-7.

[8] 翁定为,雷群,胥云,等.缝网压裂技术及其现场应用[J].石油学报,2011,32(2):280-284.

[9] 孙海成,汤达祯,蒋廷学,等.页岩气储层裂缝系统影响产量的数值模拟研究[J].石油钻探技术,2011,39(5):63-67.

[10] M. J. Mayerhofer, E. P. Lolon, N. R. Warpinski, et al. What is stimulated reservoir volume (SRV)[J]. Production & Operations, 2010, 25(1): 89-98.

[11] M. J. Mayerhofer, E. P. Lolon, J. E. Youngblood, et al. Integration of microseismic fracture mapping results with numerical fracture network production modeling in the barnett shale[C]//SPE Annual Technical Conference and Exhibition. San Antonio, Texas, USA; Society of Petroleum Engineers, 1993: 165-170.

[12] 李宪文,张矿生,樊凤玲,等.鄂尔多斯盆地低压致密油层体积压裂探索研究及试验[J].石油天然气学报,2013,35(3):142-146.

[13] 王晓东,赵振峰,李向平,等.鄂尔多斯盆地致密油层混合水压裂试验[J].石油钻采工艺,2012,34(5):80-83.

[14] 王文东,苏玉亮,慕立俊,等.致密油藏直井体积压裂储层改造体积的影响因素[J].中国石油大学学报,2013,37(3):93-97.

[15] 钱旭瑞,刘广忠,唐佳,等.页岩气井产能影响因素分析[J].特种油气藏,2012,19(3):81-83.



* 文章编号:1000-5811(2014)05-0105-05

特低渗透油藏压裂水平井和直井 联合井网形式研究

郑忠博, 刘月田*, 张海茹, 郑文宽, 张勇年

(中国石油大学(北京)石油工程学院, 北京 102249)

摘要:针对特低渗透油藏特点,以某实际油藏为基础,进行了合理压裂水平井直井联合井网形式研究;运用典型地质模型和数值模拟方法,采用局部网格非均匀加密和等连通系数法对裂缝网格进行了处理;综合对比分析了压裂直井注水-压裂水平井采油、压裂水平井注水-压裂直井采油、水平井注水-压裂水平井采油、直井注水-水平井采油、直井注水-直井采油、压裂直井注水-压裂直井采油等 6 种井网在不同井距排距的开发效果,优选合理井网形式. 研究表明,该特低渗透油藏开发合理井距排距为 200 m \times 160 m,应用压裂直井注水-压裂水平井采油井网可以取得较好的开发效果.

关键词:特低渗透;井网;压采方式;压裂

中图法分类号:TE348

文献标识码:A

Study on fracture horizontal and vertical wells pattern in ultra-low permeability reservoir

ZHENG Zhong-bo, LIU Yue-tian*, ZHANG Hai-ru,
ZHENG Wen-kuan, ZHANG Yong-nian

(College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum(Beijing), Beijing 102249, China)

Abstract: The rational well pattern for fracture horizontal and vertical wells in ultra-low permeability reservoir has been studied by using typical geologic model and numerical simulation methods for a certain oilfield. Using non-uniform encryption local grid and the same connectivity method for fracture grid processing. Compare and analyze the development effect of six well patterns, fractured vertical injector and fractured horizontal producer pattern, fractured horizontal injector and fractured vertical producer pattern, horizontal injector and fractured horizontal producer pattern, vertical injector and horizontal producer pattern, vertical injector and vertical producer pattern, fractured vertical injector and fractured vertical producer pattern, at different well interval and array spacing, to choose the rational well pattern. The results show that the rational well interval and array spacing is 200 m \times 160 m and the rational well pattern which could receive a anticipated development effect is fractured vertical injector

* 收稿日期:2014-06-19

基金项目:国家自然科学基金项目(51374222);国家重大科技专项项目(2011ZX05009-004-001)

作者简介:郑忠博(1990—),男,辽宁阜新人,在读硕士研究生,研究方向:油藏数值模拟

通讯作者:刘月田(1965—),男,河北无极人,教授,博导,研究方向:油藏渗流力学、油气田开发,lyt51@163.com

and fractured horizontal producer pattern.

Key words: ultra-low permeability; well pattern; fracturing drilling for oil; fracture

0 引言

井网形式是影响油藏开发效果的重要因素之一. 特低渗透油藏储量丰富, 但天然物性差, 开发难度大, 开采程度低^[1]. 合理的井网形式、井网参数及裂缝参数配置关系等可有效改善特低渗透油藏的开发效果. 因此, 研究井网形式的适应性, 选择合理的井网形式及井网参数, 成为经济有效开发特低渗透油藏的关键问题之一^[2].

根据目前国内外的研究表明, 水平井的钻井费用一般相当于直井钻井费用的 2 倍, 但水平井的效益却是直井的 3~5 倍, 而对于特低渗透油藏, 直井和水平井开采的效果相差更大^[3,4]. 这是因为与直井相比, 水平井压裂以后形成多条表面积较大的长而薄的水力裂缝, 大幅增加油藏泄油面积, 改善储层与井筒之间的流体连通程度, 提高单井产能^[5,6].

特低渗透油藏面临的主要问题是注不进, 采不出, 水驱动用程度差. 因此, 本文主要研究在注水井和采油井同时压裂的情况下, 水平井和直井联合布井的井网形式及井距排距的优选.

1 油藏概况

X 油藏扶余油层平均物性参数为: 油藏埋深 1 100 m, 储层厚度为 7.5 m, 净毛比为 0.38, 平均渗透率为 4.5 md, 孔隙度为 0.17, 原始含油饱和度为 58%, 初始油藏压力为 12.2 MPa, 地层平均温度为 64.7 °C, 地层原油密度为 0.804 g/cm³, 地层原油粘度为 9.7 mPa·s, 属于特低渗透油藏.

由于储层物性差, 油水井井距大, 该油藏在目前的井网条件下, 无法建立起有效的驱动体系; 地层压力低, 存在着注水井吸水状况差, 以及采油井不能见效的问题. 因此, 对该区块井网及井距的合

理选择显得尤为重要.

2 压裂水平井和直井联合井网形式

2.1 地质模型

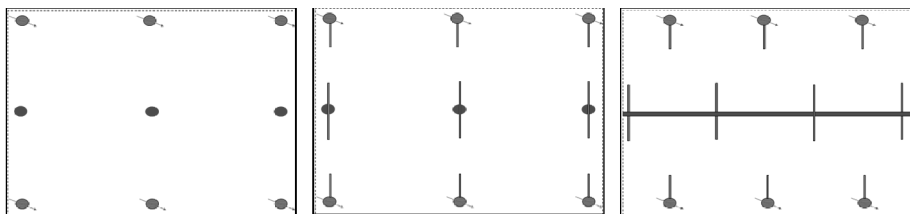
针对 X 油藏, 设计 4 种注水开发模式: 水平井注水-水平井采油、直井注水-水平井采油、水平井注水-直井采油、直井注水-直井采油^[7]. 并选取该油层的平均物性参数, 建立目标油藏典型地质模型. 应用 ECLIPSE 软件进行数值模拟开发试验^[8,9], 网格步长为 10 m × 10 m, 油层平面与纵向上皆均质.

压裂技术是低渗透油田开发的一项主要增产措施. 油水井压裂后的缝宽一般为 3~5 mm, 半缝长为 150~200 m, 充填支撑剂以后, 渗透率可以达到几十至上百达西^[10,11]. 本文对于人工水力裂缝的处理, 采用在黑油模型基础上的局部网格非均匀加密来逼近水力压裂裂缝的网格形态, 并采用等连通系数法对裂缝网格部分的渗透率进行等效处理^[12]. 相比常规网格加密, 运用局部网格非均匀加密技术可以减少多余加密网格块的计算量和模型的计算时间, 也能反映出裂缝附近渗流场的变化情况^[13-15].

裂缝和油藏基质的孔隙结构相差很悬殊, 相对渗透率也应该具有很大差异, 因此, 裂缝和地层采取不同的相对渗透率曲线.

2.2 井网形式

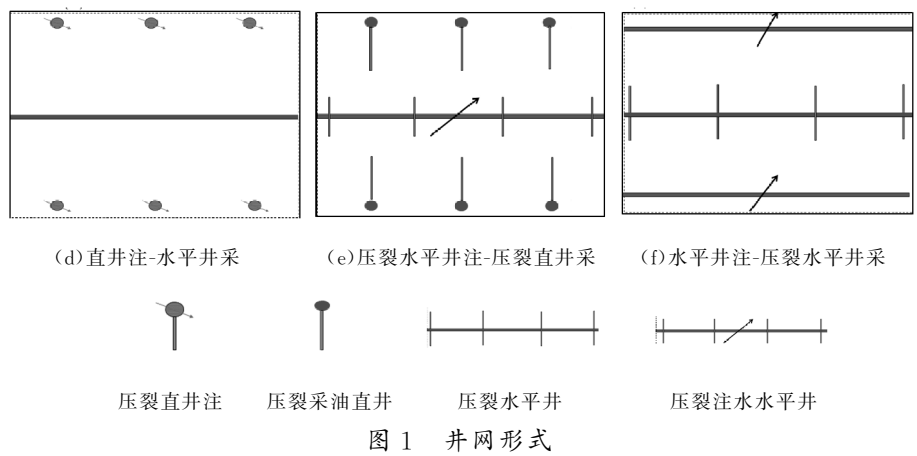
根据上述 4 种注水模式, 设计了 6 种井网形式: 压裂直井注水-压裂水平井采油、压裂水平井注水-压裂直井采油、水平井注水-压裂水平井采油、直井注水-水平井采油、直井注水-直井采油、压裂直井注水-压裂直井采油, 如图 1 所示.



(a) 直井注-直井采

(b) 压裂直井注-压裂直井采

(c) 压裂直井注-压裂水平井采



根据油层地质特征并结合油田生产实际,压裂水平井及直井的具体裂缝设计参数如表 1 所示。

表 1 压裂水平井及直井裂缝参数

参数	数值
裂缝条数/条	4
注水井裂缝穿透比	0.2
采油井裂缝穿透比	0.5
裂缝导流能力/(D·cm)	40
裂缝间距/m	200

在注采参数一致的条件下,对 4 种井网形式分别设定 150 m×160 m、200 m×160 m、300 m×200 m、400 m×250 m(井距×排距)等 4 种不同的井距排距方案来对井网进行研究. 设定水平段长 600 m,水平井在纵向上位于油层中部,直井射开全部油层,生产井最低井底流压为 5 Mpa,注水井

压力控制在 22 Mpa.

在裂缝参数确定的条件下,选择上述 6 种类型的井网进行模拟运算,研究了不同类型压裂直井和水平井联合井网对油藏开发效果的影响。

3 井网开发效果对比分析

通过 ECLIPSE 软件建立上述 6 种井网的数值模拟模型. 模拟计算 20 年,得到了不同井网形式在 150 m×160 m、200 m×160 m、300 m×200 m、400 m×250 m(井距×排距)等 4 种不同的井距排距下的采出程度和含水率,其软件计算结果如表 2 所示。

表 2 6 种井网在不同井距下的模拟结果

井网形式	150 m×160 m		200 m×160 m		300 m×200 m		400 m×250 m	
	采出程度	含水率	采出程度	含水率	采出程度	含水率	采出程度	含水率
	/%	/%	/%	/%	/%	/%	/%	/%
压裂直井注-压裂水平井采	40.7	95.3	40.3	93.8	34.6	89.3	28.1	77.6
压裂水平井注-压裂直井采	40.3	95.3	39.7	93.3	33.5	89.1	27.6	75.4
水平井注-压裂水平井采	42.6	97.3	40.1	95.2	38.6	93.0	32.3	79.6
压裂直井注-压裂直井采	33.8	95.8	35.5	94.3	28.1	87.0	20.9	77.3
直井注-水平井采	27.5	81.4	29.8	63.9	22.8	21.2	15.2	10.9
直井注-直井采	21.8	69.7	22.9	44.6	16.7	21.6	10.5	4.1

由表 2 中数据对比分析可以看出,水平井和直井联合井网的开发效果优于纯直井井网,但对于特低渗透油田,在生产井不采取压裂措施的条件下,无论采油井是直井还是水平井,产能都不高,需要采取压裂措施来提高油井产能和油田采油速度。

如图 2 所示,为 6 种井网在 300 m×200 m 井

距排距下模拟 20 年后的剩余油饱和度分布. 由图 2 分析可知,在研究的 6 种井网形式中,水平井注水-压裂水平井采油的井网采出程度和采油速度最高. 这是因为水平井平行井网注水,注入水线性均匀推进,形成线性驱动,波及系数大,采出程度高. 但从含水率变化情况来看,平行井网见水后,含水

率迅速上升,不利于开发后期调整以及含水率的控制.

对于直井压裂投产井网,采用水平井注水可以显著提高地层注水量,以及提高地层压力的保持水平,从而实现井网较高的采收率和采油速度.但是直井注-直井采或压裂直井注-压裂直井采等井网形式的开发效果明显较差.这是因为压力场分布不均匀,导致注入水局部突进,注采井连线上压差最大,注入水沿此方向突进,而生产井之间存在压差为零的区域,原油没办法流动,导致大量的原油不

能从地下采出,采出程度较低.

对水平井井型的生产井采取分段压裂后,井网的采出程度和采油速度迅速上升,可以看出,无论是采用压裂直井注水还是水平井注水,井网都有着较高的采油速度.采用水平井注水、压裂水平井采油的井网形式采油速度和采出程度最高,但是见水早、含水率上升快.相对而言,直井注水压裂、水平井采油的井网形式采出程度也很高,且含水率上升慢,注水更易控制,井网形式灵活,易于调整.

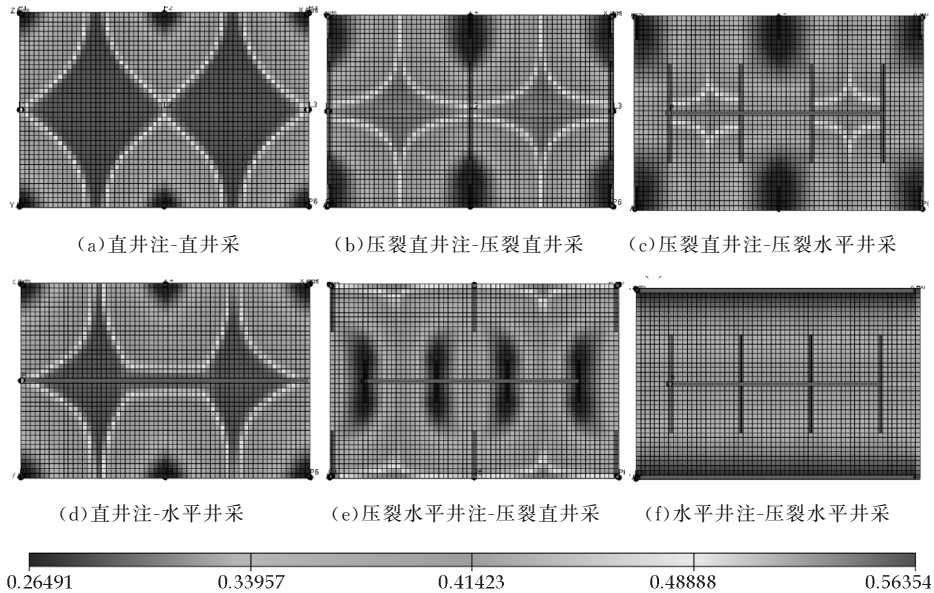


图 2 6 种井网形式在 300 m×200 m 井距排距下剩余油饱和度分布

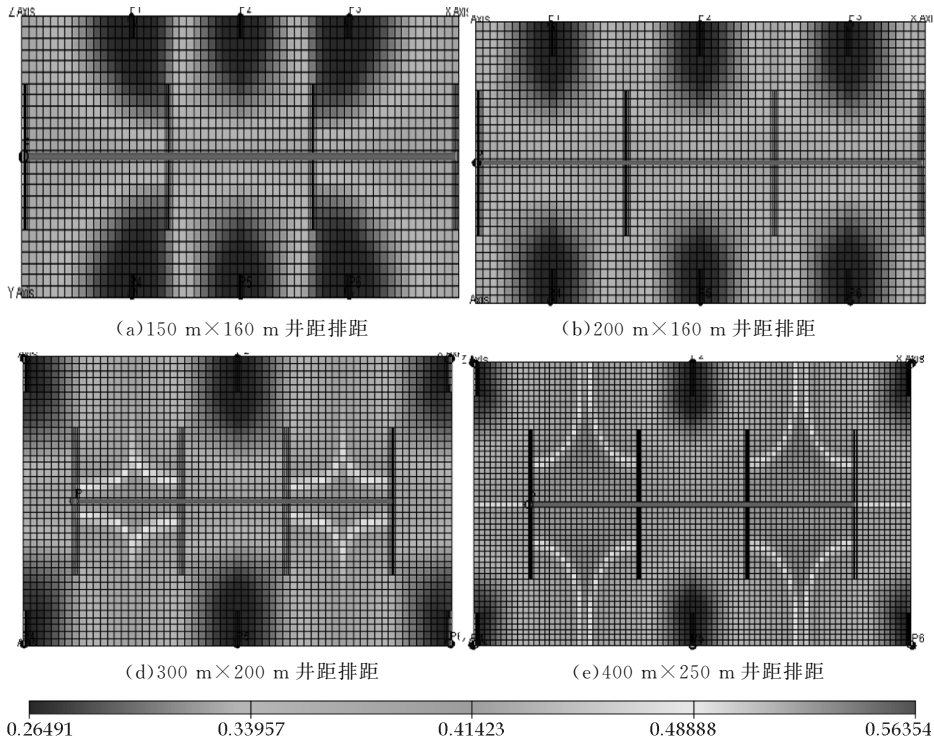


图 3 在压裂直井注水-压裂水平井采油井网条件下的 4 种井距排距剩余油饱和度分布

图3为在压裂直井注水-压裂水平井采油井网条件下的4种井距排距方案下模拟20年后的剩余油饱和度分布.从不同井距方案对比上看出,200 m×160 m井距方案要优于其它3种方案;150 m×160 m井距方案虽然采出程度也较高,但含水率上升速度过快,不易于后期的开发调整;300 m×200 m和400 m×250 m的井距方案,虽然含水率上升较慢,但注水受效差,储层动用程度低,采出程度较小.

4 结论

(1)对于特低渗透油田,水平井和直井联合开采优于纯直井开采,但如果不采取压裂措施,产能仍然较低.因而,有必要对注水井和采油井进行压裂措施.

(2)采用水平井注水-压裂水平井采油的井网形式的采油速度和采出程度最高,但是见水早,含水率上升快;对于压裂直井注水-压裂直井采油的井网,由于压力场分布不均匀,导致注入水局部突进,而且单井控制范围小,采出程度相对较低.

(3)虽然压裂水平井注水-压裂直井采油的采出程度也很高,剩余油饱和度较小,但相对于压裂水平井注水而言,直井压裂注水可以得到较好地控制.通过综合对比分析,压裂直井注水-压裂水平井采油为最优井网.

(4)从不同井距方案对比上看出,特低渗透油田开发时,井距不宜过小,注入水沿裂缝突进,含水率上升过快,后期调整比较困难;但如果井距过大,注水效果差,油层动用程度低.因此,200 m×160 m井距方案为最优,采出程度高,且含水上升较慢.

参考文献

- [1] 李道品.低渗透油田的开发[M].北京:石油工业出版社,1997.
- [2] 牟珍宝,袁向春,朱筱敏,等.低渗透油田压裂水平井开发井网适应性研究[J].石油天然气学报,2008,30(6):119-122.
- [3] 李春芹.水平井分段压裂在特低渗透油藏开发中的应用[J].西南石油大学学报,2011,33(6):86-88.
- [4] 王伯军,张士诚,李莉.基于地应力场的井网优化设计方法研究[J].大庆石油地质与开发,2007,26(3):55-59.
- [5] 蔡星星,唐海,周科,等.低渗透薄互层油藏压裂水平井开发井网优化方法研究[J].特种油气藏,2010,17(4):72-74.
- [6] 曾保全,程林松,李春兰,等.特低渗透油藏压裂水平井开发效果评价[J].石油学报,2010,31(5):792-796.
- [7] 庞长英,连军利,胡定堂,等.水平井直井联合开采低渗透油藏合理井网研究[J].石油天然气学报(江汉石油学院学报),2008,30(1):289-291.
- [8] 蔡文斌,李兆敏,张霞林,等.低渗透油藏水平井压裂理论及现场工艺探讨[J].石油勘探与开发,2009,36(1):80-85.
- [9] 姜瑞忠,侯建锋,赵明.具有裂缝的低渗透砂岩油藏数值模拟技术[J].大庆石油地质与开发,2003,22(6):30-32.
- [10] 孙焕泉,曹刚,杨勇,等.低渗透油田提高采收率技术[J].油气地质与采收率,2002,21(3):23-25.
- [11] 韩耀萍.国外低渗透透层改造技术[J].断块油气田,1994,1(2):54-60.
- [12] 王鸿勋,张士诚.水力压裂设计数值计算方法[M].北京:石油工业出版社,1998.
- [13] 张学文,方宏长,裴悻楠,等.低渗透率油藏压裂水平井产能影响因素[J].石油学报,1999,20(4):51-55.
- [14] 许房燕,杨军.低渗透油藏水平井技术应用难点分析[J].特种油气藏,2001,8(4):36-39.
- [15] 韩清华,薛巨丰,张霞.水平井与直井相结合开发营93断块中低渗透油藏[J].油气地质与采收率,2003,10(3):55-56.

* 文章编号:1000-5811(2014)05-0110-05

以果渣为基料的营养物对 酵母菌 MB 生长的影响

吕嘉枋¹, 张彪燕¹, 葛成源², 胡翠翠¹

(1. 陕西科技大学 生命科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 北京博胜经纬科技有限公司, 北京 100071)

摘 要:以鲜果渣为基料,通过添加糖蜜、蔗糖、玉米粉等碳源,玉米浆、硫酸铵、乳清粉等氮源,白萝卜、芹菜、青椒等生长因子,进行单因素及正交试验并进行验证试验,研究对酵母菌 MB 菌株生长的影响,结果表明,添加糖蜜 5%,玉米浆 0.5%,白萝卜 5%. 活菌数可达 1.22×10^8 cfu/mL. 由此可见,利用果渣培养酵母菌 MB 确实可行.

关键词:果渣; 正交试验; 活菌数
中图法分类号:S816.3 **文献标识码:**A

Pomace as basic material of the effects of nutrients on yeast MB growth

LV Jia-li¹, ZHANG Biao-yan¹, GE Cheng-yuan², HU Cui-cui¹

(1. College of Life Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Beijing Bossbio Technology Co., Ltd., Beijing 100071, China)

Abstract:The experiment investigated the impact of the growth of yeast MB adding carbon source (molasses,sucrose,cornflour),nitrogen source (corn steep liquor,ammonium sulfate, whey powder) and growth factor (radish,celery,green pepper)in the fresh pomace and using the methods of mono-factor experiment,orthogonal tests and verification test. The optimum conditions were found that 5% of molasses,0.5% corn steep liquor,5% of radish made the number of viable cells reach to 1.22×10^8 cfu/mL. So it is feasible to culture yeast bacteria MB using pomace.

Key words:pomace; orthogonal tests; the number of viable cells

0 引言

近年来,新型益生菌发酵饲料越来越受到养殖企业的重视,经益生菌发酵后的饲料营养价值显著提高,活性益生菌还能促进消化吸收,使动物对饲料的吸收利用更充分^[1]. 另外,菌体蛋白带有一种特殊香味,可刺激、增进畜禽食欲,提高畜禽的采食量^[2]. 我国苹果产量居世界前列,同时产出大量果渣^[3,4],苹果渣的合理利用也是近年来比较热门的

* 收稿日期:2014-05-21
基金项目:咸阳市科技计划项目(2013K06-09)
作者简介:吕嘉枋(1964—),女,陕西三原人,教授,研究方向:应用微生物

研究课题^[5-8],利用苹果渣培养有益菌群可对苹果渣进行有效利用^[9-11]。本研究以苹果鲜渣为原料,补加合适的碳源、氮源、生长因子,同时运用正交试验优化发酵条件,培养酵母菌 MB 菌株,为苹果渣的有效利用提供基础。

1 材料和方法

1.1 试验菌种

酿酒酵母 MB (*Saccharomyces cerevisiae* MB),由陕西科技大学生命科学与工程学院微生物教研室提供。

1.2 材料

苹果鲜渣,由陕西天佑果蔬制品有限责任公司提供。碳源:蔗糖、糖蜜、玉米粉。氮源:硫酸铵、乳清粉、玉米浆。生长因子:白萝卜、芹菜、青椒。

1.3 检测指标

pH 值:发酵液经滤纸过滤后用酸度计 PB-10 测定。

活菌数:血球计数板直接计数^[12],稀释平板法计菌落数^[13]。

菌体形态:显微镜下直接观察。

1.4 实验方法

1.4.1 单因素实验

由于苹果渣中微生物可直接利用的单糖含量并不高,含氮量较低^[9,14,15],不能满足微生物生长所需,故需在基础培养基的基础上添加一定量的碳源和氮源,生长因子的添加则可促进微生物更好地生长。将苹果渣与水以 1 : 10 的比例混合,分别添加碳源(蔗糖、糖蜜、玉米粉)、氮源(硫酸铵、乳清粉、玉米浆)、生长因子(白萝卜、芹菜、青椒),设置不同浓度进行单因素试验。接种量 2%,28℃ 发酵,记录发酵过程中活菌数、pH 的变化,并观察发酵液中菌体形态。

1.4.2 正交试验

在单因素实验的基础上,选取合适的碳源、氮源、生长因子,采用 $L_9(3^4)$ 正交试验对发酵条件进行优化,发酵时间为 5 天,记录发酵过程中活菌数、pH 的变化。

2 结果与讨论

2.1 添加不同碳源对酵母菌 MB 的影响

2.1.1 蔗糖添加量对发酵液中活菌数和 pH 的影响

由图 1、图 2 可知,在苹果渣发酵液中添加蔗糖,对起始点 pH 的影响较小,培养两天之后 pH 趋于稳定。活菌数有较大幅度的增加,但最高活菌数仅为 5.75×10^7 cfu/mL,因此蔗糖不是要补加的理想碳源。

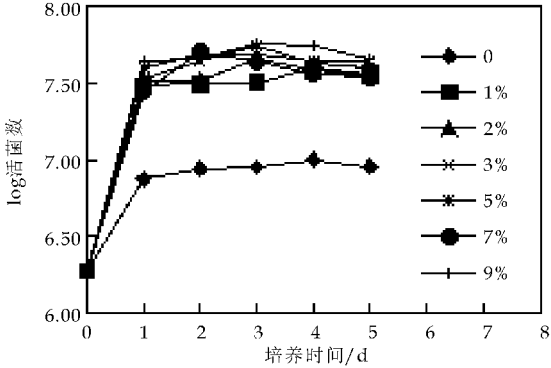


图 1 酵母菌在不同蔗糖浓度下活菌数变化曲线

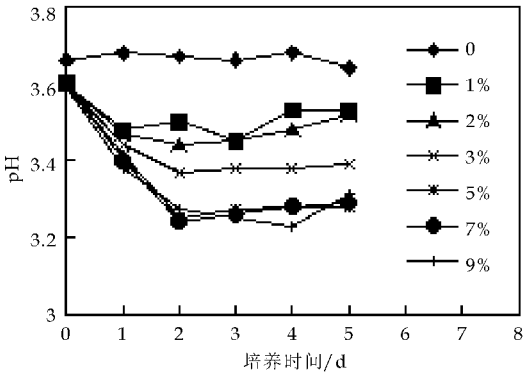


图 2 酵母菌在不同蔗糖浓度下 pH 变化曲线

2.1.2 糖蜜添加量对发酵液中活菌数和 pH 的影响

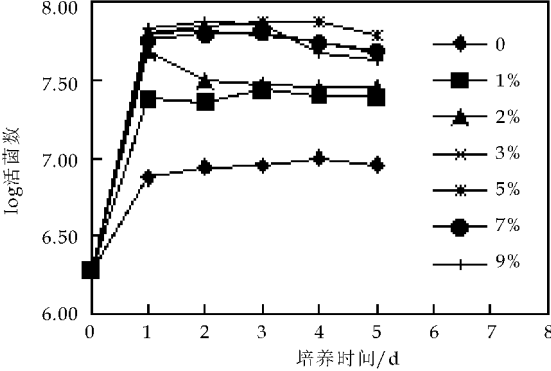


图 3 酵母菌在不同糖蜜浓度下活菌数变化曲线

由图 3、图 4 可知,在苹果渣发酵液中添加糖蜜,起始点 pH 略有降低,活菌数明显增加,最高活菌数为 7.5×10^7 cfu/mL,且菌体形态较好,因此

在苹果渣发酵液中添加糖蜜比蔗糖好。

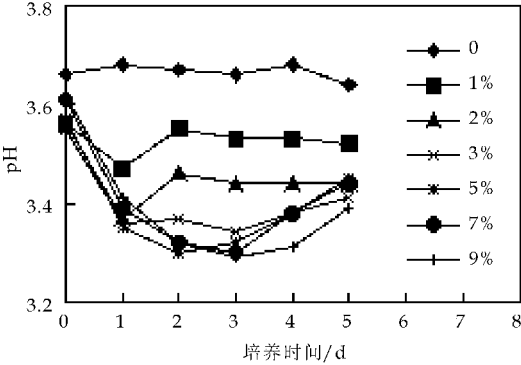


图 4 酵母菌在不同糖蜜浓度下 pH 变化曲线

2.1.3 玉米粉添加量对发酵液中活菌数和 pH 的影响

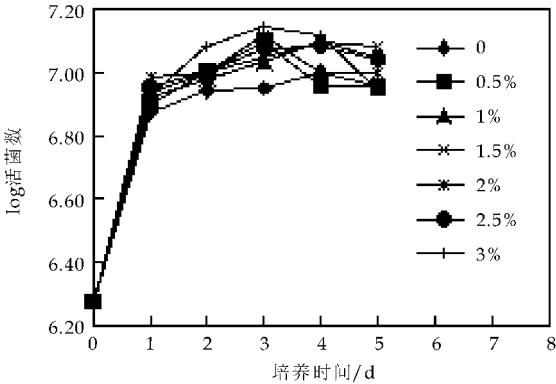


图 5 酵母菌在不同玉米粉浓度下活菌数变化曲线

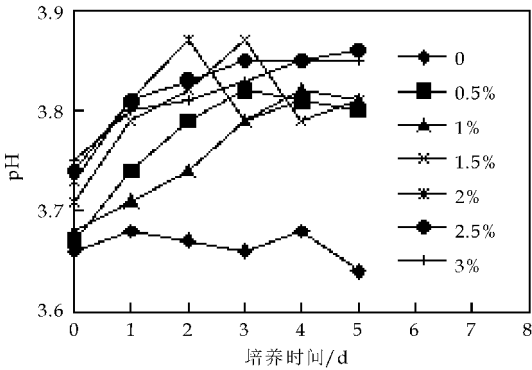


图 6 酵母菌在不同玉米粉浓度下 pH 变化曲线

由图 5、图 6 可知，在苹果渣发酵液中添加玉米粉，起始点 pH 有所升高，但活菌数增加较少，活菌数最大值仅为 1.4×10^7 cfu/mL，因此玉米粉不是理想碳源。

因此，在苹果渣发酵液中补加的碳源，效果依次为糖蜜>蔗糖>玉米粉。

2.2 添加不同氮源对酵母菌 MB 的影响

2.2.1 硫酸铵添加量对发酵液中活菌数和 pH 的影响

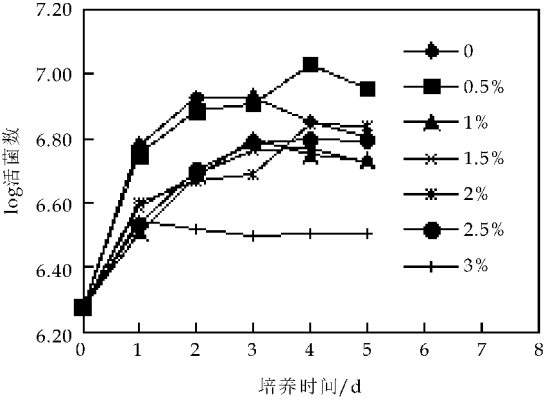


图 7 酵母菌在不同硫酸铵浓度下活菌数变化曲线

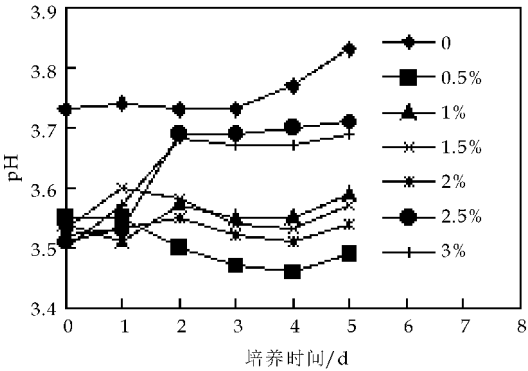


图 8 酵母菌在不同硫酸铵浓度下 pH 变化曲线

由图 7、图 8 可知，在苹果渣发酵液中添加硫酸铵，初始 pH 略有降低，酵母菌生长较差，随着浓度的增大，菌体生长受到抑制。

2.2.2 乳清粉添加量对发酵液中活菌数和 pH 的影响

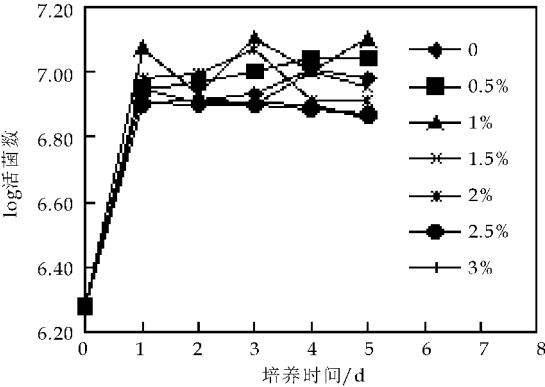


图 9 酵母菌在不同乳清粉浓度下活菌数变化曲线

由图 9、图 10 可知，在苹果渣发酵液中添加乳

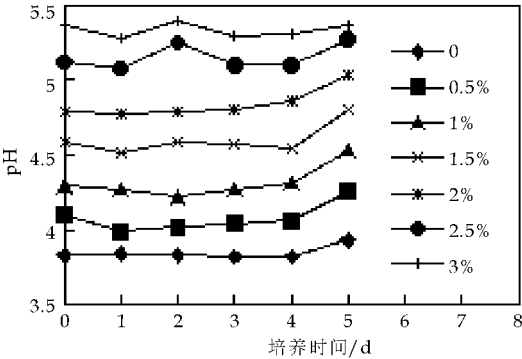


图 10 酵母菌在不同乳清粉浓度下 pH 变化曲线

清粉,随着浓度的增加,初始 pH 逐渐升高,菌体增长不明显.

2.2.3 玉米浆添加量对发酵液中活菌数和 pH 的影响

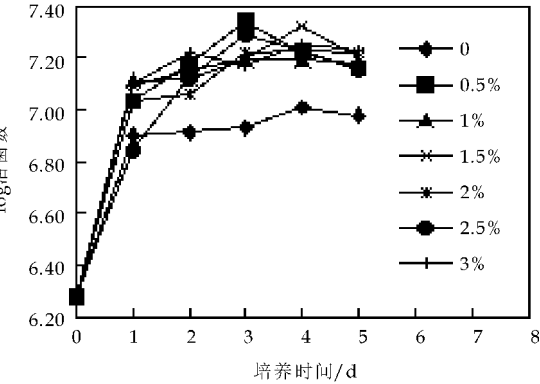


图 11 酵母菌在不同玉米浆浓度下活菌数变化曲线

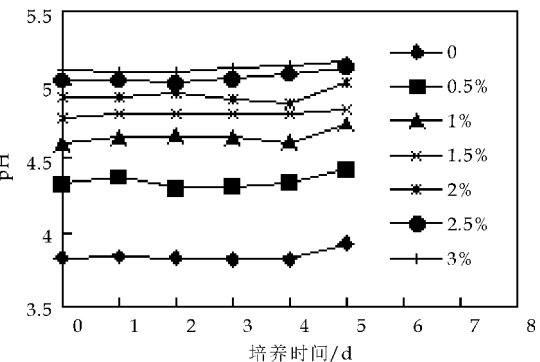


图 12 酵母菌在不同玉米浆浓度下 pH 变化曲线

由图 11、图 12 可知,在苹果渣发酵液中添加玉米浆,随着浓度的增加,初始 pH 逐渐升高,活菌数最高为 2.2×10^7 cfu/mL,比乳清粉效果好.

在苹果渣发酵液中补加氮源,酵母菌生长均不太明显,原因可能是碳氮比不均衡.

2.3 添加不同生长因子对酵母菌 MB 的影响

2.3.1 白萝卜添加量对发酵液中活菌数和 pH 的影响

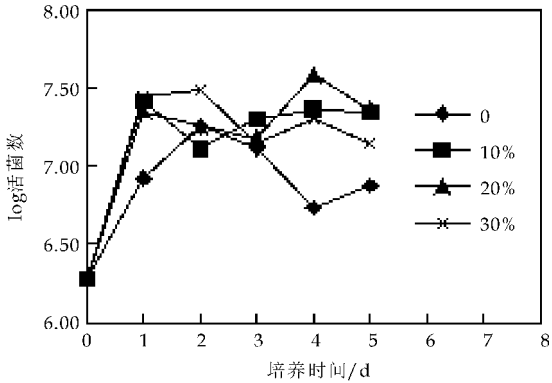


图 13 酵母菌在不同白萝卜添加量下活菌数变化曲线

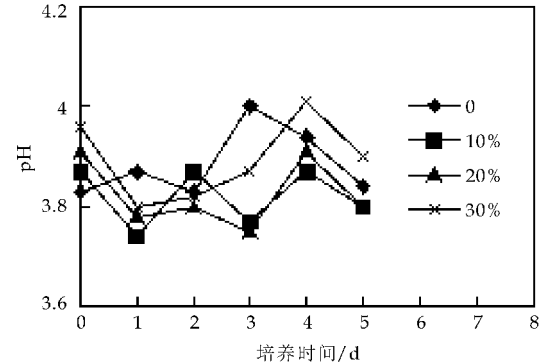


图 14 酵母菌在不同白萝卜添加量下 pH 变化曲线

由图 13、图 14 可知,在苹果渣发酵液中添加白萝卜,pH 小幅度波动,活菌数最高为 3.8×10^7 cfu/mL.镜检观察,菌体形态良好.

