

* 文章编号:1000-5811(2013)01-0001-04

农作物秸秆加工生物质型煤的研究

仝建波, 蔺 阳, 温俊涛, 刘瑛瑛, 何生亮, 程芳玲
(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:生物质型煤具有煤、生物质单独所不具备的可固硫、不冒烟、高热值、高挥发性的综合特性. 本文选用陕西彬长烟煤及当地生物质秸秆为原料, 制备出纯生物质型煤并对该型煤进行物理性能检测, 结果表明: 纯生物质型煤抗压强度、跌落强度较高, 但浸水强度和复干强度差; 通过加入不同量淀粉及无机固化剂对型煤制备工艺进行改进, 得到物理性能较好的生物质型煤, 得出型煤中淀粉的最佳用量为 10%、MgO 最佳用量 4.5%、MgCl₂ 最佳用量为 3.0%.

关键词: 生物质; 型煤; 无机添加剂; 强度

中图法分类号: TQ536 **文献标识码:** A

Crop straw biomass briquette processing research

TONG Jian-bo, LIN Yang, WEN Jun-tao, LIU Ying-ying,
HE Sheng-liang, CHENG Fang-ling

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

Abstract: Biomass compound coal has some special properties such as sulfur fixation, no smoke, higher calorific value, higher volatilizes. This experiment selected Shaanxi Binchang' coal and local biomass straw as the experimental raw material produced the pure biomass briquette and test its physical performance. The results showed that: Biomass compound coal is well in higher compression strength, strength drop, but the flooding strength and re-dry strength is poor. By adding various different amounts of starch and inorganic curing agent improve the process of making biomass briquette, which had the higher physical properties. Besides, by comparing to learned in the coal briquette starch optimum amount of 10%, MgO optimum amount of 4.5%, MgCl₂, optimum amount of 3.0%.

Key words: biomass; briquette; inorganic additives; strength

0 引言

煤炭是一次能源的重要组成部分,但是煤炭的大量使用,不可避免地产生一系列环境污染问题,对于生态平衡和人类生存有着极大的危害;同时我国的农作物秸秆生物质资源是非常丰富的可再生

能源之一,但大多数秸秆用作民用燃料进行直接燃烧,而热效率只有 6%~10%,部分地区还有秸秆就地焚烧现象,造成了资源的浪费和环境的污染^[1-3].

生物质型煤是指破碎成一定粒度和干燥到一定程度的煤与可燃生物物质,按一定比例掺混,利用

* 收稿日期:2012-10-20

基金项目:国家自然科学基金项目(21275094);榆林市科技计划项目;陕西科技大学研究生创新基金项目

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

生物质中的木质素、纤维素、半纤维素等与煤粘结性的差异,在高压下压制而成的型煤^[4-6]. 生物质型煤技术是开发利用煤和生物质能的新途径,它充分利用了煤和生物质的自身优势,便于保证燃料热值,利于克服常规型煤性能的不足,更重要的是生物质纤维的网络连接作用可省去粘结剂的使用,也没有后续烘干工序,因此能大大降低加工成本. 河南理工大学和清华大学,在生物质型煤成型方法、燃烧特性和减少大气污染等方面进行了研究^[7-10],结果表明生物质型煤综合性能良好,生物质型煤技术对生物质能大规模的工业化利用提供了可能的有效途径^[11]. 因此,以生物质制备型煤可提高能源利用率和减少因简单直接燃烧带来的环境污染问题,而且以生物质作为型煤粘结剂不仅会增加型煤的机械强度,也会明显降低型煤的着火温度. 本文探讨在制备生物质型煤过程中添加淀粉与无机固化剂,生物质型煤各种物理性质包括抗压强度、浸水强度、复干强度、跌落强度的变化情况,并取得了较理想的结果.

1 实验部分

称取一定量玉米秸秆于三口烧瓶、加入一定量质量浓度为 1.5% 的氢氧化钠溶液,在精密增力电动搅拌机上搅拌并水浴加热至 82 ℃,加热 2.5 h 后,将溶液转入 250 mL 烧杯中;然后取一定量淀粉加入 100 mL 烧杯,在 80 ℃ 水浴中加热并不断搅拌使其充分糊化,待烧杯中白色混合物变成透明胶状,趁热倒入上述 250 mL 烧杯;最后取 14 g 原煤样(40~60 目 1.4 g,80~120 目 4.2 g,120 目 8.4 g)、1.2 g 硅酸钠、一定质量氧化镁和氯化镁、0.2 g 氢氧化钙于上述 250 mL 烧杯混合均匀,并不断搅拌,待混合物干燥到一定程度,用万能材料试验机以 25 MPa 压力下成型,产品在阴凉通风处干燥. 产品进行物理性能(抗压强度、跌落强度、浸水强度、复干强度)的检测,并对其结果进行讨论分析.

抗压强度的测定:在型煤液压抗压强度测定仪上进行. 将型煤逐个置于规定的实验机的施力面中心位置上. 以规定的均匀位移速度单向施力. 记录型煤开裂时实验机显示施加的压力. 以各个型煤测定值的算术平均值作为生物质型煤的抗压强度,单位 N/个.

跌落强度的测定:依据 GB/T15459 规定的方法进行. 从型煤试样中各取 5 个样品,先称取样品的质量,然后从 2 m 高处自由落下到 12 mm 厚的

钢板上,如此反复跌落 3 次,然后用 25 mm 的筛子进行筛分,将大于 25 mm 部分所占的质量百分数作为型煤的跌落强度.

浸水强度的测定:按照 MT/T749-2007 规定的方法进行. 测定方法为:将一定数量的型煤放在室温的水中浸泡达 24 h 后,取出,逐个置于规定的实验机的施力面中心位置上,以规定的均匀位移速度单向施力,记录型煤开裂时实验机显示的施加力. 以各个型煤测定值的算数平均值作为浸水强度.

复干强度的测定:按照 MT/T749-2007 规定的方法进行. 将一定数量的型煤在室温的水中浸泡 24 h 后取出,在(105±5) ℃ 温度下干燥后冷却到室温,使其达到空气干燥状态. 然后逐个置于规定的实验机的施力面中心位置上. 以规定的均匀位移速度单向施力,记录型煤开裂时实验机显示施加的压力,以各个型煤测定值的算术平均值作为生物质型煤的复干强度.

2 结果与讨论

2.1 生物质型煤的物理性能分析

将型煤样品按不同测试方法进行抗压强度、跌落强度、浸水强度、复干强度测试,测试结果如表 1 所示.

表 1 生物质型煤物性测试数据

	抗压强度	跌落强度	浸水强度	复干强度
	/(N/个)	/%	/%	/%
测试结果	1 157.1	90.6	35.0	27.7
国家标准	630	78	67.3	59.7

从表 1 可知,生物质型煤有较高的抗压强度和跌落强度,均好于国标(GB/T15459 MT/T749-2007). 这主要是由于适宜的 NaOH 改性液浓度,反应时间、反应温度,使秸秆的木质素分解更为完全,产生了更多粘性物质;而浸水强度、复干强度很差,这主要是由于木质素是可溶性多糖、在水中溶解.

2.2 淀粉用量对型煤物理性能的影响

2.2.1 淀粉用量对型煤抗压强度和跌落强度的影响

试验中加入淀粉时,型煤的性质发生变化. 根据所得数据作图,如图 1 所示.

由图 1 可知,加入淀粉后,型煤抗压强度、跌落强度有大幅度提高,这是由于淀粉遇水,高温糊化分子链从有序变成无序交叉缠绕形成网状,网络煤

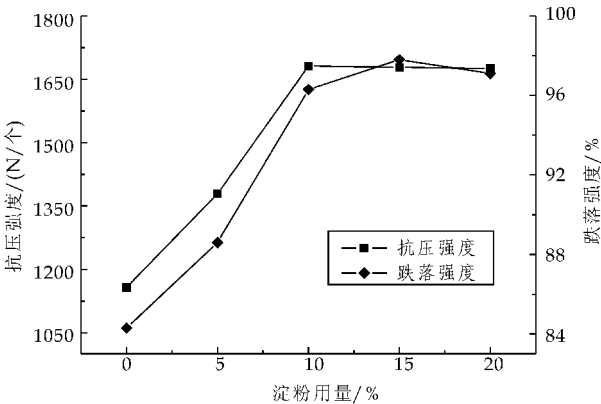


图 1 淀粉用量对型煤抗压/跌落强度的影响

粒并且淀粉带有羟基与煤粒表面发生氢键连接,从而使型煤抗压强度、跌落强度迅速增强.但并不是淀粉用量越多越好,当淀粉用量超过 10% 时,抗压强度、跌落强度基本不变,因为过多的淀粉减小了煤粒之间的作用力,而且可能发生氢键连接的煤粒有限,淀粉用量达饱和.

2.2.2 淀粉用量对型煤浸水强度和复干强度的影响

试验中加入淀粉时,型煤的浸水强度和复干强度发生变化.根据所得数据作图,结果如图 2 所示.

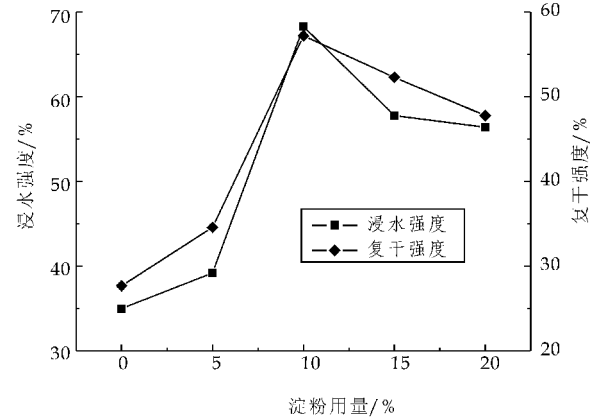


图 2 淀粉用量对型煤浸水/复干强度的影响

由图 2 可知,型煤浸水强度随淀粉用量增加先增大后减小,这是因为淀粉糊化后分子链从有序变成无序交叉缠绕形成网状,增强了型煤防水性,使型煤不被水完全侵蚀,所以随淀粉用量的增加,型煤浸水强度增强,当型煤再次通风干燥后未水解的淀粉交叉缠绕形成网状起到胶粘作用,所以随淀粉用量的增加,型煤复干强度增强.但过多的用量使煤粒之间的作用力减小,型煤遇水发生严重分散,型煤浸水强度降低.由此可知,淀粉用量并不是越多越好,其最佳量为 10%.

通过淀粉用量对型煤物理性能影响的实验,得到淀粉的最佳用量为 10%.此时生物质型煤有较高的抗压强度、跌落强度,其浸水强度、复干强度也得到很大改善.

2.2.3 无机固化剂用量对型煤抗压强度和跌落强度的影响

试验中加入无机固化剂 MgO 、 $MgCl_2$ 时,型煤的抗压强度和跌落强度发生变化.根据所得数据作图,如图 3、4 所示.

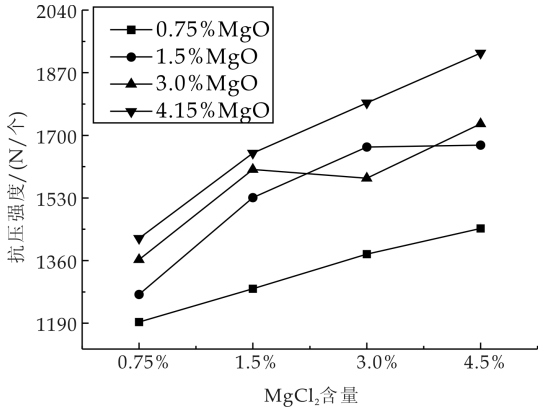


图 3 型煤抗压强度变化与无机固化剂用量图

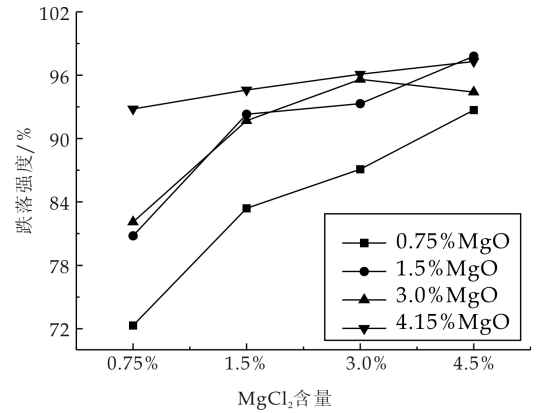


图 4 型煤跌落强度变化与无机固化剂用量图

由图 3、4 可知,加入固化剂量越多型煤抗压强度、跌落强度越好,这是由于无机固化剂 MgO 和 $MgCl_2$ 加入形成 $5Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$ 相为主、 $3Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$ 相及 $Mg(OH)_2$ 共存的 3 种物相,其中 $5Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$ 相是比较稳定的结晶相,是一种具有硬度和防水特征的混合物.当加入型煤成型时所需的水时,三者结合迅速形成 $5Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$ 相,该结晶相呈现微细针状,且随着硬化不断继续,这些微细针状晶体相互交织成网状连接煤粒,使型煤有较高的抗压强度和跌落强度.但不同

配比对型煤的影响情况不同,当 MgO 用量一定时、型煤抗压强度、跌落强度随 MgCl_2 用量的增加而增强.但考虑到无机添加剂过多会增加型煤的灰分,减小型煤的热值,影响型煤在工业生产中的应用,所以 MgO 、 MgCl_2 用量选择遵循少量高效的原则.从图中可知, MgO 最合适用量为 4.5%、 MgCl_2 最合适用量为 3.0%.

2.2.4 无机固化剂用量对型煤浸水强度和复干强度的影响

试验中加入无机固化剂 MgO 、 MgCl_2 时,型煤的浸水强度和复干强度也发生变化.根据所得数据作图,如图 5、6 所示.

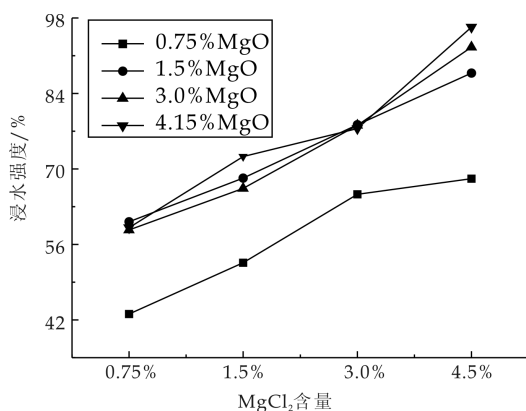


图 5 型煤浸水强度变化与固化剂用量图

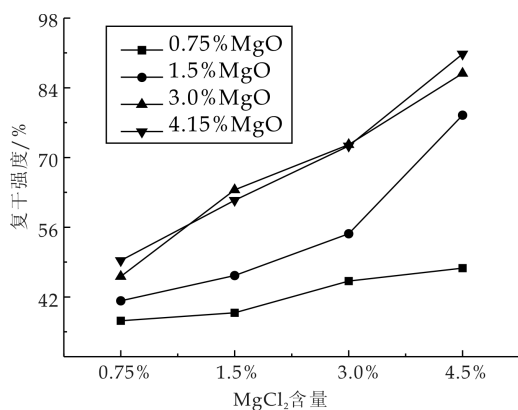


图 6 型煤复干强度变化与无机固化剂用量

由图 5、6 可知无机固化剂 MgO 、 MgCl_2 用量越多,型煤浸水强度与复干强度越好,因为 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 都具有防水特征,使煤粒、生物质秸秆、淀粉在水中发生较小的变化,所以固化

剂 MgO 、 MgCl_2 用量越多型煤浸水强度、复干强度越强.而且通过与国家标准对比,固化剂加入后型煤浸水强度、复干强度均超过国家标准 67.3 和 59.7 的标准.

通过无机固化剂用量对型煤物理性能影响的综合考虑,无机固化剂最佳用量为 MgO 4.5%、 MgCl_2 3.0%.此时型煤有较高抗压强度、跌落强度、浸水强度、复干强度.

3 结束语

生物质型煤抗压强度和跌落强度较高,但浸水强度和复干强度很差,加入淀粉粘结剂与无机固化剂后型煤浸水强度、复干强度得到很大改善,抗压强度、跌落强度更有了进一步提高,从而成功制备出有较高抗压强度、跌落强度、浸水强度、复干强度,性能优良的生物质型煤.并由实验可知,淀粉的最佳用量为 10%,无机固化剂 MgO 用量 4.5%、 MgCl_2 用量为 3.0%.

参考文献

- [1] 李海华,徐志强.我国型煤技术现状分析[J].煤炭加工与综合利用,2008,25(3):30-32.
- [2] 陈贵锋,俞珠峰,成玉琪.中国煤炭加工技术发展的思考[J].洁净煤技术,2001,7(1):9-13.
- [3] Yaman, sahan M, Haykiri-Acm H, et al. Fuel briquettes from biomass-lighte blends[J]. Fuel Processing Technology, 2001,72(1):1-8.
- [4] 王劲草,王景权.生物质型煤粘结剂的研究[J].应用能源技术,2004,20(4):15-16.
- [5] 徐富康,马永亮,郝吉明.生物质型煤工业成型新方法及其影响因素分析[J].环境科学,2001,22(4):81-85.
- [6] 浮爱青,焦红光,湛伦建,等.生物质型煤燃烧特性概述[J].洁净煤技术,2006,12(2):63-66.
- [7] 黄光许,张如意,湛伦建.小麦秸秆作型煤粘结剂的试验研究[J].中国煤炭,2005,31(3):52-54.
- [8] 徐富康,马永亮,常新莲,等.生物质型煤成型技术开发实验研究[J].环境污染与防治,2002,24(5):261-264.
- [9] 陆永琪,徐富康,马永亮,等.生物质型煤固硫添加剂的固硫增强作用[J].环境科学,2002,23(1):26-29.
- [10] 李春桃,龙建,蒋伟,等.复合生物质型煤粘结剂研究[J].中国煤炭,2010,36(2):80-87.
- [11] Yildirim I Tosun. Clean fuel-magnesia bonded coal briquetting[J]. Fuel Processing Technology,2007,88(10):977-981.

* 文章编号:1000-5811(2013)01-0005-05

提高硫酸盐竹浆氧脱木素选择性的研究

殷学风, 李元博, 胡秋影, 夏新兴, 李金宝, 罗 清, 李佩燊, 张美云
(陕西科技大学 轻工与能源学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:研究了在氧脱木素过程中添加不同的助剂、改变助剂的用量以及在氧脱木素前进行预处理等方法提高硫酸盐竹浆氧脱木素选择性. 结果表明:在氧脱木素过程中添加表面活性剂能提高脱木素效率, 但会加剧碳水化合物的降解; 木聚糖酶预处理对提高竹浆氧脱木素选择性有一定的帮助, 但效果不明显; 而蒽醌磺酸钠、磷钨酸及氧脱木素前采用 $\text{HNO}_3/\text{NaNO}_3$ 预处理能显著氧脱木素效率.

关键词:氧脱木素; 选择性; 蒽醌磺酸钠; 磷钨酸; 预处理

中图法分类号:TS745 **文献标识码:** A

Improving the oxygen delignification selectivity of kraft bamboo pulp

YIN Xue-feng, LI Yuan-bo, HU Qiu-ying, XIA Xin-xing, LI Jin-bao,
LUO Qin, LI Pei-yi, ZHANG Mei-yun
(College of Light Industry and Energy, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: It was studied to improve oxygen delignification selectivity of kraft bamboo pulp by adding different additives, changing additives charge and pretreatment prior to oxygen delignification in this paper. The results showed that adding surfactants increased oxygen delignification efficiency, but aggravated the degradation of carbohydrate. The pretreatment of xylanase prior to oxygen delignification improved the oxygen delignification selectivity, but its effect was slight. However, Anthraquinone Sodium Sulfonate, Heteropoly acid and $\text{HNO}_3/\text{NaNO}_3$ pretreatment prior to oxygen delignification improved the oxygen delignification selectivity clearly.

Key words: oxygen delignification; selectivity; Anthraquinone Sodium Sulfonate; Heteropoly acid; pretreatment

0 引言

氧脱木素是在碱性条件下用氧气与浆料进行反应, 使浆料中的木素与各种含氧活性物质发生化学反应, 从而使木素从纸浆中溶解、去除的过程, 可以看作是蒸煮的继续. 早在 1956 年, 苏联学者 Nkitiin 和 Akim 开始研究用分子氧在碱性条件下

对溶解浆进行漂白和精制, 目的是想代替人纤浆制粘胶时的老化过程. 但由于用于浆料漂白时, 纤维素过度降解, 所得纸浆强度太低, 没有获得工业化应用. 1964 年, 法国学者 Robert 等人发现氧碱漂白时添加 MgCO_3 能维持浆的强度. 这一发现, 使氧碱漂白技术迅速实现了工业化. 到七十年代时, 氧漂开始用于南非 Sopoxal 和瑞典 MODO-Cil 氧

* 收稿日期: 2012-11-21
基金项目: 国家发改委重大产业技术开发专项项目(2009-606)
作者简介: 殷学风(1974—), 女, 湖北钟祥人, 讲师, 研究方向: 清洁制浆漂白技术

漂系统.自八十年代起,高剪切中浓混合器和中浓泵的研制成功,使中浓氧漂迅速发展^[1].

通常,氧脱木素用于代替硫酸盐法制浆的最后部分,这时它具有更高的得率、更高的选择性和更低的硫化物产生量等优点.与含氯漂剂的漂白工艺相比,氧气本身清洁而廉价,其漂白废液可直接送碱回收处理;但是与二氧化氯漂白相比,其脱木素选择性比较低.为了避免纤维素过度降解,在商业生产上,单段氧脱木素率大概控制在 50% 左右^[1].让木素脱除率进一步提高,尽可能减少纸浆碳水化合物的降解,对于它的选择性还需做进一步的研究.

有资料显示在氧脱木素中添加化学助剂或氧脱木素前对浆料进行预处理可以提高氧脱木素的选择性^[1-12].因此,本文重点研究了通过添加助剂或预处理来提高硫酸盐竹浆氧脱木素选择性的方法,使竹浆在保证一定强度的前提下,尽可能提高木素脱除效率,降低卡伯值.

1 试验

1.1 试验原料

本次试验原料采用四川永丰纸业股份有限公司硫酸盐法蒸煮的未漂竹浆,其卡伯值为 11.6,粘度为 816.5 mL/g.

1.2 试验方案

试验准备:泡浆→疏解→脱水→匀浆→平衡水分→测定浆料水分.

试验部分采用两种方案.

(1)氧脱木素过程中添加助剂.详细方案为:

竹浆氧脱木素反应在 GSHA-2 型高压反应釜中进行,每次试验的绝干竹浆用量为 50 g,NaOH 用量为 3% (对绝干浆,下同),MgSO₄ 用量为 0.2%.试验前,将浆料、碱液、MgSO₄ 溶液、助剂加入到大烧杯中,补加水至浆浓为 10%,混合均匀后移入到压力反应釜中,加热至浆料温度为 95 ℃,通入 0.5 MPa 的氧气,并保温 120 min.

采用的氧脱木素助剂有蒽醌磺酸钠、表面活性剂 A、表面活性剂 B、蒽醌磺酸钠与表面活性剂混合物、磷钨酸等,各助剂用量均采用 0.5%、1.0% 和 1.5% (对绝干浆)三个试验点,并与不添加助剂的氧脱木素工艺做对比.

(2)氧脱木素前对浆料进行预处理.详细方案有以下两种:

(a)HNO₃/NaNO₃ 预处理:绝干竹浆用量为

50 g,HNO₃/NaNO₃ 混合液(1:1)用量为 2%.试验前,将浆料、HNO₃/NaNO₃ 混合液加入密封塑料袋中,补加水至浆浓为 10%,混合均匀后移入 90 ℃恒温水浴锅中,保温 60 min.

预处理结束后用水洗涤,再在反应釜中进行氧脱木素处理,氧脱木素工艺除不加助剂外,其它同上.

(b)木聚糖酶预处理:绝干竹浆用量为 50 g,木聚糖酶用量为 70 g/t 绝干浆.试验前,将浆料、木聚糖加入密封塑料袋中,补加水至浆浓为 10%,混合均匀后移入 55 ℃恒温水浴锅中,保温 120 min.预处理结束后,后续氧脱木素工艺同上.

1.3 检测与分析

浆料水分的测定参照 GB/T 741-2003,卡伯值的测定参照 GB1546-2004,粘度的测定参照 GB1548-2004,脱木素选择性计算公式如下:

$$\text{木素脱除率} = \frac{\text{漂前卡伯值} - \text{漂后卡伯值}}{\text{漂前卡伯值}} \times 100\%$$

$$\text{粘度降低率} = \frac{\text{漂前粘度值} - \text{漂后粘度值}}{\text{漂前粘度值}} \times 100\%$$

$$\text{脱木素选择性} = \text{木素脱除率} / \text{粘度降低率}$$

2 结果与讨论

2.1 添加助剂对竹浆氧脱木素选择性的影响

2.1.1 蒽醌磺酸钠

采用不同用量的蒽醌磺酸钠,监测浆料性能的变化,并考察其对氧脱木素的选择性的影响,结果见图 1.

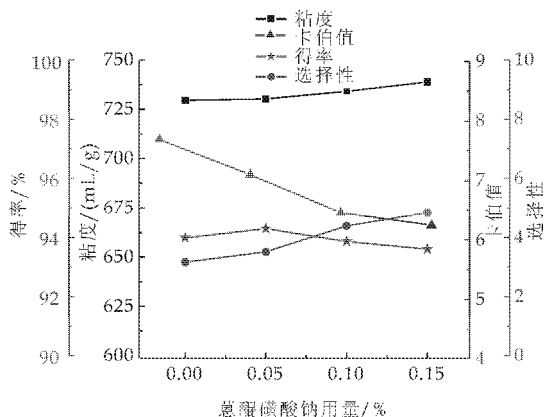


图 1 蒽醌磺酸钠对竹浆氧脱木素效果的影响

由图 1 可以看出,蒽醌磺酸钠对氧脱木素有很好的促进作用.在其用量小于 0.10%,卡伯值降低趋势较快,随着用量的增加,纸浆的卡伯值继续下降,但下降趋势变缓,而粘度则始终逐渐增加,氧脱木素的选择性也因此逐渐提高.

Reitberger 认为氧脱木素过程是由 $O_2 \cdot^-$ 和 $HO \cdot$ 相互作用所控制的,氧脱木素应该在比较温和的条件下进行^[13];付时雨等认为提高 $O_2 \cdot^-$ 的量能够促进纸浆氧脱木素,而对纤维素降解并不严重,从而提高了氧脱木素选择性^[14]. $O_2 \cdot^-$ 是氧分子结合一个电子形成的超氧化物,其电子式为 $\ddot{O} \cdot^-$:
 $\begin{matrix} \times \times \\ \times O \times \\ \times \times \end{matrix}$,具有阴离子和自由基 2 种化学性质;Guay 通过将超氧化物产生的 $O_2 \cdot^-$ 与纤维素模型物甲基- β -D-葡萄糖吡喃糖苷反应,证实了 $O_2 \cdot^-$ 不会降解纤维素.因此,提高 $O_2 \cdot^-$ 的含量能提高脱木素程度及脱木素选择性^[8].

在氧脱木素过程中,氧气分子可以转变成不同形式的含氧自由基,如 $HO \cdot$ 、 $O_2 \cdot^-$ 、 $HOO \cdot$ 等,而加入蒽醌磺酸钠可能改变了系统中氧气分子的转变方向,使其更多地转变为 $O_2 \cdot^-$.由于 $O_2 \cdot^-$ 具有降解、溶出木素的能力,并且对碳水化合物的降解很少,所以蒽醌磺酸钠能在保护纸浆粘度的情况下提高木素脱除率和脱木素选择性,且用量越高,效果越明显.考虑到当其用量超过 0.10% 时,卡伯值下降速度变缓和蒽醌磺酸钠的成本,本研究采用蒽醌磺酸钠的最佳用量为 0.10%.

2.1.2 表面活性剂

试验中采用了两种不同的表面活性剂,即表面活性剂 A 和表面活性剂 B.表面活性剂具有良好的润湿、渗透、乳化、分散性能,能使纤维吸水润胀,减少浆料与液体之间的表面张力,促进化学药品和氧气向纤维内部扩散,从而减少了传质阻力,提高了反应速率^[3,4],也提高了氧脱木素效率,但同时又增大了化学药品和氧气对纤维素及半纤维素作用的几率,导致纸浆的粘度下降.

由于在氧脱木素过程中,表面活性剂 A 与表面活性剂 B 对氧脱木素的反应机理相同,因此两者对浆料性能的影响也类似,即随着表面活性剂用量的增加,其卡伯值、粘度和得率都在下降(见图 2 和图 3).其中,卡伯值随着表面活性剂用量的增加,下降趋势减缓;而粘度则随着表面活性剂用量的增加,下降趋势加剧,尤其是当表面活性剂用量超过 0.10% 时,这种趋势更加明显,因而导致氧脱木素的选择性下降趋势加剧.但由于两种表面活性剂的性质存在差异,两者对浆料性能的影响也不尽相同,其中表面活性剂 B 的选择性要略优于表面活性剂 A,但两者的用量都不宜超过 0.10%.

2.1.3 蒽醌磺酸钠+表面活性剂

将蒽醌磺酸钠与表面活性剂 B 按一定比例混

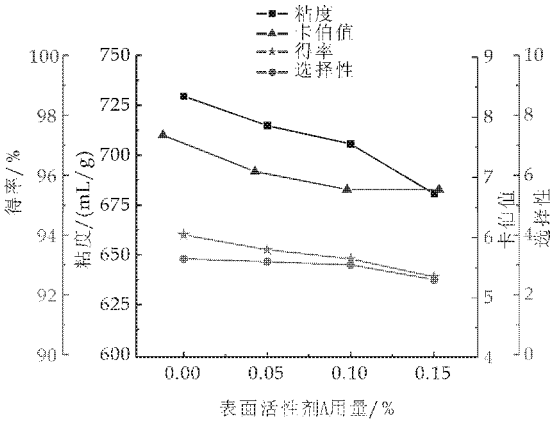


图 2 表面活性剂 A 对竹浆氧脱木素效果的影响

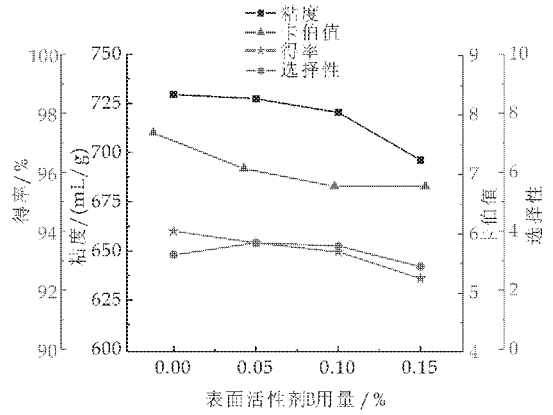


图 3 表面活性剂 B 对竹浆氧脱木素效果的影响

合,监测其对氧脱木素浆料性能的变化,并考察其对氧脱木素的选择性的影响.由图 4 可以看出,混合助剂兼顾了蒽醌磺酸钠和表面活性剂,其氧脱木素后浆料的性质也介于两者单独作为助剂的浆料性质之间,其效果优于纯表面活性剂助剂,次于纯蒽醌磺酸钠助剂.其中,当混合物用量超过 0.10% 时,粘度下降得比较快,氧脱木素选择性有所下降,因此,用量以不超过 0.10% 为宜.

2.1.4 杂多酸(磷钨酸)

杂多酸(Heteropolyacid,简称 HAP)是一类由高对称中心 MO_6 ($M=Mo, W, V$) 单元聚合而成,含有氧桥并具有类似于分子筛笼状结构的多核配位物.由于杂多酸具有强酸性、强氧化性,因此既可以作为酸催化剂,也可以作为氧化催化剂或双功能催化剂.杂多酸的催化活性和选择性可通过变化其组分加以调节,钨铝混配 Keggin 结构的杂多酸用作催化剂时具有较高的催化活性和选择性^[5,6].在好氧的条件下,它会选择性地氧化有机作用物,如下式表示:

$$E_{\text{作用物}}^0 < E_{\text{HPA}}^0 \quad (0.68 \sim 0.71 \text{ v})$$

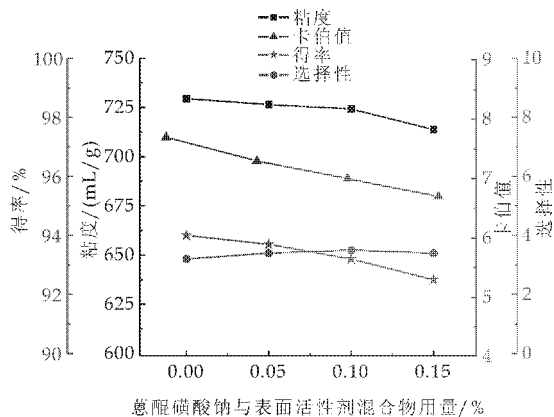
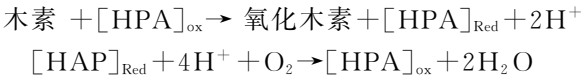


图 4 萘醌磺酸钠与表面活性剂混合物对竹浆氧脱木素效果的影响

而浆料漂白过程的主要作用对象是木素,木素不同的苯酚结构单元的氧化还原电势在 0.45~0.69 v 之间,这表明磷钨酸有足够的氧化还原电势去氧化纸浆中的木素^[10,11]. HPA 氧化木素的反应分为 2 个步骤:



木素经过 HAP 氧化后,几乎完全降解为二氧化碳,只有少量低分子芳香族中间产物,漂白废水可回收再用,有利于漂白过程废水的封闭循环。

本研究采用磷钨酸强化硫酸盐竹浆氧脱木素。由图 5 可以看出,当在氧脱木素过程中,磷钨酸加入量较低(0.05%)时,能明显降低浆料卡伯值,提高浆料粘度、选择性和浆料得率。但随着磷钨酸用量的增加,浆料卡伯值反而略有上升,而粘度和选择性则略有下降,总体效果均有所下降。这可能是因为磷钨酸自身属于酸性,而此次实验是在碱性条件下反应的,相互中和,削弱了药品对浆的作用,导致过量的磷钨酸影响脱木素的效果。因此,磷钨酸用量控制在 0.05% 为最佳。

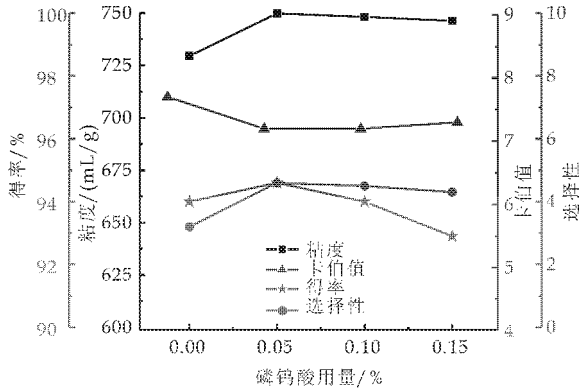


图 5 磷钨酸对竹浆氧脱木素效果的影响

2.2 预处理对氧脱木素的影响

2.2.1 $\text{HNO}_3/\text{NaNO}_3$ 预处理

赵建等研究认为,在酸性条件下, $\text{HNO}_3/\text{NaNO}_3$ 预处理是通过硝化反应,将残余木素的非酚型结构转化为硝化木素结构或木素碎片,然后硝化木素结构通过 β -芳基醚键断裂或脱甲基氧化形成新的酚羟基,而酚型木素结构可以强化后续氧脱木素段木素与氧的反应。另外,硝酸预处理过程中会形成 $\text{NO}_2 \cdot$,其可以和 $\text{HOO} \cdot$ 结合($\text{HOO} \cdot + \text{NO}_2 \cdot \rightarrow \text{HO}_2\text{NO}_2$),保护纤维素不被降解;预处理过程中生成的含氮氧化物(NO 、 NO_2 等)可以把纤维素分子上的羟基氧化成羧基,从而减少氧脱木素过程中碱性水解和剥皮反应的发生。因此,可大大提高后续氧脱木素段脱木素的选择性,且浆料具有很高的黏度^[15]。

本研究采用 $\text{HNO}_3/\text{NaNO}_3$ 预处理氧脱木素与未预处理氧脱木素相比,其浆料卡伯值有所下降,而其粘度则有明显上升,选择性提高显著,见图 6。这与赵建等研究的结果基本一致,但 $\text{HNO}_3/\text{NaNO}_3$ 预处理的得率下降较大,分析原因可能是:(1) $\text{HNO}_3/\text{NaNO}_3$ 预处理条件为酸性,造成部分半纤维素水解;(2) $\text{HNO}_3/\text{NaNO}_3$ 预处理后比其它工艺多一段洗涤,增加了部分纤维的流失。

考虑到 $\text{HNO}_3/\text{NaNO}_3$ 预处理时温度并不太高,酸水解程度较低,上述原因(1)应该为次要因素;而试验过程中采用的浆量较少(50 g),洗涤中纤维的流失量会大大高于工厂实际生产时纤维的流失量,上述原因(2)应为主要原因。

因此,在实际生产中如果采用 $\text{HNO}_3/\text{NaNO}_3$ 预处理氧脱木素,会得到更高的浆料得率。无疑,采用 $\text{HNO}_3/\text{NaNO}_3$ 预处理氧脱木素,不失为提高竹浆氧脱木素选择性的好方法。

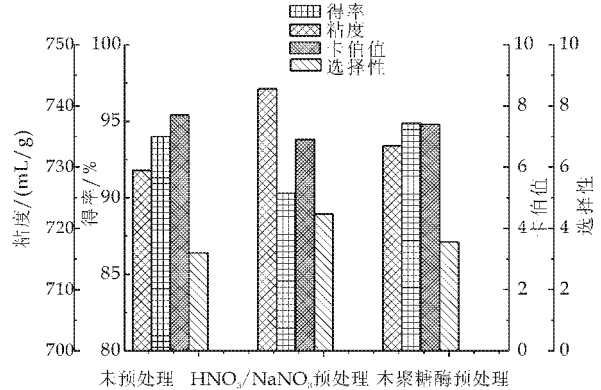


图 6 不同预处理与未预处理氧脱木素的对比

2.2.2 木聚糖酶预处理

在制浆蒸煮后期,伴随着药液浓度的降低,被溶出的木聚糖有一部分又重新回吸到纤维上,沉积在纤维表面,降低了纤维表面的通透性,而这部分回吸的聚糖与残余木素分子形成化学键合的复合体(即 LCC),使得残余木素在后来的纸浆洗涤和漂白中很难去除,这对纸浆的洗涤和漂白过程中化学药品的渗透以及残余木素的溶出起到了屏蔽作用。

而木聚糖酶是一种半纤维素酶,其作用是分解 LCC 复合体分子中的半纤维素部分,使残余木素与半纤维素形成的 LCC 复合体降解,分子聚合度降低,体积减小,有助于残余木素的溶出,提高被漂纤维的通透性,有利于后续的漂白^[12]。

由图 6 可以看出,与未预处理氧脱木素相比,采用木聚糖酶预处理后,浆料卡伯值有所降低,粘度、得率及氧脱木素的选择性均有一定程度的提高。因此,木聚糖酶预处理对提高氧脱木素选择性和浆料质量有一定的效果,但不如 HNO₃/NaNO₃ 预处理效果显著。

2.3 不同处理方式比较

氧脱木素过程中,助剂添加的用量不同,对氧脱木素浆料的性质和脱木素选择性的影响也不同。本部分采用各助剂在最佳用量条件下的氧脱木素结果与不加助剂(即空白)、HNO₃/NaNO₃ 预处理和木聚糖酶预处理的氧脱木素结果进行对比,其中蒽醌磺酸钠、表面活性剂 A、表面活性剂 B 及蒽醌磺酸钠和表面活性剂混合物的最佳用量均为 0.10%,磷钨酸的最佳用量为 0.05%,对比结果见图 7。

方式均能降低浆料的卡伯值、提高氧脱木素效率,但不同助剂或预处理对浆料粘度、选择性的影响差别较大。其中,含有表面活性剂的助剂会降低浆料的粘度,其相应的脱木素选择性会降低或基本维持不变;而其它处理方式则均不同程度地提高了浆料粘度,其相应的脱木素选择性明显提高。

图 7 显示各种处理方式的氧脱木素选择性依次为:磷钨酸>HNO₃/NaNO₃ 预处理>蒽醌磺酸钠>木聚糖酶预处理>混合助剂>表面活性剂 B>空白>表面活性剂 A。其中,磷钨酸、HNO₃/NaNO₃ 预处理和蒽醌磺酸钠等对提高竹浆氧脱木素选择性效果显著。

3 结论

通过本次试验研究,可得出以下结论:

(1)在氧脱木素过程中,添加蒽醌磺酸钠、表面活性剂和磷钨酸等助剂,及氧脱木素前采用 HNO₃/NaNO₃ 预处理和聚糖酶预处理等都能在不同程度上提高氧脱木素效率。

(2)在氧脱木素过程中,添加表面活性剂能促进化学药品和氧气向纤维内部扩散,在提高脱木素效率的同时,会导致碳水化合物的降解。

(3)氧脱木素前采用木聚糖酶预处理,对提高竹浆氧脱木素选择性有一定的帮助,但效果不明显。

(4)在氧脱木素过程中,添加蒽醌磺酸钠或磷钨酸及氧脱木素前采用 HNO₃/NaNO₃ 预处理均能有效保护碳水化合物,且能显著提高氧脱木素的选择性。

参考文献

[1] 关庆芳,刘明友. 酸盐硬杂木浆助剂强化氧脱木素的研究[D]. 广州:华南理工大学,2011:6,10.
[2] 陈德智,童国林. 纸浆氧脱木素过程强化氧脱木素率的研究[D]. 南京:南京林业大学,2010:6.
[3] 刘明友,关庆芳. 复配表面活性剂用于强化氧脱木素[J]. 纸和造纸,2010,29(9):31-34.
[4] 姚献平,郑丽萍. 表面活性剂在造纸工业中的应用[J]. 精细化工,2001,18(3):165-169.
[5] 莫佳琳,付时雨. 杂多酸催化氧脱木素[J]. 中国造纸,2003,22(9):53-56.
[6] 王雅珍,马立群. 杂多酸的催化、阴聚作用[J]. 精细化工,2000,17(4):228-231.
[7] 黄六莲,陈礼辉,张建春,等. 碱性木聚糖酶在中小径竹 KP 浆漂白中的应用[J]. 林业科学,2007,43(3):96-102.

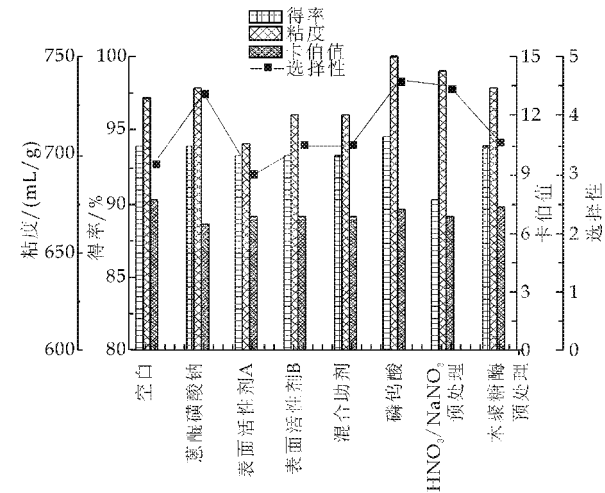


图 7 不同处理方式结果的对比

由图 7 可以看出,与空白试验相比,各种处理

* 文章编号:1000-5811(2013)01-0010-05

基于多元质量控制限的卷烟 均质化评价方法研究

石凤学¹, 张 涛¹, 张 强¹, 王浩雅^{1*}, 孙 力¹, 陈 冉²,
邹 泉², 王理珉¹, 李红武¹, 王晓辉²

(1. 云南烟草科学研究院, 云南 昆明 650106; 2. 红塔烟草(集团)有限责任公司 技术中心, 云南 玉溪 653100)

摘 要:为探讨多点生产卷烟产品多指标相似性评价方法,对 2 个卷烟品牌 A(三类烟)、B(四类烟)在 2009~2010 年的常规质量检测数据中的三个烟气成分指标(焦油、烟气烟碱、CO),进行相似性评价,计算其马氏相似系数和 Hotelling T² 统计量.通过建立两个品牌马氏相似系数与 Hotelling T² 统计量之间的曲线回归模型,确定出两个牌号各生产厂家相似性控制限的置信水平和 σ 倍数.结果表明:A 牌号(三类烟)各生产厂家在焦油、烟气烟碱和 CO 三个指标上的相似性控制限置信水平为 0.999 999 998 985 879, σ 为 6.107 171 74 倍;B 牌号(四类烟)各生产厂家在焦油、烟气烟碱和 CO 上的相似性控制限置信水平为 0.999 999 999 517, σ 为 6.224 531 倍.该相似性控制限的提出为多点生产卷烟产品多指标相似性评价提供方法.

关键词:卷烟产品质量;马氏相似系数;Hotelling T² 统计量;相似性评价

中图法分类号:TS47 **文献标识码:** A

Research on the homogenization evaluation method of cigarette based on multivariate quality control limit

SHI Feng-xue¹, ZHANG Tao¹, ZHANG Qiang¹, WANG Hao-ya^{1*}, SUN Li¹,
CHEN Ran², ZOU Quan², WANG Li-min¹, LI Hong-wu¹, WANG Xiao-hui²

(1. Yunnan Academy of Tobacco Science, Kunming 650106, China; 2. R&D Center, Hongta Tobacco Group Co. Ltd., Yuxi 653100, China)

Abstract: In order to explore the evaluation method for multiple indexes with same brand cigarette from multi-point production, 3 indexes(Tar, nicotine, CO) values of the cigarette of A brand(third kind of cigarettes) and B brand(fourth kind of cigarettes) from the regular quality during 2009~2010 was evaluated in the similarity. The curve regression models of two brands are established by caculated Mahalanob similarity coefficient and Hotelling T² statistic. Finally, the Control Limit (confidence level and times of σ) of similarity with two brands is determined thourgh established models. The results showed that the Control Limit confidence level is 0.999 999 998 985 879 and 6.107 171 74 times of σ in 3 indexes (Tar, nicotine, CO) of the cigarette of A brand(third kind of cigarettes)from multi-point production, and the Control Limit confidence level is 0.999 999 999 517 and 6.224 531 times of σ in 3 indexes(Tar, nicotine, CO)of the cigarette of B brand(fourth kind of cigarettes)from multi-point production. Based on the Control Limit of similarity with two brands is determined,

* 收稿日期:2012-10-28
基金项目:云南中烟工业公司科技项目(2010JC07)
作者简介:石凤学(1964—),男,云南景谷人,高级工程师,本科,研究方向:烟叶原料研究
通讯作者:王浩雅(1983—),女,黑龙江鸡西人,研究实习员,研究方向:烟叶原料研究

which provides a method for evaluating of similarity in multiple indexes of the cigarette of same brand from multi-point production.

Key words:cigarettes quality; Mahalanobis similarity coefficient; Hotelling T^2 statistic; similarity evaluation

0 引言

卷烟是质量多特性产品,很难做到均质,因此如何科学地评价多点生产卷烟产品的均质化程度,从而对实际生产进行指导是当前的热点问题,为此,前人展开了大量相关研究^[1-6].但是,从目前的研究情况来看,对不同卷烟牌号质量均质化评价的置信区间(允许的波动范围 σ 倍数)方法研究较少.鉴于此,本文以两个卷烟牌号不同生产厂家常规质量检测数据为材料,以焦油、烟气烟碱和 CO 三个指标为评价指标,提出两个牌号质量均质化评价的置信区间(允许的波动范围 σ 倍数),以期为多点生产卷烟产品质量均质化评价提供合适的统计分析方法.

1 材料与方法

1.1 材料

某集团多点生产的 2 个卷烟品牌 A(三类烟)、B(四类烟)在 2009~2010 年的常规质量检测数据,包括全国 14 个不同卷烟厂的 A 品牌 109 个样本数据和全国 12 个不同卷烟厂的 B 品牌 86 个样本数据.

1.2 方法

1.2.1 马氏相似系数计算方法

在 R 中计算马氏距离,其相似系数换算方法如下^[7]:

$$C_{ij}=1/(1+d_{ij}) \tag{1}$$

上式中第 i 个样本与第 j 个样本间的马氏距离记为 d_{ij} ,第 i 个样本与第 j 个样本间的马氏相似系数记为 C_{ij} .

1.2.2 指标选取

根据 GB5606《卷烟》规定的卷烟质量评价指标,选取盒标三个烟气成分(焦油量、烟气烟碱量、CO)作为卷烟产品相似性评价指标.

1.2.3 分析方法

使用 R 语言^[8]中的 qcc、ecodis 程序包^[9]和 Excel 2003 进行数据处理和统计分析.

2 结果与分析

2.1 A、B 牌号卷烟产品在各生产厂家中批间、厂间的马氏相似系数评价

由表 1 可知,14 个厂家各自生产的 A 牌号厂内批间的马氏相似系数均在 0.14 以上,平均马氏相似系数为 0.18(标准差为 0.11);12 个厂家各自生产的 B 牌号厂内批间的马氏相似系数均在 0.14 以上,平均马氏相似系数为 0.18(标准差为 0.09).

根据休哈特的质量控制图理论,围绕中心值上下波动 3 倍标准偏差属于正常波动,超出 3 倍标准偏差范围的波动是异常波动.据此可以确定可接受的产品马氏相似系数为马氏相似系数的均值减去 3 倍标准偏差(以下可接受的马氏相似系数计算与此相同)可以计算出 A 牌号各厂家可接受的马氏相似系数(下限)为 0.07,各厂家内批间马氏相似系数数据均大于 0.07;B 牌号各厂家可接受的马氏相似系数(下限)为 0.09,各厂家内批间马氏相似系数数据均大于 0.09.说明 A、B 两个牌号各厂家批间差异比较小,产品质量比较稳定.

表 1 A、B 牌号卷烟产品各生产厂家批间马氏相似系数

卷烟牌号	生产厂家	批次数目	马氏相似系数
A	A1	11	0.14
	A2	4	0.24
	A3	4	0.14
	A4	13	0.14
	A5	12	0.20
	A6	12	0.21
	A7	4	0.22
	A8	12	0.14
	A9	4	0.23
	A10	4	0.14
	A11	4	0.14
	A12	8	0.21
	A13	11	0.21
	A14	9	0.18
平均	—	8	0.18±0.11
B	B1	6	0.18
	B2	6	0.20
	B3	6	0.17
	B4	4	0.14
	B5	11	0.20
	B6	12	0.20
	B7	12	0.22
	B8	4	0.14
	B9	12	0.21
	B10	6	0.19
	B11	4	0.14
	B12	4	0.14
平均	—	7.25	0.18±0.09

由表 2、表 3 可知,A 牌号 14 个厂家间的平均

马氏相似系数最高的厂家是 A13 为 0.38,最低的厂家是 A10 为 0.08,所有 14 个厂家的平均马氏相似系数均高于 0.07 可接受值,说明 14 个厂家间生产的产品在焦油、烟气烟碱和 CO 三指标质量特性之间均质化程度均较好;B 牌号 12 个厂家间的平

均马氏相似系数最高的厂家是 B5 为 0.28,最低的厂家是 B12 为 0.12.所有 12 个厂家的平均马氏相似系数均高于 0.09 可接受值,说明 12 个厂家间生产的产品在焦油、烟气烟碱和 CO 三指标质量特性之间均质化程度均较好.

表 2 A 牌号卷烟产品各生产厂家厂间马氏相似系数矩阵

各厂家	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12	A13	A14
A1	—	0.19	0.21	0.26	0.53	0.47	0.10	0.73	0.13	0.07	0.35	0.45	0.53	0.20
A2	0.19	—	0.14	0.09	0.13	0.12	0.05	0.18	0.10	0.11	0.45	0.26	0.14	0.10
A3	0.21	0.14	—	0.09	0.11	0.18	0.06	0.14	0.16	0.04	0.15	0.13	0.11	0.06
A4	0.26	0.09	0.09	—	0.46	0.48	0.29	0.36	0.14	0.07	0.18	0.28	0.44	0.18
A5	0.53	0.13	0.11	0.46	—	0.40	0.13	0.83	0.11	0.07	0.27	0.48	0.98	0.36
A6	0.47	0.12	0.18	0.48	0.40	—	0.18	0.44	0.22	0.07	0.24	0.32	0.40	0.13
A7	0.10	0.05	0.06	0.29	0.13	0.18	—	0.12	0.16	0.07	0.09	0.12	0.13	0.07
A8	0.73	0.18	0.14	0.36	0.83	0.44	0.12	—	0.12	0.08	0.40	0.66	0.87	0.29
A9	0.13	0.10	0.16	0.14	0.11	0.22	0.16	0.12	—	0.08	0.15	0.14	0.11	0.06
A10	0.07	0.11	0.04	0.07	0.07	0.07	0.07	0.08	0.08	—	0.13	0.12	0.08	0.06
A11	0.35	0.45	0.15	0.18	0.27	0.24	0.09	0.40	0.15	0.13	—	0.71	0.30	0.15
A12	0.45	0.26	0.13	0.28	0.48	0.32	0.12	0.66	0.14	0.12	0.71	—	0.55	0.23
A13	0.53	0.14	0.11	0.44	0.98	0.40	0.13	0.87	0.11	0.08	0.30	0.55	—	0.36
A14	0.20	0.10	0.06	0.18	0.36	0.13	0.07	0.29	0.06	0.06	0.15	0.23	0.36	—
平均	0.32	0.16	0.12	0.25	0.37	0.28	0.12	0.40	0.13	0.08	0.28	0.34	0.38	0.17

表 3 B 牌号卷烟产品各生产厂家厂间马氏相似系数矩阵

各厂家	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B11	B12
B1	—	0.10	0.14	0.16	0.24	0.34	0.19	0.19	0.11	0.12	0.13	0.06
B2	0.10	—	0.19	0.11	0.23	0.17	0.28	0.27	0.27	0.17	0.15	0.30
B3	0.14	0.19	—	0.11	0.43	0.43	0.16	0.11	0.09	0.14	0.73	0.15
B4	0.16	0.11	0.11	—	0.11	0.14	0.09	0.15	0.08	0.52	0.08	0.08
B5	0.24	0.23	0.43	0.11	—	0.71	0.38	0.19	0.16	0.12	0.44	0.11
B6	0.34	0.17	0.43	0.14	0.71	—	0.25	0.17	0.12	0.14	0.39	0.10
B7	0.19	0.28	0.16	0.09	0.38	0.25	—	0.40	0.44	0.10	0.16	0.10
B8	0.19	0.27	0.11	0.15	0.19	0.17	0.40	—	0.43	0.15	0.09	0.10
B9	0.11	0.27	0.09	0.08	0.16	0.12	0.44	0.43	—	0.09	0.08	0.09
B10	0.12	0.17	0.14	0.52	0.12	0.14	0.10	0.15	0.09	—	0.09	0.14
B11	0.13	0.15	0.73	0.08	0.44	0.39	0.16	0.09	0.08	0.09	—	0.11
B12	0.06	0.30	0.15	0.08	0.11	0.10	0.10	0.10	0.09	0.14	0.11	—
平均	0.16	0.20	0.24	0.15	0.28	0.27	0.23	0.21	0.18	0.16	0.22	0.12

2.2 A、B 牌号卷烟产品在各生产厂家中厂间的马氏相似系数与 Hotelling T² 统计量之间的关系

由表 4、表 5、图 1、图 2 可以看出, A、B 两个牌号在各厂家间的平均马氏相似系数与各厂家间由焦油、烟气烟碱和 CO 计算的 Hotelling T² 统计量可建立曲线回归方程.

对于 A 牌号可建立指数方程:

$$\hat{y}_{\text{Hotelling } T^2} = 129.169(e^{-12.393x_{\text{马氏相似系数}}})$$

回归方程的方差分析结果表明,回归方程是极

显著的,各自变量的回归系数均达到了显著或极显著水平;该模型的决定系数 R² 为 0.962,说明该模型可解释总体方差的 96.2%. 由于 A 牌号各厂家可接受的马氏相似系数(下限) 为 0.07,代入该方程可得到 Hotelling T² 统计量为 54.250 47.

对于 B 牌号可建立乘幂曲线模型:

$$\hat{y}_{\text{Hotelling } T^2} = 0.244(x_{\text{马氏相似系数}}^{-2.291})$$

回归方程的方差分析结果表明,回归方程是极显著的,各自变量的回归系数均达到了显著或极显

著水平;该模型的决定系数 R^2 为 0.606,说明该模型可解释总体方差的 60.6%。由于 B 牌号各厂家可接受的马氏相似系数(下限)为 0.09,代入该方

程可得到 Hotelling T^2 统计量为 60.704 41。由此确定了进行多元质量控制图分析各厂家相似性时,A、B 牌号的相似性控制限上限估计值。

表 4 A、B 牌号卷烟产品曲线估计方程的方差分析

卷烟牌号	变异来源	平方和	自由度	均方	F 值	显著性水平
A	回归分析	24.809	1	24.809	307.499	0.000
	残差	0.968	12	0.081		
	总计	25.777	13			
B	回归分析	3.892	1	3.892	15.404	0.003
	残差	2.526	10	0.253		
	总计	6.418	11			

表 5 A、B 牌号卷烟产品曲线估计方程回归系数的显著性检验

卷烟牌号	项目	回归系数	标准误	标准系数	显著性检验	
					T 值	P 值
A	马氏平均相似性	-12.393	0.707	-0.981	-17.536	0.000
	常数项	129.169	24.368		5.301	0.000
B	马氏平均相似性	-2.291	0.584	-0.779	-3.925	0.003
	常数项	0.244	0.235		1.041	0.322

注:A 品牌决定系数 $R^2=0.962$;B 品牌决定系数 $R^2=0.606$ 。

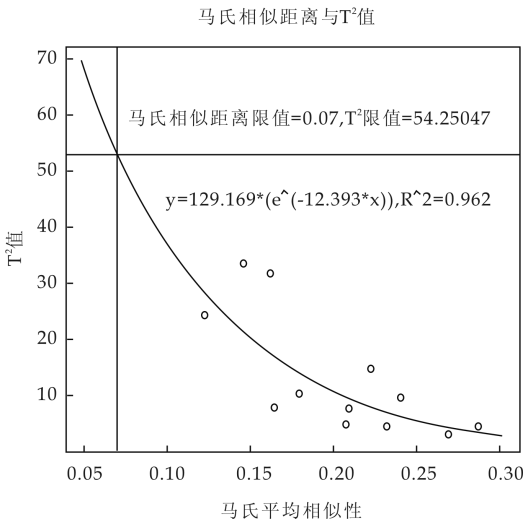


图 1 全国不同卷烟厂 A 品牌 Hotelling T^2 统计量(y)与马氏相似系数(x)的曲线回归关系

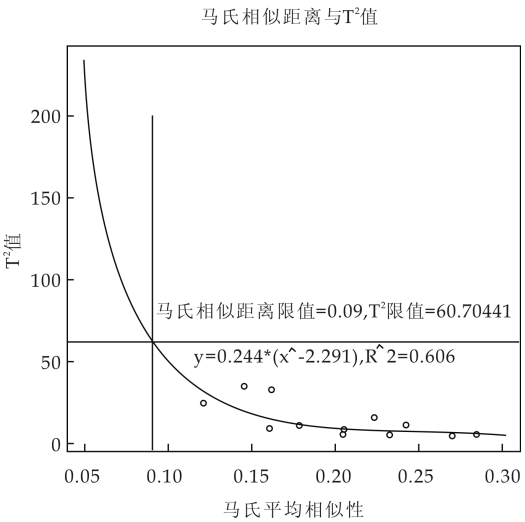


图 2 全国不同卷烟厂 B 品牌 Hotelling T^2 统计量(y)与马氏相似系数(x)的曲线回归关系

2.3 A、B 牌号卷烟产品在各生产厂家中 Hotelling T^2 多元质量控制图

由图 3、图 4 可以看出,A 牌号 14 个生产厂家的焦油、烟气烟碱和 CO 多元控制图—Hotelling- T^2 图中,上实线分别表示相似性控制上限为计算出的 54.250 47,14 个生产厂家均在相似性控制范围内,根据上限值可换算置信水平为 0.999 999 998 985 879, σ 个数为 6.107 171 74;B 牌号 12 个生产厂家的焦油、烟气烟碱和 CO 多元控制图—Hotelling- T^2 图中,上实线分别表示相似性控制上限为计算出的 60.704 41,12 个生产厂家均在相似性控制范围内,根据上限值可换算置信水平为 0.999 999 999 517, σ 个数为 6.224 531。

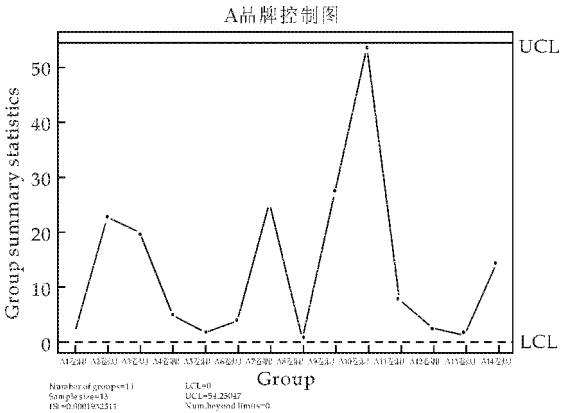


图 3 A 品牌 14 个生产厂家的 3 个指标多元质量控制图—Hotelling T^2 图

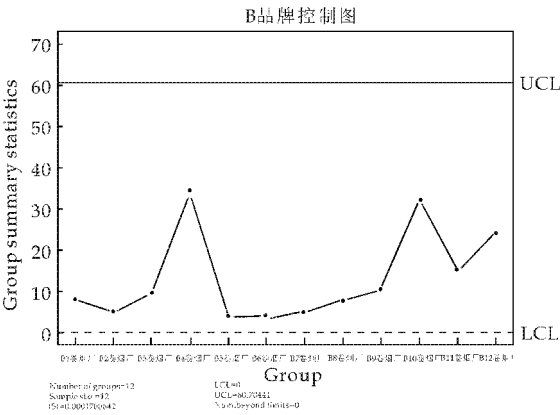


图 4 B 品牌 12 个生产厂家的 3 个指标
多元质量控制图—Hotelling T^2 图

3 结论

综合上述分析结果,确定了 A 牌号(三类烟)各生产厂家在焦油、烟气烟碱和 CO 三个指标上的相似性控制限置信水平为 0.999 999 998 985 879, σ 为 6.107 171 74 倍;确定了 B 牌号(四类烟)各生产厂家在焦油、烟气烟碱和 CO 三指标质量特性上的相似性控制限置信水平为 0.999 999 999 517, σ 为 6.224 531 倍。

该相似性控制限的提出为多点生产卷烟产品质量均质化评价置信区间的确定提供了依据。同时指出不同价类卷烟的相似性控制限(σ 倍数)是不一致的,将来对不同品牌卷烟产品进行多点生产相似性评价时,应采用不同的相似性控制限值(σ 倍数)。

如上所述,卷烟是质量多特性产品,它受卷烟原料、辅料、加工方式、外观标识等多种因素影响,很难做到完全均质。对于卷烟产品的均质化评价,应从定性(允许的质量波动区间)、定量(量化考核均质化程度)结合的方式构建评价方法,科学、合理地评价产品的均质化水平。本研究以质量控制图理论^[10]为基础,计算马氏距离并将其转换为相似系数。其特点是该距离不受量纲的影响,两点之间的

马氏距离与原始数据的测量单位无关,同时排除变量之间相关性干扰,克服了指标间相关性对评价结果的影响。

由于 Hotelling T^2 统计量作为一种传统多元质量控制参数^[11],它既能通过图形进行直观表征,又能通过改变置信水平和 σ 倍数来调节控制限。本研究通过两个品牌各生产厂家间马氏相似系数与各生产厂家间 Hotelling T^2 统计量的关系入手,建立了针对两个品牌的曲线回归方程,由确定的批间马氏相似系数限值计算出 Hotelling T^2 统计量限值,最终确定出两个品牌各生产厂家相似性控制限的置信水平和 σ 倍数,解决了多点生产卷烟产品多指标质量特性相似性控制限范围确定的方法问题。

参考文献

[1] 郝喜良,熊晓敏,万 敏. 利用多特征相似度法分析异地加工卷烟产品均质化[J]. 烟草科技,2009,53(10):17-20.
[2] 张 强,王浩雅,黄 伟. 相似距离分析法在卷烟感官评价分析中的应用[J]. 江西农业学报,2011,23(1):14-17.
[3] 石凤学,王浩雅,张 涛,等. 欧式距离系数在多点生产卷烟产品的均质化评价中的应用[J]. 安徽农业科学,2011,39(20):12 569-12 572.
[4] 崔俊军. 论产品质量均质化——基于卷烟行业视角[J]. 经济与管理,2010,24(4):57-60.
[5] 谢长芹. 卷烟多点生产质量稳定性研究[J]. 现代农业科技,2010,39(22):11-12.
[6] 梁 桐. 卷烟均质化加工技术研究[J]. 黑龙江科技信息,2008,12(35):56,141.
[7] 何晓群. 多元统计分析(第二版)[M]. 北京:中国人民大学出版社,2008.
[8] 薛 毅,陈立萍. R 统计建模与 R 软件[M]. 北京:清华大学出版社,2009.
[9] Luca S. Qcc: An R package for quality control charting and statistical process control[J]. R News, 2004, 4(1):11-17.
[10] Montgomery D. C. Introduction to statistical quality control, 5th ed[M]. New York: John Wiley & Sons. 2005.
[11] Mason R L, Young J C. Multivariate statistical process control with industrial applications[M]. Philadelphia:SI-AM,2002.

(上接第 9 页)

[8] 曹石林,詹怀宇,付时雨,等. 蕙醌磺酸钠用于竹浆氧脱木素的研究[J]. 中国造纸,2006,25(8):5-7.
[9] 刘明友,关庆芳. 复配表面活性剂用于强化氧脱木素[J]. 纸和造纸,2010,29(9):31-34.
[10] 李兵云,张 曾,高 扬,等. 杂多酸(盐)—氧脱木素的新型催化剂[J]. 广东造纸,2000,29(5):39-41.
[11] 李兵云,张 曾,高 扬,等. 杂多酸在纸浆漂白过程中的催化作用[J]. 中国造纸学报,2001,16(1):126-130.
[12] 王秋梅,颜进华,李 雁,等. 改善亚硫酸盐浆氧脱木素选择性的研究[J]. 中华纸业,2011,32(16):61-64.
[13] Torbjörn Reitberger, Yang Erquan, Yoon Byung-Ho.

Formation and involvement of radicals in oxygen delignification studied by the autoxidation of lignin and carbohydrate model compounds[J]. Journal of Wood Chemistry and Technology,2001, 21(4):313-341.
[14] 刘瑞恒,付时雨,詹怀宇. 氧脱木素过程中氧自由基的产生及其脱木素选择性[J]. 中国造纸学报,2008,23(1):90-94.
[15] 赵 建,李雪芝,石淑兰,等. 按木常规 KP 浆和 RDH 浆的氧脱木素研究(III)- HNO_3 和 NaNO_3 预处理对常规 KP 浆氧脱木素的影响[J]. 中国造纸学报,2004,19(1):33-36.



* 文章编号:1000-5811(2013)01-0015-04

反应温度对微波法合成 $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ 光催化粉体及其光催化性能的影响

谈国强, 林 菡, 张丽丽, 黄 靖, 杨 薇

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4VO_3 为原料, 采用微波水热-煅烧两步法合成了片层状结构单斜相 $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ 光催化剂. 以罗丹明 B 溶液为目标降解物, 对不同煅烧温度下合成的 $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ 粉体的光催化性能进行了研究. 结果表明: 随着煅烧温度的升高, 片层状颗粒不断长大, $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ 光催化剂的结晶性能逐渐增强, 粉体的比表面积逐渐减小. 350 °C 和 550 °C 下制备出的片层状粉体分别是由 300 nm 大小及 1 μm 大小的小颗粒和块状颗粒聚集生长而成, 二者都不利于光催化性能的提高; 450 °C 煅烧合成的 $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ 粉体晶化强度良好且粉体间团聚现象较小, 具有较大的比表面积, 光催化反应活性位点多, 有利于光催化反应的进行. 该温度下合成的 $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ 粉体在紫外光照射 240 min 后对罗丹明 B 溶液的降解率可达到 79.0%.

关键词: $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$; 微波水热; 光催化剂性能; 反应温度

中图分类号: TB44; TQ138.1⁺1

文献标识码: A

The effect of reaction temperature on microwave-hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ powders

TAN Guo-qiang, LIN Han, ZHANG Li-li, HUANG Jing, YANG Wei

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

Abstract: Layer-like monoclinic $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ powders were synthesized by microwave-hydrothermal and calcination two-step method with $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and NH_4VO_3 powders as raw materials. The photocatalytic property of the powders at different reaction temperatures by using of Rhodamine-B as evaluation standards was studied. The results show that with the reaction temperatures increased, the size of grain in layer-like monoclinic $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ powders grows and the crystallinity of the $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ powders increases. Meanwhile, the specific surface area of powders reduces gradually. The $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ powders are congregated by 300 nm-scale small grains and 1 μm -scale bulk-like grains respectively at 350 °C and 550 °C, which are harmful to the improvement of photocatalytic property. The $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ powders prepared at 450 °C have good crystallinity and minor agglomerate phenomena. Furthermore, the large specific surface area of the $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ powders prepared at 450 °C results in more photocatalytic active sites, which are conducive to proceed photocatalytic reaction. The $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$

* 收稿日期: 2012-09-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(51172135)

作者简介: 谈国强(1964—), 男, 上海人, 教授, 研究方向: 光催化材料

powders prepared at 450 °C possess the best photocatalytic property, and the decolorizing rate of Rhodamine-B solution is up to 79.0% under the UV-light irradiation for 240 min.

Key words: $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$; microwave-hydrothermal; photocatalytic properties; reaction temperature

0 引言

以半导体材料为催化剂的光催化氧化法是近年来兴起的现代水处理技术,具有高效节能,无二次污染,经济等优点.光催化氧化法处理废水主要是应用半导体材料作光催化剂,在一定光照条件下,半导体表面产生电子-空穴对,吸附在半导体表面的溶解氧、水分子等在电子-空穴对的作用下产生氧化性极强的自由基,与水中的污染物发生反应,使之部分或全部矿化,最终达到净化废水的目的.在众多的半导体光催化剂中, TiO_2 ^[1]光催化剂因其化学性质稳定、成本低、无毒、难溶等优点而被研究最多.然而由于纳米 TiO_2 的太阳能利用率低和量子化效率低等限制了其在环境污染治理上的实际应用.为了促进光催化剂在环境废水治理方面的应用,一方面致力于 TiO_2 改性研究^[2-4];另一方面开发新型光催化粉体^[5]及光催化薄膜^[6],其中,对钒酸盐 MVO_4 ($\text{M}=\text{Bi}, \text{Ag}, \text{In}$ 等)光催化剂材料的研究得到广泛关注^[7-11].多钒铁酸盐($\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$)最开始是作为一种锂电池电极材料^[12,13]来研究的,在光电和发光材料方面已得到广泛的研究与应用,近年来又发现其可作为一种多金属均相芬顿催化可将降解有机污染物^[14].本实验首次采用微波水热-煅烧两步法合成出纯相的单斜型多钒铁酸盐($\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$),以罗丹明 B 溶液为目标降解物,对不同煅烧温度下合成的粉体光催化性能进行了研究.

1 实验

1.1 $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ 粉体的制备

以分析纯 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4VO_3 作为铁源和钒源,按 $\text{Fe}:\text{V}=1:2$ 的摩尔比将 2.5 mmol 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 5.0 mmol 的 NH_4VO_3 分别溶于 25 mL 的去离子水中,经超声分散后加入到 100 mL 的聚四氟乙烯内衬的反应釜中,填充度为 50%,密封反应釜,在 180 °C 保温时间 80 min.冷却后,取出反应釜中的棕色沉淀物,用去离子水洗涤数次至上清液呈中性后用无水乙醇洗涤 2 次,将样品在 75 °C 干燥后,再在空气气氛下以 3 °C/min 的速率从室温升至一定温度并保

温 180 min,即得到了不同煅烧温度下制备的 $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ 粉体.

1.2 样品表征

用 D/Max2550VB+/PC 型 X 射线衍射仪(X-ray Diffractometer, XRD)鉴定粉体的物相, 2θ 的测量范围为 $15^\circ\sim 70^\circ$.用 JSM-6700 型场发射扫描电子显微镜(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)观察粉体的表面形貌.采用贝士德仪器科技(北京)有限公司生产的 3H-2000BET-A 型比表面积分析仪测定粉体的 BET 比表面积.用 SP-756p 型紫外可见分光光度计和 XPA-7 型光化学反应仪测试粉体的光催化性能.以 300 W 的汞灯作为光源,罗丹明 B(Rhodamine-B, Rh-B)的初始浓度为 10 mg/L,催化剂粉体的浓度为 3.0 g/L.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为不同煅烧温度下制备的 $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ 粉体的 XRD 图谱.由图可知,煅烧温度为 300 °C 时,在 25.835° 处出现了非计量比铁钒氧化物 $\text{Fe}_{0.716}\text{V}_{1.284}\text{O}_4$ 相,在 30.636° 处即 (221) 晶面处出现了微弱的 $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ 衍射峰,说明该温度下得到的产物为铁钒氧化物的混相.反应温度为 350 °C 时, $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ 晶体各晶面的衍射峰都已出现, $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ 粉体已有较好的结晶性.随着反应温度的升高,衍射峰强度提高,半高宽变窄,说明 $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ 粉体的结晶性增强,晶粒尺寸增加,在 550 °C 时合成 $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ 粉体的结晶性最好.且合成的粉体与标准卡(PDF No. 39-0893)吻合,属于单斜晶系.

2.2 FE-SEM 分析

图 2 为不同煅烧温度下制备的 $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ 粉体的 FE-SEM 图.当煅烧温度为 300 °C 时,该温度下合成的粉体颗粒大小分布不规则,主要形貌为 200 ~ 600 nm 左右的片层状的颗粒团聚体,其中有大量 50 nm 左右的小颗粒附着在其上.350 °C 以后开始由少量圆形细小颗粒出现,颗粒大小较为规则,为 100 nm 左右的片层状小团聚体.颗粒间有一定

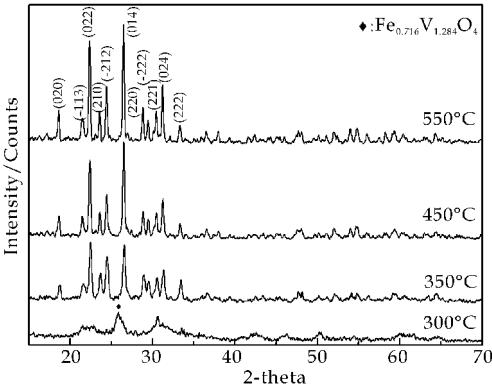


图 1 不同煅烧温度下制备的 $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ 粉体的 XRD 图谱

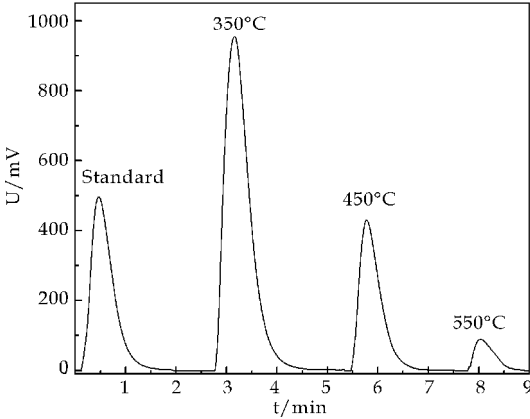
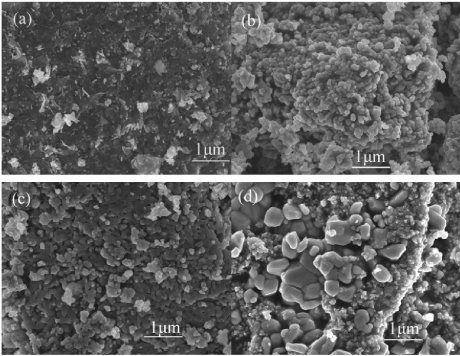


图 3 不同合成温度下合成的 $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ 粉体的参比法脱附曲线图



(a) 300 °C 产物 (b) 350 °C 产物 (c) 450 °C 产物 (d) 550 °C 产物
图 2 不同煅烧温度下制备的 $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ 粉体的 FE-SEM 图

的间隙。随着煅烧温度升高晶化程度逐渐提高,颗粒逐渐长大。450 °C 时粉体的形貌更为规则,为 500 nm 左右的片层状团聚体,空隙在团聚体中分布较为广泛,且颗粒表面较为粗糙。到 550 °C 时,随着温度继续升高,样品结晶程度提高,生成了大粒径晶粒,一部分片状结构继续生长为表面光滑的菱形块状物质团聚在一起,颗粒尺寸为 700 nm~1 μm;另有一部分粉体颗粒仍未细小 100 nm 左右的小颗粒,这一部分颗粒团聚成较大尺寸的密集型大型团聚体,这一变化趋势与上述 XRD 数据分析结果相符。

2.3 比表面积分析

图 3 为不同合成温度下合成的 $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ 粉体的参比法脱附曲线图,350 °C 时制备的 $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ 粉体的比表面积为 19.35 m²/g,450 °C 制备的粉体比表面积为 8.31 m²/g,550 °C 时制备的粉体比表面积为 1.34 m²/g,粉体的比表面积随煅烧温度的升高显著下降,这一结果与 XRD、FE-SEM 结果相符。

2.4 光催化性能的研究

图 4 为以 450 °C 下制备的 $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ 粉体为催化剂时不同时间下罗丹明 B 溶液的紫外-可见光吸收谱图。加入催化剂后,罗丹明 B 溶液在 554 nm 处的主要特征吸收峰发生了一定程度的减弱,这是由于煅烧温度为 450 °C,颗粒大小分布均匀,且团聚程度较小,团聚体中规则地存在缝隙与空洞,催化剂具有较大的比表面积,对于染料分子的吸附量大,发生了一定程度的物理吸附。在紫外光照射降解过程中,554 nm 处的主要吸收峰和 258 nm 处的吸收峰随着时间的延长均逐渐减弱,由于罗丹明 B 为氧杂蒽类染料,其发色团为其整个分子,吸收峰值的变化说明其分子结构发生了变化;而 554 nm 处的主吸收峰发生蓝移,这是由于罗丹明 B 分子被去乙基变为罗丹明。因而能判定罗丹明 B 分子在 $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ 催化剂和光照条件下发生氧化还原反应被降解。

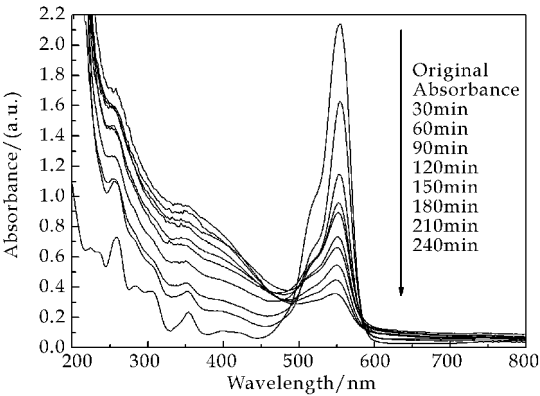


图 4 450 °C 下制备的 $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ 粉体为催化剂时不同时间下罗丹明 B 溶液的紫外-可见光吸收谱图

图 5 为以不同煅烧温度下制备的 $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ 粉

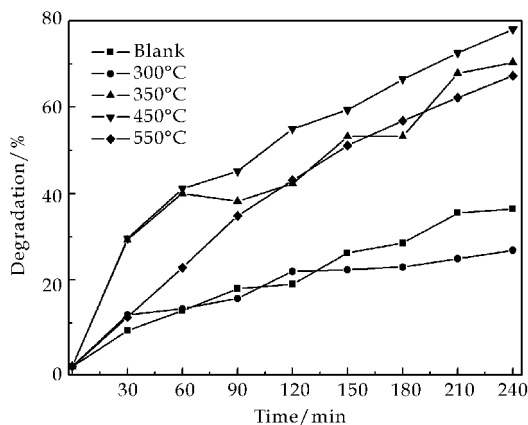


图 5 不同煅烧温度下制备的 $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ 粉体为催化剂时罗丹明 B 溶液的降解率-时间曲线

体为催化剂时罗丹明 B 溶液的降解率-时间曲线。经过紫外光照射 240 min 后,未加催化剂的罗丹明 B 溶液仅被降解了 36.5%,而煅烧温度为 300 °C 的样品由于其组成为铁钒氧化物混相, $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ 相仅有微弱的(221)晶面生长的趋势因而其对于罗丹明 B 分子不具有光催化降解性能,反而阻碍了紫外光的照射,增加了入射光的漫反射,故经紫外光照射 240 min 后降解率仅为 26.8%。而随着煅烧温度的提高,350 ~ 550 °C 制备的单斜型 $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ 光催化剂对罗丹明 B 溶液的降解率均较无催化剂对照组有显著增加,这说明单斜型 $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ 具有良好的光催化活性。由于煅烧温度的提高,晶体晶化程度增大,颗粒长大,量子化效应引起的氧化还原势能降低。另一方面,煅烧温度的提高将导致粉体颗粒间团聚加大,催化剂的比表面积减小,导致光催化活性位点减少;还会引起催化剂表面羟基数量的减少,这将导致空穴与羟基复合率的降低,都会降低光催化活性。因此存在一个最佳煅烧温度。350 °C 煅烧的样品,尽管晶体粒径较小,具有较高的比表面积($19.35 \text{ m}^2/\text{g}$),但由于其晶化程度不如高温煅烧的产物,晶体内具有一定的结构缺陷,而这些缺陷会成为电子和空穴的复合中心,从而导致样品光催化活性较低,经紫外光照射 240 min 后降解率为 69.3%。当煅烧温度升至 450 °C,晶粒结晶程度良好,颗粒大小分布均匀,且团聚程度较小(比表面积为 $8.31 \text{ m}^2/\text{g}$),团聚体中规则地存在缝隙与空洞,因而其催化活性进一步提高,对罗丹明 B 的降解率为 79.0%。煅烧温度继续升至 550 °C 时, $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ 粉体结晶程度最高,颗粒继续生长,片状结构变为表面光滑的菱形块状,且高温导致粉体颗粒间团聚程度加大,使得催化剂具有

较小的比表面积($1.34 \text{ m}^2/\text{g}$),减少了样品的活性位点,对罗丹明 B 溶液的降解率下降到 67%。因此,综合催化剂的晶化程度与团聚因素,450 °C 煅烧的产物具有最优的光催化性能。这与 XRD 和 FE-SEM 分析结果一致。

3 结论

以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4VO_3 为原料,采用微波水热-煅烧法合成了纳米片层状结构单斜相 $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ 光催化剂。350 °C 煅烧的样品,晶体粒径较小,比表面积高,但晶化程度低,晶体内具有一定的结构缺陷,导致样品光催化活性较低,降解率仅为 69.3%;煅烧温度升至 450 °C,晶粒结晶程度良好,颗粒大小分布均匀,团聚程度较小,团聚体中规则地存在缝隙与空洞,具有较高的比表面积,催化活性进一步提高,降解率为 79.0%。煅烧温度升至 550 °C 时, $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ 粉体结晶程度最高,但由于高温使得片状结构颗粒继续生长变为表面光滑的菱形块状,导致粉体颗粒间团聚程度加大,比表面积小,降解率下降到 67%。450 °C 煅烧的产物为晶化良好高比表面积的单斜相多钒铁酸盐($\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$),其具有最优的光催化性能。

参考文献

- [1] Akira F, Kazuhito H, Toshiya W. TiO_2 photocatalysis fundamentals and applications[M]. Tokyo: BKC Inc, 1999: 23-25.
- [2] Anpo M, Takeuchi M. The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation[J]. J Catal, 2003, 216(1-2): 505-516.
- [3] Xu A W, Gao Y, Liu H Q. The preparation, characterization and their photocatalytic activities of rare-earth-doped TiO_2 nanoparticles[J]. J Catal, 2002, 207(2): 151-157.
- [4] Sun H Q, Bai Y, Jin W Q, et al. Visible-light-driven TiO_2 catalysts doped with low-concentration nitrogen species [J]. Solar Energy Mater Solar Cells, 2008, 92(1): 76-83.
- [5] 宋丽花, 谈国强, 郑玉芹, 等. Bi_2WO_6 粉体光催化剂的制备方法及其研究进展[J]. 陕西科技大学学报, 2012, 30(1): 122-125.
- [6] 谈国强, 赵高扬, 王 艳, 等. BiFeO_3 薄膜的图案化制备及性能研究[J]. 陕西科技大学学报, 2012, 30(4): 22-26.
- [7] Zhang X, Ai Z H, Jia F L, et al. Selective synthesis and visible-light photocatalytic activities of BiVO_4 with different crystalline phases[J]. Mater Chem Phys, 2007, 103(1): 162-167.

* 文章编号:1000-5811(2013)01-0019-04

Li₄SiO₄ 高温吸碳材料的制备及性能研究

张超武, 徐 彬, 刘昌涛, 缪金良, 时春晖, 王 芬
(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以水玻璃、碳酸锂等为原料,利用凝胶-固相反应法制备了硅酸锂高温 CO₂ 吸附材料. 用差热-热重技术分析了硅酸锂材料合成过程,确定了合成温度范围,并且对恒温状态下硅酸锂吸附 CO₂ 的性能进行了研究;利用扫描电子显微镜和 X 射线粉末衍射技术分别观察和评价了合成材料的表面形貌与结构特征. 结果表明,可在 700 ℃、16 h 煅烧条件下获得纯净的正硅酸锂材料;制备出的材料在 700 ℃下 CO₂ 吸附量最大,27 min 后饱和吸附量可达 35% 左右,高于 700 ℃则发生 CO₂ 脱附反应.

关键词:硅酸锂;液相法;高温吸收;CO₂

中图法分类号:X781.5 **文献标识码:**A

Preparation and performance investigation of Li₄SiO₄ used as a CO₂-absorbent material at high temperature

ZHANG Chao-wu, XU Bin, LIU Chang-tao, MIAO Jin-liang, SHI Chun-hui, WANG Fen
(College of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Waterglass and Li₂CO₃ were used to fabricate Li₄SiO₄, a sort of CO₂ absorbent material at high temperature, by means of gel-solid phase method. The range of synthesis temperature and the CO₂ absorption ability of the Li₄SiO₄ materials were determined by DSC-TG examination. The crystal structure and microstructure of Li₄SiO₄ materials were characterized by XRD and SEM, respectively. The results showed that the pure Li₄SiO₄ could be prepared at temperature of 700 ℃ for 16 h. The maximum absorption amount was achieved to about 35% (wt) when the samples were kept in CO₂ atmosphere at 700 ℃ for 27 min. Over 700 ℃ of keeping temperature the CO₂ desorption reaction will happen.

Key words: Li₄SiO₄; gel-solid phase method; high temperature absorption; CO₂

0 引言

现代工业的迅速发展,尤其是天然矿物燃料(如煤、石油、天然气等)的燃烧是大气中 CO₂ 含量增加的主要原因. 如何减少全球 CO₂ 的排放量缓解温室效应,关系到人类的生存与发展. 有关数据

显示,全球每年排放 CO₂ 量达 300 亿吨,其中 90 多亿吨成为污染环境的废气,危及人类生存空间. 我国每年二氧化碳排放总量超过 15 亿吨,仅次于美国. 由于电厂产生的 CO₂ 具有排放量大,集中度高特点,所以,发电行业是减排 CO₂ 最重要的领域. 燃煤电厂 CO₂ 的排放方式主要通过烟气道,其

* 收稿日期:2012-09-01
基金项目:国家自然科学基金项目(51072109);陕西省教育厅科研专项项目(11JK-0835)
作者简介:张超武(1958—),男,陕西兴平人,教授,博士,研究方向:功能材料、环境材料

温度一般都在 350 ℃ 以上,而大多数的常规吸碳材料都是物理吸附为主,不适于高温使用,因此,如何制备出一种成本低、吸附性能好的高温 CO₂ 吸附剂,并对其性能进行研究就具有重要的实际意义和应用价值。

正硅酸锂材料是近几年出现的一种新型的高温吸碳材料,在高温条件下,硅酸锂对 CO₂ 的吸附-脱附性能良好^[1,2]。近年来,美国^[3,4]、墨西哥^[5,6]、日本^[7]开始了硅酸锂材料在高温条件下吸附 CO₂ 的研究。这些研究主要采用固相法制备硅酸锂,并探讨了反应机理和影响合成条件等方面的因素。在国内,王银杰^[8-11]、袁文辉^[12]等人也对硅酸锂材料的制备和高温吸附 CO₂ 性能方面进行了研究。

固相法制备硅酸锂材料虽然操作比较简单,但有其自身缺点:反应温度高,反应时间长,而且粉末状原料往往粒度不均,很难混合均匀。这样不仅合成过程能耗高,更重要的是不易得到高纯度产物。本文采用一种凝胶-固相反应法制备硅酸锂材料,即以水玻璃作为硅源制备硅凝胶,再与碳酸锂一起煅烧制备硅酸锂材料。本文还从材料的合成条件和影响因素出发,探讨了凝胶-固相反应法制备硅酸锂材料的制备机理、吸附性能和吸附机理。

1 实验

1.1 硅酸锂材料的制备

通过凝胶-固相反应法合成了硅酸锂材料。采用模数为 $M=2.5$ 的普通工业级水玻璃为硅源, Li₂CO₃ 为锂源。首先是硅凝胶的制备,在不断搅拌下将浓度为 1 mol/L 的稀硫酸加入到一定量水玻璃溶液中,调节 pH 为 6.5 左右得到淡蓝色透明凝胶,再将凝胶静置老化 1 d 后进行洗涤、浸泡,得到硅凝胶,干燥后得到硅酸纳米粉体。然后准确称取物质的量比为 $n(\text{Li})/n(\text{Si})=4$ 的硅酸和 Li₂CO₃ 共同加入到玛瑙研磨中,充分研磨后(研磨时可加入少量乙醇),待溶剂挥发完全,再在空气气氛中,于 700 ℃ 下烧结 16 h 即得到正硅酸锂 Li₄SiO₄ 材料。

1.2 样品的测试与表征

样品的 XRD 测试在一台型号为 DX-2200 的 X 射线衍射仪上进行,铜靶 K α 射线,X-射线波长 $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$,管压 40 kV,管流 40 mA,狭缝 DS,RS 和 SS 分别为 1°,0.3 mm 和 1°,扫描速度为 16°/min,采样宽度为 0.02°。热分析过程采用美

国 TA 公司 TA-5200 差热-热重联用仪,测试在 N₂ 气氛下进行,以 10 ℃·min⁻¹ 的升温速率,由室温升高到 1 000 ℃;等温热分析测试在 CO₂ 气氛下进行。材料的 CO₂ 的最佳吸附温度测试采用咸阳市惠远自动化有限公司的 DZ47-60 管式气氛炉,吸碳气体为瓶装 CO₂。方法是将适量样品盛于瓷舟(使样品尽量平铺在瓷舟中),将瓷舟放入管式气氛炉中,然后采用东莞市塘厦兴宇公司 105837-893 型号手提式真空泵将管式气氛炉抽真空,缓慢向其通入 CO₂ 气体(防止气流过大将样品吹散),反复 2~3 次,使管式气氛炉中保持纯净的 CO₂ 气氛。在一定温度下保温 60 min,待自然冷却后,取出样品测量吸碳前后的质量变化,即确定最佳吸附温度。高温炉采用天津市泰斯特仪器有限公司 SR-JX-4-1 型箱式电阻炉。

2 结果与讨论

2.1 硅酸锂材料合成温度范围的确定

首先采用 DTA-TG 进行热分析,初步确定 Li₄SiO₄ 材料的合成温度。将硅酸粉末和 Li₂CO₃ 以摩尔比为 1:2 的比例混合,制备硅酸锂材料的前驱体记为 X。将 X 于 N₂ 气氛下以 10 ℃·min⁻¹ 的升温速率,由室温升高到 1 000 ℃,其热分析结果见图 1。由图 1 的 TG 曲线可以看出,材料样品从 126 ℃ 左右开始失重,同时在 DSC 曲线上出现一个较小的吸热峰 A,这是吸附水脱除和残留溶剂的挥发所致。从 300 ℃ 左右样品失重比较明显,表明硅酸脱水生成新生态的 SiO₂。大约在 610 ℃ 样品又开始有明显失重,此时为 Li₂CO₃ 的分解反应,由 Li₂CO₃ 分解的部分 Li₂O 与新生态 SiO₂ 反应形成不稳定晶体。在 680~720 ℃ 之间样品失重最快,同时在相应的 DSC 曲线上 709.4 ℃ 有一个很明显的吸热峰 B,表明在此温度范围内生成 Li₄SiO₄ 的反应最剧烈,且形成结构稳定的晶体。样品在该过程中质量损失为 23.01%。以上结果表明 Li₄SiO₄ 的最佳合成温度范围在 680~720 ℃ 之间。

2.2 合成条件对产物形成的影响

图 2 为不同温度下合成产物样品的 XRD 图。

由图 2 可以看出,600 ℃ 下煅烧 16 h 后,产物样品的 XRD 图中存在着 SiO₂ 和 Li₂CO₃ 的衍射峰。说明在此温度下硅酸锂生成反应尚未完全开始,未反应的硅酸在高温下脱水转化为新生态 SiO₂。方程式如式(1):

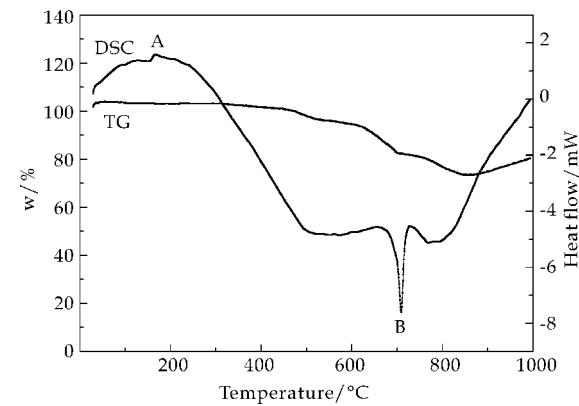


图 1 Li₄SiO₄ 材料样品前驱体的 TG-DSC 曲线

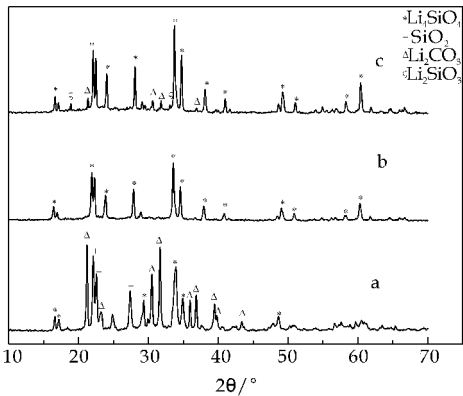
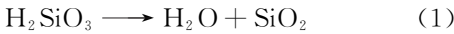
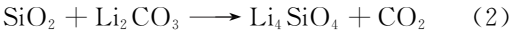


图 2 不同煅烧温度下 Li₄SiO₄ 材料样品的 XRD 图



700 °C 下煅烧 16 h 后,产物样品图谱中除 Li₄SiO₄ 的衍射峰外已没有其他物质的衍射峰,并且衍射峰与 PDF 卡片 76-1085 基本吻合,且峰形尖锐,表明材料生成反应已进行完全,产物的结构属于单斜晶系。主要发生的反应分为两步:第一步如反应方程式(1),第二步如反应方程式(2):



可见,在 700 °C 下煅烧 16 h 即可合成出纯净的 Li₄SiO₄ 材料。800 °C 下烧结 16 h 后,产物样品 XRD 图谱中除了 Li₄SiO₄ 的衍射峰外出现 Li₂SiO₃ 和 Li₂CO₃ 的衍射峰,说明发生可逆反应。反应方程式如式(3):



硅酸锂吸附-脱附 CO₂ 的过程可由双壳机理解释^[13],吸附模型见方程式(3)和图 3。吸附反应开始时,CO₂ 分子先与硅酸锂颗粒表面反应生成偏硅酸锂核和碳酸锂核。随着反应的进行,偏硅酸锂核和碳酸锂核逐渐连接在一起,在硅酸锂表面形成以碳酸锂层在外,偏硅酸锂层在中间的双壳结构。

此后,CO₂ 可以扩散穿过碳酸锂层,与偏硅酸锂层进行反应,同时,未反应的硅酸锂表面又可继续参与反应^[10]。

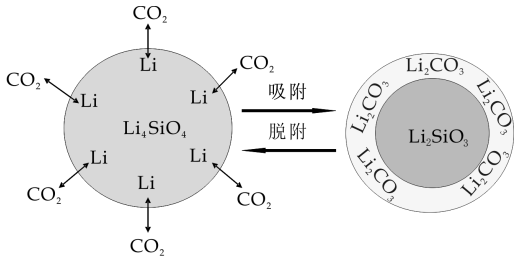


图 3 Li₄SiO₄ 吸附 CO₂ 过程的模型

图 4 为在 700 °C 时不同煅烧时间下样品的 XRD 图,由图 4 可以看出,700 °C 下烧结 8 h 后,产物样品图谱中除了 Li₄SiO₄ 的衍射峰外仍然有 SiO₂ 的衍射峰存在。表明 8 h 煅烧尚不足以使反应进行完全,未反应的硅酸在高温下脱水转化为新生态 SiO₂。700 °C 下烧结 16 h 后,产物样品图谱中除 Li₄SiO₄ 的衍射峰外已没有其他物质的衍射峰,并且衍射峰与 PDF 卡片 76-1085 基本吻合,说明生成反应已进行完全,生成了纯度较高的单斜晶系正硅酸锂。因此,可以确定 700 °C 烧结 16 h 为获得纯度较高的 Li₄SiO₄ 材料的最佳煅烧条件。

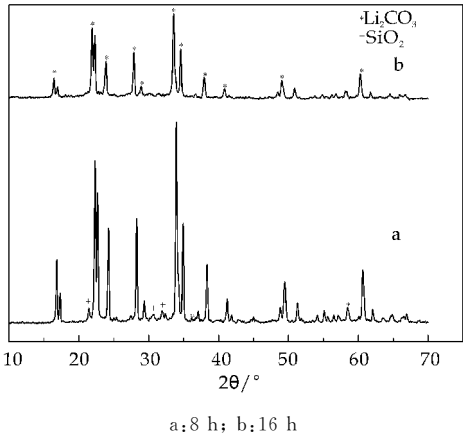


图 4 不同煅烧时间下 Li₄SiO₄ 材料样品的 XRD 图

图 5 为 700 °C, 16 h 煅烧条件所得 Li₄SiO₄ 粉末样品的 SEM 图。

由图 5 可见,在 700 °C, 16 h 煅烧条件下得到的 Li₄SiO₄ 样品,粉末粒度均匀,颗粒尺寸分布在 10~15 μm。并且颗粒上均匀分布着微孔,使样品吸附表面积增大,为样品提供了良好的吸附 CO₂ 环境。

2.3 正硅酸锂材料的 CO₂ 吸附性能

图 6 为 700 °C 下煅烧 16 h 合成的 Li₄SiO₄ 在不同温度下吸附 CO₂ 的热重曲线。

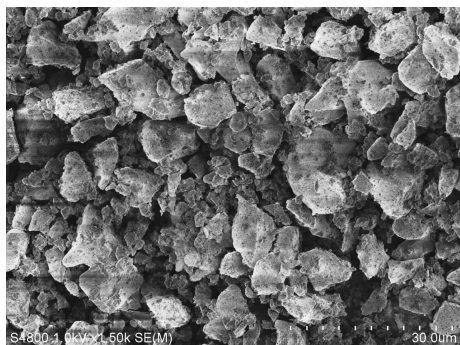


图 5 700 °C, 16 h 煅烧条件下 Li_4SiO_4 粉末 SEM 图

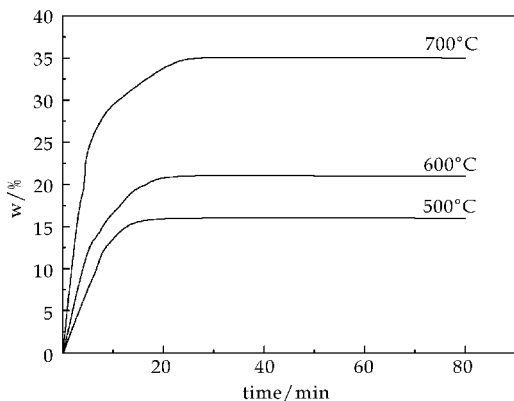


图 6 不同温度下 Li_4SiO_4 样品的 CO_2 吸附热重曲线

从图 6 可以看出 Li_4SiO_4 样品在恒温 700 °C 时, 经过 27 min 基本达到吸附平衡, 材料的样品重量变化量可达到 35% 左右. 在恒温 600 °C 时, 经过 23 min 基本达到吸附平衡, 材料的样品重量变化量可达到 21% 左右. 在恒温 500 °C 时, 经过 20 min 基本达到吸附平衡, 材料的样品重量变化量只达到 16% 左右. 且图 6 中样品总体吸附趋势是随着反应的进行, 吸附速率逐渐减小.

图 7 是该样品在 CO_2 气氛下分别于 500 °C、550 °C、600 °C、700 °C 和 750 °C 下恒温保持 60 min 后的重量变化情况. 由图 7 可以明确看出, 在 500 ~ 550 °C 之间样品重量变化较小, 只有 16% 左右, 表明样品在较低温度下的吸附主要为表面吸附, 吸附量小. 温度上升到 600 °C 以上, 样品的重量变化量逐渐增大. 700 °C 时达到最大值, 重量变化达到 35% 左右, 表明在这一较高温度区间, 材料已不仅仅是表面吸附, 而主要为体内化学吸附, 吸附量大, 并且吸附量大小主要受锂扩散速度的影响^[2]. 测试结果还表明温度高于 700 °C 时, 样品的重量变化量快速变小, 这是因为在更高温度下 Li_4SiO_4 发生了 CO_2 的脱附反应, 其反应机理与吸附过程机理相反.

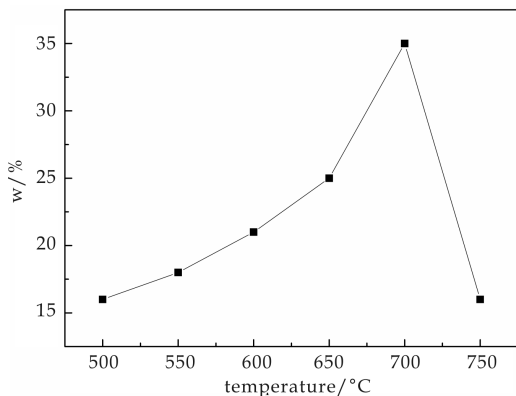


图 7 Li_4SiO_4 样品在不同温度下的饱和吸附量变化

综上所述, 正硅酸锂材料的吸附速率在 500 ~ 700 °C 随温度的升高而增大, 在 700 °C 时吸附速率最快, 饱和吸附量可达 35% 左右, 吸附性能良好.

3 结论

(1) 采用凝胶-固相反应法制备正硅酸锂高温吸碳材料的最佳合成温度范围在 680 ~ 720 °C.

(2) 该方法在 700 °C、16 h 的煅烧条件下可制备出纯净的 Li_4SiO_4 材料, 与文献报导^[11](750 °C) 的单纯固相法相比, 不仅能够降低合成温度, 而且制得的 Li_4SiO_4 纯度高, 粉末粒度均匀, 化学组成均匀. 并且该方法以廉价的钠水玻璃作为硅源, 大大降低了成本.

(3) 由液相法在 700 °C、16 h 的煅烧条件下制得的 Li_4SiO_4 材料, 在 CO_2 气氛下的饱和吸碳量随温度的升高而增大, 在 700 °C 时饱和吸附量最大, 高于 700 °C, 则发生 CO_2 脱附反应.

参考文献

- [1] Nair B N, Buiwood R P, Goh V J, et al. Lithium based ceramic materials and membranes for high temperature CO_2 separation[J]. Progress in Materials Science, 2009, 54 (5): 511-541.
- [2] Essaki k, Muramatus T, Kato M. Effect of equilibrium shift by using lithium silicate pellets in methane steam reforming[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33(17): 455-459.
- [3] Reddy E P, Smirniotis P G. High-temperature sorbents for CO_2 made of alkali metals doped on CaO supports[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(23): 7 794-7 800.

(下转第 32 页)



* 文章编号:1000-5811(2013)01-0023-06

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

刘 辉,董晓楠,孙超超

(陕西科技大学 材料科学与工程学院,陕西 西安 710021)

摘 要:以钛酸正丁酯为钛源,采用一种简单的原位水解技术制备了石墨烯/二氧化钛复合光催化剂.通过 XRD、SEM、TEM、Raman、PL 和 UV-vis 光谱仪等分析手段对产物进行了表征,并测试了该复合光催化剂在可见光区对染料罗丹明 B 的光催化降解性能.实验结果表明:制备的复合光催化剂主晶相为锐钛矿型二氧化钛,石墨烯表面富集的二氧化钛颗粒尺寸约为 10~20 nm 左右,均匀弥散、形成一层致密的氧化钛膜层.样品降解罗丹明 B 测试结果表明,石墨烯与二氧化钛的复合,一方面使得二氧化钛光催化剂在可见光区的吸收大大增强,另外,石墨烯的存在能够促进二氧化钛半导体中电子和空穴的有效分离,并且在一定程度上提高了污染物在半导体表面的富集效率,从而使石墨烯/二氧化钛复合光催化剂对降解罗丹明 B 表现出良好的光催化活性.

关键词:光催化剂;二氧化钛;石墨烯;催化性能

中图法分类号:O643

文献标识码:A

Preparation and photoactivity of graphene / TiO₂ hybrid photocatalysts under visible light irradiation

LIU Hui, DONG Xiao-nan, SUN Chao-chao

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

Abstract: Graphene/TiO₂ hybrid photocatalyst was successfully synthesized through a simple in situ hydrolysis method by using TBOT (Ti(OC₄H₉)₄) as Ti source. The physical and chemical properties of graphene/TiO₂ hybrid photocatalyst were carefully studied by XRD, SEM, TEM, Raman spectra, photoluminescence spectra (PL) and UV-vis diffuse reflectance spectra (DRS). The photocatalytic activity of the as-prepared products was evaluated by photocatalytic decolorization of Rhodamine B (Rh B) aqueous solution at ambient temperature under visible light irradiation. The experimental results showed that the main phase of as-prepared products is anatase TiO₂ and the TiO₂ nanoparticles, with the diameter about 10~20 nm, attached on the surface of graphene matrix and formed a layer of dense titanium dioxide. The photocatalytic activity research showed that, with the cooperation of sp² hybrid

* 收稿日期:2012-10-17

基金项目:陕西省教育厅专项基金项目(12JK0467);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ10-12);陕西科技大学研究生创新基金项目

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

carbon in graphene conjugate structure, the hybrid photocatalyst exhibited an enhanced light response and absorption in visible light region. Moreover, the existence of the graphene can promote effectively separation of electron and hole, and enhance the absorption efficiency of organic pollutions on the surface of TiO_2 to a certain extent. Thus, the graphene/ TiO_2 hybrid photocatalyst exhibited an enhanced Rh B degradation photoactivity under visible light region.

Key words: photocatalysts; TiO_2 ; graphene; photocatalytic activity

0 引言

TiO_2 因其优良的光催化性能,以及廉价、易得、无毒无害、化学性质稳定、抗光腐蚀性强,特别是其光致空穴的氧化性极高等特点而成为其中的佼佼者^[1]. 但因其较宽的带隙而使其在光催化降解有机污染物的过程中存在光生载流子复合率高、需要紫外光等高的能量激发等缺点,成为制约其快速发展的瓶颈^[2,3]. 研究表明,以石墨烯材料修饰 TiO_2 等半导体光催化材料能够促进电子-空穴的有效分离,增大半导体表面的氧化物种富集程度,提高光催化活性^[4]. 石墨烯材料因其所具有的优良的电导率、力学性能、热化学稳定性高以及巨大的比表面积等优点而备受市场的青睐^[5]. 石墨烯是一种由单层 sp^2 杂化碳原子键合在一起形成六方晶格的二维材料,因其典型的共轭结构,而具有极高的电导率^[6]. 二氧化钛和石墨烯的费米能级不同,两者复合后因石墨烯共轭结构中富集的 sp^2 杂化碳受可见光激发而共振增强,可以提高二氧化钛光催化剂材料对可见光的有效吸收,使其应用范围拓展至可见光区. 同时,光催化反应过程中,半导体 TiO_2 价带电子将受激跃迁至半导体导带,并最终转移至作为电子捕获中心的石墨烯,促进 TiO_2 空穴-电子对的有效分离. 同时,由于石墨烯的存在并大大增强半导体表面氧化物种的富集程度,提高光催化反应效率.

本文以钛酸正丁酯为钛源,采用一种简单的原位水解技术制备了石墨烯/二氧化钛复合光催化剂. 通过 XRD、SEM、TEM、Raman、PL 和 UV-vis 光谱仪等分析手段对产物进行了表征,并测试了该复合光催化剂在可见光区对染料罗丹明 B 的光催化降解性能.

1 实验

1.1 实验仪器和药品

钛酸四丁酯($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, AR), 天津市富宇

精细化工有限公司;无水乙醇(EtOH , $\geq 99.5\%$), 西安化学试剂厂;氯化钾(KCl, AR), 天津市津北精细化工有限公司;硝酸钠(NaNO_3 , AR), 天津市科密欧化学试剂有限公司;浓硫酸(H_2SO_4 , AR), 北京化工厂;高锰酸钾(KMnO_4 , AR), 国药集团化学试剂有限公司;石墨($\geq 99.5\%$, AR), 国药集团化学试剂有限公司. 实验中所用的水均为去离子水.

1.2 石墨烯/二氧化钛复合光催化剂的制备

(1)氧化石墨烯的制备:氧化石墨采用改进的 Hummers 法制备^[7],取 1 g 预先制备的氧化石墨,分散于 40 mL 去离子水中,超声 3 h. 离心后取上清液既得到氧化石墨烯.

(2)石墨烯/二氧化钛复合结构光催化剂的制备:取 300 mL 无水乙醇,加入 1.2 mL 的 0.4 mmol/L 的 KCl 溶液,搅拌 20 min,加入定量的氧化石墨烯粉体,搅拌 20 min,缓慢滴入 5.0 mL 的钛酸丁酯,搅拌 10 min. 陈化 4 h. 离心洗涤,干燥,并将其置于氩气气氛炉中. 300 °C 之前升温速率为 2 °C/min. 在 300 ~ 500 °C 之间时,升温速率为 1 °C/min. 500 °C 保温 2 h. 得到石墨烯/二氧化钛复合光催化剂.

1.3 样品测试与表征

(1)样品表征:采用日本理学 D/max2200PC 型自动 X-射线衍射仪进行样品的晶相组成、颗粒尺寸、物相定性测定和粒度的测定. 测试条件为:铜靶 $\text{K}\alpha$ 射线, X-射线波长 $\lambda = 0.154\ 056\ \text{nm}$, 管压 40 kV, 管流 40 mA, 狭缝 DS、RS 和 SS 分别为 0.3 mm 和 1°, 扫描速度为 16 °/min, 采样宽度为 0.02°, 石墨单色器. 采用日本电子 JSM-6700F(场发射)型扫描电子显微镜用于观察样品的显微形貌. 用透射电子显微镜(JEM-200CX)观察样品的微观形貌和结构. 从 400 到 4 000 cm^{-1} 用 VEC-TOR-70(Bruker)光谱仪在室温下显示红外光谱. 利用 ALMEGA-TM 激光拉曼光谱仪(ALMEGA Dispersive Raman spectrometer, 美国 Therm

Nicolet 公司)对样品的物质结构的变化和微区形貌进行表征。

(2)光催化性能的研究:将 0.01 g 石墨烯/二氧化钛结构光催化剂加入 10 mL 10 mg · L⁻¹ 的罗丹明 B 的水溶液中,置于 70 mL 的石英管中.在黑暗条件下超声分散 20 min,搅拌 1 h,使悬浮液达到吸附脱附平衡.使用 500 W 并带有紫外滤镜($\lambda > 420$ nm)的钨灯作为可见光源.光源使用循环冷却水冷却,在整个实验过程中保持温度不变.以相等的时间间隔从混合液中取部分样品并将其立刻离心分离.将所分离的样品使用紫外-可见分光光度计监测罗丹明 B 在 553 nm 处的吸收峰的吸光度.

2 结果讨论

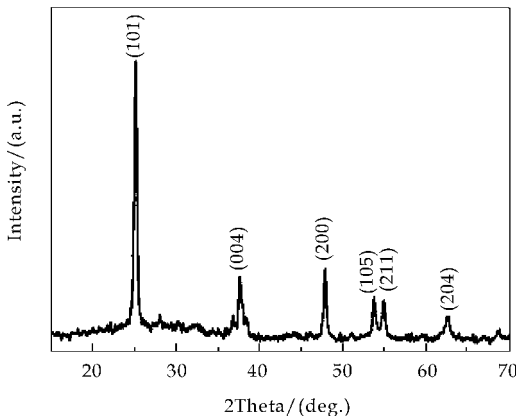


图 1 石墨烯/二氧化钛复合光催化剂的 XRD 图谱

2.1 XRD 分析

图 1 为样品的 XRD 图谱,由图 1 可知,谱线中所有衍射峰均与锐钛矿型二氧化钛(JPCDS No. 21-1272)的衍射峰相对应,峰形尖锐,并且未有金红石和板钛矿相衍射峰出现,表明原位水解制得的样品为较纯的锐钛矿相、结晶性能良好.此外,衍射峰中未观察到较为明显的石墨烯的出峰,可能因为石墨烯表面附着生长一层致密的锐钛矿型二氧化钛纳米粒子组装的薄膜,使其所有衍射峰有所降低.此外,石墨烯/二氧化钛复合结构光催化剂的 XRD 图谱背景较深,可能由于石墨烯基体的出峰较低,为锐钛矿型纳米二氧化钛纳米颗粒衍射峰所掩盖,这也从侧面证实了复合结构光催化剂中石墨烯的存在。

2.2 SEM 分析

图 2 为样品在还原气氛中 500 °C 煅烧 2 h 后样品扫描电镜照片.由图 2(a)可知,石墨烯/二氧

化钛复合光催化剂呈现层状堆积结构,具有典型的二维结构特征,其厚度约为 45 nm 左右,而单层石墨烯的厚度基本为几个纳米,因此,其大多数的结构为由表面附着纳米粒子组装形成的具有一定厚度的薄膜,因此,在 XRD 中未发现有明显的石墨烯的衍射峰出现.图 2(b)可知,大量纳米二氧化钛粒子在石墨烯表面附着生长形成致密的具有一定厚度的膜层,一方面,石墨烯因其巨大的比表面积而具有较强的吸附能力,可以在光催化中在复合光催化剂表面吸附富集相当量的染料,加速光催化的进行;另一方面,由于石墨烯表面锐钛矿型二氧化钛纳米颗粒的参与,复合催化剂表面聚集的染料可以被二氧化钛高速降解,从而提高催化反应的效率.图 2(c,d)分别为石墨烯/二氧化钛复合光催化剂的高倍扫描电镜图片,可以看出,二氧化钛纳米粒子以石墨烯为基体,在其表面富集生长形成致密膜层,通过观察其缺陷部位可以看出内部的复合光催化剂的结构分布:内部为石墨烯基体,外部附着生长一层致密的二氧化钛纳米粒子膜层(如图 2(d)所示),这种结构在实际的光催化反应中可以协同作用吸附、催化反应,加速光催化进程,提高反应效率。

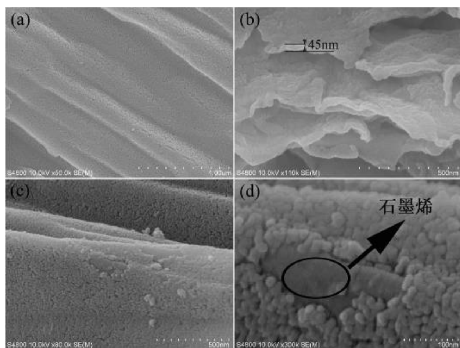


图 2 石墨烯/二氧化钛复合光催化剂扫描电镜图片

2.3 TEM 分析

图 3 为样品在还原气氛中 500 °C 煅烧 2 h 后的透射电镜照片.由图可知,在石墨烯表面原位水解钛酸丁酯形成具有致密组成的纳米二氧化钛纳米粒子膜层.图 3(a,b)为样品的低倍透射电镜照片,可以看出,透明片状的石墨烯表面大量聚集致密的“黑点”,即锐钛矿型二氧化钛粒子,其尺寸约为 10~20 nm,粒度分布窄;图 3(c)为样品的高倍透射电镜照片,石墨烯表面附着生长的纳米二氧化钛颗粒具有规则的几何外形,其致密化的排布在一定程度上增大了与有机染料的接触面积,并且由于石墨烯基体的显著的比表面积,使其在一定时间将

吸附相当量的染料分子,可以极大地提高光催化的反应速率;此外,颗粒间隙中较为透明的部分表现出石墨烯的特征,其恰恰证实了复合光催化剂的石墨烯基体表面致密化生长纳米二氧化钛的特殊结构;图 3(d)为样品的高倍透射电镜照片,图中明显呈现两种晶体的典型晶格条纹,具有致密、规则晶向的晶格,其晶面间距为 0.35 nm,对应于锐钛矿型二氧化钛(101)晶面间距^[8];石墨烯具有典型的二维晶体特征,晶格条纹表现较为疏松,且晶向表现为较为混乱的环形,其弥散分布于锐钛矿型二氧化钛晶格条纹边缘,与二氧化钛相分离。

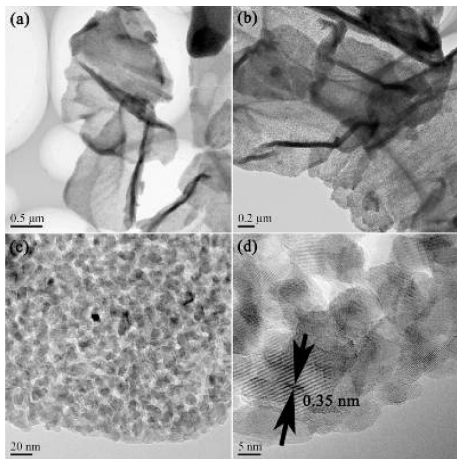
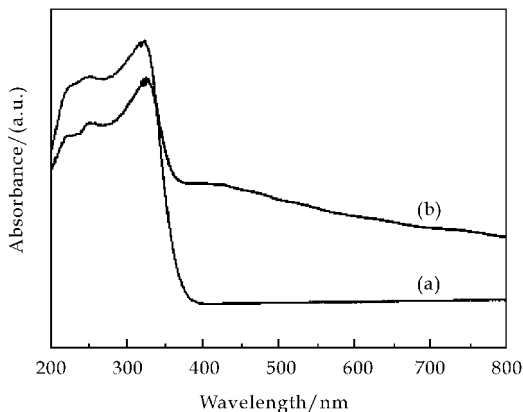


图 3 石墨烯/二氧化钛复合光催化剂透射电镜照片

2.4 紫外可见吸收光谱分析

图 4 为纯二氧化钛纳米颗粒和石墨烯/二氧化钛复合光催化剂的紫外可见吸收光谱。从图 4 中可以看出,相比纯相的二氧化钛样品,石墨烯表面附着生长锐钛矿型纳米二氧化钛纳米颗粒所构成的氧化钛/石墨烯复合光催化剂使得二氧化钛半导体吸收边发生明显的红移,同时大大提高催化剂在可见光区的吸收强度,从而使催化剂的应用范围可以有有效的拓展至可见光区。这主要是因为一方面石墨烯中富集 sp^2 杂化碳,光催化过程中,由于 sp^2 杂化碳形成的 σ 键更易极化,因而有很大的拉曼截面。此外,在采用可见光激发时, π 态会发生共振增强,从而提高其在可见光区的吸收强度^[9]。石墨烯中所含的 sp^2 杂化碳原子键合形成的共轭大 π 键,能够对可见光进行有效响应,从而提高对可见光的利用效率。另一方面,石墨烯因其本征共轭体系,而具有极高的电导率,光催化反应中,石墨烯可以在半导体二氧化钛导带底产生施主能级,半导体价带电子将受激发进入施主能级,进而极大地提高电荷分离,加速体系中超氧自由基的产生,促进了氧化

物种在半导体表面的进一步富集,从而增强复合光催化剂在可见光激发下对模拟污染物的降解效率,加速光催化反应进程^[4]。

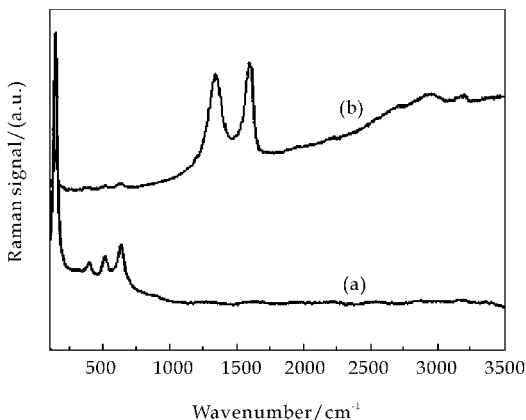


a: 纯二氧化钛; b: 石墨烯/二氧化钛复合光催化剂

图 4 样品紫外可见吸收光谱

2.5 拉曼光谱分析

图 5 为纯二氧化钛和石墨烯/二氧化钛复合光催化剂的拉曼光谱曲线。曲线(a)中 148,396,519,639 cm^{-1} 处 4 个吸收峰分别对应锐钛矿型二氧化钛的特征吸收峰^[10]。曲线(b)的相同波数位置也可以观察到锐钛矿型二氧化钛的特征吸收峰,但是与曲线(a)相比较其强度明显减弱。这一方面是因为石墨烯/二氧化钛复合光催化剂在较大波数处出现较强的吸收峰,另一方面石墨烯的复合可以占据二氧化钛相应的格位,从而降低其在低频区的吸收峰高度。与曲线(a)相比较,石墨烯/二氧化钛复合光催化剂的拉曼光谱曲线(曲线(b))在 1 300~1 600 cm^{-1} 的波数范围内出现较宽的吸收峰,其对应的是石墨烯中 sp^2 杂化碳的特征吸收峰^[11,12]。



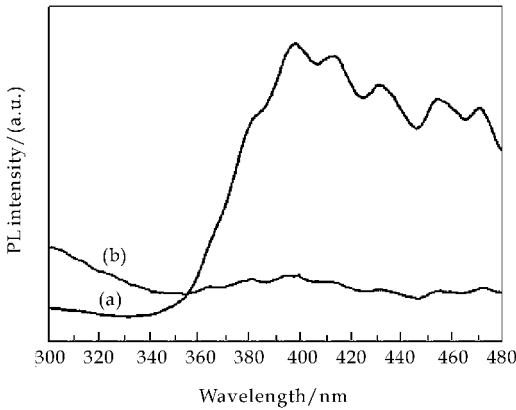
a: 纯二氧化钛; b: 石墨烯/二氧化钛复合光催化剂

图 5 样品拉曼光谱曲线

2.6 PL 光谱分析

光致发光光谱(PL)是检测半导体光学性质的

有效方法,能够反映光生载流子的分离复合以及表面氧空位等信息.图 5 为纯二氧化钛(a)和石墨烯/二氧化钛复合光催化剂的光致发光图谱.从图中可以看出,二者的光致发光图谱具有相似的线形,可见石墨烯的复合没有引起新的荧光现象出现,说明 TiO₂ 纳米颗粒的荧光效应的产生主要与二氧化钛纳米微晶表面结构(如氧空位和缺陷等形成的激子)有关.其中 396 nm 和 464 nm 处的发光峰分别对应由 TiO₂ 纳米颗粒表面的氧空位和缺陷等引起的自由激子发光和束缚激子发光^[13],其强度主要与样品中电荷陷阱俘获电子效率和电子空穴对的复合效率有关.曲线(b)中 397 nm 处出现的发光峰与二氧化钛禁带上电子转移有关,这恰好对应锐钛矿型二氧化钛的禁带宽度(387.5 nm).在 440~480 nm 范围内的其它发光峰则为二氧化钛表面氧空位和缺陷的本征激发.与曲线(a)相比较,石墨烯/二氧化钛光催化剂的荧光强度(曲线(b))明显下降.这主要是因为二氧化钛半导体发光的实质是半导体中的价带电子在紫外光的激发下跃迁至导带,导带中的激发电子再与空穴复合导致的荧光现象.而在石墨烯/二氧化钛复合光催化剂中,石墨烯作为一种良好的电子导体,可以作为电子捕获中心,激发至倒带的激发电子可以有效地从二氧化钛的导带转移至石墨烯,从而使得复合光催化剂中电子和空穴的复合几率大大降低,进而降低了其荧光强度.从另一个方面说明石墨烯与二氧化钛复合能够有效的阻止二氧化钛中电子和空穴的复合,从而提高其电子和空穴的分离效率,这对提高光催化剂的光催化反应效率是有益的^[14].



a: 纯二氧化钛; b: 石墨烯/二氧化钛复合光催化剂

图 6 样品光致发光光谱

2.7 可见光催化性能研究

图 7 为复合光催化剂在 500 W 氙灯激发下降解罗丹明 B 的紫外可见吸收光谱.从图中可以看

出,罗丹明 B 在 553 nm 的特征吸收峰随着光照时间延长,其强度逐渐降低,经过 2 h 后,罗丹明 B 基本降解完毕,对应于插图中溶液的颜色由红色到粉红,最后变得完全透明.另一方面,从图中可以看出随着光照时间的延长,罗丹明 B 特征吸收峰的位置发生明显的蓝移,由开始的 553 nm 到最终的 500 nm 左右,这表明在可见光激发下石墨烯/二氧化钛复合光催化剂降解罗丹明 B 是逐步进行的,且可能与脱乙基的进程有关^[15].石墨烯中富集 sp² 杂化碳,光催化过程中,由于 sp² 杂化碳形成的 σ 键更易极化,因而有很大的拉曼截面.此外,在使用可见光激发时, π 态会发生共振增强,提高了其在可见光区的吸收强度^[8],是由二氧化钛的光催化作用拓展至可见光区.此外,石墨烯所具有的大比表面积能够使得有机染料分子在光催化剂表面的富集作用进一步增强,这有利于光催化反应的进行.另一方面,石墨烯可以作为电荷俘获中心,增强了二氧化钛中电子和空穴的分离效率,促进了光催化作用.正是由于石墨烯的这两种作用的相互协同,从而使得石墨烯/二氧化钛复合光催化剂在可见光区表现出较强的光催化降解有机污染物的催化活性.

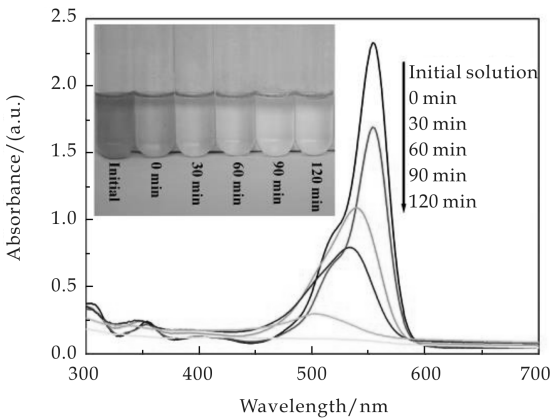


图 7 500 W 氙灯照射下石墨烯/二氧化钛降解 10 mg/L 罗丹明 B 溶液的紫外可见吸收光谱

3 结束语

(1)通过控制钛酸丁酯在氧化石墨烯表面原位水解的方法制备石墨烯/二氧化钛复合光催化剂,主晶相为锐钛矿型二氧化钛,石墨烯表面富集的二氧化钛颗粒尺寸约为 10~20 nm 左右,均匀弥散、形成一层致密的氧化钛膜层.

(2)复合光催化剂光降解罗丹明 B 模拟污染物测试结果表明,一方面在可见光激发下因石墨烯

共轭结构中 sp^2 杂化碳共振增强,复合光催化剂在可见光区具有较高的吸收强度;另一方面,因石墨烯在半导体导带底部所产生的施主能级效应促进了电荷分离,并且在一定程度上提高了半导体表面污染物的富集程度,从而使得的石墨烯/二氧化钛复合光催化剂在可见光区对罗丹明 B 污染物表现出较强的光催化活性.

参考文献

[1] J. G. Xiao, T. Y. Peng, R. Li, et al. Preparation, phase transformation and photocatalytic activities of cerium-doped mesoporous titania nanoparticles [J]. Solid State Chemistry, 2006, 179(4): 1 161-1 170.

[2] M. Lwasaki, M. Hare. Cobalt ion-doped TiO_2 photocatalyst reponse to visible light[J]. J Colloid Interface Sci, 2000, 224(1): 202-204.

[3] Y. H. Zhang, Z. R. Tang, X. Z. Fu, et al. Engineering the unique 2D mat of graphene to achieve graphene- TiO_2 nanocomposite for photocatalytic selective transformation; what advantage does graphene have over its forebear carbon nanotube[J]. ACS nano, 2011, 5(9): 7 426-7 435.

[4] J. S. Lee, K. H. You, C. B. Park. Highly photoactive, low bandgap TiO_2 nanoparticles wrapped by graphene [J]. Adv. Mater, 2012, 24(8): 1 084-1 088.

[5] F. Wang, K. Zhang. Reduced graphene oxide- TiO_2 nanocomposite with high photocatalytic activity for the degradation of rhodamine B[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2011, 345(1-2): 101-107.

[6] J. C. Liu, L. Liu, H. W. Bai, et al. Gram-scale production of graphene oxide- TiO_2 nanorod composites: towards high-

activity photocatalytic materials[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 106(1-2): 76-82.

[7] W. S. Hummers, R. E. Offeman. Preparation of graphitic oxide[J]. J Am Chem Soc, 1958, 80(6): 1 339.

[8] P. H. Wang, T. Zhou, R. Wang, et al. Carbon-sensitized and nitrogen-doped TiO_2 for photocatalytic degradation of sulfanilamide under visible-light irradiation[J]. Water Research, 2011, 45(16): 5 015-5 026.

[9] 杨序纲, 吴琪琳. 拉曼光谱的分析与应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008: 213-218.

[10] G. Palmisano, V. Loddo, H. H. E. Nazer, et al. Graphite-supported TiO_2 for 4-nitrophenol degradation in a photoelectrocatalytic reactor[J]. Chem Eng J, 2009, 155(1/2): 39-46.

[11] J. G. Yu, T. T. Ma, G. Liu, et al. Enhanced photocatalytic activity of bimodal mesoporous titania powders by C_{60} modification[J]. Dalton Trans, 2011, 40 (25): 6 635-6 644.

[12] Q. J. Xiang, J. G. Yu, M. Jaroniec. Preparation and enhanced visible-light photocatalytic H_2 -production activity of graphene/ C_3N_4 composite [J]. J. Phys. Chem. C, 2011, 115(15): 7 355-7 363.

[13] L. Q. Jing, X. J. Sun, B. F. Xin, et al. The preparation and characterization of La doped TiO_2 nanoparticles and their photocatalytic activity[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2004, 177(10): 3 375-3 382.

[14] H. Zhang, X. J. Lv, Y. M. Li, et al. P_{25} -graphene composite as a high performance photocatalyst [J]. American Chemical Society, 2010, 4(1): 380-386.

[15] S. Eiden-Assmann, J. Widoniak. Synthesis and characterization of porous and nonporous monodisperse colloidal TiO_2 particles[J]. Chem. Mater, 2004, 16(1): 6-11.

(上转第 18 页)

[8] Zhou L, Wang W Z, Liu S W, et al. A sonochemical route to visible-light-driven high-activity $BiVO_4$ photocatalyst [J]. J Mol Catal A: Chem, 2006, 252(1-2): 120-124.

[9] Hu X X, Hu C. Preparation and visible-light photocatalytic activity of Ag_3VO_4 powders[J]. J Solid Chem, 2007, 180 (2): 725-732.

[10] 胥利先, 桑丽霞, 马重芳, 等. 介孔 $InVO_4$ 光催化剂的合成及其光催化分解水的性能[J]. 催化学报, 2006, 27(2): 100-102.

[11] 魏莎莎, 谈国强, 宋丽花, 等. $BiVO_4$ 粉体的制备方法及其光催化性能的研究进展[J]. 陕西科技大学学报, 2012, 30

(2): 35-38.

[12] Si Y C, Zhao L, Yu Z B, et al. A novel amorphous $Fe_2V_4O_{13}$ as cathode material for lithium secondary batteries[J]. Materials Letters, 2012, 72: 145-147.

[13] Patoux S, Richardson T J. Lithium insertion chemistry of some iron vanadates[J]. Electrochem Commun, 2007, 9 (3): 485-491.

[14] Zhang Y Y, Deng J H, He C, et al. Application of $Fe_2V_4O_{13}$ as a new multi-metal heterogeneous fenton-like catalyst for the degradation of organic pollutants [J]. Environmental Technology, 2010, 31(2): 145-154.

* 文章编号:1000-5811(2013)01-0029-04

ZnO 纳米颗粒的分散及光致发光特性

李 晖¹, 刘 运¹, 张方辉¹, 谢二庆²

(1. 陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 兰州大学 物理科学与技术学院, 甘肃 兰州 730000)

摘 要:利用火焰喷雾法成功制备了 ZnO 纳米颗粒,通过对样品的 X 射线衍射谱(XRD)和场发射扫描电子显微照片(FESEM)分析,发现制备的颗粒大小较为均匀,直径在 10~20 nm 左右;结合多种物理方法对样品进行分散处理后,FESEM 表征显示颗粒间的团聚得到较好改善;光致发光谱表明随着颗粒尺寸的减小,样品的紫外发光和可见发光的强度逐渐增强。
关键词:分散; 光致发光; ZnO; 纳米颗粒
中图法分类号:O439 **文献标识码:**A

Photoluminescence and dispersing of ZnO nanoparticle

LI Hui¹, LIU Yun¹, ZHANG Fang-hui¹, XIE Er-qing²

(1. College of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China.)

Abstract: The paper is about ZnO nanoparticles prepared by flame spray synthesis. X-Ray diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscopy (FESEM) showed that the samples contained ZnO nanoparticles of uniform ranged between 10~20 nm. After some physical dispersion methods, FESEM showed that the agglomeration of nanoparticles decreased. The intensity of UV emission increased as the size of nanoparicles decreased, and the mechanism of photoluminescence was discussed.
Key words: dispersing; photoluminescence; ZnO; nanoparticle

0 引言

在众多纳米 ZnO 材料中,ZnO 纳米颗粒具有非常重要的科学意义和应用前景. 早期,ZnO 纳米颗粒主要用于防治水污染,此后逐渐应用于人造橡胶、医药、化妆等领域. 近些年,随着 ZnO 纳米颗粒的分散性制备,高质量的 ZnO 颗粒也开始应用于太阳能电池电极、光催化、粉体发光领域. 制备粒径均匀、形状统一的纳米 ZnO 颗粒,一直是纳米 ZnO 材料的研究重点之一.

目前,已开发用于制备 ZnO 纳米颗粒并被熟练掌握的方法有:沉淀法、微乳液法、溶胶凝胶法、溶剂热分解法、激光刻蚀法、机械研磨法等^[1-6]. 这些方法各有优缺点,如沉淀法操作简单易行、成本低,但洗涤沉淀中的杂质(阴离子)很困难;微乳液法易合成纳米球形颗粒且团聚轻,但适合制备颗粒的微乳液条件较高、操作复杂;溶胶凝胶法制备的颗粒粒度小、粒度分布窄,但制备周期长、产量小、颗粒大小不易控制. 以上众多方法制备的 ZnO 纳米颗粒,发光性能都比较差即紫外发光很弱,有些

* 收稿日期:2012-11-14
基金项目:国家自然科学基金项目(61076066);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ12-14)
作者简介:李 晖(1981—),男,陕西西安人,博士,研究方向:电子器件与材料工程

甚至是完全“淬灭”,可见光区的缺陷发光成为材料的主导发光.要得到强的紫外区光致发光,必须采取其它处理方法,目前采用的方法主要有两种:其一,进行表面修饰,如 Guo 等人用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)包覆 ZnO 纳米颗粒得到较强的紫外发光,包覆方法通过减少或消除颗粒的表面缺陷,抑制了深能级的缺陷发光^[7];其二,高温后退火处理,通常在氧气或空气中、高于 500 ℃ 的温度下进行退火处理,可减少或改善与氧有关的表面缺陷,抑制可见光发光^[8].

除以上方法外,还有一种火焰喷雾法可以制备纳米颗粒^[9].其制备温度非常高(合适流量比例的氢气和氧气燃烧的火焰温度最高可达 3 000 ℃),雾化后的小液滴在高温火焰中氧化分解,形成紧密的团聚.本文通过一些后处理的物理方法减弱或改善团聚,得到分散性较好的 ZnO 颗粒并研究了样品的光致发光性质.

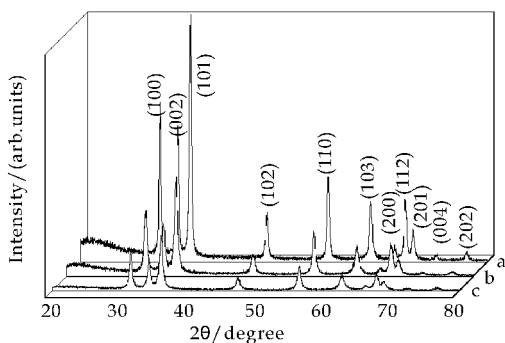
1 ZnO 纳米颗粒的制备

分别配制 100 mL 不同浓度的 $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液(0.2 mol/L、0.1 mol/L 和 0.05 mol/L),经多次把配备好的溶液装入医用雾化器中,产生的雾化气体通过石英管后在氢氧火焰中充分燃烧(H_2 与 O_2 的流量比约为 3:2,提供过量的氧气),得到尺寸均匀的 ZnO 纳米颗粒.

2 实验分析及图表

从图 1 中可看出,三组 ZnO 纳米颗粒(a、b 和 c 分别对应浓度为 0.2 mol/L、0.1 mol/L 和 0.05 mol/L,以下讨论同)的 XRD 衍射峰与标准的 ZnO 粉末 XRD 谱图符合的很好:三个最强峰为(100)、(002)和(101)取向峰,分别位于 31.71°、34.37° 和 36.23°.随着 ZnAc_2 溶液浓度的减小,晶向峰的位置没有变化,峰强逐渐减弱,三个最强峰对应的半高宽也逐渐增大.根据谢乐公式,材料的结晶程度可以从 XRD 晶向峰的强度和半高宽反映.图 1 表明随着 ZnAc_2 溶液浓度的减小,ZnO 纳米颗粒的晶粒尺寸逐渐减小.

观察各组样品的表面形貌并测试了样品的 FESEM 照片,图 2 为前驱物浓度为 0.2 mol/L、0.1 mol/L 和 0.05 mol/L 时的三组样品的 FESEM 照片.可看出,制备的纳米颗粒大小较均匀,大颗粒紧密团聚在一起.随着前驱物溶液浓度的减小,纳米颗粒的尺寸越来越小,颗粒均匀性变好.这种团聚现象在制备纳米颗粒时普遍存在,此结果与其它



a: 0.2 mol/L; b: 0.1 mol/L; c: 0.05 mol/L

图 1 不同 ZnAc_2 溶液合成的 ZnO 纳米颗粒的 XRD 谱

文献中报道的其它氧化物颗粒形貌基本相同^[10].