2.3.2 芹菜添加量对发酵液中活菌数和 pH 的影响

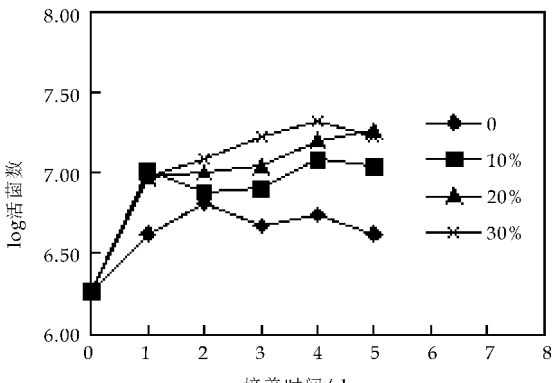


图 15 酵母菌在不同芹菜添加量下活菌数变化曲线

由图 15、图 16 可知,在苹果渣发酵液中添加芹菜,初始 pH 升高,活菌数最高为 2.1×10^7 cfu/

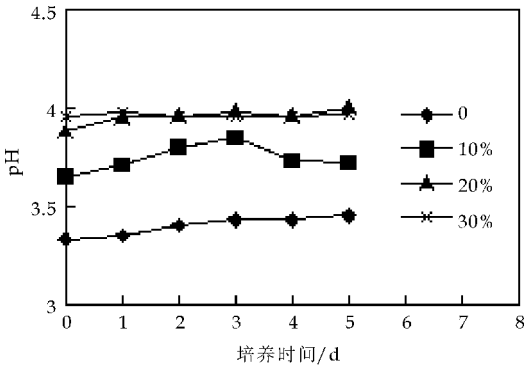


图 16 酵母菌在不同芹菜添加量下 pH 变化曲线

mL.
2.3.3 青椒添加量对发酵液中活菌数和 pH 的影响

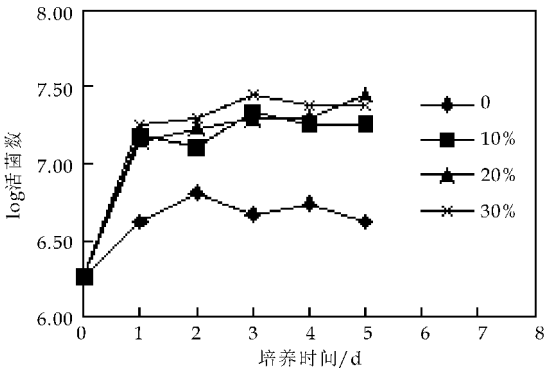


图 17 酵母菌在不同青椒添加量下活菌数变化曲线

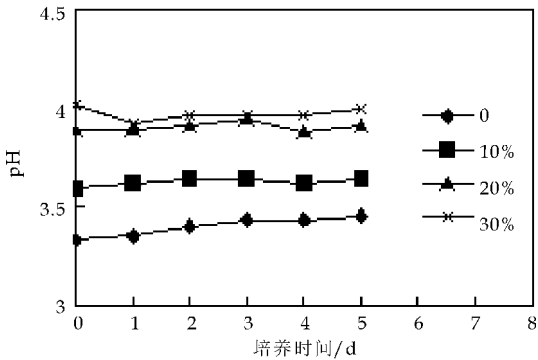


图 18 酵母菌在不同青椒添加量下 pH 变化曲线

由图 17、图 18 可知,在苹果渣发酵液中添加青椒,初始 pH 升高,活菌数最高为 2.8×10^7 cfu/mL.

添加这 3 种蔬菜,发酵前后 pH 变化幅度均较小,对活菌数的影响效果依次为白萝卜>青椒>芹菜,且添加白萝卜的发酵液中菌体形态最好.

2.4 正交设计优化发酵工艺

根据单因素试验,选取糖蜜、玉米浆、白萝卜分

别作碳源、氮源、生长因子,进行 $L_9(3^4)$ 正交试验,以发酵过程中测得的最大活菌数为试验结果,进行正交数据分析,见表 1. 发酵过程中 pH 变化见图 19.

表 1 正交试验结果和直观分析表

试验号	因素			活菌数/ (10^7 cfu/mL)
	A:糖蜜/%	B:玉米浆/%	C:白萝卜/%	
1	1	0.1	5	4.5
2	1	0.5	10	6.4
3	1	1.0	15	4.6
4	3	0.1	10	7.3
5	3	0.5	15	7.4
6	3	1.0	5	9.24
7	5	0.1	15	10
8	5	0.5	5	12
9	5	1.0	10	10.7
T_1	15.5	21.8	25.74	
T_2	23.94	25.8	24.4	
T_3	32.7	24.54	22	
\bar{T}_1	5.167	7.267	8.580	
\bar{T}_2	7.980	8.600	8.133	
\bar{T}_3	10.900	8.180	7.333	
R	5.733	1.333	1.247	

由表 1 可知,3 个因素对酵母菌发酵效果的影响顺序依次是 $A > B > C$,即糖蜜>玉米浆>白萝卜. 发酵的最佳条件为 $A_3B_2C_1$,即添加糖蜜 5%,玉米浆 0.5%,白萝卜 5%.

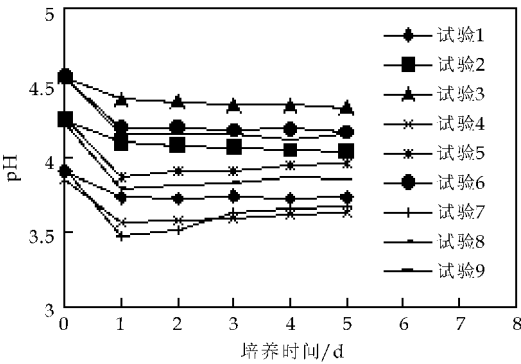


图 19 正交试验发酵过程中 pH 变化曲线

2.5 验证试验

按 $A_3B_2C_1$ 条件进行验证试验,活菌数最高可达 1.22×10^8 cfu/mL. 表明该条件具有可行性.

3 结论

将苹果渣与水以 1 : 10 的比例混合,在添加碳源(蔗糖、糖蜜、玉米粉)、氮源(硫酸铵、乳清粉、玉米浆)、生长因子(白萝卜、芹菜、青椒)进行单因素试验的基础上选取合适的碳源、氮源、生长因子进行正交试验,以活菌数作为主要指标,得出对酵母

(下转第 128 页)

* 文章编号:1000-5811(2014)05-0115-04

添加不同碳氮源对蛹虫草子实体生长的影响

秦俊哲, 殷 红, 任金玫

(陕西科技大学 生命科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以蛹虫草 CM₂ 品种为供试菌株,蛹虫草子实体的产量及虫草素含量为指标,以麦粒为基础培养基,添加 5 种不同碳氮源,观察对蛹虫草菌丝及子实体生长的影响.结果表明,在 5 种碳氮源中蔗糖和蛋白胨最有利于蛹虫草子实体生长,子实体在 100 g 培养料中产量分别为 57 g 和 55.67 g. 虫草素含量分别高达 15.76 mg/g 和 14.32 mg/g.

关键词:蛹虫草; 碳源; 氮源; 子实体干重; 虫草素

中图法分类号:S567.3 **文献标识码:**A

Effect of different carbon and nitrogen sources on growth of the *Cordyceps militaris* fruiting body

QIN Jun-zhe, YIN Hong, REN Jin-mei

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

Abstract: With CM₂ cordyceps as the tested strains, the output of *Cordyceps militaris* and cordycepin as measuring indexes, the wheat berry as basic medium, adding five different carbon source and nitrogen source to observe the influence on *Cordyceps militaris* mycelium and its sporophore's growth. Research has reveled that saccharose and peptone in five carbon and nitrogen sources were most conducive to the growth of the *Cordyceps militaris*. The output of sporophores in 100 g cultivation substrates were 57 g and 55.67 g. The content of cordycepin was as high as 15.76 mg/g and 14.32 mg/g.

Key words: *Cordyceps militaris*; carbon source; nitrogen source; sporophore dry weight; cordycepin

0 引言

蛹虫草(*Cordyceps militaris*)又称北冬虫夏草,属真菌门(Eumy cota),麦角菌科(Clavicipitiaceae),虫草属(*Cordyceps*)^[1].其主要药用成分为虫草酸、虫草素、虫草多糖和 SOD 等,具有与天然冬虫夏草相似的药用和滋补功效,有些重要活性成分还明显高于冬虫夏草^[2].它可以作为冬虫夏草的理想替代品^[3].

蛹虫草子实体是其主要功效成分载体,近年来蛹虫草人工栽培技术获得一定程度的发展,在麦粒、大米、玉米渣、麸皮等为培养基上生长的蛹虫草都有所报道^[4-8].麦粒作为基础培养基应用广泛而且廉价,是栽培蛹虫草的理想原料.但以麦粒作为主料还需补充哪些辅助的营养物质还尚未定论,本文以 CM₂ 为实验菌株,麦粒为基础培养基,研究添

* 收稿日期:2014-05-28

基金项目:西安市科技计划项目(NC1205(3))

作者简介:秦俊哲(1957—),男,陕西泾阳人,高级工程师,研究方向:食药真菌资源研究与应用、食品开发与应用

加不同营养物质对菌丝及子实体生长的影响,为筛选适合蛹虫草生长的培养基提供参考.

1 材料与方法

1.1 材料

供试菌种:蛹虫草 CM₂ 为陕西科技大学微生物研究室提供.

1.2 实验配方

①固体斜面培养基: PDA 加富培养基;②液体培养基:马铃薯(去皮)200 g,葡萄糖 20 g,蛋白胨 5 g,VB₁ 2 片,KH₂PO₄ 0.05 g,MgSO₄ · 7H₂O 0.02 g,水 1 000 mL,自然 pH;③固体栽培培养基:小麦粒 30 g,蚕蛹粉 2 g,营养液:马铃薯(去皮)200 g,葡萄糖 20 g,蛋白胨 5 g,VB₁ 20 mg,KH₂PO₄ 0.05 g,MgSO₄ · 7H₂O 0.02 g,水 1 000 mL,自然 pH,料液比为 1 : 1.5.

1.3 实验方法

(1)斜面菌种扩培

将活化好的蛹虫草菌种分别接入固体斜面培养基,以葡萄糖、乳糖、可溶性淀粉、蔗糖、甘露醇为碳源,编号为 1、2、3、4、5,无碳源的记为 6,以蛋白胨、酵母粉、黄豆粉、氯化铵、硫酸铵为氮源编号为 7、8、9、10、11,无氮源的记为 12,每个处理做 5 个平行,常规灭菌,冷却后在无菌室内将供试菌种分别接入斜面培养基,在 22 ℃ 恒温培养箱中暗室培养 7 d,观察菌丝形态,测定菌丝生长速度.

(2)液体菌种制作

取斜面约 0.5 cm² 的三块菌种接入装有 100 mL 高压灭菌冷却后的液体培养基中,在 22 ℃、180 r/min 条件下培养 7 d.

表 1 菌丝在不同碳源斜面上的菌丝长势

培养碳源	1	2	3	4	5	6
	葡萄糖	乳糖	淀粉	蔗糖	甘露醇	CK
菌丝长势	+++	+	+	++	++	+

注:+++代表菌丝健壮,致密;++代表菌丝较健壮,较致密;+代表菌丝瘦弱,纤细,稀疏.

(3)实验配方设计

以固体栽培培养基为对照,分别添加葡萄糖、乳糖、可溶性淀粉、蔗糖、甘露醇为碳源,编号为 1、2、3、4、5,无碳源的记为 6,添加蛋白胨、酵母粉、黄豆粉、氯化铵、硫酸铵为氮源,编号为 7、8、9、10、11,无氮源的记为 12,分别加入 500 mL 罐头瓶中,在 0.1 Mpa 压力下 121 ℃ 灭菌 90 min,冷却后,接入液体菌种,22 ℃ 下培养观察菌丝生长状况,测量子实体干重,并记录.

(4)虫草菌素含量的测定^[9]

样品制备:称取样品 0.300 g,加蒸馏水 20 mL,超声波提取 20 min,过滤,滤液用 50% 乙醇定容至 100 mL,在紫外分光光度计 259 nm 下检测.

2 结果与讨论

2.1 不同碳源对斜面菌丝生长的影响

将活化好的蛹虫草菌种分别接入不同的碳源培养基上,菌丝生长速度和长势结果如图 1 和表 1 所示.从图 1 和表 1 可以看出蛹虫草 CM₂ 在 5 种碳源的培养基上均能生长,但菌丝体生长速度不同.在葡萄糖和蔗糖为碳源的培养基上,菌丝的平均生长速度分别可达到 3.47 cm/d 和 3.44 cm/d,且菌丝健壮浓密,洁白有光泽.以甘露醇和可溶性淀粉为碳源的次之,乳糖和对照组的菌丝长速最慢,长势最差.因此,确定葡萄糖和蔗糖为菌丝生长的较适碳源.

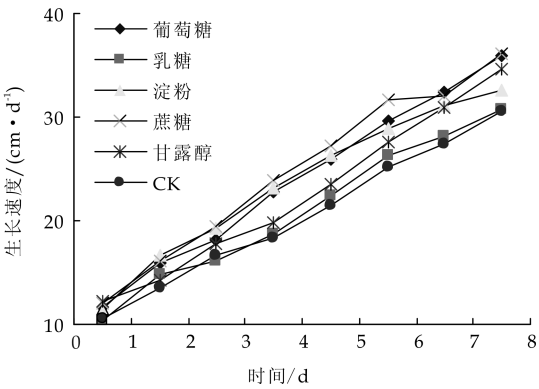


图 1 菌丝在不同碳源斜面上的生长速度

2.2 不同氮源对斜面菌丝生长的影响

将活化好的蛹虫草菌种分别接入不同的氮源培养基上,菌丝生长速度和长势结果如图 2 和表 2 所示.从图 2 和表 2 可以看出蛹虫草 CM₂ 不仅可以利用有机氮源,还可以利用无机氮源,相比之下,有机氮源更有利于菌丝的生长.在以蛋白胨和黄豆粉为氮源时,菌丝的平均生长速度可分别达到 3.26 cm/d 和 3.07 cm/d,菌丝生长健壮,致密,洁白有光泽.以硫酸铵、氯化铵、酵母粉为氮源时,菌丝生长相对缓慢,但酵母粉优于硫酸铵和氯化铵.综合比较可得,蛋白胨为较适的氮源.

表 2 菌丝在不同氮源斜面上的菌丝长势

培养氮源	7	8	9	10	11	12
	蛋白冻	酵母粉	黄豆粉	氯化铵	硫酸铵	CK
菌丝长势	+++	++	+++	+	+	+

2.3 不同碳源对固体栽培蛹虫草子实体的影响

将液体菌种分别接入不同的碳源固体栽培培养基上,子实体的干重、虫草素含量和形态变化情

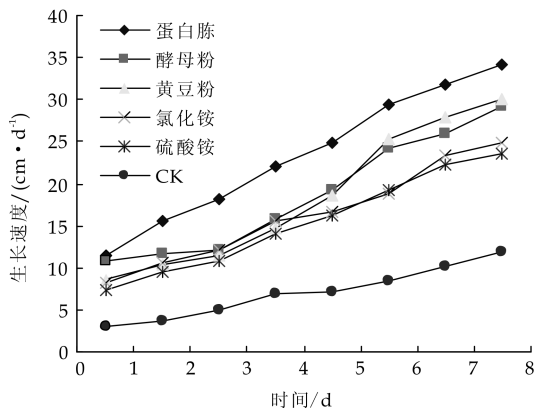


图 2 菌丝在不同氮源斜面上的生长速度
况如图 3 和图 4 所示. 从图 3 可以看出,可溶性淀

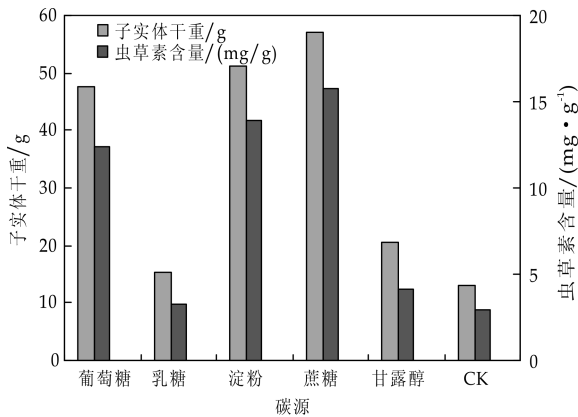


图 3 不同碳源对子实体产量及虫草素的影响

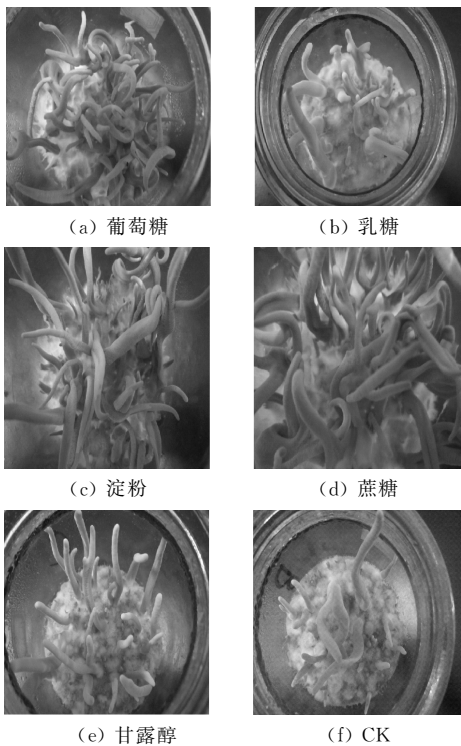


图 4 添加不同碳源对子实体形态的影响
粉和蔗糖是合适的碳源,子实体密集,粗壮,以 100 g 培养料为基础子实体的产量分别为 51.3 g 和 57

g. 虫草素含量分别为 13.87 mg/g 和 15.76 mg/g, 其次是葡萄糖、甘露醇、乳糖,说明同一种碳源对蛹虫草菌丝体生长、子实体分化发育的影响是不同的,有利于菌丝的生长,不一定能得到最大的子实体产量.甘露醇在试验中对比最明显.

这是由于菌丝生长的培养基内只添加了单一的碳源,而栽培子实体的固体小麦培养基质内还含有营养成分,麦粒中淀粉含量高而蛋白质含量低属难吸收大分子.故在麦粒基质中添加可溶性易吸收的小分子糖,子实体在生长中可以更好地吸收利用.与葡萄糖相比,蔗糖促进代谢的效果更好,而乳糖和甘露醇对促进菌丝生长没有明显作用.结合生产需要,选用单一的麦粒基质不利于子实体生长,应该在基础培养基中选择添加蔗糖或者可溶性淀粉等碳源,以获得产量更高的子实体.

2.4 不同氮源对固体栽培蛹虫草的影响

将液体菌种分别接入不同的氮源固体栽培培养基上,子实体的干重、虫草素含量和形态变化情况如图 5 和图 6 所示.

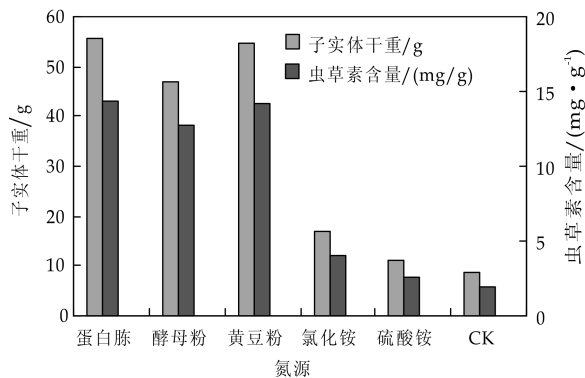
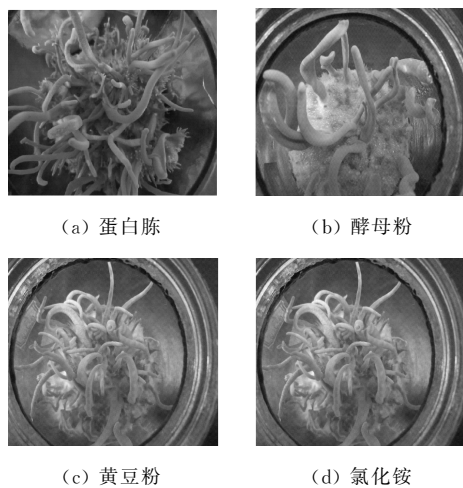
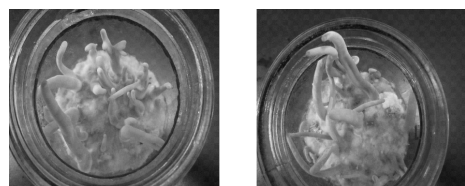


图 5 不同氮源对子实体产量及虫草素的影响





(e) 硫酸铵

(f) CK

图 6 添加不同氮源对子实体形态的影响

由图 5 可以看出,有机氮源对促进子实体的生长作用明显优于无机氮源,培养到第 5 d 时,菌丝已经长满罐头瓶表面,且健壮浓密.从子实体的产量和虫草素含量可以看出,有利于菌丝生长的有机氮源同样有利于子实体发育.以蛋白胨、酵母粉、黄豆粉为氮源时子实体在每 100 g 培养料中的产量分别可达 55.67 g、47 g 和 54.67 g.虫草素含量分别为 14.32 mg/g、12.73 mg/g、14.26 mg/g,并且以蛋白胨为氮源时子实体粗壮,色泽橙红,质量高,酵母粉和黄豆粉子实体长势次之.

有机氮源中所含的有蛋白质、氨基酸等营养物质更利于真菌生长,而麦粒培养基中也含有少量氮源,可以短暂补充微生物所需的营养.菌体在利用碳源的同时也需要一定的氮源来维持正常生命代谢活动.蛋白胨是蛋白质的水解产物,富含有机氮化合物以及糖类和维生素,是最易吸收的氨基酸态氮可以促进子实体生长,因此是理想的氮源;酵母粉与黄豆粉都属于有机氮,但黄豆粉为机体直接吸收利用但营养物质不及蛋白胨;无机氮氯化铵和硫酸铵其成分单一,可以被快速利用,在子实体生长中消耗较快,不能满足菌体需求.结合产量和质量考虑,蛋白胨为最适氮源.

3 结论

实验结果表明,适合蛹虫草 *CM*₂ 菌丝生长的培养基组成为马铃薯(去皮)200 g,葡萄糖 20 g,蛋白胨 5 g,VB₁ 20 mg,KH₂PO₄ 0.05 g,MgSO₄·7H₂O 0.02 g,水 1 000 mL,自然 pH.适合子实体生长的培养基组成为麦粒 30 g,蚕蛹粉 2 g,营养液:马铃薯(去皮)200 g,蔗糖 20 g,蛋白胨 5 g,VB₁ 20 mg,KH₂PO₄ 0.05 g,MgSO₄·7H₂O 0.02 g,水 1 000 mL,自然 pH,料液比为 1:1.5.

此结论与陈磊^[10]得到蛹虫草菌丝在培养时最适的碳源、氮源不同.与秦秀丽^[11]等人对固体栽培培养基优化类似.不同碳氮源对蛹虫草菌丝生长和子实体产量均有一定的影响,不同的蛹虫草可能由于菌种差异而选择不同的碳氮源.以麦粒为基质,碳氮比达不到生长要求,所以为弥补菌体的生长添加不同的碳氮源,从而促进子实体生长.对于不同的蛹虫草生长所需要的营养及生长条件还需要进一步研究.

参考文献

- [1] Sung G H, Hywel Jones N L, Sung J M, et al. Phylogenetic classification of cordyceps and the clavicipitaceous fungi [J]. *Studies in Mycology*, 2007, 57: 559.
- [2] 桂仲争, 疼国琴, 贾俊强, 等. 蛹虫草食药两用开发价值[J]. *中国食物与营养*, 2012, 18(3): 70-73.
- [3] 张红霞, 吴畏, 陈伟, 等. 北冬虫夏草发酵液中虫草素和腺苷含量的 HPLC 分析[J]. *上海农业学报*, 2005, 21(4): 53-56.
- [4] 张显科, 刘文霞. 不同培养料栽培蛹虫草实验研究[J]. *中国食用菌*, 1997, 16(2): 21-22.
- [5] 刘守华, 王栩. 蛹虫草的代料栽培试验研究[J]. *辽宁师专学报(自然科学版)*, 1999, 1(4): 91-92.
- [6] Kim S W, Hwang H J, Xu C P. Optimization of submerged culture process for the production of mycelial biomass and exo-polysaccharides by *Cordyceps militaris* C738[J]. *Journal of Applied Microbiology*, 2003, 94: 120-126.
- [7] Xie C Y, Gu Z X, Fan G J, et al. Production of Cordycepin and mycelia by submerged fermentation of *Cordyceps militaris* in mixture natural culture[J]. *Applied Biochemical Biotechnology*, 2009, 158: 483-492.
- [8] 王金寿. 不同配方培养料栽培蛹虫草比较试验[J]. *食用菌*, 2011, 33(6): 33-34.
- [9] 王美娟, 李多伟, 王义潮, 等. 蛹虫草中虫草素、虫草多糖综合提取工艺研究[J]. *西北植物学报*, 2005, 25(9): 1 863-1 867.
- [10] 陈磊. 蛹虫草(*Cordyceps militaris*)生物学特性及发酵研究[D]. 北京: 北京协和医学院, 2009.
- [11] 秦秀丽, 邢力, 尹锐. 北冬虫夏草人工培养固体培养基优化研究[J]. *北方园艺*, 2013, 37(6): 149-152.

* 文章编号:1000-5811(2014)05-0119-04

壳聚糖絮凝法脱除大枣多糖蛋白质的研究

杨 辉¹, 米 佳¹, 罗建华²

(1. 陕西科技大学 生命科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 怀来县贵族庄园葡萄酒业有限公司, 河北 怀来 075400)

摘 要:为获得精制的大枣多糖,采用壳聚糖絮凝法脱除了大枣多糖蛋白质.分别考察了壳聚糖添加量、絮凝时间、絮凝温度,以及大枣多糖溶液 pH 等对蛋白质脱除率和多糖损失率的影响.在单因素实验基础上,采用正交试验优化得到了壳聚糖絮凝法脱除大枣多糖蛋白的最佳工艺条件为:壳聚糖用量 2 mg/mL、絮凝时间 30 min、絮凝温度 50 ℃.此时,蛋白质脱除率为 66.32%,大枣多糖损失率为 34.10%,大枣多糖的纯度得到了一定程度地提高.

关键词:壳聚糖; 大枣多糖; 脱蛋白
中图分类号:TS255.1 **文献标识码:**A

Removal of protein from jujube polysaccharide by flocculation of chitosan

YANG Hui¹, MI Jia¹, LUO Jian-hua²

(1. College of Life Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Huailai County Aristocratic Manor Wine Co., Ltd., Huailai 075400, China)

Abstract:In order to obtain purified jujube polysaccharide, the chitosan flocculation method was used to remove protein from jujube polysaccharide. The effect of dosage of chitosan, flocculation time, flocculation temperature and pH on the removal rate of protein and loss rate of polysaccharide were studied. On the basis of single factor experiment, the flocculation conditions of protein from jujube polysaccharide solution were optimized by orthogonal experiment. The optimal conditions were as follows: chitosan dosage was 2 mg/mL, flocculated for 30 min, at temperature of 50 ℃. Under the optimal conditions, the removal rate of protein could reach to 66.32%, the loss rate of jujube polysaccharide was 34.10% and the purity of jujube polysaccharide obtained was also improved.

Key words:chitosan; jujube polysaccharide; deproteinization

0 引言

大枣为鼠李科植物枣的干燥成熟果实,是我国的主要特产果实.现代药理学研究表明,大枣中含有丰富的糖类、脂类、蛋白质等物质,具有十分丰富的药用价值^[1-3].

* 收稿日期:2014-05-20
基金项目:陕西省科技厅重大科技创新项目(20112KC11-2)
作者简介:杨 辉(1960—),男,陕西西安人,教授,博导,研究方向:发酵工程和生物材料

大枣多糖具有抗肿瘤、增强免疫力、抗氧化等作用^[4-7],其多样的药理作用使得大枣多糖有着广泛的应用前景.然而,目前提取的大枣粗多糖中多含有一定量的蛋白质,这在一定程度上影响了大枣多糖的综合应用.而且传统的脱蛋白方法,如 sevag 法、三氯乙酸法等,都引入大量有机溶剂,不仅操作复杂并且废液处理困难^[8-11].因此,寻找一种合适的脱蛋白方法对于大枣多糖的开发应用是十分必要的.

壳聚糖是一类天然的阳离子型高分子絮凝剂,其作为甲壳素的脱乙酰化产物,具有良好的生物相容性、无毒性、可降解特性等.壳聚糖在溶液中为带正电荷的聚电解质,可利用电荷和大分子间的架桥作用,有效除去多糖中的蛋白质、色素等杂质^[12-14].本实验利用壳聚糖的絮凝作用,去除大枣多糖中的蛋白质,优化脱蛋白工艺,为大枣多糖的综合利用提供了参考.

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

大枣(市售),壳聚糖(济南海得贝生物公司),葡萄糖(成都金山化学试剂有限公司),浓硫酸(北京化工厂),苯酚(天津市红岩化学试剂厂),考马斯亮蓝 G-250(天津市科密欧化学试剂开发中心),牛血清白蛋白(北京鼎国生物技术有限公司),磷酸(天津市天士力化学试剂有限公司),95%乙醇(天津市天士力化学试剂有限公司).

1.2 仪器与设备

电子天平(赛多利斯仪器有限公司),722 型光栅分光光度计(上海精密科学仪器有限公司),电热恒温水浴锅(DK-S22 型,上海精宏实验设备有限公司),旋转蒸发仪(RE52CS-1 型,上海亚荣仪器厂),高速台式离心机(GT10-1 型,北京时代北利离心机有限公司).

1.3 实验方法

1.3.1 大枣多糖的提取

取一定质量的大枣,采用水提醇沉法,以料液比为 1:6 于 90℃水浴破皮提取 2 h,离心分离得大枣粗多糖提取液.所得提取液经浓缩、醇沉、离心、干燥后得大枣粗多糖.

1.3.2 壳聚糖溶液的配制

精确称取 1.000 0 g 壳聚糖溶于 100 mL 的 1%(V/V)醋酸溶液中,配成 1%的壳聚糖溶液,充分搅拌均匀,溶胀 24 h 备用.

1.3.3 壳聚糖絮凝法脱蛋白单因素实验

将提取的大枣粗多糖按一定的比例以水复溶,依据单因素实验方案,于大枣粗多糖水溶液中加入一定量的壳聚糖溶液,控制脱蛋白温度、酸度和时间,进行单因素实验.离心过滤,获取纯化后大枣多糖复溶液,测定其蛋白质含量和多糖含量.

选取四个因素进行单因素实验,实验方案为:壳聚糖絮凝剂添加量选取 0.50 mg/mL、0.75 mg/mL、1.00 mg/mL、3.00 mg/mL、5.00 mg/mL 和 7.00 mg/mL;絮凝温度设定 30℃、40℃、50℃、60℃和 70℃;大枣复溶液 pH 选取 2、4、6、8 和 10;絮凝时间选定 10 min、20 min、30 min、40 min、50 min、60 min、70 min、80 min、90 min 和 100 min.以大枣多糖蛋白质脱除率和多糖损失率为考量指标.

1.3.4 壳聚糖絮凝法脱蛋白正交试验

根据单因素实验结果,以絮凝剂添加量 A、絮凝温度 B、絮凝时间 C 等为因素,每个因素取 3 水平,按 $L_9(3^4)$ 正交试验表进行试验,试验因素及水平见表 1 所示.

表 1 壳聚糖脱除大枣多糖蛋白质
试验因素及水平

水平	因素		
	絮凝剂添加量 A/(mg/mL)	絮凝温度 B/℃	絮凝时间 C/min
1	2	45	20
2	3	50	30
3	4	55	40

1.4 分析方法

1.4.1 多糖含量的测定方法^[15]

多糖含量的测定,采用苯酚-硫酸法.以葡萄糖为标准品,在 490 nm 处测定其吸光值,得到标准曲线: $y = 7.5019x - 0.0207, R^2 = 0.9975$

多糖损失率 = $(C_1 - C_2)/C_1 \times 100$ (1)

式中: C_1 —絮凝前大枣多糖含量; C_2 —絮凝后大枣多糖含量.

1.4.2 蛋白质含量的测定方法

蛋白质含量的测定方法,采用考马斯亮蓝 G-250 法.以牛血清白蛋白为标准品,在 595 nm 处测定其吸光值,标准曲线 $y = 6.6657x + 0.0095, R^2 = 0.9954$.

蛋白质脱除率 = $(M_1 - M_2)/M_1 \times 100$ (2)

式中: M_1 —絮凝前蛋白质含量; M_2 —絮凝后蛋白质含量.

2 结果与讨论

2.1 壳聚糖添加量对大枣多糖蛋白脱除率和多糖

损失率的影响

图 1 为壳聚糖添加量对大枣多糖蛋白脱除率和多糖损失率的影响. 结果表明,当壳聚糖从 0.5 mg/mL 增加到 1 mg/mL 时,蛋白脱除率有较大增长,同时大枣多糖的损失率也随之增加;当在 1~5 mg/mL 范围内时,大枣多糖损失率的增长率大于蛋白脱除率,蛋白脱除率变化较小,当在 5 mg/mL 时大枣多糖损失率超过蛋白脱除率. 这可能是因为当壳聚糖添加量较小时,其优先与易于结合的蛋白质作用,当壳聚糖用量增加时其与蛋白质作用达到饱和,这时过量壳聚糖与多糖作用而引起多糖较大损失. 因此,综合考虑蛋白脱除率和多糖损失率,选择添加 3 mg/mL 的絮凝剂较为适宜.

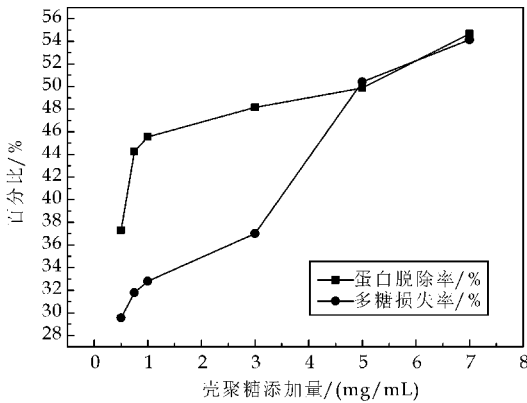


图 1 絮凝剂添加量对大枣多糖蛋白脱除率和多糖损失率的影响

2.2 絮凝温度对大枣多糖蛋白脱除率和多糖损失率的影响

图 2 为絮凝温度对大枣多糖蛋白脱除率和多糖损失率的影响. 由图 2 看出,壳聚糖的絮凝温度不宜过高. 从生产节能角度分析,30℃ 较好;从絮凝速度分析,40℃~50℃ 絮凝温度可以加强体系的热运动,从而增大了壳聚糖絮凝剂与蛋白质的碰撞几率,缩短了絮凝时间,提高了絮凝效率.

2.3 pH 对大枣多糖蛋白脱除率和多糖损失率的影响

图 3 为 pH 对大枣多糖蛋白脱除率和多糖损失率的影响. 结果表明,酸性环境有利于壳聚糖絮凝蛋白质,蛋白脱除适宜 pH 为 4,在此条件下,多糖损失较小;pH>4 条件下,蛋白质脱除率直线下降,而多糖损失的影响呈现先增加后减小的趋势;在 pH 为 6 时,多糖损失达到最大. 这是因为在酸性环境中,壳聚糖分子可以较好地伸展和质子化,有利于与蛋白质发生电中和;而在碱性环境中,则分子舒展不开,质子化能力减弱,对蛋白质和多糖絮凝效果较差. 由于大枣多糖复溶液的 pH 正好为

4.3 左右,因此,壳聚糖絮凝脱蛋白不必对大枣多糖溶液 pH 进行调整.

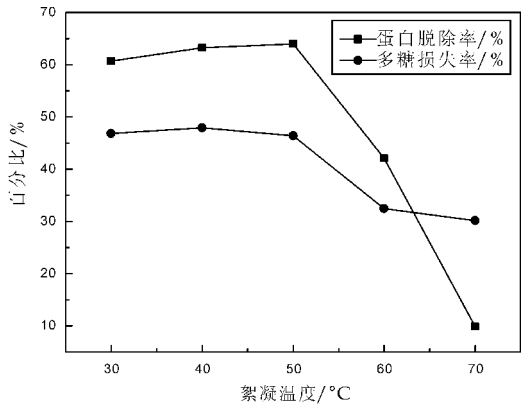


图 2 絮凝温度对大枣多糖蛋白脱除率和多糖损失率的影响

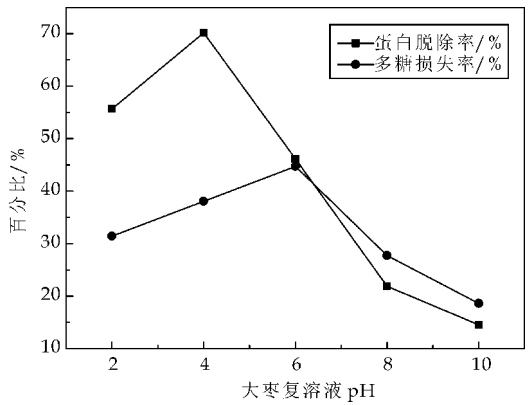


图 3 絮凝 pH 对大枣多糖蛋白脱除率和多糖损失率的影响

2.4 絮凝时间对大枣多糖蛋白脱除率和多糖损失率的影响

图 4 为絮凝时间对大枣多糖蛋白脱除率和多糖损失率的影响. 图 4 中结果表明,在 10~30 min 时,蛋白质脱除率增长较快,当絮凝超过 30 min,蛋白质脱除率基本不变,此时壳聚糖与蛋白质之间已达到吸附平衡,再增加絮凝时间对蛋白质絮凝效果基本没有影响,反而会增加多糖损失. 因此,综合考虑各项因素,选择壳聚糖絮凝时间为 30 min.

2.5 正交试验结果

表 2 和表 3 分别为壳聚糖絮凝脱除大枣多糖蛋白质正交试验结果的极差分析和方差分析. 综合考虑大枣多糖蛋白脱除率和多糖损失率,采用综合加权评分法,权重系数均为 0.5. 为了使得综合评分越高代表蛋白脱除率高并且多糖损失率低,因此以蛋白脱除率和“100-多糖损失率”中最大的指标定为 100 分,其它各试验号按下式评分:

综合评分 = 蛋白质脱除率/68.17 × 100 × 0.5

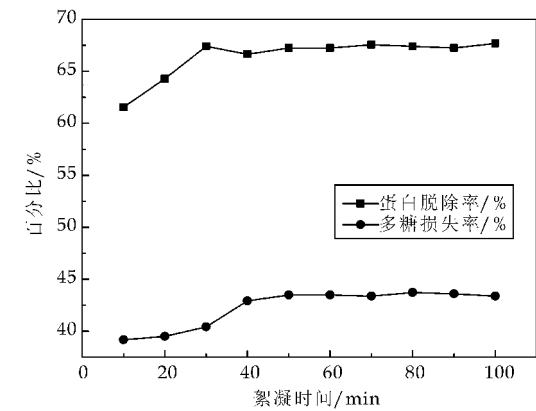


图 4 絮凝时间对大枣多糖蛋白脱除率
和多糖损失率的影响

$+ (100 - \text{多糖损失率}) / (100 - 31.18) \times 100 \times 0.5$

结果表明:壳聚糖法脱除大枣蛋白质的最佳工艺条件为 $A_1B_2C_2$ 。其中 3 个因素对大枣多糖蛋白脱除率和多糖损失率综合评分的影响顺序为 $A > B > C$,即壳聚糖添加量影响最大,其各水平间之有显著性差异,其次是壳聚糖絮凝温度,最后是壳聚糖絮凝时间。

表 2 正交试验结果极差分析

实验号	A	B	C	蛋白脱除率/%	多糖损失率/%	综合评分
1	1	1	1	60.39	32.93	93.02
2	1	2	2	66.53	34.26	96.56
3	1	3	3	59.16	31.18	93.39
4	2	1	2	65.51	36.45	94.22
5	2	2	3	67.76	37.33	95.23
6	2	3	1	59.98	36.01	90.48
7	3	1	3	68.17	44.36	90.43
8	3	2	1	66.73	41.72	91.29
9	3	3	2	63.87	39.09	91.10
K_1	282.97	277.67	274.78			
K_2	279.93	283.08	281.88			
K_3	272.82	274.97	279.05			
k_1	94.32	92.56	91.59			
k_2	93.31	94.36	93.96			
k_3	90.94	91.66	93.02			
R	3.38	2.70	2.37			

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	18.09	2	9.05	28.16	19	**
B	11.37	2	5.69	17.70		
C	8.49	2	4.25	13.22		
误差	0.64	2	0.32			
总计	38.59	8				

按壳聚糖添加量 2 mg/mL,絮凝温度为 50℃,絮凝时间为 30 min 的最佳工艺进行三组平行验证性试验,试验结果见表 4 所示。结果表明,在最佳脱蛋白工艺条件下,大枣多糖蛋白脱除率为 66.32%,多糖损失率为 34.10%,并且多糖颜色变浅,说明壳聚糖在絮凝脱蛋白的同时,还具有一定

的脱色效果。

表 4 验证性试验

实验号	蛋白脱除率/%	多糖损失率/%	颜色
1	65.97	34.03	深黄~浅黄
2	66.38	34.22	深黄~浅黄
3	66.60	34.05	深黄~浅黄
平均	66.32	34.10	

3 结论

(1)壳聚糖絮凝法脱除大枣多糖蛋白质效果明显,但同时大枣多糖有一定的损失,壳聚糖絮凝脱除大枣多糖蛋白的适宜条件为:壳聚糖添加量为 2.0 mg/mL,絮凝温度为 50℃,絮凝时间为 30 min。此时,大枣多糖蛋白脱除率为 66.32%,多糖损失率为 34.10%。

(2)壳聚糖法脱除大枣多糖蛋白质最主要的影响因素是壳聚糖的用量。壳聚糖在絮凝除蛋白的同时,还具有一定的脱色作用。

参考文献

[1] 姚文华,尹卓容. 大枣的研究[J]. 农产品加工·学刊,2006(2):28-30.

[2] 李进伟,丁绍东,李苹苹,等. 五种枣成分及功能研究[J]. 食品工业科技,2009,30(7):294-296.

[3] 雷昌贵,陈锦屏,卢大新. 红枣的营养成分及其保健功能[J]. 现代生物医学进展,2006,6(3):56-57.

[4] 罗莉,玉崧成,王金水,等. 大枣多糖结构及药理活性的研究进展[J]. 安徽农业科学,2010,38(30):16 860-16 861.

[5] 刘德义,孙运,顾有方,等. 大枣多糖对小鼠红细胞免疫功能的影响[J]. 中国中医药科技,2009,16(3):202-203.

[6] 顾有方,董策龙,陈会良,等. 大枣多糖对大鼠血清自由基代谢的影响[J]. 中国中医药科技,2007,14(5):347-348.

[7] 李志州,陈均志. 大枣多糖的抗氧化性研究[J]. 食品工业科技,2007,28(4):115-117.

[8] 谢丽源,彭卫红,甘炳成. 桑黄多糖脱蛋白方法与条件优化[J]. 西南农业学报,2011,24(1):363-365.

[9] 李知敏,王伯初,周菁,等. 植物多糖提取液的几种脱蛋白方法的比较分析[J]. 重庆大学学报,2004,27(8):57-59.

[10] 李强,唐微,郑伟,等. 杜仲粗多糖脱蛋白方法的对比研究[J]. 食品工业科技,2011,32(3):316-317.

[11] 张善玉. 天然产物多糖脱蛋白方法的研究[J]. 中国药房,2009,20(33):2 633-2 635.

[12] 祝连彩,王伯初. 壳聚糖在中药药液澄清中的应用[J]. 重庆大学学报,2003,26(12):55-57.

[13] 赵静虹,刘俊革,孙晓春,等. 壳聚糖絮凝沉淀纯化翅果油树叶片多糖的方法探究[J]. 植物科学学报,2012,30(6):639-643.

[14] 廖春燕,黄敏,黄瑶,等. 壳聚糖纯化车前草水提液的研究[J]. 河南农业科学,2012,41(12):123-126.

[15] 杨辉,闫明明. 果胶酶提取大枣多糖的工艺研究[J]. 陕西科技大学学报,2012,30(5):62-66.

* 文章编号:1000-5811(2014)05-0123-06

一步重组法构建产龙胆苦苷酵母重组菌的研究

钱卫东¹, 赵德志¹, 付云芳¹, 陈雪峰¹, 毛培宏²,
周颖欣¹, 常 凯¹, 谢海艳¹

(1. 陕西科技大学 生命科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 新疆大学 物理科学与技术学院 离子束生物技术中心, 新疆 乌鲁木齐 830046)

摘 要:利用低能 N⁺ 注入介导秦艽基因组 DNA 转化多形汉逊酵母技术, 结合颜色反应、薄层层析和高效液相色谱等方法筛选重组菌株, 获得 1 株遗传稳定的能生物合成龙胆苦苷的重组酵母菌, 被命名为 DL-49. 经液体培养 90 h 后, 利用 HPLC 分析其发酵液中的龙胆苦苷, 其产量为 2.22 mg/L. 将重组菌株传代培养 8 代后, 分析显示重组酵母菌生物合成龙胆苦苷的产量基本稳定. 试验表明, 采用低能离子注入介导秦艽基因组转化酵母技术, 可以在龙胆苦苷生物合成相关基因信息未知的情况下, 直接获得能生物合成龙胆苦苷的酵母重组菌.

关键词:低能离子注入; 多形汉逊酵母; 秦艽; 龙胆苦苷
中图法分类号:R282.2 **文献标识码:**A

The construction of *Gentiopicroside*-producing recombinant yeast using one-step recombinant method

QIAN Wei-dong¹, ZHAO De-zhi¹, FU Yun-fang¹, CHEN Xue-feng¹, MAO Pei-hong²,
ZHOU Ying-xin¹, CHANG Kai¹, XIE Hai-mei¹

(1. College of Life Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Institute of Ion Beam Biotechnology, School of Physics Science and Technology, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract: To obtain an alternative source for the production of *Gentiopicroside*, a very simple method for achieving one-step whole-pathway assembly of *Gentiopicroside* biosynthesis in yeast is presented. Genomic DNA segments of medicinal plant *Gentiana macrophylla* (*G. macrophylla*) were randomly transferred into *Hansenula polymorpha* (*H. polymorpha*) by 25 KeV nitrogen ions (N⁺) at a dose of 2.0×10^{16} ions/cm² under the vacuum pressure of 1×10^{-3} Pa. One potential stable recombinant yeast strain capable of producing *Gentiopicroside* was obtained using a combination screening of Fehling's test and TLC, and designated as DL-49. The potential *Gentiopicroside*-producing strain DL-49 was further analyzed by HPLC, and the result showed that the sample from strain DL-49 possessed of a retention time and ion peaks consistent with those of the *Gentiopicroside* standard. The corresponding *Gentiopicroside* yield was 2.22 mg/L as determined by HPLC. Additionally, the recombinant

* 收稿日期:2014-07-02
基金项目:国家自然科学基金项目(31100040); 陕西省教育厅科研计划项目(2013JK0727); 西安市未央区科技计划项目(201210)
作者简介:钱卫东(1980—),男,安徽芜湖人,讲师,博士,研究方向:功能性酵母

strain was stable for at least 8 generations. One *Gentiopicroside*-producing recombinant strain was obtained by low energy N^+ ion implantation. This would have a valuable application for low-cost production of natural compounds.

Key words: low energy ion; *Hansenula polymorpha*; *Gentiana macrophylla*; *Gentiopicroside*

0 引言

龙胆苦苷(*Gentiopicroside*),别名龙胆苦甙,分子式为 $C_{16}H_{20}O_9$,分子量为 356.11,为裂环环烯萜苷类化合物,属于倍半萜类物质,是药用植物秦艽(*Gentiana macrophylla*)的主要药用成分^[1].近年来的研究表明,龙胆苦苷具有镇痛、抗炎、抗菌、抗病毒、抗氧化、保肝利胆、健胃抗溃疡等作用,如作为国家一类新药注射用秦艽苦素,为秦艽提取物龙胆苦苷的冻干粉针,用于黄疸型病毒性肝炎的治疗^[2-4].随着人们对龙胆苦苷药用价值的肯定,开发和生产以龙胆苦苷为原料的药品越来越多,使得临床上对龙胆苦苷的需求量日益增加.

龙胆苦苷多来源于龙胆科多年生草本植物秦艽.值得注意的是,秦艽药材由于使用范围不断扩大,市场需求量逐年增加,致使野生资源急剧下降,已被列入国家三级保护野生药材^[5].又因为秦艽存在适生地窄、栽培困难、生长周期长等问题,造成目前市场上秦艽资源短缺,供需矛盾非常突出.

与国外相比而言,国内近年来对龙胆苦苷来源的研究相对较多.Tiwari 和 Zhang 等运用发根农杆菌(*Agrobacterium rhizogenes*)诱导出秦艽毛状根,但未筛选出产龙胆苦苷的毛状根^[6-7].齐香君等运用秦艽悬浮细胞培养生产龙胆苦苷,产量仅为 0.242 mg/g^[8].上述结果表明,利用毛状根或悬浮细胞培养技术生产龙胆苦苷目前都未能获得理想的结果.

因此,研究和开发秦艽新资源、解决龙胆苦苷来源短缺问题亟需寻求其它药源途径和新的研究方法.近年来,代谢工程因其在寻求新型药源和药源种质改良方面具有独特优势,已经逐渐成为当今国际生药学界的研究热点之一^[9-12].

目前,关于秦艽药用成分龙胆苦苷的生物合成相关基因的研究报道较少.赵鹏等分离克隆了 3-羟基-3-甲基戊二酰辅酶 A 还原酶(3-hydroxy-3-methylglutaryl-CoA reductase, HMGR) 基因家族的两条基因和 G10H 基因家族的一条基因,但其仅对 HMGR 和 G10H 基因进行了序列分析,而没有利用基因敲除/遗传互补方法在体内进行功能鉴定.在龙胆苦苷生物合成基因尚未阐明前,亟需

寻求新思路构建产天然产物工程菌.近年来,由我国学者自主开发的离子束介导药用植物基因组总 DNA 转化微生物、构建产药用植物天然药用成分重组菌株的技术,为利用微生物合成龙胆苦苷提供了技术支持^[13,14].

1 材料和方法

1.1 菌种

多形汉逊酵母(*Hansenula polymorpha* H. *polymorpha*) DL-1 菌株(来源为 ATCC No. 26012).

1.2 培养基

(1) YPD 固体培养基(g/L):葡萄糖 20 g,酵母膏 10 g,蛋白胨 20 g,琼脂粉 15 g, pH 6.5.

(2) 种子液培养基(g/L):葡萄糖 20 g,蛋白胨 20 g,酵母膏 10 g, pH 6.5.

(3) 发酵培养基(g/L):丙三醇 15 g, $(NH_4)_2SO_4$ 15 g, K_2HPO_4 0.24 g, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 1.8 g, $CaCl_2$ 0.28 g, NaCl 0.6 g, $NaNO_3$ 0.58 g, $FeCl_3 \cdot SO_4 \cdot 6H_2O$ 0.006 g, 硫胺素盐酸盐 0.004 g, 微量元素母液 1 mL.

其中,微量元素母液(mg/L): $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ 484 mg, $MnSO_4 \cdot H_2O$ 176 mg, KI 207.5, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 40 mg, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 40 mg, pH 为 6.5.

1.3 主要试剂和仪器

龙胆苦苷标准品(美国 Sigma 公司);酵母浸粉、蛋白胨、葡萄糖、琼脂粉、CMC-Na、硅胶 GF254、香草醛、醋酸锂等(天津市科密欧化学试剂有限公司);Tris-HCl、十二烷基硫酸钠(SDS)、EDTA、Tris 饱和酚等(拜尔迪公司).

台式冷冻离心机(Sigma);高效液相色谱仪(美国 Waters);Ddevic 1 多功能离子注入机(IBB).

1.4 试验方法

1.4.1 秦艽的基因组 DNA 的提取

秦艽新鲜叶片采自陕西省太白县秦艽种植基地.取其新鲜叶片约 5 g 置于研钵中,用液氮冷冻研磨至粉末,加入 3.5 mL、2%(质量分数)、65℃

预热的 CTAB 抽提缓冲液,轻轻摇匀后分装在 1.5 mL EP 管中(约 1 mL/管),置于 65 ℃ 的水浴锅中温育,每隔 10 min 轻摇一次,温育 40 min. 取出后,冷却 2 min,加入 0.5 mL 氯仿-异戊醇(24 : 1, v/v),漩涡振荡 2 min,然后,10,000 r/min 离心 10 min,将上清液转移至装有 600 μ L 异丙醇的 EP 管中,将离心管上下轻轻摇动 30 s,使异丙醇与水层充分混合.

10,000 r/min 离心 2 min 后,去掉上清液,自然风干,然后加入 720 μ L 的 75% 乙醇及 80 μ L 5 mol/L 的醋酸钠,轻轻摇匀;10,000 r/min 离心 1 min 后,倒掉上清液,加入 800 μ L 75% (体积分数) 的乙醇,轻轻摇匀后,10,000 r/min 离心 30 s 后,倒掉上清液,将离心管自然风干;再加入 50 μ L 0.5 \times TE(含 RNase) 缓冲液,使 DNA 溶解,置于 37 ℃ 恒温箱约 15 h. 置于-20 ℃ 保存、备用.

1.4.2 酵母菌膜的制备

取酵母菌母液 100 μ L 转接到装有 2 mL YPD 液体培养基的试管中,37 ℃,110 r/min 培养 16~18 h,取菌体用保护液(葡萄糖 0.5%+可溶性淀粉 0.5%)稀释,采用血球计数板计数法确定稀释倍数,稀释至细胞浓度为 1.0 \times 10⁶ CFU/mL,并取 0.1 mL 菌体稀释液将其均匀涂布于直径 90 mm 的无菌平皿中央,用无菌风吹干制成菌膜.

1.4.3 最佳离子注入能量和剂量的探索

根据试验需要,设置不同的离子注入能量与剂量的组合,进行多次重复试验,探索最佳的离子注入参数,参数设计为:能量分别是 a:30 keV;b:25 keV;c:20 keV,注入剂量(ions/cm²)如表 1 所示.

表 1 试验中 N⁺ 注入剂量

编号	剂量	编号	剂量
1	10 \times 10 ¹⁵	2	15 \times 10 ¹⁵
3	20 \times 10 ¹⁵	4	25 \times 10 ¹⁵
5	30 \times 10 ¹⁵	6	0

将菌膜平皿置于离子注入机真空靶室中央进行 N⁺ 注入,按照 a、b、c 的能量和表 1 中的低能离子注入剂量注入. 注入结束后,立即将 2 mL 不含基因组的 TE 溶液迅速倒入注入过的菌膜平皿中,置于 37 ℃ 恒温箱中温育 2 h;然后用无菌刮铲将菌全部刮下,取 0.1 mL 菌液均匀涂布于 YPD 固体培养基上,37 ℃ 恒温培养 18 h. 对照菌株做同样处理,计算存活率. 以低能注入剂量为横坐标,存活率为纵坐标,制备注入曲线,获得最佳的离子注入能量和剂量.

1.4.4 构建产龙胆苦苷工程菌株

(1)低能离子注入酵母

利用上述获得的最佳低能离子注入能量和剂

量进行注入. 注入完毕后,立即将 2 mL 含有秦艽基因组的 TE 溶液迅速加入经低能离子注入过的菌膜平皿中,经 TE 浸泡、温育、涂固体培养基,在 37 ℃ 恒温培养 18 h. 取出放入 4 ℃ 冰箱,以备初筛.

(2)重组菌株的初筛

将 YPD 培养基上生长的单菌落接入装有 5 mL YPD 液体培养基的试管中,放入 37 ℃,160 r/min 摇床上培养 90 h 得发酵液,将发酵液 7,000 r/min 离心 15 min,收集上清液用于发酵产物检测. 由于龙胆苦苷是环烯醚萜苷类物质,因此,主要采用 Molish 反应、香草醛反应. 其操作步骤如下:

①Molish 反应. 100 ℃ 下浓缩发酵液后,加入甲醇 10 mL,过滤. 取滤液 3 mL 放入干净试管中,加入两滴 Molish 试剂(10% 的 α -萘酚醇溶液)摇匀,然后沿试管壁缓慢加入约 1 mL 浓硫酸,静置,观察两层液面交界处的颜色变化.

②香草醛反应. 取样品浓缩液 1 mL 加入试管中,再加入 0.5 mL、5% (质量分数) 的香草醛浓硫酸溶液,65 ℃ 水浴 2 min,观察溶液颜色变化.

(3)重组菌株的复筛

将初筛所得菌株接种于装有 200 mL YPD 液体培养基的 500 mL 三角瓶中,37 ℃,160 r/min,恒温培养 90 h 后,7,000 r/min 离心 15 min,收集上清液 80 ℃ 浓缩至 40 mL,加入 20 mL 预冷丙酮萃取,萃取 3 次,将收集的萃取液用旋转蒸发仪在 40 ℃ 下蒸干,然后加入 5 mL 甲醇溶解,获得样品溶液,用薄层层析法和高效液相色谱法对产物进行定性和定量分析.

①薄层层析法(TLC)定性检测. 将薄层层析用 GF₂₅₄ 硅胶板放入干燥箱,105 ℃ 活化 30 min. 用微量进样器点样,在展开剂氯仿-甲醇(4 : 1v/v)中展开,结束后挥发干展开剂,在紫外灯下观察,记录斑点,并计算其 R_f 值.

②高效液相色谱法(HPLC)定量检测. 色谱条件:色谱柱,Diamondsil C₁₈ 柱(4.6 \times 250 mm,5 μ m);流动相,乙腈:水(40 : 60,V/V);紫外检测器,Waters 2487;检测波长,274 nm;进样量,20 μ L;流速,1.0 mL/min;柱温,25 ℃.

1.4.5 遗传稳定性试验

将重组菌株依次划线传代培养 8 代,将各代菌株活化后,接种于装有 200 mL YPD 培养基的 500 mL 三角瓶中进行摇瓶培养,160 r/min,37 ℃,恒温培养 90 h 后,经离心、浓缩、萃取、蒸发、溶解,制备样品溶液. 对样品溶液经过 HPLC 进行定量检

测,比较产量.

2 结果与讨论

2.1 最佳低能离子注入能量和剂量

分别在 a、b、c 三种能量下,按照表 1 中的 N^+ 注入剂量进行注入. 注入后,立即在每个平皿中加入 2 mL 不含秦艽 DNA 的 TE 溶液,37 ℃ 温育 2 h,用无菌刮铲刮下薄膜后,经平板培养 18 h 计算存活率,其结果如表 2 所示.

试验 a 各组经平板培养后,除空白对照组外,都未长出菌落;试验 b 平面培养后,除对照组菌落过多之外,其余各组菌落数均有不同程度地减少,且出现随着剂量的增加菌落数呈现先增加后减少的现象;试验 c 经平面培养后,出现各组菌落数均有一定程度减少,但减少幅度较小.

产生上述结果的主要原因是:试验 a 是由于能量过大在对 DNA 产生更大伤害的同时,对细胞壁及细胞质的刻蚀过于严重,产生不可逆的损伤,导致细胞死亡.

试验 b 当以能量为 25 keV 剂量较低时,注入 N^+ 只对细胞表面进行损伤和刻蚀,损伤程度低,易于修复,因此,存活率较高. 随着注入剂量的增加,细胞表面刻蚀严重,离子损伤及细胞内部产生大量自由基和软射线等,致使存活率急剧下降;当注入剂量达到 20×10^{15} ions/cm² 时,存活率下降到最低. 随着注入剂量的增加,可能激活细胞内某个修复机制,导致存活率有小幅回升,之后随着离子注入剂量的增加存活率再一次下降(如图 1 所示),这一结论与毛培宏提出的离子注入与生物体的相互作用机理^[15]一致.

试验 c 由于能量低,离子对细胞表面损伤和刻蚀程度较轻,经过细胞的自我修复,存活率随着剂量的增加虽有一定程度地降低,但幅度较小.

表 2 菌落存活数

能量	菌落数(个/平皿)					
	1	2	3	4	5	6
30 KeV	0	0	0	0	0	507
25 KeV	308	16	84	13	9	503
20 KeV	432	416	393	377	353	509

经过上述试验确定, N^+ 注入技术转化 *H. polymorpha* DL-1 的最佳条件为:低能离子注入能量,25 keV;剂量, 25×10^{15} ions/cm². 10^{-3} 真空条件下,脉冲注入 10 s,间隔 10 s.

2.2 初筛结果分析

在能量 25 keV、注入剂量 25×10^{15} ions/cm²、

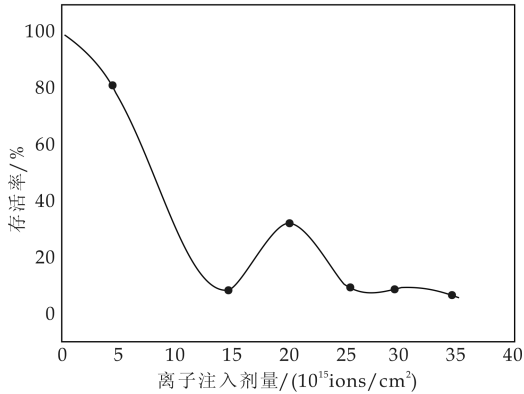


图 1 低能 N^+ 注入多形汉逊酵母的存活率曲线

10^{-3} Pa 真空条件下,注入后,加入 2 mL 含秦艽基因组的 TE 溶液浸泡. 37 ℃ 温育 2 h,将刮下来的菌液接种到 YPD 固体培养基中,37 ℃ 恒温培养 18 h,取单菌落活化后接种到 100 mL YPD 液体培养基中进行发酵培养,对发酵产物采用 Molish 反应、香草醛反应.

结果显示:在 2,000 多株备选菌株中,有 313 株的发酵液在 Molish 反应中有紫环产生;有 173 株的发酵液在香草醛反应中试管底部出现棕色或红色;同时在两种颜色反应中均有相应颜色出现的仅有 54 株. 在真空条件下未经离子注入的酵母菌在导入秦艽基因组 DNA 的处理中,未获得糖苷类或环烯醚萜类物质阳性反应的菌株. 由此可说明,用低能 N^+ 介导将秦艽基因组导入酵母的方法初步认为是可行的,同时也说明了导入外源 DNA 大分子转化的随机性和重组菌株的遗传多样性.

2.3 复筛结果分析

经过初筛获得了 54 株备选菌株,通过发酵培养、浓缩等,制备样品溶液. 取 20 μ L 各样品溶液在薄层层析展板上点样、风干. 在展开剂氯仿-甲醇(4 : 1,V/V)中展开,结束后挥发干展开剂,在紫外灯下观察,结果发现一株的发酵液斑点与龙胆苦苷的标准品在同一直线上,其 Rf 值完全相同,均为 0.30(如图 2 所示),由此可以初步断定,该菌株为目标重组菌.

取 Rf 值一致的样品溶液 0.5 mL,用 0.45 μ m 微孔滤膜过滤,以 20 μ L 的进样量,25 ℃ 柱温,270 nm 波长,1 mL/min 流速,进行高效液相色谱(HPLC)分析检测. 对出峰时间和峰面积进行记录分析,其结果如图 3 所示. 重组菌株的发酵液在高效液相色谱中的出峰时间为 12.377 min,与龙胆苦苷标准品的出峰时间 12.370 min 基本一致,而出发菌株的发酵液在该位置未出现峰.

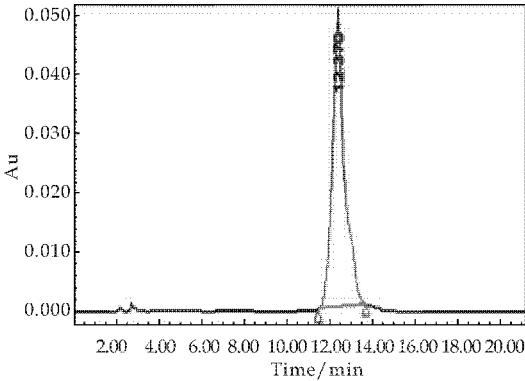
由上述试验结果分析,可以确定该重组菌株为

目标菌株,即可以发酵生产龙胆苦苷的酵母重组菌株.

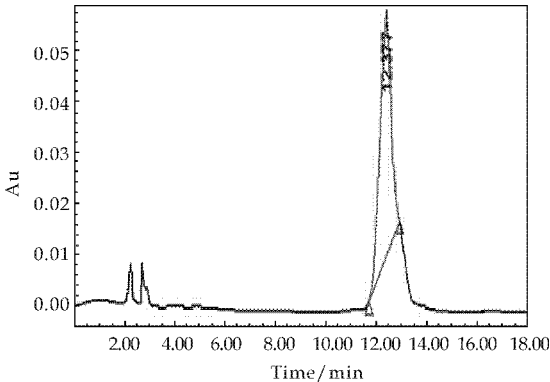


1:出发菌株的发酵液;2:龙胆苦苷标准品;3:重组菌株的发酵液

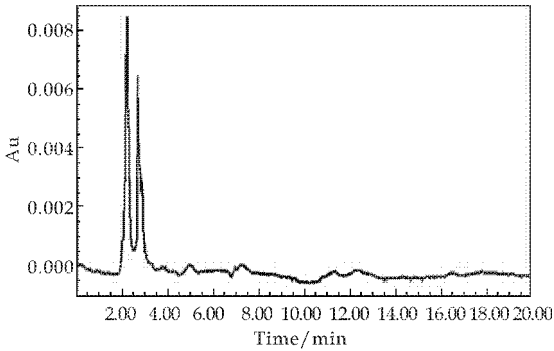
图 2 菌株发酵液的薄层层析图谱



(a) 龙胆苦苷标准品 HPLC 图谱



(b) 重组菌株发酵液 HPLC 图谱



(c) 出发菌株发酵液 HPLC 图谱

图 3 菌株发酵液的 HPLC 图谱

2.4 产龙胆苦苷的重组菌株的传代稳定性试验

将复筛筛选出的重组菌株活化后接入 5 mL YPD 培养基中,培养 18 h,用甘油保藏菌种,同时传代培养,斜面传至 8 代,分别对 8 代菌株进行活化、发酵培养,对发酵产物进行高效液相色谱分析,比较产量.其结果如表 3 所示,各代产量略有变化,但整体基本保持不变.这说明该菌株传代稳定性较好.

表 3 重组菌株的遗传稳定性试验

代数	0	1	2	3	4	5	6	7	8
龙胆苦苷 产量/g	2.22	2.19	2.21	2.20	2.17	2.19	2.21	2.18	2.20

3 结论

本试验利用低能 N⁺ 注入对多形汉逊酵母进行直接注入诱变,通过存活率绘制出剂量-效应曲线,即“马鞍型”曲线,获得最佳低能离子注入能量和剂量.利用最佳的低能离子注入能量和剂量注入介导秦艽基因组随机转化酵母,经 Molish 反应和香草醛反应对转化子进行初筛,接着利用薄层层析法和高效液相色谱法等对初筛获得的候选菌株进行复筛,再结合遗传稳定性试验,获得了 1 株遗传稳定能生物合成龙胆苦苷的酵母重组菌.

本试验结果表明,利用低能离子注入技术构建产天然产物重组酵母菌株,具有如下优点:即在事先不清楚天然产物生物合成途径及其相关基因或无需克隆相关基因构建重组质粒的情况下,可以实现“一步”构建产天然产物的重组酵母菌,为天然产物新药源的开发提供了新思路、新方法.另外,人们还可以利用“逆向思维”,将获得的产天然产物酵母重组菌作为研究对象,依托操作简便的酵母遗传操作平台,深入研究天然产物的生物合成途径及其相关基因的功能.

参考文献

[1] 姚新生. 天然药物化学[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2005: 219-232.

[2] 陈雷, 王海波, 孙晓丽, 等. 龙胆苦苷镇痛抗炎药理作用研究[J]. 天然产物研究与开发, 2008, 20(5): 903-906.

[3] Chen L, Liu J C, Zhang X N, et al. Down-regulation of NR₂B receptors partially contributes to analgesic effects of Gentiopicroside in persistent inflammatory pain[J]. Neuropharmacology, 2008, 54(8): 1 175-1 181.

[4] Deng Y, Wang L, Yang Y, et al. In vitro inhibition and induction of human liver cytochrome P450 enzymes by gentiopicroside: potent effect on CYP₂A₆ [J]. Drug Metab Pharmacokinet, 2013, 28(4): 339-344.

[5] 张恩迪, 郑汉臣. 中国濒危野生药用动植物资源的保护[M]. 上海: 第二军医大学出版社, 2000.

[6] Tiwari R K, Trivedi M, Guang Z C, et al. Genetic transformation of Gentiana macrophylla with Agrobacterium rhizogenes: growth and production of secoiridoid glucoside gentiopicroside in transformed hairy root cultures [J]. Plant Cell Rep, 2007, 26(2): 199-210.

[7] Zhang H L, Xue S H, Pu F, et al. Establishment of hairy root lines and analysis of gentiopicroside in the medicinal plant Gentiana macrophylla [J]. Russ J Plant Physiol, 2010, 57: 110-117.

[8] 齐香君, 陈如意, 王薇. 秦艽细胞悬浮培养研究 I[J]. 中草药, 2010, 41(3): 472-475.

[9] Ro D K, Paradise E M, Ouellet M, et al. Production of the antimalarial drug precursor artemisinic acid in engineered yeast[J]. Nature, 2006, 440(7 086): 940-943.

[10] Ajikumar P K, Xiao W H, Tyo K E, et al. Isoprenoid pathway optimization for Taxol precursor overproduction in Escherichia coli[J]. Science, 2010, 330(6 000): 70-74.

[11] Paddon C J, Westfall P J, Pitera D J, et al. High-level semi-synthetic production of the potent antimalarial artemisinin[J]. Nature, 2013, 496(7 446): 528-532.

[12] Guo J, Zhou Y J, Hillwig M L, et al. CYP76AH1 catalyzes turnover of multiradiene in tanshinones biosynthesis and enables heterologous production of ferruginol in yeasts[J]. Proc Natl Acad Sci USA, 2013, 110(29): 12 108-12 113.

[13] Feng H, Yua Z, Chu P K. Ion implantation of organisms [J]. Mat Sci Eng R, 2006, 54(3-4): 49-120.

[14] Lu J, Jin X, Mao P H, et al. Transfer of Ephedra genomic DNA to yeasts by ion implantation[J]. Appl Biochem Biotechnol, 2009, 158(3): 571-581.

[15] 黄国伟, 毛培宏, 金湘, 等. 低能离子注入介导外源 DNA 转化的原理与应用[J]. 基因组学与应用生物学, 2009, 28(4): 815-820.

(上接第 114 页)

菌 MB 菌株生长较好的营养物组合为: 糖蜜 5%, 玉米浆 0.5%, 白萝卜 5%。在此条件下进行验证试验, 活菌数可达 1.22×10^8 cfu/mL。说明利用苹果渣培养酵母菌 MB 菌株确实可行。

参考文献

[1] Omogbenigun F O, Nyachoti C M, Slominski B A. Dietary supplementation with multienzyme preparations improves nutrient utilization and growth performance in weaned pigs[J]. J Anim Sci, 2004, 82: 1 053-1 061.

[2] 高卫卫. 产朊假丝酵母利用有机酸及其发酵苹果渣生产菌体蛋白的研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2009.

[3] 乔君毅, 张福元. 浅谈苹果渣发酵蛋白饲料的研究进展[J]. 饲料广角, 2007(23): 38-40.

[4] 谢亚萍, 张宗舟, 蒯海明. 太空诱变复合菌剂发酵苹果渣生产菌体蛋白的研究[J]. 中国酿造, 2011, 30(2): 38-41.

[5] 李宏涛, 王丽丽, 曲淑岩, 等. 苹果渣发酵生产菌体饲料蛋白的工艺条件研究[J]. 化学工程师, 2012, 26(1): 45-48.

[6] 段延萍, 刘伦, 刘军海. 苹果渣的回收利用及其绿色化发

展[J]. 现代农业, 2009, 35(9): 19-20.

[7] 李志西. 苹果渣综合利用研究[J]. 黄牛杂志, 2002, 28(4): 58-62.

[8] 李巨秀, 李志西, 杨明泉, 等. 果渣资源的综合利用[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2002, 30(S1), 103-106.

[9] 王秦晋. 一种极具开发潜力的饲料资源——苹果渣[J]. 饲料博览, 2003, 16(9): 36-38.

[10] 张玉臻, 林学政, 刘宏. 苹果渣皮固态发酵的研究[J]. 食品与发酵工业, 1996, 27(3): 29-32.

[11] 武运, 李焕荣, 陶咏霞, 等. 发酵苹果渣生产菌体蛋白饲料工艺的研究[J]. 中国酿造, 2009, 28(1): 83-87.

[12] 钱存柔, 黄仪秀. 微生物学实验教程[M]. 北京: 北京大学出版社, 2008.

[13] 杨雪峰, 李翠枝, 王绎, 等. 益生菌饲料中酵母菌和乳酸杆菌活菌数的检测[J]. 内蒙古畜牧科学, 2003, 24(2): 28-28.

[14] 张宗舟, 赵慧. 苹果渣固体高密度培养菌体蛋白研究[J]. 中国酿造, 2011, 30(3): 105-107.

[15] 王来娣, 邵丹. 苹果渣作为饲料资源的开发与利用[J]. 中国饲料, 2012, 23(3): 45-45.

* 文章编号:1000-5811(2014)05-0129-04

姜黄素对镉引导的小鼠肝脏损伤的保护作用

王 兰¹, 金 赛¹, 龚 频¹, 道祖佑¹, 白晓换¹, 陈福欣²

(1. 陕西科技大学 生命科学与工程学院, 陕西 西安 710021, China; 2. 西安科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710054)

摘 要:探讨姜黄素对镉染毒小鼠急性肝脏损伤的保护作用及其可能机制. 构建镉致小鼠肝脏损伤模型, 同时给予姜黄素保护, 通过测定抗氧化酶超氧化歧化酶(SOD)和过氧化氢酶(CAT);氧化损伤指标蛋白羰基化(PCO)、一氧化氮(NO)含量, 以及肝脏内微量元素 Cd²⁺、Zn²⁺和 Cu²⁺的含量, 研究镉对肝脏的损伤程度以及姜黄素的保护效果. 姜黄素降低肝脏内 NO、PCO 的含量, 缓解 SOD、CAT 活性降低($p<0.05$), 减少 Zn²⁺、Cu²⁺流失. 姜黄素通过拮抗镉染毒所致的氧化应激反应, 对肝脏的损伤起到保护作用.

关键词:姜黄素; 镉; 肝脏; 氧化损伤
中图法分类号:TG146.4 **文献标识码:**A

Cadmium-induced liver injury in mice and protection effect of curcumin

WANG Lan¹, JIN Sai¹, GONG Pin¹, DAO Zu-you¹, BAI Xiao-huan¹, CHEN Fu-xin²

(1. College of Life Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science & Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: Exploring the protection of curcumin on acute liver injury in mice exposed to cadmium and its possible mechanism. Liver injury induced by cadmium in mice was established, given curcumin protection at the same time, through detect the content of antioxidant enzymes superoxide dismutase (SOD) and catalase (CAT); oxidative damage of protein carbonyl (PCO), nitric oxide (NO), and trace elements Cd, Cu and Zn content in the liver, to research of cadmium on the liver damage degree and the protective effect of curcumin. Curcumin can reduce liver injury caused by cadmium, mainly by reducing the content of NO and PCO ($p<0.05$), respite the activity of SOD, CAT, reducing the cost of Zn²⁺, Cu²⁺. Curcumin though antagonism oxidative stress induce cadmium exposure, have a protective effect on the liver injury.

Key words: curcumin; cadmium; liver; oxidative damage

* 收稿日期:2014-04-19
基金项目:陕西省教育厅自然科学基金项目(12JK0712,12JK0623); 西安市未央区科技计划项目(201209)
作者简介:王 兰(1963—),女,辽宁沈阳人,教授,研究方向:药物新剂型与新技术

0 引言

姜黄素是一种由姜科植物姜黄中所提取到的天然色素,大量的研究表明姜黄素具有抗氧化、抗肿瘤、抗炎、清除自由基等作用^[1].姜黄素具有明显的抗氧化作用,源于其结构中的酚羟基和 B-二酮中间的亚甲基可以提供质子阻断自由基反应,是主要的抗氧化活性基团,所以其具有优异的清除自由基的能力^[2-4].

镉是一种人体非必需的重金属,被广泛应用于工业生产中.生活中的镉主要来自于食品、饮水及香烟燃烧.由于其长半衰期(6.2~18 年)且低代谢率,镉一旦进入体内,主要蓄积在肝脏和肾脏中,损伤器官,造成机体功能的紊乱^[5-7].

本研究通过构建镉诱导小鼠肝脏损伤模型,测量氧化损伤指标:一氧化氮(NO)、蛋白羰基化(PCO)及抗氧化酶活性:过氧化氢酶(CAT)、超氧化物歧化酶(SOD)并结合元素分析,进一步研究姜黄素对镉致小鼠肝脏损伤的保护作用及其可能机制,为姜黄素的临床应用及镉损伤造成的氧化损伤提供一定的理论依据.

1 材料

雄性昆明小鼠 30 只,购买自第四军医大学实验动物中心,体重(20±2) g,实验前适应性饲养 3 d,自由取食饮水.姜黄素、甲基纤维素钠购自广州市红星试剂厂,CdCl₂ 购自天津市福晨化学试剂厂、N-(1-萘基)-乙二胺、30%过氧化氢购自天津市河东区红岩试剂厂,对氨基苯磺酸购自阿达玛斯公司,其它试剂均为分析纯.

2 方法

2.1 动物模型的分组及构建

昆明小鼠 30 只,分别随机分为 5 组,每组 6 只,其中空白组腹腔注射生理盐水,损伤组注射 2 mg/(kg·d)的氯化镉溶液,喂饲生理盐水,保护组 3 组,分别喂饲为低、中、高不同浓度的姜黄素混悬液,腹腔注射氯化镉溶液,所有小鼠均自由饮水,进食常规饲料如表 1 所示,饲养 7 d,第八天断颈处死,取出肝脏,一部分制备肝脏匀浆液,测定 SOD、CAT、NO、PCO 的含量.一部分冷冻保存,用于元素含量的测定.

表 1 给药方式及给药剂量

组别/给药方式	腹腔注射	喂饲
空白组(control)	0.9%生理盐水	0.9%生理盐水
损伤组	2 mg/(kg·d) CdCl ₂	0.9%生理盐水
保护组 A	2 mg/(kg·d) CdCl ₂	姜黄素(25 mg /(kg·d))
保护组 B	2 mg/(kg·d) CdCl ₂	姜黄素(50 mg /(kg·d))
保护组 C	2 mg/(kg·d) CdCl ₂	姜黄素(100 mg /(kg·d))

2.2 样品测定方法及指标

将肝脏样品制备成 10%的组织匀浆,考马斯亮蓝法测定蛋白,2,4-二硝基苯肼(DNPH)法测定蛋白羰基化程度,联苯三酚自氧化法测定超氧化物歧化酶(SOD)活性,钼酸铵显色法测定过氧化氢酶(CAT)活性,Griess 反应测定组织中 NO 含量.

2.3 元素含量检测

准确称取肝脏的重量,在马弗炉中灰化,灰烬溶于 8 mL 的 3 mol/LHNO₃ 中,使用偏振塞曼原子吸收光谱,采用火焰法测定样品中的 Ca²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺ 元素的含量为每克组织中含有 ug 元素(ug/g wet tissue).

2.4 数据统计学分析

平均值用单向方差分析法(one-way analysis of variance,ANOVA)和相应的 t-检验进行统计学分析.*p*≥0.05 具有显著性差异.

3 结果与分析

3.1 姜黄素对镉致的肝脏的损伤及姜黄素的保护作用

K 为空白组,S 为损伤组,A、B、C 为由低到高的不同浓度姜黄素混悬液的保护组.

如图 1 所示,在经过 7 天 2 mg/kg·d 的氯化镉给药后,S 组小鼠一氧化氮(NO)含量高于 K(空白)组,说明镉能够引起小鼠机体一氧化氮含量的升高,而喂饲不同浓度的姜黄素混悬液,能够显著的降低机体内一氧化氮的含量(*P*<0.05).

如图 2 所示,在经过 7 天 2 mg/kg·d 的氯化镉给药后,和空白组相比蛋白羰基化程度明显高于空白组,镉可以加速氨基酸侧链氧化损伤成羰基,从而增加羰基产物的积累,而喂饲不同浓度的姜黄素混悬液,可以有效的减少氨基酸侧链的氧化损伤.