随着制备颗粒尺寸的减小,颗粒间的静电吸引力、范德华力、毛细管力等较弱的相互作用力越来越凸显,很容易引起颗粒间的团聚.从热力学角度分析,纳米颗粒具有较大的比表面积,表面能很大,体系处于极不稳定的状态,颗粒有自发团聚以降低体系自由焓的趋势.因此,这种团聚是一种自发过程,是不可避免的.

2.1 ZnO 纳米颗粒的分散

颗粒的分散主要分为化学分散和物理分散两类方法,前者一般需要表面活性剂.物理分散主要有机械研磨、超声分散、电磁力分散等方法,此类方法适合于分散团聚力较弱的团聚体.我们采用物理方法对制备的 ZnO 纳米颗粒进行分散,选取溶液浓度为 0.1 mol/L 时制备的样品分成三份,分别依次进行如下过程:采用机械研磨 2~3 h,消除大的颗粒团聚;用超声波在不同功率下对样品进行超声分散 5 h;最后采用高速离心机对样品进行分离 5 min.分散后的样品分别进行了 FESEM 表征,其表征结果见图 3 中.

从图 3 中可看出,样品进行以上三步物理分散后,颗粒间的团聚现象明显改善,分散程度与采用的超声功率有密切关系.超声功率为最大功率 50% 时,图 3(a)中颗粒的团聚程度已得到改善,颗粒间的吸引力较小,颗粒有进一步分散的趋势;超声功率增加至 75%,分散程度进一步明显化,见图 3(b);图 3(c)为最大功率超声分散后的样品照片,样品中大部分纳米颗粒已被成功分散.

此现象表明,制备的 ZnO 纳米颗粒间的团聚力不是很大,可通过物理方法进行分散.对此可作以下解释,当配制的溶液经过雾化器后,雾化形成的小液滴在高温火焰中燃烧,瞬间发生分离、反应.很高的燃烧温度使液滴间的液体瞬间蒸发,减弱了

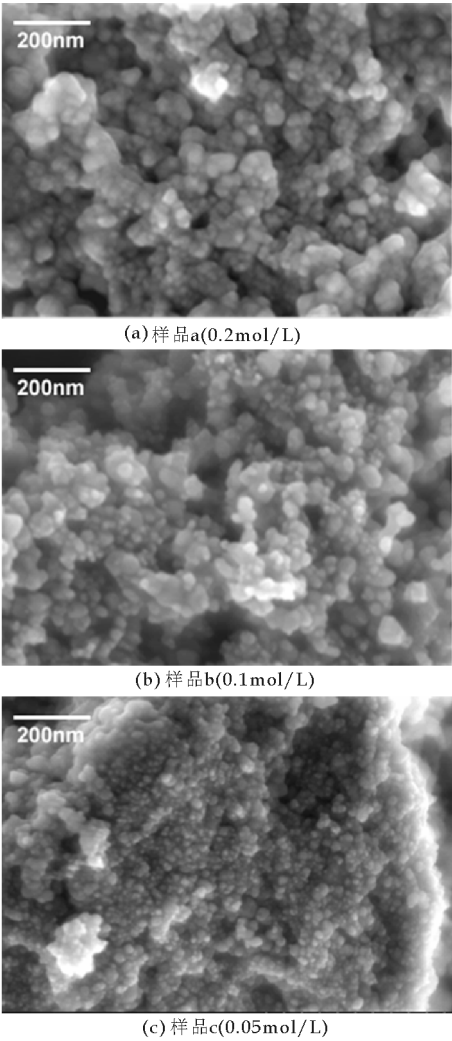


图 2 不同 ZnAc_2 溶液合成的 ZnO 纳米颗粒的 FESEM 照片

颗粒空隙处的毛细管力,使颗粒的团聚变弱. 这些弱团聚的颗粒经过一定物理分散处理后,可以形成分散均匀的纳米颗粒.

2.2 光致发光特性

从图 4 可见,制备的 ZnO 纳米颗粒在 $510\sim 520\text{ nm}$ 处并没出现发光峰,而在 560 nm 处有一弱的发光峰. 据 L. Schneider 等人报道, ZnO 纳米颗粒在 $510\sim 520\text{ nm}$ 处的发光与烧结温度有很大关系^[11],随着燃烧温度的提高,氧缺陷或者表面态缺陷对发光的作用逐渐减弱. 其报道的光致发光谱显示,在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 温度时, $510\sim 520\text{ nm}$ 处的发光峰已不易被观察到. 结合富氧条件下 $\text{ZnO}:\text{In}$ 薄膜的光致发光谱分析,我们认为 560 nm 处的发光峰与样品中的反位氧缺陷有关^[12]. 高温环境、燃烧过程中提供的过量氧气,都有利于改善样品的氧缺失,形成反位氧缺陷.

随着颗粒尺寸的减小,量子限制效应增强,颗

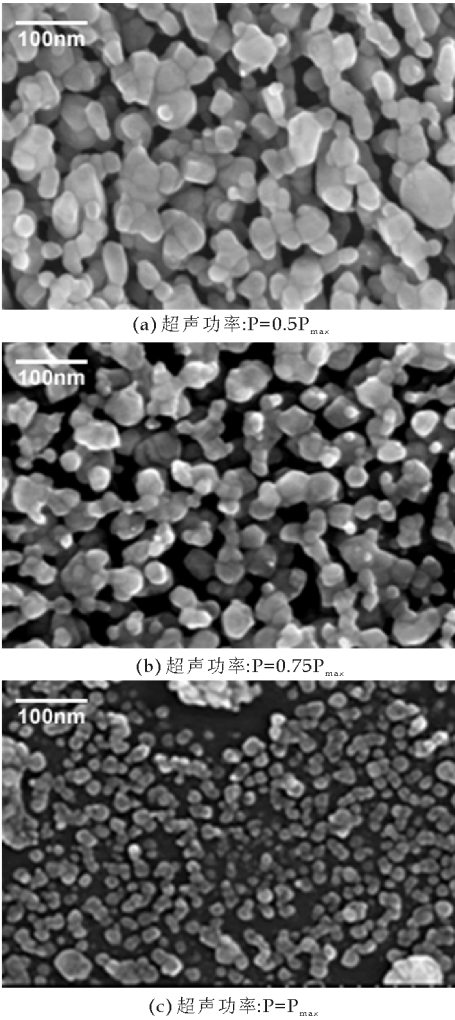


图 3 分散后 ZnO 纳米颗粒的 FESEM 照片, 其中 P_{max} 为超声器的最大功率

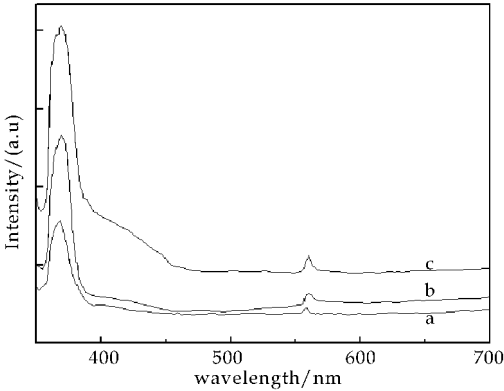


图 4 不同 ZnO 纳米颗粒的光致发光谱图

粒尺寸越小,对应的紫外发光峰能量越高. 三组 ZnO 纳米颗粒的紫外发光峰都位于 3.4 eV 处,其发光强度随颗粒的减小而增强. 由于制备的纳米 ZnO 颗粒尺寸较大(大于 10 nm),量子限制效应作用有限,能带还不可能发生明显变化,故位于紫外区的发光峰位置没有随溶液浓度的减小而移动. 强度的变化主要与表面态缺陷以及缺氧的氧空位或

锌间隙缺陷有关. 配制的溶液浓度越低, 雾化产生的液滴越小, 在过量氧气下进行氧化反应越完全, 其紫外发光的强度越强.

3 结论

利用火焰喷雾法制备了 ZnO 纳米颗粒, 随着前驱物溶液浓度的减小, 纳米颗粒的尺寸逐渐减小; 结合多种物理分散方法, 可以对制备的 ZnO 纳米颗粒进行分散, 减弱样品间的团聚性; 光致发光谱显示随颗粒尺寸的减小, 样品的紫外发光峰逐渐增强.

参考文献

- [1] Li W J, Shi E W, Zheng Y Q, et al. Hydrothermal preparation of nanometer ZnO powders[J]. J. Mater. Sci. Lett., 2001, 20(15): 1 381-1 383.
- [2] Lakshmi B B, Dorhout P K, Martin C R, et al. Sol-Gel template synthesis of semiconductor nanostructures[J]. Chem. Mater., 1997, 9(3): 857-862.
- [3] Zhao X Y, Zheng B C, Li C Z, et al. Acetate-derived ZnO ultrafine particles synthesized by spray pyrolysis[J]. Powder Technol., 1998, 100(1): 20-23.
- [4] Usui H, Shimizu Y, Sasaki T. Photoluminescence of ZnO Nanoparticles prepared by laser ablation in different surfactant solutions[J]. J. Phys. Chem. B, 2005, 109(1): 120-124.
- [5] Ji Z, Zhao S, Wang C, et al. ZnO nanoparticle films prepared by oxidation of metallic zinc in H_2O_2 solution and subsequent process[J]. Mat. Sci. Eng. B, 2005, 117(1): 63-65.
- [6] Ramakrishna G, Ghosh H N. Effect of particle size on the reactivity of quantum size ZnO nanoparticles and charge-transfer dynamics with adsorbed catechols[J]. Langmuir, 2003, 19(7): 3 006-3 012.
- [7] Guo L, Yang S, Yang C, et al. Synthesis and characterization of poly(vinylpyrrolidone)-modified zinc oxide nanoparticles[J]. Chem. Mater., 2000, 12(8): 2 268-2 274.
- [8] Yadav H K, Sreenivas K, Gupta V, et al. Effect of surface defects on the visible emission from ZnO nanoparticles[J]. Journal of Materials Research, 2007, 22(9): 2 404-2 409.
- [9] 李 晖, 谢二庆, 张洪亮, 等. 火焰喷雾法合成 ZnO 和 $Mg_xZn_{1-x}O$ 纳米颗粒的光学性能研究[J]. 物理学报, 2007, 56(6): 3 584-3 588.
- [10] Bassi A L, Cattaneo D, Russo V A, et al. Raman spectroscopy characterization of titania nanoparticles produced by flame pyrolysis: The influence of size and stoichiometry[J]. J. Appl. Phys., 2004, 7(98): 074 305.
- [11] Schneider L, Halm S, Bacher G, et al. Photoluminescence spectroscopy of single crystalline ZnO-nanoparticles from the gas phase[J]. Phys. Stat. Sol. (c), 2006, 3(4): 1 014-1 017.
- [12] Li H, Xie E Q, Qiao M, et al. Properties of indium-doped ZnO films prepared in an oxygen-rich plasma[J]. Journal of Electronic Materials, 2007, 36(9): 1 219-1 123.
- [4] Wirawan S K, Creaser D. CO_2 absorption on silicalite-1 and cation exchanged ZSM-5 zeolites using a step change response method[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2006, 91(1-3): 196-205.
- [5] Pfeiffer H, Venegas M J, Fregoso-Israel E. Kinetic and reaction mechanism of CO_2 sorption on Li_4SiO_4 : study of the particle size effect [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2007, 46(8): 2 407-2 412.
- [6] Rodriguez-Mospueda R, Pfeiffer H. Thermokinetic analysis of the CO_2 chemisorption on Li_4SiO_4 by using different gas flow rates and particle sizes[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2010, 114(13): 4 535-4 541.
- [7] Okumura T, Enomoto K, Togashi N, et al. CO_2 absorption reaction of Li_4SiO_4 studied by the rate theory using thermogravimetry[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2007, 115(8): 491-497.
- [8] 王银杰. K 的掺杂对硅酸锂吸收 CO_2 性能的影响[J]. 北京理工大学学报, 2006, 26(5): 458-467.
- [9] 王银杰. Na 掺杂对锆酸锂吸收 CO_2 性能的影响[J]. 无机化学学报, 2006, 22(6): 1 118-1 122.
- [10] 王银杰. Na 掺杂对硅酸锂吸收 CO_2 性能的影响[J]. 物理化学学报, 2006, 22(7): 860-863.
- [11] 王银杰. 高温下硅酸锂吸收 CO_2 的研究[J]. 无机化学学报, 2006, 22(2): 268-272.
- [12] 袁文辉. 锆酸锂的制备、表征及吸附 CO_2 的模拟[J]. 华南理工大学学报, 2011, 39(1): 48-52.
- [13] 任德刚. 硅酸锂吸附 CO_2 的特性研究[J]. 电力建设, 2010, 31(8): 63-66.

(上接第 22 页)



* 文章编号:1000-5811(2013)01-0033-04

稀土 Nd 掺杂对 $\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ 基介质陶瓷巨介电性能的影响

王 卓, 文永飞, 张亮亮

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:铁铌酸锶是一种重要的介质材料,具有复合钙钛矿结构,同其他介质材料相比,具有相对高的介电常数的优点,在高储能等领域有重要的应用潜力,是一种用途广泛的功能陶瓷材料.实验以 $\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ 基陶瓷为研究对象,研究了稀土 Nd 掺杂对该系陶瓷巨介电性能的影响.结果表明:随着 Nd^{3+} 掺杂量的增加,陶瓷样品的介电常数逐渐变大;随着温度的上升,陶瓷体系的介电常数也逐渐增大; Nd^{3+} 含量 $x \leq 0.10$ 时,陶瓷样品有着良好的频率稳定性, $x = 0.10$ 的陶瓷样品在 100 kHz 下有着良好的温度稳定性.

关键词:稀土掺杂;巨介电性能;稳定性

中图法分类号:TB34

文献标识码:A

Effects of Nd doping on the giant dielectric properties of $\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ -based dielectric ceramics

WANG Zhuo, WEN Yong-fei, ZHANG Liang-liang

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

Abstract: $\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ is an important dielectric material with ABO_3 -type cubic perovskite structure. Compared with other materials $\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ has relatively high dielectric constant. It has a great potential in many fields such as high energy storage. In this paper, the ceramic of $\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ systems was studied as the main object, in order to research the effect of the giant dielectric properties by doping neodymium. The results show that with increasing of the content of Nd^{3+} , the dielectric constant of the ceramic system gradually increases, which also increases as the temperature increasing. When $x \leq 0.10$, the ceramic samples have a good frequency stability; when $x = 0.10$ ceramic samples at 100 kHz, they have a good temperature stability.

Key words: rare earth doped; giant dielectric properties; stability

* 收稿日期:2012-11-20

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育计划项目(XS11-02);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

0 引言

随着电子工业的发展,对元器件小型化、集成化、多功能化的要求越来越高.由于钙钛矿型陶瓷有着良好的电学性能,在基础研究和应用技术方面有着潜在的研究价值,受到学者的广泛关注.随着对复合钙钛矿材料研究的深入,在 ABO_3 型复合钙钛矿结构材料中,不等价阳离子取代研究越来越多,这类材料有的具有超导电性,有的具有离子导电性,有的则具有很高的介电常数^[1,2].最近 Fe 基复合钙钛矿 $Ba(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ (BFN) 被报道有着高的介电常数^[3],许多研究人员研究了 BFN,包括 Saha 和 Sinha^[4],Intatha 等^[5],Fang 等^[6],Raevs-ki 等^[7],Yokosuka 等^[8],和 Rama 等^[9].他们研究报告,BFN 基电子陶瓷表现出了非常有吸引力的介电性能,在较大温度范围内都显示了弛豫行为.

具有 ABO_3 型复合钙钛矿结构的 $Sr(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ 陶瓷是重要的 Fe 基复合钙钛矿之一,它不仅具有较高的介电常数,还具有较低的介电损耗等独特的性能,在储能介质材料的领域有着广阔的应用前景.在其他外界条件相同的情况下,具有更高介电常数的电介质陶瓷能够储存更多的电荷,从而获得更高的储能密度^[10],而通过掺杂改性往往可以提高陶瓷的介电常数.本文选取稀土 Nd^{3+} 掺杂,使其不等价取代 A 位的 Sr^{2+} 离子, Nd^{3+} 的掺入,将会对 $Sr(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ 基陶瓷的介电性能产生巨大的影响,通过对其介电性能研究,确定最佳掺杂量,从而获得高介电常数的陶瓷,并对其微观结构和机制进行探讨.

1 实验

以 Nd_2O_3 、 Fe_2O_3 、 $SrCO_3$ 、 Nb_2O_5 为原料,采用固相反应法制备 $Nd_xSr_{1-x}(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ 系陶瓷.将原料烘干后按不同化学计量比($x=0.02, 0.05, 0.10, 0.20$)配料,球磨 4 h,于 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 预烧 3 h,将预烧后产物二次球磨,加 5% PVA 造粒,压块成型, $1\ 450\ ^\circ\text{C}$ 保温 3 h 烧结,将烧结样品抛光后被银,于 $600\ ^\circ\text{C}$ 下烧银制成银电极.

采用日本理学 D-MAX-2200/PC 衍射仪 (XRD) 分析陶瓷物相及晶体结构;采用日本日立 E1045 扫描电子显微镜 (SEM) 观测陶瓷微观形貌;采用 Agilent-E4980A 电容测量分选仪对样品介电性能进行测试.

2 结果与讨论

2.1 陶瓷样品晶体结构分析

图 1 为 $Nd_xSr_{1-x}(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ 陶瓷样品 X 射线衍射图谱.由图 1 结合 Jade5.0 软件分析,并对比标准 PDF 卡片可知,陶瓷样品均为单相立方结构,没有第二相的出现,且晶面的衍射峰强度较高、峰形尖锐,表明所得陶瓷样品结晶良好.

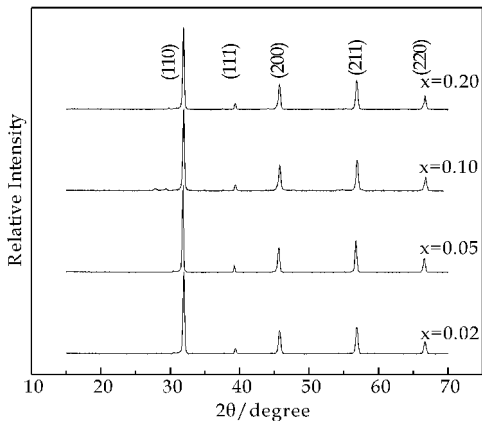
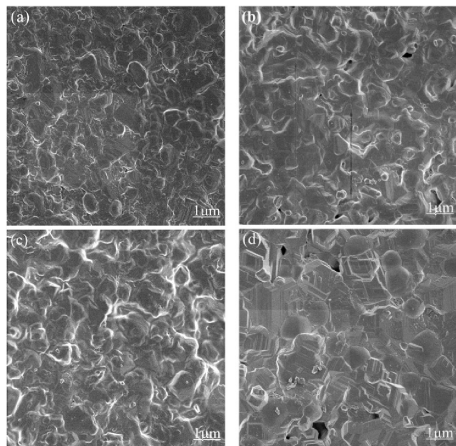


图 1 $Nd_xSr_{1-x}(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ 陶瓷样品的 XRD 图谱



(a) $x=0.02$ (b) $x=0.05$ (c) $x=0.10$ (d) $x=0.20$

图 2 $Nd_xSr_{1-x}(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ 陶瓷样品 SEM 谱

2.2 陶瓷样品显微组织分析

图 2 为 $Nd_xSr_{1-x}(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ 陶瓷样品 SEM 图谱.从图中我们可以看出,所有陶瓷晶粒发育良好, $x=0.02$ 的陶瓷晶粒大小分布均匀,气孔率低.随着 Nd^{3+} 掺杂量的增加,部分晶粒开始长大, $x=0.05$ 时,呈现大小晶粒夹杂分布的现象.当 $x=0.10$ 时,陶瓷晶粒大多长大到 $1\ \mu\text{m}$ 左右,晶粒大小分布均匀,气孔率极低,致密性较好.

2.3 陶瓷样品介电性能分析

图 3 为 $Nd_xSr_{1-x}(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ 陶瓷样品介

电常数和介电损耗随频率的变化关系. 由实验数据可知, $\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ 陶瓷样品介电常数均达到 10^3 以上, 随着 Nd^{3+} 掺杂量的增加, 陶瓷样品介电常数逐渐增大, 这与 SEM 图中晶粒尺寸逐渐变大的现象相一致. 在高频下, $x=0.05$ 和 0.20 的陶瓷样品有着较高的介电损耗, 这与 SEM 图中陶瓷的晶粒尺寸和气孔率大小有着密切的关系. 当 Nd^{3+} 取代 Sr^{2+} 时, 电中性的要求产生 Sr^{2+} 离子空位进行补偿, 使 Sr^{2+} 空位周围的氧八面体产生扭曲, 扭曲后的氧八面体中心周围的六个 O^{2-} 不再等势, 导致中心离子偏离氧八面体中心产生微小位移而引起偶极子的重新定向, 导致介电常数的提高. 从图中可以看出, 随着频率的增大, 各样品介电常数逐渐减小, 介电损耗先降低后升高, 这是由于 Nd^{3+} 的掺入, 当外电场变化时使得陶瓷内部极化机制的变化所致. 由图中还可以看出, 当 $x \leq 0.10$ 时, 陶瓷样品在 $1 \sim 100 \text{ kHz}$ 范围内有着良好的频率稳定性.

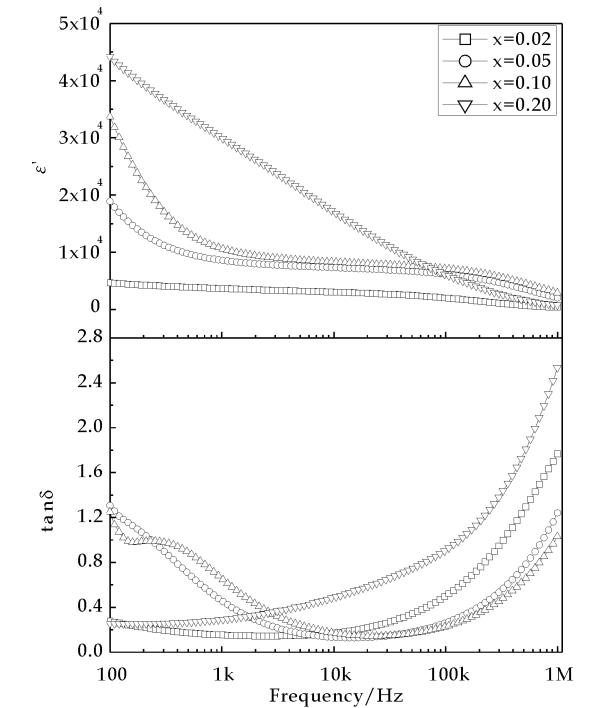


图 3 $\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ 陶瓷样品介电常数和介电损耗随频率的变化关系

图 4 为 $\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ 陶瓷样品介电常数随温度变化的关系. 从图中可以看出, 随着温度的升高, 陶瓷样品的介电常数大都有逐渐变大的趋势; 随着频率的增大, 各样品介电常数逐渐减小, 这与前面的介电频谱相一致. 这是由于在低温区, 极化松弛滞后于电场, 介电常数由快极化提供; 而在高温区, 极化全部建立, 介电常数逐渐增大.

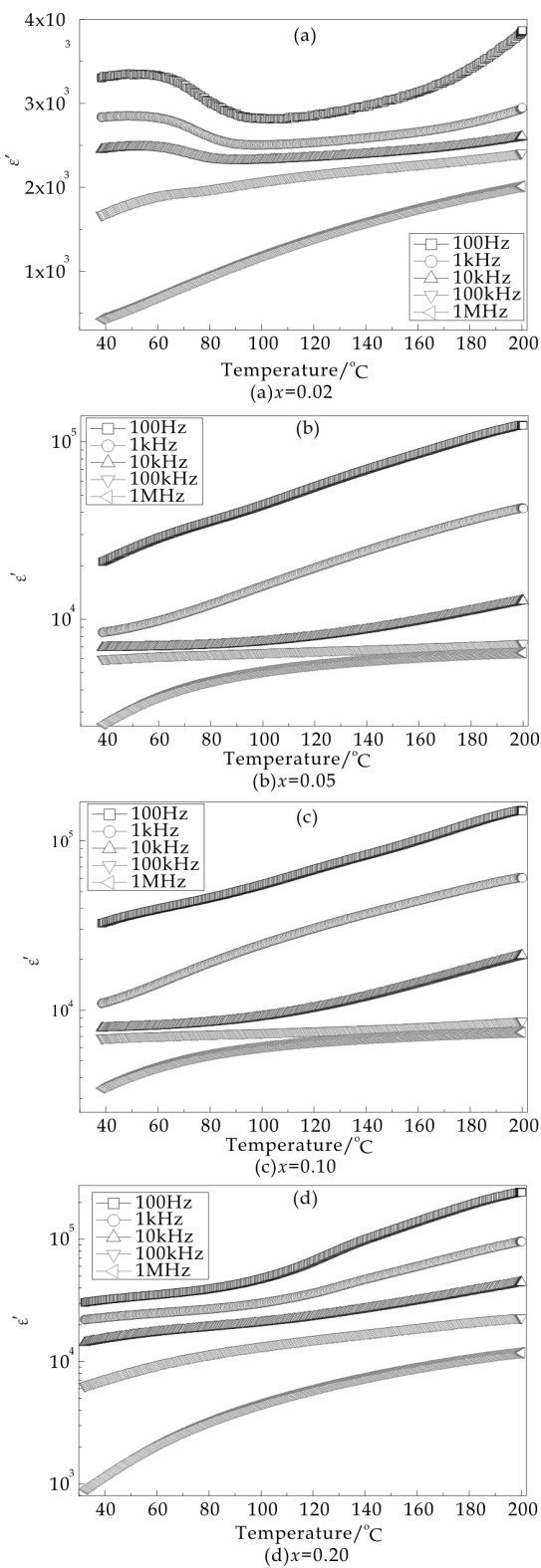


图 4 $\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ 陶瓷样品介电常数随温度变化的关系

从图 4 中还可以发现, 在 100 kHz 频率时, 对于 $x=0.05$ 和 0.10 的陶瓷样品, 其介电常数有着极好的温度稳定性.

$$\Delta \epsilon' = \frac{\epsilon'(T_1) - \epsilon'(T_2)}{\epsilon'(T_2)} \times 100\% \tag{1}$$

式(1)为温度系数计算公式,常用来表征电介质的温度稳定性,式中 $\epsilon'(T_1)$ 、 $\epsilon'(T_2)$ 分别表示温度为 T_1 和 T_2 的介电常数.应用式(1)计算可以得出温度在 $40\sim 120\text{ }^\circ\text{C}$ 之间的 $\Delta\epsilon'$: $x=0.05$ 时 $|\Delta\epsilon'| \leq 10.9\%$, $x=0.10$ 时 $|\Delta\epsilon'| \leq 9.8\%$,而且 $x=0.10$ 的陶瓷样品介电常数高达 8.6×10^3 .据文献[11]报道,分析可知这是由于在此频率下,随着温度的升高,晶粒内部的 Fe^{3+} 有向 Fe^{2+} 转变的趋势,这样就使得陶瓷晶粒内部存在着 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的混价结构,他们之间相互作用,导致电荷的跃迁,从而影响了陶瓷内部的导电机制,使得陶瓷样品有着良好的稳定性.

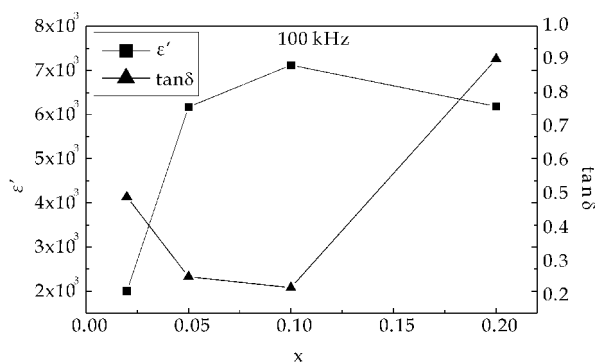


图 5 室温 $\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ 陶瓷样品 100 kHz 下介电常数和介电损耗随 Nd^{3+} 掺杂量的变化关系

图 5 为室温 $\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ 陶瓷样品 100 kHz 下介电常数和介电损耗随 Nd^{3+} 掺杂量的变化关系.由图可知,在该频率下,随着 Nd^{3+} 掺杂量的增加,陶瓷样品的介电常数先增大,再缓慢减小,介电损耗先减小,再增大. $x=0.10$ 时,陶瓷样品的介电常数最大,介电损耗最小.

3 结束语

以复合钙钛矿结构的 $\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ 为基础,选取稀土 Nd^{3+} 对其进行 A 位掺杂改性研究.由 XRD 图谱可知,陶瓷样品均为单相立方结构. $x=0.10$ 的陶瓷样品晶粒尺寸较大,且晶粒分布均匀,致密性较好.随着 Nd^{3+} 掺杂量的增大,陶瓷样品的介电常数逐渐增大,且陶瓷样品介电常数均达到了 10^3 以上, Nd^{3+} 掺杂量为 0.10 的陶瓷样品,

有着良好频率稳定性和温度稳定性.介电常数随掺杂量的变化关系反应出在频率为 100 kHz 时, $x=0.10$ 的陶瓷样品介电常数最大,介电损耗最小.

参考文献

- [1] F. Zhao, Z. X. Yue, Z. L. Gui, et al. Preparation, characterization and microwave dielectric properties of A_2BWO_6 ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}; \text{B} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) double perovskite ceramics [J]. J. Appl. Phys., 2005, 44(11): 8 066-8 070.
- [2] 沈宗洋. 稀土 Nd 掺杂 SrTiO_3 基高储能介质陶瓷缺陷及介电性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2007: 23-96.
- [3] Z. Wang, X. M. Chen. Dielectric abnormalities of complex of perovskite $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3)$ ceramics over broad temperature and frequency range[J]. Appl. phys. lett., 2007, 90(2): 022 904-022 906.
- [4] 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): 249-253.
- [5] U. Intatha, S. Eitssayeam, J. Wang, et al. Impedance study of giant dielectric permittivity in $\text{BaFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ perovskite ceramic[J]. Current Applied Physics, 2010, 10(1): 21-25.
- [6] B. Fang, Z. Cheng, R. Sun, et al. Preparation and electrical properties of $(1-x)\text{Sr}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ ferroelectric ceramics[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 471(1-2): 539-543.
- [7] I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, A. S. Bogatin, et al. High dielectric permittivity in $\text{AFe}_{1/2}\text{B}_{1/2}\text{O}_3$ non ferroelectric 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.
- [8] M. Yokosuka. Dielectric dispersion of the complex perovskite oxide $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ at low frequencies[J]. Journal of Applied Physics, 1995, 34(9B): 5 338-5 340.
- [9] N. Rama, J. B. Philipp, M. Opel, et al. Study of magnetic properties of $\text{A}_2\text{B}'\text{NbO}_6$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Sr};$ and $\text{B}' = \text{Fe}$ and Mn) double perovskites[J]. Journal of Applied Physics, 2004, 95(11): 7 528-7 523.
- [10] S. J. Rzaad, S. M. Gasworth, C. W. Reed, et al. Advanced materials for high energy density capacitors[J]. IEEE, 1992, 28(1): 358-362.
- [11] 刘月英. $\text{A}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ca}$) 与 SrRCoO_4 ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}$) 陶瓷的巨介电效应[D]. 杭州: 浙江大学, 2007: 21-40.

* 文章编号:1000-5811(2013)01-0037-04

不同偶联剂对秸秆/PP 复合材料力学性能的影响研究

田普建, 葛正浩, 石美浓, 金 龙
(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:通过对秸秆粉的质量分数、偶联剂的种类及其含量等因素的控制,研究上述因素变化对 PP/秸秆粉基木塑复合材料的各项力学性能的影响. 研究表明:四种不同偶联剂中马来酸酐接枝聚丙烯(MAPP)的效果最好;当秸秆粉质量分数达到 30% 时,木塑复合材料的抗弯强度、抗拉强度、抗冲击强度均为最佳;采用 MAPP 作为偶联剂且含量为秸秆粉的 4% 时,材料的抗弯、抗拉强度、抗冲击强度均为最佳,当 MAPP 含量超过 4% 时,材料的力学性能会有所下降.

关键词:偶联剂; PP; 秸秆粉; 木塑复合材料; 力学性能

中图法分类号:TQ321.5 **文献标识码:**A

Study on different coupling agent on the mechanical properties of straw/PP composites

TIAN Pu-jian, GE Zheng-hao, SHI Mei-nong, JIN Long
(College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi' an 710021, China)

Abstract:In this paper, the mass fraction of the straw powder, the type and content of coupling agent are controlled to study the impact of mechanical properties of the polypropylene (PP) / straw powder wood and plastic composite(WPC). The results show that: maleic anhydride grafted polypropylene (MAPP) is the best in four separate coupling agent; with the straw powder content of 30%, the bending strength , tensile strength, impact strength of WPC are the best; when MAPP used as coupling agent and content of 4%, the material has the best bending, tensile strength and impact strength. However , these mechanical properties will decline when MAPP content is over 4%.

Key words:coupling agent; polypropylene; straw powder; wood and plastic composites; mechanical properties

0 引言

木塑复合材料是以塑料和植物纤维为主要原料,通过不同的复合方法生成的高性能、高附加值的新型复合材料,兼有木材和塑料的双重特性,作为理想的木材替代品,还具有传统木材和塑料所不

* 收稿日期:2012-10-29
基金项目:陕西省教育厅自然科学专项项目(2010JK429)
作者简介:田普建(1975—),男,陕西咸阳人,副教授,研究方向:材料成型

及的性能.与木质材料相比,具有干湿状强度高、尺寸稳定性能好、材质均一、耐水性能好、强重比高等优点,且易制成各种形状的模式制品;与塑料、金属材料相比,具有热稳定性能好,低毒、不锈蚀、成本较低等优点^[1-4].木塑复合材料的力学性能研究成为热点^[5-9].

玉米秸秆纤维作为植物纤维的一种,来源广泛,成本低廉,用玉米秸秆纤维来代替木材纤维进行木塑复合材料的制备,对于玉米秸秆的资源再利用,以及降低木材消耗量有着积极的意义^[4].玉米秸秆纤维和塑料的复合,其界面相容性直接影响所制备的复合材料的性能^[2,8-11].本文以玉米秸秆与聚丙烯(PP)塑料为主要原料,采用偶联剂对原料进行表面处理,从而达到改善 PP 和秸秆界面相容性的目的,通过对复合材料力学性能的测试来评判界面改性的效果.寻找最佳的偶联剂和各种偶联剂的用量等参数对复合材料力学性能的影响,为系统地开展 PP/秸秆复合材料的界面相容性研究提供基础数据和理论依据.

1 实验部分

1.1 实验原料

聚丙烯:T30S,熔体流动指数 3 g/10 min,庆阳石化分公司;秸秆粉:标准 80 目,陕西金禾农业科技有限公司;马来酸酐接枝聚丙烯:GPM200B,接枝率:1%,熔体流动指数 28 g/10 min,宁波能之光新材料有限公司;异丙基三(二辛基焦磷酸酰氧基)钛酸酯:DN-302,分子值量 1 310,南京道宁化工有限公司;硅烷偶联剂:KH-550,山东多维桥化工有限责任公司;钛酸酯:分析纯,南京曙光化工

有限公司;PE 蜡:临沂正元石蜡化工有限公司;超微细滑石粉:1 500 目,莱州市双龙矿粉厂;纳米碳酸钙:粒径 50 nm,山西新泰纳米材料有限公司;扩散剂:深圳金华圣化工有限公司.

1.2 实验设备及仪器

注塑机:TT1-130F2V 全自动塑料注射成型机,东华机械公司;塑料挤出机:TE-20 同向双螺杆挤出机,科倍隆科亚(南京)机械有限公司;混料机:SHR-5 型,张家港市生光降解塑料机械厂;干燥箱:上海市实验仪器厂;悬臂梁冲击试验机:XJU-22,君瑞仪器设备有限公司;拉伸试验机:CMT5105,深圳市新三思材料检测有限公司;弯曲试验机:CMT5504,深圳市新三思材料检测有限公司.

2 试样制备与性能测试

2.1 试样制备

用 80 目数的筛网分检出秸秆粉中的杂质,然后放入干燥箱中,在 85 ℃ 下干燥 2 h,去除其中的水分和挥发物备用.将偶联剂(马来酸酐接枝聚丙烯、DN-302、钛酸酯或硅烷)、润滑剂(PE 蜡)以及其它助剂,分别加入已经烘干的秸秆粉中,在高速混合机中,在 80 ℃ 下搅拌 15 min,然后加入 PP 及碳酸钙等助剂在 60 ℃ 下搅拌 30 min.用双螺杆挤出机在 170~180 ℃ 制得 PP/秸秆粉粒料,用注塑机制备出复合材料的力学样条(GB/T 1040.2-2006).

复合材料的制备过程及实验流程如图 1 所示.

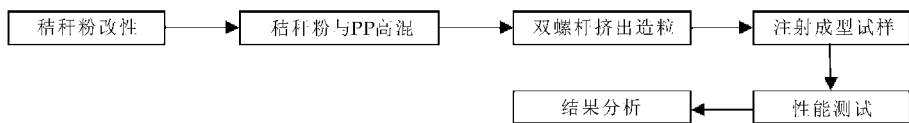


图 1 实验流程

2.2 性能测试

本文通过复合材料的冲击韧性、拉伸强度和弯曲强度等力学性能来评判复合材料界面相互作用的效果,对标准制件的测量主要是材料的冲击韧性的测量、拉伸和弯曲性能的测量.

根据国家标准 GB1040-79,采用万能试验机,以 10 mm/min 的速度对试样施加拉伸载荷,直到试样断裂.记录试样承受的最大力,然后按照拉伸强度公式计算试样的拉伸强度(MPa).

$$\sigma_b = \frac{P}{bd} \quad (1)$$

式中: b —试样宽度(10 mm); d —试样厚度(4 mm); P —试样的最大拉伸载荷(单位: N).

在电子悬臂梁冲击试验机,根据国家标准 GB1043-79,测试试样在高速冲头作用下产生塑性变形或破坏吸收的能量,然后按照以下公式计算试样的无缺口冲击强度(单位: KJ/m²).

$$a = \frac{E}{bd} \times 10^3 \quad (2)$$

式中: E —试样产生变形或破坏吸收的能量(单位:J)

在万能试验机上,根据国家标准 GB1042-79,控制压头以 2.0 mm/min 速度运动,使试样发生弯曲.记录试样发生破坏的最大载荷值,然后按照以下公式计算弯曲强度.

$$\sigma = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (3)$$

式中: P —载荷值(单位:N); L —试样的跨度(40 mm).

3 结果分析与讨论

3.1 不同偶联剂对材料力学性能的影响

采用马来酸酐接枝聚丙烯、DN-302、钛酸酯和硅烷作为偶联剂分别和秸秆粉复合比较了不同偶联剂的效果.

由图 2 可以看出,以 MAPP 作为偶联剂时复合材料的抗弯、抗拉伸和抗冲击性能最好,这主要是由于 MAH-g-PP 结构中的羧基与秸秆上的羟基形成氢键,增强了与秸秆纤维间的作用力,使得秸秆和 PP 的界面相容性较好,从而使复合材料具有较好的力学性能.

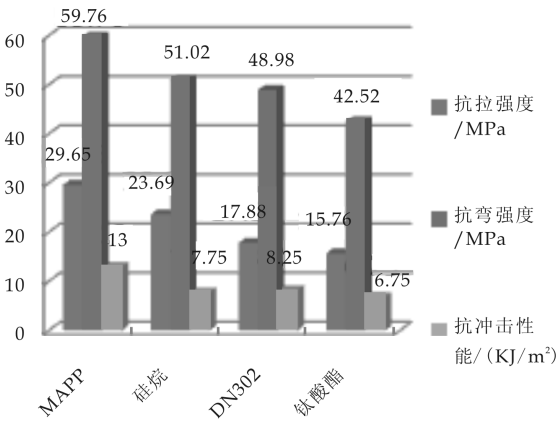


图 2 不同偶联剂对材料力学性能的影响

硅烷中的可水解基团乙氧基-(OC₂H₅)₃经水解后得 H₂NC₃H₆Si(OH)₃,与秸秆纤维素中的羟基形成氢键,而其氨丙基(-H₂NC₃H₆)则与 PP 基体链发生物理缠结,从而提高了复合材料的力学性能.

DN-302 为单烷氧基磷酸酯型偶联剂,其与树脂基体没有可以参加反应的官能团,因此经偶联处理的秸秆粉与基体 PP 的相互作用是通过物理吸附而产生较大的界面粘结强度.同时因为其含有长的脂肪酸碳链(辛酸酯基),能和 PP 进行弯曲缠结,从而增强秸秆粉和 PP 的结合力,提高二者的

界面相容性.

钛酸酯偶联剂则是通过其左端的烷氧基-(CH₃)₂CHO水解并与秸秆纤维素中的羟基形成氢键,右端基团与树脂基体发生化学亲和或物理缠结,从而产生偶联作用.

四种偶联剂中硅烷、钛酸酯和 DN-302 处理的秸秆粉和 PP 的相互作用以物理缠结为主要途径来提高复合材料的力学性能,MAPP 通过形成氢键来提高复合材料的力学性能,相比其他偶联剂,具有较好的表面处理能力.

3.2 偶联剂含量对复合材料的力学性能影响

分别改变硅烷、钛酸酯、MAPP 和 DN-302 的含量来研究各个偶联剂的含量对复合材料力学性能的影响.图 3(A-C)分别显示了 4 种偶联剂不同含量下复合材料的抗拉强度、抗弯强度和抗冲击强度,可以看出,当硅烷含量在 3%时复合材料的抗弯曲强度、抗拉伸强度及抗冲击强度均达到峰值,随着硅烷含量继续增大,性能呈现波动状态,变化不大;当钛酸酯含量在 3%时抗弯曲强度、抗拉伸强度及抗冲击强度均达到峰值,之后各值波动不明显;当 DN-302 含量在 4%时抗弯曲强度及抗拉伸强度达到峰值,抗冲击强度在 3%时达到峰值,之后各值随偶联剂含量的增大波动不明显;当 MAPP 含量在 4%时,复合材料的抗弯强度、抗拉强度及抗冲击强度达到峰值.

对于硅烷、钛酸酯和 DN-302 3 种偶联剂来说偶联剂用量过少,秸秆粉表面改性不完全;而偶联剂用量过多,则粘度增大,偶联剂的碰撞几率增大,使得偶联效果下降,同时过剩的偶联剂也会阻碍有效偶联剂对 PP 的缠结,从而会降低秸秆粉与 PP 的界面相容性,使得复合材料力学性能下降.

以 MAPP 作为偶联剂对秸秆粉进行处理,复合材料的各项力学性能随着 MAPP 用量的增加而增强,当 MAPP 用量超过 4%时,复合材料的力学性能的变化均随着 MAPP 用量增加而降低.这是由于 MAPP 的增加使得粘度增加,使羧基和秸秆上的羟基接触的几率减小,从而影响氢键的形成.所以随 MAPP 偶联剂用量的增多,复合材料的力学性能反而下降.

3.3 秸秆粉含量对材料力学性能的影响

秸秆纤维在复合材料中一方面起到纤维增强作用,但同时由于秸秆纤维和聚丙烯界面应力的存在又会使材料性能下降,所以秸秆纤维的含量比例对复合材料的性能也有较大的影响.

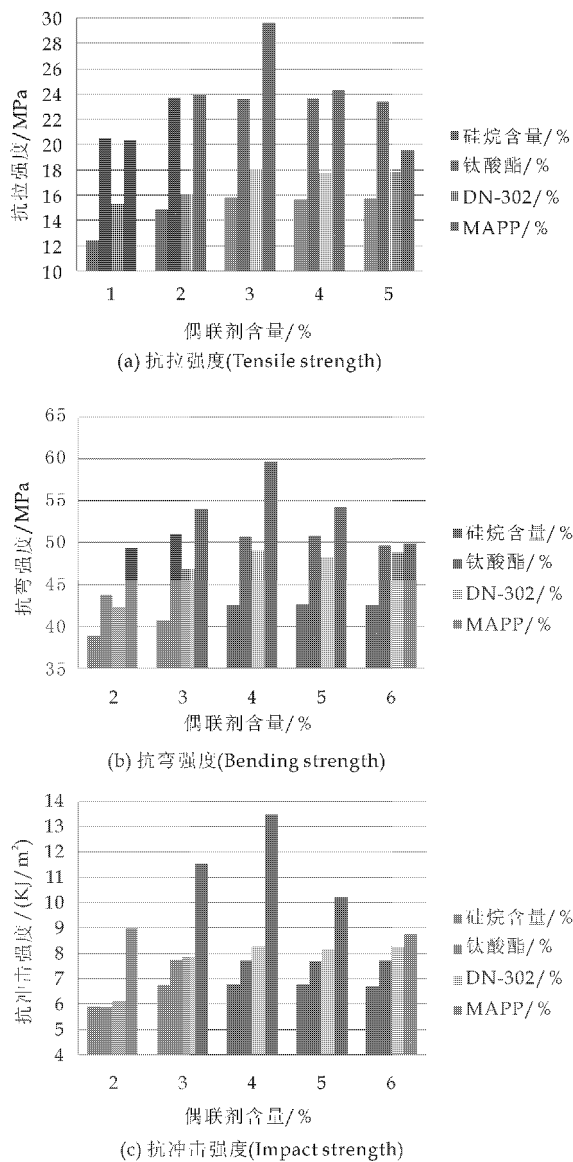


图 3 偶联剂含量对复合材料力学性能的影响

通过分别加入 20%、30%、40%、60% 的秸秆纤维进行实验。如图 4 所示,随着秸秆纤维含量的增加,复合材料的抗拉、抗弯强度均是先增大后减小,当秸秆纤维含量在 30% 以下时,随着秸秆纤维含量的增加,纤维对提升复合材料的抗拉、抗弯性能效果逐渐上升,而当秸秆纤维含量超过 30% 时,复合材料的抗拉、抗弯强度发生了不同程度的降低。抗冲击强度则随着秸秆含量的增加而降低。这是由于秸秆纤维含量过高,容易在聚丙烯基体中发生团聚,不能被聚丙烯均匀有效包裹,不仅破坏了基体的连续性,而且还增大了材料中产生空洞等缺陷的几率,从而导致材料的力学性能下降。

4 结束语

(1)以 MAPP 为偶联剂的复合材料力学性能

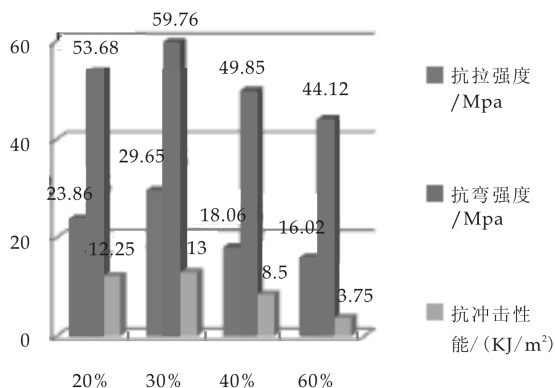


图 4 秸秆粉含量对材料力学性能的影响

最好。

(2)MAPP 作为偶联剂且质量分数为 4% 时,材料的抗弯、抗拉强度、抗冲击强度均为最佳,当 MAPP 质量分数超过 4% 时,材料的力学性能会有所下降。

(3)秸秆粉质量分数在 30% 左右时,木塑复合材料的抗弯强度、抗拉强度、抗冲击强度均为最佳,当秸秆粉含量大于 40% 后,材料性能开始下降。

参考文献

- [1] 宋艳江,王宝云,羊海棠,等. 界面改性对 HDPE 木塑复合材料性能的影响[J]. 塑料,2011,40(5):87-90.
- [2] 徐运祺,雷彩虹,徐睿杰. 马来酸酐/1-十烯共聚物在聚丙烯木塑复合材料中的应用[J]. 塑料科技,2012,40(1):56-59.
- [3] 葛正浩,元庆凯,田普建,等. 玻璃纤维对竹塑复合材料性能的影响[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版),2010,28(4):12-15.
- [4] 葛正浩,石美浓,田普建,等. 秸秆粉/PP 微孔发泡复合材料的发泡工艺研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版),2012,30(6):24-27.
- [5] 季光明,陶杰,汪涛,等. 纳米 TiO₂ 填充改性 PP 的力学性能研究[J]. 复合材料学报,2005,22(5):100-106.
- [6] 葛正浩,元庆凯,田普建,等. 聚丙烯/高密度聚乙烯混炼对竹木塑复合材料性能的影响[J]. 塑料,2011,40(1):43-45.
- [7] 简伟程,潘惠,徐长妍. 不同配方木塑复合材料的力学性能比较与分析[J]. 塑料工业,2012,40(2):68-70.
- [8] 蔡红珍,柏雪源,高巧春,等. 稻壳及硅烷添加量对木塑复合材料力学性能的影响[J]. 农业工程学报,2007,23(11):176-179.
- [9] 何春霞,侯人鸾,薛娇,等. 不同模压成型条件下聚丙烯木塑复合材料性能[J]. 农业工程学报,2012,28(15):145-150.
- [10] 许民. 生物质-塑料复合工学[M]. 北京:科学出版社,2006.
- [11] 李坚. 生物质复合材料学[M]. 北京:科学出版社,2008.



* 文章编号:1000-5811(2013)01-0041-04

端基型聚醚改性有机硅表面活性剂的制备及表征

黄良仙, 杨军胜, 刘雅纯, 雷 宁, 肖 波, 安秋凤

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:在氯铂酸催化下,端含氢硅油(PHMS)和烯丙基聚氧乙烯醚(FAE-10)经硅氢加成反应制得了一种新型表面活性剂——端基型聚醚改性有机硅表面活性剂(TPESS).对实验条件进行了优化探索,结果表明:氯铂酸用量(以铂计)占总单体质量分数 2.0×10^{-5} 、FAE-10 和 PHMS 按 $n(\text{C}=\text{C}):n(\text{Si}-\text{H})=1.1:1.0$ 、反应温度 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、反应时间 4 h,可获得淡黄色透明且具有高表面活性的 TPESS.用红外光谱(IR)、核磁共振氢谱(^1H -NMR)对其结构进行了表征.

关键词:有机硅;聚硅氧烷;端基型聚醚改性有机硅;表面活性剂

中图分类号:TQ423.2;O627.41

文献标识码:A

Preparation and characterization of terminated polyether modified silicone surfactant

HUANG Liang-xian, YANG Jun-sheng, LIU Ya-chun, LEI Ning, XIAO Bo, AN Qiu-feng
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: A new kind of terminated polyether modified silicone surfactant (TPESS) was synthesized by hydrosilylation of the bis-dimethylhydrogen siloxyl-terminated polydimethylsiloxane (PHMS) with allylpolyoxyethylene ether (FAE-10) in the presence of a platinum catalyst. The optimum experimental conditions were studied. The experimental results showed that the TPESS with a light yellow, limpidity and high-surface-activity is obtained when chloroplatinic acid (to calculate with platinum) dosage (relative to monomer mass fraction) is 2.0×10^{-5} , FAE-10 to PHMS is $n(\text{C}=\text{C}):n(\text{Si}-\text{H})=1.1:1.0$, reaction temperature is $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, reaction time is 4 h. The chemical structure of TPESS is characterized by IR and ^1H -NMR.

Key words: silicone; polysiloxanes; terminated polyether modified polysiloxanes; surfactant

0 引言

聚醚改性有机硅(亦称聚醚改性聚硅氧烷、聚醚硅油)是由亲水性的聚醚链段与疏水性的聚硅氧

烷链段通过化学键联结而成的一类新型表面活性剂.它具有良好的表面活性,是改性硅油中销售量最大的一类非反应型改性硅油^[1].广泛应用于织物后整理剂、化妆品原料、化纤油剂、消泡剂、聚氨酯

* 收稿日期:2012-10-26

基金项目:陕西省教育厅自然科学专项科研计划项目(09JK349)

作者简介:黄良仙(1963—),女,山西夏县人,教授,硕士,研究方向:有机硅材料应用与基础研究

泡沫的匀泡剂、防雾剂、涂料添加剂、造纸等领域^[1-4]。

关于聚醚改性有机硅的合成及应用,已有大量文献报道,并已有产品销售,但文献报道的聚醚改性有机硅主要为侧链型产品^[4-9]. 对端基型聚醚改性有机硅,LI WEIHU 等^[10]研究了聚氧乙烯-聚硅氧烷-聚氧乙烯三嵌段共聚物的合成,发现它有好的贮存稳定性和较高的反应活性;HUANG WEI 等^[11]制得了聚氧乙烯聚氧丙烯醚-聚硅氧烷-聚氧乙烯聚氧丙烯醚三嵌段共聚物,用其对环氧树脂表面进行改性,能降低其在不锈钢上的静摩擦系数;KANEKO M 等^[12]报道的 AB 型两亲共聚物(如 $\text{Si}_{25}\text{C}_3\text{EO}_{3.2}$ 、 $\text{Si}_{5.8}\text{C}_3\text{EO}_{3.2}$ 、 $\text{Si}_{14}\text{C}_3\text{EO}_{3.2}$)疏水性强,且在水中不溶解;KENJI A 等^[13]研究了 AB 型嵌段聚氧乙烯聚二甲基硅氧烷(如 $\text{Si}_{25}\text{C}_3\text{EO}_{51.6}$)和十二烷基聚氧乙烯醚(C_{12}EO_n)的混合物在重水中形成胶束和自分散性能;安秋凤^[2]合成了聚醚-b-聚硅氧烷(PESO),发现 PESO 与矿物油、羟基硅油、硅橡胶、聚醚等相容性良好,将其与甲基硅油、硅橡胶、疏水改性后的纳米 SiO_2 等组分复配制成乳液消泡剂,破泡速度快、抑泡时间较持久;作者将端含氢硅油(PHMS)和烯丙基聚氧乙烯醚(FAE-10)在铂催化下经硅氢加成反应,合成出了端基型聚醚改性有机硅表面活性剂(TPESS),对其合成条件进行了探讨,并对其结构用 IR 和 $^1\text{H-NMR}$ 进行了表征。

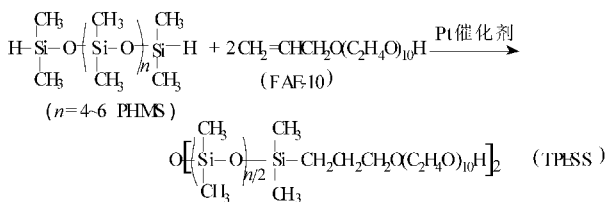
1 试验部分

1.1 试剂

端含氢硅油(PHMS),活性氢质量分数为0.46%,工业品,咸阳秦阳化工厂;烯丙基聚氧乙烯醚($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{H}$,FAE-10),工业品,南京威尔化工有限公司;氯铂酸,分析纯,广东省汕头市达濠精细化学品有限公司.

1.2 端基型聚醚改性有机硅的制备

在装有搅拌器、温度计和回流冷凝管的三颈瓶中,按比例依次加入 PHMS 和 FAE-10 [$n(\text{Si}-\text{H}) : n(\text{C}=\text{C}) = 1.0 : 1.1$], 通 N_2 , 搅拌 10~15 min, 然后加热升温至 90~100 $^{\circ}\text{C}$, 再加铂催化剂 (以铂计, 占单体总质量分数 2.0×10^{-5}), 保温反应 4~5 h, 之后, 于 90 $^{\circ}\text{C}$ 、60 kPa 真空脱低沸物 30 min, 冷却, 得可溶于水的淡黄色透明液体, 即端基型聚醚改性有机硅表面活性剂, 记作 TPESS. 反应式如下:



1.3 结构表征与主要指标的测定

红外光谱(IR):用德国布鲁克公司的 VEC-TOR-22 型傅里叶红外光谱仪进行测定,KBr 涂膜法制样;核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$):用美国 Varian 公司的 INOVA-400 型核磁共振仪测定,内标为四甲基硅烷 TMS;溶剂为氘代氯仿(CDCl_3).

黏度:用上海天平仪器厂的 NDJ-79 型旋转黏度计测定.

折光率:用上海申光仪器仪表有限公司的 WYA 型阿贝折射仪测定.

表面张力(γ):用承德市金建检测仪器有限公司的 XJZ-200 型全自动界面张力仪测定,由不同质量浓度(ρ) TPSS 水溶液的表面张力(γ)作 γ -lg ρ 曲线,曲线上转折点所对应的浓度即为临界胶束浓度(cmc),此时的表面张力即为 γ_{cmc} .

转化率:参考文献[14]由化学滴定法测定 Si-H 键的氢含量,按下式计算转化率,

$$\text{转化率} = \frac{\text{反应前含氢量} - \text{反应后含氢量}}{\text{反应前含氢量}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 TPSS 的合成条件探讨

2.1.1 催化剂用量的选择

固定反应温度 90 ℃、反应时间 4 h、PHMS 和 FAE-10 的比例[按 $n(\text{Si}-\text{H}) : n(\text{C}=\text{C})$ 计] 1.0 : 1.1, 仅改变催化剂的用量, 考察 Si-H 键转化率和所得产物外观的变化, 结果如表 1。

表 1 催化剂的用量对转化率及产物外观的影响

催化剂用量 ^a /($\times 10^{-5}$)	转化率/%	产物外观
0.5	42.2	乳白色混浊
1.0	68.6	淡黄色半透明
1.5	80.5	淡黄色透明
2.0	93.3	淡黄色透明
2.5	93.8	黄色透明
3.0	94.1	褐色透明

* 注:用量指氯铂酸(以铂计)占总单体的质量分数,下同。

由表 1 可见,当催化剂用量低于 1.0×10^{-5} 时,转化率低,且产物呈混浊或半透明状,这是因为反应慢且不完全.随着催化剂用量的增加,转化率逐渐提高,产物呈透明状,然色泽在逐渐加深.当用量达到 2.0×10^{-5} 后,再增加用量,对转化率提高已不明显,且会因还原反应产生的铂黑而导致产物色泽加深.综合考虑各因素,实验选催化剂用量 2.0×10^{-5} 为宜.

2.1.2 原料配比的选择

固定催化剂用量为 2.0×10^{-5} 、反应温度 90℃、反应时间 4 h,考察 PHMS 和 FAE-10 比例[按 $n(\text{Si-H}) : n(\text{C}=\text{C})$ 计]改变对 Si-H 键转化率和所得产物外观的影响,结果见表 2.

表 2 原料比对转化率及产物外观的影响

原料配比 [$n(\text{Si-H}) : n(\text{C}=\text{C})$]	转化率/%	产物外观
1.0 : 0.9	56.5	淡黄色近透明
1.0 : 1.0	76.6	淡黄色透明
1.0 : 1.1	93.3	淡黄色透明
1.0 : 1.2	94.7	淡黄色透明
1.0 : 1.3	95.4	黄色透明
1.0 : 1.4	95.9	黄色透明

从表 2 可知,当 $n(\text{C}=\text{C}) : n(\text{Si-H})$ 小于 1.0 : 1.0,转化率较低,此乃体系中烯丙基含量低,接枝反应不完全导致.随着 $n(\text{C}=\text{C}) : n(\text{Si-H})$ 的提高,转化率提高非常明显,当 $n(\text{C}=\text{C}) : n(\text{Si-H})$ 超过 1.1 : 1.0 后,转化率增加幅度变小并趋于稳定.这是由于 PHMS 上的 Si-H 接上一个聚醚链段后,由于空间位阻,很难再接上其他的聚醚段,使转化率维持在一个稳定的水平上.另外,在硅氢加成反应条件下,烯丙基会发生异构化,生成难发生硅氢加成反应的丙烯基聚醚^[7].因此 $n(\text{C}=\text{C}) : n(\text{Si-H})$ 比例应大于 1 : 1.但若 FAE-10 过量太多,未反应的 FAE-10 含有活泼的双键,会发生聚合反应或氧化等副反应,致使产物不稳定.因此,适宜的原料配比按 $n(\text{C}=\text{C}) : n(\text{Si-H}) = 1.1 : 1.0$ 为妥.

2.1.3 反应温度的选择

反应温度高低影响反应进行的速率和反应进行的完全程度,进而影响转化率及产物的外观.现固定催化剂用量 2.0×10^{-5} 、反应时间 4 h、PHMS 和 FAE-10 的比例 $n(\text{Si-H}) : n(\text{C}=\text{C}) = 1.0 : 1.1$,考察反应温度对 Si-H 键转化率和产物外观的影响,结果如表 3 所示.

表 3 反应温度对转化率及产物外观的影响

反应温度/℃	转化率/%	产物外观
70	67.6	乳白色混浊
80	79.4	淡黄色近透明
90	93.3	淡黄色透明
100	93.7	黄色透明
110	94.0	棕黄色透明
120	94.2	褐色透明

从表 3 可看出,当温度低于 90℃ 时,转化率低,且体系不透明,这是反应不完全导致.随着温度的升高,转化率提高,且体系变透明,此乃高温有利于硅氢键的断裂,从而有利于接枝反应进行更加完全的缘故;当反应温度超过 90℃,转化率几乎不再增大,虽体系透明,但过高温度易诱发热氧化还原、交联和分解等副反应,会引起产物的颜色加深.此外,由于铂催化的硅氢化加成反应为强放热反应,温度太高,反应过于剧烈,反应易失控.综合考虑,确定较佳的反应温度为 90℃.

2.1.4 反应时间的选择

固定反应温度 90℃、催化剂用量为 2.0×10^{-5} 、PHMS 和 FAE-10 的比例 $n(\text{Si-H}) : n(\text{C}=\text{C}) = 1.0 : 1.1$,考察反应时间对转化率和产物外观的影响,结果如表 4 所示.

表 4 反应时间对转化率及产物外观的影响

反应时间/h	转化率/%	产物外观
1	46.7	近无色混浊
2	68.4	淡黄色近透明
3	83.5	淡黄色透明
4	93.3	淡黄色透明
5	94.2	黄色透明
6	94.6	棕褐色透明

由表 4 可看出,当反应时间低于 4 h 时,随着反应时间的增加,硅氢键的转化率明显增大.当反应时间超过 4 h 后,继续延长反应时间,转化率变化不大并趋于稳定,但产品色泽逐渐变深,而且反应时间增加,能耗也增加,因此,确定较佳反应时间为 4 h.

2.2 产物结构表征

原料 PHMS 和产物 TPESS 的红外光谱(IR)见图 1,TPESS 的¹H-NMR 谱见图 2.

由图 1 可见,和 PHMS 曲线相比,TPESS 曲线在 $3\,400\text{ cm}^{-1}\sim 3\,500\text{ cm}^{-1}$ 出现羟基 O-H 特征伸缩振动吸收峰,而在 $2\,950\text{ cm}^{-1}\sim 2\,870\text{ cm}^{-1}$ ($\text{s}, \nu_{\text{C-H}}, \text{CH}_3, \text{CH}_2$) 处的 C-H 伸缩振动峰变宽和峰强度明显增强,这是由被引入到 PHMS 链上的聚醚中所含的大量亚甲基引起; $1\,500\text{ cm}^{-1}\sim 1$

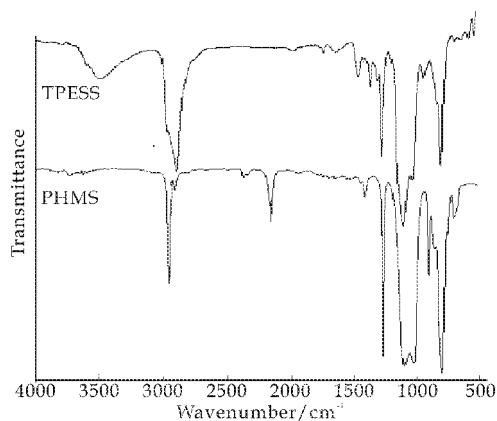


图 1 PHMS 和 TPESS 的 IR 谱图

400 cm^{-1} 处是 CH_3 、 CH_2 中 $\text{C}-\text{H}$ 的弯曲振动吸收峰;而 1 260 cm^{-1} [$\text{m}, \delta_{\text{C}-\text{H}}, \text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 860 [$\text{w}, \nu_{\text{Si}-\text{C}}, \text{Si}(\text{CH}_3)_2$] 和 800 cm^{-1} [$\text{m}, \nu_{\text{Si}-\text{C}}, \text{Si}(\text{CH}_3)_2$] 处 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$ 的特征吸收带峰减弱, 归因于聚醚基被引入 PHMS 中后导致 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$ 在整个分子中所占的比例减小之故. 另外, 1 100 $\text{cm}^{-1} \sim 1\,150\, \text{cm}^{-1}$ 处为聚醚基中的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动吸收峰, 它与聚硅氧烷在 1 020 $\text{cm}^{-1} \sim 1\,080\, \text{cm}^{-1}$ 特有的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 伸缩振动吸收峰部分重叠, 引起 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 峰形发生变化; 1 450 cm^{-1} 、1 350 cm^{-1} 和 950 cm^{-1} 三处为聚氧乙烯醚链节 $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n-$ 的特征吸收峰;更主要的是 $\text{Si}-\text{H}$ 在 2 160 cm^{-1} 处伸缩振动吸收峰和 910 cm^{-1} 处弯曲振动吸收峰完全消失, 据此可说明 PHMS 和烯丙基聚氧乙烯醚之间的硅氢加成反应确实发生. 证明烯丙基聚氧乙烯醚接枝到 PHMS 分子链上, 初步检测表明合成达到预期的目标分子 TPESS.

图 2 中 TPESS 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱化学位移归属为: 0.0 (aH), 0.5 (bH), 1.6 (cH), 3.5 (dH), 3.6 (eH, fH), 4.0 (gH), 7.4 (CDCl_3 溶剂峰). 图 2 中 $\delta=4.7$ 处 $\text{Si}-\text{H}$ 峰消失, 加之端烯质子在 $\delta=5.0 \sim 6.0$ 处峰消失, 以及硅丙基 ($-\text{R}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$) 化学位移 0.5 (bH)、1.6 (cH)、3.50 (dH) 的出现, 清楚表明硅氢加成反应成功进行, 硅氧烷分子中确实引入了 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{H}$ 基团.

综合 IR、 $^1\text{H-NMR}$ 谱图信息可知, TPESS 分子骨架上不仅存在 $-\text{[Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n-$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n-$ 结构单元, 也存在 $-\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OH}$ 等基团. 进一步检测证明合成达到预期的目标分子 TPESS.

2.3 产物 TPESS 的理化性能

外观: 淡黄色透明液体; 黏度 (20 $^{\circ}\text{C}$): 750 mPa

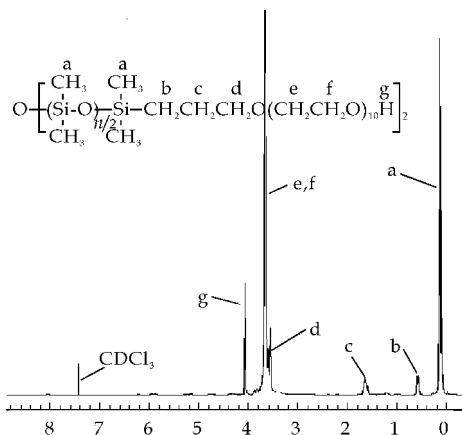


图 2 TPESS 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱

• s; 折光率 (n_D^{20}): 1.448 2; 临界胶团浓度 (cmc) 为 0.8 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 临界胶团浓度时的表面张力 (γ_{cmc}) 为 26.7 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$; 1.0% (质量分数) TPESS 水溶液的浊点: 46 $^{\circ}\text{C}$; 溶解性: 溶于冷、热水.

3 结束语

用双端含氢硅油和烯丙基聚氧乙烯醚在无溶剂条件下经硅氢加成反应, 合成出了端基型聚醚改性有机硅表面活性剂 (TPESS). 用 IR 和 $^1\text{H-NMR}$ 对其结构进行了表征, 表明 TPESS 是预期的目标分子. 较佳的合成条件是: 氯铂酸用量 (以铂计) 占总单体质量分数 2.0×10^{-5} 、FAE-10 和 PHMS 按 $n(\text{C}=\text{C}) : n(\text{Si}-\text{H}) = 1.1 : 1.0$ 、反应温度 90 $^{\circ}\text{C}$ 、反应时间 4 h, 可得淡黄色透明具有高表面活性的 TPESS.

参考文献

- [1] 黄文润. 硅油及二次加工产品 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 105-106.
- [2] 安秋凤, 郭 锐, 李明涛, 等. 聚醚-b-聚硅氧烷的合成、表征及其在消泡剂中的应用 [J]. 有机硅材料, 2008, 22(6): 344-348.
- [3] Randal M H. Silicone surfactants—new developments [J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2002, 7(5-6): 255-261.
- [4] 李 莉, 李欢玲, 余龙飞, 等. 纺织用聚醚改性聚硅氧烷消泡剂的研究 [J]. 有机硅材料, 2009, 23(2): 98-102.
- [5] 廖洪流, 朱淮军, 李凤仪. 无溶剂催化合成有机硅聚醚表面活性剂 [J]. 日用化学工业, 2005, 35(6): 350-352.
- [6] Kim D W, Noh S T, Jo B W. Effect of salt and pH on surface active properties of comb rake-type polysiloxane surfactants [J]. Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp, 2006, 287: 106-116.

(下转第 48 页)



* 文章编号:1000-5811(2013)01-0045-04

利用核磁共振法探讨甲醛的溶解性和化学性质

杨百勤, 王 蕾

(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:利用核磁共振简易碳谱对甲醛气体的理化性质进行探讨和分析. 把不同量甲醛气体通入不同的溶剂中, 利用核磁共振谱仪快速检测其溶液的碳谱. 实验结果显示甲醛能快速溶于水与醇, 并发生反应, 与大多数的有机溶剂不反应, 但当增加甲醛通入量时会导致其自身聚合.