如图 3 所示,在经过 7 天 2 mg/kg·d 的氯化

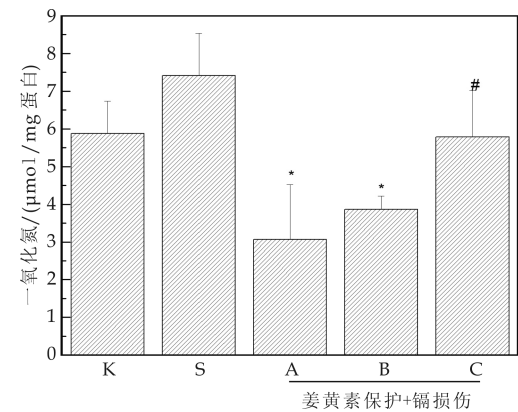


图 1 姜黄素对肝脏的的保护作用及镉的损伤一氧化氮的测定

与空白组相比, * $P<0.05$; 和损伤组相比, # $P<0.05$

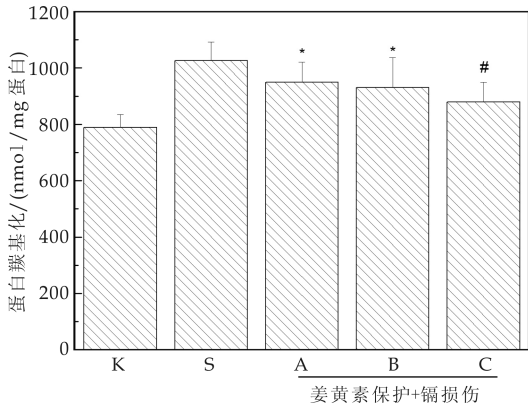


图 2 姜黄素保护作用及镉损伤肾脏蛋白羰基化检测

与空白组相比, * $P<0.05$; 和损伤组相比, # $P<0.05$

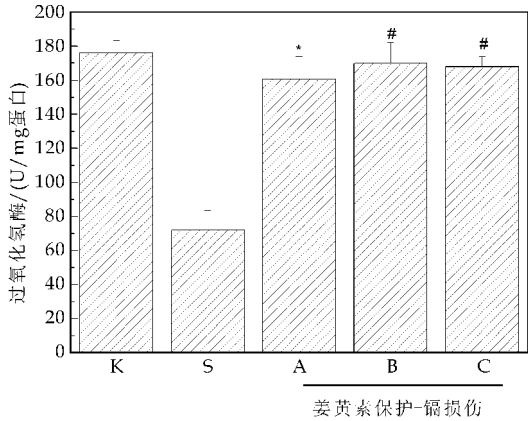


图 3 姜黄素对肝脏的保护作用及镉的损伤超氧化物歧化酶的测定

与空白组相比, * $P<0.05$; 和损伤组相比, # $P<0.05$

镉给药后, S 组小鼠过氧化氢酶(CAT)含量低于空白组和保护组($P<0.05$), 同时给予不同浓度的姜黄素(25、50、100 mg/kg · d)后, 肝脏中过氧化氢酶的含量明显升高($P<0.05$).

如图 4 所示, 在经过 7 天 2 mg/kg · d 的氯化

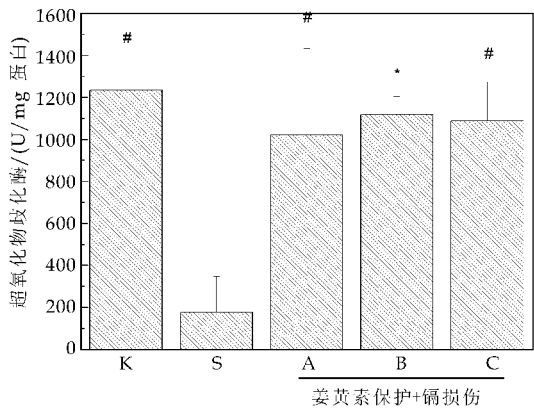


图 4 姜黄素的保护作用及镉的损伤超氧化物歧化酶的含量

与空白组相比, * $P<0.05$; 和损伤组相比, # $P<0.05$

镉给药后, S 组小鼠体内的超氧化物歧化酶(SOD)的含量显著减少, 而 SOD 是一种清除超氧阴离子的重要的抗氧化酶, 这种酶含量的减少, 可以间接的说明, 其抗氧化能力下降, 而喂饲不同浓度的姜黄素混悬液后, 对 SOD 含量下降有缓解作用($P<0.05$).

3.2 元素分析结果检测

如表 2 所示, 在小鼠肝脏内, 损伤组的镉的含量显著增高(* $P<0.05$), 而喂饲姜黄素的保护组镉的含量有所减少, 说明姜黄素可以减少体内镉元素的肝脏的损伤, 而镉能够降低小鼠肝脏内锌元素和铜元素的含量(* $P<0.05$, ** $P<0.01$), 在姜黄素的影响下, 锌和铜元素的减少得到了有效的抑制.

表 2 镉的毒性对肝脏中金属元素的影响及姜黄素的保护作用($\bar{x} \pm s$)

组别	镉	锌	铜
空白	0.07±0.01	48.67±27.93	13.33±2.08
损伤	13.02±6.24 *	21.67±7.02 *	8.01±1.02 * *
保护	10.50±2.34	27.67±5.68 #	10.33±1.21

与空白组相比 * $P<0.05$, ** $P<0.01$, 和损伤相比 # $P<0.05$

4 讨论与结论

金属镉通过食物链进入机体, 被机体吸收后, 能在内形成金属硫蛋白, 从而选择性的蓄积于机体的各个器官, 其中肝脏为主要器官之一. 研究结果表明, 镉损伤能够导致肝脏金属硫蛋白及金属硫蛋白 mRNA 的含量增高且镉损害肝脏细胞具有一定的浓度依赖性^[8,9]. 实验结果表明, 镉损伤可以改变抗氧化体系活性, 间接诱导氧化应激反应, 证实氧化压力可能是镉损伤小鼠肝脏的潜在机制之一.

姜黄素对由于自由基引发的肝脏氧化损伤具有显著的保护作用,能有效的减轻小鼠肝脏炎性反应,也对肝脏过氧化损伤具有明显保护作用^[10-12]. 本实验采用姜黄素作为保护剂,给小鼠喂饲不同浓度的姜黄素混悬液,腹腔注射氯化镉,一周之后,解剖小鼠,取肝脏,测定 NO、PCO、CAT、SOD 及元素检测等指标,研究镉引起的肝脏损伤的影响及姜黄素对镉损伤小鼠肝脏的保护作用.

镉的毒性作用能够减少损伤组的锌和铜的含量,而姜黄素给药在一定程度上缓解锌和铜含量的减少. 锌是机体内一种重要的微量元素,也是一种抗氧化物质,是许多抗氧化酶的重要组成部分,有研究表明锌能够显著的降低肝脏中 SOD 活性,增加 MDA 含量的增加,补充锌能显著性的减少内源性 MDA 的生成^[13]. 而给予小鼠姜黄素混悬液之后,锌在机体内的含量减少得到了显著的抑制. Saari JT^[12]喂饲缺铜饲料发现大鼠 LPO(呼出气乙烷)增强,肝 Cu, Zn-SOD 和 CAT 活性显著下降,提示缺铜动物易受氧化损伤. 张文清等^[14]提出补充不同剂量 Cu^{2+} 后,大鼠的生化、生理、病理学指标均有显著的变化,肝细胞线粒体水肿、肝匀浆和微粒体 MDA 含量下降,且有构效关系,提出 Cu^{2+} 在体内亦有抗氧化作用. 在本实验中,在喂饲了姜黄素混悬液之后,肝脏内 Cd^{2+} 的含量显著低于损伤组、而在姜黄素的保护下,能够有效地抑制 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 的降低^[15].

通过以上研究结果,姜黄素能够有效的抑制由于镉损伤引起的氧化损伤酶 NO、MDA 含量的增加,缓解抗氧化酶 SOD、CAT 活性的降低,姜黄素还有效的抑制了抗氧化物质 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 含量的流失,表明,姜黄素能够对由于镉损伤的小鼠肝脏起到保护作用,为进一步研究姜黄素的抗氧化作用

提供了一些理论基础.

参考文献

- [1] 罗廷顺,李洪文,刘正文,等. 姜黄素的提取分离与药理作用研究进展[J]. 现代药物与临床,2011,26(2):102-107.
- [2] 吴 斌,李湘洲,杨国恩,等. 姜黄色素的抗氧化性能和抗氧化机理研究进展[J]. 江西农业学报,2009,21(1):121-123.
- [3] 王 威. 常用天然色素抗氧活性的研究[J]. 食品科学,2003,24(6):96-100.
- [4] 狄建斌,顾振纶,赵笑东,等. 姜黄素的抗氧化和抗炎作用研究进展[J]. 中草药,2010,5(5):18-21.
- [5] 谢黎虹,许梓荣. 重金属镉对动物及人类的毒性研究进展[J]. 浙江农业学报,2003,15(6):376-381.
- [6] 刘振玉. 谷胱甘肽的研究与应用[J]. 生命的化学,1995,15(1):19-21.
- [7] 王 石. 吸烟相关剂量镉致大鼠肝脏损伤的蛋白质组学研究[D]. 吉林:吉林大学,2010.
- [8] 杨建全,倪 慧,王玲玲,等. 镉损伤肝细胞体外模型建立[J]. 现代农业科技,2013,22(3):243-245.
- [9] 任绪义,周 雍,张建鹏,等. 镉中毒大鼠睾丸与肝脏金属硫蛋白表达的时相性研究[J]. 2002,29(5):812-814.
- [10] 杨东霞. 姜黄素对幼兔血浆、肝脏部分生理指标的影响[J]. 辽宁学院学报,2006,13(6):50-51.
- [11] 石庚生. 姜黄素对脓毒症小鼠肝脏炎症反应的抑制作用[J]. 现代医药卫生,2011,27(18):2 721-2 722.
- [12] 陈 华,薛常镐,陈铁辉,等. 姜黄及姜黄素对微囊藻毒素致急性肝损伤的化学预防作用[J]. 中国药理学通报,2005,21(12):1 517-1 519.
- [13] Bray T M, Bettger W J. The physiological role of zinc as an antioxidant[J]. Free Radic. Biol. Med., 1990(8):281-291.
- [14] saari J T. Ethane production in copper-deficient rats[J]. Proc. Soc. Exp. Biol. Med., 1990,195(1):30-33.
- [15] 张文清,海春旭,龚书明,等. 铜对大鼠肝脏脂质过氧化作用的影响[J]. 中国环境科学,1994,14(1):13-16.

* 文章编号:1000-5811(2014)05-0133-04

浓香型白酒配醅馏酒过程分析及其应用

彭 兵¹, 谢国排¹, 程 伟¹, 李 增¹, 薛锡佳², 吴丽华²

(1. 安徽金种子酒业股份有限公司, 安徽 阜阳 236023; 2. 安徽金种子集团有限公司 分析检测中心, 安徽 阜阳 236023)

摘 要:利用黄浆水生物酯化技术制备串蒸酯化液,并结合酒甑蒸馏提香特点,在浓香型白酒生产中应用酯化液与池底香醅、酒醅等复合串蒸工艺,以充分利用酒醅中的香味物质,从而提高了原酒特优率.同时,还探究了浓香型白酒生产工艺与质量特征.结果表明,配醅串蒸工艺在稳定出酒率的基础上,能有效提高原酒中特征性风味物质的含量,原酒特优率平均提高 2.0% 左右.

关键词:酯化液; 底醅; 复合串蒸; 特优率
中图法分类号:TS262.3⁺1; TS261.4; TS261.7 **文献标识码:** A

Analysis and application of series steaming technique on flavor grains addition in the distilled process of strong flavour chinese spirits

PENG Bing¹, XIE Guo-pai¹, CHENG Wei¹, LI Zeng¹, XUE Xi-jia², WU Li-Hua²

(1. Anhui Golden Seed Winery Co., Ltd., Fuyang 236023, China; 2. Analysis and Test Center, Anhui Golden Seed Group Co., Ltd., Fuyang 236023, China)

Abstract:Preparation esterifying liquid used yellow serofluid by biological esterification technology to application in series steaming process,combined with the characteristics of wine re-tort distillation. Application of esterifying liquid with pool bottom flavoring fermented grains,fermented grains composite esterifying liquid in production,to make full use of flavor substances in fermented grains and improve the excellent rate of liquor,research the production process technology and quality characteristics of strong flavour chinese spirits. The results showed that the series steaming kepted the base liquor rate in steady,and improved the content of flavor substances in liquor effectively,excellent rates of liquor increased about 2.0% on average.

Key words:esterifying liquid; bottom fermented grains; series steaming; excellent rates

0 引言

黄浆水是浓香型白酒发酵酿造过程中的副产物,富含醇类、酯类、醛类、有机酸类等物质,还含有

丁酸菌、己酸菌和酵母菌等各种微生物及其自溶物、糖类、各种固形物、含氮化合物,以及单宁和色素等物质^[1]. 其中,乳酸乙酯、己酸乙酯、乙酸乙酯等酯类及其它部分有机酸,是浓香型白酒中重要的

* 收稿日期:2014-06-23
作者简介:彭 兵(1970—),男,安徽六安人,高级工程师,研究方向:酿酒生产技术与现代企业管理

呈香呈味物质,对提高浓香型白酒的风味起到了重要作用。大量经长期驯化的酵母菌、己酸菌、丁酸菌及其它梭状芽孢杆菌等,均是产生酯类不可缺少的有益微生物。

生产过程中适当提高己酸乙酯含量并协调其它香味成分,是提高浓香型白酒质量的关键。应用生物酶法将黄浆水转化为生物酯化液,可以缩短酯化时间,提高与浓香型白酒主体香味物质相同组分的转化率^[2,3];酯化液应用于勾兑、串蒸、窖池养护、回酒发酵等方面,可实现提高酒体质量和优级率的目的;串蒸酯化液应用于浓香型白酒生产馏酒过程中的底锅串蒸、酒醅串蒸、底醅串蒸,可显著提高原酒中己酸乙酯、乳酸乙酯等酯类物质的含量,从而提高原酒品质,以弥补因糟醅发酵质量不好,原酒浓香不突出、香味不协调、口感差、贮存转化慢等弊端。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

(1)主要材料及试剂:实验材料取自制酒车间。固态发酵黄浆水、优质酒尾(酒精度 10% Vol 左右)、优质人工老窖泥、正常发酵酒醅;制曲车间生产的中高温大曲;食用酒精(酒精度 95% Vol)、己酸、红曲酯化酶、活性窖泥功能菌等。实验所用的其它试剂均为分析纯。

(2)主要仪器:GC9310 型气相色谱仪,上海色谱仪器有限公司;DT-1000 型电子分析天平,常熟市金羊天平仪器厂;PB-10 型 pH 计,上海精密科学仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 酯化液的制备及其成分分析

(1)酯化液的制备:按配方将各物料混合均匀,置于容器中,上部保持部分空间,pH 在 4.5 左右,温度保持在 29℃~33℃之间,密封发酵。培养过程中定期搅拌,以使黄浆水、曲粉、酒尾中有机物等充分接触,便于生物酯化作用的进行。

(2)酯化液成分分析:发酵周期结束后,取一定体积发酵成熟的酯化液,经活性炭、滤纸过滤处理,留样备用。

常规理化分析^[4],分别采用酸碱滴定法检测总酸含量、蒸馏-皂化法检测总脂含量、pH 计测定其 pH、比重法确定其酒精度;采用气相色谱法检测其主要脂类含量。

1.2.2 串蒸工艺条件

选取同一生产班组的常规发酵池,其发酵期均

为 60 天,在入窖条件、入池操作、蒸馏工艺等方面基本相同。将 80% 左右发酵成熟的酒醅为主体置于酒甑下部,酒甑上部分别覆盖 20% 左右的酯化液拌料底醅、窖池底层酒醅、双轮底酒醅,采用酯化液底醅复合串蒸馏酒、窖池底层酒醅串蒸馏酒、双轮底酒醅串蒸馏酒。每桶馏酒结束后,相互混合均匀取样做色谱分析,检测其四大酯含量变化,探究不同配糟比例串蒸下所产原酒样的色谱指标随蒸馏时间的变化特征。

采用不同配醅串蒸工艺连续生产一周,取平均值,比较所产各等级原酒相关数据。馏酒过程中,严格按照“掐头去尾、量质摘酒、分质储存”等操作要求^[5]。探究不同配醅串蒸工艺条件的特点,旨在提高浓香型白酒酿造的操作水平及原酒品质。

1.2.3 气相色谱分析

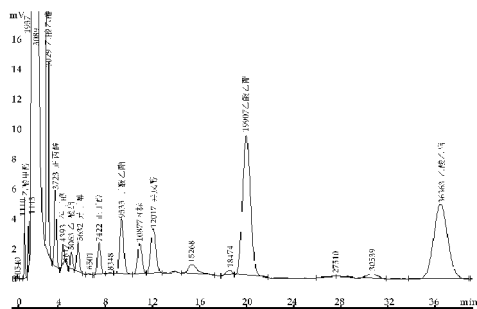
色谱条件:配有氢火焰离子化检测器(FID)的气相色谱仪,白酒分析专用填充柱(柱子不短于 2 m)。氢气流速 30 mL/min,氮气流速 40 mL/min,空气流速 300 mL/min;柱温 90℃,等温;进样器温度 150℃,检测器温度 150℃^[6]。

2 结果与讨论

2.1 发酵成熟酯化液指标分析

发酵成熟的酯化液固形物较多、颜色较深,需经活性炭、滤纸过滤处理,留样做常规理化分析及色谱分析。活性炭应用于白酒生产中,主要是为了吸附产生异味异臭的杂醇油、糠醛、二甲基硫等有机物及醛类物质。选用活性炭孔径、处理时间和用量等的不同,吸附白酒中的大分子脂肪酸乙酯,可以加速水和乙醇分子的缔合,达到预防白酒在低温下析出酸类乙酯的效果^[7]。

研究表明^[7,8],白酒专用活性炭孔径大于 2.0 nm 时,能达到除浊保质的效果,对浓香型白酒主要成分及其呈香呈味物质的影响较小,且具有较好的除色素作用。



所示.己酸乙酯、乳酸乙酯等浓香型白酒风味物质含量较高,表明所采用的酯化液配方及其培养条件可行,生物酯化效果明显;且用活性炭、滤纸过滤处理酯化液中的色素,方法简单适用.

表 1、表 2 显示了发酵成熟酯化液的常规理化分析及四大脂含量检测结果.其中,己酸乙酯含量达到 $219.3\text{ mg}\cdot(100\text{ mL})^{-1}$ 、乳酸乙酯含量达到 $405.8\text{ mg}\cdot(100\text{ mL})^{-1}$,总酸、总脂含量分别为 $2.16\text{ mg}\cdot(100\text{ mL})^{-1}$ 、 $1\ 042.7\text{ mg}\cdot(100\text{ mL})^{-1}$,己酸乙酯、乳酸乙酯成为酯化液的主体香味成分.

唐新等^[9]配制的酯化液中己酸乙酯含量为 $609.59\text{ mg}\cdot(100\text{ mL})^{-1}$ 、乳酸乙酯含量达到 $178.56\text{ mg}\cdot(100\text{ mL})^{-1}$.比较其它相关研究均表明,本文所采用的酯化液配方及其培养条件还需要进一步优化,以提高成熟酯化液中己酸乙酯等浓香型白酒特征性风味物质含量.

表 1 发酵成熟酯化液的常规理化分析结果

项目	总酸 /($\text{mg}\cdot(100\text{ mL})^{-1}$)	总脂 /($\text{mg}\cdot(100\text{ mL})^{-1}$)	pH	酒精度 /($\%\text{Vol}$)
分析结果	2.16	1 042.7	3.5	23.47

表 2 发酵成熟酯化液的四大脂含量

项目	己酸乙酯	乳酸乙酯	丁酸乙酯	乙酸乙酯
分析结果 /($\text{mg}\cdot(100\text{ mL})^{-1}$)	219.3	405.8	48.55	278.2

2.2 不同配酯串蒸工艺结果分析

研究表明,酯类物质是决定白酒香味与口感的重要因素^[10].浓香型白酒采用泥窖固态续糟发酵,其发酵周期长,酯的种类和含量丰富^[5].图 2 中总酯含量与馏酒个数坐标表表明:酯化液底酯复合串蒸馏酒过程中总酯的变化特征,随着馏酒时间的延长而原酒中的总酯含量逐渐降低.在前 2 个酒(36 Kg 左右)内酯类物质下降明显,而第 3 个酒(54 Kg 左右)以后酒样中的酯类物质含量保持相对稳定.采用酯化液底酯复合串蒸工艺能达到原酒增酯提香的效果,其中酯类含量丰富的酒头,可单独贮存作为调味酒来提高曲酒的前香和喷头,以改善其品质.

研究表明,乙酸、乳酸、丁酸和己酸等有机酸在白酒中主要起呈味作用,是形成原酒后味的关键组分,可以增强白酒醇厚丰满感及加快基酒老熟^[11-13].图 2 中总酸含量与馏酒个数坐标表表明:酯化液底酯复合串蒸馏酒过程中总酸的变化特征,原酒总酸随馏酒时间的延长表现为“两头高中间低”的特点,且酒尾中总酸的含量比酒头高,可能是因为馏酒过程中冷凝器中残留有部分上一甑的酒尾,致使馏酒开始时原酒中总酸含量偏高.因此,为

了保证原酒品质及其稳定性,馏酒过程有必要遵循“掐头去尾,按质摘酒”的原则.

图 2 及图 3 的结果均表明,配酯串蒸馏酒过程中己酸乙酯、乙酸乙酯、丁酸乙酯等的含量,随蒸馏时间的延长逐渐降低,而乳酸乙酯含量则随蒸馏时间的延长而逐渐升高.胡志平等^[14]对小曲白酒蒸馏曲线的研究,与上述脂类含量的变化规律基本一致.

由于成熟酯化液、双轮底酒醅的发酵周期均较长,富含己酸乙酯、乳酸乙酯等风味物质及其前驱物;在串蒸馏酒开始阶段,原酒中己酸乙酯、乳酸乙酯等四大酯含量,均比窖池普通底层酒醅串蒸原酒中含量高.己酸乙酯具有醇溶性,随串蒸馏酒过程中乙醇浓度的增高其溶解量也增大;另外,当 K 己酯/K 乙醇 >1 时,即己酸乙酯比乙醇更容易蒸馏出来,所以在串蒸馏酒开始阶段,原酒中己酸乙酯含量较高.乳酸乙酯的分子结构中含有一个羟基基团,随着串蒸馏酒后原酒酒精度的降低,其与水分子间的氢键作用力增强,所以其含量随蒸馏时间的延长而增加,导致酒尾中富含乳酸乙酯.

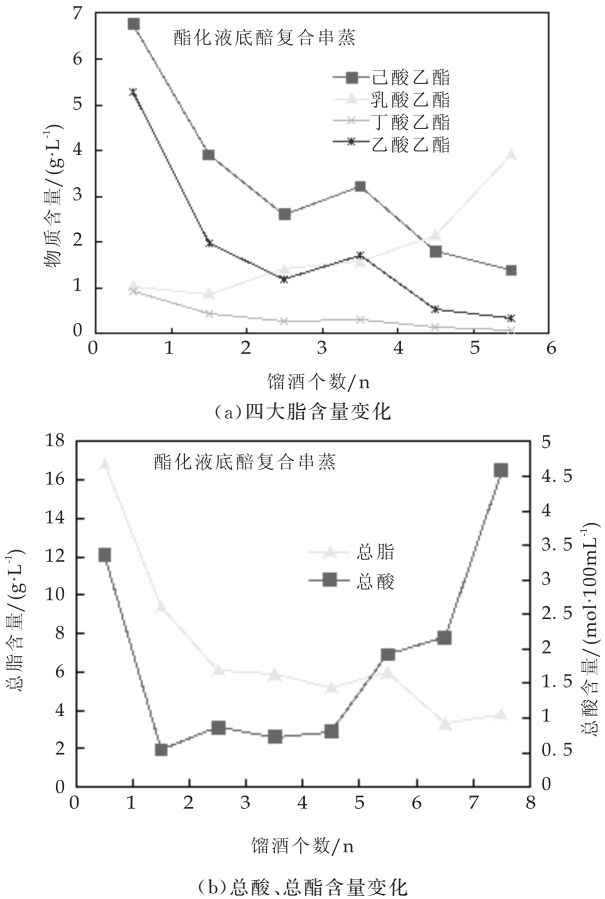
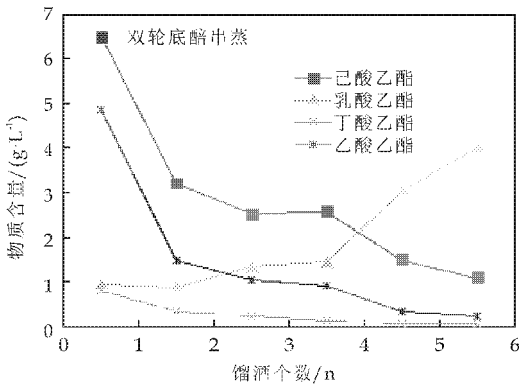
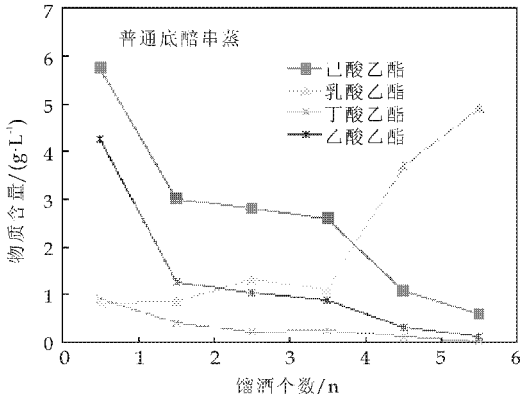


图 2 酯化液底酯复合串蒸馏酒过程中四大酯、总酸、总脂含量变化



(a) 双轮底醪串蒸



(b) 普通底醪串蒸

图 3 普通底醪串蒸、双轮底醪串蒸馏酒过程中四大酯含量变化

2.3 配醪串蒸工艺特点及其所产各等级原酒产量、质量对比

配醪串蒸工艺是以窖池上、中层酒醪置于甑桶下部，八分甑至满甑的甑桶上部覆盖长期发酵的双轮底酒醪，酯化液拌料底醪、普通底醪等，以实现馏酒与提香为主的分工发酵及蒸馏的组合特点。根据蒸馏原理，蒸馏过程中酒精浓度在蒸馏器内自下而上形成梯度差，酒精聚集在甑桶上部，越往上部酒醪面的乙醇浓度越高。因此，把特殊酒醪串蒸于甑桶上部，可以有效利用高浓度乙醇充分溶解酒醪中的己酸乙酯等风味物质；另外，特殊酒醪中的有机酸、酯、醇等成分大部分都具有良好的醇溶性，蒸馏出来的原酒中己酸乙酯及其它的酸、酯、醇类等风味成份含量较高。

生产中做到“分层出窖、分层过堆、合理配醪串蒸”等操作细节，对提高馏酒过程中的产质量起到关键作用。不同配醪串蒸工艺所产各等级原酒比较如表 3 所示。从表 3 可知，生香靠发酵、提香靠蒸馏，酯化液底醪复合串蒸原酒特优率 18.77%，与双轮底醪串蒸的 16.70% 相比，提高了 2.07%；原酒出酒率比双轮底醪串蒸、普通底醪串蒸，分别高出 1.47% 和 1.36%；原酒中己酸乙酯等风味物质的提高主要是因为酯化液的酯类含量较高，在配醪串蒸时，相应提高了蒸馏初期的酒精浓度，使酒甑的底层、中层酒醪中风味成分得到有效提取。

表 3 不同配醪串蒸工艺所产各等级原酒比较

配醪串蒸工艺	串蒸酒个数 /n	总产酒 /kg	特优酒 /kg	优质酒 /kg	出酒率 /%	特优率 /%	优质率 /%
酯化液底醪复合串蒸	8.5	602	113	124	43.50	18.77	20.60
双轮底醪串蒸	7	587	98	135	41.93	16.70	22.99
普通底醪串蒸	7	590	58	105	42.14	9.83	17.79

注：出酒率按标准酒度 60%Vol 计算，出酒率=总产酒/产酒用料×100%；特优率=特优酒/总产酒×100%；优质率=优质酒/总产酒×100%。其中，各等级原酒的己酸乙酯含量标准为，特优酒≥3.0 g/L、优质酒≥2.0 g/L。

3 结论

浓香型白酒传统蒸馏方法导致底醪中丰富的酸、酯类物质没有得到充分的酒精拖带，风味物质提取率低；己酸、丁酸等醇溶性物质在母糟中残留较多，抑制了续糟发酵过程中霉菌、酵母菌等微生物的生长繁殖，影响下排产酒。因此，为提高浓香型白酒的优质品率，可以根据甑桶蒸馏提香的特点，做到合理配醪串蒸，以充分利用有效蒸馏层的高度。

酯化液底醪复合串蒸可使黄浆水、酒尾中的有机酸类、乳酸乙酯等得到有效利用；底醪及酯化液的质量、酯化液的用量、串蒸的工艺配置等，都是影

响复合配醪串蒸过程中原酒质量的关键因素。通过利用酯化液配醪复合串蒸提高浓香型白酒原酒质量，增加了曲酒产量。在生产中采用长发酵期的双轮底酒醪串蒸、含己酸乙酯等风味物质丰富的酯化液拌料底醪串蒸等，将长短发酵期的酒醪、酯化液等充分结合，可以取得良好的生产效果。

参考文献

[1] 李 娟. 黄浆水的综合开发利用[D]. 济南: 山东轻工业学院, 2012.



* 文章编号:1000-5811(2014)05-0137-05

双向动平衡检测技术在汽车变矩器上的应用

任工昌¹, 王宏卫^{1,2}

(1. 陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西航天动力高科技股份有限公司, 陕西 西安 710077)

摘要:液力变矩器是车辆无极变速的重要部件之一,液力变矩器的动平衡检测是急需解决的问题. 文章对双向动平衡检测的原理及测量模型进行了研究,并采用该方法进行了双向差速动平衡机的系统设计,通过常用动平衡检测方法的对比,验证了双向动平衡检测技术在提高液力变矩器的动平衡精度上有着显著的效果.

关键词:液力变矩器; 动平衡; 双向动平衡检测技术

中图分类号:TH877

文献标识码:A

The application of two-way balancing test technology in torque converter

REN Gong-chang¹, WANG Hong-wei^{1,2}

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Aerospace Power Hi-tech Co., Ltd., Xi'an 710077, China)

Abstract: Torque converter is one of the important parts of the vehicle infinitely variable, so the balancing test of the torque converter is an urgent problem. The principle of two-way balancing test and measurement models were studied, and two-way differential speed balancing machine was designed by using this method in this paper. By contrast the common balancing test methods to verify that the two-way balancing test technology has a significant effect on the torque converters' dynamic balance in improving the accuracy.

Key words: torque converter; dynamic balance; two-way balancing test technology

0 引言

动平衡是液力变矩器产品生产、制造过程中必须解决的一个基本共性问题,其优劣程度决定着产品的工作性能、使用寿命以及产品质量等. 转子如果是不平衡的,附加动压力将通过轴承传达到机器上,引起整个机器的振动,产生噪音,加速轴承的磨损,降低机器的寿命,甚至使机器控制失灵,发

生严重事故^[1,2].

目前国内液力变矩器的动平衡测试技术主要采用单向动平衡测试技术,即通过固定内部元件,平衡主轴控制外部元件旋转进行变矩器的动平衡测试;由于忽略了内部元件的运动特性,测量准确度降低,在液力变矩器的平衡方法上与国际先进水平有一定的差距.

目前国外主导汽车厂家采用的是更接近工况

* 收稿日期:2014-05-09

基金项目:国家自然科学基金项目(51175314);“十二五”国家科技支撑计划项目(2012BAF02B01)

作者简介:任工昌(1962—),男,陕西户县人,教授,博导,研究方向:产品创新设计、机电设备状态监控和智能制造

的双主轴测量方法,它是通过一个主轴控制内部元件旋转,另一个主轴控制外部元件旋转进行变矩器的动平衡测试;该法满足了汽车传动系统对于液力变矩器更高的平衡要求。

为了达到国际先进水平,我们对平衡设备进行技术改造,进行大量试验以期掌握这种先进的差速平衡技术对于提升我国液力变矩器的质量有着重要的意义。

本文在反复实验的基础上,研究了双向动平衡检测技术,论证了差速平衡技术在液力变矩器动平衡检测上具有重要作用。

1 液力变矩器双向差速动平衡机的模型分析

1.1 液力变矩器的结构^[3]

液力变矩器由可转动的泵轮和涡轮,以及固定不动的导轮三元件构成。各件用铝合金精密铸造或用钢板冲压焊接而成。泵轮与变矩器壳成一体,用螺栓固定在飞轮上,涡轮通过从动轴与传动系各件相连。所有工作轮在装配后,形成断面为循环圆的环状体,如图 1 所示。

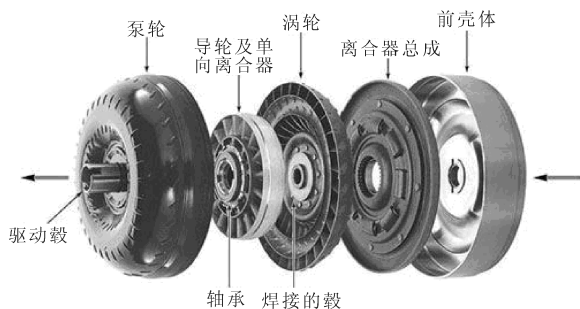


图 1 汽车液力变矩器结构

1.2 双主轴测量方法的探究

通过控制工件内部元件的主轴只做相对外壳 0° 和 180° 旋转两个位置,测量方法相比单主轴测量法测量精度得到了提高,由于要进行两次动平衡测量,测量周期大大加长。

寻找一种既能提高动平衡的检测精度,又能缩短动平衡的检测周期的变矩器动平衡检测方法,成为改进变矩器动平衡检测过程的关键点。将动平衡测量技术、自动控制技术和数据采集分析技术相结合,采用双主轴差速的理论来实现变矩器动平衡测量技术的突破,达到更真实地符合轿车液力变矩器的实际工作状态。即:当变矩器定位于平衡测量工位后,上、下主轴将变矩器内部组件和外部组件夹紧并驱动至平衡测量转速(同时、同向、差速旋转),当变矩器旋转状态稳定后系统将测量工件的不平

衡量。

1.3 动不平衡量的测量模型^[4]

根据力的平移法则,一个任意的不平衡刚性转子,其不平衡量均可等效到两个与转轴垂直的校正面上,根据转子的工艺要求,其重量/加重校正面的选择千差万别,平衡机必须能在任意指定的两个校正面上准确地指示出不平衡量的大小和相位,这就是平衡机平面分离解的功能,如图 2 所示。

由图 2 可知,二校正面上的不平衡量 F_1 、 F_2 与测力传感器处力 N_1 、 N_2 的关系为:

$$\begin{cases} N_1 = F_1 + F_2 \\ LN_2 = AF_1 + CF_2 \end{cases} \quad (1)$$

其中, N_1 、 N_2 为支撑反力,由测力传感器电压信号表达为:

$$N_1 = E \sin(\omega t + \varphi_1) \quad (2)$$

$$N_2 = E \sin(\omega t + \varphi_2) \quad (3)$$

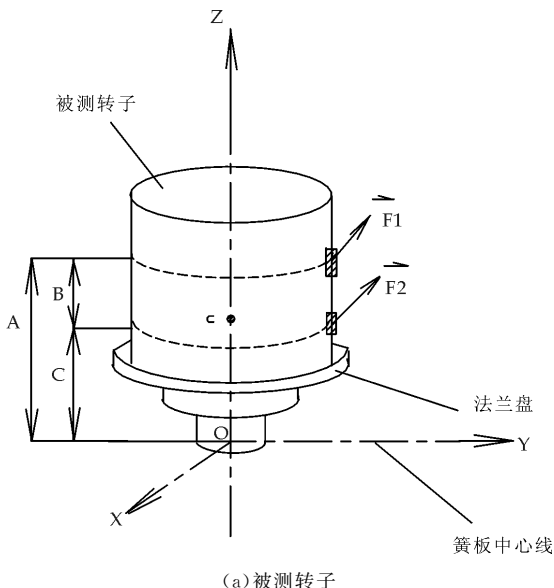
设 $F_1 = m_1 r_1 \omega^2$, $F_2 = m_2 r_2 \omega^2$, 则二校正面上的不平衡量为:

$$\begin{bmatrix} m_1 r_1 \\ m_2 r_2 \end{bmatrix} = \frac{1}{\omega^2} \begin{bmatrix} -\frac{C}{B}, \frac{L}{B} \\ \frac{A}{B}, -\frac{L}{B} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} N_1 \\ N_2 \end{bmatrix} \quad (4)$$

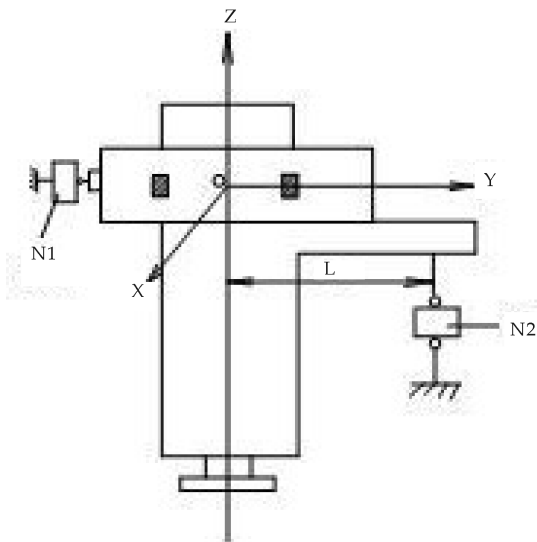
由式(4)可知,二校正面上的不平衡量,只与校正面的位置尺寸和传感器的输出值有关,而与转子质量特性无关。因此,在对任意一转子进行平衡时,只需键入校正位置尺寸大小,就可进行平衡测量,从而实现了永久性定标。

1.4 测量原理

回转物体上的不平衡量所产生的离心力使得平衡机做有规则的振动,振动的物理量如位移、速



(a) 被测转子



(b)被测转子所在系统

图 2 动不平衡量的测量模型

度或加速度经相应的传感器(位移、速度或加速度传感器)转换成电量形式输出^[5].假设传感器的输出信号为:

$$e(t) = E_0 + E\sin(\omega t + \varphi) + \sum_{i=2}^N E_i \sin(i\omega t + \varphi_i) + n(t) \quad (5)$$

式中: E_0 —传感器输出的直流分量; $E\sin(\omega t + \varphi)$ —基波分量,即待测的不平衡信号; E —不平衡信号的幅值; φ —不平衡信号的起始相角; ω —相应工作转速下的角频率; $\sum_{i=2}^N E_i \sin(i\omega t + \varphi_i)$ —传感器输出的各次谐波分量; $n(t)$ —随机信号,包括各种异频分量和噪声.

测量系统的任务是要抑制直流分量、谐波分量、异频分量和各种噪声项,找出不平衡信号的基波幅值 E 和起始相角 φ .

设 $y(t) = E\sin(\omega t + \varphi)$ 为待测的不平衡信号,运用三角公式可把公式写成:

$$y(t) = E\cos\varphi\sin\omega t + E\sin\varphi\cos\omega t = \text{Re}\sin\omega t + \text{Im}\cos\omega t \quad (6)$$

式中: $\text{Re} = E\cos\varphi$ 为同相分量,即信号的实部; $\text{Im} = E\sin\varphi$ 为正交分量,即信号的虚部.

所以只需测得以上两个分量就可以得到基波的幅值和相位^[6,7].

2 双向差速动平衡机的系统设计

2.1 系统组成总体方案^[8]

双向差速动平衡机的总体设计是一种单工位单面校正立式双向差速平衡机测量系统,动平衡测量与校正处在同一个工位,工作时回转工作台上部的夹具向下压紧工件,同时下部的夹具带动零件旋

转.使用时操作工人主要负责工件转子的装卸、自动系统的启停以及系统参数的更改.

系统主要组成部分包括动平衡测试模块、嵌入式工控机软件系统、机床本体、PLC 控制电箱等.图 3 是系统机械总装示意图.

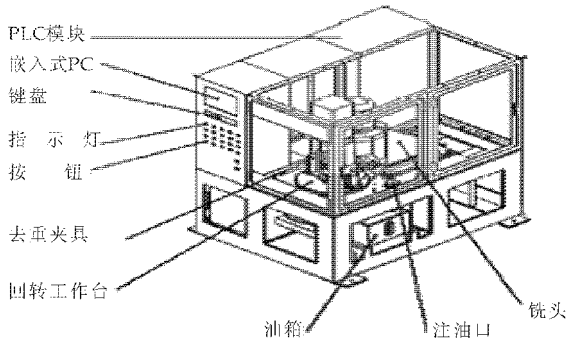


图 3 系统总装示意图

2.2 动平衡测试模块^[9]

动平衡测试模块是整个系统的关键部分,动平衡测试结果的准确性直接影响到最终的不平衡量减少率.为使测量结果准确,一个好的动平衡测试系统应该有良好的滤波性、抗干扰性和较大的动态范围、较宽的频率响应、较高的测量精度和长时间的工作稳定性等.

动平衡测量模块的功能可以作如下描述^[10]:系统驱动主轴电机带动转子转动达到稳定的转速,此时动不平衡量由测振传感器测得,所得到的信号比较微弱,并且含有大量的干扰信号,因此需要从这些信号中提取与转子转动同频的有用信号的幅值和相位信息^[11,12].具体操作包括信号放大,滤除无用的直流分量、各次谐波分量、异频分量和各种干扰噪声,从而取出有用的与测量转动同频率的基波分量,再经过 A/D 转换后,输入到单片机中进行计算,最后得到校正面上不平衡量的大小和相位,再由 RS232 串口通讯传至 PC 机进行显示和进一步处理.

测量模块包括以下几个部分:立式硬支撑的机械结构,用于测振的磁电式速度传感器和用于基准信号测量的电感式接近传感器和动平衡测试电路板.

传感器分布如图 2 所示.对支撑反力 N_1 、 N_2 的电压信号应用 FFT 快速傅里叶变换进行信号处理,以保证动平衡测量精度.测试信号中的直流分量、各次谐波分量对提取的精度无影响.

采样周期数越大,等效的噪声带宽越窄,抑制噪声的能力也越强,提取的精度更高.

2.3 机床本体

机床上有三套夹具,平衡夹紧夹具、校正加重夹紧夹具和回转台夹紧夹具.其中平衡夹紧夹具和

回转台夹紧夹具可以根据工件类型不同而更换不同的夹具.图 4 是机床的夹具安装图.

下定位夹具可以松开和加紧工件,从而防止动平衡测量的过程中工件相对于主轴滑动.进行动平衡测量时,上定位夹具向下插入变矩器内部,回转台锁紧气缸松开,下定位夹具向下拉紧工件,并同工件一起转动.测量结束以后进行动平衡校正时,加重夹紧气缸向上运动夹紧工件,回转台锁紧气缸顶紧,同时进行加重补偿,这样就可以防止因校正过程较大的振动和推力使得变矩器发生位移而影响动平衡测量的结果^[13].

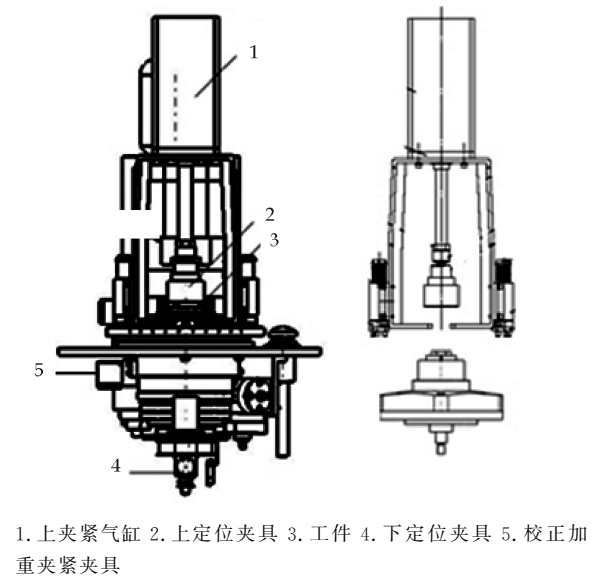


图 4 夹具安装图

2.4 平衡测量系统技术参数

采用杂波消除电路,数字跟踪波器,FFT 采用

CPU 对模拟输出量进行傅立叶解析,只取出振动波形的一次成分.取 n 次数据平均化电路去掉采进的最大、最小值,对余下数据进行均化后,进行稳定的演算,反复按国际标准对新机进行检验,得到的技术参数如表 1 所示.

表 1 平衡测量系统性能指标

性能指标	检验值
最小可达剩余不平衡量	$\leq 1\text{ }\mu\text{m}$
不平衡量一次减少率	$\geq 90\%$

测量系统是一个多任务系统,不同的测量和计算任务能够同时并行处理,能处理外部组件不平衡,同时也能测量出内部组件的不平衡量^[14,15];测量值数字化处理以进行高精度测量;并对平衡工件修正前、后的不平衡量进行 SPC 过程能力分析计算;测量系统中可以显示振动量的实际值.

注:“最小可达剩余不平衡量”是动平衡机的通用精度指标,单位为 μm 亦为 $\text{g}\cdot\text{mm}/\text{kg}$.而被平衡工件上的不平衡量的单位为 $\text{g}\cdot\text{mm}$.在固定校正半径上,工件的不平衡量直接用 g 表达.

3 试验结果及讨论

3.1 动平衡实际测量结果比较

分别采用三种动平衡方法对某一型号产品进行检测,得到的测试结果见表 2.检测数据表明,单主轴测量法校正后的不平衡量一次减少合格率较低,主要是测量方法的局限性导致的,采用双主轴对角测量法合格率达到 80%.而双向差速测量法通过校正后,可以使得不平衡量一次减少合格率稳定性达到 100%,效果最好.

表 2 三种测试方式试验结果

测试方法	工件编号	工件一	工件二	工件三	工件四	工件五
	状态	不平衡量/g				
单主轴测量法	校正前	8.93	12.4	14.03	10.23	9.84
	校正后	5.71	4.15	9.24	1.58	3.81
	合格指标 ≤ 4	不合格	不合格	不合格	合格	合格
	不平衡量一次减少合格率	40%				
双主轴对角测量法	校正前	11.21	13.14	18.04	8.84	8.11
	校正后	4.83	3.55	3.32	2.65	3.55
	合格指标 ≤ 4	不合格	合格	合格	合格	合格
	不平衡量一次减少合格率	80%				
双向差速测量法	校正前	12.03	13.88	11.61	9.27	6.33
	校正后	1.07	2.26	2.35	2	1.96
	合格指标 ≤ 4	合格	合格	合格	合格	合格
	不平衡量一次减少合格率	100%				

3.2 实车检测^[16]

将采用双向差速测量法检测的产品装配到用户的车辆上进行 3 万公里的实车检测,试验证明整

车传动系统的震动和零件磨损情况得到较大的改善,因此,双向差速测量法是提高汽车变矩器动平衡精度非常有效的方法.

3.3 试验分析

在试验产品均合格的情况下,如“3.2 实车检测”所述双向差速测量法比传统平衡方式有明显的改善,并且,从表 1 得出,新平衡机的精度指标应远远满足产品的平衡校正要求;但从表 2 中可以得出,前两种模式一次校正合格率很低,需要进行反复多次平衡校正。

这些问题刚好说明液力变矩器不同于一般刚性转子,其存在外部组件与内部组件不同轴、独立运行且由液体传递力矩;当对其平衡校正时,内部组件的状态、相关位置、对外部组件冲击、摩擦接触面的润滑状态及润滑液的多少均有关系;这些问题需要相关课题进行大量研究,本文只对前叙三种模式进行分析。

为此我们进行了大量的实验,其中最具有说服力的实验是,用同一个平衡校正好的变矩器,在三种模式下进行长时间运行测试,记录下其不平衡量的大小随时间的变化,如图 5~图 7 所示。

设平衡主轴转速:800 r/min、付轴转速:400 r/min. 记录时间段为:运行稳定后 40 s(平衡测量时间 8 s)。

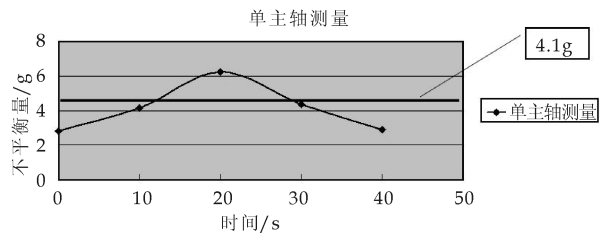


图 5 单主轴测量不平衡量曲线

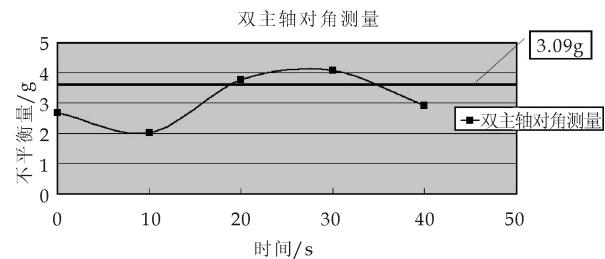


图 6 双主轴对角测量不平衡量曲线

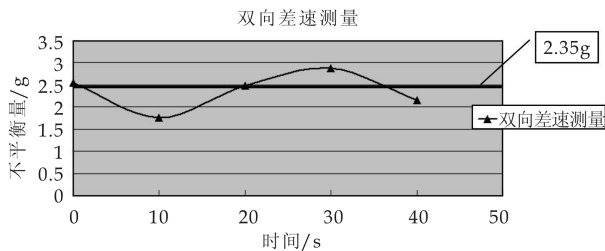


图 7 双向差速测量不平衡量曲线

由图 5 可知:单主轴测量下,不平衡量平均值

为 4.1 g,最大值为 6.22 g,偏离平均线 2.12 g;说明测量结果不稳定、不精确、平衡效率低,合格产品中一定大量存在误检. 由图 6 可知:与单主轴测量效果相似,仅好一点. 由图 7 可知:双向差速测量下,不平衡量平均值为 2.35 g,最大值为 2.77 g,偏离平均线 0.42 g;说明测量结果稳定可靠. 该方法更接近产品实际工况,可以提高国产变速箱的产品质量和寿命. 综上所述可以解释实车检测的结果,以及表 2 的记录值含义。

4 结论

分析及实验结果表明,对平衡设备进行技术改造,采用双向差速测量法动平衡技术,对于提升我国液力变矩器的质量有着重要的意义,并填补了国内空白。

参考文献

[1] 李顶根. 新型立式动平衡机的研制与工件动不平衡量的测量[D]. 武汉:华中科技大学,2004.

[2] 伶德纯,黄文振. 转子动平衡技术(下)[J]. 机电一体化, 2002,8(3):77-80.

[3] 朱经昌,魏宦官,郑幕桥. 车辆液力传动[M]. 北京:国防工业出版社,2004.

[4] 赵鼎鼎. 高精度、高效率硬支承平衡机测量系统若干关键技术研究[D]. 上海:上海交通大学,2013.

[5] 宾光富,姚剑飞,江志农,等. 基于有限元模型的转子动平衡影响系数求解法[J]. 振动. 测试与诊断,2013,34(6): 998-1 002,1 094.

[6] 齐 伟,赵鼎鼎,蔡 萍. 基于 MUSIC 算法的动不平衡信号提取方法研究[J]. 仪器仪表学报,2012,33(6):1 240-1 246.

[7] 贾耀曾,崔凤奎. 谐波小波在动不平衡信号提取中的应用[J]. 噪声与振动控制,2009,29(1):65-68.

[8] 刘 健,潘双夏,杨克己,等. 全自动动平衡机关键技术研究[J]. 浙江大学学报(工学版),2006,40(5):777-782.

[9] 马文星. 液力传动理论与设计[M]. 北京:化学工业出版社,2004.

[10] Tom Birch, Chuck Rockwood. 汽车自动变速器与驱动桥[M]. 北京:中国劳动社会保障出版社,2008.

[11] 徐向阳,刘艳芳,姬芬竹,等. 自动变速器技术[M]. 北京:人民交通出版社,2011.

[12] 刘 健,潘双夏,杨克己,等. 两工位全自动动平衡机气动系统设计[J]. 液压与气动,2004,28(9):43-46.

[13] 徐锡林. 浅述我国平衡机的发展方向[J]. 试验技术与试验机,2003,43(1):6,22.

[14] 安胜利,杨黎明. 转子现场动平衡技术[M]. 北京:国防工业出版社,2007.

[15] 钟沈江. 硬支撑动平衡机微机化测量系统的研究[M]. 杭州:浙江大学出版社,2003.

[16] 杨国安. 转子动平衡实用技术[M]. 北京:中国石化出版社,2012.

* 文章编号:1000-5811(2014)05-0142-06

高速立式加工中心床身结构分析及优化

高东强, 王 伟, 陈超群, 张希峰

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:针对立式加工中心的复合筋床身结构,利用 Workbench 对其静动态性能进行了分析,得到了床身各个方向的变形量,以及前六阶的固有频率,并进行了振型描述,对其做了拓扑优化设计.依据拓扑优化结果,提出了增加两个出砂孔和增大床身底部筋格面积等两个改进方法.对改进后的床身结构进行了静动态分析,通过图表对比可知,改进后的床身结构在静动态性能上都有一定的提升.最后,对改进的床身进行了谐响应分析,绘制出频率-振幅曲线图,在该曲线图谱中显示的谐响应分析结果与模态振型相吻合.

关键词:床身; 加工中心; 模态分析; 拓扑优化; 谐响应分析

中图法分类号:TH16; TG659 **文献标识码:** A

Structure analysis and optimization of high-speed machining center lathe bed

GAO Dong-qiang, WANG Wei, CHEN Chao-qun, ZHANG Xi-feng

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

Abstract: Aiming at the composite reinforcement machining tool bed of the machine center, make the static and dynamic analysis by Workbench, get the deformation in all directions, the six order natural frequency, and the description of the vibration type. According to the topology optimization results, increase two sand holes and the grid area at the bottom of bed. Take the static and dynamic analysis of the improved structure, through the chart comparison, the static and dynamic performance has some promotion. Harmonic response is carried out for the optimized model to draw the chart of frequency-amplitude. The chart showed harmonic response's result coincided with mode shape.

Key words: lathe bed; machining center; modal analysis; topological optimization; harmonic response analysis

0 引言

制造业是一个国家工业发展的基础,其制造业技术亦是这个国家综合国力的体现.高速立式加工中心作为制造业领域的制造母机,对它的静动态性能研究显得尤为重要.而床身作为高速立式加工中

* 收稿日期:2014-06-27

基金项目:国家科技部重大科技专项项目(2009ZX04001-014-02)

作者简介:高东强(1960—),男,陕西大荔人,教授,博士,研究方向:凸轮机构的 CAD/CAM、先进制造技术、高速数控机床结构设计

心的基础承载部件,对加工中心起着重要的支撑作用.因此,对床身性能的研究就显得十分重要^[1].

高速立式加工中心床身的结构优化,就是以床身的静刚度、质量、固有频率等反映床身结构静态性能的指标作为优化的目标或者约束条件,通过优化过程中的不断迭代来实现它的静动态性能优化和结构质量的轻量化.基于有限元方法与数学优化理论相结合的虚拟优化技术,可对床身结构进行分析和优化,再通过优化的结果对床身结构进行改进,从而进一步提高床身结构性能.

1 床身静动态特性分析

1.1 床身实体模型

床身是高速立式加工中心的基础部件,对加工中心起到支撑的作用.以 DVG850 高速立式加工中心的复合筋床身为研究对象,该复合筋床身的主要结构尺寸参数为:长 1 662 mm,宽 1 180 mm,高 530 mm,筋板厚度为 18 mm,导轨长为 1 440 mm,导轨之间的距离为 705 mm^[2].

复合筋床身的实体模型如图 1 所示.其采用圆形孔筋和纵横肋条相结合,各方面能均匀收缩,内应力小^[3].

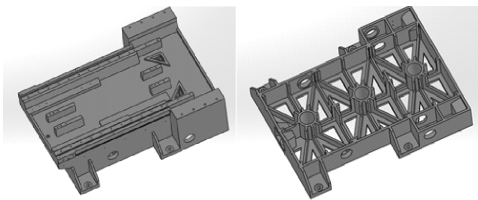


图 1 复合筋床身

1.2 受力分析

从高速立式加工中心的技术指标可以查到 DVG850 高速立式加工中心的主轴转速最高可达 20 000 r/min.选择一般情况下的切削加工,切削速度 $V_c=100$ m/min,背吃刀量 $a_p=4$ mm,进给量 $f=0.3$ mm/r.被加工的材料假设为热轧钢,在加工中心工作过程中,其切削力的计算公式如下^[4]:

$$F_x=9.81C_{FX} \cdot a_p^{X_{FX}} \cdot f^{Y_{FX}} \cdot V^{n_{FX}} \cdot K_{FX} \quad (1)$$

$$F_y=9.81C_{FY} \cdot a_p^{X_{FY}} \cdot f^{Y_{FY}} \cdot V^{n_{FY}} \cdot K_{FY} \quad (2)$$

$$F_z=9.81C_{FZ} \cdot a_p^{X_{FZ}} \cdot f^{Y_{FZ}} \cdot V^{n_{FZ}} \cdot K_{FZ} \quad (3)$$

式中: F_x —进给力(N); F_y —轴向力(N); F_z —切向力(N); C_{FX}, C_{FY}, C_{FZ} —系数; $X_{FX}, Y_{FX}, n_{FX}, X_{FY}, Y_{FY}, n_{FY}, X_{FZ}, Y_{FZ}, n_{FZ}$ —指数; K_{FX}, K_{FY}, K_{FZ} —修正系数.

根据上述式(1)、式(2)、式(3),并且查找相关

手册,可得切削力公式如下所示:

$$F_x=9.81 \times 270 \times 4 \times 0.3 \times 0.75 \times 100^{0.15} \times 0.753 7$$

$$F_y=9.81 \times 294 \times 4 \times 0.3 \times 0.5 \times 100^{0.4} \times 0.782 2$$

$$F_z=9.81 \times 199 \times 4 \times 0.39 \times 0.6 \times 100^{0.3} \times 0.550 9$$

可得: $F_x=456.7$ N, $F_y=1 620$ N, $F_z=783.32$ N.

1.3 静力学分析

由于实际的床身结构非常复杂,其外表面有很多的辅助结构和小边角结构,包括一些排屑槽、螺栓、挡板、螺钉孔等,这些结构对床身的静动态特性影响很小,所以在对床身进行静动态特性分析之前,可以对这些结构进行适当地简化处理^[5].简化后的床身模型如图 2 所示.

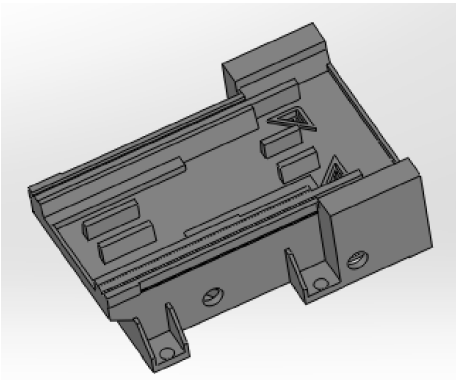


图 2 简化模型

加工中心床身主要以灰铸铁铸造^[6].进行静力学分析前,需要定义材料的属性.取材料的弹性模量为 160 GPa,泊松比为 0.25,材料密度为 7 200 Kg/m³.

在高速立式加工中心中,床身主要起到一个承载作用.根据实际中的工况,对床身的底座与地连接处进行固定约束,如图 3(a)所示.

在机床工作过程中,床身将受到立柱、工作台、滑座、主轴箱等部件的自身重力外,还要受到切削加工过程中产生的切削力作用.加工中心的各部分质量如表 1 所示.

表 1 高速立式加工中心各部分的质量

部件	滑座	工作台	立柱	床身	主轴箱
质量/Kg	359.322	357.593	915.6	1 314.3	320.4

如图 3(b)所示,A 表面上承受立柱和主轴箱等部件,立柱及其主轴箱的质量合计为 1 236 kg,因此,对 A 表面上施加沿 Z 方向的 12 500 N 的力;B 表面上主要承受滑座、工作台以及其它的一些部件质量,同时加工中心对工件加工时产生的切削力也传递到这个表面的上面,所以 Z 方向受力还应包括滑座和工作台等重量.因此,对 B 表面的 X、

Y、Z 三个方向分别施加 783 N,1 620 N,8 000 N 的力。

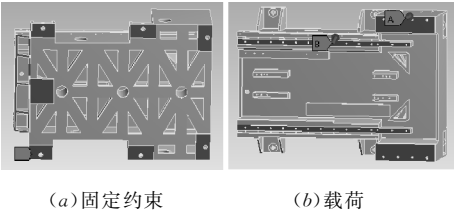


图 3 边界条件

对复合筋床身结构进行静力学分析,得出床身 X、Y、Z 三个方向的变形图及总变形图,分别如图 4 和表 2 所示。

表 2 复合筋床身结构各个方向的变形量

最大总变形量 /($\times 10^{-6} \text{ m}$)	X 向最大变形 量/($\times 10^{-6} \text{ m}$)	Y 向最大变形量 /($\times 10^{-6} \text{ m}$)	Z 向最大变形量 /($\times 10^{-6} \text{ m}$)
1.542 7	0.465 09	0.834 6	1.420 5

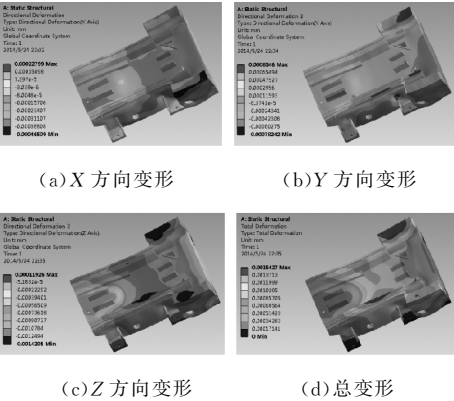


图 4 各方向变形图

1.4 模态分析

床身的固有频率是体现高速立式加工中心床身动态特性的主要参考标准之一,固有频率和床身的抗振能力有着直接关系.模态分析的目的在于分析结构或者零部件的自由振动特性,以识别系统的模态参数为最终目标^[7].

加工中心床身用灰铸铁铸造^[6],材料弹性模量取 160 GPa,泊松比取 0.25,材料密度取 7 200 Kg/m³,对复合筋床身结构进行模态分析,得到其前六阶固有频率和振型图,分别如图 5 和表 3 所示。

表 3 复合筋床身结构固有频率及振型

模态阶数	固有频率/Hz	振型描述
1 阶	447.88	中间部分凸振
2 阶	501.64	床身前后弯曲振动
3 阶	528.61	床身左侧上下振动
4 阶	612.67	中间部分凹振,右侧中部向上弯曲
5 阶	651.34	床身扭转变形
6 阶	782.85	床身前后弯曲变形

2 拓扑优化

拓扑优化(Topology Optimization)的设计思

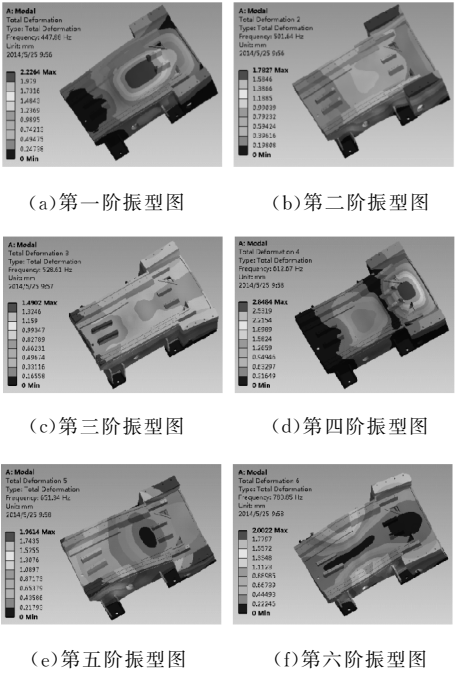


图 5 床身前六阶振型图

想是在给定的区域内得到最优的材料分布,其目的是寻求结构的某种构件布局,使其在满足一定约束条件的情况下,可以使其各种性能指标达到最优,从而得到实体材料的最佳使用方案^[8,9].

高速立式加工中心床身的结构优化就是以床身的静刚度、质量、固有频率等反映床身结构静动态性能的指标作为优化目标或者约束条件,通过优化过程的不断迭代从而实现静动态性能优化和结构质量的轻量化.所以,可根据优化结果对复合筋床身的结构进行改进,从而增强床身的薄弱环节。

在拓扑优化过程中,对床身结构的前期处理与静力学和模态分析时一样,其分析类型选择“Shape Optimization”.给立柱和床身的接触面的 Z 方向给 12 500 N 的力;给滑座和床身的接触面的 X 向、Y 向、Z 向三个面上,分别添加 783 N,1 620 N,8 000 N 均布面力.设置优化目标为 30%,进行求解运算,得出优化结果如图 6 所示^[9].

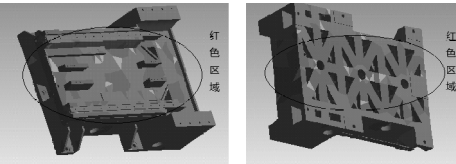


图 6 拓扑优化结果

结合静动态特性分析和图 6 所示的拓扑优化结果,可从拓扑优化密度云图看出,红色部分为伪密度为 1 的材料,这些材料表示为可以去除的,而其它不是红色的部分是建议保留的部分,但由于床身是一个加工中心的基础部件,所以不能说只要是

红色的部分就都删除,这是因为必须考虑结构的完整性和美观度. 因此,需要适当对红色部分的床身结构材料进行优化^[10,11].

通过分析床身结构的拓扑优化伪密度云图可以看出,床身底座的底板和靠近立柱的床身侧面伪密度为 1 的红色结构部分的面积相对较大,针对这一部分的结构,我们可以调整底板上孔径的大小,通过增大孔径的面积来减少一定的底板材料.

3 床身结构优化设计

3.1 筋板厚度的优化选择

床身内部筋板的形式和尺寸对床身的静态性能有着很大的影响. 对筋的厚度进行了一系列数据的分析^[12],如下所示:

方案一:筋的厚度 $L=18\text{ mm}$

方案二:筋的厚度 $L=19\text{ mm}$

方案三:筋的厚度 $L=20\text{ mm}$

方案四:筋的厚度 $L=21\text{ mm}$

方案五:筋的厚度 $L=22\text{ mm}$

对以上五种不同的方案进行模态分析,5 个方案的固有频率分别如图 7 和表 4 所示.

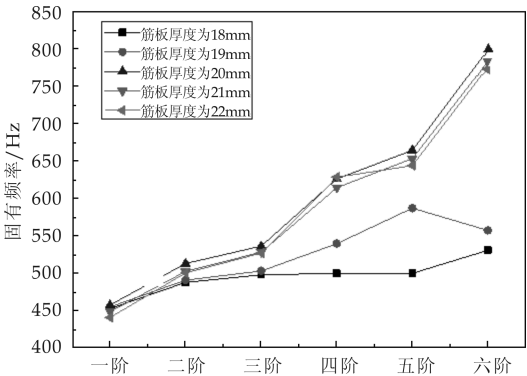


图 7 五种方案的前 6 阶固有频率曲线

表 4 不同筋厚度时的固有频率

方案	1 阶固有频率 /Hz	2 阶固有频率 /Hz	3 阶固有频率 /Hz	4 阶固有频率 /Hz	5 阶固有频率 /Hz	6 阶固有频率 /Hz	质量/kg
方案一	453.15	488.3	498.4	500.27	500.31	531.06	1 327.3
方案二	455.34	491.23	503.46	539.89	587.56	557.73	1 349.1
方案三	457.91	513.51	536.57	626.55	664.74	799.81	1 371
方案四	448.9	502.82	528.62	614.87	653.74	783.74	1 392.5
方案五	441.3	500.71	527.34	628.93	644.21	776.4	1 413.9

从图 7 可以看出,床身结构的固有频率并不是简单地随筋板厚度的增加而增加,在壁厚较小的方案中,某些模态的频率反而会比较高,在比较厚的筋板方案中频率反而会小,同时筋板越厚,所需的材料也就越多,相应的床身质量也就越大.

当 $H=18\text{ mm}$ 时,床身质量为 $1\,327.3\text{ kg}$; $H=19\text{ mm}$ 时,床身质量为 $1\,349.1\text{ kg}$; $H=20\text{ mm}$ 时,床身质量为 $1\,371\text{ kg}$; $H=21\text{ mm}$ 时,床身质量为 $1\,492.5\text{ kg}$; $H=22\text{ mm}$ 时,床身质量为 $1\,413.9\text{ kg}$. 经综合分析后,在满足床身静态性能的前提下,选择 $H=20\text{ mm}$ 时的复合筋床身结构,这种筋板厚度的床身固有频率最高,且床身质量相对来说较轻.

3.2 床身结构改进

依据拓扑优化结果,可将结果中红色部分的床身结构进行适当地改进. 其具体改进方法如下:

(1)将靠近立柱一边的侧面挖出两个对称的出砂孔,其直径和其它的出砂孔一样都为 55 mm . 这样不但可以使床身在结构上更合理,也使得在床身铸造过程中能够更好地成型. 其改造后的床身如图 8 所示.

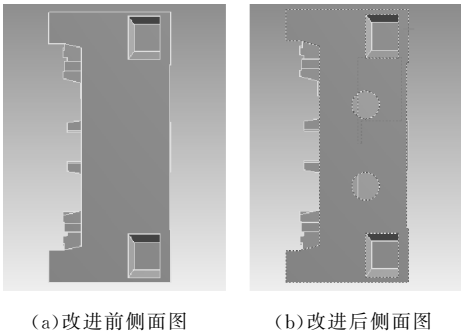


图 8 床身侧面改进前后对比图

(2)由于床身底部与地面接触,不会出现很大的振动或者刚度问题,因此,根据拓扑优化结果,将底部的三角形筋格的面积增大,这样既能减少床身的质量,也能适当地提高床身结构的动态性能. 其改造后的床身如图 9 所示.

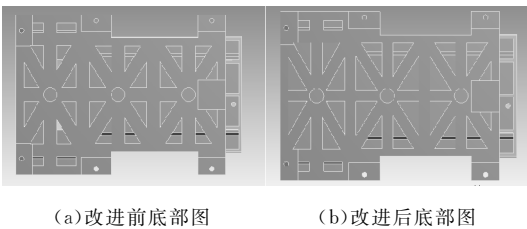


图 9 床身底部改进前后对比图

4 优化后床身结构分析与比较

4.1 改进前后静动态特性分析

(1)对改进后的床身进行静力学分析. 加载方式和前述分析一致,位移变形如表 5 所示.

表 5 改进前后各方向最大变形量

变形	原床身结构	改进后床身结构
总变形/(10 ⁻⁶ m)	1.542 7	1.503 9
X 向最大变形/(10 ⁻⁶ m)	0.465 09	0.339 4
Y 向最大变形/(10 ⁻⁶ m)	0.834 6	0.760 06
Z 向最大变形/(10 ⁻⁶ m)	1.420 5	1.358 9

改进后复合筋床身的 X 方向、Y 方向和 Z 方向的最大位移量,以及总变形量等均有减小,而结构的变形量与其刚度是成反比关系,所以,改进后的床身单位静刚度增大了,达到了优化的目的.

(2)对改进后的床身进行模态分析. 得到前六阶固有频率,分别如表 6 和图 10 所示. 改进后床身结构的固有频率都有所提高.

表 6 改进前后固有频率

阶数	原床身结构	改进后床身结构
1 阶/Hz	447.88	478.79
2 阶/Hz	501.64	523.95
3 阶/Hz	528.61	530.38
4 阶/Hz	612.67	622.2
5 阶/Hz	651.34	673.3
6 阶/Hz	782.85	809.52

综上可知,改进后的床身静动态性能都有一定的提高. 改进后的床身结构变形量总体上是变小的,而固有频率均有所提高,达到了优化的目的.

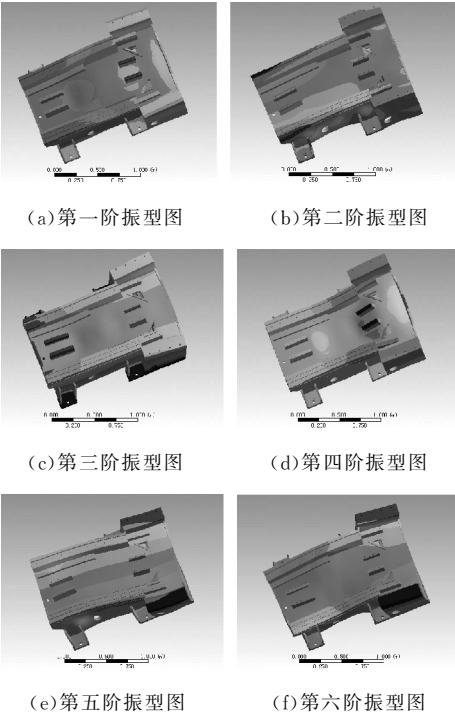


图 10 改进后床身前六阶振型图

4.2 谐响应分析与验证

模态分析仅能提供高速加工中心床身在相对振动时的固有频率的大小情况,但在实际工作过程当中,床身在外力作用下产生的振型与振动关系是不一样的. 通过对床身结构的谐响应分析,可以直观地看出在外界载荷的影响下,床身抗振能力的强弱.

由谐响应的分析原理和最后的分析结果可以知道,在高速立式加工中心工作过程中,应尽可能地避免加工中心受到的外在载荷激励与床身的固有频率一致或者相似,这样就可以避免引起床身的共振,从而提高了加工中心的加工精度^[13].

对床身施加 X、Y、Z 三个方向的远程力,且力的大小均为 2 000 N,设置优化的频率范围为 0~1 000 Hz,间隔设置为 10,分析结束后读取床身结构在谐响应中的振幅数据,分别绘制床身结构在 X、Y、Z 方向的频率-振幅曲线,分别如图 11、图 12、图 13 所示.

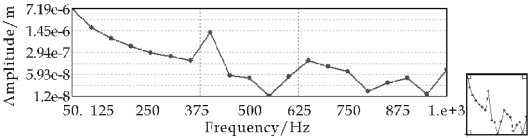


图 11 X 方向的谐响应图谱

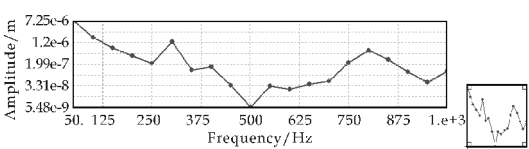


图 12 Y 方向的谐响应图谱

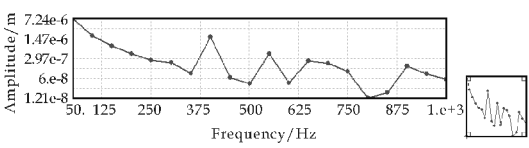


图 13 Z 方向的谐响应图谱

(1)X 方向上,在 410 Hz、650 Hz、900 Hz 这三个频率点附近发生明显的共振情况. 因此,我们可以推断,优化后床身结构的固有频率与这三个频率大小相仿,当处于这些频率点时,床身结构在 X 方向上的变形较大.

(2)Y 方向上,在 300 Hz、560 Hz、800 Hz 这三个频率点附近发生明显共振. 因此,我们可以推断,优化后床身结构的固有频率与这三个频率大小相仿,当处于这些频率点时,床身结构在 Y 方向上的变形较大.

(3)Z 方向上,在 405 Hz、540 Hz、650 Hz 这三个频率点附近发生明显的共振情况. 因此,我们可

以推断,优化后床身结构的固有频率与这三个频率大小相仿,当处于这些频率点时,床身结构在 Z 方向上的变形较大。

因此,优化后的床身前六阶固有频率为 478.79 Hz、523.95 Hz、530.38 Hz、622.2 Hz、673.3 Hz、809.52 Hz,其对应的振型和频率-振幅曲线大致相符,谐响应分析结果与其模态分析结果大致相吻合。

5 结论

本文通过 Workbench,对复合筋床身结构进行了静动态特性分析,以及拓扑优化。首先,对床身内部筋的厚度进行了一系列取值,并做了模态分析。选取固有频率最高的筋厚度,即选取筋的厚度为 20 mm;然后,对床身结构进行了一些改进。对改进后的床身模型进行分析可知,其静动态性能均有一定地提高;最后,对改进后的床身进行了谐响应分析。其分析结果与模态分析一致,这为今后高速立式加工中心的动力学特性分析,以及优化设计提供了重要依据。

参考文献

[1] 马青芬. 高速立式加工中心床身结构动态设计[J]. 机械设计与研究,2011,40(2):19-21.

[2] 刘 宾,陈义伦,于忠良. 黄水酯化液酶法制备研究[J]. 中国食品学报,2009,9(2):116-121.

[3] 吴衍庸,郭世则,卢世珩,等. 浓香型酒己酸乙酯合成的生物学研究[J]. 食品与发酵工业,1990(5):1-3.

[4] 王福荣. 酿酒分析与检测[M]. 2 版. 北京:化学工业出版社,2012.

[5] 肖冬光. 白酒生产技术[M]. 2 版. 北京:化学工业出版社,2011.

[6] G B/T 10345-2007,白酒分析方法[S].

[7] 郑其庚. 活性炭的应用[M]. 上海:华东理工大学出版社,2002.

[8] 钟方达,胡 峰. 活性炭吸附性能对低度白酒质量的影响[J]. 酿酒科技,2007(7):108-111.

[9] 唐 新. 酯化液的研发与应用[J]. 酿酒科技,2006(11):

[2] 丁长春,殷国富,方 辉,等. 龙门加工中心立柱静力学分析与结构优化设计方法[J]. 机械设计与制造,2011(3):3-4.

[3] 文怀兴,陆 君,吕玉清. 高速立式加工中心主轴箱结构设计及分析[J]. 中国制造业信息化,2010,39(19):37-40.

[4] 张 菲. 高速加工中心工作台系统的静动态特性分析及优化设计[D]. 西安:陕西科技大学,2012.

[5] 陈 新,孙庆鸿,毛海军,等. 基于接触单元的磨床螺栓连接面有限元建模与模型修正[J]. 中国机械工程,2001,12(5):524-525.

[6] 高东强,毛志云,张功学,等. DVG850 工作台静、动态特性分析及结构改进[J]. 机械设计与制造,2011(3):146-147.

[7] 杨明亚,杨 涛,汤本金. ANSYS 在数控机床模态分析中的应用[J]. 中国制造业信息化,2006,35(17):40-43.

[8] 夏 田,马晓刚,张功学. 高速立式加工中心滑座的设计与拓扑优化[J]. 机床与液压,2011,39(3):104-106.

[9] 高东强,毛志云,张功学,等. 基于 ANSYS Workbench 的 DVG850 工作台拓扑优化[J]. 机械设计与制造,2011(2):62-63.

[10] 刘超峰,张 淳,张功学,等. DVG850 高速立式加工中心主轴箱拓扑优化设计[J]. 煤矿机械,2010,31(8):39-41.