关键词:核磁共振碳谱; 甲醛; 聚合反应

中图法分类号:O621.2

文献标识码:A

The studies of ^{13}C NMR on solubility and chemical properties of HCHO

YANG Bai-qin, WANG Lei

(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: In this paper, the facile ^{13}C NMR technique was applied for the studied of HCHO (g). We took different amount of HCHO into various solvents, And then use the NMR spectroscopy instrument to test the solution. The results show that HCHO can quickly soluble in water and alcohol to reaction, and most of the organic solvent didn't respond, but when increase the amount, it will cause their own polymerization.

Key words: ^{13}C NMR; HCHO; polymerization reaction

0 引言

核磁共振 (nuclear magnetic resonance spectroscopy, NMR) 技术, 是将核磁共振现象应用于分子结构测定的一项技术. 由有机化合物的核磁共振谱图, 可获得质子所处化学环境的信息, 进一步确定化合物结构^[1-3]. NMR 检测具有很多优势: 如不损坏样品, 检测方便快捷, 不需要生色团, 可检测种类 ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P , ^{11}B , ^{17}O 等几十种核素^[4-6]等.

甲醛是有机化合物醛类中最简单的一种, 但是其很多性质和一般醛类物质不同^[7]. 甲醛在化学

品、医药、农药、燃料、消毒剂生产等方面具有非常广泛的用途^[8,9]. 进一步探讨其相关理化性质是很有意义的, 本文主要探讨其在常见溶剂中的溶解性和化学反应的机理.

实验尝试将 NMR 简易碳谱用于甲醛溶解或反应前后的检测. 该方法不需要氘代试剂, 不需要锁场匀场, 操作简便快捷, 可直接检测高浓度样品, 不需要对样品做特殊处理, 适用于任何溶液体系.

1 实验部分

1.1 药品和仪器

多聚甲醛, 蒸馏水、四氢呋喃 (THF)、氢氧化

* 收稿日期: 2012-10-16

基金项目: 陕西省教育厅专项科研计划项目 (09JK364)

作者简介: 杨百勤 (1962—), 男, 陕西乾县人, 教授, 研究方向: 表面活性剂的制备、性质、结构与应用

钠、苯、甲苯、甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇、丙酮、环己酮、甲酸、乙酸、丙酸、无水乙醚、乙二醇二甲醚、乙酸乙酯、甲胺、苯胺、氨水、二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、乙腈、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)、三乙胺,以上试剂均为分析纯,氘代氯仿(D,99.8%)。

核磁共振谱仪,煤气灯,小试管等。

1.2 实验方法

1.2.1 纯甲醛气体的制备

甲醛气体可以由加热多聚甲醛裂解得到,图 1 是装置图。

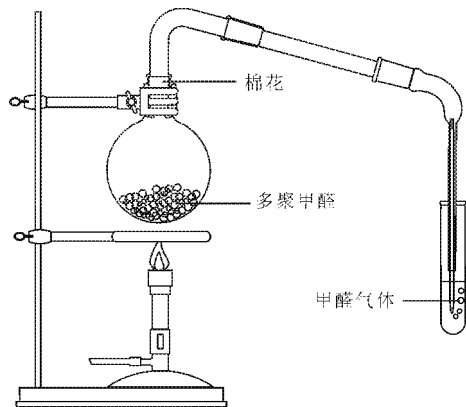


图 1 多聚甲醛裂解制甲醛气体装置

1.2.2 核磁共振谱仪快速检测碳谱

对多种试剂分别通入少量甲醛气体(速度约 5 气泡/s,时间 10~15 s)和大量甲醛气体(时间 90~120 s,速度 5~10 气泡/s)。利用核磁共振谱仪快速检测碳谱,通过解析谱图信号得出甲醛气体与各溶剂发生的产物,由于核磁谱图比较多,因此文中只列出部分谱图。

简易核磁碳谱的操作如下,对于锁场匀场数据,使用一般检测乙基苯的合理匀场与锁场数据即可,放入样品后不再锁场匀场直接进行碳谱检测^[10-13]。

2 结果和讨论

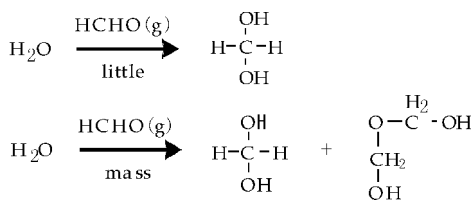
表 1 是少量甲醛气体和大量甲醛气体在水、氢氧化钠、四氢呋喃(THF)、芳香烃、胺类、卤代烷烃、乙炔、二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)、三乙胺、醇类、酮类、羧酸、醛类、醚类和乙酸乙酯中的实验现象和结果。

由表 1 可以看出,27 种溶剂在通入少量甲醛气体时,大部分溶剂的核磁碳谱观察不到甲醛的信号峰。但水、氢氧化钠、芳香烃、胺类、DMSO、三乙胺、醇类、丙酮、无水乙醚和乙酸乙酯可以和少量甲醛气体发生作用。水以及醇类显示出强烈的水合和

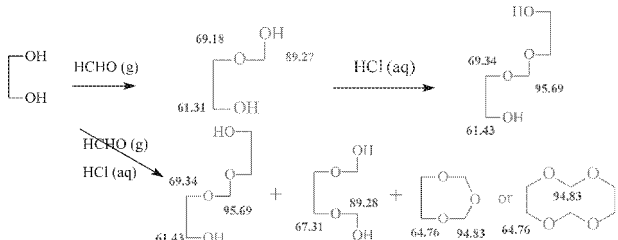
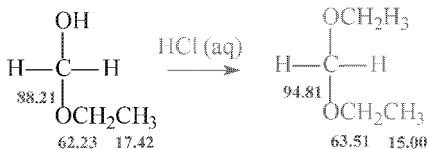
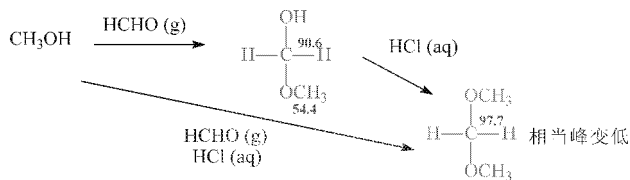
醇合反应。乙酸乙酯通甲醛气体后整个溶液迅速冻结成胶状,经过探讨,判断是由于乙酸乙酯中的微量酸导致其快速聚合,如果将乙酸乙酯经碳酸钾处理除酸后,发现聚合能力大大降低。

在通入大量甲醛气体时,27 种溶剂都可以和它发生作用,其中大多数有机溶剂的溶液变成胶体包裹住整个溶液,这或许是因为溶剂中含有的少量水或酸作为聚合的引发剂与足够量的甲醛发生聚合反应。

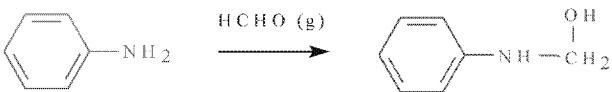
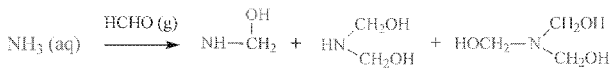
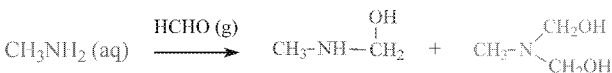
其中,和甲醛发生化学反应的反应机理如下。水合反应:



甲醛分别和甲醇、乙醇、乙二醇类的反应机理:



甲醛分别与甲胺、氨水、苯胺的反应机理:



三级胺的聚合属于阴离子聚合,引来自产生的微量羟基离子反应机理如下:

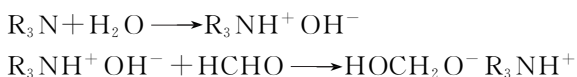


表 1 甲醛气体和各类化合物反应情况

类型	溶剂	甲醛气体少量	甲醛气体大量
无机物	水	水合反应,外观澄清透明	水合反应,外观澄清透明
	氢氧化钠	Cannizaaro 反应	Cannizaaro 反应
	THF	无吸收信号	观察到聚合产物峰
芳香烃	苯	观察到甲醛羰基峰	观察到聚合产物峰
	甲苯	同上	同上
醇类	甲醇	形成半缩醛及缩醛,外观澄清透明	形成半缩醛及缩醛,外观澄清透明
	乙醇	同上	同上
	正丙醇	同上	同上
	正丁醇	同上	同上
酮类	丙酮	聚合速度较慢,溶液缓慢混浊	观察到聚合产物峰
	环己酮	同上	同上
羧酸	甲酸	同上	同上
	乙酸	同上	同上
	丙酸	同上	同上
醚类	无水乙醚	观察到甲醛羰基峰	观察到聚合产物峰
	乙二醇二甲醚	无吸收信号	同上
酯类	乙酸乙酯	聚合速度快,溶液迅速混浊	同上
胺类	甲胺	亲核反应,溶液澄清透明	亲核反应,溶液澄清透明
	苯胺	亲核反应,溶液为黄色,澄清	亲核反应,溶液为黄色,澄清
	氨水	亲核反应,溶液澄清透明	亲核反应,溶液澄清透明
	三乙胺	聚合速度较慢,溶液缓慢混浊	观察到聚合产物峰
卤代烷烃	二氯甲烷	无吸收信号	观察到单分子甲醛峰
	三氯甲烷	同上	同上
	四氯化碳	同上	同上
	乙氧	无吸收信号	观察到聚合产物峰
	DMF	无吸收信号	观察到聚合产物峰
	DMSO	快速聚合,成透明薄膜状	迅速聚合,成透明薄膜状

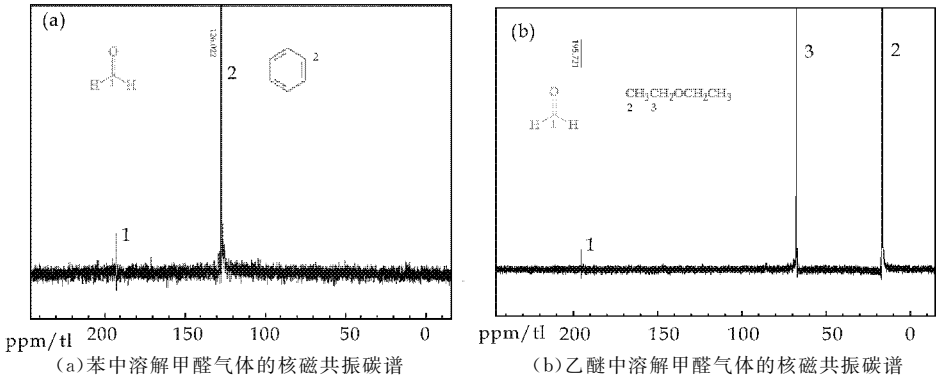


图 2 少量甲醛气体在苯和乙醚中的碳谱

图 2(a)和图 2(b)分别是苯和乙醚中溶解单分子甲醛气体的核磁共振碳谱,其碳谱中可以观察到甲醛的羰基峰,所以芳香烃(苯、甲苯和乙苯)以及乙醚显示奇特的性质,这种特性或许和苯环上的电子云或乙醚上的孤对电子对甲醛的偶极吸引有关.

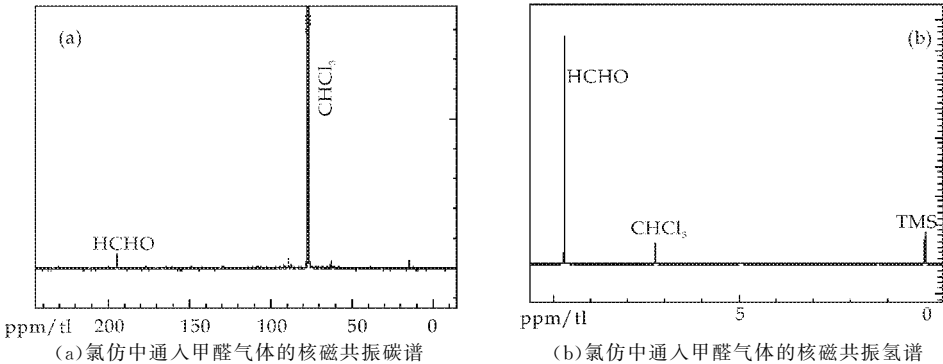


图 3 大量甲醛气体在氯仿中的核磁共振谱

图 3(a)和图 3(b)分别是氯仿中通入大量甲醛气体的核磁共振碳谱和氢谱。从实验结果看来,能够稳定溶解甲醛气体的溶剂只有 CH_2Cl_2 和 CHCl_3 。而芳香烃类和醚类以及 CCl_4 等均难以稳定溶解甲醛气体。对此现象的解释是单分子甲醛的羰基与 CH_2Cl_2 、 CHCl_3 中的 H 形成了氢键,而使得甲醛更加稳定而不容易聚合,在其他溶剂中则没有这种效应。

3 结束语

从实验结果看来,甲醛能和无机物水、氢氧化钠分别发生水合反应生成单双水合产物和 Cannizzaro 反应生成甲酸和甲醇,能与醇发生缩合反应,与胺类及氨水发生亲核反应,和大多数有机溶剂不反应,当甲醛气体的量很大时会发生自身聚合反应。 CH_2Cl_2 和 CHCl_3 能够稳定溶解甲醛气体,但是,芳香烃类、醚类和 CCl_4 均难以稳定溶解甲醛气体。

参考文献

- [1] 邢其毅,裴伟伟,徐瑞秋,等. 基础有机化学(第三版)[M]. 北京:高等教育出版社,2005:553-554.
- [2] 魏 嘉,戴培麟,张建平,等. 核磁共振技术的发展[J]. 现

代仪器,2003,9(5):13-16.

- [3] 黄 明,尹应武,查正炯. 甘氨酸法合成草甘膦中由甲醛引发的副反应研究[J]. 农药学报,2010,12(1):37-41.
- [4] 王晓钧,周洪庆. 浅谈核磁共振及其应用[J]. 江苏陶瓷,2001,34(4):6-7.
- [5] 王 逗. 核磁共振原理及其应用[J]. 现代物理知识,2005,17(5):49-51.
- [6] 方 云,刘雪锋,夏咏梅,等. 十二烷基硫酸钠-水溶性非离子大分子间团簇化作用部位的 ^1H 和 ^{13}C 及 2D-NMR 表征[J]. 高等学校化学学报,2006,27(4):731-734.
- [7] E. C. Ashby, David Coleman, Marria Gamasa. Single-electron transfer in the cannizzaro reaction[J]. J. Org. Chem., 1987, 52(18):4 079-4 085.
- [8] 徐 鹏. 甲醛工业的合成方法比较研究[J]. 企业导报,2012,23(9):296.
- [9] 张志虎,邵 华. 甲醛及其检测方法的研究进展[J]. 中国职业医院,2005,32(1):55-58.
- [10] 林崇熙,杨 波,潘金鹤. 简易核磁碳谱应用于有机锂试剂的结构信息探讨[J]. 分析科学学报,2003,19(4):395-396.
- [11] 林崇熙,杨 波. 正丁基锂的直接碳谱测试与简易浓度定量探讨[J]. 2002,10(30):1 279.
- [12] Lin Rongshi, Liu Jingyuan. The application of ^{13}C NMR on the kinetic study of the reactions of tartaric acid diester and methylamine[J]. Chem. J. on Internet, 2002, 4(11):51.
- [13] 陆 方,严宝珍. NMR 新技术的应用研究[D]. 北京:北京化工大学,2001.

(上接第 44 页)

- [7] 李小瑞,苏继敏,王海花,等. 聚醚改性有机硅表面活性剂的制备及其有机硅乳液的性能[J]. 化工新型材料,2009,37(4):104-106.
- [8] 李小瑞,郭飞鸽. 侧链聚醚改性硅油的制备[J]. 精细石油化工,2006,23(2):11-14.
- [9] 周世民,张 鹏,陈 杰,等. 聚醚改性有机硅表面活性剂的合成[J]. 精细石油化工,2011,28(3):44-48.
- [10] LI Weih, ZHANG Xingyuan, DAI Jiabing. Synthesis and reactivity of hydroxy poly(ethylene oxide) propyl-b-polydimethylsiloxane-b-propyl hydroxypoly(ethylene oxide)[J]. J Macromol Sci Part A Pure Appl Chem, 2009, 46(9): 914-920.
- [11] HUANG Wei, YAO Yuan, HUANG Ying, et al. Surface modification of epoxy resin by polyether-polydimethylsi-

loxanes-polyether triblock copolymers [J]. Polymer, 2001, 42(4):1 763-1 766.

- [12] Kaneko M, Matsuzawa K, Uddin M H, et al. Effect of hydrophobic chain length of amphiphilic silicone oil (Copolymer) on the nonionic surfactant-layer curvature[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(34):12 736-12 743.
- [13] Kenji A, Ulf O. Self-diffusion study of micelles in poly(oxyethylene)-polydimethylsiloxane diblock copolymer and poly(oxyethylene) alkyl ether systems[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 300(1):354-360.
- [14] 常贯儒,陈国平,邵善韦. 聚醚改性硅油乳化剂的合成及其在特种有机硅消泡剂中的应用[J]. 有机硅材料,2012,26(2):97-101.



* 文章编号:1000-5811(2013)01-0049-04

葡萄糖改性水性聚氨酯的制备及性能研究

赖小娟¹, 王磊¹, 范华波², 刘敏³

(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. 中国石油长庆油田分公司 油气工艺研究院, 陕西 西安 710021; 3. 陕西怡海诚化工科技有限公司, 陕西 西安 710043)

摘要:以二羟甲基丙酸(DMPA)、葡萄糖(PG)为亲水扩连剂和交联剂制备一系列改性阴离子水性聚氨酯自乳化乳液,并制备了改性聚氨酯的固化膜。通过 FT-IR 对聚合物结构及其膜性能进行了表征,通过动态激光光散射法(DLLS)测定了乳液粒径,并分析了乳液的稳定性、流变性能及固化膜的耐水性、力学性能。FT-IR 分析表明葡萄糖已引入聚氨酯主链。随着 PG 用量的增加,乳液稳定性略有下降。乳液体系的弹性模量 G' , 损耗模量 G'' 均随着振荡频率的增加而增大。聚氨酯胶膜的耐介质性、力学强度均得到改善。当 PG 的用量由 0% 增加至 4.68% 时,膜的吸水率和吸溶剂率下降,拉伸强度从 10.9 MPa 增加至 24.2 MPa。

关键词:葡萄糖; 水性聚氨酯; 乳液; 改性**中图法分类号:**TQ322.4**文献标识码:**A

Synthesis and properties of waterborne polyurethane modified by glucose

LAI Xiao-juan¹, WANG Lei¹, FAN Hua-bo², LIU Min³

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Research Institute of Oil/Gas Technology, Changqing Oilfield Branch Company, PetroChina, Xi'an 710021, China; 3. Shaanxi YiHai Cheng Chemical Technology Co., Ltd, Xi'an 710043, China)

Abstract: A series of anionic water-borne polyurethane emulsion modified by glucose were successfully prepared with dimethylol propionic acid(DMPA) as hydrophilic chain extender and glucose(PG) as crosslinker. Solidified films of the waterborne polyurethane were prepared by casting emulsions on Teflon surfaces. Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR) was used to characterize the structure of the polyurethane. The particle size and distribution of the resultant polyurethane emulsions was tested by the dynamic laser light scattering (DLLS). The stability and rheological behavior of polyurethane emulsion were investigated. The mechanical properties and water resistance of the cast films were also measured. FT-IR indicates that glucose has been introduced into the main chain of polyurethane. The stability of polyurethane emulsion decreases with increasing w(PG). The storage modulus (G') and loss modulus (G'') of polyurethane emulsion both increases with increasing oscillation frequency. It was found that the media resistance and mechanical properties of polyurethane films have been improved. When PG content increases from 0% to 4.68%, water absorption and acetone of films decreases, tensile strength increases from 10.9 MPa to 24.2 MPa.

Key words: glucose; polyurethane; emulsion; modified

* 收稿日期:2012-10-02

基金项目:陕西科技大学科研启动基金项目(BJ11-04);陕西科技大学学术骨干培育计划项目(XSG2010012);陕西省教育厅科研项目(12JK0595,11JS023)

作者简介:赖小娟(1984—),女,陕西西安人,副教授,博士,研究方向:功能高分子材料

0 引言

随着环保法规的日益严格和人们环保意识的增强,溶剂型聚氨酯的使用越来越受到限制,以水为分散介质的环保性水性聚氨酯(WPU)成为近年来聚氨酯开发研究的方向.然而,单纯的水性聚氨酯在某些性能上还不能满足应用需求,如胶膜力学性能不佳,耐水、耐溶剂性不好,硬度较低^[1].为改善 WPU 乳液及其涂膜性能、扩大水性聚氨酯的应用范围,国内外研究人员做了大量的相关工作,采用多种方法改性 WPU^[2-7],如环氧树脂改性、有机硅改性、丙烯酸酯改性以及采用共混、共聚的方法在聚氨酯分子结构中引入环氧、酚醛、聚酯、聚脲、聚碳酸酯等基团,可提高聚氨酯胶的剪切强度、剥离强度、耐热性等.引进高活性基团形成有效的化学交联能增强耐水性、力学性能等.本文采用来源丰富、价格低廉的天然多羟基化合物葡萄糖作为内交联剂,聚合反应时,葡萄糖中羟基引入聚氨酯分子主链上,制得固含量达 50% 以上的改性水性聚氨酯,其具有干燥速度快、初黏力大和耐水性改善等特点,使水性聚氨酯综合性能显著提高.

1 实验部分

1.1 原料和试剂

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),工业级,进口;聚己内酯二醇(PCL),工业级,进口;二月桂酸二丁基锡(DBTDL),化学纯,天津市福晨化学试剂厂;二羟甲基丙酸(DMPA),工业级,江苏红都化工有限公司;葡萄糖(PG),食品级,芜湖市秦氏糖业有限公司;三乙胺(TEA),分析纯,天津市红岩化学试剂厂;N-甲基吡咯烷酮(NMP),分析纯,天津市福晨化学试剂厂.

1.2 水性聚氨酯的合成

在三口烧瓶中加入 PCL,升温至 120 ℃,真空脱水 2 h.然后在 N₂ 保护下,加入 IPDI、DBTDL、DMPA,80 ℃ 反应一段时间后,降温至 70 ℃,加入计量的葡萄糖反应一段时间,降温至 40 ℃ 以下,加入 TEA 成盐,在高速搅拌下加入去离子水乳化,高速搅拌 30 min 后制得高固含量的改性聚氨酯乳液.

表 1 聚氨酯乳液的组成

样品号	$n(-\text{NCO})/n(-\text{OH})$	$w(-\text{COOH})/\%$	$\text{PG}/\%$
PU ₀	1.25	1.5	0
PU ₁	1.25	1.5	2.01
PU ₂	1.25	1.5	3.69
PU ₃	1.25	1.5	4.23
PU ₄	1.25	1.5	4.68
PU ₅	1.25	1.5	5.31

1.3 膜的制备

将水性聚氨酯乳液在聚四氟乙烯模具内流延成膜,自然干燥 3 d,置于烘箱内于 60 ℃ 干燥 12 h,成型后,取出放入干燥器中保存待用.

1.4 结构表征及性能测试

1.4.1 聚合物结构分析

采用德国 BRUKER 公司傅立叶变换红外光谱仪测试聚氨酯胶膜的结构.

1.4.2 乳液的离心稳定性

先将样品经过 100 目标准筛过滤出杂质,然后称取 10 g 左右的样品放入上海安亭科学仪器厂 TDL-10B 型台式离心机中,以 3 000 r/min 的转速离心处理样品,30 min 后测量样品的沉淀量.

1.4.3 乳液粒径的测定

在 Zetaplus Particle Sizing Software Ver 2.14 型光散射仪(Brookhaven 公司)上对乳胶束粒径及分布进行测定.

1.4.4 乳液流变性的测定

采用美国 TA 公司 AR2000ex 型共轴圆筒旋转式流变仪进行动态频率扫描;在 25 ℃ 下,于线性黏弹性区域进行,频率扫描范围为 0.01~100 Hz.

1.4.5 力学性能测定

采用台湾高铁科技股份有限公司产 TS2000-S 型多功能材料试验机按照国标 GB/T528-1998 测试其拉伸强度(σ/MPa)及断裂伸长率($\epsilon/\%$),拉伸速率 500 mm/min.

1.4.6 耐介质性的测定

称取重量为 W 的胶膜,浸入蒸馏水(丙酮)中,浸泡 24 h 后,取出用滤纸吸干膜表面的液体,然后称其重量(W_1),直至质量保持恒定为止.胶膜耐介质性计算公式:

$$\text{吸水(丙酮)率} = \frac{W_1 - W}{W} \times 100\% \quad (1)$$

式中:W—浸泡前重量(g); W_1 —浸泡后重量(g).

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 1 为改性前后水性聚氨酯胶膜的 FTIR 图,a 为葡萄糖,曲线 b 为不含葡萄糖的水性聚氨酯样品 PU₀,c 为葡萄糖改性的水性聚氨酯样品 PU₁.按照预期目标,期望含有多个羟基的葡萄糖作为内交联剂与异氰酸酯基发生反应,使聚氨酯得到交联改性,红外分析如下:葡萄糖谱线中 3 395.32

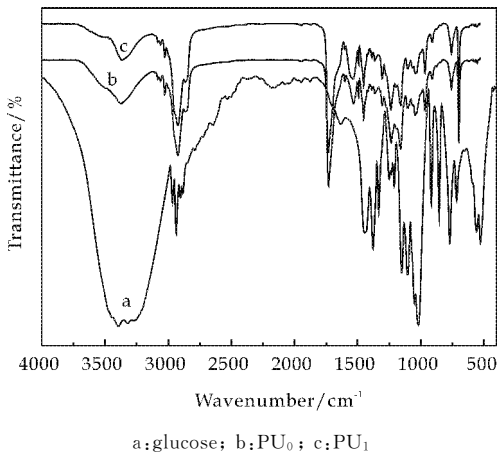


图 1 水性聚氨酯的 FTIR 谱图

cm^{-1} 、 $3\ 320.23\ \text{cm}^{-1}$ 、 $3\ 264.64\ \text{cm}^{-1}$ 处的出现强而宽的吸收峰,是葡萄糖中羟基的缔合伸缩振动吸收峰。 PU_1 谱线与葡萄糖谱线相比, $3\ 369.39\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰明显减弱,说明葡萄糖以交联剂的形式接到聚氨酯分子链上。 PU_0 、 PU_1 谱线中 $3\ 369.39\ \text{cm}^{-1}$ 处都有较弱的吸收峰,是体系中 $-\text{NH}-\text{COO}-$ 中 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动峰; $2\ 922.66\ \text{cm}^{-1}\sim 2\ 865.67\ \text{cm}^{-1}$ 处为 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}$ 伸缩振动吸收峰; PU_0 、 PU_1 谱线在 $2\ 270\ \text{cm}^{-1}$ 附近均未见 $-\text{NCO}$ 吸收峰,说明各体系中 $-\text{NCO}$ 均完全反应。由图亦可得, PU_0 、 PU_1 两条谱线均在 $1\ 730.77\ \text{cm}^{-1}$ 出现较强的吸收峰,是体系中 $-\text{NCO}$ 和 $-\text{OH}$ 反应生成了氨基甲酸酯基中 $-\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰,证明 IPDI 与 PCL 反应良好,与 PU_0 谱线相比, PU_1 谱线在 $1\ 730.77\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰有所增强,认为是葡萄糖中的 $-\text{CH}=\text{O}$ 与氨基甲酸酯基的 $-\text{C}=\text{O}$ 的叠加吸收振动峰,证实了葡萄糖以交联剂的形式链接到聚氨酯大分子上。分析结果表明,葡萄糖中的 $-\text{OH}$ 与 $-\text{NCO}$ 发生了反应,即葡萄糖已通过化学反应引入聚氨酯主链。

2.2 水性聚氨酯乳液性能

2.2.1 葡萄糖含量对水性聚氨酯稳定性的影响

葡萄糖含量对乳液稳定性的影响见图 2。经葡萄糖交联改性后,聚氨酯乳液粒径增加,稳定性下降。这是因为葡萄糖为多官能度的多元醇,会使体系的平均官能度增加,聚氨酯预聚体由线性分子结构变为立体网状结构,这种交联结构可大幅提高预聚体黏度,使之难以分散于水中,分散体粒径增大,稳定性下降,较合适的葡萄糖含量为 4.6%。

2.2.2 葡萄糖改性水性聚氨酯乳液的乳液粒径分布

图 3 和图 4 分别是水性聚氨酯 PU_0 和 PU_5 乳

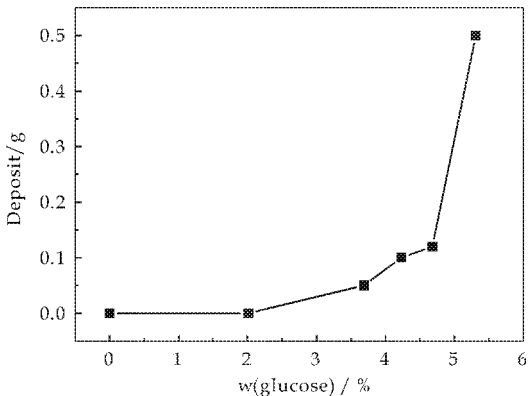


图 2 葡萄糖含量对乳液稳定性的影响

液的粒径分布图。图 3 和图 4 表明,随着葡萄糖含量的增加,聚氨酯乳胶粒子粒径由 58.45 nm 增大到 70.7 nm,这是因为葡萄糖为多官能团的醇,会使体系的平均官能度增加,聚氨酯预聚体逐渐由线性分子结构变为立体交联网状结构,这种交联结构可大幅提高预聚体黏度,使之难以乳化分散于水中,从而使得分散体粒径增大。

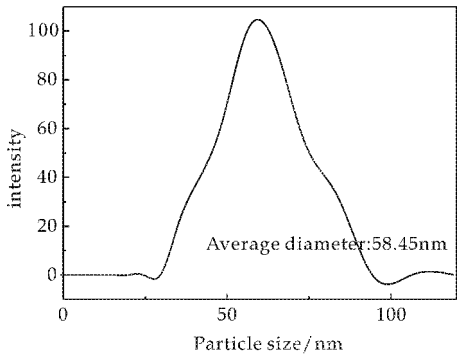


图 3 水性聚氨酯 PU_0 的粒径及粒径分布图

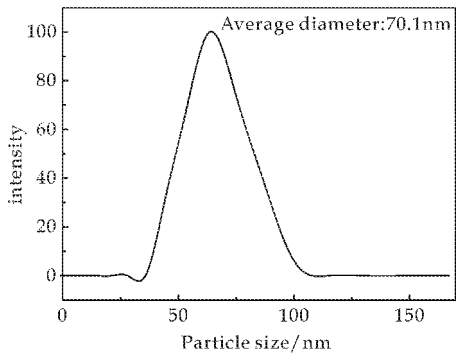


图 4 水性聚氨酯 PU_5 的粒径及粒径分布图

2.2.3 水性聚氨酯乳液的粘弹性

聚氨酯乳液的粘弹性如图 5 所示。从图 5 可以看出,体系的弹性模量 G' ,损耗模量 G'' 均随着振荡频率的增加而增大,振荡频率较低时,弹性模量 G' 小于损耗模量 G'' ,振荡频率增大到 8 Hz 以后, G' 大于损耗模量 G'' ,同时,表示体系损耗能大小的

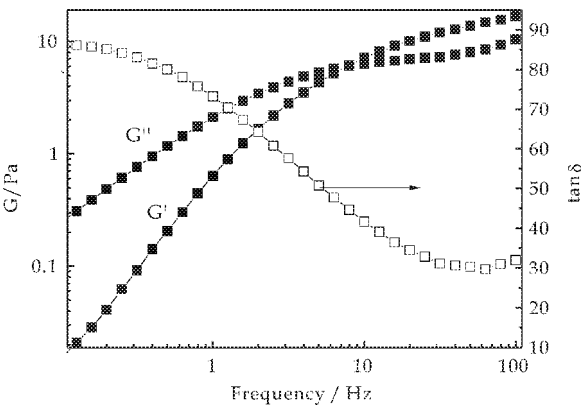


图 5 水性聚氨酯 PU₅ 的弹性模量、损耗模量及损耗角正切的动态频率依赖性

力学损耗正切($\tan\delta$)随振荡频率的增加而减小. 这就表明,低频时,体系以粘性行为为主,剪切引起的扰动可以由两方面的原因来松弛,一是粒子的布朗运动,二是分子之间、乳胶粒子之间缔合结构的重建与破坏过程,这两种过程导致体系能量的消耗,分散体系表现出粘性. 其中,第二种因素是导致体系内耗较大的关键. 随着振荡频率的增加,高频时,分子与乳胶粒子之间的缔合结构被破坏后来不及重建,振荡周期内的扰动不能被有效松弛,分散体系的构象开始发生较大的变化,构象的改变导致能量的储存,分散体系的弹性相应增加,体系表现出弹性,对应的 $\tan\delta$ 也相应减小.

2.3 聚氨酯胶膜性能

表 2 葡萄糖改性聚氨酯的耐介质性能及力学性能

样品号	PG 含量 /%	吸水率 /%	吸丙酮率 /%	拉伸强度 /MPa	断裂伸长 率/%
PU ₀	0	19.7	51.7	10.9	529.9
PU ₁	2.01	13.8	33.5	16.4	438.4
PU ₂	3.69	10.4	22.8	20.7	376.8
PU ₃	4.23	8.3	15.6	22.6	327.4
PU ₄	4.68	7.8	13.9	24.2	276.5
PU ₅	5.31	8.9	10.8	23.5	247.8

固定 COOH 质量分数和 NCO/OH 摩尔比,考察葡萄糖用量对胶膜耐介质性能的影响,结果如表 2 所示. 一般来说,膜的耐介质性能主要与两个因素有关. 一是材料本身的亲水性;二是与材料内部分子间相互作用力有关即分子的极性、形成氢键的多少、交联度的大小有关. 由表 2 可知,随着葡萄糖用量的增加,胶膜的吸水率和吸丙酮率下降,其中吸丙酮率由 51.7% 降至 10.8%. 当葡萄糖含量占聚氨酯总质量的 4.68% 时,吸水率降至最低,仅为 7.8%. 当葡萄糖用量达 5.31% 时,吸水率出现上升趋势,由于体系中—NCO 的量是一定的,当葡

萄糖过量时,体系中剩余的葡萄糖使聚合物中未反应的、游离的羟基有所增加,吸水率提高. 葡萄糖的加入使乳胶膜的耐介质性得到一定改善,这主要是由于葡萄糖的加入使原本呈线型的聚氨酯形成具有一定程度交联的网状结构,限制水分子的进入.

由表 2 可见,随着 PG 用量的增加,胶膜的拉伸强度增强,断裂伸长率逐渐降低. 这是因为葡萄糖作为多羟基交联剂,其中羟基与—NCO 发生了聚合反应,使得聚氨酯体系中分子链间形成交联网状结构,导致胶膜拉伸强度增强. 然而,葡萄糖作为多羟基化合物嵌入聚氨酯主链构成硬段,使得聚氨酯硬段含量增加,聚氨酯分子链间作用力增强,导致胶膜的内聚力增大,分子链的刚性增加,胶膜的拉伸强度就会增大,断裂伸长率下降. 当葡萄糖用量达到 5.31% 时,拉伸强度有所下降,当聚氨酯体系中有剩余的葡萄糖,会使得胶膜变脆,拉伸强度下降.

3 结论

(1)采用天然多羟基化合物葡萄糖作为内交联剂,将葡萄糖引入聚氨酯分子主链上,对聚氨酯进行交联改性,制得了葡萄糖改性的水性聚氨酯,改性后水性聚氨酯的综合性能显著提高.

(2)通过 FTIR 分析,证实了葡萄糖已引入聚氨酯主链.

(3)随着葡萄糖含量增加,聚氨酯乳胶粒子粒径增大,乳液稳定性略有下降. 水性聚氨酯乳液体系的弹性模量 G' 、损耗模量 G'' 均随着振荡频率的增加而增大.

(4)葡萄糖的加入使聚氨酯形成具有一定交联的网状结构,聚氨酯膜的吸水率和吸溶剂率下降,体系的耐介质性得到改善. 随着葡萄糖用量的增加,胶膜的拉伸强度增大,断裂伸长率降低.

参考文献

[1] 张庆思,朱晓丽,李天铎,等. 反应型聚硅氧烷改性聚氨酯水分散体的合成与性能[J]. 石油化工,2007,36(8):839-845.
[2] Li Chen,Su Chen. Latex interpenetrating networks based on polyurethane, polyacrylate and epoxy resin[J]. Prog Org Coat,2004,49(3):252-258.
[3] Mequanint K,Sanderson R. Self-assembling metal coatings from phosphated and siloxane-modified polyurethane dispersions:An analysis of the coating-air interface[J]. Journal of Applied Polymer Science,2003,88(4):893-899.

* 文章编号:1000-5811(2013)01-0053-05

大学校园空气负离子的分布规律研究

王秀峰, 康文杰

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:为研究城市小区域空气负离子的分布规律,以陕西科技大学西安校区内多处典型环境为测量样本,分别在不同天气条件和不同时间段进行测量.统计分析表明,天气由晴转雨时的空气负离子浓度会迅速提升;雨中,空气负离子浓度最大;室内空气负离子浓度远低于室外;中午,空气负离子浓度最高.研究认为,空气负离子浓度主要受温度、湿度、气流、水流、空气悬浮物等环境因子影响.

关键词:负离子浓度;空气质量;环境因子

中图法分类号:X83 **文献标识码:**A

On distribution regularity of air anion in the university campus

WANG Xiu-feng, KANG Wen-jie

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

Abstract:In order to research for distribution regularities of air anion in small region of city, it is measured in different places of the Xi'an campus of Shaanxi University of Science & Technology at different times in different weather. The researches show that air anion concentration increase quickly from a sunny to cloudy day and reach highest when it is rain. It is higher in the outdoor than room. In a day, air anion concentration is highest at noon except anthropogenic factor. In the last, it is proved that air anion concentration is affected by some environmental factors, for example: temperature, humidity, airflow, water flow, air suspension, and so on.

Key words:anion concentration; air quality; environmental factor

0 引言

空气负离子是大气中带负电荷的气体分子或离子团的总称.研究表明,空气负离子具有改善肺、心肌功能,促进新陈代谢,增加人体免疫力等功能,并具有杀菌、降尘和清洁空气等作用,因此,空气负离子被誉为“空气维生素”,是衡量空气清洁程度的重要指标之一^[1,2].

自然界中的空气负离子主要来源于宇宙射线、紫外线、放射性元素等射线激发以及雷电激发;一些来源于瀑布剪切力、海浪冲击、梵风现象导致的摩擦力;还有一些来源于雨水分解、植物的光合作用以及尖端放电^[3].目前,国内外关于空气负离子的研究多以森林、城市、室内环境为对象说明其重要性^[4-6],而对于以生活、工作小区为样本的空气负离子浓度变化及其影响因素的研究还很少.

* 收稿日期:2012-11-06
基金项目:国家自然科学基金项目(50972087)
作者简介:王秀峰(1963—),男,黑龙江佳木斯人,教授,博士,研究方向:功能材料

本实验研究拟以陕西科技大学校园作为一个生态系统,研究不同区域空气负离子浓度随天气、时间、空间、人流等变化的规律,分析影响负离子浓度变化的因素.这项研究不仅能够对城市建设提供依据,而且对于人们的日常生活、学习和工作也将有很大的参考价值.

1 研究方法

1.1 观测点选取

陕西科技大学位于西安市北郊大学园区,西部和北部周围以村庄院落为主,南部以大型建材市场为主,东部为道路和学校.周边没有大型森林、水系和公园干扰,便于作为一个单独的小区系统来研究.校区探测点选择在人群到达最多的 10 个特征区域:树林、路边绿化带、篮球场、迎新大道、教室、走廊、厕所、室内外停车场、湖边.

1.2 测量方法

测量仪器为日产 COM-3010PRO 负离子检测仪,测量范围 0~100 000 个/cc,精度 $\leq 5\%$,工作环境 $-10\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$,相对湿度 90%.

测量时间为每天的早(6~9 时)、中(11~14 时)、晚(19~22 时).为了尽量减少误差,每一个测量地点朝东、南、西、北各测 5 次,得到 20 组数据,取平均值为该点该时刻的负离子值.测量时,仪器离开地面 1.2 m.

研究各因素对负离子的影响时,遵循单一差异原则,即考察某一因素对空气负离子的影响时,要求其他环境因子基本相同.然后对得到的数据进行处理分析.

2 结果与分析

2.1 空气负离子浓度变化特点

2.1.1 随天气变化

为了探索天气变化对校区空气负离子浓度的影响特征,在预报降雨的天气之前开始,连续几天对迎新大道和树林中空气负离子浓度进行了定时定点测量,经历了晴-晴转阴-雨-雨转阴-晴的天气变化,结果如图 1 所示.

由图 1 可知,晴天到阴天,空气负离子浓度一直较低,只有 60~80 个/ cm^3 .雨天的空气负离子浓度会急剧升高 4~6 倍,然而雨后转阴,空气中负离子浓度又会快速回落.这是由于雨天空气中水分子迅速增多,促进了负离子与水分子聚集成负离子团.而且高速运动的水滴降落过程中,水滴与水滴,

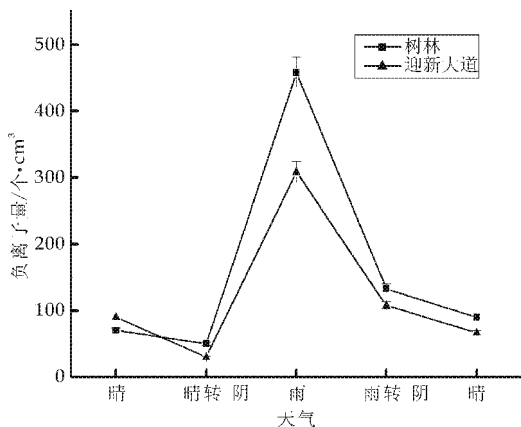


图 1 不同区域空气负离子浓度与天气变化的关系

水滴与空气不断碰撞、摩擦,加剧了水分子与空气中其他分子的碰撞电离,提高了空气中负离子的浓度^[7].

研究还发现,晴转阴天的空气负离子浓度明显低于雨转阴天的空气负离子浓度,同时都不足雨天的 1/2.这说明雨后空气中残留了大量水分子,从而提高了空气负离子浓度,即空气负离子浓度与空气湿度成正相关性.然而空气湿度增加并不会带来雨天那么剧烈的负离子增量,说明雨天负离子浓度的增加主要来源于水滴之间、水滴与空气之间的碰撞摩擦.

另外,晴天比晴转阴之后的空气负离子浓度要高,是由于阴天太阳紫外线辐射效果变差,空气负离子产生几率变小^[8].

2.1.2 随昼夜变化

为探测校区负离子在一天中的变化特征,选取树林和迎新大道作为探测点(树林区多植被,迎新大道无植被影响).在晴天假日,两探测点基本无人流影响的情况下,从上午 6 点开始到晚上 10 点,每两小时跟踪测量一组,结果如图 2 所示.

如图 2,两处探测点的负离子浓度基本保持抛物线特征.14~16 时,空气负离子浓度达到最大值,分别为 108 个/ cm^3 和 90 个/ cm^3 .这是由于从清晨到晚上,空气湿度逐渐降低,负离子浓度会下降,然而随着温度、光照强度的增加,植物光合作用,尖端放电以及太阳辐射产生负离子的能力又会不断增强.因此,在中午的时候空气负离子浓度达到一天中的最大值.另外,由于迎新大道植被分布很少,负离子的产生主要依靠辐射,其抛物线上升缓慢且最大值低于树林.

2.1.3 随人流量变化

为了对比人流对探测点空气负离子浓度的影

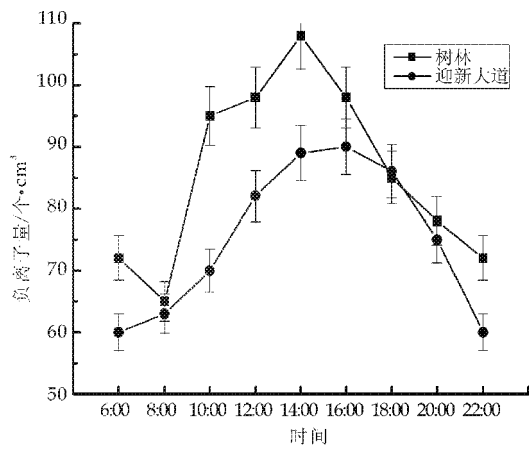


图 2 假日不同区域空气负离子浓度与时间的关系

响,在假日和日常工作日,分别对迎新大道和篮球场进行全天跟踪测量,结果如图 3 所示.

研究发现,在人为影响较小的假日,迎新大道基本维持抛物线特征.而在日常工作日,迎新大道在一天之中出现 3 个极小值点,不足同时刻无人态的 1/3.对比分析可知,这 3 个时间段正好是学校上下课时间,迎新大道人流量很大,人的消耗导致其出现短时间的负离子空白期.晚上,过了下课高峰段之后,负离子浓度开始较快回升.这主要是由于迎新大道通风良好,周围绿化带空气会与之很快互通,从而较快恢复空气负离子水平.

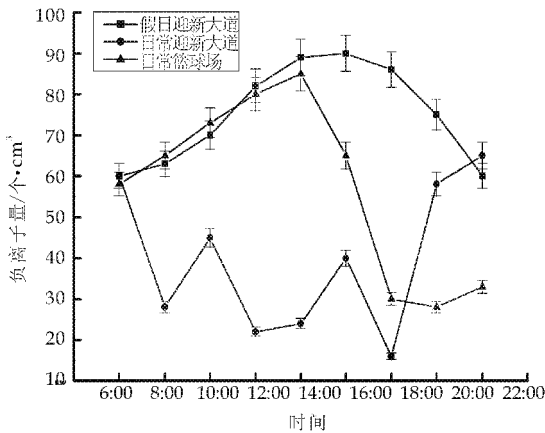


图 3 人为影响下不同区域空气负离子浓度与时间的关系

篮球场与迎新大道环境条件基本一致,在人为影响较小时,负离子特征曲线也基本相同.因此,只对篮球场日常状态进行定时定点跟踪测量.由图 3 可知,日常篮球场的负离子浓度在 14 时前,一直呈缓慢上升趋势,基本与假日迎新大道曲线重合,之后开始急速下降.这是由于 14 时以后,大量的学生集中到球场运动,人体的不断消耗以及带起的灰尘

等空气悬浮物容易吸附负离子降解沉积,使球场周围的负离子急速下降.之后保持在一个很低的状态,直到 20 时才开始慢慢恢复.

2.1.4 室内外差异

在晴天,选取教室、教学楼走廊与迎新大道 3 个探测点(其中教室较封闭,走廊东西通风良好,迎新大道为露天广场),分别在有人和无人时,测试空气负离子浓度.

如图 4 所示,不难发现,室内空气负离子浓度最低,走廊次之,室外要高很多.无人时,这种递增关系成倍增长;有人时,负离子差距就很小了,室内外负离子浓度都保持在较低水平.造成室内负离子浓度低的原因除了人为因素外,楼房结构与材料决定了室内无法依靠太阳辐射、大地辐射等方式来获取负离子,也没有绿化带来缓解压力.因此,为了改善室内空气质量,建议在室内养植物花卉等.

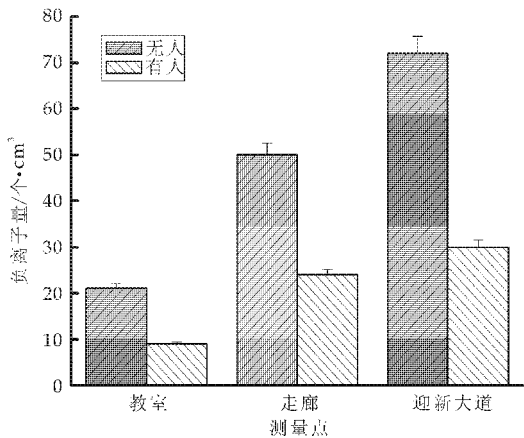


图 4 空气负离子浓度与室内外条件的关系

2.2 影响空气负离子浓度的因素探讨

空气负离子主要由各种辐射、植物光合作用、尖端放电和光电效应等产生,然而一些诸如温度、湿度、气流,水流,空气悬浮物等因素会影响空气负离子的浓度.

2.2.1 温度

关于温度与空气负离子浓度的相关性,很多研究者做过实验,然而结果却存在很大争议.张双全等^[9]对森林公园测量,统计分析认为负离子浓度与气温呈负相关;而王继海等^[10]则认为负离子浓度随温度的升高而升高.本实验为排除人为影响,特选取树林为研究对象,对树林的空气负离子浓度日变化进行分析,由图 2 可知,一天中温度最高的中午空气负离子浓度最大,说明温度的升高在一定程度上促进了空气负离子的产生.

为进一步说明温度对空气负离子浓度的促进作用,以实验室烘箱作为封闭环境进行模拟探测.将烘箱从室温 18℃ 升到 48℃,每隔 5℃ 进行一组测量,取平均值,如图 5 所示.

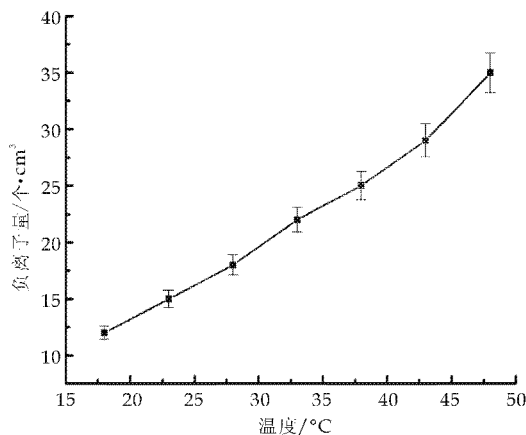


图 5 温度与空气负离子浓度的关系

由图 5 可知,随温度的提高,烘箱内负离子浓度基本呈线性递增.这说明温度的提升能促进空气负离子的产生.从热力学角度分析,温度升高,空气分子动能增大,碰撞电离的几率增大,促进了负离子的产生.

2.2.2 湿度

很多研究已经证明,湿度与空气负离子浓度呈正相关性^[9,10].如图 1 所示,晴转阴与雨转阴的空气负离子浓度比较不难发现,雨转阴时的空气负离子比较高,说明空气湿度增大时,空气负离子浓度增加.

湿度对空气负离子浓度的影响,一方面是由于湿度增大,空气中水分子增多,促进了负离子与水分子结合,从而增加空气负离子浓度;另一方面是由于水分子电解能只有氧气分子的十分之一,因此湿度增大,地面辐射射线更容易大量电解水分子,增加空气负离子浓度.

2.2.3 气流

在雨天探测中发现,有风区域负离子浓度比同条件下无风区域大很多.因此,在雨天,选取两块绿化条件基本相同的露天区域,一块通风良好,一块几乎无风,对两个测量点各取 10 组测量值,记录负离子数如图 6 所示.

由图可知,有风的地方空气负离子浓度最大可达 628 个/cm³,而无风区最大只有 290 个/cm³.有风区和无风区的负离子浓度差异主要有两个原因:一是风吹动使得其他地方的负离子传过来;二是空气流动使空气分子、水分子运动剧烈,摩擦碰撞,分

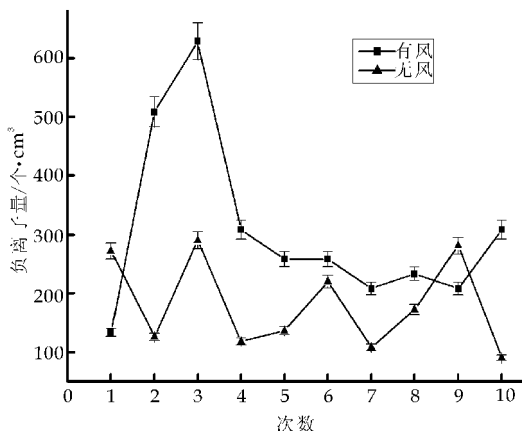


图 6 不同风力条件下空气负离子浓度对比分析

解电离的几率增大,从而产生大量负离子^[11].

2.2.4 水流

水流冲击激烈的地方负离子浓度比静水区域大很多^[12],如校园内,静风时,湖边负离子几乎为零,很低;反而厕所负离子浓度很大.如图 7 所示,厕所中空气负离子浓度在中午,晚上会明显增高,是因为人流增加,厕所内冲水的频率增加,而高速运动的水分子碰撞断裂失去电子,产生了大量的负离子,如同瀑布,海浪冲击可产生高浓度空气负离子一样.

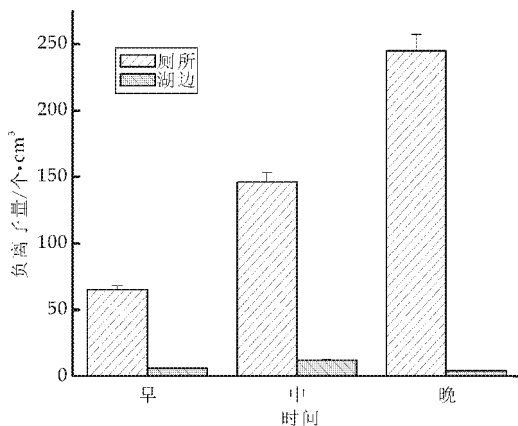


图 7 动静态水对空气负离子浓度影响的对比分析

对比发现,湖边负离子浓度全天都很低,说明静水湖对空气负离子浓度的提升没有太大的作用.建议在湖区建设时,设计为动态循环水或增添喷泉等装置.

2.2.5 空气悬浮物

为观察空气悬浮物对空气负离子的影响,针对校园室内停车场与露天停车场展开测量,并设置对照房(空地下室)与假日迎新大道(人流较少,与露

天停车场环境相当)为参照,一天分 3 次测量,分析汽车尾气对空气负离子的影响,结果如图 8 所示.

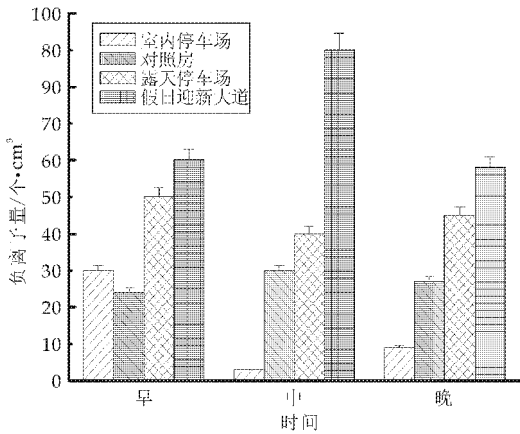


图 8 不同时间不同区域粉尘对空气负离子浓度的影响分析

研究发现,早晨室内停车场空气负离子浓度正常,与对照房相当,而下午和晚上就降低至几乎为零. 同样,相比于假日迎新大道,露天停车场一天中的空气负离子浓度也较低,这表明空气负离子浓度与空气悬浮物浓度呈显著的负相关性. 通过分析,这主要是停车场来往较多,汽车尾气很大,这类空气悬浮物能吸附负离子,形成重离子沉降,从而降低负离子浓度^[13]. 特别是室内地下停车场,通风不便,空气负离子本来就少,汽车尾气的吸附沉降,使得负离子浓度几乎为零.

同样,道路两旁绿化带负离子浓度小于远离人流、车辆的树林,就是因为道路旁空气悬浮粉尘多,吸附空气负离子,而且人流较多,对负离子的消耗较大^[14].

3 结束语

(1)温度与湿度对空气负离子浓度有很大的影响. 无人影响时,晴天空气中负离子浓度大于阴天,雨后大于雨前,一天中中午的时候空气负离子浓度最高.

(2)空气流动促进空气负离子产生与传递. 有风的广场比空气闭塞的区域空气质量要好,户外运

动应趋向于通风良好的地方.

(3)水流冲击产生更多的负离子. 动态水比静态水更好地净化空气,建议有湖的区域能设置为动态循环水或安装喷泉类装置.

(4)粉尘、尾气等空气悬浮物会大量吸附空气负离子. 地下停车场需要做好通风措施,同时道路两旁的绿化带必不可少,必须保证小区绿化面积.

参考文献

- [1] Ryushi T, Kita I. The effect of exposure to negative air ions on the recovery of physiological responses after moderate endurance exercise[J]. International Journal of Biometeorology, 1998, 41(03):132-136.
- [2] Albert P Kruger, David S Sobel. Air ions and health, <http://watershed.net>.
- [3] 邵海荣, 贺庆棠. 森林与空气负离子[J]. 世界林业研究, 2000, 13(5):19-22.
- [4] 吴楚材, 郑群明, 钟林生. 森林游憩区空气负离子水平的研究[J]. 林业科学, 2001, 37(5):75-81.
- [5] 范亚民, 何平, 李建龙, 等. 城市不同植被配置类型空气负离子效应评价[J]. 生态学杂志, 2005, 24(8):883-886.
- [6] 蒙晋佳, 张燕. 密闭暗房内空气离子浓度变化规律[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(2):46-50.
- [7] 孙明珠, 田媛, 刘效兰. 北京不同功能区空气负离子差异的实验研究[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(12F):515-519.
- [8] 曾曙才, 苏志尧, 陈北光. 广州绿地空气负离子水平及其影响因素[J]. 生态学杂志, 2007, 26(7):1 049-1 053.
- [9] 张双全, 谭益民, 吴章文. 空气负离子浓度与空气温湿度的关系研究[J]. 中南林业科技大学学报, 2011, 31(4):114-118.
- [10] 王继梅, 冀志江, 隋同波, 等. 空气负离子与温湿度的关系[J]. 环境科学研究, 2004, 17(2):68-70.
- [11] 叶彩华, 王晓云, 郭文利. 空气中负离子浓度与气象条件关系初探[J]. 气象科技, 2000, 40(4):51-52.
- [12] 郭圣茂, 杜天真, 赖胜男, 等. 城市绿地对空气负离子的影响[J]. 河北师范大学学报, 2006, 30(4):478-482.
- [13] 陈佳瀛, 宋永昌, 陶康华, 等. 上海城市绿地空气负离子研究[J]. 生态环境, 2006, 15(5):1 024-1 028.
- [14] 邵海荣, 贺庆棠, 阎海平, 等. 北京地区空气负离子浓度时空变化特征的研究[J]. 北京林业大学学报, 2005, 27(3):35-39.

* 文章编号:1000-5811(2013)01-0058-04

气井井下节流器压降模型的建立

蔡振华¹, 廖新维¹, 袁玉金²

(1. 中国石油大学(北京)石油工程学院, 北京 102249; 2. 中国石油天然气勘探开发公司 业务发展部, 北京 100034)

摘 要:井下节流器在天然气生产中有着重要作用,在气田尤其是苏里格气田有着大规模应用.节流器可以减少水合物生成,避免生产管线堵塞,降低井底压力激动,能有效提高气流携液能力并简化地面设备.与其他水合物预防方法相比,井下节流器成本较低,具有很好的经济效益.但同时也给生产带来一些不便,比如无法将压力计下到节流器以下,导致获得压力数据与实际井底流压相比存在节流压差,影响生产动态分析和试井解释的结果,导致解释结果有误差甚至错误,从而影响决策的正确性.以能量守恒为基础,假设气体通过节流器为等熵绝热过程,采用 Peng-Robinson 状态方程描述天然气节流的相平衡过程状态方程,结合其他经验公式建立井下节流器压降计算模型,并通过编程实现,化计算压差,经过实际案例验证,结果精确度较高.

关键词:气井; 井下节流; 压降模型; 能量守恒; 编程应用

中图法分类号:TE31 **文献标识码:**A

Building the model for pressure drop of choke in gas-well downhole

CAI Zhen-hua¹, LIAO Xin-wei¹, YUAN Yu-jin²

(1. College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum, Beijing 102249, China; 2. Business Development Department of CNODC, Beijing 100034, China)

Abstract: Downhole choke plays an important role in natural gas production. It can reduce gas hydrate which will block production line. Other advantages include avoiding pressure surge and improving lifting water from downhole, etc. So this technology can Minimize the cost but bring some disadvantages as well. Such as pressure gauge can not be able reach middle depth of reservoir, so the pressure dada for production analysis and welltest is not real BHP. This paper is based on energy conservation, assuming process of gas flowing through choke is isentropic, applying PR state equation and other formula related to build the model of choke pressure drop. The program has been developed, and the result of model calculation was accurate with example.

Key words: gas well; downhole choke; pressure drop; energy conservation; program development

* 收稿日期:2012-11-09
项目来源:国家科技重大专项项目(2011ZX05009);中石油长庆油田横向科技项目
作者简介:蔡振华(1982—),男,河北邯郸人,在读博士研究生,研究方向:低渗气藏和非常规气藏开发研究

0 引言

井下节流工艺技术,如图 1 所示,是近年来在采气工程中新的一种工艺技术^[1],目前在辽河、四川、长庆、华北和大庆等油气田得到了比较成功的应用。

特别是在苏里格气田^[2],由于天然气组分、压力等因素导致气井开井初期井筒及地面管线易形成水合物,加上苏里格气田所处的西北地区,冬季气温低且持续时间长,气井生产时如果不采取有效措施,水合物堵塞将影响气井安全平稳生产。井下节流工艺是将地面气嘴移到井下,将节流过程转移至井下,降低节流井筒内压力分布。井下节流在井下实现节流降压,并可利用地层热量对节流后的降温气流进行加温,从而有效防止水合物生成,同时减少地层压力激动。

井下节流工艺技术是苏里格气田“低成本开发”的关键技术之一^[3],如图 2 所示,实现了在井筒中节流降压,取消了井口加热炉,降低了地面集气管线的压力等级等优势,从而降低投资。但由于节流器的存在导致试井测试时无法将压力计下到产层中部,所以得到数据并不是实际压力值,这就需要计算方法将仪器压力折算成实际压力值。

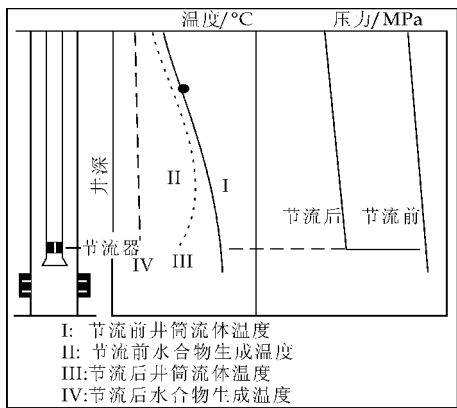


图 1 安装井下节流器后井筒压力温度剖图

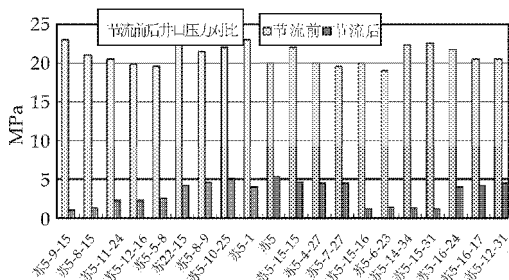


图 2 节流后压力对比图

1 节流器压降计算数学模型

李颖川等^[4-6]假设节流前后焓值相等,建立节流器温降模型,本文将考虑动能的变化,更符合实际情况。

将节流器看成一个开口系统,气流通过节流器时速度很快,可以假设为等熵绝热过程,这时能量守恒方程可写为:

$$h_1 + \frac{1}{2}v_1^2 = h_2 + \frac{1}{2}v_2^2 \quad (1)$$

式中: h_1 和 h_2 是节流器入口和出口天然气的焓; v_1 和 v_2 是入口和出口的气流速度。

天然气的焓可用式(2)表示:

$$h = u + pv \quad (2)$$

式中: u 为天然气热力学能; p 和 v 是天然气压力和体积。

根据热力学方程,实际天然气的焓可用理想天然气的焓和等温焓差之和来表示:

$$h = h_0 + (h - h_0) = h_0 + \int_{\infty}^v \left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p \right) dV + RT(Z - 1) \quad (3)$$

式中: h_0 是理想天然气的焓值^[7]

$$h_0 = a_0 T + a_1 T^2 + a_2 T^3 + a_3 T^4 + C \quad (4)$$

式中: a_i ($i=0, 1, 2$ 和 3) 是经验常数,可以查表求得; C 是积分常数。

将 PR 状态方程带入式(3),得到:

$$\frac{h - h_0}{RT} = \frac{T \frac{\partial a_m}{\partial T} - a_m(T)}{RT^2 \sqrt{2} b_m} \ln \frac{Z + 2.414B}{Z - 0.414B} + (Z - 1) \quad (5)$$

$$T \frac{\partial a_m}{\partial T} = - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j m_j (\alpha_i \alpha_j a_i a_j T_{rj})^{0.5} (1 - K_{ij}) \quad (6)$$

$$a_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j m_j (\alpha_i \alpha_j a_i a_j T_{rj})^{0.5} (1 - K_{ij}) \quad (7)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^n x_i b_i \quad (8)$$

$$a_i = 0.045724 \frac{R^2 T_{ci}^2}{p_{ci}} \quad (9)$$

$$b_i = 0.00778 \frac{RT_{ci}}{p_{ci}} \quad (10)$$

$$\alpha_i^{0.5} = 1 + m_i (1 - T_{ri}^{0.5}) = 1 + (0.37646 + 1.51226\omega - 0.26992\omega^2) (1 - T_{ri}^{0.5}) \quad (11)$$

式中: R 为气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T_{ci} 是组分 i 的气体临界温度; p_{ci} 是组分 i 的气体临界压力; T_{ri} 是组分 i 的对比温度; ω_i 是组分 i 的偏心因子^[8]。

天然气流过节流装置时,因过流截面突缩,其

流速会迅速增大,造成局部阻力增大,使其压力显著下降,节流前后的压力与其流量的关系为^[9]:

$$q_x = \frac{40.8 p_1 d^2}{\sqrt{\gamma_g t_1 z_1}} \sqrt{\left(\frac{K}{K-1}\right) \left[\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{2}{K}} - \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{K+1}{K}} \right]} \quad (12)$$

式中: p_1, p_2 为天然气节流前、后的压力, MPa; q_x 为气体体积流量, m^3/d ; d 为节流孔眼直径, mm; K 为气体绝热指数; T_1 为节流前的温度, K; Z_1 为节流前气体的偏差系数, 无量纲; γ_g 为天然气相对密度, 无量纲。

由式可求出节流器出口气流速度 v_2 :

$$v_2 A_2 \rho_2 = v_1 A_1 \rho_1 \quad (13)$$

$$v_1 = \frac{p_2 z_1 t_1 A_2}{p_1 z_2 t_2 A_1} v_2 \quad (14)$$

气体作等熵膨胀时, 温度与压力有如下关系^[10]:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{z_1(K-1)}{K}} \quad (15)$$

计算流程如图 3 所示, 已知天然气组成、压力计测得压力 p_2 和温度值 T_2 (也就是节流后压力和温度), 由式(4~12)可求出节流器出口焓值 h_2 ; 由式(13) 计算出口速度 v_2 ; 先假设压力值 p_1 , 根据式(16) 可求得节流入口温度 T_1 , 计算焓值 h_1 , 然后由式(1) 算出 v_1 , 最后根据式(15) 计算 p_1^* , 以 $\left| \frac{p_1 - p_1^*}{p_1} \right| \leq \epsilon$ 作为计算结束的条件. 用 VC 语言实现上述模型的计算。

2 实例计算

以苏里格气田某区苏 52 井为例, 从图 4 中可以看出, 该井装有井下节流器, 压力恢复试井时无法下入储层中部, 只能放在节流器上部, 同时在井口装有高精度套压表. 由于套压数据不受节流器影响, 可以将套压折算到储层中部后, 代表实际储层中部压力值, 与本模型折算压力对比, 验证模型的准确度。

常规压力折算方法是: 读取压力计数据, 计算井筒压力梯度, 储层中部井底压力就是测量压力和深度压力差之和:

$$p_{\text{储层}} = p_{\text{测试}} + \Delta h \times \lambda \quad (16)$$

式中: Δh 是节流器和储层中部的深度差值, m; λ 是精通压力梯度, MPa/m. 本文论述方法增加气体通过节流器带来的附加压力降:

$$p_{\text{储层}} = p_{\text{测试}} + \Delta h \times \lambda + \Delta p_{\text{节流器}} \quad (17)$$

式中: $\Delta p_{\text{节流器}}$ 为节流器前后压力差, MPa.

如图 5 所示常规方法与本文方法所折算压力

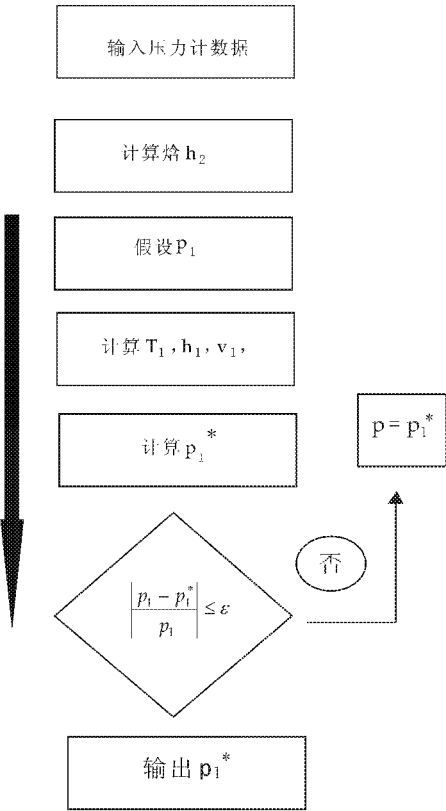


图 3 井下节流器压降计算流程图

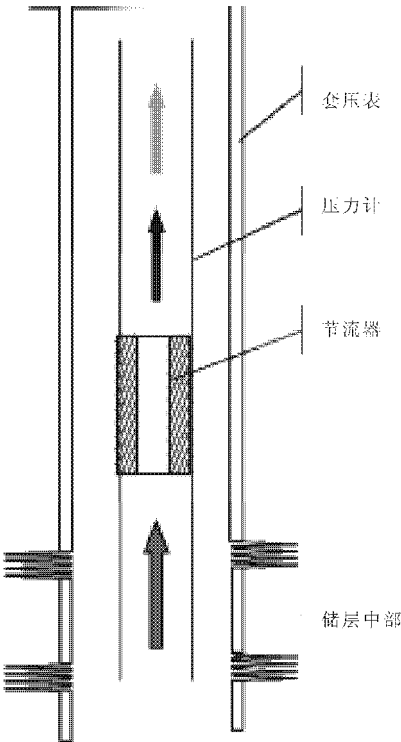


图 4 装有节流器试井测试示意图

值主要区别在于压力恢复初期, 而对于压力恢复识别来说, 初期数据质量有着至关重要的作用。

如图 6 所示, 含有节流器的压力双对数曲线并

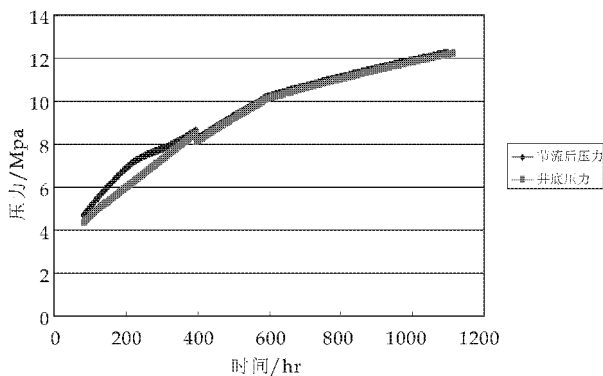


图 5 压力折算前后曲线图

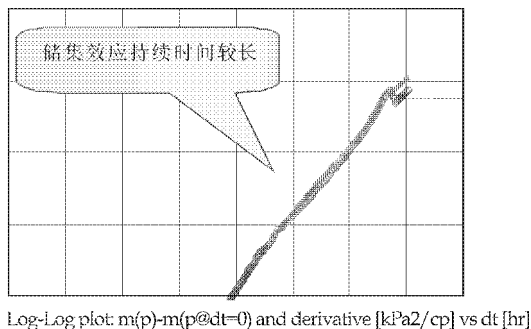


图 6 常规方法获得的双对数曲线

储效应明显,这是由于节流器导致压力恢复变缓,造成“假井储”现象,掩盖了近井地带流动,各阶段流动特征在双对数曲线上无法识别,给试井解释工作带来极大困扰。

采用本文中方法,通过以上模型编程后将压力计数据折算成实际储层井底压力,绘制出对数曲线,如图 7 所示.该曲线近井带曲线特征明显,压力曲线和导师曲线能识别各流动阶段出现的时间和大小,为了验证本文方法的正确性,将井口套压数据折算到储层中部,绘制双对数图,如图 8 所示.本文方法的双对数曲线与图 6 相比,两者曲线特征一致,表明了本文模型计算结果精确度较高,节流器压力折算后恢复了近井带流动特征,为进一步试井解释提供了更好的数据基础。

3 结论

(1)节流器作为水合物预防技术,由于其经济效益好,气田应用范围越来越广,但同时给试井测试带来不便,压力无法下入储层中部,需要节流器压力折算。

(2)常规压力折算方法并没有考虑压力恢复初期节流器对井底压力的影响,导致近井地带流动阶段被掩盖,无法识别,而本文所提出来的方法正是为了消除这种影响,使双对数曲线能够正确判别地层流动状态。

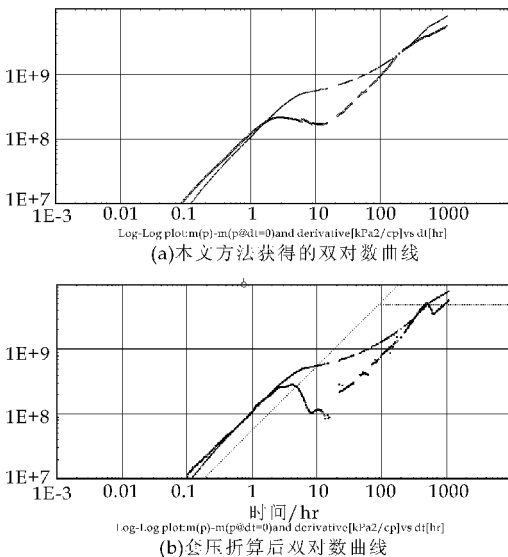


图 7 本文方法获得的双对数曲线及套压折算后双对数曲线

(3)本文以能量守恒为基础,假设气体通过节流器为等熵绝热过程,采用 Peng-Robinson 状态方程描述天然气节流的相平衡过程状态,结合其他经验公式建立井下节流器压降计算模型,并通过编程实现,化计算压差,经过实际案例验证,结果精确度较高。

(4)下一步可结合井筒压力折算,研究井口压力测试,用于试井分析或其他生产需求。

参考文献

- [1] 李 达. 苏里格气井井下节流降压集气技术[J]. 石油化工应用, 2009, 28(5): 35-41.
- [2] 冉新权, 李安琪. 苏里格开发论[M]. 北京: 石油工业出版社, 2008.
- [3] 蔡 磊. 苏里格气田气井合理配产方法研究[J]. 油气井测试, 2007, 16(4): 25-28.
- [4] 李颖川, 胡顺渠. 天然气节流降温机理模型[J]. 天然气工业, 2003, 23(3): 70-72.
- [5] 王 宇, 李颖川, 余朝毅. 气井井下节流动态预测[J]. 天然气工业, 2006, 26(2): 117-119.
- [6] 杨益荣, 付 秋. 气井井下节流压力温度耦合预测模型[J]. 内蒙古化工, 2011, 26(13): 24-26.
- [7] 严家驷, 王永青. 工程热力学[M]. 北京: 中国电力出版社, 2007.
- [8] 衣守志, 胥金辉. 偏心因子的数据计算方法研究进展[J]. 2005, 20(1): 17-20.
- [9] 秦同洛. 实用油藏工程方法[M]. 北京: 石油工业出版社, 1989.
- [10] 华自强, 张忠进, 高 青, 等. 工程热力学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2009.

* 文章编号:1000-5811(2013)01-0062-04

低腐蚀自生热压裂液体体系的室内研究

甄延忠¹, 菅虎虎², 韩进¹, 吴东兵¹

(1. 延安大学 能源与环境工程学院, 陕西 延安 716000; 2. 延长油田股份有限公司 化验中心, 陕西 延安 716000)

摘 要:针对陕北油气井压裂破胶不彻底的问题, 着重研究了适合低温浅层油气井压裂液破胶的自生热体系, 通过研制腐蚀性小的激活剂, 筛选出了腐蚀性低的自生热压裂液体系. 实验结果表明: 将激活剂Ⅰ和激活剂Ⅱ进行复配, 加入自生热增压体系中, 体系的腐蚀性大幅下降, 腐蚀速率仅为 $0.0485\text{ g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$; 同时该压裂液体体系的破胶速率明显加快, 在 60 min 后, 压裂液的粘度降低至 $7\text{ mPa} \cdot \text{s}$

关键词:压裂液; 自生热; 低腐蚀性; 破胶
中图法分类号:TE357.1⁺2 **文献标识码:**A

Research on low corrosion of fracturing fluid in authigenic heat system In-door

ZHEN Yan-zhong¹, YING Hu-hu², HAN Jin¹, WU Dong-bing¹

(1. College of Energy and Environment Engineering, Yanan University, Yanan 716000, China; 2. Laboratory of Yan-Chang Oilfield Limited Liability Company, Yanan 716000, China)

Abstract: In this paper, the research has specifically focused on fracturing liquid of authigenic heat system for solving the problem of low temperature shallow oil and gas well fracturing break glue incompleteness in northern Shaanxi. Through the development of corrosive small activation agent, low corrosion authigenic heat fracturing fluid has been screened out. The results show that the corrosion of authigenic heat fracturing fluid significantly has decreased when it was mixed by the activatorⅠ and activatorⅡ, and corrosion rate was only $0.0485\text{ g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$. At the same time, the fracturing fluid system of the gel breaking rate significantly has increased and its viscosity has reduced to $7\text{ mPa} \cdot \text{s}$ after 60 mins.

Key words: fracturing fluid; authigenic heat; low corrosion; gel-break

0 引言

压裂技术作为改造低渗透油气层, 提高产能的一种有效手段已成为油田稳产、增产的主要措施之一. 目前现场施工使用的压裂液主要为水基压裂液, 但是水基压裂液存在破胶不彻底, 造成了返排

率低, 残留在地层的有机物, 对储层造成了“二次伤害”的问题^[1-3], 因此, 改善常规水基压裂液的低温破胶和低压返排性能, 已成为提高低压低渗透油气藏压裂施工效果的关键.

目前, 解决压裂液破胶不彻底的办法有: 将常见氧化型破胶剂改为胶囊破胶剂或酶破胶剂^[4-6],

* 收稿日期: 2012-11-27
项目基金: 陕西省教育厅自然科学专项科研计划项目(09JK829); 延安大学自然科学基金项目(YD2011-23)
作者简介: 甄延忠 (1979—), 男, 陕西延川人, 讲师, 研究方向: 油田、催化化学

但是胶囊破胶剂可能造成破胶延迟,破胶时间不好控制;酶破胶剂虽然效果很好,但价格昂贵,经济效益降低,同时也可能影响携砂效果。

其实造成压裂液破胶不彻底的主要原因是破胶温度过低。我们常见到的破胶剂有过硫酸铵或过硫酸钾等过硫酸盐,这些破胶剂一般在温度高于 50 ℃ 时才能激活,进而使压裂液破胶。然而对于一些油井,由于埋藏浅、地层温度非常低,根本达不到破胶剂的破胶温度,导致了压裂破胶效果差^[7,8],所以提高地层温度才能有效地提高破胶效率,提高压裂液返排率。

自生热压裂技术可以通过化学反应加热油层的近井地带,使其地层温度大幅度升高,改善压裂液破胶效果,同时解除油层的有机物堵、水堵、高界面张力堵等,降低了原油粘度,提高了裂缝导流能力。另外,反应放出的大量高温气体能进入液体进不去的孔隙,冲散“架桥”,破坏毛细管阻力,解放出油孔隙,从而提高渗流能力,提高油井产能,同时放出的气体会对压裂液形成反顶作用,使得施工结束后,压裂液返出油层量增多,从而达到提高油井压裂液返排率,降低污染,提高原油渗流能力,提高油井产能的目的^[9-14]。

目前自生热压裂技术用到的自生热体系主要为亚硝酸盐与铵盐生热体系,但是亚硝酸钠与铵盐生热体系经常用 HCl 作为激活剂,在施工时 HCl 总是不能及时返排或彻底返排,对地层造成伤害,同时剩余的乏酸对油杆、抽油泵等都会产生腐蚀。

我们通过实验室研究,得到了代号分别为激活剂 I 和激活剂 II 的自生热体系激活剂,将浓度分别为 1% 的激活剂 I 和激活剂 II 复配体系加入自生热压裂液体系中。研究表明:自生热的生热峰值就能够满足过硫酸盐分解温度的要求,增强了破胶剂的活性,使压裂液的破胶速度加快。同时自生热体系的腐蚀性大幅下降,腐蚀速率仅为 0.048 5 g·(m²·h)⁻¹,比同体积 HCl、草酸激活剂的腐蚀速率明显降低。

1 实验

1.1 仪器与试剂

仪器:精密增力电动搅拌器(型号:JJ-1),常州国华电气有限公司生产;电子天平(0.000 1 g),赛多利斯科学仪器(北京)有限公司生产;三颈烧瓶(100 mL,天玻牌);量筒(500 mL,天玻牌);博勒飞 DV-Ⅲ 流变仪,美国 Brookfield 公司生产;煤油温度计;秒表;化学生热反应器(自制)。

试剂:NaNO₂(分析纯),天津市博迪化工有限公司;MnO₂、NH₄Cl(分析纯),天津市科密欧化学试剂有限公司;30% H₂O₂(分析纯),西安化学试剂厂;草酸(分析纯),天津市耀华化学试剂有限责任公司;37% HCl(优级纯),开封东大化工(集团)有限公司试剂厂;四硼酸钠(分析纯),天津市科密欧化学试剂开发中心;激活剂 I、激活剂 II(自制);羟丙基胍尔胶、过硫酸铵(工业级)。

1.2 化学生热的实验方法

配制一定浓度的反应物溶液 100 mL,将催化剂加到反应物溶液中,转入自制化学生热反应器中,同时记下时间,低速搅拌,并记录生热峰值及达到峰值所需时间。

1.3 压裂液配伍性的实验方法

将一定量自生热增能体系加入压裂液的各种添加剂中,静置 24 小时,观察混合体系是否分层或有新物质生产,如有则说明配伍性较差。

1.4 腐蚀性能的测试方法

参照 SY/T 5405-1996《酸化用缓蚀剂性能试验方法及评价指标》的评价方法,采用静态挂片进行评价。

2 结果与讨论

2.1 激活剂的筛选

参照《酸化用缓蚀剂性能试验方法及评价指标》中缓蚀率的评价方法,采用静态挂片进行对使用不同激活剂时自身热体系的腐蚀性进行了研究。实验选用了 N80 钢片。实验过程为:把 N80 钢片将试片用尼龙绳悬挂置于自身热体系中,腐蚀 24 h,将挂片取出用水冲洗,再依次用丙酮、无水乙醇反复清洗除去腐蚀产物,干燥称量,计算钢片的腐蚀速度。实验数据见表 1。

表 1 反应物浓度与生热温度峰值的关系

反应体系	激活剂	激活剂浓度/%	腐蚀速率/g·(m ² ·h) ⁻¹	生热温度峰值/℃	达到时间/min
H ₂ O ₂ (20%)	MnO ₂	0.9	0.158 9	83	12
NaNO ₂ + NH ₄ Cl (2.0 mol/L)	HCl	0.9	0.119 8	76	38
	草酸	0.9	0.093 8	75	39
	激活剂 I	1.0	0.082 6	78	28
	激活剂 II	0.8	0.083 2	78	26
	复配	1.0	0.048 5	79	15

由表 1 可以看出:H₂O₂ 自生热体系中,由于 H₂O₂ 能够电离出 H⁺,且有 O₂ 产生,所以其腐蚀速率为 0.158 93 g·(m²·h)⁻¹,高于 NaNO₂ +

NH₄Cl 体系.

NaNO₂+NH₄Cl 体系中分别选用了 HCl、草酸、以及自制的代号为激活剂 I 和激活剂 II 作为反应体系的激活剂. 研究表明: 选用草酸作为激活剂时腐蚀速率为 0.093 78 g·(m²·h)⁻¹, 低于 HCl 为激活剂时的腐蚀率, 同时体系的生热温度峰值和达到峰值的时间基本保持不变, 说明使用草酸的效果好于 HCl; 选用激活剂 I 和激活剂 II 时, 自生热体系的腐蚀速率分别为 0.08 216 g·(m²·h)⁻¹ 和 0.083 16 g·(m²·h)⁻¹, 低于草酸的腐蚀性; 将激活剂 I 和激活剂 II 进行复配, 我们发现自生热体系的腐蚀性大幅下降, 腐蚀速率仅为 0.048 5 g·(m²·h)⁻¹, 而且到达温度峰值的时间也减少为 15 min, 其主要原因是: 对激活剂 I 和激活剂 II 进行复配后, 由于两种激活剂的协同效应, 使复配后的使用效果提高. 因此, 我们选用自制的激活剂 I 和激活剂 II 复配体系为自生热体系的激活剂.

2.2 生热体系筛选

实验选择 NaNO₂ 与 NH₄Cl 为生热体系, 研究了生热剂含量、激活剂浓度与生热性能的关系, 实验数据见表 2.

表 2 NaNO₂ 与 NH₄Cl 生热体系中生热剂含量、激活剂浓度对生热性能的影响

生热剂 含量 /(mol/L)	激活剂 I /%	激活剂 II /%	生热温 度峰值 /℃	达到时间 /min
1.0	0.6	0.6	66	52
	0.9	0.9	69	45
	1.0	1.0	70	45
1.5	0.6	0.6	74	43
	0.9	0.9	76	38
	1.0	1.0	76	36
2.0	0.6	0.6	89	30
	0.9	0.9	90	20
	1.0	1.0	90	20

从表 2 可以看出, 随着反应物浓度的增大, 生热速率迅速增大, 生热温度峰值升高, 达到峰值时间快速缩短, 当反应体系的浓度达到 2 mol/L 时, 仅 20 min, 反应体系温度能达到 90 ℃; 随着激活剂浓度的增大, 其生热速率明显增快, 达到峰值时间有所缩短, 但生热温度峰值基本维持不变.

在实际应用中, 自生热体系浓度、催化剂浓度、地面温度、油层温度、注入排量和油层套管尺寸等很多因素对生热速度都有影响, 但油层套管尺寸可视为不可变因素, 并且对于某一油层深度, 油层温度也是一定的, 可认为是一个不可变因素, 所以可以参照某一井温, 在确定的化学剂浓度下, 通过调

整催化剂的加入量来实现对生热速度的控制^[2].

2.3 自生热体系与压裂液的配伍性

压裂液配方: 0.2% 羟丙基瓜尔胶(一级)+ 0.7% 气井助排剂+ 0.3% 杀菌剂+ 0.10% Na₂CO₃+ 0.8% 气井起泡剂+ 0.8% 气井粘土稳定剂.

交联剂: 5.0% JL-1 有机硼交联剂.

我们选用陕北某油田的压裂液配方, 研究了自生热体系与压裂液的配伍性. 将自生热体系与配方中所使用的添加剂进行混合、静置 24h, 未发现混合体系分层或有新物质生产, 说明自生热体系与压裂液中添加剂的配伍性良好, 不影响添加剂的使用效果.

2.4 静态携砂性能

压裂液对支撑剂的悬浮稳定作用会直接影响到压裂支撑裂缝的几何尺寸及裂缝导流能力, 这不仅关系到压裂施工是否安全, 还会影响压裂作业的最终效果^[14]. 利用静态悬砂实验表征自生热压裂液体体系的悬砂性能, 测定沉砂速度 0.16 cm/min, 把砂比提高至 30%, 沉砂速度仅为 0.28 cm/min, 表明了自生热压裂液体系悬砂性能良好.

2.5 流变性能

采用 DV-III 流变仪, 在 60 ℃、170 S⁻¹ 下测定压裂液的流变性能, 结果见图 1. 由图 1 可知, 该压裂液在连续剪切 60 min 后, 粘度仍保持在 80 mPa·s 以上, 可满足压裂施工造缝和携砂的要求. 由于压裂液中的生热剂生成的气体形成了泡沫混合物, 增加了黏度, 降低了滤失, 在流变性曲线上表现为高黏段明显延长且高黏段黏度下降平缓, 这与文献报道一致^[2].

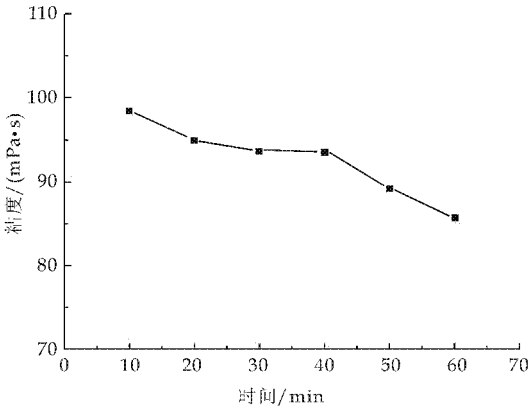


图 1 压裂液的流变性

2.6 压裂液的破胶性能

压裂液低温破胶体系由破胶剂过硫酸铵、激活剂 I + II 和 NH₄Cl—NaNO₂ 构成.

将浓度分别为 2.0 mol/L 的 NaNO_2 、 NH_4Cl 和浓度为 1% 的激活剂 I + II 加入压裂液中,进行破胶实验. 实验结果如图 2 所示,未加自生热体系,压裂液破胶缓慢,2 h 后粘度为 47.6 mPa · s,表明压裂液破胶性能未达到工程施工要求;当加入自生热体系后,压裂液 30 min 后粘度降低至 7 mPa · s,表明压裂液破胶性能达到工程施工要求. 因此可知:自生热体系可以提高压裂液的破胶性能.

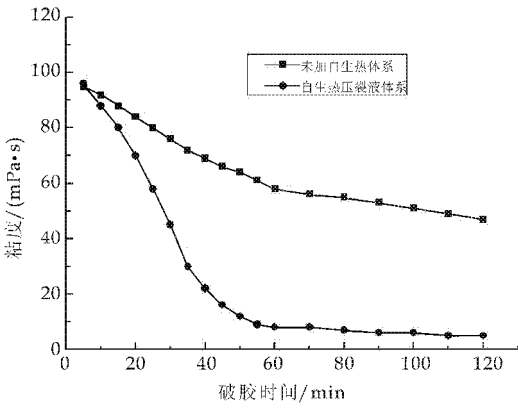


图 2 生热体系对压裂液的影响

3 结论

针对陕北地区低渗透油藏埋层浅、油层温度低,压裂液破胶不彻底,对地层二次伤害严重等问题,将自生热增压体系引入了常规压裂液中,同时用自制的代号为激活剂 I 和激活剂 II 的激活剂,作为自生热增压体系的激活剂,开发出了低腐蚀自生热增压压裂液.

研究表明:将激活剂 I 和激活剂 II 进行复配,加入自生热增压体系中,体系的腐蚀性大幅下降,腐蚀速率仅为 $0.0485\text{ g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$,而且到达温度峰值的时间也减少为 15 分钟;同时,自生热增

压压裂液破胶性能明显优于传统胍胶压裂液,在 60 min 后,压裂液的粘度降低至 7 mPa · s.

参考文献

[1] 刘贵宾,侯继常. 浅谈自生热压裂技术的试验应用[J]. 油气井测试,2007,16(6):46-48.

[2] 王 磊,沈一丁. 自生热增压压裂液的室内研究[J]. 钻井液与完井液,2010,27(4):78-80.

[3] 李健萍,王稳桃. 低温压裂液及其破胶技术研究与应用[J]. 特种油气藏,2009,16(2):72-75.

[4] 吴金桥,刘晓娟. 微胶囊包裹化学生热体系与压裂液的配伍性研究[J]. 西安石油大学学报,2005,20(2):39-41.

[5] 郑克祥,王玉斌. 低温破胶体系压裂液在新疆油田的应用[J]. 新疆石油科技,2008,18(2):31-32-35.

[6] 赵光勇,谭 芳. 一种新型低温破胶激活剂的研制与应用[J]. 中国西部油气地质,2006,2(3):348-350.

[7] R. J. S. Brown, I. Fatt. Measurement of fractional wettability of oil fields' rocks by the nuclear magnetic relaxation method[C]//SPE-743-G. Texas: Society of Petroleum Engineers,1956:305-311.

[8] A. Timur. Pulsed nuclear magnetic resonance studies of porosity, moveable fluid, and permeability of sandstones[J]. Journal of Petroleum Technology, 1969, 21(2): 775-786.

[9] 潘雨兰,曹建达. 低渗储层自生热压裂改造技术[J]. 石油钻采工艺,1998,20(5):99-101.

[10] 刘蜀知,刘福健. 自生热压裂生热剂用量优化方法[J]. 石油钻采工艺,2003,25(1):46-47.

[11] 黄建礼,巨小龙. 三种化学生热体系的研究及在油气田生产中的应用[J]. 石油工业技术,2005,20(1):58-60.

[12] J. Hbayless. Hydrogen peroxide a new thermal stimulation technique[J]. World Oil,2008,10(5):29-31.

[13] J. Hbayless. Hydrogen peroxide applications for the oil industry[J]. World Oil,2000,2(5):50-53.

[14] 吴文刚,陈大钧,尧 艳,等. 一种自生气压裂液的室内研究[J]. 钻井液与完井液,2007,24(6):55-57.

(上接第 52 页)

[4] Rahmanmm, Kimhan-do. Characterization of waterbrone polyurethane adhesives containing different soft segments [J]. Adhesion Sci Technol, 2007, 21(1): 81-96.

[5] 花兴艳,王源升,赵培仲,等. 聚氨酯/环氧树脂互穿网络半硬泡沫的热稳定性[J]. 高分子材料科学与工程,2009,25(10):113-116.

[6] 黄 洪,傅和青,邓艳文,等. 环氧树脂与丙烯酸酯复合改性水性聚氨酯的合成研究[J]. 高校化学工程学报,2006,

20(4):583-587.

[7] Mohammad Mizanur Rahman, Eun-Young Kim, Ji Yun Kwon,et al. Cross-linking reaction of waterborne polyurethane adhesives containing different amount of ionic groups with hexamethoxymethyl melamine[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2008,28(1-2): 47-54.

* 文章编号:1000-5811(2013)01-0066-04

乌鸡血酶解液活性炭脱色条件优化

董文宾, 黄龙鸟
(陕西科技大学 生命科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以脱色效果和蛋白保留率为指标,对乌鸡血酶解液活性炭脱色工艺条件进行优化研究.实验结果表明,在温度为 70 ℃,pH 值为 5,脱色时间为 60 min,活性炭使用量为 3%的条件下,酶解液的蛋白保留率较高,且脱色效果较佳.
关键词:乌鸡血;活性炭;脱色
中图法分类号:TS251.93 **文献标识码:**A

The optimization of activated carbon decoloring conditions on black-bone chicken blood enzymolysis liquid

DONG Wen-bin, HUANG Long-niao
(College of Life Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:With the decolorizing effect and protein retention rate as the index, the activated carbon decoloring process conditions of black-bone chicken blood enzymolysis liquid were optimized. The results showed that the temperature of 70 ℃, pH value of 5, decoloring time for 60 min, activated carbon used for 3%,enzymolysis liquid protein retention rate is higher and decolorizing effect is better.
Key words:black-bone chicken blood; activated carbon; decolor

0 引言

乌鸡是我国所特有的闻名中外的珍贵家禽,集食、药、补三大功能于一体^[1,2],有研究表明,乌鸡血是一种很好的蛋白源以及具有很好的免疫调节作用.乌骨鸡血中的 γ -球蛋白、血小板、血浆酯酶、血清酶类等的含量均高于普通鸡,具有养气益血,调节生理机能、增强免疫力的功能^[3,4].
乌鸡血酶解后具有很高的营养价值,其游离氨基酸、维生素及微量元素含量丰富,各种必需氨基酸齐备,而且比例合理,是高蛋白制品,适合作为食品添加剂.但酶解过程中,常伴随有大量色素物质的形成,这是由于血红素中的二价铁氧化成三价

铁,致使酶解物色泽棕褐或黑褐,这些色素的存在,使其在食品工业中的应用受到了限制^[5,6].为了降低色素的干扰并更好地利用乌鸡血资源,本文对乌鸡血酶解液的活性炭脱色工艺条件进行了研究.

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

新鲜乌鸡血:市售;AS1.398 中性蛋白酶(酶活 50 000 u/g):西安沃尔森生物技术有限公司;血红素标准品:Alfa Aesar 公司,纯度 99%;活性炭:美国碳化公司上海办事处;试剂均为分析纯.

* 收稿日期:2012-10-24
作者简介:董文宾(1951—),男,陕西凤翔人,教授,博士研究生导师,研究方向:新材料制备与分析检测技术

1.2 设备与仪器

PHS-3C 精密 pH 计:上海精密科学仪器有限公司;JJ-1 精密增力电动搅拌器:常州国华电器有限公司;TDL-40B 离心机:上海安亭科学仪器厂;UV-2600 紫外可见分光光度计:尤尼柯上海仪器有限公司;JY92-II 型超声波细胞粉碎机:宁波新芝生物科技股份有限公司.

1.3 试验方法

1.3.1 乌鸡血酶解液的制备^[7]

新鲜乌鸡血→预处理→超声破碎→搅拌→调浓度→调 pH→加酶→酶解反应→灭酶→离心→酶解液.

取新鲜乌鸡血,经纱布过滤去除杂质,经测定其粗蛋白含量为 12.48 g/100 mL,超声破碎处理,破碎条件为:超声功率 200 W,间歇时间 5 s,工作时间 5 s,工作次数 60 次,调节经破碎的乌鸡血液底物蛋白浓度为 8%,pH 值为 7.5,酶加量为 8 000 U/g,45 ℃ 水浴电动搅拌水解 6 h,85 ℃ 灭酶 10 min,4 000 r/min 离心 20 min,取上清液,得酶解液.

1.3.2 酶解液脱色工艺流程

酶解液→调 pH→加活性炭→搅拌脱色→离心→脱色液.

1.3.3 测定方法

1.3.3.1 酶解液的全波长扫描

取 1 mL 酶解液,用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液溶解稀释至 100 mL,用紫外分光光度计在 200~700 nm 波段下做全波长扫描.得到酶解液的两个特征峰 OD₂₃₅ 和 OD₃₉₂,如图 1 所示.OD₂₃₅ 是蛋白

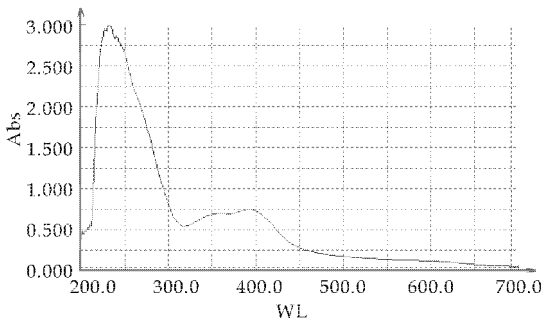


图 1 酶解液的全波长扫描图

质的特征峰,OD₃₉₂ 是色素的特征峰,因为血红蛋白水解液中的色素主要来自于血红蛋白中的血红素,而血红素属于铁卟啉类化合物,由此,与卟啉类化合物的特征峰相吻合.因此,确定标准曲线的波长为 392 nm.

1.3.3.2 血红素标准曲线制备

精密称取 18 mg 经 105 ℃ 干燥至恒重的氯化高铁血红素标准品,用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液溶解并定容至 100 mL,即为 180 mg/L 的血红素标准溶液.

分别吸取上述血红素标准溶液 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mL 于 100 mL 容量瓶中,用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液稀释至刻度,摇匀.用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液做空白对照,于 392 nm 波长下测吸光度值,以血红素的浓度 C(mg/L)为横坐标,吸光度值 A 为纵坐标,标准曲线,如图 2 所示.

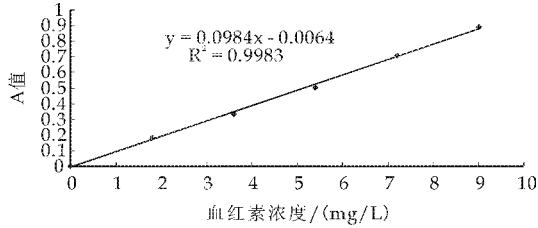


图 2 血红素标准曲线

1.3.3.3 蛋白保留率测定

采用凯氏定氮法,蛋白保留率按以下公式计算:

蛋白保留率=脱色后酶解液蛋白含量/脱色前酶解液蛋白含量×100%.

1.3.3.4 脱色效果测定

用 UV-2600 型分光光度计在色素的最大光吸收处(波长 392 nm)测其光吸收值,对于溶液浓度太高的溶液,如其色素含量太高,可以采取示差法进行测定.脱色效果按下式计算:

脱色效果=1-脱色后血红素含量/脱色前血红素含量×100%.

2 结果分析

2.1 pH 值对脱色效果和蛋白保留率的影响

取 20 mL 酶解液,分别将其 pH 值调至 3、4、5、6、7、8,均加入 3% 活性炭,70 ℃ 水浴保温电动搅拌脱色 60 min,测定各指标值.结果如图 3 所示.

从图 3 可以看出,随着 pH 值的升高,酶解液的蛋白保留率逐渐升高,但脱色效果逐渐下降,蛋白保留率在 pH 5~7 之间的增幅较大,且脱色效果在 pH 5~6 之间的降幅较小,在 pH 6~7 之间的降幅较大.综合考虑,最佳 pH 值范围选取在 5~6 之间.

2.2 活性炭用量对脱色效果和蛋白保留率的影响

各取 20 mL 酶解液,调节 pH 为 5,各自分别

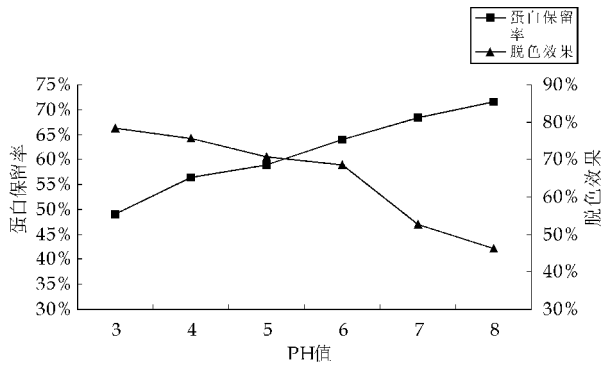


图 3 pH 值对脱色效果和蛋白保留率的影响

加入 1%、2%、3%、4%、5% 的活性炭, 70 ℃ 水浴保温电动搅拌脱色 60 min, 测定各指标值. 结果如图 4 所示.

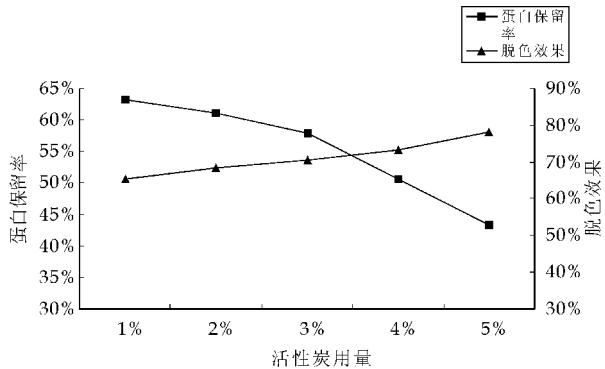


图 4 活性炭用量对脱色效果和蛋白保留率的影响

从图 4 中可以看出, 活性炭用量增加, 酶解液的脱色效果增大, 但是蛋白保留率降低. 当活性炭用量为 1% 时, 虽然蛋白保留率较大, 但脱色效果不佳; 当活性炭用量达到 5% 时, 尽管脱色效果较大, 但蛋白保留率较小; 只有当活性炭用量在 2% ~ 3% 之间时, 蛋白保留率降幅不大, 且脱色效果较好. 所以, 选取最佳的脱色活性炭用量宜为 2% ~ 3%.

2.3 脱色温度对脱色效果和蛋白保留率的影响

各取 20 mL 酶解液, 调节 pH 为 5, 加入 3% 的活性炭, 分别在温度为 40 ℃、50 ℃、60 ℃、70 ℃、80 ℃ 水浴锅中, 电动搅拌脱色 60 min, 测定各指标值. 结果如图 5 所示.

从图 5 中可以看出, 随着温度的升高, 脱色效果随之增大, 达到 70 ℃ 之后的增幅降低, 而蛋白保留率随着温度的升高逐渐下降, 在 60 ~ 70 ℃ 之间降幅趋于平缓, 达到 80 ℃ 后蛋白保留率降到最小. 综合考虑, 选取温度为 60 ~ 70 ℃ 范围为最佳的脱色温度.

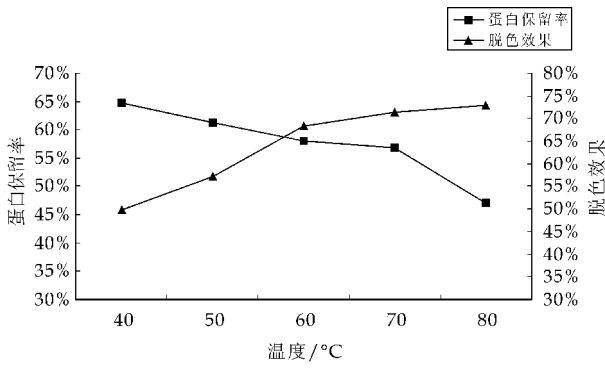


图 5 温度对脱色效果和蛋白保留率的影响

2.4 脱色时间对脱色效果和蛋白保留率的影响

各取 20 mL 酶解液, 调节 pH 为 5, 加入 3% 的活性炭, 在 70 ℃ 水浴中分别电动搅拌脱色 30 min、40 min、50 min、60 min、70 min、80 min, 测定各指标值. 结果如图 6 所示.

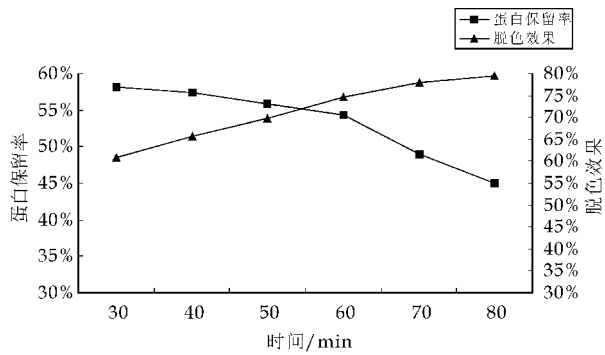


图 6 脱色时间对脱色效果和蛋白保留率的影响

由图 6 可以看出, 时间增加, 脱色效果增大, 且增幅随着时间的增大趋于平缓, 蛋白保留率随着时间的延长而下降, 且在时间为 60 min 之后的降幅较大. 综合考虑, 选取脱色时间为 60 min 为最佳的脱色时间.

2.5 正交试验对脱色条件的确定

根据单因素实验结果选择温度(A)、pH(B)、时间(C)、活性炭用量(D)四个因素(见表 1), 以色素含量和蛋白质损失率为主要指标, 采用四因素三水平 $L_9(3^4)$ 正交实验, 然后计算最优水平和符合实际生产要求的最佳工艺. 其实验结果见表 2.

表 1 正交试验因素水平表

因素水平	A 温度 / °C	B pH	C 时间 / min	D 活性炭用量 / %
1	65	4	60	2.5
2	70	6	50	3
3	75	5	70	3.5

表 2 正交试验结果 $L_9(3^4)$

试验号	A	B	C	D	蛋白保 留率/%	脱色效 果/%
①	1	1	1	1	62.32	59.13
②	1	2	2	2	56.59	66.36
③	1	3	3	3	61.03	57.08
④	2	1	2	3	58.10	67.87
⑤	2	2	3	1	57.89	77.68
⑥	2	3	1	2	66.38	84.81
⑦	3	1	3	2	59.02	79.80
⑧	3	2	1	3	53.66	77.20
⑨	3	3	2	1	56.01	78.26
	A	B	C	D		
K_{I1}	179.94		179.44		182.35	176.22
K_{I2}	182.37		168.13		170.70	181.98
K_{I3}	168.68		183.42		177.94	172.79
k_{I1}	59.98		59.81		60.78	58.74
k_{I2}	60.79		56.04		56.90	60.66
k_{I3}	56.23		61.14		59.31	57.60
R_I	4.56		5.09		3.88	3.06
因素主次	BACD					
最优组合	$B_3A_2C_1D_2$					
K_{II1}	182.57		206.80		221.14	215.07
K_{II2}	230.36		221.24		212.49	230.97
K_{II3}	235.26		220.15		214.55	202.15
k_{II1}	60.86		68.93		73.71	71.69
k_{II2}	76.79		73.75		70.83	76.99
k_{II3}	78.42		73.38		71.52	67.38
R_{II}	17.56		4.81		2.88	9.61
因素主次	ADBC					
最优组合	$A_3D_2B_2C_1$					

从表 2 可以看出,对于蛋白保留率而言,四个因素的影响大小依次是 $B>A>C>D$,且最佳组合为 $B_3A_2C_1D_2$,即 pH5,温度 70 ℃,时间 60 min,活性炭用量为 3%;而四个因素对脱色效果的影响作用大小为 $A>D>B>C$,且其最佳工艺条件为 $A_3D_2B_2C_1$,即温度 75 ℃,活性炭用量为 3%,pH6,时间 60 min.

由于四个因素对蛋白保留率和脱色效果的影响主次顺序不同,按照综合平衡法,由 k 值可以看出,对于因素 A 温度而言,70 ℃和 75 ℃条件下蛋

白保留率相差较大,而脱色效果相差不大,根据节约能耗原则,选取 70 ℃作为最佳温度;而对于 B 因素 pH 而言,在 pH 为 5 时,蛋白保留率在 pH5 时较大,而脱色效果在 pH5 和 pH6 时相差较小.所以选择 pH5 为最佳 pH 值;对于因素 C 和 D 而言,不同的指标下,两者的水平一致,均为时间 60 min,活性炭用量为 3%.

综上所述,乌鸡血酶解液活性炭的脱色最佳工艺条件为 $A_2B_3C_1D_2$,即温度 70 ℃,pH 为 5,时间 60 min,活性炭用量为 3%.

3 结论

从实验结果可以看出,活性炭对乌鸡血酶解液有着较强的脱色作用,在温度为 70 ℃,pH 值为 5,脱色时间为 60 min,活性炭使用量为 3%的条件下,酶解液的蛋白保留率较高,且酶解脱色效果最佳.

参考文献

[1]房兴堂,薛忠,王庆林,等.乌骨鸡的研究进展及产品开发[J].经济动物学报,2001,5(2):52-58.
[2]Yinggang Tian, Sheng Zhu, Mingyong Xie, et al. Deming gong composition of fatty acids in the muscle of black-bone silky chicken (Gallus gellus demesticus brissen) and its bioactivity in mice[J]. Food Chemistry, 2011, 126(2): 479-483.
[3]刘伟信,朱庆.乌骨鸡的研究进展[J].四川畜牧兽医, 1998,26(2):26-27.
[4]白庆余,姚庭香.乌鸡血液化学成分特点及药用价值的探讨[J].中药材,1986,9(4):11-13.
[5]马美湖,于美娟.蓄禽血液的脱色技术研究进展[J].肉类工业, 2004,25(10):24-28.
[6]于长青,任泊晓,修峰.鹅血酶解液活性炭脱色效果的研究[J].中国食品添加剂,2007,18(1):66-69.
[7]曾利平,周红,李俊田,等.鸡血酶解工艺条件的研究[J].食品与发酵科技,2010,46(2):77-80.

* 文章编号:1000-5811(2013)01-0070-03

挤压改性对苹果渣可溶性膳食纤维含量的影响

陈雪峰, 麻佩佩, 李 睿
(陕西科技大学 生命科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以苹果渣为原料,采用挤压技术来提高苹果渣可溶性膳食纤维的含量.通过单因素和正交试验证明,物料粒度 20 目,加水量 30%,螺杆转速 600 r/min 为挤压改性的最佳工艺条件,在此条件下,苹果渣中 SDF 的含量从 3.47% 提高到 16.96%,增量为 388.76%.

关键词:苹果渣;膳食纤维;挤压;改性

中图法分类号:TS209 **文献标识码:**A

Effect of extrusion modification on content of soluble dietary fiber from apple pomace

CHEN Xue-feng, MA Pei-pei, LI Rui
(College of Life Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The soluble dietary fiber content of apple pomace can be raised through the extrusion technique. Single-factor experiment and orthogonal experiment proved that the best conditions of extrusion is: material particle size 20 mesh, material moisture 30%, screw rotation speed 600 r/min, under this condition, the apple pomace of SDF was increased from 3.47% to 16.96%, and the increment was 388.76%.

Key words: apple pomace; dietary fiber; extrusion; modification

0 引言

膳食纤维是人类第七大营养素,按溶解性可以分为可溶性膳食纤维(soluble dietary, SDF)和不溶性膳食纤维(insoluble dietary, IDF),其中 SDF 的比例是影响膳食纤维生理功能的一个重要因素^[1].但天然来源的膳食纤维中大多数为 IDF,而 SDF 含量较低,因此,提高天然膳食纤维中的 SDF 含量就具有一定的经济价值^[2].

目前应用于膳食纤维改性的方法主要有三种:物理方法(主要有挤压加工技术、超微粉碎技术、冷冻粉碎技术等)、化学方法(主要有酸法和碱法)以及生物技术方法(主要有酶法和发酵法)^[3-6].挤压加工技术是现代食品工程的新技术之一,在膳食纤维改性中可以有效提高 SDF 含量.本研究以苹果渣为原料,采用单螺杆挤压技术,研究挤压条件对苹果渣可溶性膳食纤维含量的影响,这为苹果渣膳食纤维的开发利用提供了理论依据.

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

苹果渣由陕西海升果业发展股份有限公司乾县分公司提供;其他试剂均为分析纯.

* 收稿日期:2012-11-24
基金项目:陕西省 13115 重大科技专项资金项目(2010ZDKG-04)
作者简介:陈雪峰(1964—),男,四川武胜人,教授,博士,研究方向:食品加工工艺及食品新材料制备

1.2 实验仪器

单螺杆挤压机:实验室自行组装;BS323S 电子天平:赛多利斯科学仪器有限公司;BSA224S-CW 电子天平:赛多利斯科学仪器有限公司;HH-4 数显恒温水浴锅:国华电器有限公司;H-1850R 离心机:长沙湘仪离心机仪器有限公司;101-1AB 型电热鼓风干燥箱:天津泰斯特仪器有限公司;高速万能粉碎机:天津泰斯特仪器有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 样品的制备

利用高速万能粉碎机对苹果干渣进行粉碎,控制粉碎时间为 20 s,然后将粉碎的干渣依次过 100 目、80 目、60 目、40 目、20 目筛,收集各个筛分进行备用。

1.3.2 挤压参数对 SDF 含量影响的单因素试验

(1)物料粒度对 SDF 含量的影响

在加水量为 60%(以物料的干物质为基准,以下的加水量都一样),螺杆转速为 600 r/min,物料粒度分别为 20 目、40 目、60 目、80 目、100 目的条件下进行挤压。研究不同物料粒度对 SDF 含量的影响。每组试验重复 3 次,取平均值。

(2)螺杆转速对 SDF 含量的影响

在物料粒度为 40 目,加水量为 50%,螺杆转速分别为 360 r/min、480 r/min、600 r/min、720 r/min、840 r/min 的条件下进行挤压。研究不同螺杆转速对 SDF 含量的影响。每组试验重复 3 次,取平均值。

(3)加水量对 SDF 含量的影响

在物料粒度为 40 目,螺杆转速为 600 r/min,加水量分别为 30%、40%、50%、60%、70%的条件下进行挤压。研究不同加水量对 SDF 含量的影响。每组试验重复 3 次,取平均值。

1.3.3 挤压参数对 SDF 含量影响的正交试验

在单因素试验的基础上,选用物料粒度、加水量、螺杆转速 3 个因素,以 SDF 增量为挤压效果的考察指标,采用 $L_9(3^3)$ 正交设计,进行三因素三水平的正交试验,探讨挤压改性的最优工艺参数,具体因素水平的设计如表 1 所示。每组试验重复 3 次,取平均值。

1.3.4 SDF 增量的计算方法

SDF 增量按下面的公式计算:

$$\text{SDF 增量} = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \times 100\%$$

式中: M_1 为挤压前 SDF 的含量(%), M_2 为挤压后 SDF 的含量(%).

表 1 正交试验因素水平

水平	物料粒度/目	加水量/%	螺杆转速/(r/min)
1	20	30	480
2	40	40	600
3	60	50	720

2 结果与分析

2.1 单因素试验

2.1.1 物料粒度对 SDF 含量的影响

从图 1 可以看出,在物料粒度为 20~40 目范围内,SDF 的增量随着物料粒度的增加而升高,当物料粒度为 40 目时,SDF 的增量达到最大值,但当物料粒度超过 40 目时,SDF 的增量又开始下降。这主要是由于粒度决定物料的比表面积^[7],同时苹果渣在粉碎过程中纤维高聚物在机械力的作用下也会发生部分断裂,而纤维高聚物发生断裂的作用力主要来自挤腔内的挤压力和剪切力^[8]。在螺杆转速和加水量一定的条件下,当物料粒度适宜时,纤维高聚物所受的挤压力和剪切力越大,越易发生断裂,SDF 的增量也就越多。因此,在本试验条件下最适宜的物料粒度为 40 目。

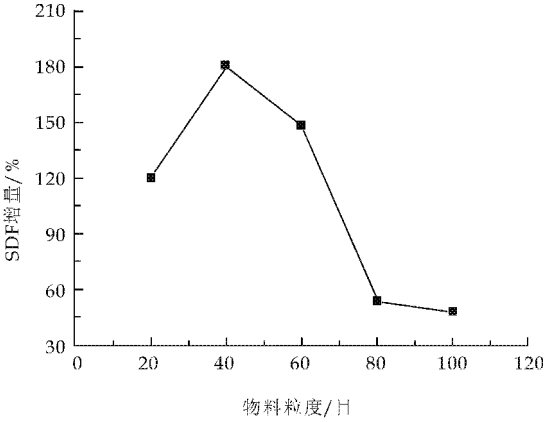


图 1 物料粒度对 SDF 含量的影响

2.1.2 螺杆转速对 SDF 含量的影响

从图 2 可以看出,当螺杆转速为 600 r/min 时,SDF 的增量最多,其原因在于苹果渣在机筒中停留时间足够长,使物料充分得到剪切、摩擦以及高温的作用^[9];在此作用下,膳食纤维被微粒化,纤维分子的化学键断裂,分子的极性发生变化,增加了膳食纤维的亲水性,使不溶性膳食纤维向可溶性膳食纤维转化^[10],从而提高了 SDF 的含量;而当螺杆转速高于 600 r/min 时,SDF 的增量随着转速

的增高而下降,这主要是因为物料在机筒内的挤压时间过短,未获得足够的挤压力和剪切力使纤维高聚物糖苷键断裂,因而 SDF 的增量逐渐减少.因此,在本试验条件下最适宜的螺杆转速为 600 r/min.

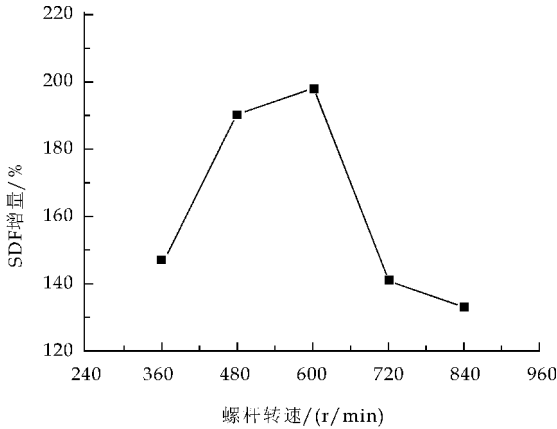


图 2 螺杆转速对 SDF 含量的影响

2.1.3 加水量对 SDF 含量的影响

在挤压改性的过程中,加水量是影响挤压效果的重要因素之一,对于单螺杆挤压设备^[11],为实现挤压操作,加水量应控制在 10%~40%,经大量预实验发现,20%以下的加水量会造成机器堵塞,很难实现挤压操作,故试验中只研究加水量在 30%以上的挤压效果.

由图 3 可以看出,SDF 的增量随加水量的提高而减少,当加水量在 30%时 SDF 的增量最多.这是因为加水量一方面可以调节物料的湿润程度,使得物料便于输送和挤压;另一方面,在挤压过程中,由于剪切力、压力和摩擦力大小受水分含量高低的影响,因此 SDF 增量的多少也会受水分含量高低的影响.加水量高,物料润滑,机腔内挤压和剪切作用力就小,纤维高聚物就不易发生断裂^[12],从而不利于不溶性膳食纤维向可溶性膳食纤维转化,因此 SDF 含量就少,增加量相应的也就少.故在本试验条件下最适宜的加水量为 30%.

2.2 正交试验结果

挤压改性的正交试验方案与结果如表 2 所示.结果表明,SDF 增量最多的挤压工艺组合为 A₁B₁C₂,即物料粒度 20 目,加水量 30%,螺杆转速 600 r/min.采用直观分析方法,比较极差分析表中三个因素的极差 R 值,从 R 值的大小可以看出,各因素对 SDF 增量多少的影响顺序为 A(物料粒度)>B(加水量)>C(螺杆转速).由此可以看出,物料粒度是影响挤压改性的关键因素,在此条件下进行

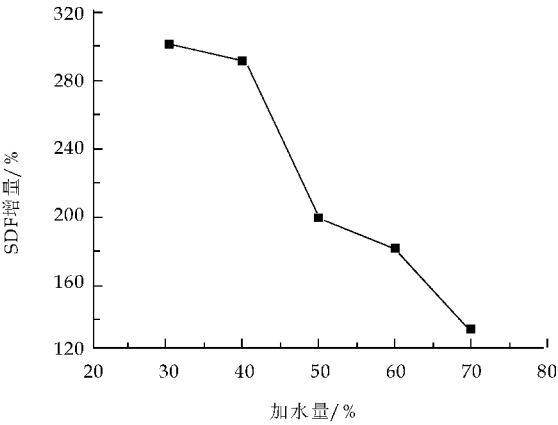


图 3 加水量对 SDF 含量的影响

验证实验,可以得到苹果渣中 SDF 的含量从 3.47%提高到 16.96%,其增量为 388.76%.

表 2 正交试验设计及结果

试验号	A 物料粒 度(目)	B 加水量 /%	C 螺杆转速 /(r/min)	SDF 增 量/%
1	1	1	1	310.09
2	1	2	2	364.27
3	1	3	3	174.06
4	2	1	2	301.05
5	2	2	3	181.75
6	2	3	1	190.18
7	3	1	3	212.05
8	3	2	1	105.86
9	3	3	2	139.09
k ₁	282.81	274.40	202.04	
k ₂	224.32	217.29	268.14	
k ₃	152.33	167.78	189.29	
R	130.48	106.62	78.85	

3 结束语

通过挤压处理,可以显著提高苹果渣中 SDF 含量.这主要是由于在挤压的过程中,膳食纤维在高温条件下受到强烈的剪切、碾磨和摩擦作用,其中的纤维素与半纤维素降解为小颗粒物质,部分键断裂提高了纤维的溶解性.正交试验结果显示,影响苹果渣膳食纤维挤压改性的因素强弱次序为:物料粒度>加水量>螺杆转速.其最佳工艺条件为:物料粒度 20 目,加水量 30%,螺杆转速 600 r/min,在此条件下,苹果渣中 SDF 的含量从 3.47%提高到 16.96%,其增量为 388.76%.

(下转第 89 页)



* 文章编号:1000-5811(2013)01-0073-05

大孔树脂对桑黄多糖提取液中 色素的吸附与解吸特性研究

秦俊哲, 程 伟, 杜军国

(陕西科技大学 生命科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:为了选择对桑黄多糖提取液纯化效果较好的树脂,比较了 DA201 等 5 种大孔吸附树脂对桑黄多糖提取液的脱色和除蛋白质效果. 对 5 种树脂进行静态吸附与解吸试验,选择 DA201 树脂研究静态吸附动力学曲线及其解吸特性,考察树脂的饱和吸附量、脱色率、蛋白质脱除率及总糖的保留率. DA201 树脂对桑黄多糖提取液中的蛋白质和色素的吸附较多,表明其脱蛋白和脱色效果较好,且多糖的回收率较高. 对于特定的多糖提取液,流速 1.0 mL/min,过 DA201 树脂柱要使蛋白质和色素达到吸附饱和,需要连续进样 10 多个柱床体积(BV),蒸馏水和 50%乙醇洗脱解吸效果均较好. DA201 树脂较适于桑黄多糖提取液的初步纯化,为了充分发挥 DA201 树脂的吸附性能,工业生产上可考虑采用串柱法.

关键词:大孔吸附树脂; 桑黄多糖; 色素; 吸附; 解吸

中图分类号:R284.2

文献标识码: A

Adsorption and desorption characteristics of macroporous resins to pigments of *Phellinus linteus* polysaccharide extraction

QIN Jun-zhe, CHENG Wei, DU Jun-guo

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

Abstract: In order to select a kind of resin which is better on purification of polysaccharide extracted from the fruiting bodies of *Phellinus Igniarius*. Compared the effects of DA201 and other 5 kinds of macroporous resins in the proessing of decolorization and removal effects of liquid protein. On static adsorption and desorption experiments, select the DA201 resin for static adsorption kinetics and desorption characteristics, investigated the resin saturated adsorption, decolorization rate, protein removing rate and total sugar retention rate. The results show: DA201 resin showed a good effects of deproteinization and decolorization, and total sugar retention rate was high. For the specific polysaccharide extraction, flow rate at 1.0 mL/min, DA201 resin column to make protein and pigment adsorption reached saturation, need continuous sampling 10 multiple column volume (BV) at least, distilled water and 50% ethanol elution desorption effects was suitable. DA201 resin was suitable for the decolorization of polysaccharide, In order to make full use of DA201 resin adsorption properties, the string column method can be considered in industrial production.

Key words: macroporous resins; *Phellinus linteus* polysaccharide; pigment; adsorption; desorption

* 收稿日期:2012-09-25

基金项目:陕西省教育厅自然科学基金项目(08JK232)

作者简介:秦俊哲(1957—),男,陕西泾阳人,高级工程师,研究方向:食药真菌资源研究与应用、食品资源开发与应用

0 引言

大孔吸附树脂是一种具有大孔网状结构和较大比表面积的高分子吸附剂,对水溶性化合物具有特殊的吸附作用,近年来大孔吸附树脂已经较为广泛地应用于中药及天然药物的分离和纯化当中^[1,2],其中某些大孔吸附树脂对蛋白质和色素有很好的吸附作用。近几年大孔吸附树脂法研究较多地被应用于黄酮类、皂苷类等小分子化合物的富集以及色素的脱除^[3,4]。从已有的研究性文章中可以看出,大孔吸附树脂法脱除多糖提取液中的色素和蛋白质的方法是可行的,而且对多糖的稳定性影响小、多糖损失率低及蛋白脱除效果较好等。由于大孔树脂具备吸附和分子筛作用,可以有效富集所需要的活性成分,去除杂质,因此可以通过大孔树脂来纯化多糖。

桑黄(*Phellinus linteus*)是一种具有显著抗癌活性的药用真菌,其主要功效成分是多糖,在免疫调节、抗衰老、降血糖、抗病毒等方面也具有重要活性作用^[5]。从桑黄子实体或菌丝体中提取的粗多糖中往往混有蛋白质、色素等杂质,研究表明,多糖的活性与其纯度有很大的关系,要得到较纯净的多糖,去除色素是关键步骤之一。目前常用的脱色方法有活性炭法、树脂法、双氧水氧化法、絮凝法等,后两种方法对多糖的脱色效果均不理想^[6]。研究发现 1 400 树脂对香菇多糖提取液具有良好的脱色性能,其对色素的吸附符合 Langmuir 方程,且对提取液中色素的吸附具有良好的动力学性能^[7]。本文着重研究 5 种大孔树脂对桑黄多糖提取液的吸附与解吸性能,通过比较脱色、除蛋白质效果以及多糖的损失率,筛选出适宜脱色的树脂材料,初步纯化桑黄水溶性多糖,为其工业化应用提供基础。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

桑黄子实体由陕西科技大学生命科学与工程学院实验室人工培育,菌种为日本桑黄(R);树脂 DM301、DS401、DA201、D101、D101-1,安徽三星树脂科技有限公司;乙醇、苯酚、浓硫酸、盐酸、氢氧化钠等实验所用试剂均为分析纯;756PC 紫外可见分光光度计,上海光谱仪器有限公司;旋转蒸发仪,上海荣生有限公司。

1.2 方法

1.2.1 桑黄多糖提取

取干燥的桑黄子实体,粉碎、乙醇浸提过夜、抽滤,取滤渣风干粉碎备用。称 1.0 g 取预处理子实体粉,按料液比 1:30(g/mL)加水混匀,80℃热水浸提 3 h,提取 2 次,抽滤、合并滤液浓缩、用 seavage 法除蛋白后,得到的多糖提取液,置于 4℃的冰箱中备用。

1.2.2 检测方法

总糖的测定:苯酚-硫酸法,多糖损失率=脱色后多糖含量/脱色前多糖含量 $\times 100\%$ 。

蛋白质的测定:考马斯亮蓝染色法,蛋白质除去率=脱色后蛋白含量/脱色前蛋白含量 $\times 100\%$ 。

色素检测波长的测定:对桑黄多糖提取液于 200~600 nm 波长范围内进行全波长扫描,并取样品溶液和脱色后的溶液,在可见分光光度计 370 nm、420 nm、470 nm、520 nm 和 570 nm 处,测其吸光度,计算脱色率。发现溶液在 420 nm 下有较大吸光度,脱色率平均值也接近 420 nm 处计算的脱色率,在以下试验中采用此波长对色素的去除率进行测量;脱色效果的评价用“脱色率”表示:脱色率=($OD_1 - OD_2$)/ $OD_1 \times 100\%$,式中: OD_1 为脱色前吸光度; OD_2 为脱色后吸光度。

1.2.3 静态吸附和解吸实验

准确称取已预处理的 5 种大孔树脂 1.0 g,置于 100 mL 锥形瓶中,加入 30 mL 的多糖提取液,置于 30℃水浴摇床 110 r/min 振荡 24 h,测定色素、蛋白质和总糖的含量,计算树脂的吸附率。

根据静态吸附实验,准确称取已预处理的对多糖提取液色素吸附性较好的树脂 1.0 g,置于 100 mL 锥形瓶中,加入 30 mL 的多糖提取液,置于 30℃水浴摇床 110 r/min 振荡,每隔一定时间测定一次吸光度,连续测定 16 h,计算树脂的吸附量与时间的关系,绘制静态吸附动力学曲线。

充分吸附后的树脂用滤纸吸干表面溶液,置于干燥的 100 mL 锥形瓶中;分别量取蒸馏水,浓度为 30%、40%、50%、60%、70%、80% 和 90% 乙醇溶液 30 mL,置于 30℃水浴摇床 110 r/min 振荡,解吸 12 h,测定溶液中色素吸光度。

1.2.4 动态吸附和解吸实验

取静态吸附实验选出的树脂,预处理后湿法装入 1.6×60 cm 层析柱中,柱高 20 cm,蒸馏水平衡,以 1.0 mL/min 的流速连续通过多糖提取液,按 5 mL/5 min/tube 收集,分别检测各管色素、蛋白质、总糖含量的动态变化,绘制动态吸附曲线。

层析柱中充分吸附后的树脂,依次用一定体积的蒸馏水、一定质量分数的乙醇溶液洗脱。1.0

mL/min 的流速,按 5 mL/5 min/tube 收集,分别检测各管色素、蛋白质和总糖含量的动态变化,绘制动态解附曲线。

2 结果与分析

2.1 色素检测波长的确定

多糖溶液中的色素物质成分复杂,有大分子、小分子、正电核物质、负电核物质等,表征较为困难,难以确定色素的种类,而对于天然提取物的脱色又无标准方法。在文献中提到的色素的表示主要有可见光区最大吸收处扫描波长,互补色波长下扫描波长,可见光区平均脱色率等方法,其目的都是要选择可见光区的某一个波长的脱色率来表达总体的脱色率。本实验中对桑黄多糖提取液于 200~600 nm 波长范围内进行全波长扫描,并选择可见光区数个波长,分别测定多糖溶液脱色前后的吸光度,选择脱色率接近平均值的 420 nm 为检测波长,测定提取液脱色前后的吸光度,并计算脱色率。

2.2 大孔吸附树脂的筛选

2.2.1 静态吸附与 DA210 树脂静态吸附动力学曲线

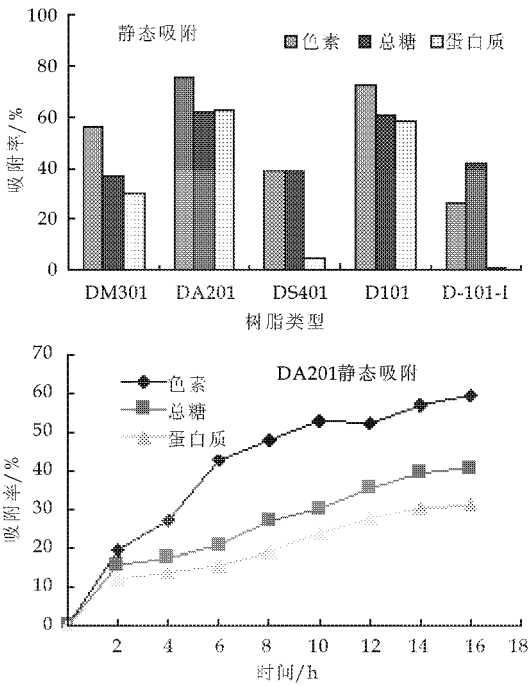


图 1 树脂对多糖提取液的静态吸附效果

由图 1(静态吸附)可知,5 种树脂均对糖类物质有较明显的吸附作用,其中的 DA201 和 D101 对桑黄多糖提取液中的色素、蛋白质和总糖的吸附性较强。DM301 树脂对色素的吸附也较明显,但其对蛋白质的吸附不如 DA201 树脂。D101-1、DS401

树脂对蛋白质的吸附性较差。综合比较这 5 种树脂对多糖提取液的静态吸附性能,DA201 型大孔吸附树脂显示出更好的脱色和除蛋白质的效果,色素的吸附率为 75.38%,蛋白质的吸附量最大为 52.93 mg/g,吸附率为 63.04%,但是多糖的损失率也较大。本文选择 DA201 树脂做进一步实验,考察其动态吸附效果和吸附泄漏点与饱和点,以期达到最大限度的去除色素、蛋白质,并且保留糖类物质。

由图 1 的 DA201 树脂的静态吸附动力学曲线可以看出,在静态吸附过程中随振荡时间延长吸附效果明显,色素、蛋白质和总糖在吸附量上有一定差别,在起始阶段吸附速率均较大,但从 14 h 开始,吸附量增加减弱,但是还没有达到静态吸附平衡。

2.2.2 静态解吸与洗脱剂的选择

由图 2 可知,用蒸馏水和乙醇对比做洗脱剂时,乙醇洗脱率明显高于蒸馏水,且乙醇具有沸点低、易于蒸馏回收等优点,但是用乙醇做洗脱剂时色素的洗脱率较高。在层析柱动态洗脱实验时发现,可先用一定体积的蒸馏水洗脱,再用一定体积的乙醇洗脱,可以达到对多糖的回收和除色素、除蛋白质的作用。

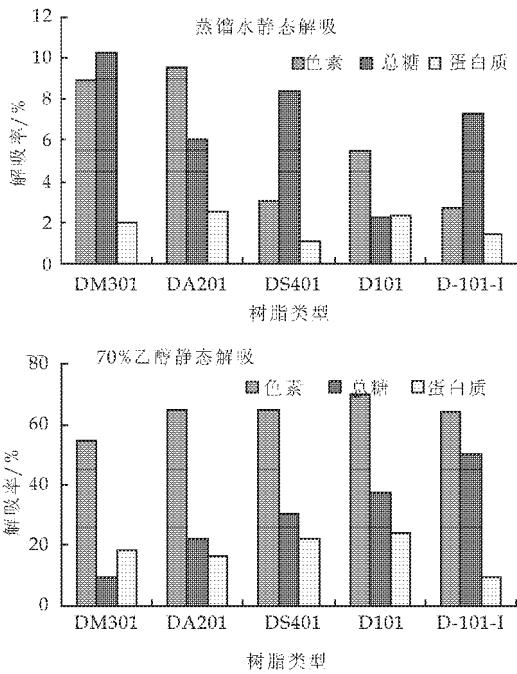


图 2 树脂对多糖提取液的静态解吸效果

洗脱剂具有使大孔树脂溶胀,减弱被吸附物质与树脂之间的吸附力作用,并可溶解被吸附物质。常用的洗脱剂是低级醇、酮或其水溶液,如甲醇、乙醇、丙醇和丙酮,考虑到食品药

方面的要求,本实验使用乙醇作为洗脱剂。

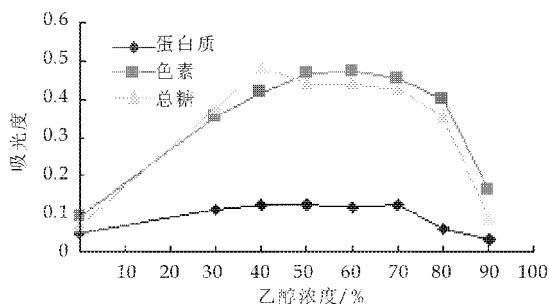


图 3 乙醇浓度对 DA201 树脂解吸量的影响

由图 3 可知,乙醇浓度在 20% 以下时解吸量较低,不能将吸附的色素完全解吸;乙醇浓度在浓度为 50%、60%、70% 时,色素和总糖的解吸量差异不大,解吸率都达到最大值,蛋白质的解吸量在 40% 乙醇浓度时达到最大;乙醇浓度在大于 70% 以后,提取液中的色素、蛋白质和总糖的解吸量有所下降。从节约试剂用量考虑,选用 50% 乙醇溶液作为解吸液,以实现色素类和蛋白质类物质最大限度从树脂上解吸出来。

2.3 动态吸附与解吸

2.3.1 流速对色素动态吸附与解吸的影响

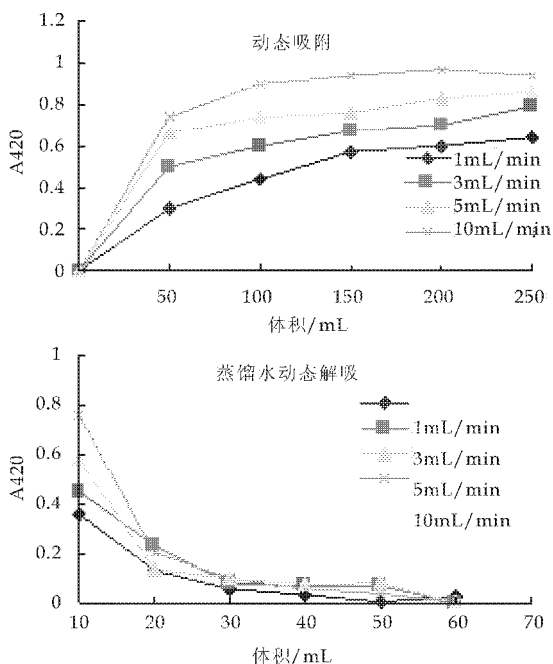


图 4 DA201 树脂对多糖提取液中色素的动态吸附与解吸效果

多糖提取液以一定流速通过层析柱(1.6×60 cm),柱高 20 cm,分段收集流出液,420 nm 处测定吸光度。由图 4(动态吸附)可知,随着流速的增大,

流出液的色素吸光度值也增大,说明树脂对色素的吸附量在减小;流速增大时,提取液与树脂的接触时间减小,致使色素分子不能充分扩散到树脂的内部而泄漏。在 1.0 mL/min 时,树脂对色素的吸附量较大,泄漏量较小。树脂吸附饱和后,进行蒸馏水动态洗脱,分段收集流出液,测定吸光度,如图 4 所示(蒸馏水动态解吸),随着流速的增大,解吸效果下降。

因为树脂对多糖提取液的吸附是一种动态过程,吸附流速过快使提取液与树脂接触时间缩短,致使色素、蛋白质等不能被充分吸附,随上样液流出;吸附流速慢,虽然减少了多糖提取液的漏出量,提高了吸附率,但作业周期过长,同时也会造成树脂再生能力差,因此选择适宜的吸附流速为 1.0 mL/min。在实际生产操作中,从尽量缩短吸附时间和增大色素吸附量的角度综合考虑,可以根据不同层析柱选择较合适的流速,以及洗脱液的种类和浓度,以求达到较合适的工艺效果。

2.3.2 多糖提取液的泄漏点与饱和点

在 DA201 树脂柱上以 1.0 mL/min 的流速连续通过多糖提取液时,按 5 mL/5min/tube 收集,检测各管色素、蛋白质和总糖的吸光度。由图 5 可见,色素类物质在 1 BV 时发生泄漏,蛋白质、总糖则在 2 BV 时发生泄露。泄露点较早出现,可能与多糖复合物有关,即某些多糖是以与其他杂质如蛋白质、色素结合方式存在的,树脂柱主要清除的是游离的色素、蛋白质等杂质,而根据研究表明复合物的存在可能会提高多糖的活性^[8]。

总糖的饱和点较早出现,吸附体积在 4 BV 以后,总糖的吸附变化趋势较为平缓,逐渐达到动态吸附平衡,在 9 BV 以后,基本达到饱和吸附;蛋白质的饱和吸附点为 14 BV;色素的饱和吸附点较晚出现,说明 DA201 树脂对色素的吸附量较大,或是吸附较为缓慢,色素的泄漏点与饱和点有较大差距,要达到饱和,需要连续进样近 20 个柱床体积。树脂只有达到完全饱和才能充分发挥其吸附性能,生产上可考虑采用串柱法。

2.3.3 动态解吸

从图 6(蒸馏水洗脱)解吸流出曲线可知,7 BV 的蒸馏水可以基本将树脂吸附的水溶性色素、蛋白质等洗脱下来,此时总糖的洗脱量没有达到最大值。由图 6(50%乙醇洗脱)可知,50%乙醇洗脱 3 BV 时,总糖洗脱量最大;洗脱 4 BV 时醇溶性色素达到最大洗脱量;对总糖和色素的洗脱,洗脱液用量差异不大,蛋白质在洗脱 7 BV 时达到最大解吸

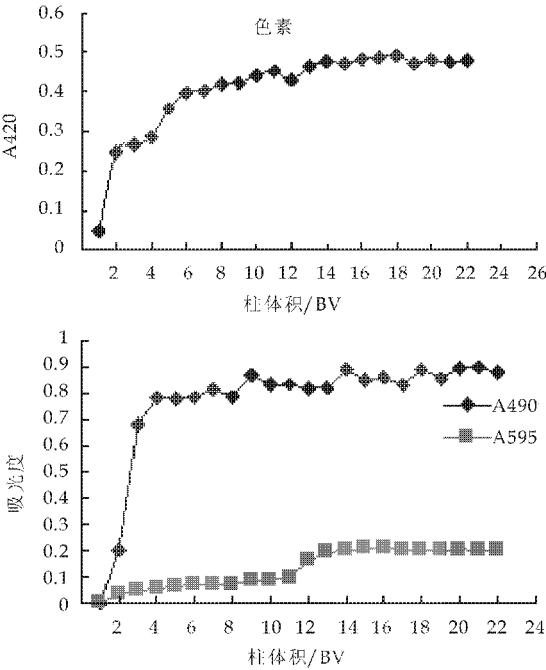


图 5 DA201 树脂对多糖提取液的动态吸附图量,50%乙醇洗脱可以实现树脂的初步再生.