[11] 林 欢,高东强,张 菲,等. 高速立式加工中心工作台的有限元分析和拓扑优化[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版),2012,30(5):96-99.

[12] 张功学,张宁宁,吕玉清. 基于 Workbench 静刚度分析的 DVG850 立柱优化设计[J]. 机床与液压,2011,39(1):62-65.

[13] 陈生华. 数控高速铣齿机床结构有限元分析及优化设计[D]. 南京:南京工业大学,2005.

(上接第 136 页)

63-64.

[10] 何义国,赵兴秀,邓 静,等. 白酒中酯类化合物的稳定性研究[J]. 酿酒科技,2012(12):25-27.

[11] 刘 睿,潘思轶,李 涛. 高粱原花青素对小曲酒酿造过程中挥发性成分影响的研究[J]. 食品科学,2005,26(8):268-272.

[12] 李继德. 浅谈有机酸的作用及应用[J]. 酿酒科技,2000(6):34-35.

[13] 张丽敏,胡永刚,史静霞,等. 清香型白酒陈酿过程中微量成分变化规律的研究[J]. 山西大学学报(自然科学版),2002,25(4):334-337.

[14] 胡志平,杨 强,乐细选,等. 小曲白酒蒸馏曲线的研究[J]. 酿酒科技,2003(1):55-56.



* 文章编号:1000-5811(2014)05-0148-04

基于 ANSYS 带预紧力拉杆转子模态分析

贾延旭¹, 张锁怀^{2*}, 蒋贤龙²

(1. 陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 上海应用技术学院 机械工程学院, 上海 201418)

摘要:现代大型燃气轮机转子多以拉杆转子为主,拉杆转子轮盘之间接触摩擦以及拉杆预紧力等都对转子动力学特性产生影响.根据拉杆转子的结构特点,在有限元软件 ANSYS 中建立接触模型,考虑接触面以及拉杆预紧力的影响,对拉杆转子进行模态分析,得到其固有频率和振型.通过分析发现,拉杆转子随着预紧力的增大,其整体刚度和固有频率都有所提高.预紧力较小时固有频率上升速度快,随着预紧力的增加,固有频率上升速度缓慢.

关键词:拉杆转子; 接触效应; 模态分析; 固有频率

中图分类号: TB123

文献标识码: A

Mode analysis on the rod fastening rotor base on ANSYS

JIA Yan-xu¹, ZHANG Suo-huai^{2*}, JIANG Xian-long²

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Mechanical Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

Abstract: Modern large-scale gas turbine's rotor is the main form rod fastening rotor, The contact friction between wheel and the pre-tightening force of the rod have an effect on rotor dynamics. Establish contact model on ansys, by structure characteristics of rod fastening rotor, make rotor modal analysis of take into account contact friction and the pre-tightening force of rod, get natural frequency and mode shape. Through the analysis of rotor, with increasing the pre tightening force, the overall stiffness and natural frequency has increased. Speed of the natural frequency is fast when the pre-tightening force is small, with the increase of the pre-tightening force, speed of the natural frequency is slow.

Key words: rod fastening rotor; contact effect; modal analysis; natural frequency

0 引言

现代大型燃气轮机转子多以拉杆转子为主,而燃气轮机出现的故障也多发生于转子之中^[1].不仅在燃气轮机中,而且在大型的动力设备系统中,旋

转机械中绝大部分故障是因为转子的振动造成^[2].为了避免发生故障,对转子固有特性研究成为转子动力学研究的重要内容之一.拉杆转子主要是由沿周向均匀分布的拉杆螺栓通过预紧力的作用将轮盘、轴头联成一体组合而成的转子^[3,4].由于拉杆

* 收稿日期:2014-05-12

基金项目:上海市信息化发展专项计划项目(201302031)

作者简介:贾延旭(1986—),男,辽宁营口人,在读硕士研究生,研究方向:机械系统动力学

通讯作者:张锁怀(1962—),男,陕西宝鸡人,教授,博士,研究方向:机械系统动力学, zhangsuohuai@263.net

转子结构上的特点,使得它具有许多其它转子所不具备的优点,与此同时也给转子动力学特性的研究带来许多困难,其主要表现在:各个轮盘之间以及拉杆与轮盘之间存在着接触耦合,转子的结构也不是以往的整体结构,这样就给转子的建模、计算带来很大的不便.而长期以来对拉杆转子的研究多采取整体模型,计算方法为解析法、传递矩阵法、基于梁单元的有限元法等方法,创建的模型均有相当程度的简化,这将导致计算模型的结果与实际产生较大的误差^[5].文献[6,7]提出了拉杆转子的力学模型,并通过动态子结构法对其横向振动进行了理论计算与相关分析.文献[8]考虑了拉杆转子中接触效应对应力和裂纹的影响,然而并没有涉及接触效应对刚度的影响.施丽铭等通过实验研究了接触面不同粗糙度对拉杆转子临界转速的影响^[9,10],但转子预紧力的影响并没有考虑进去.

随着通用有限元软件 ANSYS 分析水平的不断提高,可以创建高保真模型,考虑轮盘间的接触摩擦效应,针对以上情况提出了一种基于 ANSYS、考虑预紧力因素的拉杆转子模态分析.

1 拉杆转子模型建立

1.1 转子模型

由于燃气轮机拉杆转子结构复杂,建立完全相同的三维结构模型、并进行计算是难以实现的.这里使用一个简化的拉杆转子模型,通过 ANSYS 对拉杆转子模态分析,计算出其固有频率以及振型,研究预紧力以及轮盘表面对其影响.

转子模型如图 1 所示,该转子具有 8 个轮盘,轮盘之间具有接触耦合.之前轮盘之间的接触耦合都使用一组当量扭转弹簧来描述,而本实例则根据接触面实际情况,在 ANSYS 中创建接触对,沿周向均匀分布 4 个拉杆螺栓进行预紧,将轮盘、轴头联成一体,组成拉杆转子,其各项物理参数如表 1 所示.

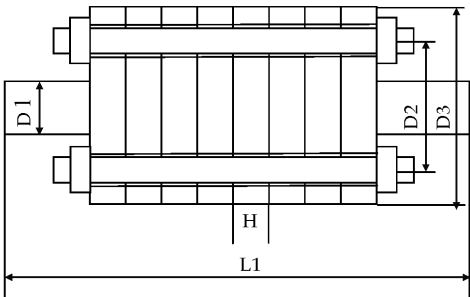


图 1 拉杆转子模型

表 1 拉杆转子物理参数

物理参数	数值
L1/m	3.0
D1/m	0.3
D2/m	0.7
D3/m	1.0
H/m	0.1

1.2 ANSYS 建模

在 ANSYS 进行建模,主要包括三部分:预处理模块、分析求解模块、后处理模块.在前处理模块中的建模中对拉杆转子模型采用“自上向下”的方式建模.单元类型为三维模型采用 SOLID185 单元.此单元的特点为具有 8 节点,并且沿 X,Y,Z 方向有 3 个平移自由度在每个节点上.在结构上拉杆转子区别于整体转子,主要体现在以下 2 方面:(1)拉杆转子由多个轮盘构成,已不是一个连续整体,轮盘间存在接触耦合;(2)转子轮盘接触面的接触刚度由拉杆预紧力和接触面力所决定.

轮盘接触过程中,接触发生在个别微凸体上,形成接触对,这些微凸体在表面呈现高斯分布.轮盘接触面在预紧力作用下紧压在一起,预紧力引起的摩擦力能使相邻轮盘横向位移保持一致,而不能使转角相等,并且轮盘接触面存在微小弹性变形,针对此种情况,在 ANSYS 中控制 KEYOPT(12)来模拟不同的接触表面行为,在此根据接触面实际情况选择 KEYOPT(12)=4 不分离接触,其中接触积分点或初始在球形区域内,或一旦接触就总是与目标面沿接触面的法向连在一起,但允许滑动.

三维模型中轮盘的接触采用面-面接触,选用 CONTA174 和 TARGE170 为接触单元. CONTA174:这是 3D、8 节点的高阶四边形单元,可位于有中节点的 3D 实体或壳单元的表面.可退化成 6 节点的三角形单元, TARGE170:在 3D 情况下,目标面的形状可以通过三角面、圆柱面、圆锥面和球面来描述^[11].接触面的接触耦合采用软件通过相同实数号来完成.预紧力的施加使得轮盘之间出现接触耦合,而预紧力单元则采用 PRETS179. PRETS179:被用来定义在已网格化结构的二维或三维预张紧区域,该单元有一个位移自由度 UX, UX 代表被定义的预张紧方向.

在 ANSYS 中施加预拉伸载荷,分以下步骤进行:(1)将拉杆螺栓联接网格化,如图 2 所示;(2)分割网格并插入拉伸单元以形成拉伸部分,如图 3 所示;(3)在施加载荷步中,施加一个力或者位移于拉伸单元上节点上,然后对其进行求解计算,即可得到预拉伸下的应力状态.划分网格后如图 4 所示.

1.3 理论分析依据

在 ANSYS 中进行转子固有特性分析时,其通

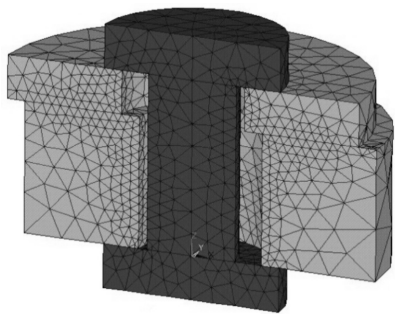


图 2 拉杆划分网格

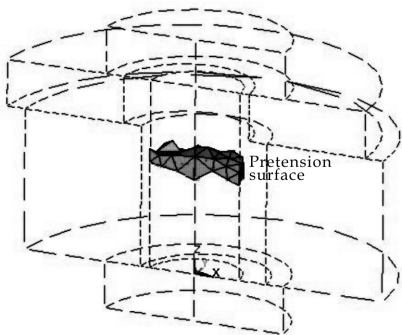


图 3 拉杆中预拉伸单元

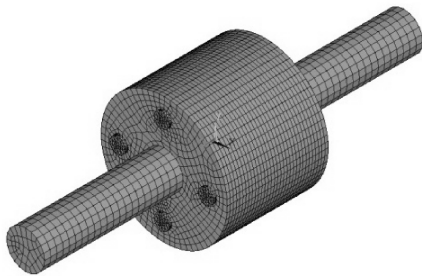


图 4 划分网格的模型

用动力学方程为:

$$[M]\{u\} + [C]\{u\} + [K]\{u\} = \{F\} \quad (1)$$

式中: $[M]$ —质量矩阵; $[C]$ —阻尼矩阵; $[K]$ —刚度矩阵; $\{F\}$ —外部力矢量; $\{u\}$ —位移列向量.

如果进行无阻尼固有模态分析, 则式(1)变为:

$$[M]\{U\} + [K]\{u\} = 0 \quad (2)$$

求解式(3)得:

$$\{U\} = \{\phi\}_i \cos \omega_i t \quad (3)$$

式中: $\{\phi\}_i$ —第 i 阶振型特征向量; ω_i —第 i 阶固有频率.

在 ANSYS 中求解的固有频率输出形式为:

$$f_i = \frac{\omega_i}{2\pi} \quad (4)$$

1.4 数值分析

在 ANSYS 中进行接触问题分析时, 有多种算法进行选择. 例如: 罚函数法、拉格朗日乘子法、增广拉格朗日法、MPC 法. 罚函数法是线性的力与位

移的关系, 它是拟建一弹簧在接触面之间, 通过得出的接触刚度、接触位移、接触力的关系来计算. 增广的拉格朗日法是以罚函数为基础, 为了找到精准的接触力, 而进行一系列的修正迭代. 与罚函数相比增强拉格朗日法容易得到良好的条件. 对于面-面接触, 拉格朗日乘子法和 MPC 算法都不支持高斯点接触检测. 在这些算法中增强拉格朗日算法是比较好的选择.

在分析模块中, 首先对拉杆转子施加约束, 然后加载载荷对拉杆转子进行分析. 本例中首先要对拉杆转子进行预紧载荷下的静力分析, 得到初始应力状态下的拉杆转子系统; 然后重新进入求解器, 打开预应力效应选项, 对拉杆转子进行预应力模态分析.

1.5 计算结果分析

通过对每个螺栓预加不同的预紧力(从 100 N 到 1 000 N), 得出转子的前 10 阶模态频率, 由于对转子模型的轴向转动没有约束故一阶频率近似为 0, 略去一阶频率. 加载的力以及约束如图 5 所示.

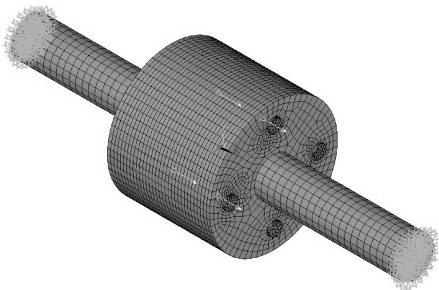


图 5 转子加载约束

其第二阶至第四阶频率数据如图 6~图 8 所示. 对应的振型图为图 9~图 11.

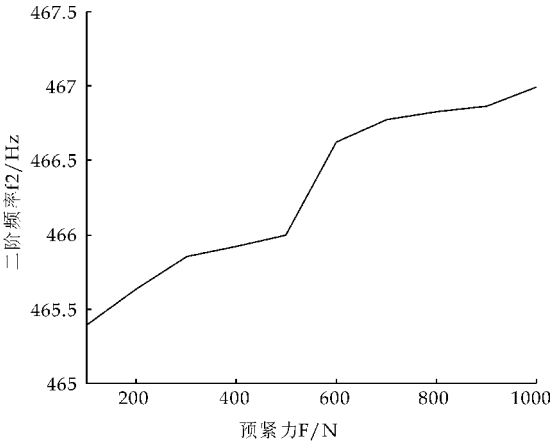


图 6 第二阶模态频率

从图 6~图 8 中的模态和预紧力数据可知: 预紧力对于拉杆转子的固有频率有一定影响, 随着预紧力的增加, 固有频率也相应上升. 并且上升的趋势为: 预紧力较小的时候上升速度快, 随着预紧力

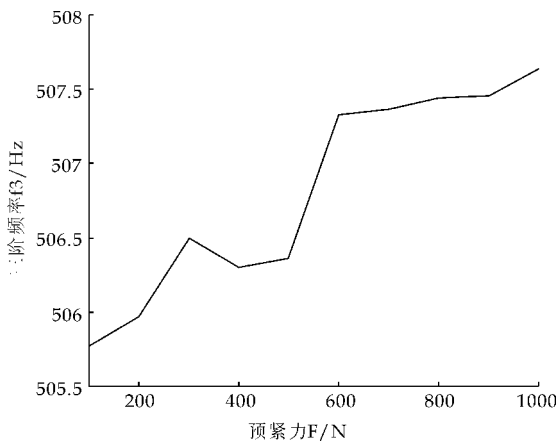


图 7 第三阶模态频率

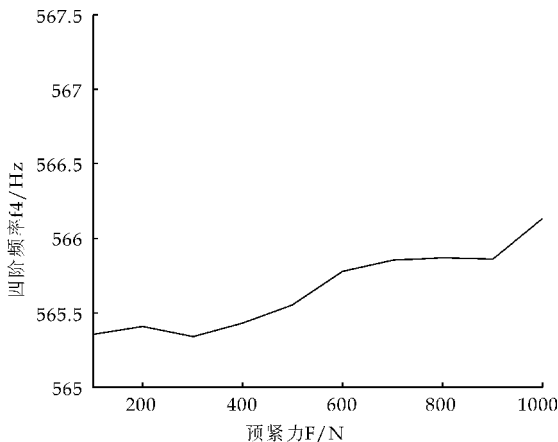


图 8 第四阶模态频率



图 9 第二阶振型图



图 10 第三阶振型图

的增加上升的速度缓慢。这是因为:由于承载载荷,圆盘表面相互接触时,最先接触的是圆盘表面最高的部分,也就是高度和最大值的部分,继而随着载荷继续的增加,其他部分也相互发生接触。每个微凸体开始接触时,首先发生的弹性变形,但随着载荷的增加,发生了塑性变形(或者处于弹塑性变

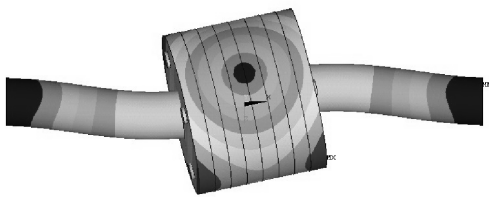


图 11 第四阶振型图

形)。由于微凸体高度的不同,在每一时刻,表面不同高度的微凸体变形也不相同,有些高度较小的微凸体,在大载荷的情况下也不发生接触。虽然载荷继续增加但表面性质不会有很大的改变、所以会出现固有频率前期上升速度较快,随着预紧力的增加上升速度下降。

2 结论

(1)利用 ANSYS 软件中创建的三维拉杆转子模型,并对拉杆转子进行带预紧力的模态分析。通过计算转子的模态数据以及对应的阵型图,可以反映出 ANSYS 能够很好的模拟出真实转子的情况,并且能够把轮盘之间的接触耦合的影响考虑进去。

(2)通过对拉杆转子预紧力的模态分析得出:随着预紧力的提高,拉杆转子其固有频率也相应地上升。并且其规律变化为,预紧力较小时,固有频率增加较快,随着预紧力的增加,固有频率增长速度逐渐变慢。

参考文献

- [1] 董建国,田建波. 燃气轮机的振动故障分析[J]. 燃气轮机技术,2004,17(2):62-66.
- [2] 巩桂亮,喻志强. MS6001B 燃气轮机发电机组轴向振动故障的分析处理[J]. 华东电力,2003,32(5):45-48.
- [3] 王艾伦,骆舟. 拉杆转子扭转振动研究[J]. 振动与冲击,2009,28(5):165-168.
- [4] 章圣聪,王艾伦. 盘式拉杆转子的振动特性研究[J]. 振动与冲击,2009,28(4):117-120.
- [5] 马威猛,王建军. 基于 ANSYS 的转子动力学分析[J]. 现代振动与噪声技术,2010,8:535-538.
- [6] 饶柱石. 拉杆组合式特种转子力学特性及其接触刚度的研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,1992.
- [7] 汪光明,饶柱石,夏松波. 拉杆转子力学模型的研究[J]. 航空学报,1993,14(8):419-423.
- [8] Abdul Aziz A, Baaklini G Y, Trudell. An integrated NDE and FEM characterization of composite rotors[J]. Proceedings of SPIE,2001,43(36):43-54.
- [9] 施丽铭,张艳春. 拉杆式模型转子固有频率的试验与研究[J]. 振动与冲击,2008,27(8):47-49.
- [10] 施丽铭,张艳春. 燃气轮机转子模态试验与分析[J]. 燃气轮机技术,2007,20(4):47-49.
- [11] 张洪才. ANSYS 14.0 理论解析与工程实例[M]. 北京:机械工业出版社,2013.



* 文章编号:1000-5811(2014)05-0152-04

基于光度立体法的织物三维数字化研究

李 健, 马泳潮, 马 文

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:随着虚拟现实技术的发展,织物的三维数字化越来越被业界所关注.如何实现对织物的快速、低成本、高精度数字化已成为该领域当前的一个热点问题.采用光度立体法,通过采样球实例引导由被测物体上各点亮度求解出与其对应的法向量,并进而结合相关几何约束由各点法向量求解出对应的深度值.较之于传统立体视觉方法,避免了对双目图像进行立体匹配的难题.仿真和实验结果表明:该方法不仅速度快,而且重建效果较好.

关键词:光度立体法;采样球;织物

中图法分类号:TP273

文献标识码:A

Study on 3D digitization of fabric based on photometric stereo

LI Jian, MA Yong-chao, MA Wen

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

Abstract: With the rapid development of virtual reality, the 3D reconstruction of fabric get more and more attention in the domain. It becomes a hot issue to digitize the fabric with a cheap, simple, rapid and high precision method. In this article, a reference sphere is used with the same material packaged to directly solve the normal vector from the relative brightness of the pixel on the object based on photometric stereo, and then the depth value is calculated with several geometrical constraints. Compared with traditional stereo vision method, the method proposed avoids the problem of stereo matching in binocular vision. It is verified from the simulation and experiment that the method in this paper is not only faster, but also with better results.

Key words: photometric stereo; reference sphere; fabric

0 引言

随着多媒体技术的发展,三维重建技术被广泛应用于电影特效、数字城市、三维游戏、人机交互、非物质文化遗产保护等领域,其研究意义与商业价值越来越凸显出来^[1-3].

由于计算机视觉理论的逐渐成熟,从图像中获取物体表面的三维信息的算法已经达到了实际应用的阶段.立体视觉技术^[4,5]、Shape From X 技术、光度立体技术^[6-8]等一系列图形算法可以自动的从单幅或多幅真实物体照片中提取出其三维结构的

* 收稿日期:2014-08-16

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(11JK1065);国家级创新创业训练计划项目(201410708030)

作者简介:李 健(1975—),男,陕西渭南人,教授,博士,研究方向:计算机视觉、数字图像处理

信息,而这些技术实施简便,设备易于获取,核心部件仅需几台数码相机即可.所以,通过应用计算机视觉理论,从真实物体的照片中重建物体的三维结构的技术是目前得到真实物体 3D 模型的比较廉价的手段^[9-12].

织物的三维仿真技术在服装设计、电脑游戏、影视制作等方面的应用前景非常广阔.由于这项研究有着非常实际的应用背景,世界各国的服装研究机构和企业对这一问题的研究开始高度重视.但是因织物本身的物理特性非常复杂,而且容易高度变形,因此要对织物进行逼真的模拟是非常困难的,这也是计算机图像处理领域内极具挑战性的一个课题,因此对织物的三维重建有着非常重要的意义^[13,14].

在计算机视觉领域中对于织物的三维重建通常采用基于双目视觉的立体匹配算法,但是立体匹配一直是双目视觉的难点问题,通过这种方法实现重建是一个比较繁琐的过程.为了简单起见,我们在光度立体法的基础上采用同材质的采样球,近似的求解出同样环境下亮度与法向的关系,然后把这种关系运用到被测的织物上来,以求出相对应的三维信息.该方法不仅具有系统成本低廉、原理简单的优点,且三维数字化的效果较好.

1 理论基础与算法设计

1.1 光度立体法

从明暗恢复形状(Shape From Shading, 简称 SFS)是计算机视觉中三维形状恢复问题的关键技术之一,其任务是利用图像中物体表面的明暗变化来恢复其表面各点的相对高度或表面法向等参数值,为进一步对物体进行三维重构奠定基础.光度立体法就是在传统 SFS 方法存在病态解的基础上演变过来的.

光度立体法的实现就是在多个光源的分别作用下对物体拍摄一组照片,然后通过这组照片去求解物体表面的法向量,进而求出深度.

在朗伯体表面反射模型下,物体表面一点的亮度只与其表面反射系数和表面法方向有关,而且这个关系是线性的.这就给其向量场的计算带了很多的方便,三幅不同光源的光度立体图像中是可以唯一的决定物体表面向量方向的.设图像一点的亮度为 I_0 ,其表面的单位法向量为 N_0 ,光源方向为 S_0 ,反射率为 η .则根据朗伯体表面反射模型有:

$$I_0 = \eta N_0 \cdot S_0 \tag{1}$$

由于具有三个不同方向的光源分别照射同一点,所以通过公式(1)可以建立如下方程组.

$$\begin{cases} I_1 = \eta(s_{11}N_x + s_{12}N_y + s_{13}N_z) \\ I_2 = \eta(s_{21}N_x + s_{22}N_y + s_{23}N_z) \\ I_3 = \eta(s_{31}N_x + s_{32}N_y + s_{33}N_z) \end{cases} \tag{2}$$

将公式(2)写成矩阵形式:

$$I = \eta N \cdot S \tag{3}$$

该式中 $S = \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} \end{bmatrix}$,它是三个不同光

源的方向矩阵, I 为三个光源分别照射同一点的亮度向量,由于光度立体法运用的前提是假设光源是无限远的,所以可以认为对于物体上每个点的 S 是固定不变的.又由于具有相同的材质, η 也可以认为是不变的.因此,可以通过公式(3)求出法向量 N ,实验原理与结果如图 1 所示.



图 1 光度立体法

1.2 基于采样球实例驱动下的法向量求解

从公式(3)可见,如果已知 η 、 S 以及每点的亮度 I 就可以求出该点相对应的法向量 N .然而很遗憾,对一般物体,我们不能保证 η 是已知的,并且 S 的求解也需要一定的开销.为了简单起见,我们采用同材质采样球去近似的求解矩阵 $M = \eta * S$ 的值.公式(3)可以改写成:

$$I = M \cdot N \tag{4}$$

所以只需要知道 M 的值,而不需要分别去求解出 η 与 S 的值,这样就大大简化了计算的过程.又因为采样球和目标物体的材质是一样的,所处的环境也是一样的,所以它们表面亮度与法向量对应的关系也是近似一样的,即 M 是一样的.

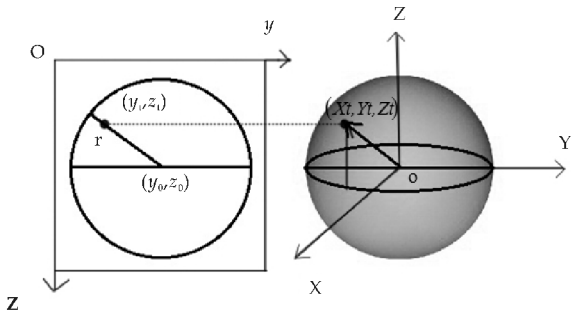


图 2 采样球的二维到三维转化

如图 2 所示,右边为空间坐标系中的采样球,左边为正交投影后采样球在图像平面坐标系中所对应的像,并且图像平面坐标系与空间坐标系中的 YOZ 平面重合.对于采样球映射到图片上的圆,可以先求出圆心坐标 (y_0, z_0) ,以及半径 r ,再通过公式(5)求出圆上任何一点 $t(y_t, z_t)$ 所对应的采样球上的点 $T(X_t, Y_t, Z_t)$,由于原点在球心上,坐标值也为该点所在切面的单位法向量.

$$\begin{cases} X_t = \sqrt{r^2 - (y_t - y_0)^2 - (z_t - z_0)^2} / r \\ Y_t = (y_t - y_0) / r \\ Z_t = -(z_t - z_0) / r \end{cases} \quad (5)$$

球上任一点 T 都有对应的 I 向量 (I_1, I_2, I_3) ,因此由公式(4)可得:

$$\begin{bmatrix} I_{t1} & I_{t2} & I_{tm} \end{bmatrix} = M \begin{bmatrix} X_{t1} & X_{t2} & X_{tm} \\ Y_{t1} & Y_{t2} & Y_{tm} \\ Z_{t1} & Z_{t2} & Z_{tm} \end{bmatrix} \quad (6)$$

把圆上每个像素点所对应的值带入公式(6)通过最小二乘法求解出矩阵 M .然后通过公式(4)就可以直接求出被测物体图片上任何一点的法向量 N .这种方法比 kd 搜索最接近法向量要快的多,而且不会因为被测物体图片像素的增大而影响运算速度.

1.3 从法向量求解深度值

通过上节可以求出被测物体表面上点的切面法向量,再运用法向量就可以求解出物体表面上点的相对深度值.由切平面理论,方向与切平面方向两个主轴垂直,所以对每个像素点的深度都可以列两个约束方程,如图 3 所示.

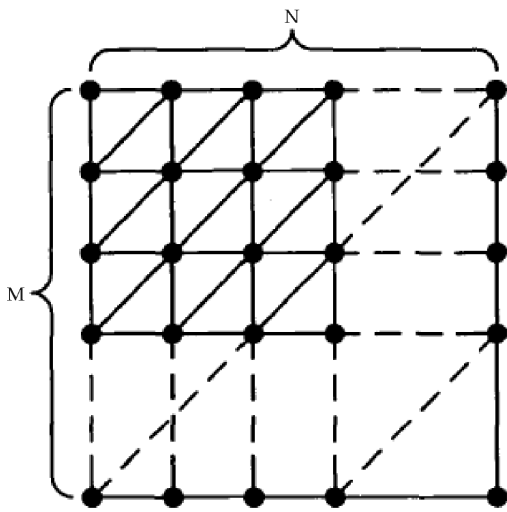


图 3 像素三角化

如图 3 所示,对于 $m \times n$ 的图像,每个像素点

(x, y) 都有其对应的深度值 z .物体的表面切向可以用高度值来表示,即:

$$\begin{aligned} V_1 &= (x+1, y, z_{x+1,y}) - (x, y, z_{x,y}) \\ &= (1, 0, z_{x+1,y} - z_{x,y}) \end{aligned} \quad (7)$$

物体每一点的法向和表面切向相垂直,则:

$$N \cdot V_1 = 0 \quad (8)$$

同理可得:

$$\begin{aligned} V_1 &= (x, y+1, z_{x,y+1}) - (x, y, z_{x,y}) \\ &= (0, 1, z_{x,y+1} - z_{x,y}) \end{aligned} \quad (9)$$

$$N \cdot V_1 = 0 \quad (10)$$

展开,得:

$$n_x + n_z(z_{x+1,y} - z_{x,y}) = 0 \quad (11)$$

由此,对于 $m \times n$ 个像素的图像,可以获得 $2 \times m \times n$ 个如上的约束.每点的 N 是已知的, z 是标量.所有像素点的约束组成了一组方程,用矩阵表示的话,则可以得到稀疏矩阵 A , A 为 $2m \times n$.通过求解矩阵方程就可以得到被测物体投影到图片上点的相对深度值 z ,它的大小是以图像平面两像素点的距离为单位长度的.从而确定了物体表面相对的三维坐标 (x, y, z) .

1.4 算法设计

在以上的理论基础上,我们设计的算法如下所示.

输入:采样球与被测物体在三个不同方向光照射下各采集到的三张同样大小的 jpg 格式照片.这些照片中被测物体位置始终不变,被测物体是在黑色背景前拍摄的,便于有效区域分离.

输出:被测物体的三维点云数据.

过程如下:

(1)对图片做预处理,使图片变成灰度图像,根据灰度阈值($I_1 > 20$ 或 $I_2 > 20$ 或 $I_3 > 20$)区分有效区域和背景区域,对于处于背景区域的点的灰度值设置成($I_1 = 0, I_2 = 0, I_3 = 0$).

(2)对采样球图片运用公式(5)与(6)求解出矩阵 M .

(3)对被测物体图片上的每一有效点通过公式(4)求解出对应的法向量 N .

(4)通过公式(7)~(11)求解出每一点所对应的深度值,即可以得到这些点的相对三维坐标.

2 实验设计与结果分析

2.1 实验方案

实验的算法设计如 1.4 所示.直接输入在实验环境中所采集到的图片,就可以求解出被测物体表

面上点的三维坐标,即实现了对被测物体表面的三维数字化.如何搭建实验环境以采集到较好的图片是我们研究的另一个重要内容.

为了快速得到理想的实验环境,我们采用“虚实结合”的方法.“虚”是指在仿真软件中操作实验,目的是为了避免由于前期经验不足造成实验器材的浪费,并且可以大大提高实验速度.“实”是指在一定经验参数的指导下搭建真实的实验环境,把理论付之实践,对于现实中存在的问题再进行修改.

通过反复实验,我们最终确定的实验环境如图 4 所示.

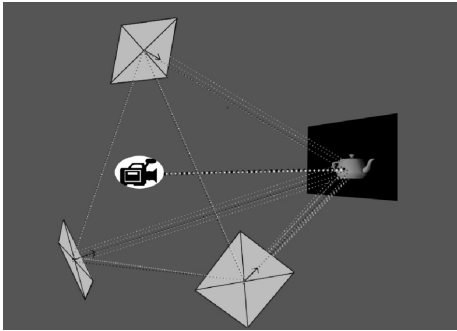


图 4 实验环境

搭建实验环境注意以下几点:

(1)三个平行光源与物体之间形成一个正三棱锥型,物体所在位置为顶点,三个面光源都朝向被测物体,照相机放在中轴线上,距被测物体远一些,用黑布作为背景.

(2)三光源与中心轴的角度保持在 $20^{\circ}\sim 40^{\circ}$ 之间,光源距被测物体的距离越远越好,但是要保证有足够的光线照到物体上.

(3)照相机用中长焦、小光圈、慢快门,保证在不曝光的前提下使图像尽量亮一点.

(4)标定球和被测物体具有相同的材质,先对标定球进行拍照,然后移开标定球,把被测物放在标定球的位置进行拍照.

通过上面的实验可以得到标定球和被测物体在三种不同光照下的图片,把这些图片输入到 1.4 所示的算法里就可以得到被测物体的三维信息.

2.2 仿真实验设计与结果分析

仿真实验是在 3DS max 软件平台上搭建的,并配备最流行的光路计算插件 vray 渲染器,这样可以计算出比较真实的光线效果.在实验中,为了得到平行光源,三盏灯均使用 vray 自带的 vray 平面光源.模拟环境下实验的过程和结果如图 5 所示,第一列为原物,把原物和采样球放在实验环境中分时开启不同方向的光源就可以采集到六幅图

片(如图 5 第二列所示).把这六幅图片输入到 1.4 的算法中就可以得到如图 5 第三列的重建效果.

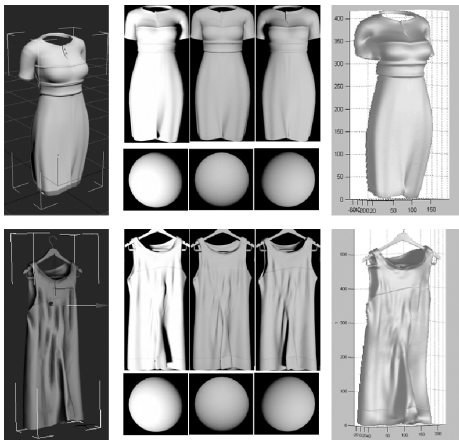


图 5 仿真实验结果

从结果看,建模的效果非常理想.不足之处就是对于遮挡部分同样没法重建出三维结构.

2.3 真实实验设计与结果分析

真实实验环境下,为了使点光源接近于互不干扰的平行光源,我们采用如图 6 所示的灯头装置.为了满足被测物体与采样球材质一样,我们把和被测物体相同的材质直接包裹在一个球体模型上,如图 6 所示.



图 6 光源与采样球

实验结果如图 7 所示:

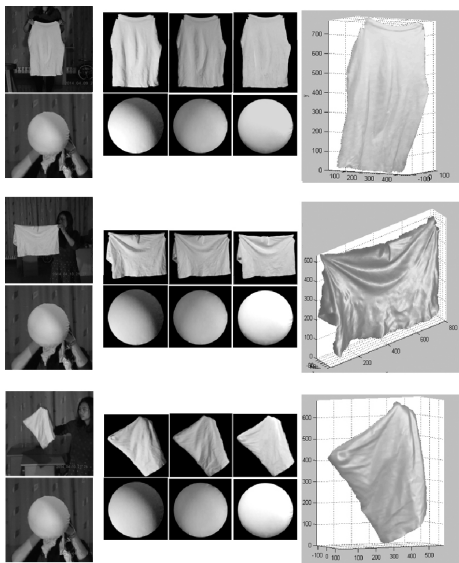


图 7 真实环境实验结果

* 文章编号:1000-5811(2014)05-0156-05

一种皮革有效面积的在线测量方法

宁 铎¹, 吴林林¹, 索龙博²

(1. 陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 重庆理工大学 机械检测技术与装备教育部工程研究中心, 重庆 400054)

摘 要:为解决生产线上皮革有效面积的测量问题,提出了一种基于图像处理技术的测量方法.该方法基于皮革表面的纹理特征,运用灰度共生矩阵法进行特征提取,采用最大类间距离法将瑕疵区域与优质区域进行有效区分;利用阈值法消除皮革图像中的纹理,得到二值化图像;并根据基于边界跟踪的区域面积计算方法得出皮革的有效面积.仿真结果表明:该方法能够快速准确地实现皮革有效面积的测量.

关键词:有效面积;瑕疵检测;图像测量技术;共生矩阵;实时测量
中图法分类号:TP391 **文献标识码:**A

An online method for measuring the effective area of leather

NING Duo¹, WU Lin-lin¹, SUO Long-bo²

(1. College of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Engineering Research Center of Mechanical Testing Technology and Equipment, Ministry of Education, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China)

Abstract: In order to solve the problem of the effective area of the leather in the production line, a measurement method based on image processing technology is proposed in this paper. This method is based on the texture feature of the leather surface, the gray level co-occurrence matrix (GLCM) method is used for features extraction, the maximum distance between classes used to distinguish the defect area and the high quality region. Threshold method is used to remove texture in leather image and obtain binary image. The effective area of the leather is calculated by boundary tracking calculation. The simulation results show that this method could achieve the effective measuring leather area.

Key words: effective area; defect detection; image measurement technology; gray level co-occurrence matrix; real time measurement

0 引言

我国是一个皮革制品生产大国却并非强国,外贸依存度高、生产成本高等都是目前我国皮革业存在的主要问题.因而我国皮革业需要创新发展,加强技术研发以提高其在国际市场的竞争力.准确测

* 收稿日期:2014-05-27
基金项目:温州市科技计划项目(2007-H0007)
作者简介:宁 铎(1955—),男,陕西礼泉人,教授,研究方向:自动控制、新能源利用

量皮革的有效面积能减少皮革制定排样、裁剪方案的原材料浪费,然而由于皮革形状的不规则性,以及其表面本身存在的一些外观缺陷(如虫咬、疤痕、孔洞等),给皮革有效面积的测量及其后期的分割裁剪等采用自动化生产方式带来很多难题。

目前测量皮革面积有光电扫描和图像测量两种方法,其中使用较为广泛的是光电扫描法,如市面上应用较多的“量革机”^[1],基本工作原理是利用光电扫描的方法,将通过光源和光敏元件之间的皮革面积转变为光电信号,送到控制装置进行数据处理和显示,实现皮革面积的测量。其主要是利用网格法,通过计算皮革所占的光敏元件的格数来计算皮革面积,由此可见网格划分的越小测量结果越精确,然而实际中光敏元件网格划分越小,难度就越大,成本就越高。而且在实际生产中,皮革表面或多或少都会存在瑕疵,该方法不能检测出皮革表面的瑕疵区域,因而该方法测量出的面积无法表示其是在实际生产中的有效面积。本文则采用图像测量技术,依据皮革表面的纹理特征,进行瑕疵检测、定位,及有效面积的计算,该方法不但可以实时测量生产线中皮革的有效面积,提高皮革产品的生产效率和品质,降低生产成本,而且为皮革排样和裁剪等生产工序中有效利用皮革原料奠定了良好的基础。

1 瑕疵检测原理

由于皮革原料取自动物身上,其表面不可避免的存在疤痕、斑点、孔洞和凹陷等多种瑕疵^[2],如果将这些瑕疵部分用于皮革制品生产中,不仅会降低皮革产品的质量,而且会影响其经济效益。因而为有效利用原料,提高产品质量,在皮革有效面积测量之前需进行瑕疵检测,从而确定出皮革原料的有效面积区域,即剔除检测出的瑕疵区域获取的可用面积区域^[3]。

纹理作为一种重要的视觉信息,反映了图像像素的自身特征及像素之间的空间关系,能兼顾到图像的宏观结构和微观结构两个方面,是图像的重要信息和特征。而且纹理特征能够表现出物面的固有特性,受环境影响较小,具有旋转不变性,在检索大小、形状,所属类别不定的图像缺陷时,利用纹理特征进行缺陷检测是一种有效方法^[4,5]。皮革表面具有很强的纹理特征,这种纹理特征通常情况下是具有一定规律的,而当皮革表面某处存在瑕疵时,该瑕疵部分将会表现出不同的纹理特征^[6],因而利用这种不同属性的纹理特征,可以将皮革的瑕疵区域

分割出来。

在皮革瑕疵检测时,由于瑕疵尺寸一般都较小,同时无法预知皮革表面瑕疵的先验知识,可以采用共生矩阵提取皮革图像的纹理特征。取 3×3 的领域特征提取窗来计算共生矩阵,并取像素间的距离 $d=1$, 4 个角度 $\theta=0^\circ, 45^\circ, 90^\circ, 135^\circ$, 每个位置的邻域窗可得到 4 个共生矩阵^[4], 根据皮革纹理的特点,从 Hralick 提出的 14 个共生矩阵测度中取纹理能量、对比度、相关性,以及熵^[7,8] 4 个互不相关、便于计算且能表达纹理特征的灰度共生测度来表达纹理特性。基于灰度共生矩阵纹理特征的四个特征统计量表示见公式(1)~公式(4)^[9]。

1.1 能量

能量(Angular Second Moment, 简记为 ASM), 灰度共生矩阵元素的平方和,反映了图像灰度分布均匀程度和纹理粗细度。如果共生矩阵的所有值均相等,则 ASM 值小;相反,如果其中一些值大而其它值小,则 ASM 值大。ASM 值大表明一种较均匀和规则变化的纹理模式。

$$f_1 = \sum_i \sum_j \{P(i, j)\}^2 \quad (1)$$

1.2 对比度

对比度(Contrast, 简记为 CON), 反映了图像的清晰度和纹理沟纹浅深的程度。纹理沟纹越深,其对比度越大,视觉效果越清晰;反之,对比度小,则沟纹浅,效果模糊。

$$f_2 = \sum_i \sum_j (i - j)^2 P(i - j) \quad (2)$$

1.3 相关性

相关性(Correlation, 简记为 COR), 用来度量空间灰度共生矩阵元素在行或列方向上的相似程度,因此,相关值大小反映了图像中局部灰度相关性。当矩阵元素值均匀相等时,相关值就大;相反,如果矩阵像元值相差很大则相关值小。

$$f_3 = \frac{\sum_i \sum_j ijP(i, j) - \mu_x \mu_y}{\sigma_x^2 \sigma_y^2} \quad (3)$$

1.4 熵

熵(Entropy)是图像所具有的信息量的度量,纹理信息也属于图像的信息,是一个随机性的度量,当共生矩阵中所有元素有最大的随机性,空间共生矩阵中所有值几乎相等时,共生矩阵中元素分散分布时,熵较大。它表示了图像中纹理的非均匀程度或复杂程度。

$$f_4 = \sum_i \sum_j P(i, j) \lg P(i, j) \quad (4)$$

(1)~(4)式中,

$$P(i, j) = \frac{\#\{(x_1, y_1), (x_2, y_2) \in S \mid f(x_1, y_1) = i \& f(x_2, y_2) = j\}}{\#S}$$

$$\mu_x = \sum_i i \sum_j P(i, j), \mu_y = \sum_j j \sum_i P(i, j)$$

$$\sigma_x^2 = \sum_i (i - \mu_x)^2 \sum_j P(i, j)$$

$$\sigma_y^2 = \sum_j (j - \mu_y)^2 \sum_i P(i, j)$$

S 为目标区域, R 中具有特定空间联系的像素对的集合, μ_x, μ_y 是均值, σ_x^2, σ_y^2 是方差。

利用上述灰度共生矩阵计算出 4 个最主要的特征值(能量、对比性、相关性和熵), 然后取这 4 个方向的均值表示该特征值, 将每个小块的纹理特征值作为未知样本, 其特征都是由能量、对比度、相关性和熵这四个分量共同决定, 利用类间最大距离和类内最小距离的方法区分出瑕疵区域和优质区域。当分类对象给定时, 其总距离是一个与分割阈值无关的常量值, 要求的类内最小距离可以转换为求其最大类间距离。当皮革表面存在瑕疵时, 其与优质区域会因表现出不同特征而各自聚为一类, 类间最大距离是准确区分瑕疵区域与优质区域的标志, 所以将最大类间距离作为分类结束的判断标准, 具体步骤^[10, 11]如下所示:

- (1) 将每小块的纹理特征作为一类, 每类包含一个对象, 类与类之间的距离就是它们所包含的对象之间的距离;
- (2) 找到最接近的两个类并合并成一类, 总的类数就减少了一个;
- (3) 重新计算新的类与所有旧类之间的距离;
- (4) 当本次计算出的类间最大距离大于等于上次的类间最大距离时, 重复(2)和(3)步, 否则重新进行类合并, 直至得到最大类间距离。

2 面积计算原理

由于皮革形状大小、纹理色彩、表面瑕疵的形状大小位置都呈现随机性, 给皮革有效面积的测量带来很多难题, 目前测量皮革面积有光电扫描和图像测量两种方法, 其中采用光电扫描方式的“量革机”的应用较为广泛, 但这种方式的测量结果的精确度受光敏元件网格划分的大小的影响。据了解, 目前“量革机”的测量精度在 2% 左右。而采用图像测量技术这种非接触式的面积测量方法, 在实际工业生产中具有操作安全、客观、速度快和精度高等优点, 且该方法的测量精度可以达到像素级。

2.1 测量原理

利用图像处理技术进行皮革面积测量时, 首先通过已知面积物体的测量得到图像中每一个像素所代表的实际面积, 称为像素当量。将像素当量与皮革的像素总数相乘, 即可得到被测皮革的实际面积^[12]。像素当量是通过已知物体的面积除以其在图像中的总像素数得到。摄像头的分辨率、摄像头与被测物间的距离都是影响像素当量值的因素, 因而在实验中得到像素当量值后, 摄像头、载物台等该套测量设备及其之间的相对位置就不能再改变, 以免影响测量结果的准确性。

在实际测量中一般以白色为背景色, 纹理的灰度及皮革内部的灰度都远比背景灰度要深, 所以采用阈值法将原始灰度图像消除噪声后转化为二值图像, 在消除皮革纹理对后续图像处理影响的同时, 有效区别出皮革区域与背景区域。在皮革灰度图像进行二值化时, 阈值的确定至关重要, 本文采用最大类间方差方法来确定阈值。因而, 其最优阈值是通过求类间方差的最大值的方法确定^[13], 最优阈值 k^* 为:

$$k^* = \arg \max_{K \in G} \sigma_w^2 = \arg \max_{K \in G} (\omega_0 \omega_1 (\mu_B - \mu_A)^2) \quad (5)$$

其中 σ_w^2 表示类间方差, $\omega_0 = \omega(k)$, $\omega_1 = 1 - \omega_0$, $\omega(k) = \sum_{i=0}^k p_i$, $p_i = \frac{m_i}{M}$, $p_i \geq 0$, $\sum_{i=0}^L p_i = 1$, L 为图像包含的灰度级, m_i 为灰度级为 i 的像素点个数, $\mu_A = \frac{\sum_{i=0}^k i P_i}{\omega(k)}$, $\mu_B = \frac{\sum_{i=k+1}^L i P_i}{1 - \omega(k)}$, $\sigma_A^2 = \frac{\sum_{i=0}^k (i - \mu_A)^2 p_i}{\omega(k)}$, $\sigma_B^2 = \frac{\sum_{i=k+1}^L (i - \mu_B)^2 p_i}{1 - \omega(k)}$ 。

2.2 面积计算

为计算目标区域的像素数, 人们已经研究出多种计算图像像素数的方法, 传统方法是通过逐行扫描目标区域的像素点得出总像素数, 但这种方法需遍历图像中的每个像素点, 对于目标区域较小的图像计算量相对较大, 因而计算效率也会受到限制。基于链编码计算图像像素数的方法有图像边界的 Freeman 链码、利用顶点链码求图像像素数和基于边界跟踪的区域像素计算等方法^[14], 前两种方法对顶点链编码的遍历次数较多, 计算成本较大, 后一种方式对于边界的标记比较繁琐, 实际操作中不易实现。本文则采用文献^[12]中基于边界跟踪的方式来提取图像区域轮廓, 根据边界点的八方向码(如图 1 所示)来确定下一个边界跟踪的矢量方向

和矢量值,并给边界点由小到大排序,则当前边界点与相邻下一个边界点之间的像素个数为 $X_{i+1} - X_i - 1$,其中 X_i 为当前边界点的列值.

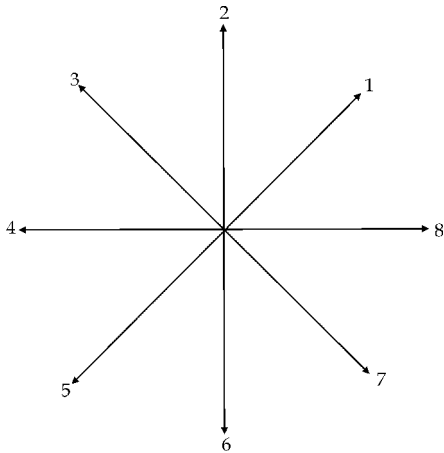


图 1 八方向码

通过上述方法得到被测物每行的像素数后,实际面积为被测目标的总像素数乘以像素当量,计算公式为:

面积=

$$(\text{边界像素总数}/2 + \text{边界内像素总数}) \times \text{像素当量} \tag{6}$$

3 有效面积计算

在实际生产中,皮革有效面积的大小在很大程度上决定了其用途,例如当有效面积较大时,可以用来做沙发、皮衣的某部分,有效面积较小时可以用来做鞋子、钱包等.基于图像处理技术的皮革有效面积计算流程图如图 2 所示.

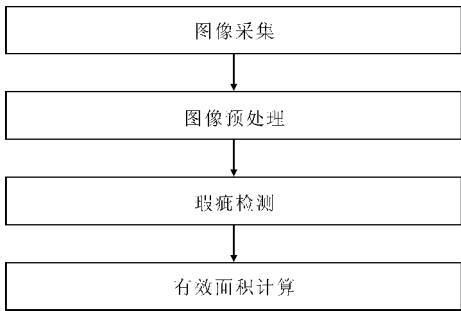


图 2 皮革有效面积计算流程图

在皮革制品生产过程中,大多皮革表面存在瑕疵,所以在皮革有效面积测量之前,需对整块皮革进行瑕疵检测,当皮革表面无瑕疵时,皮革的有效面积为检测到的皮革总像素数乘以本次实验测得的像素当量(如公式(6)所示);而当皮革表面存在瑕疵时,其实际有效面积就为皮革总像素数减去瑕疵部分的像素数的差乘以像素当量(如公式(7)所示).

皮革有效面积=

$$(\text{皮革总像素数} - \text{瑕疵像素数}) \times \text{像素当量} \tag{7}$$

4 仿真实验

本实验采用像素为 800 万的摄像头,检测多个已知面积的标准板进行测量,得出本实验中的像素当量为 $1.173\ 6\ \text{mm}^2/\text{像素}$.为验证该方法的可行性,本实验将对多个规则形状物体和不规则形状的皮革进行测量,表 1 为部分有效面积测量的仿真实验结果.实际面积测量过程中,规则物体采用直接测量的方式,不规则形状皮革面积的测量则采用网格法进行测量,将不形状规则的皮革置于以 $1\ \text{cm} \times 1\ \text{cm}$ 为一个单元格的 $30\ \text{cm} \times 30\ \text{cm}$ 的透明网格标准板下方,画出不规则皮革以及瑕疵区域的边缘图形,运用网格法对边缘面积计算时,当其大于等于单元格的二分之一时在边界内部面积上加一,小于时则将其舍去,舍去部分相当于对不足一个单元格面积部分的补偿.

测量面积则是采用本文所述方法的测量结果,先采集皮革表面图像进行预处理,再对其进行瑕疵检测,对于无瑕疵皮革将其与背景区域分割后,通过阈值法对图像进行二值化,计算皮革区域在图像中的像素数,运用公式(6)得到皮革的实际有效面积;对于有瑕疵的皮革则运用瑕疵检测原理中的方法提取瑕疵区域和优质区域的纹理特征,以最大类间距离作为将其有效区分的条件,通过逐步聚类的方法将瑕疵区域分离出来,再计算瑕疵区域的像素数和皮革总像素数,瑕疵区域的像素数乘以像素当量($1.173\ 6$)得到瑕疵区域的实际面积,运用公式(7)计算得到皮革的实际有效面积.

表 1 物体的有效面积测量仿真实验结果

组号	实际面积/ cm^2		测量面积/ cm^2		相对误差
	有效面积	瑕疵面积	有效面积	瑕疵面积	
规则物体 1	327	4	321.58	4.63	0.016 574 9
规则物体 2	671	9	665.26	8.76	0.008 554 4
规则物体 3	415	0	419.67	0	0.011 253
皮革 1	826	8	812.13	7.34	0.016 791 8
皮革 2	539	7	545.01	7.29	0.011 150 3
皮革 3	732	0	735.84	0	0.005 246

由表 1 仿真实验结果可知,基于图像处理技术对规则物体和不规则皮革进行测量,其测量结果的相对误差均在 2% 以内,可以应用于实际生产中的皮革有效面积的测量.

5 结束语

由于皮革形状的不规则性,及其表面瑕疵大小形状的随意性,给皮革有效面积的测量带来很多难

题. 本文提出了一种基于图像处理技术的皮革有效面积的在线测量方法, 该方法不仅可以实时准确地检测出皮革的有效面积, 而且将其应用于实际生产中可以提高生产效率, 降低生产成本. 仿真实验结果表明该方法可以有效应用于皮革有效面积的测量.

参考文献

[1] 汪建根. 皮革和毛皮的现代生产设备[M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 2001: 333-337.
[2] 辛登科, 张玉杰, 胡 晶. 图像检测技术在皮革缺陷检测排样系统的应用[J]. 皮革科学与工程, 2006, 16(4): 24-26.
[3] 贺福强. 大面积皮革表面的视觉检测技术与应用研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
[4] 于彩香. 基于纹理分析的皮革可视缺陷检测方法的研究[D]. 山东: 山东轻工业学院, 2009.
[5] 王海涛, 施亦东. 图像纹理分析技术与皮革中的应用[J]. 皮革科学与工程, 2008, 18(2): 20-23.
[6] Trygve R, John H H. Filtering for texture classification: a

comparative study[J]. IEEE Trans Image Processing, 2001, 10(6): 403-418.
[7] 倾 明. 基于颜色和纹理特征图像检索技术的研究[J]. 科学技术与工程, 2009, 9(5): 1 301-1 304.
[8] 李 健, 韩 玮, 郑 东. 一种皮革表面缺陷检测分类方法的研究[J]. 计算机测量与控制, 2010, 18(12): 2 733-2 747.
[9] 冯建辉, 杨玉静. 基于灰度共生矩阵提取纹理特征图像的研究[J]. 北京测绘, 2007(3): 19-22.
[10] Nobuyuki. A threshold selection method from gray-level histograms[J]. IEEE Trans Systems, Mans, and Cybernetics, 1979, 9(1): 62-66.
[11] 段明秀. 层次聚类算法的研究及应用[D]. 长沙: 中南大学, 2009.
[12] 洪 英, 党宏社. 一种基于图像处理技术的皮革面积测量方法[J]. 中国皮革, 2009, 38(5): 43-45.
[13] 孙光灵, 周庆松, 方传刚. 基于最小类内方差的快速阈值分割算法[J]. 安徽理工大学学报(自然科学版), 2005, 25(1): 39-41.
[14] 李 波, 刘东华. 一种计算任意形状封闭区域面积的新方法[J]. 国防科技大学学报, 2002, 24(4): 61-64.

(上接第 155 页)

从实验结果看, 重建的三维结构与真实结构较为接近, 但是没有仿真环境下的效果好. 主要是因为仿真环境下物体与采样球都是标准的朗伯体, 这在真实环境下难以实现. 从图 7 可以看到下一行中物体的垂直效果要比上一行的好一些, 这跟被测物体与环境的相对大小有关. 如果环境大小一定的话, 被测物体越小, 物体表面到光源的距离对物体表面亮度的影响就越小, 重建出的效果自然也就越好. 所以该实验适合在比较大的空间中操作, 将光源放置在距物体比较远的位置.

3 结论

本文通过采样球去近似的求解被测物体在相同环境下亮度与法向的关系, 然后把这种关系运用到被测物体上以求出相对应的法向. 这样就可以避开求解光源方向、反射率以及立体匹配等一些比较麻烦的步骤, 并且可以取得令人满意的重建效果.

本文考虑的是在织物不动的情况下进行的三维重建, 如果织物发生形变, 这种方法就不太适合. 然而动态变化的织物才具有更大的价值和研究意义, 所以接下来的任务就是要结合其他三维重建的方法, 寻找出一种能够重建出动态织物三维结构的方法.

参考文献

[1] 王宇宙. 计算机视觉三维重建理论与应用[D]. 西安: 西北大学, 2004.
[2] 张广军. 机器视觉[M]. 北京: 科学出版社, 2005: 3-10.
[3] 蔡钦涛. 基于图像的三维重建技术研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2004.
[4] 杨 明. 基于双目立体视觉的三维重建研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2012.
[5] 钱曾波, 邱振戈, 张永强. 计算机立体视觉研究的进展[J]. 测绘学院学报, 2001, 18(4): 267-272.
[6] Daniel Vlasic, Pieter Peers, I Iya Baran, et al. Dynamic shape capture using multi-view photometric stereo[J]. ACM Transactions on Graphics (TOG), 2009, 28(5): 174.
[7] 张屹凌. 基于光度立体算法的图像建模系统的设计及实现[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
[8] 李德仁, 王新华, 黄培之. 基于光度立体的物体三维表面重建[J]. 测绘学报, 1995, 24(3): 197-203.
[9] 佟 帅, 徐晓刚, 易成涛, 等. 基于视觉的三维重建技术综述[J]. 计算机应用研究, 2011(7): 2 411-2 417.
[10] 陈 坤. 多视图三维立体重建方法[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
[11] 冯树彪. 基于图像的三维重建[D]. 苏州: 江南大学, 2012.
[12] 林慕清. 基于光度立体法的三维重建技术的研究与实现[D]. 沈阳: 东北大学, 2010.
[13] 倪晓庆. 织物的三维动态仿真研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2012.
[14] 贾 玥. 三维布料动态仿真[D]. 大连: 辽宁师范大学, 2013.



* 文章编号:1000-5811(2014)05-0161-04

高压同步电动机异步全压启动的建模与仿真

郭昆丽, 李怀莉, 李国栋

(西安工程大学 电子信息学院, 陕西 西安 710048)

摘要:高压同步电动机异步全压启动是一种简单经济的启动方法. 基于同步电动机的 Park 方程数学模型, 建立了标么值和有名值混合形式下同步电动机的状态方程组. 利用 Matlab 编写了异步全压启动程序, 并采用四阶龙格库塔法求解微分方程组, 克服了 Simulink 建模存在的过程复杂、计算精度低、仿真时间长等缺点. 此外, 案例分析的仿真曲线表明了本文方法的正确有效性.

关键词:高压同步电动机; 全压启动; 建模仿真

中图法分类号:TM341 **文献标识码:**A

Simulation model of the asynchronous direct-on-line starting of high voltage synchronous motor

GUO Kun-li, LI Huai-li, LI Guo-dong

(College of Electronic and Information, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

Abstract: The asynchronous direct-on-line starting of the high voltage synchronous motor is the simplest and most economical starting method. This paper has established the state equations of synchronous motor based on Park model, which mix per-unit value with actual value. Then, using Matlab to write asynchronous direct-on-line starting program and solve differential equations by Four Order Runge Kutta, which overcoming the shortcomings of low accuracy, long simulation time and complex modeling by using Simulink. Simulation curves of the case indicate this method is correct and effective.

Key words: high voltage synchronous motor; direct-on-line starting; simulation model

0 引言

高压同步电动机由于功率因数可调、转速不随负载变化改变等优点而得到了广泛应用, 但其最大的缺点则是启动困难. 同步电动机常用的启动方法有异步全压启动、异步降压启动、变频器启动等. 其中, 降压启动能降低启动电流, 从而减小配电系统

的压降, 适用于轻载或空载场合^[1]; 变频器启动则在实际工程中有一定的应用, 对电网冲击小, 但启动设备复杂, 价格昂贵^[2-4]; 而异步全压启动则简单经济、维护方便, 但启动电流大, 会引起配电系统电压下降从而影响其它设备的正常运行, 因此, 有必要对此过程进行分析^[5-7].

利用 Matlab/Simulink 模块搭建同步电动机

* 收稿日期: 2014-05-24

基金项目: 西安工程大学研究生创新基金项目(CHX2013046)

作者简介: 郭昆丽(1974—), 女, 陕西西安人, 副教授, 研究方向: 电力系统运行与控制

动态模型并对启动过程进行仿真,存在建模复杂、误差较大的缺点^[8-10].因此,本文基于同步电动机的 Park 方程数学模型,建立了标么值和有名值混合形式下同步电动机的状态方程组,同时利用 Matlab 编写异步全压启动程序,并采用四阶龙格库塔法求解微分方程组,克服了 Simulink 建模复杂、计算精度低、仿真时间长等缺点.案例仿真结果亦表明了此方法的正确有效性.

1 同步电动机异步全压启动数学模型

同步电动机转子运动方程中的物理量通常均采用标么值,本文采用了有名值和标么值的混合表达形式,即时间 t 采用有名值(秒),其它量均采用标么值表示,此方法能更真实地反应启动过程中各个物理量随时间的变化关系.

如图 1 所示, ω_0 为同步角速度, d 轴是转子直轴轴线, a 轴是定子绕组轴线, γ_0 是 d 轴相对于 a 相轴线的初始夹角, γ'_0 为合成磁势轴线相对于 a 相轴线的初始夹角, t 秒时, d 轴相对于 a 相轴线的夹角为 γ ,合成磁势轴线相对于 d 轴的夹角为 θ .

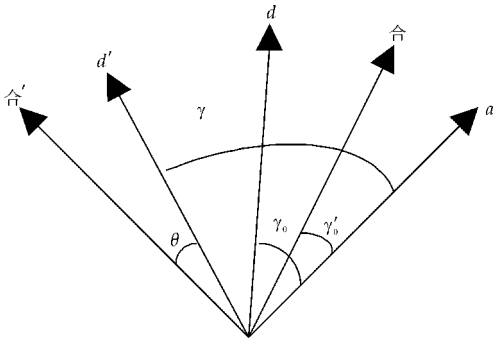


图 1 0~ t 时刻 γ_0 与定子 A 相夹角示意图

由图 1 可得:

$$\omega_0 t + \gamma'_0 = \theta + \gamma \quad (1)$$

通常令 $\gamma'_0 = 0$ 则:

$$\begin{cases} \frac{d\gamma}{dt} = \omega_0 - \frac{d\theta}{dt} \\ \frac{d\gamma}{dt} = \omega \end{cases} \quad (2)$$

由上式推出:

$$\frac{d\theta}{dt} = \omega_0 - \omega = s\omega_0 \quad (3)$$

所以:

$$\frac{ds}{dt} = -\frac{1}{\omega_0} \frac{d\omega}{dt} \quad (4)$$

式(4)中, t 为有名值,单位是 s ,且 $\omega_0 = 2\pi f$,所以

$$H \frac{ds}{dt} = T_D + T_L - T_{em} \quad (5)$$

式(5)中, H 为机组惯性常数, T_{em} 、 T_D 、 T_L 分别表示电磁转矩、机械损耗对应的转矩和负载转矩.为使整个状态方程中的时间都采用有名值表达,对于微分环节 $y = \frac{dx}{dt}$ (式中, x 、 y 、 t 均为标么值),取时间为有名值,其表达式如下

$$y = \frac{dx}{dt} = \frac{dx}{dT/t_B} = t_B \frac{dx}{dT} = \frac{1}{\omega_0} \frac{dx}{dT} \quad (6)$$

式(6)中, T 为时间的有名值, t_B 为基准值,单位为秒.

因此,同步电动机在标么值和有名值混合形式下的运动方程是:

$$\begin{bmatrix} u_d \\ u_q \\ u_f \\ u_D \\ u_Q \\ \frac{T_D + T_L - T_{em}}{H} \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{x_d}{\omega_0} & 0 & \frac{x_{ad}}{\omega_0} & \frac{x_{ad}}{\omega_0} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{x_q}{\omega_0} & 0 & 0 & \frac{x_{aq}}{\omega_0} & 0 & 0 \\ \frac{x_{ad}}{\omega_0} & 0 & \frac{x_f}{\omega_0} & \frac{x_{ad}}{\omega_0} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{x_{ad}}{\omega_0} & 0 & \frac{x_{ad}}{\omega_0} & \frac{x_D}{\omega_0} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{x_{aq}}{\omega_0} & 0 & 0 & \frac{x_Q}{\omega_0} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} p \begin{bmatrix} i_d \\ i_q \\ i_f \\ i_D \\ i_Q \\ s \\ \theta \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} r & -\omega x_q & 0 & 0 & -\omega x_{aq} & 0 & 0 \\ \omega x_d & r & \omega x_{ad} & \omega x_{ad} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & r_f & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & r_D & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & r_Q & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\omega_0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} i_d \\ i_q \\ i_f \\ i_D \\ i_Q \\ s \\ \theta \end{bmatrix} \quad (7)$$

式(7)中, r 为定子绕组电阻, x_d 、 x_q 分别为直轴和交轴电枢反应电抗, r_f 、 r_D 、 r_Q 、 x_f 、 x_D 、 x_Q 分别为励磁绕组、直轴阻尼绕组和交轴阻尼绕组等的电阻和电抗.

2 启动过程仿真与分析

2.1 电机参数及初始条件

同步电动机的额定参数为:额定功率 630 kW,额定电流 71.4 A,额定电压 6 kV,功率因数 0.9 (超前),额定频率 50 Hz,额定转速 375 r/min,效率 0.942 8,极数 16,转动惯量 730 kg·m².

电机参数标么值为: $r = 0.017\ 8$, $r_D = 0.054\ 1$, $r_Q = 0.043\ 7$, $x_d = 1.169\ 6$, $x_q = 0.772\ 5$, $x_{ad} = 1.035\ 0$, $x_{aq} = 0.637\ 9$, $x_f = 1.214\ 6$, $r_f = 0.029\ 9$, $x_D = 1.147\ 8$, $x_Q = 0.722\ 5$, $H = 2.766\ 3$.

状态变量的初始值为： $i_d=0, i_q=0, i_f=0, i_D=0, i_Q=0, s=1, \theta=0, T_D=0$ ，同步电动机空载启动，5 秒时加载标么值分别为 0.5、0.6、0.7 的负载，仿真时间为 8 秒。

2.2 同步电动机异步全压启动仿真流程图

同步电动机异步全压启动的仿真流程图如图 2 所示。

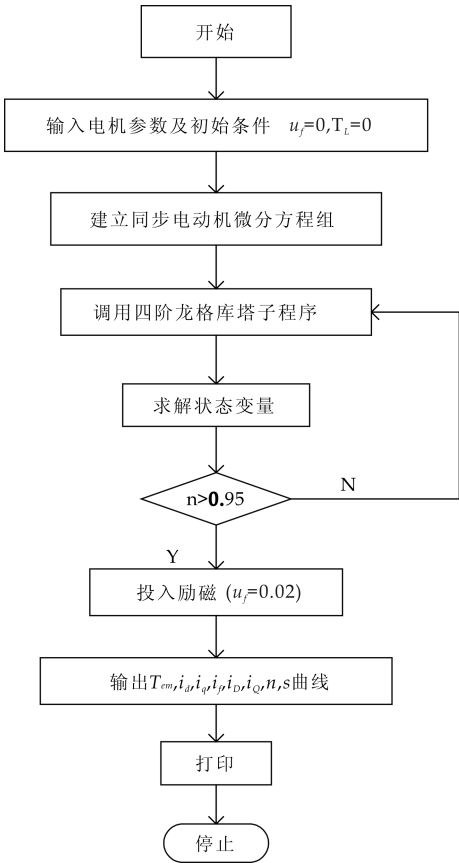


图 2 异步全压启动仿真流程图

其步骤如下：

- (1)输入仿真参数,包括同步电动机的基本参数和初始条件。
- (2)根据式(7)建立同步电机微分方程组,选取定子直、交轴电流、励磁电流、阻尼绕组直、交轴电流、转差率和功角等为状态变量。调用四阶龙格库塔法求解微分方程组。
- (3)根据计算结果,判断同步电动机是否达到亚同步转速(约为 95%额定转速)。如果没有,则继续调用四阶龙格库塔子程序求解微分方程组直至转速达到亚同步转速,然后投入标么值为 0.02 的励磁电压。
- (4)5 秒时分别加载标么值为 0.5、0.6、0.7 的负载。
- (5)观察同步电动机能否成功启动,以及加载

不同负荷时启动过程中各个状态量的变化情况,输出仿真波形并打印。

2.3 结果分析

根据同步电动机异步全压启动的数学模型,得出仿真结果,分别如图 3~10 所示。图 3~10 表明,高压同步电动机在启动后约 3 s 进入同步稳定运行状态;5 s 加不同负载时定转子电流、电磁转矩、电机转速等都将发生变化。

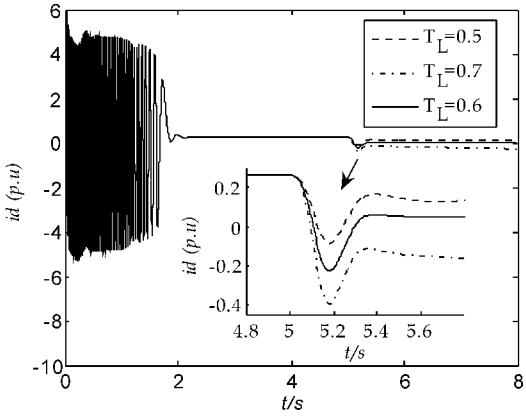


图 3 定子绕组直轴电流

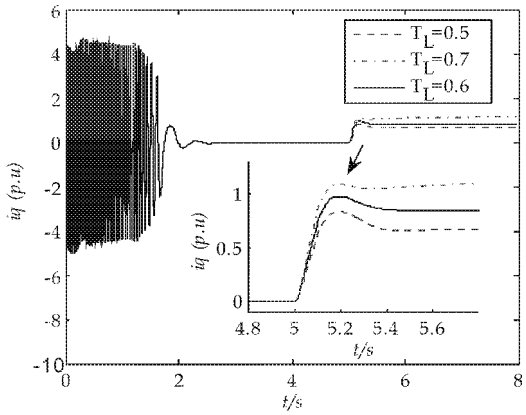


图 4 定子绕组交轴电流

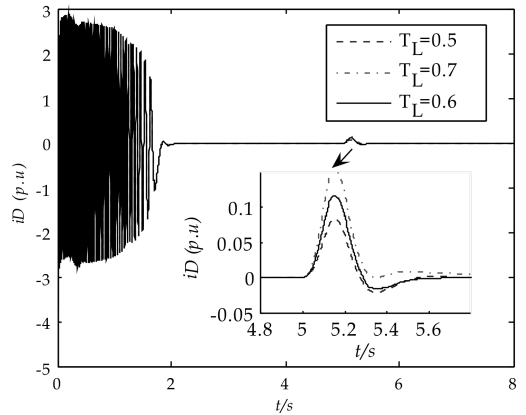


图 5 阻尼绕组直轴电流

由图 3、图 4 可知,启动初期定子电流波动较大,同步后开始衰减并最终趋于稳定,5 s 加负载时

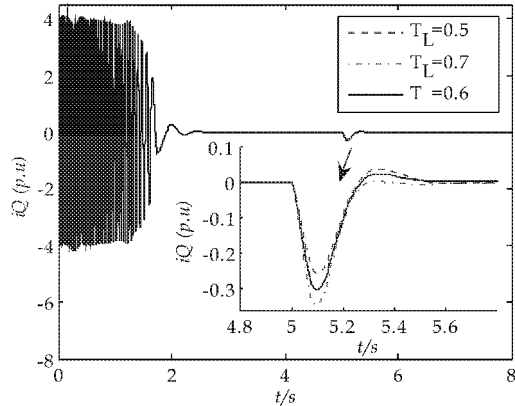


图 6 阻尼绕组交轴电流

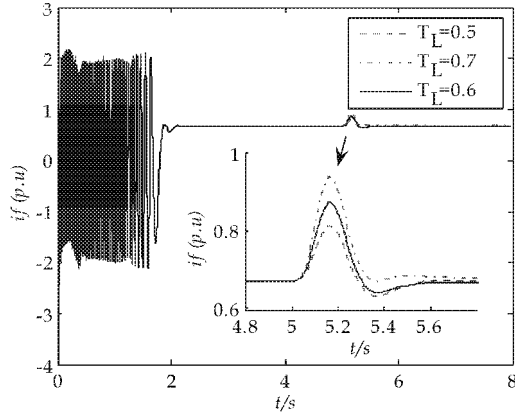


图 7 励磁绕组电流

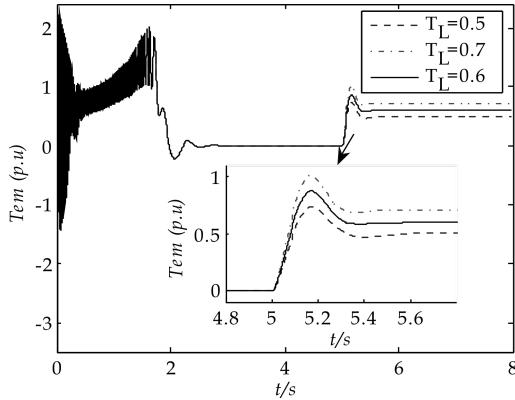


图 8 电磁转矩

定子电流随负载的增加而增大;由图 5、图 6 可知,启动初期阻尼电流较大,同步后开始衰减直至零,5 s 加负载时阻尼绕组电流形成一个振荡过程,幅度随负载的增加而增大,振荡结束后阻尼绕组电流为零;由图 7 可知,2 s 投入励磁,励磁电流稳定后的标幺值约为 0.7,5 s 加负载时励磁电流随负载的增加而增大;由图 8 可知,由于励磁回路中串入的电阻较大,因此几乎观察不到单轴力矩对启动过程的影响^[11]. 牵入同步过程中转矩下降,这与最佳投励时刻的选择有密切关系^[12],然后在同步转矩的作用下电机进入稳定运行状态,5 s 加负载时电磁

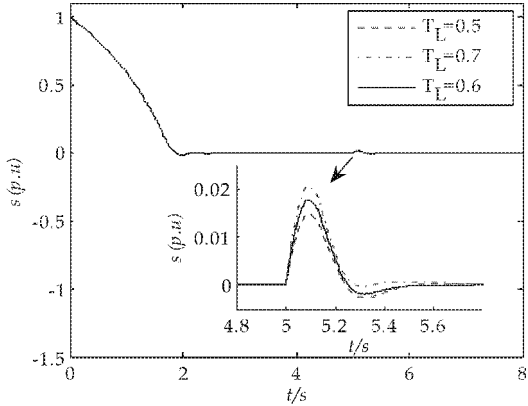


图 9 电机转差率

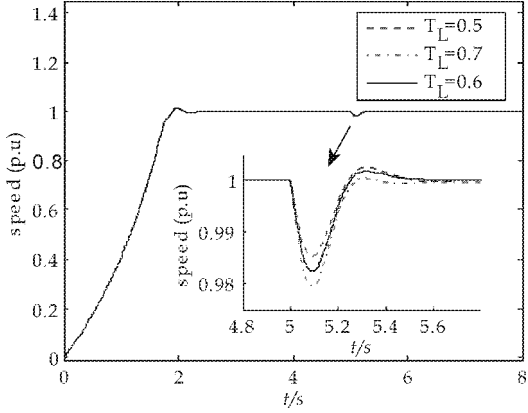


图 10 电机转速

转矩随负载的增加而增大并最终趋于稳定,此时电磁转矩等于负载转矩,电机达到稳定运行状态;由图 9、图 10 可知,同步电动机约 3 s 进入稳定运行状态,5 s 加负载时转速随负载的增加而减小(转差率随负载的增加而增大),直至电磁转矩与负载转矩相平衡,转子重新达到稳定运行状态.

3 结论

本文采用标幺值和有名值混合形式下的状态方程组来分析高压同步电动机的异步全压启动过程,并采用四阶龙格库塔法求解,计算快速精确,从而避免了 Matlab/Simulink 建模的复杂性,其仿真结果与实际运行情况相符合,对实际工程具有一定的借鉴意义.

参考文献

[1] 邹挺. 中大容量电动机启动技术探讨[J]. 科技资讯, 2009(4): 147-148.

* 文章编号:1000-5811(2014)05-0165-04

非等间距 GM(1,1)模型背景值的构造及其应用

杨跃东¹, 冯倩妮²

(1. 上海师范大学 数理学院, 上海 200234; 2. 华东理工大学 理学院, 上海 200237)

摘要:基于背景值构造理论,尝试使用 Lagrange 插值多项式,对一次累加生成序列(1-AGO)进行拟合,进而利用该函数构造出一个更为精准的背景值,并将此方法应用于人工降雨中不同时间播撒碘化银时的降雹量的建模当中.应用结果表明,该方法所建模型的拟合精度高于传统非等间距 GM(1,1)模型的精度.这种建模结果亦证明了本文所提出改进方法的有效性.

关键词:背景值; Lagrange 插值多项式; 非等间距 GM(1,1)模型; 精度

中图法分类号:N941.5; O241.4 **文献标识码:**A

Background value building of non equidistant GM (1,1) model and its application

YANG Yue-dong¹, FENG Qian-ni²

(1. College of Mathematics and Physics, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China; 2. School of Science, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract:Based on the theory of background value building, this paper attempts to use the Lagrange interpolation polynomial to fit accumulated generating sequence (1-AGO), and then use the function to construct a more accurate background value, and this method is applied to the modeling of hail fall by seeding AgI at different time. The results of application show that the fitting precision of the improved non equidistant model is higher than that the traditional model. The modeling results show the effectiveness of this method.

Key words:background value; Lagrange interpolation polynomial; non equidistant GM(1,1); accuracy

0 引言

非等间距 GM(1,1)模型的预测精度,取决于参数列 Q ,而 Q 中具体参数 a 和 b 的取值,则依赖于背景值 $z^{(1)}(t_m)$ 的构造形式.所以,背景值序列 $z^{(1)}(t)$ 的构造,成为影响非等间距 GM(1,1)模型普适性和预测精度的关键因素之一.

已有大量文献对背景值构造问题进行了研究,并提出了一些改进方法^[1-7].文献[8]给出了用一次累加生成序列(1-AGO) $x^{(1)}(t)$ 与 x 轴在有限区

* 收稿日期:2014-05-30
基金项目:上海市教委重点科研项目(14ZZ122)
作者简介:杨跃东(1979—),男,河北承德人,在读硕士研究生,研究方向:常微分方程与动力系统

间 $[m, m + 1]$ 围成实际面积作为背景值的构造方法;文献[9]提出了一种非等间距 GM(1,1)模型背景值的构造方法.该方法主要思想是用指数函数来对一次累加生成序列(1-AGO)进行拟合;文献[10]给出了通过积分来重新构造 GM(1,1)模型背景值的方法,同时证明了该构造方法所得背景值更接近于真实值;文献[11]的主要思想是用背景值代替中心值,将一次累加生成序列(1-AGO)进行开方运算,进而得到新序列,然后将中心值与背景值替换,最终得到基于中心化的非等间距模型,取得了较高的预测精度.

本文尝试使用 Lagrange 插值多项式,对一次累加生成序列(1-AGO)进行拟合,进而利用该函数估计出一个更为精准的背景值.同时,还在理论上证明了该方法的有效性.并且将该方法应用于人工降雨中不同时间播撒碘化银时的降雹量的建模中,该应用结果证明了本文所提出方法是有效的.

1 非等间距 GM(1,1)模型背景值的改进

1.1 非等间距 GM(1,1)模型的建模步骤

定义 1 设非负递增序列 $x^{(0)} = \{x^{(0)}(t_1), x^{(0)}(t_2), \cdots, x^{(0)}(t_n)\}$, 若间距 $t_m = t_m - t_{m-1} \neq const$, 则称 $x^{(0)}$ 为非等间距序列.