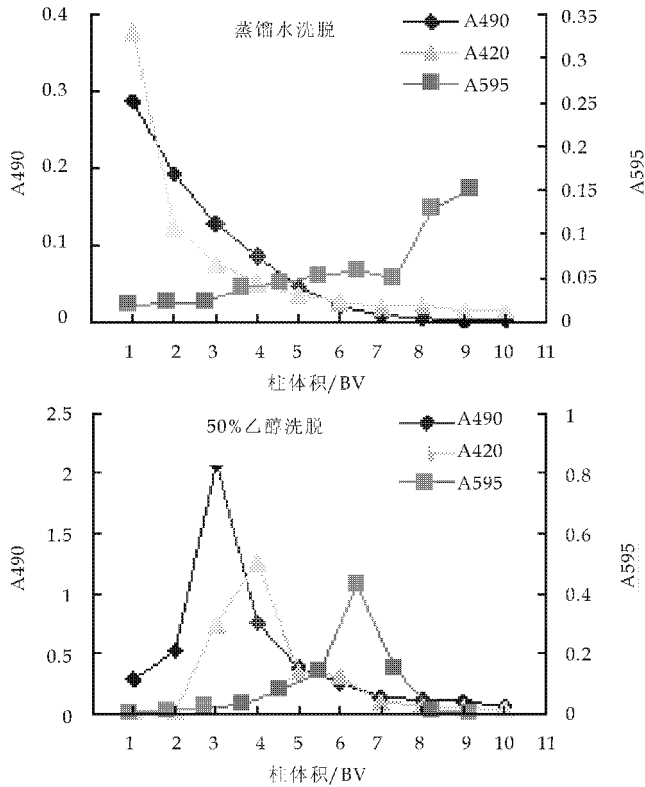


图 6 DA201 树脂对多糖提取液的动态解吸图

研究发现热水提取法提取到的水溶性桑黄多糖具有显著的抗肿瘤活性,而其它方式提取的不溶于水的多糖组分不具有生物学活性^[9],由此说明水溶性是多糖生物学活性的重要特性之一.通过蒸馏水洗脱可以实现桑黄多糖提取液的除色素、除蛋白

质等初步纯化,得到的水溶性桑黄多糖,再进一步除杂纯化.

3 结束语

影响大孔树脂吸附性能的因素有很多,一般情况下,树脂的极性与被吸附分子的极性相同或者近似时,吸附效果好.树脂的孔径、比表面积、孔容等空间结构也影响其吸附性能^[10].桑黄多糖提取液中的色素分子结构含有较多的酚羟基和糖苷链,因而具有一定的极性.由于大孔树脂具备吸附和分子筛作用,可以有效富集所需要活性成分、去除杂质,因此可以通过大孔树脂来纯化多糖.

该研究考察了 5 种树脂对桑黄多糖提取液中色素和蛋白质等杂质的吸附与解吸性能.综合多方面因素,并通过比较,表明 DA201 大孔树脂具有较好的选择吸附和解吸能力.在所选的 5 种大孔树脂中,DA201 树脂对桑黄多糖提取液中的色素吸附效果较好,并在一定程度上去除了提取液中的蛋白质,有利于桑黄多糖的进一步分离纯化.是否存在比 DA201 树脂更适合的树脂,可以满足对色素和蛋白质的高吸附低洗脱,以及对多糖的低吸附等特性,能实现对桑黄多糖提取液的除蛋白质除色素等目的,这还有待于进一步探索.

参考文献

[1] 史作清,施荣富,范云鸽,等.大孔树脂吸附法在中草药有效成分提取中的应用[J].中草药,2001,32(7):660.
[2] 汪程远,张浩,孟莉,等.大孔吸附树脂分离纯化生地黄中苷类与糖类[J].中药材,2003,26(3):202-204.
[3] 郑国华,李能发,许洁.6种大孔吸附树脂对霉茶总黄酮吸附与解吸性能的考察[J].中国中药杂志,2007,32(23):2560-2562.
[4] 孙健,蒋跃明,彭子模,等.利用大孔吸附树脂提取蜀葵花色苷的研究[J].生物技术,2005,22(1):65-67.
[5] 戴玉成.药用担子菌—鲍氏层孔菌(桑黄)的新认识[J].中草药,2003,34(1):94-95.
[6] 许睿,韦松.20年来中药化学成分提取分离技术的进展[J].中成药,2006,28(11):1646-1650.
[7] 郭会灿,敦冬梅,杨明,等.1400树脂对香菇多糖脱色性能的研究[J].中国酿造,2008,193(16):45-47.
[8] 张丽萍,盛义保,马惠玲,等.苹果多糖除杂脱色工艺的筛选[J].西北林学院学报,2007,22(1):141-144.
[9] 吴东儒.糖类的生物化学[M].北京:高等教育出版社,1987.
[10] 潘见,陈强,谢慧明,等.大孔树脂对葛根黄酮的吸附分离特性研究[J].农业工程学报,1999,28(1):236-240.

* 文章编号:1000-5811(2013)01-0078-04

乳化法制备两歧双歧杆菌微胶囊

陈 合,王 野,贾亚丽,舒国伟
(陕西科技大学 生命科学与工程学院,陕西 西安 710021)

摘 要:以两歧双歧杆菌 BB01 和 BB28 为试验菌株,活菌数及包埋产率为指标,研究了海藻酸钠浓度、CaCl₂ 浓度、乳化时间及固定化时间对乳化法制备两歧双歧杆菌微胶囊的影响.结果表明:当两歧双歧杆菌 BB01 微胶囊制备的条件分别为海藻酸钠浓度 2%、CaCl₂ 浓度 1%、乳化时间 10 min、固定化时间 15 min 时,对应的活菌数分别为 4.9×10⁹ cfu/mL、3.06×10⁹ cfu/mL、2.47×10⁹ cfu/mL 和 4.37×10⁹ cfu/mL,包埋产率分别为 80%、56.7%、40.9%和 54.1%;当两歧双歧杆菌 BB28 微胶囊制备的条件分别为海藻酸钠浓度 2.5%、CaCl₂ 浓度 1%、乳化时间 15 min、固定化时间 15 min 时,对应的活菌数分别为 4.0×10⁹ cfu/mL、4.1×10⁹ cfu/mL、1.59×10⁹ cfu/mL 和 5.55×10⁹ cfu/mL,包埋产率分别为 80%、92%、87%和 76.1%.

关键词:两歧双歧杆菌;微胶囊;包埋产率;益生菌

中图法分类号:TQ464 **文献标识码:**A

Preparation of *Bifidobacterium bifidum* microcapsules by emulsification

CHEN He, WANG Ye, JIA Ya-li, SHU Guo-wei

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

Abstract:Effect of the concentration of sodium alginate and CaCl₂, emulsifying time and immobilized time on preparation of *Bifidobacterium bifidum* microcapsules by emulsification was studied by using *B. bifidum* BB01 and BB28 as test strains and viable counts and encapsulation yield as index. The results were as follows:when the sodium alginate concentration 2%, CaCl₂ concentration 1%, emulsifying time 10 min and immobilized time 15 min, the viable counts and encapsulation yield of *B. bifidum* BB01 were 4.9×10⁹ cfu/mL, 3.06×10⁹ cfu/mL, 2.47×10⁹ cfu/mL and 4.37×10⁹ cfu/mL, 80%, 56.7%, 40.9% and 54.1%; when the sodium alginate concentration 2.5%, CaCl₂ concentration 1%、emulsifying time 15 min and immobilized time 15 min, the viable counts and encapsulation yield of *B. bifidum* BB28 were 4.0×10⁹ cfu/mL, 4.1×10⁹ cfu/mL, 1.59×10⁹ cfu/mL and 5.55×10⁹ cfu/mL, 80%, 92%, 87% and 76.1%.

Key words:*Bifidobacterium bifidum*; microencapsule; encapsulation yield; probiotics

* 收稿日期:2012-11-06

基金项目:陕西省重大科技创新项目(2011ZKC11-1)

作者简介:陈 合(1956—),男,陕西武功人,教授,研究方向:食品生物技术

0 引言

1.2 试验方法

双歧杆菌是法国巴斯德研究所的 Henry Tissier 于 1899~1900 年从母乳婴儿粪便中分离得到的,是肠内最有益的菌群,双歧杆菌数量的减少乃至消失是“不健康”状态的标志,因此双歧杆菌是人体健康的晴雨表^[1-3]. 双歧杆菌具有调整肠道、防癌、保护肝脏、降低胆固醇、提高免疫功能、抗衰老、抗辐射、预防和治疗乳糖消化不良等多种生理功能^[4-6],人们也已经认识到双歧杆菌是肠道内的生理性益生菌,其在肠道内数量的多少与人的健康息息相关^[7].

双歧杆菌是一种专性厌氧菌,对营养条件要求高,对氧极为敏感,对低 pH 的抵抗力差,活性保持较困难,因而目前市场上销售的双歧杆菌产品液体或粉体制剂活菌数下降很快,产品的贮存稳定性极差,保健功效损失快^[8]. 另外,双歧杆菌要对人体产生有益作用,首先它必须通过胃环境、十二指肠以大量的存活菌到达肠道并定殖于肠黏膜上才能发挥功效^[9]. 但由于双歧杆菌耐酸、耐胆盐能力差,双歧杆菌的活菌数在此过程中也会大幅度下降^[10],因此提高双歧杆菌产品的活菌数显得尤为必要,微胶囊技术是目前提高双歧杆菌活菌数的有效手段之一^[11].

本文以两歧双歧杆菌 BB01 和 BB28 为试验菌株,活菌数及包埋产率为指标,考察了海藻酸钠浓度、CaCl₂ 浓度、乳化时间及固定化时间对乳化法制备两歧双歧杆菌微胶囊的影响,为进一步优化两菌株的微胶囊制备条件奠定试验基础.

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 菌种及培养基

两歧双歧杆菌 BB01 和 BB28,陕西科技大学生命科学与工程学院实验室保藏.

活化和发酵培养基:均为 MRS 肉汤(青岛海博生物科技有限公司),使用时添加 0.05%(w/v) 半胱氨酸盐酸盐.

计数培养基:MRS 琼脂(青岛海博生物科技有限公司).

1.1.2 主要仪器及设备

SW-CJ-1F 超净操作台:苏州净化;DH5000AB 电热恒温培养箱:天津市泰斯特仪器有限公司;手提式蒸汽压力灭菌器:江阴滨江医疗器械厂;78-1 磁力加热搅拌器:常州翔天实验仪器厂.

1.2.1 菌种活化

MRS 肉汤经 118 ℃ 灭菌 15 min 冷却后,将两歧双歧杆菌 BB01 和 BB03 的冻干菌粉分别接种于活化培养基中,37 ℃ 恒温培养 24 h,活化 3 次后备用.

1.2.2 微胶囊的制备

将已活化的菌种按 5% 的接种量分别在发酵培养基中,37±1 ℃ 培养 24 h,离心(4 000 r, 15 min)收集菌体,用生理盐水将其菌悬液分别调整 5.48×10⁹ cfu/mL 和 4.47×10⁹ cfu/mL,将菌悬液和海藻酸钠溶液均按 1:10(w/v) 的混合,并加入 0.4% 的吐温 80,乳化一段时间后分别用无菌压力喷嘴将乳化液喷入至于磁力搅拌器上的 CaCl₂ 溶液中,固化一段时间后,待湿胶囊形成后,用纱布过滤,然后再用生理盐水冲洗 3 次,初始微胶囊制备条件为海藻酸钠 2%,CaCl₂ 2%,乳化和固定化时间均为 15 min.

1.2.3 活菌计数

将发酵液和微胶囊解囊液分别用无菌生理盐水溶解制成菌悬液,然后将其以 10 倍梯度稀释,再分别取稀释度为 10⁻⁷ 到 10⁻⁸ 的菌悬液 1 mL 接种于高层琼脂培养基计数. 37 ℃ 培养 2 d,观察计数取其平均值,并换算为单位体积的活菌数,考察各因素对双歧杆菌微胶囊活菌数存活率的影响. 换算活菌数的公式为:每毫升原菌液活菌数=同一稀释度 2 个重复平皿菌落平均数×稀释倍数×10,计算出每毫升原菌液活菌总数.

1.2.4 包埋产率计算方法

将制备的双歧杆菌微胶囊用生理盐水洗涤 3 次后取 1 g 湿胶囊置于 9 mL 解囊液中,于 37±1 ℃ 恒温水浴振荡,处理 45 min,活菌计数,所得结果乘以湿胶囊的总重量记为 N₀,微胶囊化前的菌胶混合液中的活菌数记为 N

$$\text{包埋产率} = N_0 / N \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 海藻酸钠浓度对制备双歧杆菌 BB01 和 BB28 微胶囊的影响

根据初始微胶囊制备条件,将海藻酸钠浓度调整为 1.5%、2%、2.5% 和 3%,按 1.2.2 制备微胶囊,结果如图 1、2 所示.

由图 1、2 可知,随海藻酸钠浓度升高,所制备的双歧杆菌 BB01 和 BB28 的微胶囊的活菌数以及包埋产率都是先增加后减少,这可能是海藻酸钠浓度低时,制备的微胶囊强度小,导致菌体泄露,但浓度太大就会使菌胶液的粘度增大不利于乳化,且得

到的微胶囊颗粒较大. 因此, 初步确定双歧杆菌 BB01 和 BB28 微胶囊化的海藻酸钠浓度分别为 2% 和 2.5%, 其对应的活菌数和包埋产率分别为 4.9×10^9 cfu/mL, 80% 和 4.0×10^9 cfu/mL, 80%.

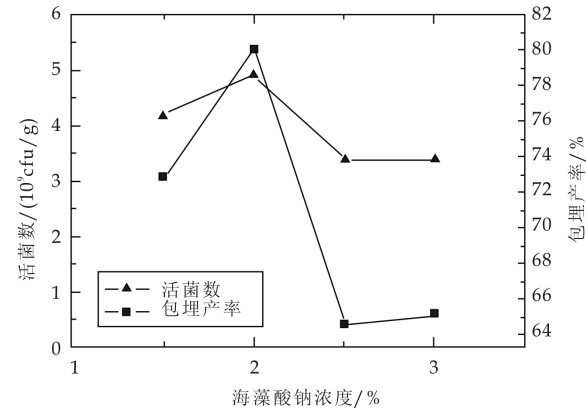


图 1 海藻酸钠浓度对两歧双歧杆菌 BB01 微胶囊活菌数及包埋产率的影响

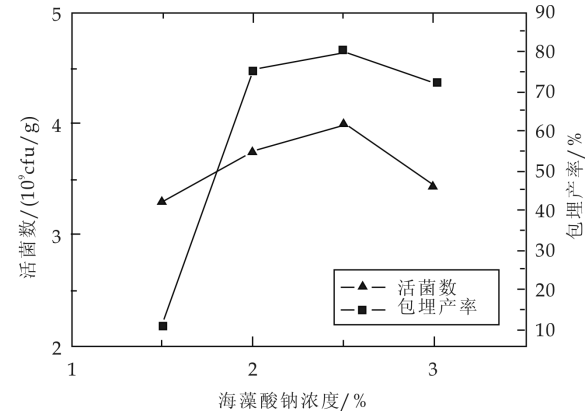


图 2 海藻酸钠浓度对两歧双歧杆菌 BB28 微胶囊活菌数及包埋产率的影响

2.2 CaCl₂ 浓度对制备双歧杆菌 BB01 和 BB28 微胶囊的影响

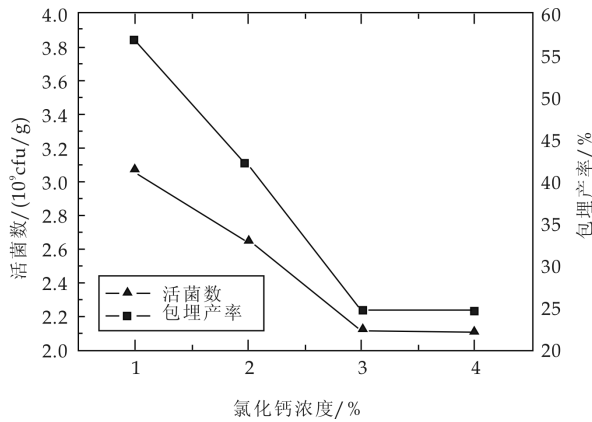


图 3 CaCl₂ 浓度对两歧双歧杆菌 BB01 微胶囊活菌数及包埋产率的影响

根据初始微胶囊制备条件, 将固化剂 CaCl₂ 的浓度调整为 1%、2%、3% 和 4%, 按 1.2.2 制备微

胶囊, 结果如图 3、4 所示.

由图 3、4 可知, 随 CaCl₂ 浓度升高, 所制备的双歧杆菌 BB01 和 BB28 的微胶囊活菌数以及包埋产率都是逐渐减少. CaCl₂ 浓度升高, 微胶囊强度应该逐渐增强, 但由于盐的浓度升高使微生物活性部分丧失, 使湿胶囊的活菌数下降, 同时包埋产率也随之降低. 观察图 3、4 可知 CaCl₂ 浓度为 1% 时, 双歧杆菌 BB01 和 BB28 的包埋效果最好, 其活菌数和包埋产率分别为 3.06×10^9 cfu/mL, 56.7% 和 4.1×10^9 cfu/mL, 92%.

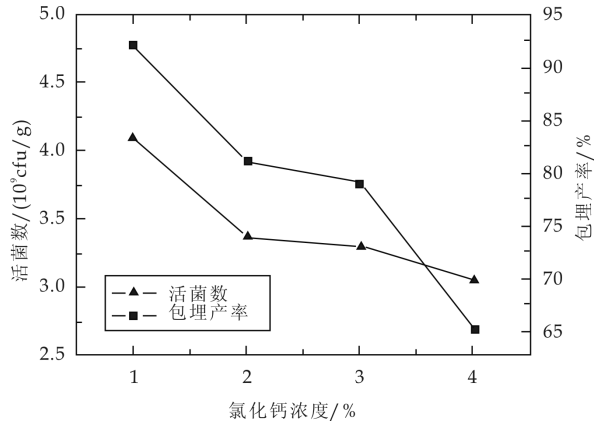


图 4 CaCl₂ 浓度对两歧双歧杆菌 BB28 微胶囊活菌数及包埋产率的影响

2.3 乳化时间对制备双歧杆菌 BB01 和 BB28 微胶囊的影响

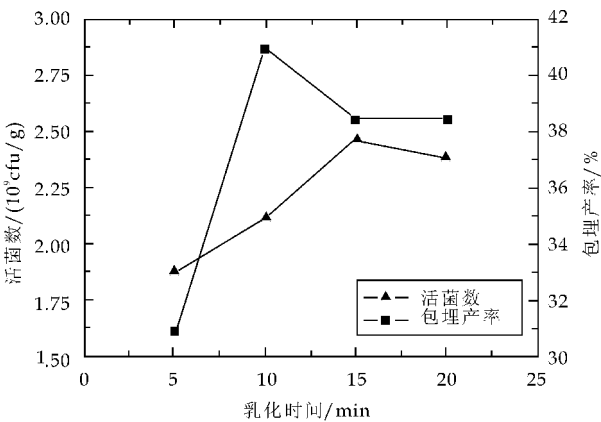


图 5 乳化时间对两歧双歧杆菌 BB01 微胶囊活菌数及包埋产率的影响

根据初始微胶囊制备条件, 乳化时间分别取 5 min、10 min、15 min 和 20 min, 按 1.2.2 制备微胶囊, 结果如图 5、6 所示.

由图 5、6 可知, 当乳化时间较短时, 乳化剂还未来得及均匀的包覆在液滴表面, 就进行固化, 导致微胶囊颗粒的分散性较差, 包埋效果不好, 随着乳化时间的继续延长, 包埋率急剧下降, 这是因为体系破乳的缘故. 当乳化时间为 10 min 时, 两歧双歧杆菌 BB01 的包埋产率最高为 40.9%, 乳化时间

为 15 min 时活菌数最高为 2.47×10^9 cfu/mL, BB28 在乳化时间为 15 min 时,其活菌数和包埋产率分别为 1.59×10^9 cfu/mL 和 87%.

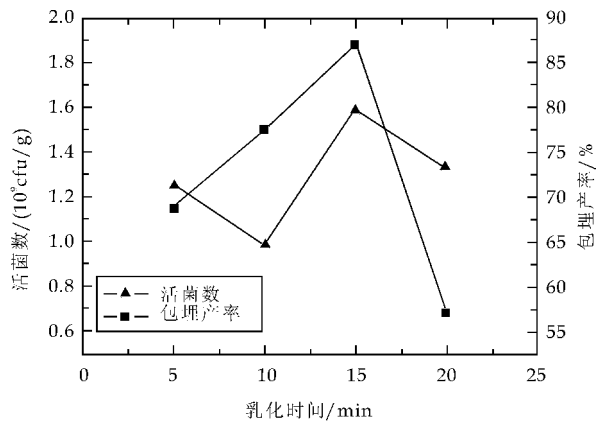


图 6 乳化时间对两歧双歧杆菌 BB28 微胶囊活菌数及包埋产率的影响

2.4 固定化时间对制备双歧杆菌 BB01 和 BB28 微胶囊的影响

根据初始微胶囊制备条件,将固定化时间分别取 5 min、10 min、15 min 和 20 min,按 1.2.2 制备微胶囊,结果如图 7、8 所示.

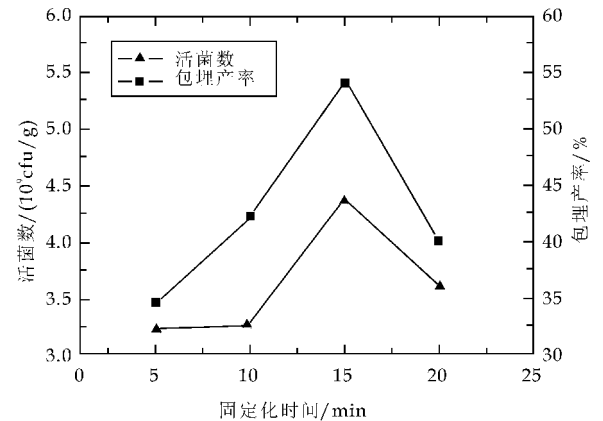


图 7 固定化时间对两歧双歧杆菌 BB01 微胶囊活菌数及包埋产率的影响

由图 7、8 可知,随着固定化时间变长,所制备的双歧杆菌 BB01 和 BB28 微胶囊的活菌数以及包埋产率都是先增加后减少,这可能是由于固定化时间越长,所得固定化凝胶小球的强度越高,菌体不易泄露.但时间太长,由于双歧杆菌对氧气等不利条件极为敏感,所以活菌数和包埋产率下降.因此,初步确定双歧杆菌 BB01 和 BB28 微囊化的固定化时间都为 15 min,其活菌数和包埋产率分别为 4.37×10^9 cfu/mL、54.1% 和 5.55×10^9 cfu/mL、76.1%.

3 结论

乳化法制备双歧杆菌微胶囊是目前最为常用

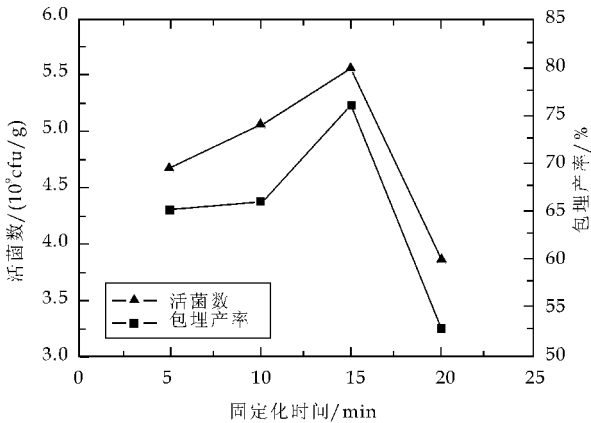


图 8 固定化时间对两歧双歧杆菌 BB28 微胶囊活菌数及包埋产率的影响

的方法,它对活菌损害小,操作方便,便于大规模生产,市场前景广阔.文章通过单因素试验研究了海藻酸钠浓度、CaCl₂ 浓度、乳化时间和固定化时间对乳化制备双歧杆菌微胶囊的影响,初步确定了两歧双歧杆菌 BB01 和 BB28 的微囊化条件分别为:海藻酸钠浓度 2%、CaCl₂ 浓度 1%、乳化时间 10 min、固定化时间 15 min 和海藻酸钠浓度 2.5%、CaCl₂ 浓度 1%、乳化时间 15 min、固定化时间 15 min.

参考文献

[1] 许时婴,张晓鸣,夏书芹,等.微胶囊技术-原理与应用[M].北京:化学工业出版社,2006:188-189.

[2] 张帆.肠溶性双歧杆菌微胶囊制备及其相关特性的研究[D].哈尔滨:东北林业大学,2008:1-2.

[3] Shah, N. P. . Probiotic bacteria selective enumeration and survival in dairy foods[J]. Journal of Dairy Science, 2000, 83(3): 894-907.

[4] 吴克刚,柴向华.食品微胶囊技术[M].北京:中国轻工业出版社,2006:300-303.

[5] 曹永梅,许时婴,等.肠溶性双歧杆菌微胶囊的制备[J].食品与发酵工业,1998,25(2): 71-72.

[6] 韩雪等.双歧杆菌的增殖与保藏技术的研究进展[J].中国乳品工业,2004,32(1): 1-2.

[7] 李武明,张玲华,杨汝德.双歧杆菌的微囊化研究[J].广东药学院学报,1997,13(4): 222-225.

[8] 阳晖,蒋爱民,刘思聪,等.肠溶性益生菌微胶囊的研究[J].食品研究与开发,2006,27(1): 76-78.

[9] Krasaekoopt W, Bhandari B, Deeth H. Evaluation of encapsulation techniques of probiotics for yoghurt; a review[J]. International Dairy Journal, 2003, 13(1): 3-13.

[10] Desmond. C. , Ross. R. P. , Callaghan. E. O. Improved survival of lactobacillus paracasei NFBC338 in spray-dried powders containing gum acacia[J]. Journal of Applied Microbiology, 2002, 93(6): 1 003-1 011.

[11] 唐宝英,朱晓慧,刘佳.双歧杆菌干燥型微胶囊技术的研究[J].食品与发酵工业,2003,29(10): 93.

* 文章编号:1000-5811(2013)01-0082-04

关中山羊乳感官品质及营养成分监测

常大伟, 焦维娜, 赵 丹
(陕西科技大学 生命科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:山羊乳是一种高营养价值的天然食品,其营养成分丰富,组成比例适宜,易于消化吸收.为考察关中山羊乳的品质,新丰奶站对所产羊乳进行了连续 84 天的监测.结果表明,该山羊乳品质稳定,其平均酸度为 12.16 °T,平均相对密度为 1.027 9 (20 °C/4 °C),平均冰点为 -0.488 5 °C,脂肪、蛋白质和干物质的平均含量分别为 3.85 g/100 g,3.18 g/100 g 和 12.17 g/100 g.且该山羊乳的脂肪含量、干物质含量均与相对密度呈正相关,蛋白质含量、干物质含量分别与脂肪含量呈正相关.

关键词:山羊乳;感官测定;理化指标

中图法分类号:TS252.2 文献标识码: A

Monitoring of sensory quality and nutritional components of goat milk from guanzhong

CHANG Da-wei, JIAO Wei-na, ZHAO Dan
(College of Life Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Goat milk is a kind of natural food with high nutritional value. It was rich in suitable nutrient components, and it was easy to digest. In order to investigate the quality of guanzhong-dairy goat milk, goat milk from xinfeng milk station was detected for 84 days continuously. The results showed that the quality of goat milk is stable. The average milk acidity is 12.16°T, the average relative density of goat milk is 1.027 4 (20 °C/4 °C), the average freezing point is -0.488 5 °C. The average yield of fat, protein and dry matter are 3.85 g/100 g, 3.18 g/100 g and 12.17 g/100 g, respectively. The yield of fat and dry matter show positive relativity with the relative density, the yield of protein and the yield of dry matter also show a positive correlation with the yield of fat respectively.

Key words: goat milk; sensory tests; physical and chemical indicators

0 引言

《本草纲目》中记载:“羊奶甘温无毒、润心肺、治消渴、疗虚劳、益精气、补肺肾气”,而民间也有俗语“羊食百草,其乳滋补”^[1].山羊乳营养丰富,适于各个年龄层次的人食用.山羊乳的脂肪球平均直径为 3.49 μm,其体积为牛乳的 1/3,接近母乳中脂肪颗粒体积,其在胃液中与脂肪酶接触的面积大,更利于人体消化吸收^[2].山羊乳中的结合脂与游离脂的比例和牛乳相当^[3],但含有比牛乳更高的甘油

* 收稿日期:2012-11-27
基金项目:陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ11-13);陕西省科技厅项目(2012JQ3013)
作者简介:常大伟(1978—),男,河北昌黎人,讲师,博士,研究方向:功能性配料与添加剂、果蔬加工

酯,有研究表明这对护理新生儿的营养有重要作用^[2].与牛乳相比,山羊乳还有更少的乳清酸,其对脂肪肝综合症的防治有重要作用^[4].同时山羊乳中的亚油酸、花生四烯酸也是婴儿的必需脂肪酸^[5].山羊乳中蛋白质的生物学价值高达 85%,因此品质极高^[6].其中所含的酪蛋白含量低于牛乳,高于人乳,酪蛋白与清蛋白含量比例为 74:26,比牛乳更接近母乳.由于清蛋白分子量小,营养价值较高,而高的清蛋白比例,使蛋白质更容易被人体消化吸收^[7].因此羊乳蛋白质的消化率比牛乳的高.山羊乳还是某些矿物质、维生素等功能性物质的丰富来源,因此山羊乳是一种营养珍品.

我国是世界上奶山羊饲养数量最多的国家之一,有悠久的奶山羊养殖历史,拥有丰富的品种资源和得天独厚的饲养条件.山东、陕西、河北、河南、新疆、内蒙是全国羊乳的主要产区.就陕西省来说,2004 年奶山羊 180 万只,产奶量 29 万吨,分别占全国总数的 45%和 34%^[8].关中奶山羊是最著名的优良品种之一,它产奶性能稳定,产奶量高,奶质优良,营养价值较高,因此是一种良好的奶源.通过对新丰奶站所产羊乳连续 84 天的监测,可以考察该奶站所产羊乳的稳定性,同时,也可以深入地了解关中山羊乳的品质,为以关中山羊乳为原料开发其他羊乳产品提供参考.

1 材料与方法

1.1 实验材料

生鲜乳:来源于西安市阎良区新丰奶站关中奶山羊所产的羊乳,将每天所产新鲜羊乳混合好后送检.

1.2 主要仪器

超声波鲜乳分析仪:环宇华远科学仪器有限公司;万分之一分析天平:美国奥豪斯仪器有限公司;蛋白质消化仪:FOSS SCINO DT208;自动凯氏定氮仪:FOSS SCINOKT260;PB-10/c 型 pH 计:赛多利斯;毛氏脂肪瓶:西安威桐璐实验设备有限公司;电热鼓风干燥箱:北京中兴伟业仪器有限公司;水浴锅:上海三审医疗器械有限公司;密度计;滴定管.

1.3 实验方法

连续监测 2011 年 3 月 9 日~2011 年 5 月 31 日这 84 天(即 12 周)从新丰奶站收取的新鲜山羊乳,每天取待测新鲜山羊乳 7 份,鲜山羊乳 0~4 ℃

低温储存,2 h 内检测.

1.3.1 感官评定

按照 GB 19301-2010 要求的生乳感官评定检测方法和要求进行.

1.3.2 理化检测指标

- (1)酸度的测定:按 GB 5413.34 测定.
- (2)相对密度:按 GB 5413.33 测定.
- (3)冰点:按 GB 5413.38 测定.
- (4)脂肪含量:按 GB 5413.3 测定.
- (5)蛋白质含量:按 GB 5009.5 测定.
- (6)干物质含量:按 GB 5413.39 测定.

2 实验结果及分析

2.1 生鲜山羊乳的感官评定

表 1 生鲜山羊乳的感官评定结果

项目	结果
色泽	乳白色
气味	淡膻味
滋味	味甜稍带咸味
组织状态	呈均匀一致液体,无凝块、无沉淀、无正常视力可见异物

由表 1 可知,该生鲜山羊乳色泽乳白,加热时除乳味外还有淡膻味.其膻味是山羊乳本身脂腺的味道和山羊乳中含有一些中短、中链游离脂肪酸,如庚酸、辛酸、壬酸和癸酸^[9]所致.因乳中含有乳糖和一定量的氯离子,故乳味甜稍带咸.山羊乳的组织状态均匀一致,无凝块、无沉淀、无可见异物.

2.2 理化指标测定结果

表 2 生鲜山羊乳的理化指标测定结果
($n=7, T=20\text{ }^{\circ}\text{C}, X\pm\text{SD}$)

项目	酸度 /°T	相对密度 (20℃/4℃)	冰点 (ab/℃)	脂肪含量 (g/100g)	蛋白质 含量 (g/100g)	干物质 含量 (g/100g)
平均值	12.16 ±0.36	1.03 ±0	-0.49 ±0.02	3.85 ±0.43	3.18 ±0.30	12.17 ±0.53

注:平均值为 84 天检测结果的平均值.

由表 2 可知,该生鲜山羊乳的平均酸度为 12.16°T,平均相对密度为 1.03(20 ℃/4 ℃),平均冰点为-0.49 ℃,平均脂肪含量为 3.85 g/100 g,平均蛋白质含量为 3.18 g/100 g,平均干物质含量为 12.17 g/100 g.由 GB19301-2010 可知,该奶站所产出的鲜山羊乳符合国标要求,特别是具有较高的脂肪含量、蛋白质含量和干物质含量.一般牛乳的脂肪含量、蛋白质含量和干物质含量分别为 2.7 g/100 g、3.0 g/100 g 和 10.5 g/100 g^[10],母乳的脂肪含量、蛋白质含量和干物质含量分别为 4.0 g/100 g、1.2 g/100 g 和 12.3 g/100 g^[2].对比发现,

山羊乳中的脂肪、蛋白质、和干物质含量均高于牛乳,山羊乳与母乳中的脂肪和干物质含量十分接近,但蛋白质含量高于母乳,因此该山羊乳营养丰富.

2.2.1 酸度的变化

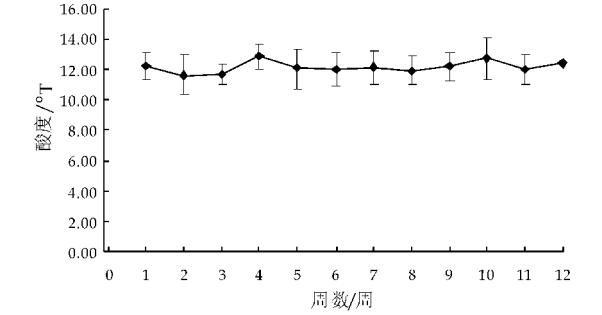


图 1 12 周内生鲜山羊乳酸度的变化情况

由图 1 可知,12 周内所产的山羊乳的酸度在 11°T~13°T 之间波动.其波动的原因可能与奶站山羊本身的条件和饲养条件的变化等有关.酸度可以判断乳的新鲜程度,因此可以作为乳的质量指标^[11].郭抗抗等^[12]测定的关中山羊乳的酸度为 13.455°T,这说明本研究所采用的山羊乳质量好、新鲜.乳的自然酸度受乳中的蛋白质、柠檬酸、磷酸盐及 CO₂ 等酸性物质的影响.一般牛乳的酸度为 16.56°T,比羊乳的酸度高,原因是乳的自然酸度主要受磷酸盐和柠檬酸盐的影响,牛乳中的磷酸盐和柠檬酸盐含量比羊乳高,因此羊乳具有比牛乳低的酸度.

2.2.2 脂肪含量的变化

由图 2 可知,1 到 6 周山羊乳的脂肪含量变化相对较大,7 到 12 周山羊乳的脂肪含量基本保持不变,第 12 周山羊乳的脂肪含量稍微有所上升.姜雪元等^[13]研究影响牛乳乳脂率的因素发现:遗传和生理因素、瘤胃中挥发性脂肪酸、饲养管理、日粮结构和日粮营养是影响乳脂降低的原因,其中日粮因素是影响乳脂降低的主要因素.该结论对羊乳应同样适用.西安 3 月(即 1~3 周)、4 月(即 4~7 周)气温变化较大,且温度逐渐升高,可能导致奶山羊对日粮的适口性下降,产奶量下降,因此乳脂肪含量降低;5 月(即 8~12 周)气温也较高,但变化较为平稳,山羊乳中的乳脂肪含量虽下降,但比较稳定.

2.2.3 蛋白质含量的变化

从图 3 可以看出,山羊乳的蛋白质含量从 1 到 8 周一律呈下降趋势,在第 8 周达到最小值,从第 8 周到 12 周蛋白质含量基本保持不变.对比发现,其变化规律与乳脂肪含量的变化相似.由于影响乳脂

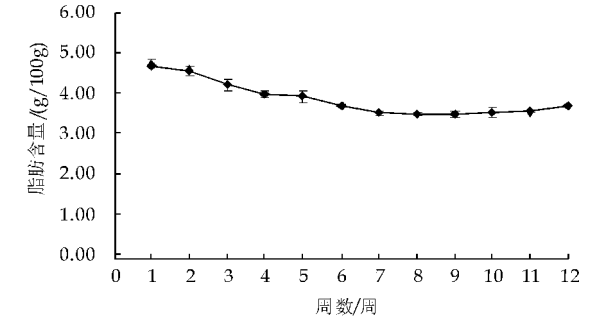


图 2 12 周内生鲜乳脂肪含量的变化情况

肪含量的因素也是影响乳蛋白质含量的因素,因此其变化的原因类似于乳脂肪变化的原因.由于脂肪和蛋白质含量的变化趋势有着明显的相似性,所以对脂肪和蛋白质含量做线性回归分析(结果见表 3),发现脂肪含量与蛋白质含量间有极显著的关系(检验水平 $P<0.01$),其相关系数为 88.5%,说明脂肪含量对蛋白质含量所做的回归曲线拟合度较好.

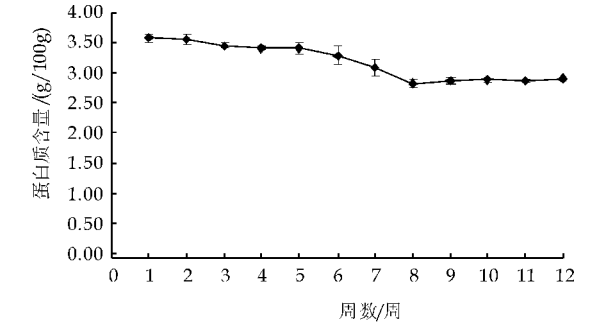


图 3 12 周内生鲜山羊乳蛋白质含量的变化情况

表 3 脂肪含量(x_1)与蛋白质含量(y)的线性回归分析结果

样本数	常数	斜率	相关系数	判定系数	F 值	P 值
84	0.787	0.621	0.885	0.783	36.166	1.297×10^{-4}

2.2.4 干物质含量的变化

乳中干物质含量主要受乳中脂肪和蛋白质含量的影响,其变化规律应与脂肪和蛋白质含量的变化规律相一致.由图 4 可知,山羊乳的干物质含量从 1 到 8 周一律呈下降趋势,在第 8 周达到最小值,从第 8 周到 12 周干物质含量基本保持不变.用脂肪含量和蛋白质含量对干物质含量做线性回归分析(结果见表 4),发现脂肪和蛋白质含量与乳干物质含量之间有极显著的关系($P<0.01$),且脂肪的 P 值比蛋白质的 P 值小得多,说明脂肪含量对乳干物质含量的影响比蛋白质大.脂肪与蛋白质含量和乳干物质含量间的相关系数分别为 98.5%和 82.8%,说明脂肪含量与乳干物质含量之间的回归

曲线拟合度更好. 张丽萍等^[14]报道了牛乳的乳脂率和乳干物质之间有可靠的线性相关, 说明不论牛乳还是羊乳, 脂肪含量与乳干物质含量间的线性相关都是可靠的.

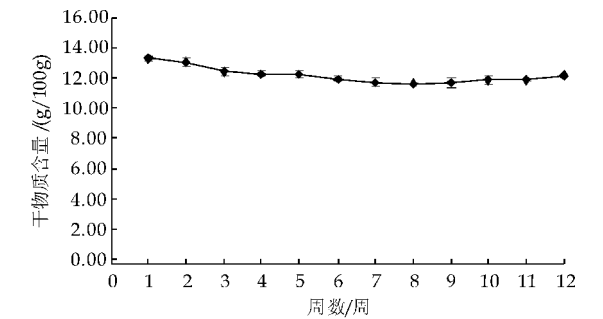


图 4 12 周内生鲜山羊乳干物质含量的变化情况

表 4 脂肪含量(x_1)、蛋白质含量(x_2)与干物质含量(y)的线性回归分析结果

项目	样本数	常数	斜率	相关系数	判定系数	F 值	P 值
脂肪	84	7.445	1.228	0.985	0.971	330.697	5.43×10^{-9}
蛋白质	84	7.499	1.472	0.828	0.685	21.785	8.84×10^{-4}

2.2.5 相对密度的变化

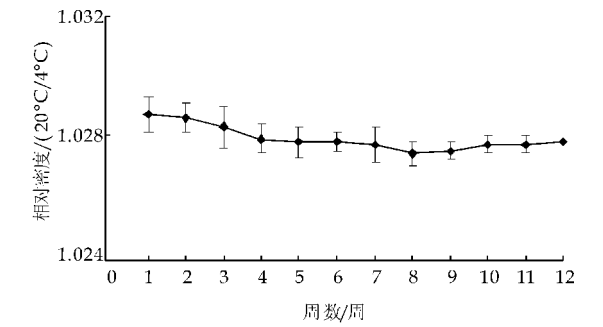


图 5 12 周内生鲜山羊乳相对密度的变化情况

表 5 干物质含量(x_1)、脂肪含量(x_2)与相对密度(y)的线性回归分析结果

项目	样本数	常数	斜率	相关系数	判定系数	F 值	P 值
干物质	84	1.019	0.001	0.969	0.939	154.792	2.08×10^{-7}
脂肪	84	1.024	0.001	0.970	0.940	157.263	1.93×10^{-7}

由图 5 可知, 在 12 周内所产生鲜山羊乳的相对密度变化很稳定. 刘蒙佳等^[10]研究表明乳的相对密度的大小主要取决于乳的干物质含量及脂肪含量. 对比图 2 和图 4, 在第 8 周~第 9 周时, 脂肪含量与干物质含量均为最小, 而此时乳的相对密度也最小, 且它们整体的变化规律呈现一致性. 用干物质含量和脂肪含量对相对密度做线性回归分析(结果见表 5), 发现两者的相关系数均达到 96% 以上, P 值均远远小于 0.01, 且乳脂肪的 P 值比干物质的 P 值更小, 说明干物质含量和脂肪含量对相对密度所做线性回归方程拟合度好; 干物质含量和脂肪含量与相对密度间的线性相关关系极显著, 且

为正相关; 乳脂肪对乳相对密度的影响比干物质更大. 根据以上研究, 可以推断山羊乳相对密度应大于牛乳, 但实际测定发现牛乳的相对密度大于山羊乳. 刘蒙佳等^[10]分析其可能的原因是脂肪的密度小于水的密度, 含脂肪多的密度小, 山羊乳中的脂肪含量大于牛乳中的脂肪含量, 因此山羊乳的密度小于牛乳的密度, 但实验发现山羊乳的脂肪含量与相对密度成正比, 则脂肪含量越大, 相对密度越大. 因此山羊乳密度小于牛乳密度的原因还有待研究.

2.2.6 冰点的变化

由图 6 可知, 3 周后产的山羊乳的冰点逐渐升高, 到达 $-0.460\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右, 8 周后产的山羊乳冰点下降, 到达 $-0.500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右. 乳糖和盐类是影响冰点的主要因素, 而乳糖和盐类属于非脂干物质, 非脂干物质的含量对乳的密度有影响, 因此乳的冰点的变化应与乳的密度有关, 这与实验结果相一致. 3 周后所产乳的相对密度下降, 乳冰点升高; 8 周后所产的乳相对密度升高, 乳冰点降低. 一般山羊乳的冰点为 $-0.54\text{ }^{\circ}\text{C} \sim -0.57\text{ }^{\circ}\text{C}$, 该实验所用山羊乳的冰点相对偏高, 可能是气温的原因. 西安前 3 周的平均气温低于 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 周~8 周气温均高于 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 气温升高, 山羊产乳量下降, 同时乳干物质含量也下降, 因此冰点升高.

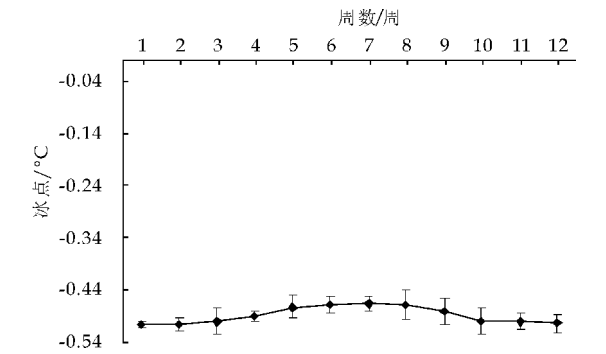


图 6 12 周内生鲜山羊乳冰点的变化情况

3 结论

该关中山羊乳具有高于牛乳的脂肪、蛋白质和干物质含量, 且其含量与人乳接近, 因此营养高于牛乳, 是良好的母乳替代品. 并且其理化指标在 84 天中的变化幅度较小, 因此品质稳定. 该山羊乳中的脂肪含量与相对密度、干物质含量和蛋白质含量之间均有可靠的线性相关性, 因此增加山羊乳中的脂肪含量, 可以增加山羊乳的相对密度、干物质和蛋白质含量, 提高该山羊乳的营养价值.



* 文章编号:1000-5811(2013)01-0086-04

窝儿七中化学成分活性的研究

杨秀芳¹, 马养民¹, 郑敬海¹, 刘建军², 康永祥²

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院 教育部轻工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 西北农林科技大学 林学院, 陕西 杨凌 712100)

摘要:采用96孔板微量稀释法对从窝儿七中分离纯化得到的化合物的抑菌活性进行研究, 测定获得了化合物对大肠杆菌、绿脓杆菌、金黄色葡萄球菌、枯草芽孢杆菌、苹果腐烂病菌、芍药炭疽病菌、烟草赤星病菌、小麦赤霉病菌的最小抑菌浓度(MIC)。结果表明窝儿七中得到的山奈酚、山奈酚糖苷、鬼臼毒素、鬼臼毒素糖苷、鬼臼毒酮、山荷叶素及山荷叶素糖苷对测试的8种菌均有一定的抑制作用。其中鬼臼毒素与鬼臼毒素糖苷对绿脓杆菌抑制作用最好, MIC为6.25 $\mu\text{g/mL}$ 。并对分离得到的化合物鬼臼毒素的镇痛作用进行研究, 以阿司匹林为阳性对照, 生理盐水为阴性对照, 通过热板法测定小鼠痛阈值, 表明鬼臼毒素有一定的镇痛作用, 与阿司匹林相比其镇痛作用时间短, 但镇痛作用见效快。

关键词:窝儿七; 抑菌活性; 最小抑菌浓度; 镇痛作用

中图法分类号:R282.7

文献标识码:A

Antimicrobial activity of compounds from *Diphylleia sinensis* Li.

YANG Xiu-fang¹, MA Yang-min¹, ZHENG Jing-hai¹, LIU Jian-jun², KANG Yong-xiang²

(1. 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; 2. College of Forestry, Northwest A & F University, Yangling 712100, China)

Abstract: The Minimum Inhibiting Concentration (MIC) of compounds isolated from *Diphylleia sinensis* Li. were measured by microdilution method on 96-well plates against *E. coli*, *P. aeruginosa*, *S. aureus*, *B. subtilis*, *V. mali*, *C. Gloeosporioides*, *A. alternate* and *F. graminearum*. The results showed that podophyllotoxin, podophyllotoxone, kaempferol, diphyllin, kaempferol-3-O-glucoside, dephyllin-1-O-glucoside and podophyllotoxin-1-O-glucoside had inhibiting activity to the tested fungi and bacteria. Podophyllotoxin and podophyllotoxin-1-O-glucoside had notable inhibiting microorganism activity to *P. aeruginosa* with the MIC 6.25 $\mu\text{g/mL}$. The result of antinociceptive activity test showed that podophyllotoxin had antinociceptive activity, shorter cycle of potency and more effective than aspirin.

Key words: *Diphylleia sinensis* Li.; antimicrobial activities in vitro; minimum inhibitory concentration; antinociceptive activities

* 收稿日期:2012-11-30

基金项目:林业公益性行业科研专项项目(20094004)

作者简介:杨秀芳(1963—),女,陕西铜川人,教授,研究方向:天然产物的提取与开发

0 引言

窝儿七是小檗科 (*Berberidaceae*) 鬼白亚科 (*Podophylloideae*) 山荷叶属 (*Diphyllia*) 的中华山荷叶 (*Diphyllia sinensis* Li.), 是我国特有植物, 分布于陕西、甘肃、四川、湖北等地。其根茎和须根可供药, 根茎能消热、凉血、活血、止痛, 并具有泻下作用。主治腰腿疼痛、风湿性关节炎、骨蒸癆热、跌打损伤、月经不调等症。须根能清热败毒、破血祛瘀、凉血, 多用于妇科病^[1]。窝儿七的化学成分以木脂素类化合物为主, 该类化合物主要应用于抗肿瘤、治疣等^[2,3]。2001 年, 谭苹等对 40 种秦岭“七药”最低抑菌浓度进行测试, 将测试“七药”制成生药原液, 以不同的稀释度与 11 种标准菌种共同培养, 观察其抑菌作用, 以传统抗菌中药黄连作为对照组。实验结果表明, 窝儿七药液的抑菌作用明显优于黄连^[4]。为了进一步研究窝儿七化学成分活性作用, 本文首次对从窝儿七分离纯化得到的化合物的抑菌活性和镇痛活性进行了研究, 期望从中获得抑菌活性或镇痛作用好的化合物, 为进一步开发利用窝儿七提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 样品

从窝儿七中分离纯化得到的山奈酚, 山奈酚糖苷, 鬼臼毒素, 鬼臼毒素糖苷, 鬼臼毒酮, 山荷叶素及山荷叶素糖苷^[5]。

1.1.2 供试菌种

细菌 4 株: 大肠杆菌 (*Escherichia coli*)、绿脓杆菌 (*Pseudomonas aeruginosa*)、金黄色葡萄球菌 (*Staphylococcus aureus*)、枯草芽孢杆菌 (*Bacillus subtilis*);

真菌 4 株: 苹果腐烂病菌 (*Valsa mali*)、芍药炭疽病菌 (*C. gloeosporioides*)、烟草赤星病菌 (*Alternaria alternata*)、小麦赤霉病菌 (*Fusarium graminearum*)。

1.1.3 培养基

PDA 培养基: 马铃薯 (去皮) 200.0 g, 葡萄糖 20 g, 琼脂 18 g, 水 1 000 mL。

NA 培养基: 牛肉膏 3.0 g, 蛋白胨 10 g, NaCl 5 g, 琼脂 20 g, 水 1 000 mL, pH 7.4~7.6。121 °C 灭菌 20 min。

1.1.4 动物

雄性昆明种小鼠, 18~22 g, 由第四军医大学

实验动物房提供 (合格证号: SCXK (军) 2007-007)。

1.2 仪器

SW-CJ-1FD 超净工作台 (上海博迅实业有限公司医疗设备厂)、YX280B 手提式压力蒸汽灭菌锅 (上海三申医疗器械有限公司)、101-1 型干燥箱 (上海市实验仪器总厂)、DH5000B 电热恒温培养箱 (天津市泰斯特仪器有限公司)、HZQ-Q 全温振荡器 (哈尔滨东联电子技术开发有限公司)、MK3 型酶标仪 (Thermo 电 (上海) 仪器有限公司)、BS224S 分析天平 (格瑞恩科技发展有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 菌液制备

将在固体培养基上培养的大肠杆菌 (*E. c*)、绿脓杆菌 (*P. a*)、金黄色葡萄球菌 (*S. a*)、枯草芽孢杆菌 (*B. s*)、苹果腐烂病菌 (*V. m*)、芍药炭疽病菌 (*C. g*)、烟草赤星病菌 (*A. a*)、小麦赤霉病菌 (*F. g*) 从恒温培养箱中取出, 在灭菌后的超净工作台上将以上各菌接种至配制好的液体培养基中, 再将接菌后的液体培养基转移至全温振荡器, 温度恒定在 28 °C 培养 48 h, 备用。

1.3.2 试样制备方法

将从窝儿七中分离纯化得到的山奈酚、山奈酚糖苷、鬼臼毒素、鬼臼毒素糖苷、鬼臼毒酮、山荷叶素及山荷叶素糖苷, 分别称取 0.2 mg, 用 2 mL 二甲基亚砷溶解, 备用。

鬼臼毒素水溶液: 将窝儿七中分离得到的鬼臼毒素样品用蒸馏水配制成 5 组鬼臼毒素水溶液, 浓度分别为 1 mg/kg、3 mg/kg、10 mg/kg、30 mg/kg、100 mg/kg, 每组 10 mL, 备用。

1.3.3 最小抑菌浓度 (MIC) 的测定

(1) 取紫外消毒的 96 孔板, 竖排依次编号 A、B、C、D、E、F、G、H、I, 横排依次编号 1、2、3、4、5、6、7、8 (编号为 A1、A2、A3、A4、A5、A6、A7、A8, B1-B8……H1-H8, I1-I8)。选取一种稀释过的菌悬液, 在灭菌后的超净工作台上, 用移液枪吸取 100 μ L 菌悬液放置在板孔中, 重复此操作, 在编号的孔板注入 100 μ L 菌悬液。

(2) 在灭菌后的超净工作台上, 取配制好的待测鬼臼毒素样品, 用移液枪吸取 100 μ L 注入在已有菌悬液的 A1 孔中、混匀。待菌悬液与鬼臼毒素样品混匀后, 再用移液枪从 A1 孔中吸取混合液体 100 μ L, 注入 A2 孔中, 依次进行倍半稀释, 将 A1-A8 孔分别注入鬼臼毒素样品。最后, 从 A8 孔中吸取出 100 μ L 混合溶液, 弃掉。经过此步操作 A1-A8

孔中均剩余 100 μL 混合溶液,鬼臼毒素样品浓度依次为 50,25,12.5,6.25,3.12,1.56,0.75,0.38 $\mu\text{g/mL}$.

(3)按照步骤(2)的操作,将 B1-B8 注入山荷叶素糖苷,C1-C8 注入山奈酚,D1-D8 注入山奈酚糖苷,E1-E8 注入鬼臼毒酮,F1-F8 注入山荷叶素,G1-G8 注入鬼臼毒糖苷,H1-H8 注入对照样品,细菌对照样品为青霉素钠、硫酸链霉素,真菌对照样品为酮康唑,I1-I8 为空白对照.

(4)再取 96 孔板,按照步骤(1)至(3)把各个测试菌与各个测试样品混合,完成后,将注入待测样品与菌悬液的 96 孔板放入电热恒温培养箱中,温度恒定在 28 $^{\circ}\text{C}$ 培养 24 h.用酶标仪测各个板孔的透光度,再由透光度来计算各个样品的抑制率^[6].

$$P\% = \frac{K0_{OD595nm} - K1_{OD595nm}}{K0_{OD595nm} - K2_{OD595nm}} 100\%$$

式中: P —控制率; $K0$ —溶剂对照孔; $K1$ —样品孔; $K2$ —空白对照孔.

1.3.4 镇痛活性测定(热板法)

取雄性昆明小鼠 35 只,随机分成 7 组.其中一组皮下注射生理盐水,作为空白对照;一组皮下注射 30 mg/kg 阿司匹林水溶液,作为对照组;其余 5 组编号为鬼臼毒素 a、b、c、d、e,分别皮下注射不同浓度的鬼臼毒素水溶液(给药量为 100 mg/kg、30 mg/kg、10 mg/kg、3 mg/kg、1 mg/kg),每只小鼠注射量为 0.2 mL.将注射药品的小鼠尾部浸入 50 $^{\circ}\text{C}$ 的热水中,记录其甩尾时间^[7],通过公式计算小鼠痛阈提高率:

$$P = \frac{T - T_0}{T_0} \times 100\%$$

式中: P —痛阈提高率; T —给药后小鼠甩尾时间; T_0 —给药前小鼠甩尾时间.

2 实验结果

2.1 化合物的抑菌活性

窝儿七中分离纯化得到的山荷叶素(I)、山荷叶素糖苷(II)、山奈酚(III)、山奈酚糖苷(IV)、鬼臼毒酮(V)、鬼臼毒素(VI)及鬼臼毒素糖苷(VII)的 MIC 测试结果可以看出,各个化合物对测试的 8 种菌均有良好的抑制作用.表 1 为各样品对测试细菌的 MIC,从表中可以看出,山荷叶素、山荷叶素糖苷、山奈酚、山奈酚糖苷、鬼臼毒酮对于大肠杆菌、绿脓杆菌、金黄色葡萄球菌、枯草芽孢杆菌的 MIC 均不大于 25 $\mu\text{g/mL}$;鬼臼毒素与鬼臼毒素糖苷对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、枯草芽孢杆菌的

MIC 为 12.5 $\mu\text{g/mL}$,对于绿脓杆菌抑制作用最好,MIC 为 6.25 $\mu\text{g/mL}$.表 2 为各样品对测试真菌的 MIC,由表看出山荷叶素、山荷叶素糖苷、对于苹果腐烂病菌、芍药炭疽病菌、烟草赤星病菌、小麦赤霉病菌的 MIC 均为 25 $\mu\text{g/mL}$;山奈酚、山奈酚糖苷对于芍药炭疽病菌、烟草赤星病菌、小麦赤霉病菌的 MIC 为 12.5 $\mu\text{g/mL}$;鬼臼毒素与鬼臼毒素糖苷对苹果腐烂病菌的 MIC 为 12.5 $\mu\text{g/mL}$,对芍药炭疽病菌、烟草赤星病菌与小麦赤霉病菌的 MIC 为 6.25 $\mu\text{g/mL}$;鬼臼毒酮对苹果腐烂病菌、小麦赤霉病菌的 MIC 为 12.5 $\mu\text{g/mL}$,对芍药炭疽病菌、烟草赤星病菌的 MIC 为 6.25 $\mu\text{g/mL}$.结果表明鬼臼毒素类化合物对真菌有良好的抑制作用.

表 1 不同化合物对细菌最小抑菌浓度

化合物 名称	化合物最小抑菌浓度/($\mu\text{g/mL}$)			
	<i>E. c</i>	<i>P. a</i>	<i>S. a</i>	<i>B. s</i>
I	25.00	25.00	25.00	25.00
II	25.00	25.00	25.00	25.00
III	25.00	25.00	25.00	25.00
IV	25.00	25.00	25.00	25.00
V	25.00	25.00	12.50	12.50
VI	12.50	6.25	12.50	12.50
VII	12.50	6.25	12.50	12.50
VIII	—	—	6.25	6.25
IX	12.50	12.50	—	—

其中 VIII:青霉素钠,IX:硫酸链霉素.

表 2 不同化合物对真菌最小抑菌浓度

化合物 名称	化合物最小抑菌浓度/($\mu\text{g/mL}$)			
	<i>V. m</i>	<i>C. g</i>	<i>A. a</i>	<i>F. g</i>
I	25.00	12.50	25.00	25.00
II	25.00	12.50	25.00	25.00
III	25.00	12.50	12.50	12.50
IV	25.00	12.50	12.50	12.50
V	12.50	6.25	6.25	12.50
VI	12.50	6.25	6.25	6.25
VII	12.50	6.25	6.25	6.25
X	12.50	6.25	6.25	6.25

其中 X:酮康唑.

2.2 鬼臼毒素的镇痛活性

通过热板法,按照 1.2.4,测试不同浓度鬼臼毒素对小鼠痛阈值提高率随时间变化的影响,研究鬼臼毒素的镇痛活性,结果如图 1 所示.

从图 1 中可看出鬼臼毒素对小鼠的镇痛提高率与剂量呈依赖性,在浓度为 1~100 mg/kg 范围内,镇痛效果随剂量的增大而增大;同时随着时间的变化趋势是镇痛提高率先增大后减小,注射鬼臼毒素后 15 min 达最大.

图 2 为同等剂量(30mg/kg)的鬼臼毒素与阿司匹林对小鼠镇痛效果的比较,从图 2 看出,当浓

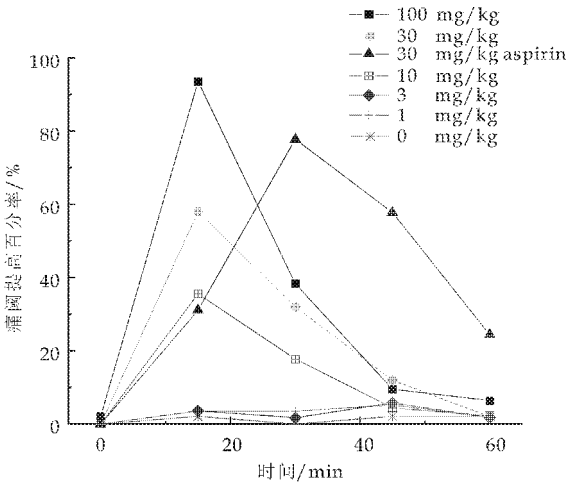


图 1 不同剂量的鬼白毒素镇痛提高率随时间的变化

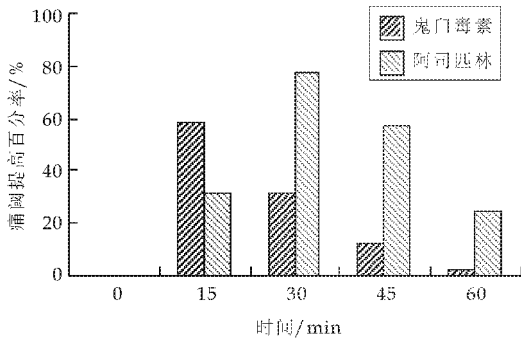


图 2 鬼白毒素与阿司匹林镇痛效果对比

度一定时,鬼白毒素的镇痛效果比阿司匹林的镇痛效果明显,但镇痛作用时间与阿司匹林相比,持续时间短。

3 结束语

(1)窝儿七中含有丰富的具有生物活性的物质,分离纯化得到的系列化合物(山奈酚,山奈酚糖苷,鬼臼毒素,鬼臼毒素糖苷,鬼臼毒酮)对细菌和真菌均有很好的抗菌活性;山荷叶素及山荷叶素糖苷对于细菌和真菌的抗菌活性相比之下稍差。其中鬼臼毒素及鬼臼毒素糖苷的抑菌作用最为显著。

(2)窝儿七中分离纯化得到的鬼臼毒素有一定的镇痛作用,与阿司匹林相比,鬼臼毒素镇痛作用见效快,但镇痛作用时间短。

参考文献

[1] 中国科学院西北植物研究所. 秦岭植物志[M]. 北京: 科学出版社, 1974: 330-331.

[2] 胡步超, 田淑惠, 傅长才. 太白山草药窝儿七活性成分修饰物 P-01 治疗尖锐湿疣、扁平疣初步研究[J]. 中国民族民间医药杂志, 2001, 51: 205.

[3] 尚明英, 徐璐珊, 李 萍, 等. 鬼臼类中药及其木脂素类成分的药效学研究[J]. 中草药, 2002, 38(8): 722-724.

[4] 谭 苹, 姚丽芳, 彭承秀. 40 种秦岭“七药”最低抑菌浓度的测试[J]. 时珍国医国药, 2001, 12(6): 484-485.

[5] 马养民, 郑敬海, 刘建军, 等. 太白七药窝儿七化学成分的研究[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(32): 19 781-19 782.

[6] 臧红新, 延慧君, 段姚尧, 等. 青橄榄叶提取物体外抑菌活性研究[J]. 武警医学院学报, 2011, 20(12): 935-937.

[7] 徐叔云, 卞如谦, 陈 修, 等. 药理实验方法学[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2002.

(上接第 72 页)

参考文献

[1] Shiba K, Yamada H, Hara H, et al. Preparation and effect of cell-wall hydrolysate from wheat bran on mixing properties of dough[J]. Cereal chemistry, 1994, (3): 279-282.

[2] 孙兰萍, 许 晖. 挤压法制备米糠膳食纤维的研究[J]. 食品与发酵工业, 2005, 26(4): 98-100.

[3] 申瑞玲, 王 英. 膳食纤维的改性及其对功能特性的影响[J]. 农产品加工, 2009, 3(3): 17-25.

[4] 郑晓杰, 牟德华. 膳食纤维改性的研究进展[J]. 食品工程, 2009, 9(3): 5-8.

[5] 杜崇旭, 牛铭山, 刘雪娇. 膳食纤维改性与应用的研究进展[J]. 大连民族学院学报, 2005, 7(5): 18-21.

[6] 张玉倩, 赵乃峰, 王成忠. 膳食纤维功能特性与改性的研究[J]. 粮食加工, 2010, 35(5): 57-59.

[7] 张雁凌. 双螺杆挤压对大豆膳食纤维可溶性的影响[J]. 农产品加工学刊, 2011, 8(8): 82-84.

[8] 董海洲, 刘传富. 豆渣膳食纤维挤压改性工艺条件的研究[J]. 中国粮油学报, 2008, 23(6): 81-84.

[9] 罗 垠, 陈 野. 挤压加工对豆渣中可溶性膳食纤维和豆渣物性的影响[J]. 天津科技大学学报, 2011, 26(2): 5-8.

[10] 单成俊, 周剑忠, 黄开红. 挤压膨化提高甘薯渣中可溶性膳食纤维含量的研究[J]. 江西农业学报, 2009, 21(6): 90-91.

[11] 刘洪武. 挤压技术(续)[J]. 食品科学, 1999, 20(3): 4-8.

[12] 陈雪峰, 吴丽萍. 苹果渣膳食纤维改性工艺的初步探讨[J]. 食品与发酵工业, 2004, 30(6): 50-53.

* 文章编号:1000-5811(2013)01-0090-04

矿用振动筛在线监测及故障诊断系统设计与应用

刘 乘, 张丽娜, 刘 勋
(陕西科技大学 设计与艺术学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:基于 LabVIEW 与相关硬件系统的搭配,设计出振动筛在线监测系统,监测筛箱的异常振动、弹簧一致性和激振器轴承振动;通过监测振动筛的振动加速度值、振动频率、相位以及由加速度积分得到运动轨迹来判断振动筛的工作情况,最终构建了振动筛负载工况在线诊断系统,利用数据库积累并管理长周期的监测数据,开发状态特征提取、异常情况自动辨识和运行趋势分析软件,对异常振动、轴承故障和弹簧不一致情况进行实时报警,并通过自学习积累故障诊断经验.本系统包括数据实时采集、实时显示、实时分析以及在线诊断、离线分析、远程监测等功能.

关键词:振动筛; 在线监测; LabVIEW; 故障诊断; 远程监测

中图法分类号:TD4 **文献标识码:** A

The design and application of on-line monitoring and diagnosis system of screen

LIU Cheng, ZHANG Li-na, LIU Xun
(College of Art and Design, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:Based on LabVIEW and related hardware, designing the on-line monitoring system for screen, monitoring the Abnormal vibration, spring consistency, vibration exciter. By analyzing the acceleration, frequency, phase changes, as well as the displacement integrated from the acceleration, judging the working condition of screen. This system including data acquisition, real-time display, analysis, diagnosis, off line analysis, remote monitoring.

Key words:screen; on-line monitoring; LabVIEW; diagnosis; remote monitoring

0 引言

随着我国煤矿产业的快速发展,对大型筛分器械的需求越来越大,质量要求也越来越高,国内煤炭企业也需要得到高性能的振动筛. SLO2496 大型振动筛是陕西神木神华集团目前正在使用的振动筛型号之一,性能整体优良,但也存在局部的破损和使用问题,以此为基础我们提出了对大型振动筛在线监测及故障系统进行研究.

振动筛是利用振动对物料进行筛分,它的工作振动属于质量-弹簧-阻尼系统的稳态强迫振动,现有理论研究对振动筛的损坏机理有所解释,但对其在线故障检测的研究却相对较少.

基于上述原因,本文结合 LabVIEW 软件及相关硬件系统,研究了此大型直线振动筛振动加速度的数据采集、分析及加速度和位移之间的转换,得

* 收稿日期:2012-12-13
基金项目:维德科技横向科研项目(4785)
作者简介:刘 乘(1951—),男,山东济南人,教授,研究方向:包装测试与控制

到了振动幅值、频率、振动轨迹、弹簧一致性监测,为故障诊断提供了强有力的支撑,减少筛分设备故障停机带来的系统停产或生产系统能力减半运行.在经济效益、设备安全运行、合理匹配生产与检修计划等方面有广阔的应用空间,间接经济效益显著.

1 振动监测与分析系统

1.1 振动加速度数据采集模块

数据采集部分包括:传感器、信号调理器(放大、滤波等)、A/D 转换器及计算机.

振动筛的振动位移比较大,运动轨迹近似椭圆,现有的非接触式、非三向的位移传感器难以测得振动筛的位移;从故障诊断方面分析,既用到了位移,也用到振动频率、幅值,相关研究表明^[1],微分所产生的误差比积分所产生的误差要大,同时,振动筛的故障信息往往发生在中高频段;所以经过分析与讨论,本系统采用三向加速度传感器.五个加速度传感器,其中一个安装在偏心块上方的轴承处,做为激励信号;其它四个分别安装在四个弹簧支撑上方,作为振动的响应信号.如图 1 所示.

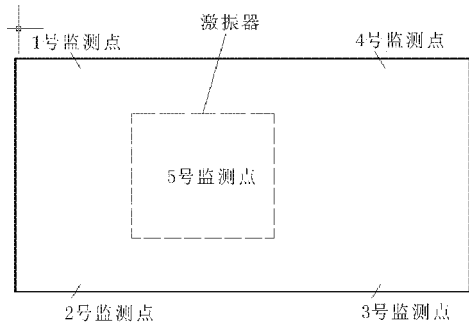


图 1 传感器安装位置

1.2 振动数据信号的处理模块

1.2.1 信号标定

加速度值通过传感器转换为电压值,经过数据采集卡后传输到计算机中,得到一系列离散的电压值,单位为 V,因此,要换算成加速度值.前面提到所选传感器 X 和 Y 方向的灵敏度分别为 $2.00\text{ mV/m}\cdot\text{s}^{-2}$ 和 $2.02\text{ mV/m}\cdot\text{s}^{-2}$.数据在通过适配器时被放大了 10 倍,所以,如果令 X 方向采集的数据为 $x(i)$ (i 为数据长度),则加速度 $x1(i)$ 与 $x(i)$ 的换算关系为 $x1(i) = (x(i) \times 1000) / (10 \times 2)$,同理,Y 方向的换算方法只是把灵敏度设定为 $2.02\text{ mV/m}\cdot\text{s}^{-2}$,就可以得到 Y 方向的加速度值.

1.2.2 小波降噪

强制消噪比较简单,但容易丢失原信号中有用的故障信号,所以本系统采用门限消噪处理方法.该方法根据经验设定门限值,对信号小波分解中的高频系数用门限值处理.即大于门限值的部分保留,低于门限值的系数变为 0.再对信号进行小波重构即可达到消噪的目的^[2].

1.2.3 加窗处理

由于计算机速度和处理工作量以及计算机存储容量等方面的限制,只能从中选取有时长的数据样本加以处理.信号加窗会使信号增加新的频率成分,并且使谱值大小发生变化.从能量角度讲,相当于原始信号各种频率成分处得能量渗透到其他频率成分上.因此,选用合适的窗函数是非常重要的,在对几个常用窗函数理解的基础上,结合振动筛工作信号的特征(窄带信号,有较强的干扰噪声),我们选用旁瓣幅度小的窗函数,如汉宁窗.

1.3 分析与比较模块

分析模块包括时域分析、频域分析、状态识别、趋势分析、图形显示;比较模块有故障诊断模块、数据管理模块、系统管理模块等.

1.3.1 实时加速度信号

采样频率设置为 10 KHz,信号经过传感器、适配器、数据采集卡最终到达计算机,经过数据标定、滤波等算法后,得到如图 2 所示加速度信号.从图中可以看出弹簧支撑处 X 方向加速度幅值约为 3.5 g,符合振动筛出场检验数据.

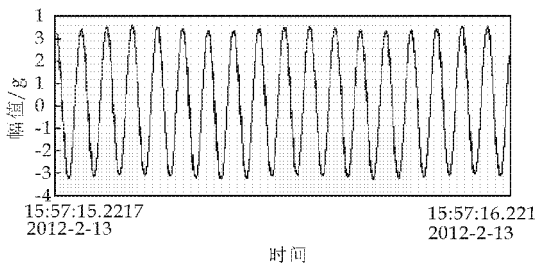


图 2 X 方向加速度信号

1.3.2 实时频谱分析

频谱是信号在频域上的重要特征,反映了信号的频率成分以及分布情况.伴随着故障的发生、发展,往往会引起信号频率结构的变化.频谱分析的目的是把复杂的时间历程波形经傅里叶变换分解为若干单一的谐波分量来研究,以获得信号的频率结构以及各个谐波的幅值和相位信息.图 2 为本次实验安装在弹簧支撑座处的信号 X 方向的信息.图 3 是图 2 中信息的 FFT 变换得到的幅频图,分析实际实验中激励信号,振动筛工作频率为 17 Hz 左右,由图 3 显示的幅频图可以看出,在 17 Hz 附

近的幅值最大,说明幅频分析正确、可行。

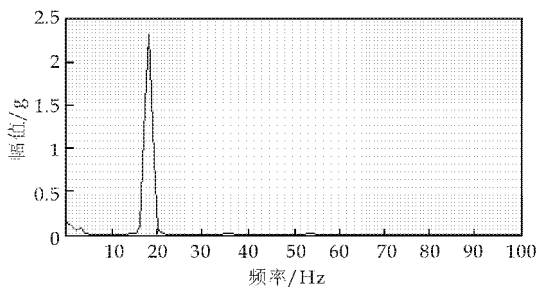


图 3 X 方向加速度信号的频谱分析图

1.3.3 实时振动轨迹

在监测弹簧失效与否时可以用振动筛的振动轨迹和振动倾角来进行判断. 本系统直接测得的是振动筛的振动加速度信号, 加速度信号经过两次积分变换可以得到位移. 一次积分得到图 4 所示的速度, 图 4 的速度信号带有明显的趋势项. 现场采集到的振动加速度信号中, 大多都含有一定的直流分量, 体现为波形中基线的漂移. 在积分时, 先对这一直流分量进行估计, 从信号中剔除后再进行数值积分. 实践发现, 由于我们在截取数据时, 不能得到完全的整周期数据, 不能正负抵消^[3], 从而造成对直流分量估计的误差, 所以信号的直流分量不可能完全被剔除, 残余的微小误差在积分的过程中也将被放大. 导致需要再次进行修正. 所以, 我们将加速度数据进行数值积分后, 采用最小二乘法^[4]剔除掉存在的趋势项.

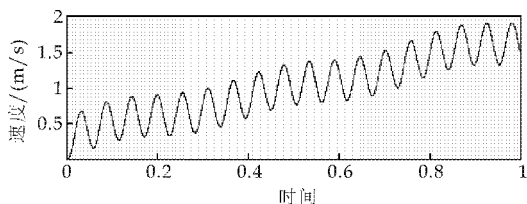


图 4 X 方向带趋势项的速度图

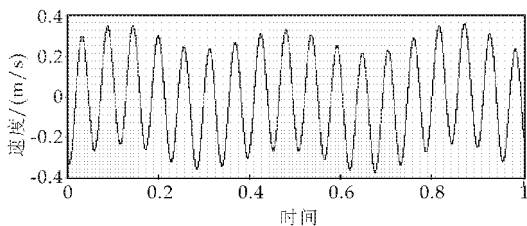


图 5 消除一次项后的速度图

图 5 带有明显的谐波趋势项, 此谐波的频率大约为 2.5 Hz, 经过分析与研究, 此值正好是振动筛的一阶固有频率. 通过零相位滤波后^[5,6], 积分得到 X 方向的位移图, 如图 6 所示. 信号截断处存在边界效应问题, 使信号结尾处有突变. 通过设置数

组的大小可以去掉这些边界突变数据, 得到更好的位移图. Y 方向和 X 方向的加速度相位相差 90° , 通过把 X 和 Y 方向的位移合成, 可以得到振动筛在 XY 平面内的振动轨迹, 如图 7 所示, 位移大小约为 7 mm, 振动角度约为 45° . 传统振幅的检测是通过人眼观察的, 本系统通过采集加速度数据及相应的数学算法得到振动筛的振动位移及角度, 比传统方法更加精确、直观.

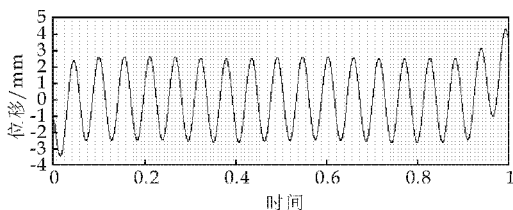


图 6 X 方向振动位移图

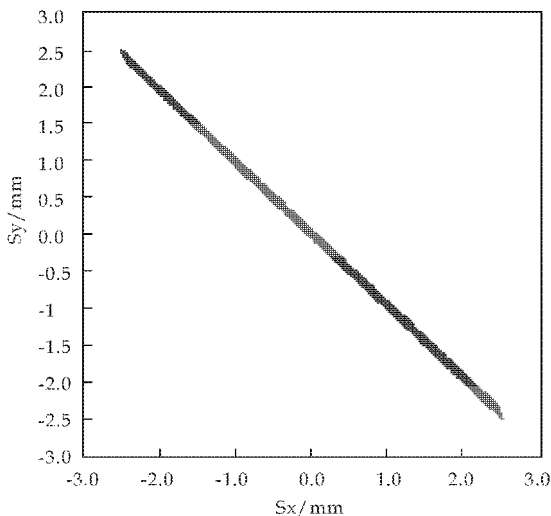


图 7 振动筛振动位移

2 故障诊断模块

本系统主要从异常振动、弹簧一致性来检测振动筛是否出现异常. 异常振动监测通过分析监测点的受力大小、频率、运动轨迹来判断振动是否异常; 通过监测、分析筛体上 4 个监测点的相位, 来判断弹簧的一致性. 目前, 系统的故障诊断通过学习不同工况下的数据, 包括设备的工作负载、运行的历史过程等的不同, 得到一个实时的特征信号阈值, 随后, 此课题会完善此设备概率神经网络模型^[7,8], 通过建立设备历史数据的状态概率模型^[9], 并根据概率模型由历史数据确定设备运行状态的报警阈值. 由此确定的报警值不是一成不变的, 随着设备的运行会作状态调整, 符合设备的实际情况, 由于考虑了设备运行的实际情况和现场的工作情况, 对设备状态监测有实际的指导意义, 使

系统最终能够达到智能诊断的自适应报警效果,提高诊断精度。

目前特征信号与故障类型有如下关系:

(1)激振器处(图 1 的 5 号监测点)的加速度信号:振动频率偏离正常值;a. 传动皮带过松,拉紧传动皮带;b. 振动器内润滑脂变稠结块,清洗振动器,更新添加合适的润滑脂。加速度值偏离正常值:传动皮带过松、拉紧传动皮带、负载过大。

(2)响应处(图 1 的 1,2,3,4)的加速度信号:振动频率偏离正常值;如果激励部分没出现异常,则可能筛体破坏;加速度偏离正常值:弹簧失效。

(3)位移信号:角度差值大:弹簧问题、箱体刚度不够、箱体中心偏移;振幅偏离正常值:一侧弹簧失效,偏载。

(4)相位信号:相位差值偏离正常范围:左右或者前后弹簧不一致。

上面所述的特征信号与故障类型属于初步的故障诊断,经过长时间的数据积累后,可进一步确定特征信号与故障类型的关系,提高判断的正确率。

3 诊断系统网络通讯功能

此网络通讯功能的目的是使相关操作人员在远程计算机对现场诊断系统能够进行浏览和操作。本系统采用 TCP 技术实现局域网数据通信。

LabVIEW 运用内嵌的 TCP/IP 网络通讯协议组实现远程测控系统通讯把数据从一个网络或者 Internet 计算机传输到另外一台计算机,实现了单个网络内部以及多个互联网络之间的通讯。这样,科研人员和工程技术人员即使不在控制现场,也可以通过网络随时了解现场系统运行情况和系统参数的实时变化,及时调整现场控制系统运行状况,从而达到远程监控的目的。采用 C/S(客户机/服务器)模式进行通信,是在 LabVIEW 平台下网络通信的基本模式^[10]。诊断系统由服务器采集、分析、诊断产生现场实时分析数据,通过局域网送至客户机进行显示。其工作模式为:(1)服务器主机处于工作状态,并监听通信端口,等待客户机发送的连接请求;(2)客户机计算机开启 TCP 连接;(3)服务器主机响应并建立数据传输通道;(4)数据传输,利用 VI 模块 TCP read/write 完成;(5)可以选择中断连接。在用 TCP 进行通信时,需要找服务器程序中指定网络通讯端口,客户机端也要指定相同的

端口,这样才能与服务器之间进行正确的通讯。图 8 为客户端的界面,所示界面的数据很好地反映了振动筛工作情况。这样大大减轻了工作人员的劳动强度,使得管理者在办公室就能看到现场工作情况,进行远程操控。

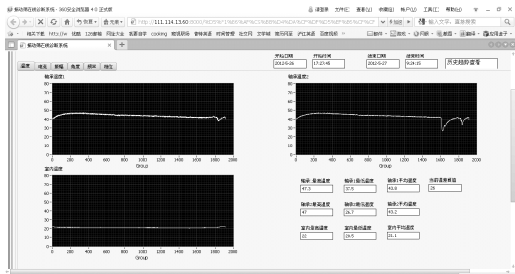


图 8 远程监测

4 结束语

该系统完成振动筛在线监测及故障诊断功能,包括实现同步采集筛箱振动、激振器轴承振动,实现弹簧一致性监测功能,目前,没有合适的监测弹簧一致性的方法,本系统通过监测各个点的相位以及监测点的相位差来判断弹簧工作的一致性,本方法已申请专利。目前,该系统运行稳定可靠。

参考文献

[1] 韩清凯,于晓光.基于振动分析的现代化机械故障诊断原理及应用[M].北京:科学出版社,2010:18-32.

[2] 崔锦泰.小波分析导论[M].西安:西安交通大学出版社,1995.

[3] 胥永刚,何正嘉,菅艳阳.机械故障诊断中振动参量转换的波形基线修正算法[J].计算机工程及应用,2001;24(4):9-11.

[4] 应怀樵.波形和频谱分析与随机数据处理[M].北京:中国铁道出版社,1983:36-39.

[5] 纪约波,秦树人,汤宝平.零相位数字滤波器[J].重庆大学学报,2000,23(6):4-7.

[6] 傅 蕾,唐锡宽.状态监测系统分析软件精度提高的几点措施[J].清华大学学报,1998;38(8):111-113.

[7] 飞思科技产品研发中心编著.神经网络与 MATLAB7 实现[M].北京:电力工业出版社,2005.

[8] 张德丰. MATLAB 神经网络应用设计[M].北京:机械工业出版社,2009.

[9] 雷正伟,徐章遂,米 东,等.一种基于故障重要度的概率神经网络诊断方法[J].计算机测量与控制,2004,1(2):107-109.

[10] 陈锡辉,张银鸿. LabVIEW8. 20 程序设计从入门到精通 [M].北京:清华大学出版社,2007.

* 文章编号:1000-5811(2013)01-0094-04

带有共轭导热柱的矩形窄缝通道内气体的流动传热模拟

张 勇, 闫媛媛

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以带有共轭导热柱的矩形窄缝管道内气体的流动传热为例,介绍了一种 CFD 的数值仿真技术. 先利用 Pro/e 5.0 建立了传热模型,再导入 ICEM CFD 中划分网格,最后在 ANSYS-CFX 中进行求解计算. 通过整个传热过程的模拟得出了矩形窄缝管道不同截面的温度、速度和压强分布云图,对不同高宽比情况下矩形窄缝管道内的气体流动与传热进行了对比分析,得出了大宽高比的矩形管道角部靠近上下面区域有热流集中现象,而且随着矩形窄缝管道高宽比越大,出口气流温度越高,传热效果越好,但阻力也越大,压降增加.

关键词:矩形窄缝管道; ANSYS-CFX; 共轭传热; 数值模拟

中图法分类号:TK124 **文献标识码:**A

The flow heat transfer simulation of narrow rectangular channels with the conjugate heat conductivity column

ZHANG Yong, YAN Yuan-yuan

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

Abstract:Taking the air flow conjugated heat transfer of narrow rectangular channels with the conjugate heat conductivity column as an example, a kind of CFD simulation technology is introduced in this paper. First, Pro/e 5.0 is used to establish a heat transfer model, Then, imported it into ICEM CFD meshing. At last, solved and calculated it in CFX. The temperature, velocity and pressure profile of the different section were obtained through the simulation of the whole heat transfer process, meanwhile the flow and heat transfer are compared and analyzed in the case of different height to width ratio in narrow rectangular channels, obtained that rectangular channels corner of large width to height ratio appeared flux concentration phenomenon near up-down plane regional, and with height to width ratio greater, export air temperature higher, the heat transfer effect better, but the resistance is greater, the pressure drop is higher.

Key words:narrow rectangular channels; ANSYS-CFX; conjugate heat transfer; numerical simulation

* 收稿日期:2012-09-13
作者简介:张 勇(1966—),男,陕西西安人,副教授,研究方向:热能技术

0 引言

随着现代计算机技术和有限单元分析法的发展,CFD(Computational Fluid Dynamics)即计算流体动力学,成为了解决流体力学中各类问题的重要技术.由于 CFD 的数值模拟具有成本低,周期短,能获得完整数据和模拟实际流动等优点,使商业 CFD 软件得到了广泛的发展.本文依据现代 CFD 技术的发展提出了一种使用参数化建模软件 Pro/e 5.0,前处理软件 ICEM CFD 和求解软件 CFX 相结合的数值仿真方法.

由于材料科学、高速计算机和微电子工程等领域的飞速发展,微尺度散热装置得到了广泛的应用^[1],因此对微型窄缝通道内流体的流动与传热研究就有了很大的工程意义.文中以带有共轭导热柱的矩形窄缝管道内气体的流动传热为例,研究了不同高宽比情况下矩形窄缝管道内气体的流动与传热,得出大宽高比的矩形管道角部区域有热流集中出现,而且随着管道高宽比越大,管道出口温度越高,冷气流带走的热量也越多,传热效果越好,说明了矩形窄缝通道具有更好的换热性能.

1 ICEM CFD 和 CFX 简介^[2,3]

CFX 作为 CFD 技术中应用最广的软件之一,能够对各种流体流动与传热、燃烧与化学反应等问题进行模拟与分析.它主要由 Build、Solver 和 Analyse 三部分组成. Solver 为求解器,是在给定的边界条件下完成方程的求解;Analyse 为后处理模块,主要是对求解结果进行图表、图形等的可视化处理. ICEM CFD 是 CFX 的前处理模块,它不仅能与多数的 CAD、CAE 软件进行连接,方便 CAD 模型的导入,而且具有先进的网格划分技术.它提供了高质量的四面体、六面体网格,三棱柱网格,O 型网格等网格类型,能对边界层网格自动加密,流场变化剧烈区网格进行局部加密等处理.

2 计算模型

2.1 数学模型

对于定常不可压缩型牛顿流体,矩形窄缝通道内流体的流动与传热应满足以下 3 个基本的控制方程^[4].

(1)连续性方程

$$\frac{\partial \mu_x}{\partial x} + \frac{\partial \mu_y}{\partial y} + \frac{\partial \mu_z}{\partial z} = 0$$

(2)动量守恒方程

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \text{div}(\rho u U) = \text{div}(\mu \text{grad} u) - \frac{\partial p}{\partial x} + S_u$$

$$\frac{\partial(\rho v)}{\partial t} + \text{div}(\rho v U) = \text{div}(\mu \text{grad} v) - \frac{\partial p}{\partial y} + S_v$$

$$\frac{\partial(\rho w)}{\partial t} + \text{div}(\rho w U) = \text{div}(\mu \text{grad} w) - \frac{\partial p}{\partial z} + S_w$$

(3)能量守恒方程

$$\frac{\partial(\rho T)}{\partial t} + \text{div}(\rho U T) = \text{div}\left(\frac{k}{C_p} \text{grad} T\right) + S_T$$

其中, u,v,w 为流体 x,y,z 方向的速度分量; U 为流体速度矢量; μ 流体的动力粘度; T 流体温度; K 流体导热系数; S_u,S_v,S_w 为 3 个动量方程的广义源项; C_p 为流体比热容; S_T 为粘性耗散项.

2.2 物理模型

文中研究对象为带有导热柱的矩形窄缝通道^[5],其基本尺寸如表 1 所示.模型中,冷气流以给定流速流入矩形窄缝通道,通道上表面为均匀加热面,其余两侧面和底面为绝热面,导热柱与流体之间为流、固耦合传热方式;计算工质为 25℃ 气体(近似认为不可压缩流体),密度 $\rho=11.691\text{ kg/m}^3$,热传导系数 $K=0.024\text{ W/m}\cdot\text{K}$;比热容 $C_p=1.005\text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$.

表 1 矩形通道尺寸/mm

序号	长(L)	宽(B)	高(H)
1	64	2	6.2
2	64	1.6	6.2
3	64	1.24	6.2

续表 1 导热柱尺寸/mm

名称	尺寸
直径	1.1
高度	4.6
间距	11.8

2.3 模型验证

文献[8]对矩形窄缝通道应用标准 $k-\epsilon$ 湍流模型进行数值模拟时发现计算结果与试验存在偏差,主要是由于计算中流体的湍流程度较弱,雷诺数不大所致.而本文考虑到通道内导热柱的作用使流场分布复杂,流体湍流发展较好,故采用标准 $k-\epsilon$ 湍流模型进行计算(数学模型中的 k,ϵ 方程及常数可参见文献[4]),并将计算结果与文献[7]、[8] 的研究进行了比较,结果吻合较好,证实了本文模型与计算的正确性.

3 CAE 建模及边界条件

3.1 几何建模

Pro/e 软件作为三维设计领域的重要工具,具有基于全参数与全相关特征的特点.它是一款集零件设计、产品装配、逆向设计、动态仿真和有限元分析等为一体的 CAD/CAM/CAE 软件.文中利用 Pro/e 5.0 建立了矩形窄缝管道的参数化模型(其中 $H/B=3.1$),如图 1 所示.

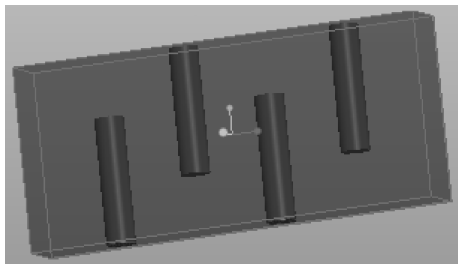


图 1 计算域模型

3.2 网格划分

ICEM CFD 提供了广泛的 CAD 接口,当用专业的建模软件完成实体建模后可以通过将模型另存为 CAD 通用的 IGES 或 Parasolid 格式,然后再导入到 ICEM CFD 中进行网格划分. ICEM CFD 通过映射技术的六面体网格划分功能在拓扑空间进行网格划分,自动映射到物理空间,可在任意形状的模型中划分出六面体网格^[6].也可以应用自动网格划分功能,生成各种六面体、四面体和三棱柱等全局网格,由于自动划分网格功能十分方便快捷,因而得出,在进行网格划分时通常需要先对模型进行分块和关联处理,然后再针对具体的块选用不同的网格类型;在用 ICEM CFD 生成网格后还需通过其 Mesh Editor 功能对网格进行质量检查和光顺.本文对矩形窄缝通道整体模型采用自动生成六面体网格划分方法生成网格,再对四个导热柱进行了面加密网格处理,最终得到的模型网格质量达到 0.6.

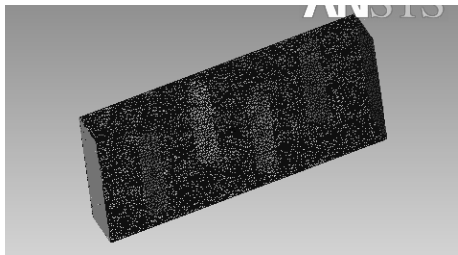


图 2 网格模型图

3.3 输出网格文件

ICEM CFD 作为一种前处理工具,它可以为多种求解器生成网格,选择不同的求解器,就相当

于定义了不同的网格输出格式.用户可以通过 Output→Select Solver 来选择自己所需要的求解器.为了将该网格写成一个 CFX-Pre 可以识别的网格文件,文中选择的求解器为 ANSYS CFX,文件输出格式为 .cfx5.

3.4 设置边界条件^[3]

(1)进、出口边界:计算中设定入口空气常规流速为 0.4 m/s,热量传输模型选择静态温度模型值为 298 K;出口的质量与动量类型选择平均静态压强,相对压强值设为 0 Pa.

(2)壁面边界:计算中设置上表面为加热面,指定温度值为 500 K;两侧面和底面设置为无滑移光滑绝热壁面.

(3)生成子域:对于文中流体与导热柱的共轭传热,除了创建以上的固体域和流体域外我们还应该再为模型创建一个子域即“源”,并设置其能量为 50 000 w/m³.

(4)设置求解控制:CFX 在进行计算求解之前,用户可根据需要在 Solver Control 选项中设置对流格式、求解收敛精度和时间步长等.文中设定各物理量的收敛标准为一阶差分格式,迭代步数为 100 步,最小残差为 1e-4,开始求解.

4 模拟结果分析

CFX 的后处理模块能够根据用户要求将求解和计算结果进行可视化输出,便于后续研究者更加清晰、直观的对模拟结果进行分析.矩形窄缝通道内流体的流动传热数值分析如下.

4.1 温度场分析

从图 3 看出,冷气流从矩形窄缝通道左端进口进入,沿着气流方向气体在绕过导热柱时与其进行耦合换热,温度升高,在出口处形成高温;由于换热柱的绕流,气体在每个换热柱的前区温度低于后区,说明冷气流与导热柱的耦合传热主要在导热柱的后半圆柱面完成;另外随着矩形窄缝通道高宽比越大^[9],出口气体温度越高,冷气流带走的热量就越多,传热效果越好,说明大高宽比的矩形窄缝通道换热性能优于矩形常规通道.

从图 4 矩形通道出口的温度分布可以看出,冷空气在靠近通道上表面处存在温度梯度,这主要是由于冷流体与管道上表面的对流传热引起.在管道角部靠近上下表面区域流体温度较高,出现热流集中,而且在高宽比越小时,管道角部区域热流集中越明显.

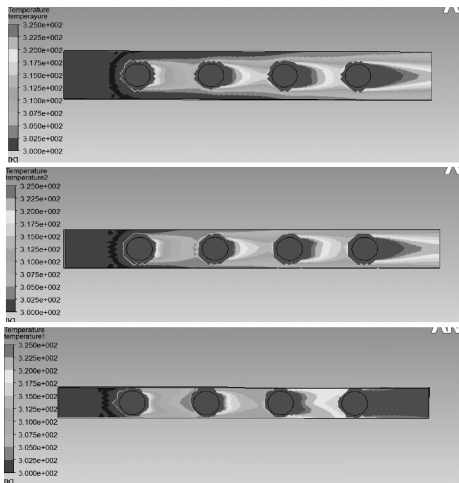


图 3 通道中间截面温度分布(从上至下依次为 $H/B=3.1, H/B=3.87, H/B=5$)

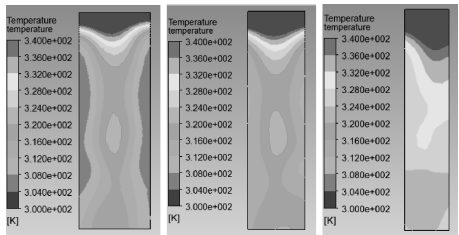


图 4 管道出口温度分布云图(从左到右依次为 $H/B=3.1, H/B=3.87, H/B=5$)

4.2 速度场分析

从图 5 可以看出,冷空气从矩形管道左端进口进入,由于管道内导热柱的存在使管道内气体流动偏离了空管道时的层流状态,在每经过一个发热柱时流体速度都会发生改变,这在一定程度上加强了通道内流体的湍流^[10]程度,有利于传热.随着矩形窄缝通道高宽比增大,流体速度越大,流、固耦合传热效果越好.

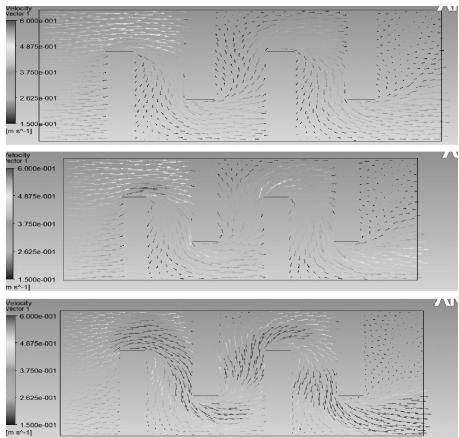


图 5 通道中间截面速度分布(从上至下依次为 $H/B=3.1, H/B=3.87, H/B=5$)

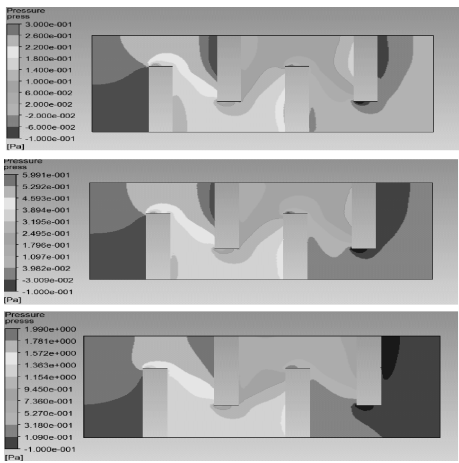


图 6 通道中间截面的压强分布(H/B 比如上图)

4.3 压强分析

选取矩形窄缝通道中间截面上的压强分布为代表来分析管道内的压降.从图 6 看出,由于流体绕过换热柱的流速改变和流体沿矩形通道的直线运动同管道壁及换热柱之间的摩擦阻力作用^[11],矩形管道内流体的压强总体呈现下降趋势,出现压降,并且随着矩形窄缝通道高宽比越大,阻力越大,压降增大.

5 结论

(1)Pro/e 作为专业的建模软件,不仅能够方便的建立各种模型而且提供了广泛的 CAD 接口.基于此我们可以先通过 Pro/e 建立所需的模型再利用通用的文件格式将其导入 ICEM CFD 中进行网格划分,然后将 CAE 模型导入 CFX 中施加边界条件进行求解计算,输出用户所需的仿真结果和数据.

(2)通过对带有共轭导热柱的矩形窄缝管道内气体的流动传热模拟得出:在通道宽高比较大时,矩形窄缝管道角部靠近上下表面区域有热流集中现象;随着矩形窄缝通道高宽比越大,管道出口温度越高,冷气流带走的热量就越多,传热效果越好(即矩形窄缝通道的传热性优于常规通道^[12]),但管内流体阻力也越大,压降增加.

参考文献

[1] 安 刚,李俊明,王补喧.微小矩形通道内气体层流换热的数值模拟[J].机械工程学报,2001,37(7):5-8.

* 文章编号:1000-5811(2013)01-0098-08

三角形蜂窝的共面冲击动力学

孙德强, 官 凯, 李国志, 李剑玲, 邢月卿, 巩桂芬, 赵郁聪
(陕西科技大学 设计与艺术学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用有限元方法研究了冲击速度在 3~250 m/s 的条件下,结构参数和冲击速度对三角形蜂窝共面冲击力学性能的影响.三角形蜂窝在不同冲击速度下呈现不同的变形模式,各变形模式间的转换速度随着壁厚边长比和扩展角的增加而增加.当所有结构参数保持恒定时,共面动态峰应力与冲击速度的平方呈线性关系.对于给定的冲击速度,共面动态峰应力与壁厚边长比成幂指数关系,与扩展角的关系可以用一较复杂的数学模型进行拟合.基于有限元计算结果利用最小二乘法拟合得到了共面动态峰应力关于各结构参数和冲击速度的经验关系式.

关键词:三角形蜂窝;共面变形模式;共面动态峰应力;有限元分析

中图法分类号:O342 **文献标识码:**A

Dynamics of triangular honeycombs under in-plane crushing loadings

SUN De-qiang, GONG Kai, LI Guo-zhi, LI Jian-ling,
XING Yue-qing, GONG Gui-fen, ZHAO Yu-cong
(College of Art and Design, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The finite element method is used to investigate the effects of configuration parameters and impact velocity on the in-plane dynamic mechanics of triangular honeycombs at the impact velocities 3~250 m/s. At different impact velocities different deformation modes appear, and the critical velocities between different deformation modes become larger with the increase of cell wall thickness or expanding angle. When all configuration parameters are kept constant, the in-plane dynamic plateau stress is linear with the square of impact velocity; for a given impact velocity, the in-plane dynamic plateau stress is related to the ratio of cell wall thickness to cell edge length by power laws and to the expanding angle by complicated curves. The in-plane dynamic plateau stresses are expressed by empirical equations in terms of configuration parameters and impact velocity, based on the finite element results and by using the least-square fitting.

Key words: triangular honeycombs; in-plane deformation mode; in-plane dynamic plateau stress; finite element analysis

* 收稿日期:2012-11-15
基金项目:陕西省自然科学基金项目(2010JQ1011);陕西省教育厅科学计划研究项目(11JK0534);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ12-15)
作者简介:孙德强(1976—),男,山东沂水人,副教授,博士,研究方向:多孔材料力学性能测试与仿真、计算机辅助技术与软件开发

0 引言

作为一种二维缓冲多孔材料,三角形蜂窝在航空、包装、军事、建筑、交通等领域内广泛应用. 结构如图 1 所示,其周期性特征单元包含两个长为 l 的斜边. 壁厚为 t ,孔深为 b ,底边与斜边的夹角 θ 称为扩展角. t/l 称为壁厚边长比. 假设 ρ^* 和 ρ_s 分别为三角形蜂窝及其壁材的密度,则三角形蜂窝的相对密度为^[1]:

$$\rho^* / \rho_s = \frac{1 + \cos \theta}{\sin \theta} \frac{t}{l} \quad (1)$$

关于二维多孔材料静动态力学行为已有大量的理论、试验和有限元方面的研究. Hohe 等人研究了相关弹性力学性能^[1, 2]. Grenestedt 给出二维多孔材料的弹性模型^[3]. 文献[4]和[5]系统总结了二维多孔材料静力学性能. Zhu 和 Mills 对正六边形蜂窝静压性能进行了理论和实验研究^[6]. 为了克服实验样品尺寸的局限性,有限元法应用越来越普遍. Papka 和 Kyriades 利用试验和有限元法对比研究了六边形和圆形蜂窝在共面单双轴压缩载荷下的响应^[7-10]. Hönig 和 Stronge 探讨了六边形蜂窝共面坍塌带的产生和冲击波的扩展规律^[11, 12]. Ruan 等人采用有限元法研究了壁厚和冲击速度对正六边形蜂窝共面变形模式和峰应力的影响^[13]. 后来 Zheng 等人^[14]、Li 等人^[15]、Ali 等人^[16]和 Sun 等人^[17, 18]借有限元法研究了各种二维多孔材料的共面变形模式、峰应力和能量吸收. Hu 和 Yu 推导了正六边形蜂窝共面峰应力的公式,并用有限元计算结果进行验证^[19]. 上述研究证明,微单元结构参数和冲击速度决定着二维多孔材料的共面宏观力学性能. 然而这些研究将重点放在了六边形蜂窝材料上. 后来 Liu 和 Zhang 利用有限元法模拟了三角形和四边形蜂窝的共面冲击响应,并指出特征单元排列方式对其能量吸收的影响^[20]. 然而,他们使用的蜂窝单元是正三角形的,而且关于结构参数和冲击速度对其共面动态力学性能的影响并没有深入研究.

本论文将借助于软件 ANSYS/LS-DYNA 来模拟研究三角形蜂窝在 3~250 m/s 的冲击速度下的共面(如图 1 的 x_1 方向)冲击性能. 不同结构参数下,三角形蜂窝的变形模式和动态峰应力将以图和经验公式的形式来表示,以此揭露结构参数和冲击速度对其共面冲击力学性能的影响.

1 共面冲击分析的有限元方法

1.1 有限元模型

类似于 Ruan^[13]、Zheng^[14]、Li^[15]、Ali^[16] 和 Liu 与 Zhang^[20]等人的模型,三角形蜂窝共面冲击

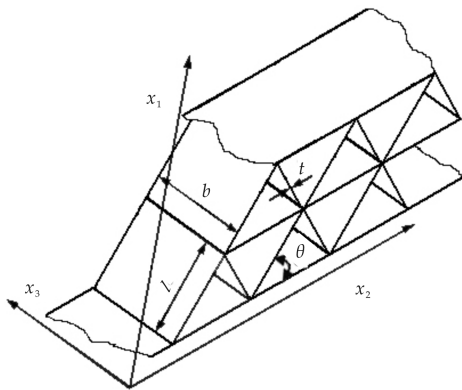


图 1 常用三角形蜂窝的三维结构示意图
分析有限元模型示于图 2. 样品夹在两个钢性板

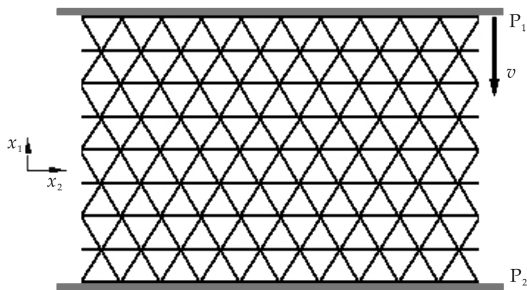
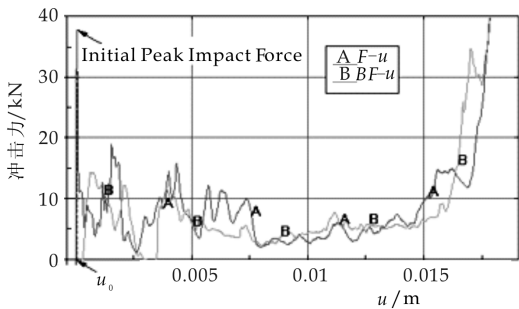
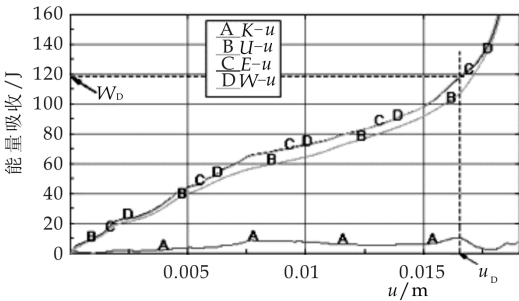


图 2 三角形蜂窝共面冲击分析有限元模型



(a) F-u 曲线



(b) K-u, E-u, U-u 和 W-u 曲线

图 3 典型的三角形蜂窝共面冲击响应曲线
($l=3\text{ mm}$, $t=0.25\text{ mm}$, $\theta=60^\circ$, $v=70\text{ m/s}$)

间,异面方向(图 1 的 x_3 方向)上的位移自由度限制为 0 以模拟共面应变状态. 支撑板 P_2 固定,冲击板 P_1 以恒速 v 向下匀速冲击至样品密实, v 处于 3~250 m/s. 采用 ANSYS/LS-DYNA 软件建模. 使用 5 个积分点的 Belytschko-Tsay 壳单元 Shell163 进行网格划分. 整个模型定义无摩擦的 self-contact 型接触,样品与两板间定义摩擦系数为 0.02

的 surface-to-surface 型接触. 如 Papka 和 Kyriakides^[7] 所用材料, 壁材为双线性硬化材料^[21, 22]. 如 Hönig 与 Stronge^[11, 12]、Ruan^[13]、Zheng^[14]、Li^[15]、Ali^[16]、Liu 与 Zhang^[20] 和 Tan^[23] 等人的处理, 壁材视为应变率不敏感的. 对于所有样品, $l=3$ mm. 样品中 x_1 和 x_2 上单元数量应在 8×10 以上, 孔深 $b\geq 8$ mm.

1.2 分析方法

采用后处理软件 LSPREPOSTD 对计算结果做进一步处理, 可以得到相关响应曲线, 如图 3 所示. u 为冲击板位移, F 为样品与冲击板间的冲击力, BF 为样品与支撑板间的所用力, K 、 U 、 E 分别为样品动能、内能和总能量吸收, W 是冲击力 F 的功, 则 $E=K+U$, W 表示为

$$W=\int_0^u F(u)du \tag{2}$$

计算结果表明, 三角形蜂窝共面冲击响应遵循二维多孔材料的基本响应规则. 如图 3(a), 线弹性阶段是一瞬态过程, 冲击力快速增加至初始峰冲击力 F_0 , 相应小的初始位移为 u_0 . 因屈服使冲击力突降, 紧随其后是一长的平台变形, 冲击力绕一水平上下波动. 相应地在 $W-u$ 曲线上对应一条近乎直的斜线, 而后曲线突然上拐密实化开始. 当大部分相邻单元壁相互接触时, 密实化开始. 对应 $W-u$ 曲线上关键点的位移为 u_D , 称为“密实化位移”. u_0 和 u_D 对应的功分别为 W_0 和 W_D . 定义 $(W_D - W_0)/(u_D - u_0)$ 为动态峰冲击力 F_p . 设样品沿冲击方向上横截面的面积为 A_0 , 定义三角形蜂窝的共

面动态峰应力 σ_p^* 为

$$\sigma_p^* = \frac{1}{A_0(u_D - u_0)} \int_{u_0}^{u_D} F(u)du \tag{3}$$

2 结果分析

对正三角形蜂窝样品 ($l=4.5$ mm, $t=0.5$ mm, $\theta=60^\circ$), 在冲击速度分别为 10、35 和 70 m/s 下采用上述有限元模型进行计算. 我们也得到了类似于 Liu 和 Zhang^[20] 给出的变形模式, 同时得到的相应动态峰应力与此模拟结果相吻合. 证明了本有限元模型的可靠性.

2.1 共面变形模式

2.1.1 冲击速度的影响

三角形蜂窝变形模式不单单有 Liu 和 Zhang^[20] 所述的, 完整三角形蜂窝的变形模式可以分 3 类: 均匀模式、过渡模式和动态模式, 如图 4~6 所示. 相应 F 和 BF 曲线如图 7 所示.

低速冲击时的变形为均匀模式(图 4). 均匀变形过后, 一个随机倾斜的局部坍塌带出现在冲击板或支撑板端; 随着初始坍塌带的逐渐密实, 更多临近的单元逐步加入该坍塌带, 直至整个蜂窝密实. 随着冲击速度的增加, 发生靠近冲击板和支撑板端先后出现“一”字形坍塌的过渡模式(图 5), Liu 和 Zhang^[20] 所述变形模式就属此种. 高速冲击条件下出现动态模式(图 6), 靠近支撑板的坍塌带消失, “一”字形坍塌带仅存于冲击板端.

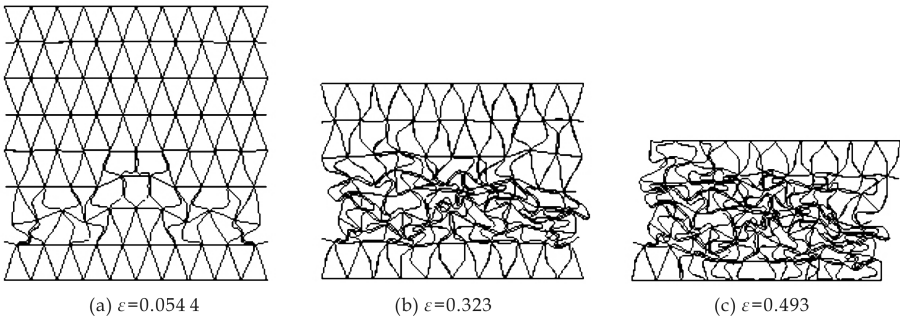


图 4 三角形蜂窝共面冲击均匀变形模式($l=3$ mm, $t=0.15$ mm, $\theta=70^\circ$, $v=3$ m/s)

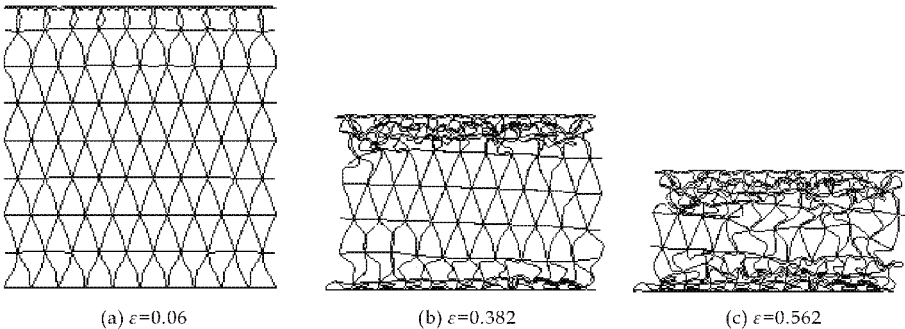


图 5 三角形蜂窝共面冲击过渡变形模式($l=3$ mm, $t=0.15$ mm, $\theta=70^\circ$, $v=50$ m/s)

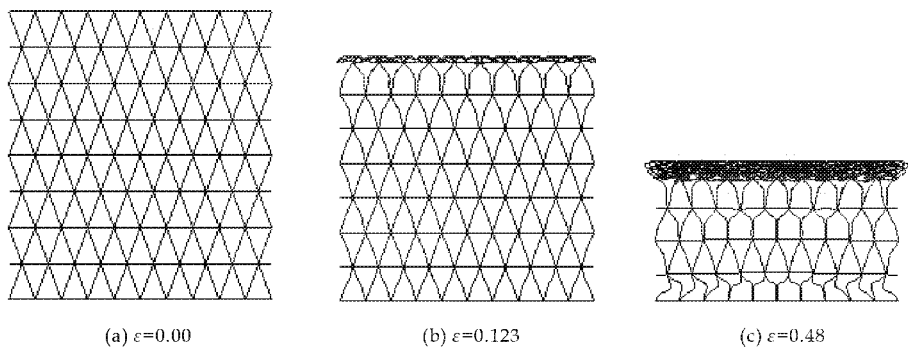


图 6 三角形蜂窝共面冲击动态变形模式($l=3\text{ mm}$, $t=0.15\text{ mm}$, $\theta=70^\circ$, $v=250\text{ m/s}$)

与 Liu 和 Zhang^[20] 的有限元模型相比,本模型中单元层数少,这仅导致了应力曲线上峰值点个数的减少,变形模式的本质是一样的。

由图 7 可见,支撑板上的应力应变曲线独立于冲击速度,而冲击板上的应力应变曲线是速度敏感的。均匀模式下,冲击板和支撑板上的冲击应力应变曲线几乎是完全重合的(图 7(a)),表明此时冲击过程中的力平衡状态。随着冲击速度的增加,冲击板上的应力在平台区段的幅值和振幅越来越大(图 7(b)和(c))。同时,支撑板上应力开始点推迟越来越大。之所以出现这样的规律,是因为支撑板上的应力随着冲击波的反射和相互作用而不断增强。低速冲击时冲击波有足够的时间在冲击板和支撑板之间反复反射而达到平衡;然而高速冲击时样品靠近冲击板端在相对较短的时间内很快发生密实,甚至冲击波还未到达支撑板并反射时就已发生。故随着冲击速度的增加,支撑板上由冲击波所引起的应力开始时间越来越滞后。

2.1.2 结构参数的影响

选 6 组具有不同结构参数的样品,前三组用来研究扩展角的影响,壁厚分别固定为 0.07、0.15 和 0.3 mm,每组 8 个样品的扩展角分别为 10° 、 20° 、 30° 、 40° 、 50° 、 60° 、 70° 和 80° 。后三组用来研究壁厚边长比的影响,扩展角分别固定为 20° 、 40° 和 60° ,每组 8 个样品的壁厚分别为 0.03、0.07、0.1、0.15、0.2、0.25、0.3 和 0.4 mm。

从不同结构参数和冲击速度下的变形模式来看,三种变形模式间的转换速度是由结构参数决定的,由均匀模式向过渡模式转化的冲击速度相对于由过渡模式向动态模式转换的冲击速度来说,关于结构参数不够敏感,一般处在 15~35 m/s 之间。而后的转换速度随着扩展角和壁厚边长比的增加而明显增加。

2.2 共面动态峰应力

2.2.1 冲击速度的影响

Reid 和 Peng^[24] 给出了木材动态峰应力公式

$$\sigma_p^* = \sigma_{p0}^* + A v^2 \quad (4)$$

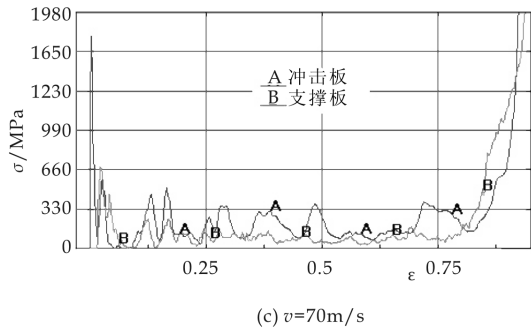
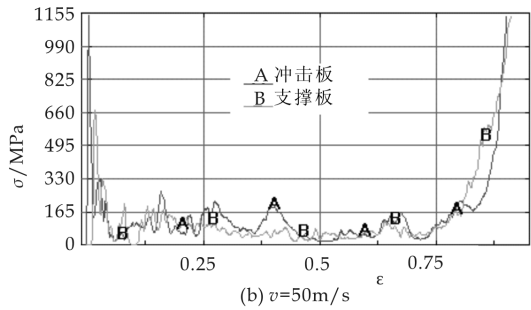
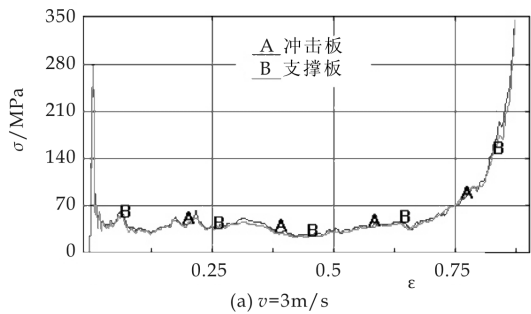


图 7 三角形蜂窝共面冲击应力应变曲线($l=3\text{ mm}$, $t=0.07\text{ mm}$, $\theta=60^\circ$) (a) 均匀模式; (b) 过渡模式; (c) 动态模式

该公式被证明同样适用于规则蜂窝(Harrigan^[25]、Ruan^[13]、Ali^[16]和Sun^[17])、不规则蜂窝(Zheng^[14]和Li^[15])和泡沫(Tan^[23])。该式同样也适用于过渡和动态模式下的三角形蜂窝。 σ_{p0}^* 为相应共面静态峰应力, A 为关于冲击速度的关系系数, 定义为

$$A = \rho^* / \epsilon_{D0} \quad (5)$$

ϵ_{D0} 为静态载荷下的密实化应变, A 可以表示为

$$A = \rho^* (1 - \rho^* / \rho_s) \quad (6)$$

从模拟结果很容易看出,在 3 m/s 的冲击速度下,所有样品密实化之前动能在总能量吸收中的比重都小于 2%,所以此时的动态峰应力称为“类静态峰应力”,可视为 σ_{p0}^* [26]。根据 6 组样品共面动态峰应力的计算结果拟合可得系数 A 的值, A 关于 t/l 或 θ 的关系曲线见图 8。由图 8 可见,随着 t/l 的增加,有限元结果拟合的 A 值相比式(6)的理论解变得越来越小,偏离理论值越来越大。当扩展角变小或单元壁厚变大时,相邻单元行间的距离变小,相对密度增加,此时单元行间较小的位移就会使单元发生密实,此时在固定冲击速度下密实化应变会越来越大。但是,在动态冲击载荷条件下密实化应变受冲击速度的影响更大。根据有限元计算结果发现,在 $v \leq 50$ m/s 时三角形蜂窝的密实化应变在 0.7 左右;在 $50 \text{ m/s} < v \leq 100$ m/s 时密实化应变在 0.8 左右;在 $v \geq 100$ m/s 时密实化应

变在 0.85 左右。如图 8(a)、(c) 和(e) 所示,当扩展角固定时 A 关于 t/l 的关系曲线可以用二次曲线来拟合。对于组 4 ~ 6 的样品来说,最小二乘法得到的 $A-t/l$ 二次关系曲线分别为: $-19\,924(t/l)^2 + 23\,292(t/l) - 69$ 、 $-14\,692(t/l)^2 + 13\,365(t/l) - 42$ 和 $12\,562(t/l)^2 + 11\,830(t/l) - 24$ 。所以 A 关于 t/l 的关系曲线不能再使用(6) 式来表示,这就意味着密度一致但结构参数不一样的三角形蜂窝对同一冲击速度下有着不一致的响应。为了证明这一点,我们保持三角形蜂窝的密度为某个值,如 0.288,改变结构参数得到第七组样品,在不同结构参数和冲击速度下的动态峰应力如表 1 所示。根据公式(6) 理论值应为 $10.96 \times 10^2 \text{ kg/m}^3$,但由表 1 的计算结果来看,尽管密度一致,因样品结构参数的变化求得的 A 值也不一样,就证明了上述的推论。因此,很有必要探究 t/l 和 θ 对共面动态峰应力的影响。

表 1 相对密度为 0.288 的各样品结构参数和有限元结果

样品 编号	θ (°)	t (mm)	σ_p^* ($v=3$ m/s) (MPa)	σ_p^* ($v=20$ m/s) (MPa)	σ_p^* ($v=50$ m/s) (MPa)	σ_p^* ($v=70$ m/s) (MPa)	σ_p^* ($v=100$ m/s) (MPa)	σ_p^* ($v=150$ m/s) (MPa)	σ_p^* ($v=200$ m/s) (MPa)	σ_p^* ($v=250$ m/s) (MPa)	A (10^2 kg/m^3)
1	10	0.075	0.32	0.62	4.08	7.79	18.60	44.36	59.80	81.23	13.44
2	20	0.144	1.88	2.56	4.41	7.15	12.13	23.35	41.97	61.82	9.64
3	30	0.200	4.83	5.48	8.06	9.69	14.04	27.01	43.34	61.47	9.15
4	40	0.241	7.65	9.56	13.67	15.37	18.50	28.52	48.93	66.25	9.23
5	50	0.259	10.62	13.09	16.97	19.18	25.44	36.57	47.83	92.95	11.83
6	60	0.250	11.75	13.46	18.74	23.26	26.70	38.41	66.74	77.69	10.80
7	70	0.207	12.21	16.14	21.99	23.92	30.01	43.35	58.90	105.60	13.46
8	80	0.126	4.97	9.54	16.38	22.05	28.45	41.18	58.64	77.26	10.92

2.2.2 壁厚边长比的影响

由式(1)可见,三角形蜂窝相对密度随壁厚边长比的增加而增加。尽管 $A-t/l$ 曲线不再遵循公式(6),但由图 8(a)、(c)和(e)可以看出 A 仍有随 t/l 增加而增加的趋势。 A 的增加意味着在给定冲击速度下有更高的共面动态峰应力。因此共面动态峰应力仍随 t/l 的增加而增加。Ruan 等人 [13] 发现正六边形蜂窝的共面动态峰应力在给定冲击速度和其它结构参数保持不变的情况下与壁厚边长比成幂指数关系。根据 4~6 组样品的计算结果,即使每一组样品都有不同的扩展角,对于三角形蜂窝来说也出现同样的力学规律,关系式如下

$$\sigma_p^* = \sigma_{ys} B(t/l)^k \tag{7}$$

B 和 k 为关系系数,取决于三角形蜂窝的扩展角和冲击速度。相应 4 ~ 6 组样品,三角形蜂窝共面动态峰应力与 t/l 的幂指数关系曲线如图 9 所示。

对第四组样品来说, v 分别为 3、20、50、70、100、150、200 和 250 m/s 时,由最小二乘法得到的关系式分别为 $711(t/l)^2$ 、 $347(t/l)^{1.67}$ 、 $236(t/l)^{1.32}$ 、 $255(t/l)^{1.21}$ 、 $371(t/l)^{1.14}$ 、 $631(t/l)^{1.09}$ 、 $1\,040(t/l)^{1.07}$ 和 $1\,709(t/l)^{1.09}$;对第 5 组样品来说分别为 $1\,977(t/l)^{2.16}$ 、 $1\,503(t/l)^{1.99}$ 、 $842(t/l)^{1.67}$ 、 $708(t/l)^{1.52}$ 、 $580(t/l)^{1.35}$ 、 $656(t/l)^{1.21}$ 、 $951(t/l)^{1.18}$ 和 $1\,174(t/l)^{1.13}$;对第 6 组样品来说分别为 $3\,399(t/l)^{2.25}$ 、 $2\,803(t/l)^{2.09}$ 、 $1\,789(t/l)^{1.81}$ 、 $1\,359(t/l)^{1.64}$ 、 $1\,146(t/l)^{1.5}$ 、 $1\,007(t/l)^{1.31}$ 、 $1\,532(t/l)^{1.29}$ 和 $1\,665(t/l)^{1.22}$ 。随着冲击速度的增加关系曲线逐步变成近似直线关系。

2.2.3 扩展角的影响

如图 8(b)、(d)和(f)所示,不考虑 t/l 的影响, A 与 θ 的关系仍旧满足式(6)。由于扩展角趋于 0 和

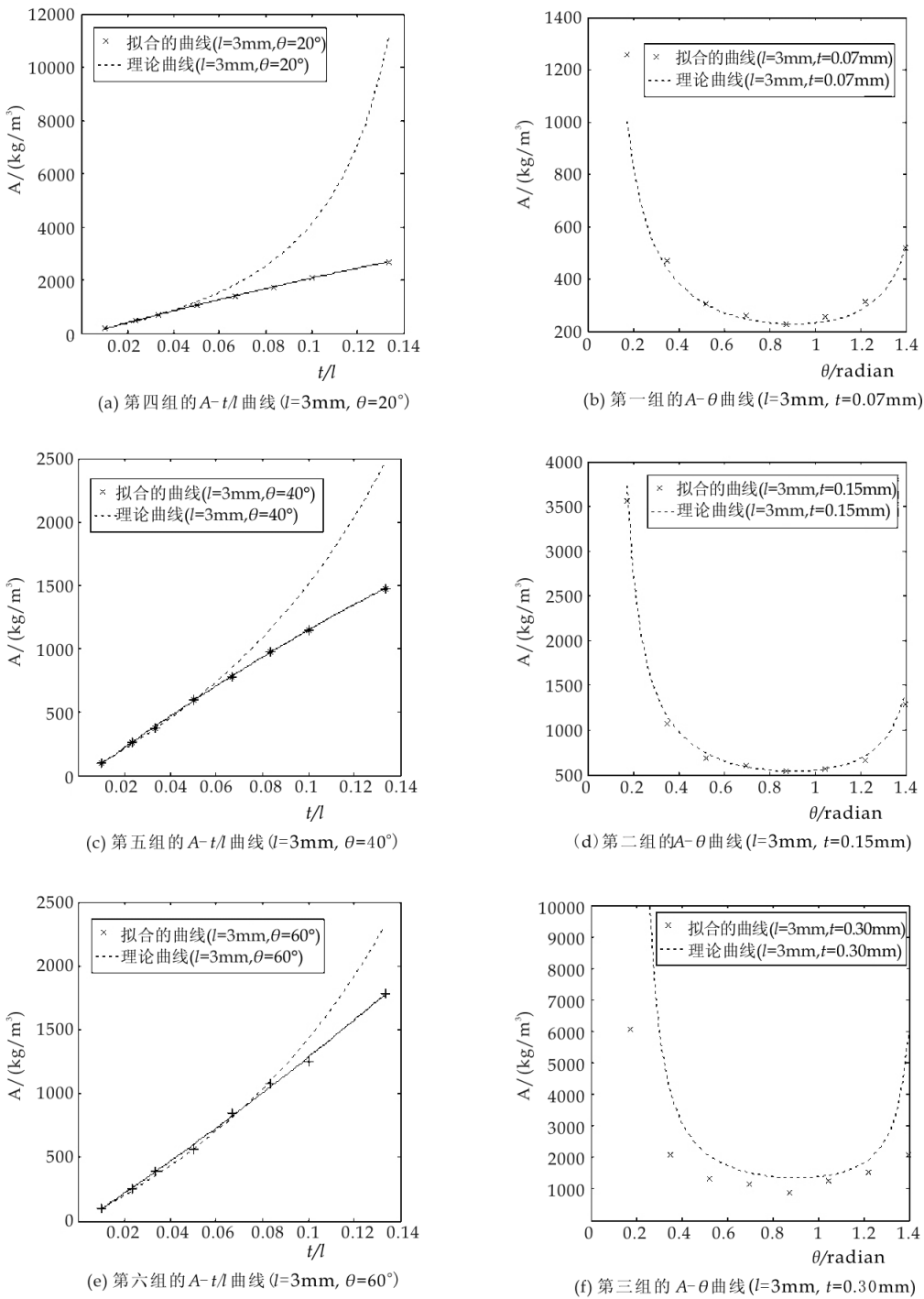


图 8 三角形蜂窝共面动态峰应力关系系数 A 关于结构参数的拟合和理论关系曲线

90°时,三角形蜂窝的相对密度急剧增加,所以在给定冲击速度下此时动态峰应力会迅速增加.由 1 ~ 3 组样品的计算结果可以看出,只要 t/l 固定,共面动态峰应力与扩展角都满足一致的关系规律.那就是,均匀变形模式下三角形蜂窝共面动态峰应力与扩展角的关系可用二次曲线来拟合

$$\sigma_p^* = \sigma_{ys} (A_\theta(\theta)^2 + B_\theta(\theta) + C_\theta) \tag{8}$$

其中, A_θ 、 B_θ 和 C_θ 为关系系数,取决于 t/l 和 v . 当三角形蜂窝处于过渡和动态变形模式时,共

面动态峰应力与扩展角的关系可用如下关系式拟合

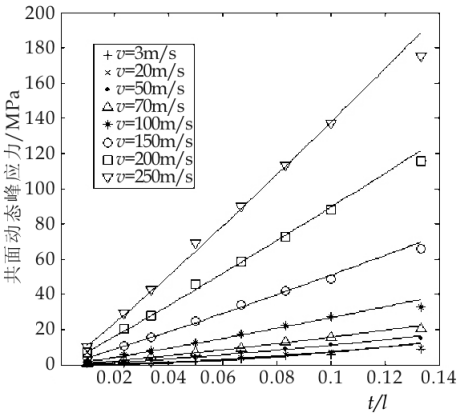
$$\sigma_p^* = \sigma_{ys} k_1 / (\cos\theta(k_2 + \sin\theta)) \tag{9}$$

其中, k_1 和 k_2 为关系系数,取决于 t/l 和 v .

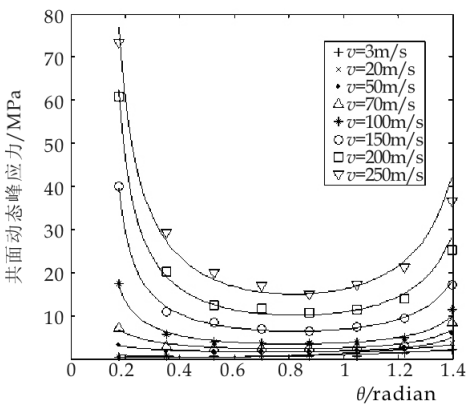
按照该关系规律对计算结果利用最小二乘法进行拟合,得到 1~3 组样品在不同冲击速度下共面动态峰应力与扩展角的关系曲线,如图 10 所示.同时还发现,当三角形蜂窝处于过渡或动态变形模式时,每一条曲线都有一个最小值点,相应最小值

点的扩展角处于 $20^{\circ} \sim 50^{\circ}$ 之间. 当 $v \leq 50$ m/s 时, 相应扩展角约为 20° 左右; 当 50 m/s $< v \leq 100$ m/s 时, 相应扩展角约为 30° 左右; 当 100 m/s $< v \leq 200$

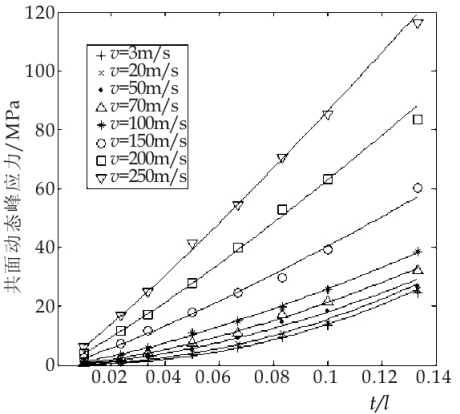
m/s 时, 相应扩展角约为 40° 左右; 当 200 m/s $< v \leq 250$ m/s 时, 相应扩展角约为 50° 左右. 相应最小值点的扩展角随着冲击速度的增加而增加.