定义 2 设非负递增序列 $x^{(1)} = \{x^{(1)}(t_1), x^{(1)}(t_2), \cdots, x^{(1)}(t_n)\}$, 其中 $x^{(1)}(t_1) = \sum_{m=1}^i x^{(0)}(t_m)t_m, i = 1, 2, \cdots, n$, 则称 $x^{(1)}$ 为非等间距序列 $x^{(0)}$ 的一次累加生成序列(1-AGO).

定义 3 设非负递增序列 $z^{(1)}(t) = \{z^{(1)}(t_2), z^{(1)}(t_3), \cdots, z^{(1)}(t_n)\}$, 其中 $z^{(1)}(t_m) = 0.5x^{(1)}(t_m) + 0.5x^{(1)}(t_{m-1})$ 为一次累加生成序列(1-AGO)的均值生成序列.

对一次累加生成序列(1-AGO) $x^{(1)}$ 建立非等间距 GM(1,1)模型,对应的微分方程为:

$$\frac{dx^{(1)}(t)}{dt} + ax^{(1)}(t) = b \tag{1}$$

其差分形式(灰色微分方程)为:

$$x^{(0)}(t_m) + az^{(1)}(t_m) = b \tag{2}$$

在式(2)中: $z^{(1)}(t_m)$ 为 $x^{(1)}(t_m)$ 在相应区间 $[t_{m-1}, t_m]$ 上的背景值,而定义 3 中序列 $z^{(1)}(t)$ 称为一次

累加生成序列(1-AGO)的背景值序列.

将式(2)改为矩阵形式为:

$$\begin{pmatrix} x^{(0)}(t_2) \\ x^{(0)}(t_3) \\ \vdots \\ x^{(0)}(t_n) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -z^{(1)}(t_2) & 1 \\ -z^{(1)}(t_3) & 1 \\ \vdots & \vdots \\ -z^{(1)}(t_n) & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

记 $Q = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$ 为非等间距 GM(1,1)模型的参数列, 则待识别参数 Q 的最小二乘解向量为 $Q = (B^T B)^{-1} B^T Y$, 其中:

$$Y = \begin{pmatrix} x^{(0)}(t_2) \\ x^{(0)}(t_3) \\ \vdots \\ x^{(0)}(t_n) \end{pmatrix}, B = \begin{pmatrix} -z^{(1)}(t_2) & 1 \\ -z^{(1)}(t_3) & 1 \\ \vdots & \vdots \\ -z^{(1)}(t_n) & 1 \end{pmatrix} \tag{3}$$

若规定 $x^{(1)}(t_1) = x^{(0)}(t_1)$, 则灰色微分方程(2)的时间响应函数(离散解):

$$x^{(1)}(t_m) = \frac{b}{a} + (x^{(0)}(t_1) - \frac{b}{a})e^{-a(t_m - t_1)},$$
$$m = 1, 2, \cdots, n$$

还原得到拟合后的数据为:

$$x^{(0)}(t_m) = \frac{x^{(1)}(t_m) - x^{(1)}(t_{m-1})}{t_m} = \frac{1 - e^{at_m}}{t_m} \cdot (x^{(0)}(t_1) - \frac{b}{a})e^{-a(t_m - t_1)} \tag{4}$$

1.2 背景值的改进

本文用 Lagrange 插值多项式,对一次累加生成序列(1-AGO)进行拟合,进而利用该函数估计出一个更为精准的背景值.

对白化微分方程 $\frac{dx^{(1)}(t)}{dt} + ax^{(1)}(t) = b$ 在区间 $[t_{m-1}, t_m]$ 上两边取积分:

$$\int_{t_{k-1}}^{t_k} \left[\frac{dx^{(1)}(t)}{dt} + ax^{(1)}(t) \right] dt = \int_{t_{k-1}}^{t_k} b dt$$
$$x^{(1)}(t_k) - x^{(1)}(t_{k-1}) + \int_{t_{k-1}}^{t_k} ax^{(1)}(t) dt = b(t_k - t_{k-1}) = bt_k$$

$$\frac{x^{(1)}(t_k) - x^{(1)}(t_{k-1})}{t_k} + \frac{\int_{t_{k-1}}^{t_k} ax^{(1)}(t) dt}{t_k} = b$$
$$x^{(0)}(t_k) + \frac{a}{t_k} \int_{t_{k-1}}^{t_k} x^{(1)}(t) dt = b \tag{5}$$

将灰色微分方程 $x^{(0)}(t_m) + az^{(1)}(t_m) = b$ 与式(5)对比可知,背景值 $z^{(1)}(t_m) = 0.5x^{(1)}(t_m) +$

$0.5x^{(1)}(t_{m-1})$ 实际上是对 $\frac{\int_{t_{k-1}}^{t_k} x^{(1)}(t)dt}{t_k}$ 的估计.

初始给定的背景值 $z^{(1)}(t_m) = 0.5x^{(1)}(t_m) + 0.5x^{(1)}(t_{m-1})$, 最终的实质是梯形面积近似代替积分值, 是一个平滑公式. 当数据随时间变化较为平缓时, 估计偏差不大, 但当数据随时间急剧增长时, 直接利用梯形面积来代替积分值显然具有较大偏差, 且在一定程度上会影响非等间距灰色模型的适用范围.

实际上, t 和 $x^{(1)}$ 服从某种内在规律的数量关系, 即 $x^{(1)} = x^{(1)}(t)$. 但是, 我们只有一系列的时间点列 t_m 和其对应函数值 $x^{(1)}t_m$, 不能得到具体的 t 和 $x^{(1)}$ 服从的解析表达式. 然而, 利用 Lagrange 插值函数, 我们可以构造一个既能反映 $x^{(1)}(t)$ 特性又便于计算的简单多项式函数 $L(t)$, 如此就可以对 $\frac{\int_{t_{m-1}}^{t_m} x^{(1)}(t)dt}{t_m}$ 做一个更为精准的估计.

定义 4 若 $n-1$ 次多项式 $l_k(t) (k=1, \cdots, n)$ 在 n 个节点 $t_1 < t_2 < \cdots < t_n$ 上满足条件 $l_k(t_j) = \begin{cases} 1, k=j \\ 0, k \neq j \end{cases} (k, j = 1, \cdots, n)$, 则称 n 这个多项式 $l_1(t), l_2(t), \cdots, l_n(t)$ 为节点 t_1, t_2, \cdots, t_n 上 $n-1$ 次插值基函数.

对应 n 个时间节点 t_1, t_2, \cdots, t_n , 其 Lagrange 插值多项式的 $n-1$ 次插值基函数为:

$$l_k(t) = \frac{(t-t_1)(t-t_2)\cdots(t-t_{k-1})(t-t_{k+1})\cdots(t-t_n)}{(t_k-t_1)(t_k-t_2)\cdots(t_k-t_{k-1})(t_k-t_{k+1})\cdots(t_k-t_n)}$$

由式(4~5)可得, 其 $n-1$ 次插值多项式为:

$$L_{n-1}(t) = \sum_{k=1}^n x^{(1)}(t_k) \cdot l_k(t) \tag{6}$$

由 $l_k(t)$ 的定义可知, $L_{n-1}(t_k) = \sum_{m=1}^n x^{(1)}(t_m) \cdot l_m(t_k) = x^{(1)}(t_k) (k=1, 2, \cdots, n)$, 而式(6)即为所求的 Lagrange 插值多项式.

利用该插值多项式 $L_{n-1}(t)$ 可对 $x^{(1)}t (\forall t \in [t_1, t_n])$ 进行估计, 由此我们可以近似计算式(5)

中的积分值 $\frac{\int_{t_{m-1}}^{t_m} x^{(1)}(t)dt}{t_m}$, 进而得到一个更为精准的背景值:

$$\begin{aligned} z^{(1)}(t_m) &= \frac{1}{t_m} \int_{t_{m-1}}^{t_m} L_{n-1}(t)dt \\ &= \frac{1}{t_m} \int_{t_{m-1}}^{t_m} \sum_{k=1}^n x^{(1)}(t_k) l_k(t)dt \tag{7} \end{aligned}$$

将式(7)代入式(3), 得到经背景值修正后的时间响应函数(离散解)为:

$$x^{(0)}(t_m) = \frac{1 - e^{at_m}}{t_m} \cdot (x^{(0)}(t_1) - \frac{b}{a}) e^{-a(t_m - t_1)}$$

2 应用实例

人工影响天气系统, 是防灾减灾的重要措施之一, 可在水资源的合理利用和防御减轻气象灾害等中发挥重要作用. 它主要是运用云形成和降水发生的物理学原理, 通过向云中播撒催化剂的方法, 使局部地区天气过程朝着有利方向发展的一种科学措施, 能够实现防雹、消雾、消雨等目的. 因此, 建立 GM(1,1)模型研究人工影响天气中不同时间播撒碘化银时的降雹量的变化趋势具有十分重要的意义.

现通过传统非等间距 GM(1,1)模型和本文提出的经背景值改进的非等间距 GM(1,1)模型, 对不同时间播撒碘化银时的降雹量(数据见表 1 所示)进行建模, 并将这两种不同模型的拟合精度加以比较, 结果见表 1 所示.

表 1 不同模型拟合结果和相对误差比较^[12]

时间 /min	降雹量 /kt	初始模型		改进模型	
		a	b	a	b
		−0.044 4	329.4	−0.044 0	330.3
		预测值	相对误差	预测值	相对误差
6	332.03	332.03	0.00%	332.03	0.00%
8	361.73	359.98	0.48%	360.58	0.32%
9	369.45	384.72	4.13%	385.09	4.23%
12	444.02	420.77	5.24%	420.79	5.23%
15	475.9	480.82	1.03%	480.17	0.90%
平均相对误差		2.72%		2.67%	

从表 1 我们可以看出, 通过应用本文所提出的经背景值改进的非等间距 GM(1,1)模型拟合精度高于传统的非等间距 GM(1,1)模型, 其平均相对误差为 2.67%, 而传统非等间距 GM(1,1)模型的平均相对误差为 2.72%. 可见, 改进模型结果可以更好地反应降雹量随着碘化银播撒剂量改变时的真实值.

3 结束语

基于背景值的构造理论, 本文提出了一种提高

非等间距 GM(1,1)模型数据拟合精度的方法,并且在理论上给出了新背景值构造的推理过程.同时还应用实例运算结果证明,本文所提出的经背景值改进的非等间距 GM(1,1)模型的拟合精度要高于传统的非等间距 GM(1,1)模型.这为研究在人工影响天气系统中,如何控制催化剂播撒量来达到理想的防雹、消雾、消雨等目的,在方法上提供了一些参考.

参考文献

[1] 陈有亮. 非等距时序灰色预测方法及其在岩石力学与工程中的应用[J]. 系统工程理论与实践, 2003, 23(11): 130-134.

[2] 王寒梅, 唐益群, 严学新, 等. 软土地区工程性地面沉降预测的非等距 GM(1,1)模型[J]. 工程地质学报, 2006, 14(3): 398-400.

[3] 谭冠军. GM(1,1)模型的背景值构造方法 and 应用(I)[J]. 系统工程理论与实践, 2000, 20(4): 98-103.

[4] 李翠凤, 戴文战. 非等间距 GM(1,1)模型背景值构造方法及应用[J]. 清华大学学报, 2007, 47(S2): 1 730-1 731.

[5] 罗 党, 刘思峰, 党耀国. 灰色模型 GM(1,1)优化[J]. 中国工程科学, 2003, 5(8): 50-53.

[6] 刘圣宝, 张公让, 李巧巧, 等. 非等间距 GM(1,1)模型背景值的改进及其最优化[J]. 合肥工业大学学报, 2010, 33(11): 1 749-1 751.

[7] 刘 乐, 王洪国, 王宝伟. 基于背景值构造方法的 GM(1,1)模型优化[J]. 统计与决策, 2009(1): 153-155.

[8] 刘思峰, 郭天榜, 党耀国, 等. 灰色系统理论及应用[M]. 北京: 科学出版社, 1999.

[9] Fengxiao Wang. Improvement on unequal interval gray forecast model[J]. Fuzzy Information and Engineering, 2006, 6(1): 119-122.

[10] 戴文战, 李俊峰. 非等间距 GM(1,1)模型建模研究[J]. 系统工程理论与实践, 2005, 25(9): 89-93.

[11] 王丰效, 郭天印. 基于中心逼近的非等距灰色模型[J]. 陕西理工学院学报, 2007, 23(2): 79-80.

[12] 张 蕾. 人工影响天气试验研究和应用[M]. 北京: 气象出版社, 2011: 216.

(上接第 164 页)

[2] Feng Wang, Jianguo Jiang. A novel static frequency converter based on multilevel cascaded H-bridge used for the start-up of synchronous motor in pumped-storage power station [J]. Energy Conversion and Management, 2010, 52(5): 2 085-2 091

[3] 朱义苏, 赵建斌, 王 乐. 呼和浩特抽水蓄能电站机组水泵工况的起动方式及实现[J]. 水电站机电技术, 2012, 35(6): 26-29.

[4] 张 蕾. 白城子泵站电机选型及起动分析[J]. 陕西水利, 2013(4): 141-144.

[5] 姚国辉. 浅谈大电机应用对电力系统稳定性影响[J]. 江西水利科技, 2008, 34(3): 200-203.

[6] 佟 健. 关于电动机直接起动母线电压计算方法的论证[J]. 电气应用, 2012, 31(19): 34-36.

[7] 张勇勤, 雷雳坤, 吴 英. 10 kV 大容量电动机启动对电网电压影响动态模型试验研究[J]. 甘肃科技, 2009, 25(1): 45-48.

[8] 顾 军. 凸极同步电机的 S 函数仿真模型研究[J]. 防爆电机, 2008, 43(6): 23-26.

[9] 潘湘高. 大功率同步电动机的建模与仿真方法研究[J]. 计算机仿真, 2013, 30(3): 231-234.

[10] 钟 声, 王清灵, 马瑶瑶. 基于 MATLAB/SIMULINK 凸极同步电动机的建模与仿真[J]. 机电工程技术, 2007, 36(2): 79-82.

[11] 周 霞, 袁 艳, 张泰山. 同步电动机异步全压启动过程的转矩分析[J]. 机械制造与自动化, 2009, 38(3): 139-140.

[12] 薛太林, 丁文章. 凸极同步电动机定子电量法顺极性投励研究[J]. 电力学报, 2008, 23(4): 301-303.

* 文章编号:1000-5811(2014)05-0169-05

非自治 Gilpin-Ayala 收获系统的优化控制策略

郭海叶, 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:研究了由 Gilpin-Ayala 模型描述的种群系统的优化控制问题. 首先研究在周期环境下的 Gilpin-Ayala 种群系统的收获问题,研究了系统周期解的存在性及稳定性,并利用关于微分系统的极值原理和一些分析技巧,获得了最优控制策略及最优收益的确切表达式. 其次研究了一类非自治 Gilpin-Ayala 收获系统在给定时间范围内的最大收益问题,对于不同的初值条件,获得了最优收获策略,以保证在给定的时间范围内能够获得最大的收获量.

关键词:Gilpin-Ayala 收获系统; 周期解; 优化控制策略; 最大可持续产量

中图法分类号:O175.1 **文献标识码:**A

Optimal control strategy of nonautonomous Gilpin-Ayala harvesting systems

GUO Hai-ye, DOU Jia-wei*

(College of Mathematics and Information Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

Abstract: In this paper, we investigate the optimal control problems of nonautonomous Gilpin-Ayala harvesting models. For a periodic Gilpin-Ayala control system, the existence and stability of positive periodic solution is discussed and by choosing the harvest effort as control variable, the exact expressions of the optimal control strategy and the optimal profit are obtained by maximum principle of differential system and some analysis techniques. Also, by choosing the harvesting rate as control variable, we study a maximum harvesting problem in given time range for a general nonautonomous Gilpin-Ayala system, the optimal harvesting policy is determined respectively for the different initial conditions.

Key words: Gilpin-Ayala harvesting system; periodic solution; optimal control strategy; maximum sustainable yield

0 引言

众所周知, 人类过度开发是造成资源枯竭危机的重要原因, 可再生资源优化管理问题的研究直接关系到资源的可持续发展. 如何利用有限的可再生资源, 实现其可持续开发和利用, 已成为经济管理学家及生态学家们普遍关注的重要问题. 在文献[1,2]中, 作者对可再生资源优化管理的基

* 收稿日期:2014-05-03

基金项目:国家自然科学基金项目(61272435)

作者简介:郭海叶(1989—), 女, 山西大同人, 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

本理论和方法进行了系统的阐述. 文献[3-13]讨论了各类可再生资源的优化控制问题, 其中文献[3-7]研究 Logistic 模型的连续收获及脉冲收获问题. 本文主要研究 Gilpin-Ayala 模型描述的种群系统的优化控制问题.

本文所研究的模型由下面的系统描述:

$$x'(t) = r(t)x(t) - m(t)x^{\theta+1}(t) - h(t) \tag{1}$$

其中 $r=r(t)$ 表示种群的内在增长率, $\theta > 0$ 为常数, $m(t) > 0, m(t)x^{\theta+1}(t)$ 项描述种群生长的密度制约因素. $h(t) \geq 0$ 表示收获函数, 当 $h(t) = 0$ 时, (1)式表示 Gilpin-Ayala 增长模型, 注意到, 当 $\theta=1$ 时, (1)为古典的 Logistic 增长模型, 已有很多文献对其进行了研究. Gilpin-Ayala 模型是 Logistic 模型的推广, 更加符合实际, 研究也更加困难. 文献[14]研究了随机 Gilpin-Ayala 竞争模型的稳定性, 文献[15]研究了具有时滞的 Gilpin-Ayala 系统概周期解的存在性, 文献[16]对于自治的 Gilpin-Ayala 模型系统的最优开发问题进行了研究. 关于系统(1)的优化控制问题的研究结果还不多. 本文主要对非自治 Gilpin-Ayala 模型在几种收获情形下的优化控制策略进行研究, 研究结果推广、改进了文献[16]及关于 Logistic 模型的一些相关结论.

1 周期 Gilpin-Ayala 系统的优化收获策略

本部分主要研究关于 Gilpin-Ayala 收获系统的周期优化控制问题. 这时, 系统表示为

$$x'(t) = r(t)x(t) - m(t)x^{\theta+1}(t) - E(t)x(t) \tag{2}$$

其中 $r(t), m(t)$ 为连续可微的 τ - 周期函数, $E(t) \geq 0$ 表示收获努力量, 假设 $E(t)$ 为分段连续的 τ - 周期函数.

1.1 周期解的存在性和稳定性

关于系统(2), 首先研究其周期解的存在性和稳定性.

定理 1 记

$$R = \int_0^\tau (r(t) - E(t))dt$$

则有下面结论:

- (i) 当 $R \leq 0$ 时, 系统(2)的任一具有正初值的解, 当 $t \rightarrow \infty$ 时趋向于 0;
- (ii) 当 $R > 0$ 时, 系统(2)存在唯一的全局渐近稳定的正周期解.

证明: (i) 直接求解(2), 得到

$$x(t) = x(0)e^{\int_0^t (r(s) - E(s))ds} \cdot$$

$$\left(1 + \theta x^\theta(0) \int_0^t m(s) e^{\theta \int_0^s (r(s_1) - E(s_1))ds_1} ds\right)^{-\frac{1}{\theta}} \tag{3}$$

由(3)可知, 当 $R \leq 0$, 且 $x(0) > 0$ 时, 有 $\frac{x(\tau)}{x(0)} = e^R \left[1 + \theta x^\theta(0) \int_0^\tau m(t) e^{\theta \int_0^t (r(s) - E(s))ds} dt\right]^{-\frac{1}{\theta}} < 1$ 因此, 对于所有具有正初值的解 $x(t)$, 当 $t \rightarrow \infty$ 时, $x(t) \rightarrow 0$, 即种群趋于灭绝.

(ii) 对系统(2)作变换, 令 $x = z^{-1/\theta}$, 得到非齐次线性方程

$$z'(t) = -\theta[r(t) - E(t)]z(t) + \theta m(t) \tag{4}$$

易知, 在 $R > 0$ 的条件下, 系统(4)有唯一的正周期解, 记为 $z_p(t)$, 且 $z_p(t)$ 为全局渐近稳定的. 因此系统(2)存在唯一正周期解 $x_p(t) = z_p^{-1/\theta}(t)$.

设 $x(t)$ 为系统(2)的任意一个给定的具有正初值的解, 则 $z(t) = x^{-\theta}(t)$ 为(4)的解. 由于

$$d(z) := \inf_{t \geq 0} z(t) > 0, d(z_p) := \inf_{t \geq 0} z_p(t) > 0$$

则有

$$\begin{aligned} |x(t) - x_p(t)| &= \left| \frac{1}{z^{1/\theta}(t)} - \frac{1}{z_p^{1/\theta}(t)} \right| \leq \\ &= \frac{|z^{1/\theta}(t) - z_p^{1/\theta}(t)|}{[d(z)d(z_p)]^{1/\theta}} \end{aligned}$$

由于(4)的解 $z_p(t)$ 是全局渐近稳定的, 根据上式可知(2)的正周期解 $x_p(t)$ 也是全局渐近稳定的. 证毕.

1.2 最优收获策略

下面讨论系统(2)的最优收获问题. 选取 $E(t)$ 为控制变量, 其允许集为由满足下面条件的函数 $E(t)$ 构成的集合 G : $E(t)$ 为分段连续的 τ - 周期非负函数, 且 $E(t)$ 的取值应使系统(2)具有全局渐近稳定的正周期解, 即要求 $E(t)$ 满足

$$\int_0^\tau (r(t) - E(t))dt > 0 \tag{5}$$

控制目标是要求在一个周期内的总收获量最大, 即目标泛函为

$$J(E(t)) = \int_0^\tau E(t)x(t)dt \tag{6}$$

其中 $x(t)$ 为系统(2)对应于 $E(t)$ 的唯一正周期解, 即有

$$x(0) = x(\tau) \tag{7}$$

如果存在 $E^*(t) \in G$, 使得

$$J(E^*(t)) = \max_{E(t) \in G} J(E(t)) \tag{8}$$

则称 $E^*(t)$ 是一个最优收获策略, 而对应的周期解 $x^*(t)$ 称为最优轨线.

下面将利用极值原理求解优化控制问题(2), (6)~(8).

首先建立 Hamilton 函数为

$$H(x, E, \lambda, t) = E(t)x(t) + \lambda(t) \cdot$$

$$[r(t)x(t) - m(t)x^{\theta+1}(t) - E(t)x(t)]$$

其中 $\lambda = \lambda(t)$ 为协态变量. 由极值原理知, 如果 $E = E^*(t)$ 是一个最优策略, $x = x^*(t)$ 为对应的最优轨线, 则一定存在协态变量 $\lambda(t)$, 满足

$$\begin{cases} \lambda'(t) = -\frac{\partial H(x^*, E^*, \lambda, t)}{\partial x} = -E^*(t) - \\ \lambda(t)[r(t) - E^*(t) - (\theta + 1)m(t)(x^*(t))^\theta] \\ \lambda(0) = \lambda(\tau) \end{cases} \quad (9)$$

并且 $E = E^*(t)$ 要使得 $H(x, E, \lambda, t)$ 取得最大值. 令

$$\frac{\partial H(x, E, \lambda, t)}{\partial E} = (1 - \lambda)x = 0$$

得到 $\lambda = 1$, 将其代入(9)式得到

$$x(t) = \left(\frac{r(t)}{(\theta + 1)m(t)} \right)^{\frac{1}{\theta}} \quad (10)$$

进一步将 $x(t)$ 将代入(2)式得到

$$E(t) = \frac{\theta r(t)}{\theta + 1} - \frac{r'(t)m(t) - r(t)m'(t)}{\theta r(t)m(t)} \quad (11)$$

因此, 我们得到下面定理.

定理 2 如果下面条件

$$r^2(t) > \frac{\theta + 1}{\theta^2 m(t)} [r'(t)m(t) - r(t)m'(t)]$$

满足, 则优化控制问题(2), (6)~(8)存在最优解. 其中最优控制策略 $E^*(t)$ 和最优轨线 $x^*(t)$ 分别由(11)及(10)给出. 这时, 一个周期内的最优收获量为

$$J(E^*(t)) = \frac{\theta}{(1 + \theta)^{1+1/\theta}} \int_0^\tau \frac{r^{1+1/\theta}(t)}{m^{1/\theta}(t)} dt$$

证明: 由系统(2)右端函数的性质及解关于初值及参数的连续依赖性可知优化解一定存在, 而定理的条件保证了 $E^*(t) \in G$, 又由于(11)及(10)给出的 $E^*(t)$ 、 $x^*(t)$ 是满足极值原理的唯一解, 因此其为最优解. 将其代入(6)式, 即可得到最优收获量 $J(E^*(t))$ 的表达式.

定理 1 和定理 2 对文献[16]的主要结论进行了推广.

1.3 自治 Gilpin-Ayala 系统的最优持续收获策略
作为周期系统的一个特殊情形, 考虑下面的自治 Gilpin-Ayala 收获模型:

$$x'(t) = rx(t) - mx^{\theta+1}(t) - h(t) \quad (12)$$

其中 r, m 为正常数.

如果以收获函数 $h(t)$ 作为控制变量, 以系统能获取最大的持续产量为管理目标, 则由定理 2 容易证明下面结论.

定理 3 如果 $r^2 m > (\theta + 1)/\theta^2$ 成立, 对于系统(12), 最优控制函数, 即最优收获率 $h(t)$ 为:

$$h(t) \equiv h = \frac{r\theta}{\theta + 1} \left[\frac{r}{m(\theta + 1)} \right]^{1/\theta}$$

证明: 在模型(12)中, 令 $h(t) = E(t)x(t)$, 则(12)成为(2)的形式. 故由定理 2, 这时最优解为:

$$E(t) = E_{MSY} = r\theta/(\theta + 1)$$

$$x(t) = x_{MSY} = (r/m(\theta + 1))^{1/\theta}$$

进一步, 对于任意给定的时间区间 $[0, \tau]$, 在该区间内各点处由上面最优解所确定的收获率, 即最优收获率为:

$$h = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau E_{MSY} x_{MSY} dt = \frac{r\theta}{\theta + 1} \left[\frac{r}{m(\theta + 1)} \right]^{1/\theta}$$

证毕.

我们注意到, 对于自治的 Gilpin-Ayala 系统(12), 将其作为周期系统(2)的特殊情形考虑(即 $h(t) = E(t)x(t)$)时, 所得到的最优控制策略 $E(t) = E_{MSY}$ 及对应的最优轨线 $x(t) = x_{MSY}$ 均为常函数, 这时, 周期解 $x(t) = x_{MSY}$ 是系统的平衡解. 当 $\theta = 1$, $m = r/K$ 时, 定理 3 的结论推广了[1, 2]中关于 Logistic 模型的一些相关结果.

2 非自治 Gilpin-Ayala 系统的最大收获量问题

本部分考虑一类非自治的 Gilpin-Ayala 收获系统的优化控制问题.

在 $t \in [0, \tau]$ 内考虑下面初值问题:

$$\begin{cases} x' = r(t)x(t) - m(t)x^{\theta+1}(t) - h(t) \\ x(0) = x_0 \end{cases} \quad (13)$$

假设 $r \geq 0, m(t) > 0$, 是连续可微函数, 收获函数 $h(t) \geq 0$ 分段连续. 优化控制问题是: 选择控制变量 $h(t)$, 使得在 $[0, \tau]$ 内, 由下式给出的总收获量最大:

$$J(h(t)) = \int_0^\tau h(t) dt + x(\tau) \quad (14)$$

使得 $J(h(t))$ 能取得最大值的收获函数 $h = h_M(t)$ 及系统(13)相应的解 $x = x_M(t)$ 称为最优解.

从下面的求解过程中可获得控制问题的最优解及最大收获量的具体表达式.

首先, 在 $t \in [0, \tau]$ 内假设下面条件成立:

$$r^2(t) > \frac{\theta + 1}{\theta^2 m(t)} [r'(t)m(t) - r(t)m'(t)] \quad (15)$$

由于在 $t \in [0, \tau]$ 内, 种群增长率为

$$g(x) = r(t)x(t) - m(t)x^{\theta+1}(t)$$

为使 $J(h(t))$ 最大, 显然应该在每个时刻 $t \in [0,$

$\tau]$, 保证 $g(x)$ 尽量大. 为此, 对每个 $t \in [0, \tau]$, 令

$$g'(x) = r(t) - (\theta + 1)m(t)x^\theta(t) = 0$$

可得到

$$x(t) = \left(\frac{r(t)}{(\theta + 1)m(t)} \right)^{\frac{1}{\theta}} := \hat{x}(t) \quad (16)$$

由于

$$g''(x) = -\theta(\theta + 1)m(t)x^{\theta-1}(t) < 0$$

因此, $g(x)$ 在 $x = \hat{x}(t)$ 处取得最大值. 这时, 定义

$$\hat{h}(t) = r(t)\hat{x}(t) - m(t)\hat{x}^{\theta+1}(t) - \hat{x}'(t) =$$

$$\left(\frac{r(t)}{(\theta + 1)m(t)} \right)^{\frac{1}{\theta}} \left(\frac{\theta r(t)}{\theta + 1} - \frac{r'(t)m(t) - r(t)m'(t)}{\theta r(t)m(t)} \right) \quad (17)$$

由假设条件(15), 对于所有的 $t \in [0, \tau]$, 由上式给出的 $\hat{h}(t) > 0$. 为了求得最优收获策略, 需要根据初值 $x(0) = x_0$ 的不同情况, 分下面几种情形考虑:

(i) 假设 $x_0 = \hat{x}(0)$, 则对于所有的 $t \in [0, \tau]$, 由上面给出的 $\hat{h}(t)$, $\hat{x}(t)$ 可以实现, 它们即为最优收获函数及相应的最优种群水平, 即最优解为

$$h_M(t) = \hat{h}(t), x_M(t) = \hat{x}(t), t \in [0, \tau]$$

这时, 最大收获量为

$$Y_M = \int_0^\tau \hat{h}(t) dt + \hat{x}(\tau)$$

(ii) 如果 $x_0 > \hat{x}(0)$, 这时, 为了使从 $x(0) = x_0$ 出发的解能尽快到达 $\hat{x}(t)$, 应该在 $t = 0$ 时进行脉冲收获, 使收获后的种群满足 $x(0^+) = \hat{x}(0)$. 而当 $t > 0$ 时, 最优解为

$$h_M(t) = \hat{h}(t), x_M(t) = \hat{x}(t), t \in (0, \tau]$$

这时, 最大收获量为

$$Y_M = \int_0^\tau \hat{h}(t) dt + \hat{x}(\tau) + x_0 - \hat{x}(0)$$

(iii) 如果 $x_0 < \hat{x}(0)$, 则在 $t = 0$ 邻近种群水平未能达到 $\hat{x}(t)$, 为了保证每个时刻 $t \in [0, \tau]$ 种群系统的增长率最大, 在种群水平未达到 $\hat{x}(t)$ 之前, 应该停止收获. 记 $u(t)$ 为下面初值问题的解:

$$x'(t) = r(t)x(t) - m(t)x^{\theta+1}(t), x(0) = x_0$$

如果存在 $t = t_1 < \tau$, 使得对于所有的 $t < t_1$, $u(t) < \hat{x}(t)$, 而 $u(t_1) = \hat{x}(t_1)$. 那么最优解应为:

$$h_M(t) = 0, x_M(t) = u(t), 0 \leq t < t_1$$

$$h_M(t) = \hat{h}(t), x_M(t) = \hat{x}(t), t_1 \leq t \leq \tau$$

这时对应的最大收获量为

$$Y_M = \int_{t_1}^\tau \hat{h}(t) dt + \hat{x}(\tau)$$

如果不存在满足上面性质的 t_1 , 则对于所有的 $t \in [0, \tau]$, 选取

$$h_M(t) = 0, x_M(t) = u(t)$$

为最优解, 这时最大收获量为

$$Y_M = u(\tau)$$

3 应用举例

3.1 考虑由下面模型描述的周期 Gilpin-Ayala 收获系统(设周期 $\tau = 2$)

$$x'(t) = (3 + 0.1 \sin(\pi t))x(t) - 0.85x^3(t) - E(t)x(t) \quad (18)$$

假设目标泛函为

$$J(E(t)) = \int_0^2 E(t)x(t) dt \quad (19)$$

由于在 $t \in [0, 2]$ 上,

$$(3 + 0.1 \sin(\pi t))^2 > \frac{3\pi \cos(\pi t)}{40}$$

定理 2 的条件满足. 则由定理 2 可知, 使得目标泛函(19)取得最大值的最优轨线, 最优策略和一个周期内的最优收获量分别为:

$$x^*(t) = \left(\frac{20}{17} + \frac{2 \sin(\pi t)}{51} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$E^*(t) = 2 + \frac{\sin(\pi t)}{15} - \frac{\pi \cos(\pi t)}{60 + 2 \sin(\pi t)}$$

$$J(E^*(t)) = \frac{20}{3\sqrt{255}} \int_0^2 (3 + 0.1 \sin(\pi t))^{\frac{3}{2}} dt$$

3.2 考虑由下面模型描述的非自治 Gilpin-Ayala 收获系统(设 $\tau = 1$)

$$x'(t) = 0.8x(t) - (t + 1)x^5(t) - h(t) \quad (20)$$

假设目标泛函为

$$J(h(t)) = \int_0^1 h(t) dt + x(\tau) \quad (21)$$

由于当 $t \in [0, 1]$ 时,

$$0.64 > -\frac{1}{4(t+1)}$$

条件(15)满足, 则由(16), (17)式定义的 $\hat{x}(t)$ 及 $\hat{h}(t)$ 为:

$$\hat{x}(t) = \left(\frac{4}{25(t+1)} \right)^{\frac{1}{4}}$$

$$\hat{h}(t) = \left(\frac{4}{25(t+1)} \right)^{\frac{1}{4}} \left(0.64 + \frac{1}{4(t+1)} \right)$$

由上式可知 $\hat{x}(0) = 0.6325$, 由上节的讨论结果, 对于下面不同的初值 $x(0) = x_0$, 分别可得到相应的最大收获量为:

(i) 当 $x_0 = 0.6325$ 时, 最大收获量为

$$Y_M = \int_0^1 \hat{h}(t) dt + \hat{x}(1) = 0.4686 + 0.5318 = 1.0004$$

(ii) 当 $x_0 = 1$ 时, 最大收获量为

$$Y_M = \int_0^1 \hat{h}(t) dt + \hat{x}(1) + x_0 - \hat{x}(0) =$$

$1.000\ 4+1-0.632\ 5=1.367\ 9$

(iii)当 $x_0=0.5$ 时,种群在 $t_1=0.349\ 2$ 时刻达到 $\hat{x}(0)$,最大收获量为

$$Y_M=\int_{0.349\ 2}^1 \hat{h}(t)dt+\hat{x}(1)=0.287\ 0+0.531\ 8=0.818\ 8$$

(iii)当 $x_0=0.3$ 时,种群在 $t_1=1.065\ 1>1$ 时刻达到 $\hat{x}(0)$,这时可求得上节给出的 $u(t)$ 为

$$u(t)=x_0e^{\int_0^t r(s)ds}\cdot\left(1+\theta x_0^{\frac{\theta}{\theta-1}}\int_0^t m(s)e^{\theta\int_0^s r(s_1)ds_1}ds\right)^{-\frac{1}{\theta}}$$

因此,该种情形下,最大收获量为

$$Y_M=u(1)=0.612\ 5$$

4 结论

本文研究了几类非自治的 Gilpin-Ayala 收获系统的最优控制策略.首先利用微分系统的极值原理获得了周期收获系统的优化控制策略,在定理 2 的条件成立时获得了最优控制策略及可持续的最优收获量的具体表达式.其次研究了一类在给定时间区间内,需要根据具体的初值条件确定其最大收获量的收获策略控制问题.我们以保证该时间区间内各点处的增长率最大为基础,在各种初值情况下分别获得了最优解和最大收获量的具体表达式.由于本文所研究的模型比较广泛,所用的研究方法和所获得的结论对于资源管理者制定优化管理决策提供了理论依据,具有重要的实际意义.

参考文献

[1] Clark C W. Mathematical bioeconomics; the optimal management of renewale resources[M]. New York: Wiley, 1990.
[2] 陈兰荪,孟新柱,焦建军.生物动力学[M].北京:科学出版

社,2009.
[3] Cookel K L, Witten M. One-dimensional linear and logistic harvesting models[J]. Math. Model, 1986, 7(2-3): 301-340.
[4] Gao S J, Chen L S, Sun L H. Optimal pulse fishing policy in stage-structured models with birth pulses[J]. Chaos Solutions Fractals, 2005, 25(5): 1 209-1 219.
[5] Tang S Y, R A Cheke, Xiao Y N. Optimal impulsive harvesting on non-autonomous Beverton-holt difference equations[J]. Nonlinear Anal; Theory Methods, 2006, 65(12): 2 311-2 341.
[6] Xu C L, Mark S, Boyce D, et al. Harvesting in seasonal environments[J]. Math. Biol, 2005, 50: 663-682.
[7] Zhang X Y, Shuai Z S, Wang K. Optimal impulsive harvesting policy for single population[J]. Nonlinear Anal; Real World Appl, 2003, 4(4): 639-651.
[8] Zhang Y J, Xiu Z L, Chen L S. Optimal impulsive harvesting of a single species with Gompertz law of growth[J]. Biol. Syst, 2006, 14(2): 303-314.
[9] Elena Braverman, Reneeta Mamdani. Continuous versus pulse harvesting for population models in constant and variable environment[J]. Math. Biol, 2008(57): 413-434.
[10] 鲁红英,王 克. 自治单种群模型及其最优捕获策略[J]. 系统科学与数学, 2004, 24(2): 200-205.
[11] 王战平,赵 春. 一类周期种群系统的稳定性分析及最优控制问题[J]. 生物数学学报, 2008, 23(2): 225-230.
[12] Dong L Z, Chen L S, Sun L H. Optimal harvesting policies for periodic Gompertz systems[J]. Nonlinear Anal; Real World Appl, 2007, 8(2): 572-578.
[13] 王丽敏,谭远顺. 周期 Gompertz 生态系统中的最优脉冲控制收获策略[J]. 系统科学与数学, 2007, 27(4): 520-528.
[14] Lian B S, Hu S G, Wang H C. Stability of stochastic Gilpin-Ayala competition models[J]. Math. Appl, 2007, 20(2): 408-414.
[15] 胡 猛,王 健. 一类时滞 Gilpin-Ayala 系统的概周期解的存在性[J]. 兰州理工大学学报, 2013, 39(1): 142-146.
[16] 张晓颖,李晚霞. 单种群生物资源的最优开发[J]. 长春大学学报, 2001, 11(6): 20-22.

《陕西科技大学学报(自然科学版)》 再次入选中国科技核心期刊

科技部中国科学技术信息研究所“2014 年中国科技论文统计结果发布会”于 2014 年 9 月 26 日在北京召开. 会议发布了《2014 年版中国科技期刊引证报告(核心版)》、《2014 年版中国科技期刊引证报告(扩刊版)》等系列报告.

报告对我国发表的国际论文数量、国际论文被引用情况、国内发表论文数量、国内论文被引用情况、我国各学科领域论文分布和影响、我国各地区论文分布和影响、我国各类型机构论文分布和影响、我国国际合著论文情况、我国高影响科技论文

情况、我国科技期刊有关指标等进行了统计分析.

《2014 年版中国科技期刊引证报告(核心版)》公布了 1989 种中国科技核心期刊.《陕西科技大学学报(自然科学版)》再次入选新一届中国科技核心期刊. 截止目前,《陕西科技大学学报(自然科学版)》已经连续十余年入选中国科技核心期刊.

自 1987 年开始,中国科学技术信息研究所每年定期公布中国科技论文发表状况和趋势,并在此基础上拓展到中国专利、科技期刊、学术图书等领域产出情况的统计分析.