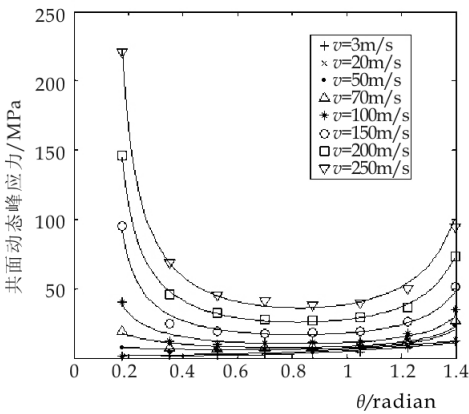
(a) 第四组的 σ_p^*-t/l 曲线($l=3$ mm, $\theta=20^{\circ}$)



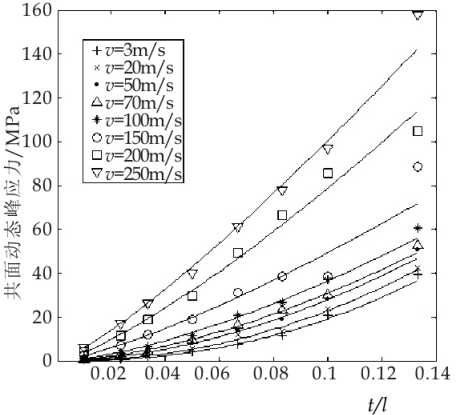
(a) 第一组的 $\sigma_p^*-\theta$ 曲线($l=3$ mm, $t=0.07$ mm)



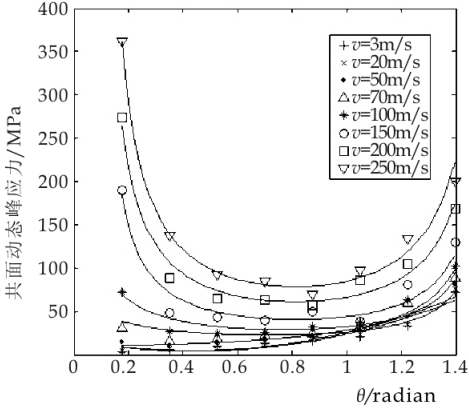
(b) 第五组的 σ_p^*-t/l 曲线($l=3$ mm, $\theta=40^{\circ}$)



(b) 第二组的 $\sigma_p^*-\theta$ 曲线($l=3$ mm, $t=0.15$ mm)



(c) 第六组的 σ_p^*-t/l 曲线($l=3$ mm, $\theta=60^{\circ}$)



(c) 第三组的 $\sigma_p^*-\theta$ 曲线($l=3$ mm, $t=0.30$ mm)

图9 三角形蜂窝共面动态峰应力在不同冲击速度下与壁厚边长比的关系曲线

图10 三角形蜂窝共面动态峰应力在不同冲击速度下与扩展角的关系曲线

3 结论

本论文采用有限元软件 ANSYS/LS-DYNA, 研究了 t/l 、 θ 和 v 对三角形蜂窝共面变形模式和动态峰应力的影响规律.

三角形蜂窝在共面冲击载荷作用下, 会表现出

3 种变形模式: 均匀、过渡和动态. 由均匀模式转向过渡模式的转换速度相对于由过渡模式转向动态模式的转换速度来说, 对结构参数不够敏感. 而由过渡模式转向动态模式的转换速度随着扩展角和壁厚边长比的增加而增加.

计算结果显示, 当三角形蜂窝单元结构参数固

定时,共面动态峰应力与冲击速度的平方呈线性关系.在给定冲击速度下,共面动态峰应力与壁厚边长比成幂指数关系,与扩展角也可以用较复杂的关系曲线进行拟合.随着冲击速度的增加动态峰应力与壁厚边长比的关系曲线会由幂指数关系变成近似直线关系.当三角形蜂窝处于过渡和动态变形模式时,动态峰应力与扩展角关系曲线上会出现极小值点,该极小值点相对应的扩展角会随着冲击速度的增加而增加.

参考文献

- [1] Hohe J, Becker W. Effective elastic properties of triangular grid structures[J]. *Comp. Struct.*, 1999, 45(2):131-145.
- [2] Hohe J, Beschorner C, Becker W. Effective elastic properties of hexagonal and quadrilateral grid structures[J]. *Comp. Struct.*, 1999, 46(1):73-89.
- [3] Grenestedt JL. Effective elastic behavior of some models for ‘perfect’ cellular solids[J]. *Int. J. Solids Struct.*, 1999, 36(10):1 471-1 501.
- [4] Gibson LJ, Ashby MF. Cellular solids: structures and properties, 2nd ed. [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.
- [5] Wang AJ, McDowell DL. In-plane stiffness and yield strength of periodic metal honeycombs[J]. *J. Eng. Mater. Technol.*, 2004, 126(2):137-156.
- [6] Zhu HX, Mills NJ. The in-plane non-linear compression of regular honeycombs[J]. *Int. J. Solids Struct.*, 2000, 37(13):1 931-1 949.
- [7] Papka SD, Kyriakides S. In-plane compressive response and crushing of honeycombs[J]. *J. Mech. Phys. Solid.*, 1994, 42(10):1 499-1 532.
- [8] Papka SD, Kyriakides S. Experiments and full-scale numerical simulations of in-plane crushing of a honeycombs[J]. *Acta. Mater.*, 1998, 46(8):2 765-2 776.
- [9] Papka SD, Kyriakides S. Biaxial crushing of honeycombs. Part I: Experiments[J]. *Int. J. Solids Struct.*, 1998, 36(29):4 367-4 396.
- [10] Papka SD, Kyriakides S. In-plane biaxial crushing of honeycombs. Part II: Analysis[J]. *Int. J. Solids Struct.*, 1998, 36(29):4 397-4 423.
- [11] Hönig A, Stronge W J. In-plane dynamic crushing of honeycomb. Part I: crush band initiation and wave trapping[J]. *Int. J. Mech. Sci.*, 2002, 44(8):1 665-1 696.
- [12] Hönig A, Stronge WJ. In-plane dynamic crushing of honeycomb. Part II: application to impact[J]. *Int. J. Mech. Sci.*, 2002, 44(8):1 697-1 714.
- [13] Ruan D, Lua G, Wang B, et al. In-plane dynamic crushing of honeycombs—a finite element study[J]. *Int. J. Impact Eng.*, 2003, 28(2):161-182.
- [14] Zheng ZJ, Yu JL, Li JR. Dynamic crushing of 2D cellular structures—A finite element study[J]. *Int. J. Impact Eng.*, 2005, 32(1-4):650-664.
- [15] Li K, Gao X-L, Wang J. Dynamic crushing behavior of honeycomb structures with irregular cell shapes and non-uniform cell wall thickness[J]. *Int. J. Solids Struct.*, 2007, 44(14-15):5 003-5 026.
- [16] Ali M, Qamhiyah A, Flugrad D, et al. Theoretical and finite element study of a compact energy absorber[J]. *Adv. Eng. Soft.*, 2008, 39(2):95-106.
- [17] Sun D, Zhang W. Mean in-plane plateau stresses of hexagonal honeycomb cores under impact loadings[J]. *Comp. Struct.*, 2009, 91(2):168-185.
- [18] Sun D, Zhang W, Wei Y. Mean out-of-plane dynamic plateau stresses of hexagonal honeycomb cores under impact loadings[J]. *Comp Struct*, 2010, 92(11):2 609-2 621.
- [19] Hu LL, Yu TX. Dynamic crushing strength of hexagonal honeycombs[J]. *Int. J. Impact Eng.*, 2010, 37(5):467-474.
- [20] Liu Y, Zhang XC. The influence of cell micro-topology on the in-plane dynamic crushing of honeycombs[J]. *Int. J. Impact Eng.*, 2009, 36(1):98-109.
- [21] Gao X-L. An exact elasto-plastic solution for a thick-walled spherical shell of elastic linear-hardening material with finite deformations[J]. *Int. J. Pres. Ves. and Pip-ing.*, 1994, 57(1):45-56.
- [22] Gao X-L. Strain gradient plasticity solution for an internally pressurized thick-walled cylinder of an elastic linear-hardening material[J]. *Z. angew Math. Phys.*, 2007, 58(1):161-173.
- [23] Tan PJ, Reid SR, Harrigan JJ, et al. Dynamic compressive strength properties of aluminum foams. Part II-‘shock’ theory and comparison with experimental data and numerical models[J]. *J. Mech. Phys. Solids*, 2005, 53(10):2 206-2 230.
- [24] Reid SR, Peng C. Dynamic uniaxial crushing of wood[J]. *Int. J. Impact Eng.*, 1997, 9(5-6):531-570.
- [25] Harrigan JJ, Reid SR, Peng C. Inertia effects in impact energy absorbing materials and structures[J]. *Int. J. Impact Eng.*, 1999, 22(9):955-979.
- [26] 王青春, 范子杰. 利用 Ls-dyna 计算结构准静态压溃的改进方法[J]. *力学与实践*, 2003, 25(3):20-23.

* 文章编号:1000-5811(2013)01-0106-05

倾斜型纤维模块对耐火衬里性能的影响

乔丽洁¹, 姜 辉²

(1. 陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 广西大学 化学与化工学院, 广西 南宁 530004)

摘 要:蒸汽过热炉耐火衬里操作时普遍存在缺陷,分析了缺陷产生的原因,并采用倾斜型纤维模块对耐火衬里的整体结构进行了改进设计.通过对传热模型的数值计算,证明此改进设计可行,改进后的结构能够提高过热炉的热效率.

关键词:倾斜型纤维模块; 蒸汽过热炉; 耐火衬里; 数值计算; 传热

中图法分类号:TE963 **文献标识码:**A

Impact of heat transfer performance of refractory lining with tilt fiber module

QIAO Li-jie¹, JIANG Hui²

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: This paper finds out the failure causation of the refractory lining in the steam superheater. Relevant design of technical improvement is taken to the whole refractory lining by introducing the tilt fiber module. It is validated that the heat efficiency of steam superheater is enhanced remarkably by the calculation of heat transfer on the model of furnace wall, so the design decision is operable.

Key words: tilt fiber module; steam superheater; refractory lining; numerical calculation; heat transfer

0 引言

苯乙烯单体是重要的有机化工原料和石油化工主要基础产品. 目前工厂的工艺路线主要采用烷基化反应生成乙苯, 乙苯脱氢生成苯乙烯. 蒸汽过热炉是乙苯脱氢单元的关键设备之一, 为脱氢反应器提供反应所需的能量. 若蒸汽过热炉的热效率低, 则装置能源利用率低; 一旦设备发生故障, 轻则

反应的选择性和转化率会受到影响, 重则造成整套装置停车, 将造成重大经济损失^[1]. 目前生产中蒸汽过热炉耐火衬里极易发生故障, 成为影响装置正常运行的瓶颈. 因此, 对蒸汽过热炉耐火衬里进行技术改进研究, 能有效地提高装置运行的可靠性, 消除生产瓶颈, 在能源利用、经济成本、生产效益等方面具有重要意义.

耐火衬里是衬里材料、衬里结构设计和相应衬

* 收稿日期:2012-11-13
基金项目:陕西省科技统筹创新工程计划项目(2011KTCL02-19)
作者简介:乔丽洁(1976—),女,河南孟县人,讲师,研究方向:化工过程机械

里施工技术的总称. 蒸汽过热炉耐火衬里最早主要采用不定形耐火材料, 结构分为龟甲网和无龟甲网两种. 70 年代初美国已在催化裂化装置耐热耐磨混凝土衬里中, 应用了钢纤维增强混凝土技术. 80 年代初期, 耐火纤维(陶瓷纤维)由于低热导率、低热容、高热敏性和高耐火度等优点而迅速发展, 蒸汽过热炉耐火衬里开始采用硅酸铝纤维. 目前, 硅酸铝耐火衬里结构主要有模块叠砌结构和纤维喷涂结构等. 模块叠砌结构因其结构稳定, 保温效果好, 技术成熟而广泛应用, 但加工安装工艺复杂. 与之相比, 耐火纤维喷涂技术整体性好, 操作简单, 但目前技术不够成熟, 结构稳定性还有待进一步提高. 这样, 两种技术的取舍与改进成为研究蒸汽过热炉耐火衬里的重要方向.

1 故障分析

1.1 炉体结构及现存问题

一般蒸汽过热炉属箱式管式加热炉, 热负荷大, 以某石化公司蒸汽过热炉为例, 炉内 A、B 两辐射室以挡火墙间隔开, 分别在底部安装烧嘴, 对流段和烟道共用, 炉体结构见图 1. 4 m 以下为硅酸铝纤维背衬及 26 级轻质耐火砖结构, 托砖板通过锚固件与炉壁板连接, 用来支承耐火砖; 4 m 以上和炉顶采用硅酸铝纤维喷涂复合衬里; 耐火砖砌筑中间隔墙, 炉底为耐火浇注料^[1].

操作中, 炉体外壁多处温度大大超过设计壁温, 炉壁热量损失过大; 衬里薄弱区域多, 结构不够稳定. 炉顶喷涂的耐火纤维材料容易发生脱落而堵塞对流段, 托砖板变形易于发生, 导致局部耐火砖倾塌, 严重干扰了正常操作^[2].

1.2 故障分析

1.2.1 耐火衬里结构选用不合理

纤维喷涂结构采用专用设备把结合剂均匀喷涂于纤维表面, 实践证明, 结合剂在温度超过 1 000 ℃时会发生燃烧损失和炭化, 衬里破坏. 另外此结构采用较多锚固件固定, 传热点多, 热量损失大, 热面距锚固件距离小于 50 mm, 长期处于高温环境下会氧化, 体积增大, 使衬里层生成裂纹, 更多烟气从裂纹处窜入, 使锚固件发生腐蚀, 造成衬里下垂、掉落.

1.2.2 耐火砖选择不合理

过热炉的炉膛设计温度为 1 260 ℃, 有可能受

到火焰烧灼、冲刷位置, 其耐火砖的长期使用温度应该不低于 1 538 ℃. 而 26 级耐火砖最高许用温度 1 430 ℃, 若温度过高, 耐火砖会变软、生成裂纹甚至损坏^[2].

1.2.3 急需优化衬里关键部位结构

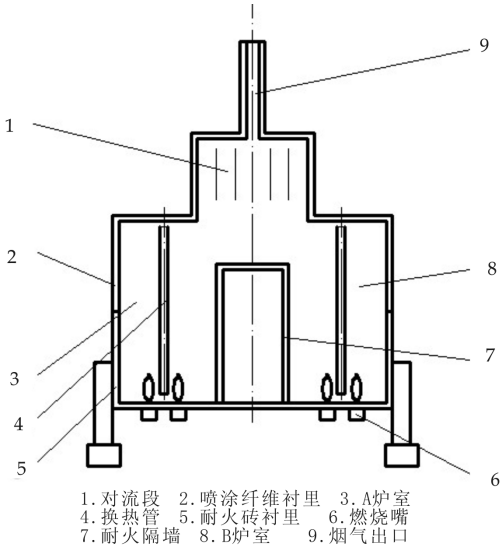


图 1 蒸汽过热炉结构图

炉顶处、炉壁与炉顶的拐角处, 纤维衬里与耐火砖炉衬连接位置的衬里结构处等过渡区域, 容易受烟气侵入、冲刷等因素影响, 导致结构受损.

1.2.4 过热炉托砖板不应采用刚性结构

托砖板直接焊接在炉壁上, 工作过程中, 炉壁会发生膨胀而导致托砖板的变形, 衬里易生成裂纹, 整体不再稳定, 造成倾塌. 同时由于热桥效应, 局部炉壁温度也超限.

2 改进设计

通过以上分析, 做出如下几个方面的改进设计.

2.1 炉墙内复合衬里的结构安排

由文献推荐的炉墙厚度计算公式^[3], 将过热炉体 4 m 以上结构改为模块叠砌结构.

2.2 采用倾斜型纤维模块

耐火纤维材料各向异性, 平铺毯垂直方向比平行面方向小 20%~30%^[3], 因此目前广泛应用的模块叠砌结构, 在保温性能及锚固方式上还有一定发展空间. 本文提出采用倾斜型纤维模块, 其设计方案是在原有压缩制造基础上, 将模块压制成倾斜 45°的斜平行六面体型, 内部由“凸”形骨架支撑, 并在侧面利用钢丝绳固定, 如图 2 所示.

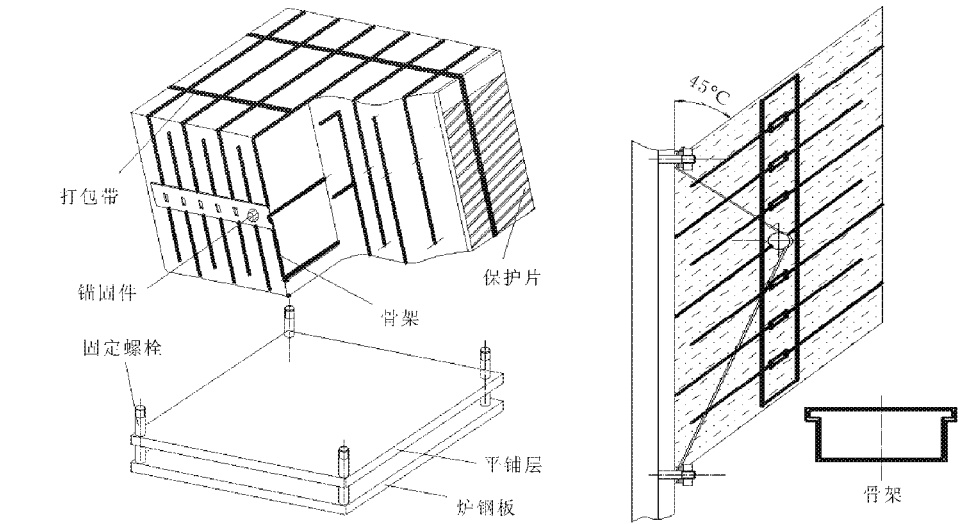


图 2 倾斜型纤维模块结构图

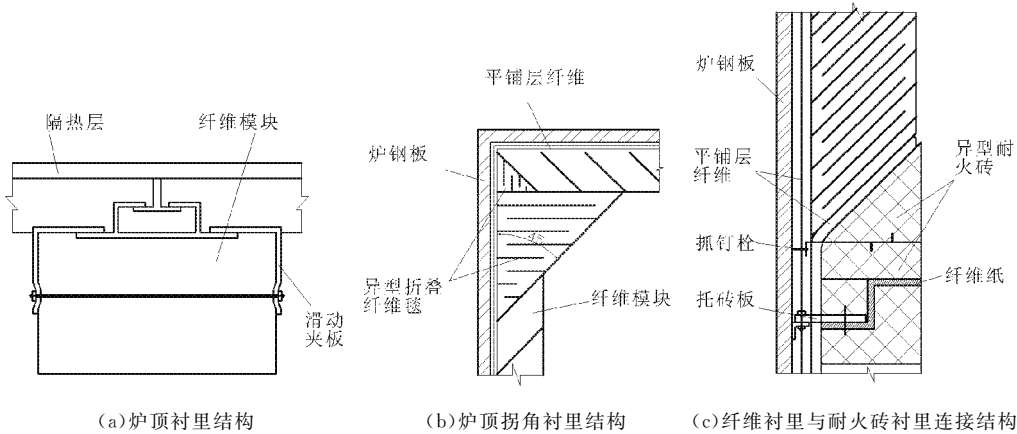


图 3 纤维衬里关键部位结构

这种结构顺应气流流动方向,减小了气流冲刷,避免了烟气浸入.同时充分利用纤维毡各向异性的导热性能,将导热系数小的面应用于传热方向,增大了热阻.

此外,固定模式不再采用单孔吊挂结构(螺栓焊在炉钢板上,其上挂有纤维模块,在炉衬热工作面侧用螺母锁紧),而改用钢丝绳(直径 $D=3\text{ mm}$)固定.一根锚固件横穿模块,由固定在两端的钢丝绳沿上下两方向固定在炉钢板上.此结构位于炉衬的中部,避免了锚固件与火焰及炉衬工作热面的直接接触,远离工作表面,不易被炉内气体氧化,一般温度在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下,普通耐热钢在此工作温度下稳定性良好.此外,模块固定所需力主要由钢丝绳拉力提供,且模块受到钢丝绳拉力、钢板支撑力和摩擦力及自身重力的合力,力学结构较好.通过骨架与锚固件间的配合,保证了纤维模块整体外形及内部抗折弯强度.再者,使用钢丝绳以拉力固定,受

力不再集中于一个横截面,提高了锚固件工作强度,结构牢固,若长期使用安全可靠,可最大程度避免锚固件的热面固定,实现冷面固定,减少锚固件本身的散热损失,锚固件以及纤维模块的使用寿命得到有效保证.

2.3 改进纤维衬里关键部位结构

针对以上纤维模块的结构,对炉顶,炉顶与炉壁拐角以及纤维衬里与耐火砖衬里连接处的结构进行了以下改进,如图 3,对于炉顶衬里结构,图 3(a)采用滑动吊挂式有利于阻断锚固件上热量散失,且结构强度高;图 3(b)采用过渡结构代替拐角处的直角过渡,较小气流冲刷,同时增加了衬里厚度,防止此处局部温度过高;图 3(c)利用耐火砖背衬的第三平铺层,将耐火纤维的缝隙完全遮盖,阻止了烟气由此处浸入.

2.4 升级耐火砖衬里材料

由表 1 看出,28 级高铝轻质耐火砖抗折强度、

最高使用温度及耐压强度均优于 26 级耐火砖,尤其是耐火砖高温体积稳定性会随重烧线变化率的提高而提高,从而减少了砌体缝隙,增强其密封性、

耐侵蚀性,砌体整体结构的破坏得以避免. 因此用 28 级高铝轻质耐火砖代替原 26 级耐火砖.

表 1 高铝轻质耐火砖技术参数对比^[5]

牌号	抗折强度	安全使用	耐压强度	重烧线变化℃ %		导热系数≤W/m ² ·K
	MPa≥	温度/℃	MPa≥	/%	/℃	800℃
DN-jm26-1	1.1	1 430	2.0	0.4	1 400×8	0.33
DN-jm28-1	1.5	1 540	2.2	0.5	1 510×8	0.36

2.5 耐火砖的安装结构设计^[4]

托砖板与炉壁板改为弹性连接结构,如图 4. 先在炉钢板上焊接角钢,再用螺栓将托砖板固定在角钢上,阻断其传热量. 为增加弹性和隔热性能,在耐火砖的缝隙、托砖板与锚固件螺栓连接结构之间,塞入一定厚度的绝热纤维材料.

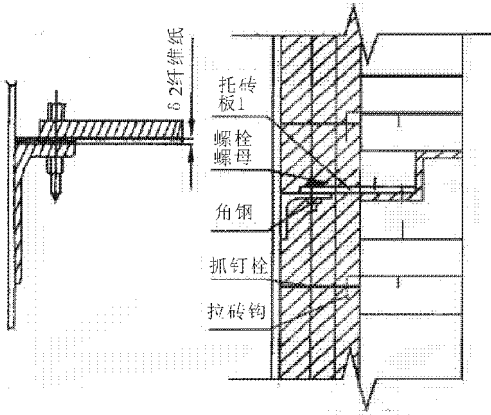


图 4 托砖架结构

3 传热数值计算与结果分析

3.1 耐火纤维导热系数的计算

查企业产品技术参数,可知原纤维模块型号为 300×300×250 mm,容重 192 kg/m³,球渣含量 14.2%;过热炉设计参数:炉衬内表面工作热面温度为 1 100℃,外壁设计温度 77℃,纤维模块平均温度 800℃.

温度大于 760℃时,纤维(稳态)导热系数是一对数曲线,据 I. C. I(英国萨菲尔氧化铝公司)对耐火纤维的测试结果,得出计算纤维热导率公式^[3]:

$$\ln \lambda = A + Bt \tag{1}$$

$$\lambda = e^{A+Bt} \tag{2}$$

查表^[6]得 A=−3.02,B=1.49×10^{−3}(竖放) 代入式(2)得:λ=2.718 28^{−3.02+1.49×10^{−3}}=0.160 7 W/m²·K (与某些公司提供的 0.16 W/m²·K 吻合)

3.2 材料各向异性导热系数的计算^[7]

设ε₁为纤维模块内任一点导热系数的最大方

向,ε₂为导热系数的最小方向,最大与最小的导热系数分别为λ₁、λ₂,材料为均质,导热系数随方向连续变化,则ε₁垂直于ε₂,ε₁和ε₂称为导热系数的主方向.

利用傅里叶定律,可得到在坐标系(ε₁、ε₂)下的热流密度向量为:

$$\vec{q} = -\lambda_1 \frac{\partial t}{\partial \epsilon_1} \vec{i}_{\epsilon_1} - \lambda_2 \frac{\partial t}{\partial \epsilon_2} \vec{j}_{\epsilon_2} \tag{3}$$

在坐标系(ε₁、ε₂)下:

$$\overrightarrow{grand_t} = \frac{\partial t}{\partial \epsilon_1} \vec{i}_{\epsilon_1} + \frac{\partial t}{\partial \epsilon_2} \vec{j}_{\epsilon_2} \tag{4}$$

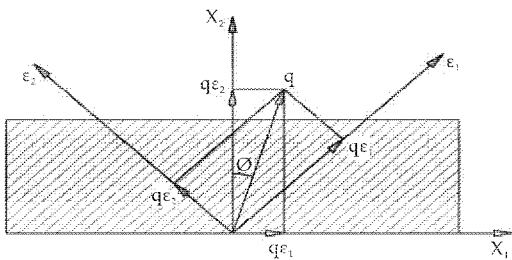


图 5 纤维模块导热模型

同一纤维模块中温度梯度及热流密度的大小和方向与坐标系无关. 设β为x₁与ε₁的夹角,由于纤维中的温度场是一维的,通过坐标变换得到:

$$q_{x1} = (\lambda_1 - \lambda_2) \sin \beta \cos \beta \frac{t_{w1} - t_{w2}}{\delta} \tag{5}$$

$$q_{x2} = (\lambda_1 \sin^2 \beta - \lambda_2 \cos^2 \beta) \frac{t_{w1} - t_{w2}}{\delta} \tag{6}$$

$$|\vec{q}| = \sqrt{q_{x1}^2 + q_{x2}^2} \tag{7}$$

q[→]与温度梯度方向的夹角φ满足:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{q_{x1}}{q_{x2}} = \frac{(\lambda_1 - \lambda_2) \sin \beta \cos \beta}{\lambda_1 \sin^2 \beta + \lambda_2 \cos^2 \beta} \tag{8}$$

对于炉体的导热而言,有实际意义的纤维导热量是q_{x2},记表观导热系数:

$$\lambda^* = \lambda_1 \sin^2 \beta + \lambda_2 \cos^2 \beta \tag{9}$$

由上一节得出λ₂=0.160 7 W/m²·K,主方向λ₁比λ₂大20%~30%^[2],取

$$\lambda_1 = 1.25 \times \lambda_2 = 0.123\ 9\ \text{W/m}^2 \cdot \text{K}$$

改进后纤维模块的导热系数为

$$\lambda^* = (0.160\,7 + 0.123\,9)/2 = 0.142\,32\,\text{W/m}^2 \cdot \text{K}$$

3.3 炉壁传热模型的计算(炉子外壁温度)

热流密度^[8]:

$$q = \frac{t_i - t_o}{\frac{\delta_1}{\lambda_1} + \frac{\delta_2}{\lambda_2} + \frac{\delta_3}{\lambda_3} + \dots} \quad (10)$$

炉衬外表面对空气的表面传热系数^[6]:

$$\alpha = 9.3 + 0.06T \quad (11)$$

对于采用倾斜型纤维模块的炉墙设计做出计算如下:

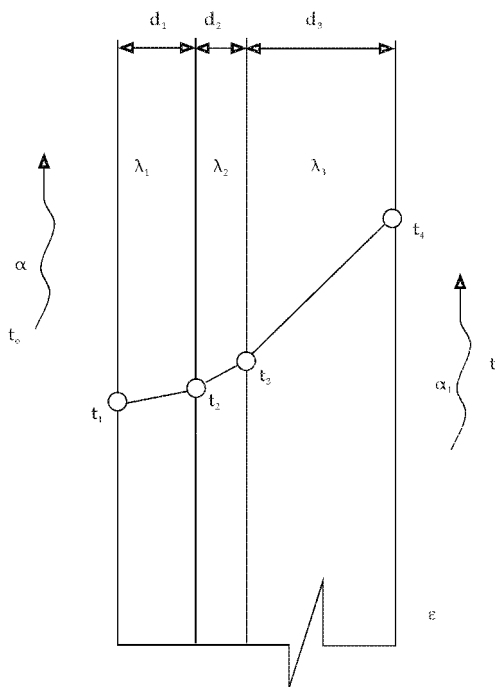


图 6 纤维模块传热模型

设计参数:侧壁热面 $t_i = 1\,100\,^{\circ}\text{C}$;壁外空气 $t_o = 20\,^{\circ}\text{C}$;炉膛温度 $t_i = 1\,260\,^{\circ}\text{C}$,由外向内依次是炉钢板、高纯型纤维平铺层、含锆型纤维模块层;厚度依次是 $d_1 = 200\,\text{mm}$ 、 $d_2 = 50\,\text{mm}$ 、 $d_3 = 250\,\text{mm}$;导热系数依次是 $\lambda_1 = 20\,\text{W/m}^2 \cdot \text{K}$ 、 $\lambda_2 = 0.16\,\text{W/m}^2 \cdot \text{K}$ (平均温度 $250\,^{\circ}\text{C}$)、 $\lambda_3 = 0.142\,\text{W/m}^2 \cdot \text{K}$,如图 6;计算壁厚时,由于外壁温度未知,由于热流量不变,表面传热热流量应该等于热传导的热流量;假设锚固件等的热损失与未改进情况相同,为 $\Delta = 45\,\text{W/m}^2$,则有等式:

$$q = (1\,100 - t_1)/(0.2/20 + 0.05/0.16 + 0.25/0.142) = (t_1 - 20) \times 13.15 + 45$$

估算外壁温度为: $t_1 = 54.7\,^{\circ}\text{C}$

表面传热量:

$$q = (t_1 - t_o)\alpha = 47.5 \times 13.35 + 45 = 508\,\text{W/m}^2$$

炉壁温度由原来设计的 $77\,^{\circ}\text{C}$ 降低到 $54.7\,^{\circ}\text{C}$,而且还是假设锚固件热损失与未改进情况相等,而本方案锚固件结构由之前的单孔吊挂结构改为钢丝绳滑动吊挂结构,锚固件的热损失大大减小.如果考虑到锚固件热损失的减小量,外壁温度将会更低.另外表面传热量比未改进情况下的 $701\,\text{W/m}^2$ 降低到 $508\,\text{W/m}^2$,保温效果明显.

4 结论

(1)通过计算得到倾斜型纤维模块的有效导热系数.结果证明,基于“各向异性材料的导热系数有方向性”这一理论而设计的倾斜型纤维模块,其有效导热系数明显减小,即炉衬热阻增大.

(2)通过改进纤维模块结构,炉壁温度由原来设计的 $77\,^{\circ}\text{C}$ 降低到 $54.7\,^{\circ}\text{C}$,炉壁热损失也由未改进情况的 $701\,\text{W/m}^2$ 降低到 $508\,\text{W/m}^2$.

(3)改进后的结构材料用量不变,结构稳定性更强,固定钢丝绳的螺栓数目不变,仅加工工艺稍复杂,但较之热量损失折合成能源的费用较小,因此该设计可行.

参考文献

- [1] 王曙明. 苯乙烯蒸汽过热炉耐火衬里技术改造[J]. 齐鲁石油化工, 2006, 34(2): 214-217.
- [2] 王曙明. 苯乙烯蒸汽过热炉耐火衬里故障分析与改造[J]. 石油化设备, 2006, 11(35): 86-89.
- [3] 张克铭. 耐火纤维应用技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.
- [4] API 560, Fired Heaters for General Refinery Service[S]. 2001.
- [5] 徐维忠. 耐火材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1992.
- [6] Ward Roberts 著. 刘敬琨, 祖耐译. Styrene[M]. 科学出版社, 1958: 1-10.
- [7] 孙德兴. 高等传热学-导热与对流的数理解析[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2004: 12-15.
- [8] 石油化学工业部炼油设计院 北京石油化工总厂设计院. 炼油厂管式加热炉设计手册(下)[M]. 上海: 上海化学工业设计院石油化工设备设计建设组, 1977: 502-511.

* 文章编号:1000-5811(2013)01-0111-04

基于 Workbench 的立体车库钢架稳定性分析

韩兵兵, 张功学, 贾争宪

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:杆件或桁架结构在承受压力的情况下,如果有外来的扰动很容易发生失稳,失稳部件将会导致整体结构的破坏,从而发生事故.本文通过对立体车库的车架结构进行屈曲分析,得知车架的主要失稳部位发生在前后面中间立柱、中间立柱附近的拉杆和两侧面的拉杆;共同失稳有两种趋势,随着载荷的增加,前后中立柱及其附近拉杆自上而下逐步发生失稳,而车架两侧的拉杆自下而上发生失稳;对于迎面向,纵向 H 型立柱表现最优,矩形次之,横向 H 型最差;对于方形立体车库,矩形最优.

关键词:立体车库;失稳;屈曲分析;屈曲模态;载荷因子

中图法分类号:TH12 **文献标识码:**A

Stability analysis of mechanical parking system based on ANSYS workbench

HAN Bing-bing, ZHANG Gong-xue, JIA Zheng-xian

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

Abstract: When a bar or truss system is under a large range of pressure, a outside disturbance will make it lost its stability, the unstable part will lead to the destroy of the whole system, so that an accident happen. In this paper, it finds out different buckling modes leading to the instability of mechanical parking system and compares stability of frame columns with different shape, then pushes out a new method according to the law. The law found out in the paper can provide a basis for the analysis of same kind system and provide the basis for the choice of truss-system materials.

Key words: mechanical parking system; instability; buckling analysis; buckling modes; load multiplier

0 引言

立体车库是随着经济的发展,城市人口和车辆增多,停车问题出现后的新型车库,它有着占地少、停车多、投资少、停车方式先进等优点,但其整体为桁架结构,各杆件均承受拉力或压力的作用,在外

界扰动作用下很容易发生失稳^[1-4].失稳现象会出现在各种承受压力的杆件或桁架系统中,包括立体车库的钢架结构,当钢架中的某个支撑杆或拉杆失稳时,将影响整体的稳定性,甚至导致整体的破坏.因此,在对车库钢架结构进行设计过程中,若不考虑细长杆的失稳现象是很危险的,以往的设计通过

* 收稿日期:2012-12-11
作者简介:韩兵兵(1988—),男,吉林长春人,在读硕士研究生,研究方向:故障诊断与维修,力学及机械振动

经验判断或简单的弯曲刚度计算,但对不同类型钢材的特性来估测使用,并没有详尽的分析与依据^[5].对整体进行有限元屈曲分析,可以找出容易失稳部位与失稳的先后顺序,根据失稳规律可以对钢架的局部进行强化或结构改进,从而增加车库的稳定性,因此这样的分析是十分必要的.

1 立体车库车架有限元模型的建立

1.1 结构数据采集

以普通立体车库车架为参考,取载车量为五层六列,车架由 6 根立柱、20 根横梁、10 根纵梁和数个拉杆组成,省略车架外围部件、联接部位螺栓、构件倒角等细节,建立立体车库车架模型.车架各构件的具体参数如表 1 所示.

表 1 车架主要部件参数

序号	名称	参数
1	横梁	HN 300×150×6.5×9 L=7 870 mm
2	纵梁	20a 工字钢 L=6 247 mm 矩形立柱:200×200×8 方管 Q235
3	立柱	H 型钢立柱:300×200×10×8 L=8 800 mm 中立柱:L=9 100 mm
4	拉板	70×70×8 角钢

1.2 有限元模型

利用三维建模软件建立简化后模型如图 1 所示.

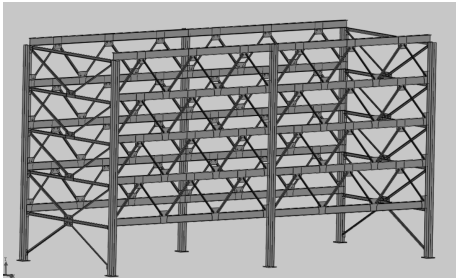


图 1(a) 矩形立柱车架简化模型

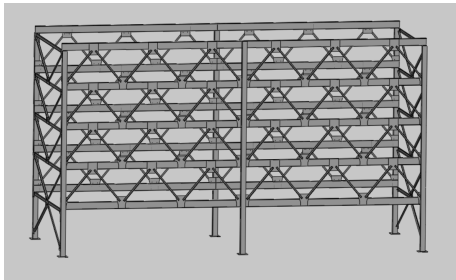


图 1(b) H 型车架 简化模型

图 1 利用三维建模软件建立简化后模型
模型材料为 Q235,材料属性如表 2 所示.

表 2 车架材料属性

材料	弹性模量 E	泊松比 μ	密度
Q235	203GP	0.3	7 850 kg/m ³

2 车架稳定性分析

2.1 网格划分及载荷的定义

对整体结构选用三维有限元单元,根据划分网格时规则构件采用六面体单元,不规则形状采用四面体的原则进行网格划分,矩形立柱的节点数和单元数为:549 279 Nodes, 277 454 Elements. 矩形立柱车架的网格划分如图 2 所示.

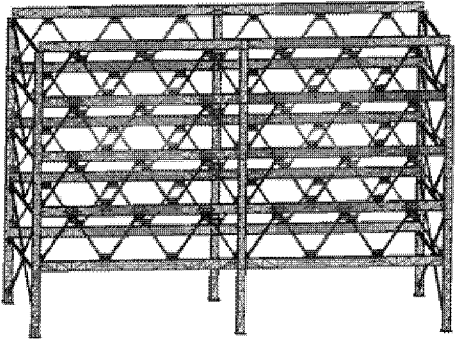


图 2 矩形立柱车架的网格划分

对车架进行载荷的定义,采集的载荷参数如下:系统总承重 2 000 kg×30 =60 000 kg,托盘重量 2 000×30=60 000 kg,总自重约 58 000 kg.载荷加载在车轮所在的横梁对应的四点处,均布载荷.分析过程中考虑风载荷对车架的影响,取十级风速为 28 m/s,加载到车架的正面,根据伯努力方程及流体力学知识得风压:

$$W = \frac{1}{2} \frac{r}{g} v^3 = \frac{v^2}{1\,630} \text{KN/m}^2 \quad (1)$$

其中:W 表示风压;r 表示空气的重度, $r=\rho\times g$;v 表示风速.

将十级风速 28 m/s 代入得风压为 481 Pa,取车架的正面面积为 112 m² 得风载荷 53.872 KN.

由于车架和底面采用地脚螺栓联接,设置约束时定义为固定约束^[6,7].

汇总载荷及约束参数如表 3 所示.

表 3 载荷及约束汇总表

序号	名称	参数
1	固有载荷	车重+托盘重量=4 t
2	风载荷	十级风速 28 m/s 产生压强 481 Pa 正面压力 53.872 KN
3	固定约束	将立柱底面定义为固定约束

综合上述载荷参数加载方式如图 3 所示.

2.2 车架屈曲模态分析

在上述载荷及约束的条件下,对矩形立柱、H

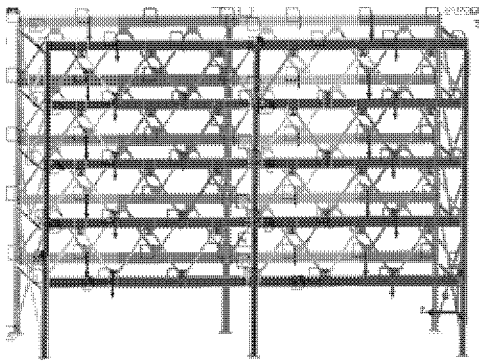


图 3 载荷及约束定义

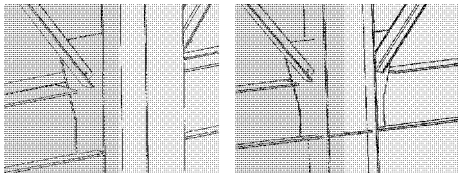


图 4(a) H 型纵向 图 4(b) H 型横向
图 4 H 型立柱不同布局形式图

型(纵)立柱车架(如图 4(a)所示)、H 型(横)立柱车架(如图 4(b)所示)3 种形式进行屈曲模态分析和比较. 不同类型立柱的车架在相同载荷作用下会产生不同的效果,分析过程中,我们可以得出相同载荷作用下不同立柱车架的载荷因子 μ ,以此来对不同立柱进行评价^[8,9].

$$F_s = F \times \mu \tag{2}$$

式中 F_s 表示临界载荷, F 为加载的实际载荷, μ 为载荷因子.

通过分析,得出载荷因子汇总如表 4 所示.

表 4 不同立柱车架的载荷因子汇总表

Mode	1 阶	2 阶	3 阶	4 阶
矩形立柱载荷因子	2.804 5	3.256 9	5.321 1	5.885 1
纵向 H 型钢立柱	4.413 9	5.087 7	5.274 7	7.035 6
横向 H 型钢立柱	1.419	1.798 7	2.916 3	3.462
Mode	5 阶	6 阶	7 阶	8 阶
矩形立柱载荷因子	7.323 4	8.096 1	9.950 2	12.129
纵向 H 型钢立柱	11.565	11.701	12.235	12.512
横向 H 型钢立柱	5.050 4	5.392 8	6.873 9	8.423 2

分析 H 型钢纵向放置形式的屈曲模态如图 5 所示.

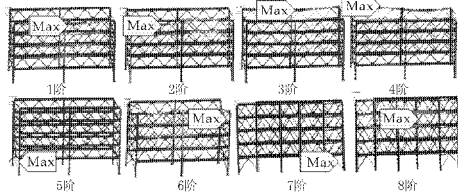


图 5 纵向 H 型钢立柱车架 1~8 阶模态云图

分析 H 型钢横向放置形式的屈曲模态如图 6 所示.

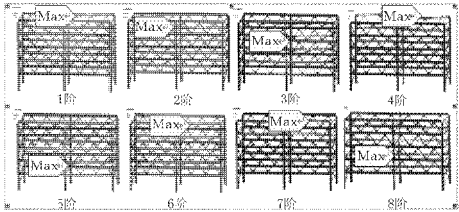


图 6 横向 H 型立柱布置 1~8 阶模态云图

图中标识位置为屈曲位置,Max 标识为钢架外前面和左面,max 表示钢架后侧面和右面,通过载荷因子汇总表和各阶不同模态云图,我们可以观察车架的屈曲位置和安全系数^[10].

2.3 屈曲分析结果

通过分析得出不同屈曲模态的阶数下的变形位置如图 5、6 所示,并得出结果:

(1)分析各种立柱车架的共同失稳规律,发现车架的主要失稳部位有:前后面中间立柱、中间立柱附近拉杆和两侧面的拉杆. 共同失稳有两种趋势,随着载荷的增加,前后中立柱及其附近拉杆自上而下逐步发生失稳,而车架两侧的拉杆自下而上发生失稳.

(2)两种失稳趋势先出现在前后面,随后出现侧面失稳.

(3)通过对比可以发现

①在竖直方向的负载和正面风载荷的作用下,纵向 H 型钢的立柱表现最好,矩形立柱次之,横向 H 型立柱最差.

②在正面的风载荷作用下,在立柱上会产生弯矩,纵向安装的立柱更能抵抗弯矩,故正面自上向下失稳得到抑制,而两侧自下而上的失稳提前出现;绘制不同类型立柱的屈曲曲线图如图 7 所示.

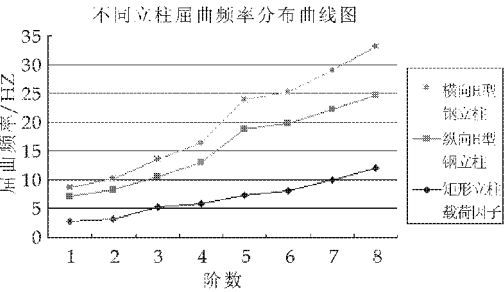


图 7 不同立柱屈曲频率曲线图

通过图 7 中对比曲线可以看出,不同类型的立柱的钢架结构稳定性是不同的. 设计时需谨慎使用.

③矩形立柱的综合性能较好,正面和侧面的失稳交替出现.

④横向安装的 H 型立柱在侧面抗弯能力较

强,正面抗弯能力差,故在正面风载作用下失稳主要出现在正面.

注:不同立柱的截面积近似相等,矩形截面积 $6\,144\text{ mm}^2$,H 型截面积 $6\,040\text{ mm}^2$.

3 结束语

论文对立体车库的钢架结构进行了稳定性分析,通过对屈曲频率、屈曲位移和屈曲位置的分析得知:车架的主要失稳部位发生在前后面中间立柱、中间立柱附近拉杆和两侧面的拉杆;共同失稳有两种趋势,随着载荷的增加,前后中立柱及其附近拉杆自上而下逐步发生失稳,而车架两侧的拉杆自下而上发生失稳;对于迎面向,纵向 H 型立柱表现最优,矩形次之,横向 H 型最差;对于方形立体车库,矩形最优.这些结论在车库钢架设计中可以起到很好的辅助和指导作用.

参考文献

[1] 丁 美. 结构稳定性分析中 ANSYS 的应用[J]. 低温建筑技术, 2003,96(6):42-44.

[2] 高 超,郭建生. 圆钢结构稳定性的有限元分析[J]. 武汉理工大学学报信息与管理工程版,2011,3(3):420-423.

[3] 郑夕健,谢正怡,张国忠. 基于 ANSYS 的塔式起重机结构稳定性分析[J]. 建筑机械, 2004,23(21):76-79.

[4] 张功学,韩兵兵. 加工中心立柱与螺栓连接对立柱静刚度的影响[J]. 制造技术与机床, 2012,57(6):79-82.

[5] 张启君. 立体车库的主要型式及技术特点[J]. 机电产品开发与创新,1999,12(55):8-10.

[6] 贺拥军,杨承超,周绪红. 立体车库的结构形式及应用与发展[J]. 建筑科学与工程学报, 2009,26(4):30-35.

[7] 刘丽娜. 浅谈立体车库的特点及其应用[J]. 智能建筑与城市信息,2007,14(12):96-100.

[8] 付翠红,关景泰. 立体车库发展的现状与挑战[J]. 机械设计与制造,2005,43(9):156-157.

[9] 白玉铭. 垂直循环式立体车库设计研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工程大学, 2007.

[10] 李 兵,何正嘉,陈雪峰. ANSYS Workbench 设计、仿真与优化[M]. 北京:清华大学出版社,2008.

(上接第 85 页)

参考文献

[1] 焦凌梅,袁 唯. 改善山羊乳风味的方法研究[J]. 中国乳业,2006,27(6):56-57.

[2] Haenlein, G. F. W., Park, Y. W. Handbook of milk of non-bovine mammals[M]. Washington, D. C: Blackwell Publishing,2006.

[3] Cerbulis, J., Parks O. W., Farrell H. M. Composition and distribution of lipids of goat's milk[J]. J. Dairy Sci. 1982, 65(12):2 301-2 307.

[4] Jenness, R. Composition and characteristics of goat milk [J]. J. Dairy Sci. 1980, 63(10):1 605-1 630.

[5] 曹斌云,罗 军,姚军虎,等. 山羊奶的营养价值与特点[J]. 畜牧兽医杂志,2007,26(1):49-51.

[6] 陈建明,冯建忠,张居农. 山羊奶营养及加工工艺特性[J]. 中国奶牛,2009,27(4):42-44.

[7] 王引泉,郝丽霞,石 刚. 羊奶的营养与食疗特性[J]. 畜牧兽医杂志,2010,29(1):66-67.

[8] 王定越,徐刚毅. 中国奶山羊发展存在的问题与对策[J]. 四川畜牧兽医,2005,32(10):9-10.

[9] 李 静,许晓曦,滕国新. 羊奶膻味脂肪酸代谢调控研究[J]. 食品工业科技,2010,32(4):402-404.

[10] 刘蒙佳,周 强. 羊乳与牛乳理化特性比较[J]. 饮料工业,2010,13(4):11-13.

[11] ImranM, KhanH, Hassan SS, et al. Physicochemical characteristics of various milk samples available in Pakistan [J]. Zhe-jiang Univ SciB, 2008,9(7):546-551.

[12] 郭抗抗,张彦明,徐 浩,等. 关中奶山羊乳主要成分的质量分数及理化特性研究[J]. 中国乳品工业,2006,34(9):16-19.

[13] 姜雪元,张树坤,张源淑. 乳脂肪及其影响因素[J]. 中国畜牧兽医,2011,38(7):23-26.

[14] 张丽萍,金俊浩. 牛乳中脂肪、密度、干物质之间的相关关系测算[J]. 中国乳品工业,1999,27(2):15-17.

* 文章编号:1000-5811(2013)01-0115-06

基于 EMD 和分形的齿轮箱故障特征提取

李建毅¹, 石林锁¹, 滕明春¹, 何原飞²

(1 第二炮兵工程大学 五系, 陕西 西安 710025; 2. 西安电子科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710071)

摘 要:在齿轮箱齿轮振动信号处理中,可将经验模式分解(Empirical Mode Decomposition, EMD)和分形技术结合在一起. 先进行 EMD 分解,并针对 EMD 的端点效应问题提出了基于最小能量误差的端点效应抑制方法;计算各 IMF 分量的分形维数,根据同类故障具有相似特征,主要表现在模式空间上距离相近,从而利用未知故障网格维数与已知故障网格维数的距离远近来对故障类型进行判断. 实验验证结果表明:通过比较网格维数,能有效判断故障的类型,该方法大大简化了故障诊断过程.

关键词:经验模态分解;端点效应;分形维数;齿轮箱;故障诊断

中图法分类号:TH17 **文献标识码:**A

Extraction of transmission bearing fault characters based on EMD fractal technology

LI Jian-yi¹, SHI Lin-suo¹, TENG Ming-chun¹, HE Yuan-fei²

(1. Department No. 5, The Second Artillery Engineering Institute, Xi'an 710025, China; 2. College of Mechanical and Electrical Engineering, Xidian University, Xi'an 710071, China)

Abstract:During gearbox gear vibration signal processing, combines the empirical mode decomposition with fractal method. First with EMD end effect based on the minimum energy error suppression method for end effects of EMD. According to the fact that similar failures have similar characteristics and their distance was near in the pattern space, calculate the gridding dimension of IMF component. Then the fault type was judged by using the distance from the unknown faults gridding to known faults grid gridding dimension. Experiments show that the method can greatly simplifies the troubleshooting process.

Key words:EMD; end effects; fractal dimension; gearbox; fault diagnosis

0 引言

齿轮是齿轮箱的重要组成部分,齿轮发生故障时,振动信号包括固有频率,轴旋转频率、啮合频率,噪声等常常是非平稳,非线性的. 表现齿轮故障特征的信号非常微弱,故障特征信号被设备的工频振动、传递环节调制和噪声干扰所淹没,信噪比低,振动信号具有明显的时变非平稳特性. 时变非平稳信号处理方法主要是时频分析,包括小波变换、短时傅里叶变换、双线性时频分析和经验模态分解(Empirical Mode Decomposition, EMD)等^[1].

如何能消除噪声,又能较好地分析非平稳、非线性复杂信号,提取故障特征的关键方法可运用

* 收稿日期:2012-11-25

基金项目:国家自然科学基金项目(50915028)

作者简介:李建毅(1989—),男,贵州贵阳人,在读硕士研究生,研究方向:机械状态检测与故障诊断.

EMD 方法. EMD 作为一种自适应信号的时频处理方法, 具有分解完备性、自适应性、滤波性、时间尺度滤波特性等, 从根本上解决了用基函数拼凑信号带来的固定基函数、最佳基的选择、恒定多分辨率以及能量泄露等问题, 更适于非线性非平稳信号的处理^[2].

在对信号进行 EMD 处理后, 如何提取和刻画齿轮箱故障特征信号成为问题的关键. 针对齿轮箱振动信号具有自相似性和无标度性, 本文将引入分形维数来刻画齿轮箱的故障信号.

本文在改进 EMD 算法的基础上, 将其与分形理论相结合, 分析齿轮箱齿轮故障, 有效地提取出齿轮箱齿轮在不同故障状态的故障特征, 为齿轮箱齿轮的故障诊断提供了重要手段.

1 经验模态分解

EMD 的本质是将一时间序列的信号分解成不同时间尺度的 IMF 分量, 所谓 IMF 分量必须满足两个条件:

(1) 对于一系列数据, 极值点(包含局部极大值点 $\{X_{\max}(i), i = 1, 2, \dots, N_{\max}\}$ 、局部极小值点 $\{X_{\min}(i), i = 1, 2, \dots, N_{\min}\}$)和过零点数目 N_{zeros} 必须相等或至少相差一点, 即 $|N_{\max} + N_{\min} - N_{\text{zeros}}| \leq 1$.

(2) 在任意时间点 t_i 上, 由局部极大值点构成的上包络线 $x_{\max}(t_i)$ 和局部极小值点构成的下包络线 $x_{\min}(t_i)$ 的平均值为零, $(x_{\max}(t_i) + x_{\min}(t_i))/2 = 0, t_i \in [t_a, t_b]$, 即信号关于时间轴局部对称.

对于信号 $x(t)$, 其 EMD 算法分解过程如下^[3]:

Step1 设 $x(t)$ 是任意离散时间序列, 求 $x(t)$ 的所有极大值点和极小值点.

Step2 用三次样条函数法分别对极大值点序列和极小值点序列进行插值, 得到信号的上下包络线 $e_+(t)$ 和 $e_-(t)$.

Step3 计算平均包络线: $m(t) = (e_+(t) + e_-(t))/2$, 并提取信号的细节 $d(t) = x(t) - m(t)$.

Step4 判断 $d(t)$ 是否满足 IMF 的两个条件, 若不满足, 记 $x(t) = d(t)$, 重复步骤(1)~步骤(4), 直至满足条件. 此时, $d(t)$ 为一个 IMF, 记为 imf_1 .

Step5 记 $r_1(t) = x(t) - imf_1$ 为新的待分解信号, 重复步骤(1)~步骤(4), 得到第二个 IMF, 记作 imf_2 , 此时, 余项为 $r_2(t) = r_1(t) - imf_2$. 重

复上述步骤, 直到得到余项 $r_i(t)$ 为一个单调信号或小于某个阈值, 分解结束.

EMD 算法最终 $x(t)$ 可以分解为 I 个 IMF 和一个余项, 记作:

$$x(t) = \sum_{i=1}^I imf_i + r_n$$

式中 r_n 称为残余函数, 代表信号的平均趋势.

EMD 分解是将模式分量从高频到低频逐次分离, 其本质是一个自适应二进滤波器组的滤波器. 得到的分量是满足完备性和几乎正交性的, 由于没有固定先验基底, 避免了主观干扰, 实现完全数据驱动的信号分解. 可变的瞬时幅值和瞬时频率不但很大程度上改进了信号分解效率, 而且使 EMD 非常适合分析非平稳非线性信号.

2 EMD 端点效应抑制

在用 EMD 对齿轮振动信号的分析中, 由于我们采集信号和分析信号不可能是无限长, 当对信号进行三次样条插值的时候, 由于不能确定两端点是否为极值点, 可能会使信号的上下包络在端点处严重斋乱, 出现数据拟合误差, 这种由于端点处出现摆动进而破坏整个数据特性的行为称为“端点效应”. 对有限长信号的分析或处理, 无可避免地要遇到端点效应问题.

针对齿轮振动信号为周期信号的特点, 本文提出一种基于能量误差的端点效应抑制方法, 从原信号内部选一端与端点处波形和趋势最相似的一端波形对端点进行延拓.

相关性分析是指对两个或多个具备相关性的变量元素进行分析, 进而衡量两个变量因素的相关密切程度. 在信号处理中, 相关函数描述了两个相关函数或一个信号自身波形不同的相关性, 揭示了信号波形的结构特性, 所以在理论上我们可以用相关性来比较两个波形的相似程度.

假定两个信号 $x(t), y(t)$, 可以引入一个时间 τ 有关的量 $\rho_{xy}(\tau)$, 称为相关系数

$$\rho_{xy}(\tau) = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x(t)y(t-\tau)dt}{\left[\int_{-\infty}^{+\infty} x^2(t)dt \int_{-\infty}^{+\infty} y^2(t)dt\right]^{1/2}}$$

选择合适的倍数 a , 使

$$a \cdot y(t) \approx x(t)$$

在这里引入能量误差的概念,

$$Q = \frac{1}{T} \int_0^T [x(t) - ay(t)]^2 dt$$

采用类似判断函数正交性的方法来通过判断

最小能量误差来求波形相似,具体方法如下:倍数 a 的选择必须要保证能使能量误差为最小,通过对函数求导求极值可以求得最小的 a .

$$dQ/da = 0$$

当 a 为 $x(t) \cdot y(t)$ 在时域的积分与 $y(t) \cdot y(t)$ 在时域的积分比值时可以满足条件,在此条件下的误差能量是可能所有条件下最小的. 定义 $x(t)$ 与 $y(t)$ 的相关数为 ρ , 定义相对误差能量为

$$Q_s = 1 - \rho_{xy}(\tau)^2$$

Q_s 就可以用来表征两波形的相似程度. 在故障诊断中采集的信号都是能量有限信号,对于能量有限的信号而言,能量是确定的,相关系数 ρ 的大小只由 $x(t) \cdot y(t)$ 的积分所决定. 如果两个信号相互独立无线性关系,两函数 $x(t) \cdot y(t) = 0$, 故 $\rho_{xy}(\tau) = 0$, 即两信号波形相似度最差,不相关;两函数 $\rho_{xy}(\tau) = 1$, 则误差能量为 0, 说明这两信号相似度很高,是线形相关. 因此可以把 $\rho_{xy}(\tau)$ 作为两个信号波形的相似性(或线形相关性)的一种度量是完全有理论依据的、且合理的.

通过最小能量误差相关法在信号内部寻找与端点处信号变化趋势相关度最高的一段子波形,由此找到的相关度最高的一段子波形的极值点位置、大小以及变化趋势与端点处信号变化趋势具有良好的相关性,因此,可以以此段波形的包络线来重新刻画端点处的包络线. 子波形选取方法如下^[4].

设离散信号 $X(t) = [x(t_1), x(t_2), x(t_3), \dots, x(t_n)]$, 共有 n 个离散数据点,其中, $t_i - t_{i-1} = \Delta t$, Δt 为采样间隔. 共有 m 个极大值点和 p 个极小值点,分别表示为:

极大值: $indmax = [indmax(1), indmax(2), \dots, indmax(m)]$.

对应的时间: $t_{max} = [t_{max1}, t_{max2}, \dots, t_{maxm}]$.

极小值: $indmin = [indmin(1), indmin(2), \dots, indmin(p)]$.

对应的时间: $t_{min} = [t_{min1}, t_{min2}, \dots, t_{minp}]$.

待分解对象左端点,对于上包络线,用 k 表示从 $x(t_1)$ 到 $x(t_{max2})$ 的离散数据点个数,原信号左端点至第二个极大值点信号序列数据为研究对象 $X_1(t)$.

$$X_1(t) = [x(t_1), \dots, x(t_{max1}), \dots, x(t_{max2})]$$

在原信号内以每个极大值点(除左端第一个极大值点)为右端点,并取子波形 $X_k(t)$ 为

$$X_k(t) = [x(t_{maxi-k}), \dots, x(t_{maxi})]$$

对于下包络线,用 l 表示从 t_1 到 t_{min2} 的离散数据点个数,左端点至第二个极小值点信号序列为研

究对象 $X_2(t)$.

$$X_2(t) = [x(t_1), \dots, x(t_{min1}), \dots, x(t_{min2})]$$

以原信号每个极小值点(除左端第一个极小值点)为右端点,并取子波形 $X_j(t)$ 为

$$X_l(t) = [x(t_{minj-1}), \dots, x(t_{minj})]$$

待分解对象右端点,对于上包络线,原信号倒数第二个极大值点至右端点信号序列数据为研究对象 $X_3(t)$.

$$X_3(t) = [x(t_{max(m-2)}), \dots, x(t_{max(m-1)}), \dots, x(t_n)]$$

在原信号内以每个极大值点(除倒数第一个极大值点)为左端点,用 k_1 表示从 $x(t_{max(m-2)})$ 到 $x(t_n)$ 的离散数据点个数,并取子波形 $X_{k_1}(t)$ 为

$$X_{k_1}(t) = [x(t_{maxi}), \dots, x(t_{maxi+k_1})]$$

对于下包络线,原信号倒数第二个极小值点至右端点信号序列数据为研究对象 $X_4(t)$.

$$X_4(t) = [x(t_{min(p-2)}), \dots, x(t_{min(p-1)}), \dots, x(t_n)]$$

以原信号每个极小值点(除倒数第一个极小值点)为左端点,用 l_1 表示从 $x(t_{min(p-2)})$ 到 $x(t_n)$ 的离散数据点个数,取子波形为 $X_{l_1}(t)$.

$$X_{l_1}(t) = [x(t_{minl}), \dots, x(t_{minl+l_1})]$$

以研究对象与待选子波形的相关度作为子波形选取的标准,能量误差 Q 最小的 Q_{min} 的波形可作为匹配波形.

令 $dQ/da = 0$ 可以解出 Q 最小时的 a 为

$$a = \frac{\frac{1}{T} \int_0^T x(t)y(t)dt}{\frac{1}{T} \int_0^T x^2(t)dt}$$

此时,对应的最小能量误差为

$$Q_{min} = \frac{1}{T} \int_0^T y(t)dt \cdot \left\{ 1 - \frac{\left[\frac{1}{T} \int_0^T x(t)y(t)dt \right]^2}{\frac{1}{T} \int_0^T x^2(t)dt \cdot \frac{1}{T} \int_0^T y^2(t)dt} \right\}^2$$

$$= \frac{1}{T} \int_0^T x^2(t)dt \cdot [1 - \lambda^2]$$

其中

$$\lambda = \frac{\frac{1}{T} \int_0^T x(t)y(t)dt}{\sqrt{\frac{1}{T} \int_0^T x^2(t)dt} \cdot \sqrt{\frac{1}{T} \int_0^T y^2(t)dt}}$$

λ 称为 $x(t)$ 和 $y(t)$ 的相关系数,根据柯西—施瓦茨不等式,有 $0 \leq \lambda \leq 1$, 由式子可知 λ 越小, Q_{min} 越小,信号越相似.

式中, λ_1 表示左端点上包络相关度; λ_2 表示左端点下包络相关度; λ_3 表示右端点上包络相关度; λ_4 表示右端点下包络相关度.

$$\begin{cases} \lambda_1 = \min \frac{\sum X_1(t)X_k(t)}{\sqrt{\sum X_1^2(T)}\sqrt{\sum X_k^2(T)}} \\ \lambda_2 = \min \frac{\sum X_2(t)X_l(t)}{\sqrt{\sum X_1^2(T)}\sqrt{\sum X_l^2(T)}} \\ \lambda_3 = \min \frac{\sum X_3(t)X_{k_1}(t)}{\sqrt{\sum X_3^2(T)}\sqrt{\sum X_{k_1}^2(T)}} \\ \lambda_4 = \min \frac{\sum X_4(t)X_{l_1}(t)}{\sqrt{\sum X_4^2(T)}\sqrt{\sum X_{l_1}^2(T)}} \end{cases}$$

分别计算 $\lambda_1 \sim \lambda_4$ 取最小值对应的刻画左端点上包络的子波形、左端点下包络的子波形、右端点上包络的子波形以及右端点下包络的子波形。

3 分形维数计算

根据计算方法不同,分形维数分为 Hausdorff 维数、关联维数、盒维数和网格维数等。一维离散信号的盒维数是介于 1 和 2 之间的一个分数,信号越复杂,盒维数越大;网格维数是一种与盒维数定义等价的分形维数计算方法,适于用计算机处理^[5]。

网格维数是将欧式空间分为尽可能细的 Δ 网格,通过对离散空间上的计点数来表征数据的特征。针对振动信号的无标度性不可能无限小,选用网格维数作为特征模式可以根据需要调节 Δ 网格的大小,计算方便;其次振动信号在实践分析中基本是连续光滑的,用网格维数表示,更加直观,快捷。

分形维数能够反映振动信号的不规则性和非平稳性。实际信号采样是以离散空间点集的网格计点数进行计算的,采样间隔一定时,网格计点数的大小表现为分形维数的大小。

3.1 网格维数计算方法及仿真

常用的网格维数计算方法有平均法、最小二乘法等,本文用最小二乘法计算网格维数

$$y_k = -dx_k + b$$

其中 $k = 1, 2, \dots, K, d, b$ 为直线的斜率和截距,而 d 为分形维数。

当我们计算了 K 和测定了 $(x_k, y_k), k = 1, 2, \dots, K$ 。可以建立函数

$$f(d, b) = \sum_{k=1}^K (y_k + dx_k - b)^2$$

使这个函数获得最小值的条件为:

$$\begin{cases} \frac{\partial f}{\partial d} = 2 \sum_{k=1}^K (y_k + dx_k - b)(x_k) = 0 \\ \frac{\partial f}{\partial b} = 2 \sum_{k=1}^K (y_k + dx_k - b)(-1) = 0 \end{cases}$$

得到

$$\begin{aligned} d_N(X) &= \frac{\sum_{k=1}^N x_k y_k - \sum_{k=1}^N x_k \sum_{k=1}^N y_k}{\sum_{k=1}^N x_k^2 - \left(\sum_{k=1}^N x_k\right)^2} \\ &= \frac{\sum_{k=1}^N \log k \log N_{k\Delta} - \sum_{k=1}^N \log k \sum_{k=1}^N \log N_{k\Delta}}{\sum_{k=1}^N \log^2 k - \left(\sum_{k=1}^N \log k\right)^2} \end{aligned}$$

设实际采样时间 T (为有限量),采样间隔为 Δt ,采集振动信号为 $X(x_1, x_2, \dots, x_n), n$ 为样本序列点数, $n = \frac{T}{\Delta t}$ 。则信号的网格维数定义为

$$d_j = \frac{\ln(N_j)}{-\ln(\Delta t)}$$

$N_j = \sum [||x_{i+1}/\Delta t| - |xi/\Delta t||]_m, [x]_m$ 表示最靠近且大于 x 的整数。

实际应用中,信号采样是以离散空间点集的网格计点维数进行计算的。将欧氏空间 R_n 分为尽可能细的 Δ 网格^[6],将集合 $X(x_1, x_2, \dots, x_n)$ 离散为数字点集,用 N_Δ 表示离散空间(间距为 Δ)上的集合 X 的计点数。选取 k 个不同网格宽度 Δ_k ,得到计点数为 $N_{\Delta_k}, k = 1, 2, \dots, K$ 。可得式

$$\begin{cases} x_k = -\log(\Delta_k) \\ y_k = \log(N_{\Delta_k}) \end{cases}$$

由 $M_k(x_k, y_k)$ 构成直线的斜率,即为信号网格维数^[7]。

本文分别以正弦和余弦信号为原始采样信号,计算网格维数,选取采样周期 $\Delta t = 0.000\ 1\ (s)$,采样时间长度 $T = 1.638\ 4\ (s)$ 进行采样,采样点数 $n_{\Delta t} = \frac{T}{\Delta t} = 16\ 384$,计算结果如表 1 所示,由 y_{ks}, y_{kc} 分别为正弦和余弦信号的计点数的对数值。计算网格维数如图 1 所示。

表 1 正弦与余弦信号网格维数计算表

k	Δt	$n_{\Delta t}$	x_k	y_{ks}	y_{kc}
1	0.000 1	16 384	9.704 1	18.998 8	17.771 0
2	0.000 2	8 192	9.010 9	18.720 5	17.447 6
3	0.000 4	4 096	8.317 8	18.179 3	16.888 3
4	0.000 8	2 048	7.624 6	17.553 2	16.271 4
5	0.001 6	1 024	6.931 5	16.819 3	15.616 6
6	0.003 2	512	6.238 3	16.213 9	14.944 0
7	0.006 4	256	5.545 2	15.528 9	14.261 3
8	0.012 8	128	4.852 0	14.840 1	13.573 4
9	0.025 6	64	4.158 9	14.149 0	12.881 4
10	0.051 2	32	3.465 7	13.456 8	12.189 4
11	0.102 4	16	2.772 6	12.746 1	11.497 2
12	0.204 8	8	2.079 4	12.071 1	10.804 0
13	0.409 6	4	1.386 3	11.378 1	10.111 1
14	0.819 2	2	0.693 1	10.685 0	9.417 9

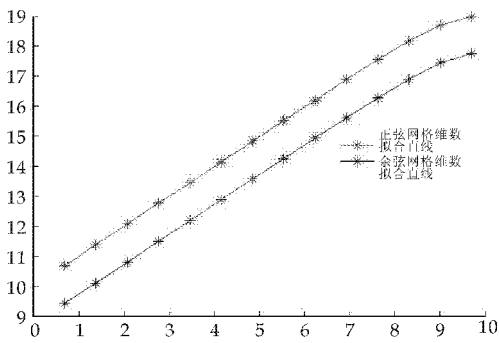


图 1 正弦与余弦信号网格维数计算图

由最小二乘法计算得出拟合直线的斜率为 $d_s = 0.9857$, $d_c = 0.9859$, 即正弦和余弦信号网格维数分别为 0.9857, 0.9859. 正弦和余弦信号的真实维数为 1, 计算的维数偏低, 与其真实维数的误差分别为 1.43% 和 1.41%, 从而说明网格维数能较准确地描述信号的维数特征.

4 利用 EMD 分形技术计算齿轮箱轴承网格维数

4.1 齿轮箱齿轮振动特性

齿轮传动的振动主要是齿轮啮合激励振动, 振动信号主要成分是啮合频率及其谐波分量. 齿轮的各种故障在运行中都具体表现为一个传动误差, 即齿轮在传递恒定扭矩时, 其输出的实际量与理论位移量之间的差值, 这个差值就构成了齿轮振动和噪音的主要激发源, 传动误差来自于齿轮加工过程等对轮齿上载荷的变化, 传动误差的变化会影响齿轮进入和脱离啮合时的碰撞力, 从而产生不同的振动峰值, 并且形成短暂时间的幅值变化和相位变化. 相应的振动与噪声功率谱图上除存在啮合频率及其各阶谐频成分, 谐波族附近出现大量边频带, 根据边带的形状, 可以分辨出齿轮存在着局部性缺陷还是分布性缺陷^[8].

4.2 齿轮箱齿轮振动信号采集

采集某变速齿轮箱的振动数据, 其中采样频率为 2 048 Hz, 电机转速为 850 r/min. 变速齿轮箱经过改造, 三个档位的齿轮均换为相同齿数的齿轮, 并且三个齿轮分别为正常、点蚀剥落和偏心齿轮, 分别记为 1 号、2 号、3 号齿轮. 4 号齿轮为人为用电火花点蚀的故障齿轮, 图 2 为齿轮的时域信号波形.

采集三个齿轮在相同工作背景下的振动信号, 试验中为减少其他因素影响, 计算其网格维数. 这里特别需要说明, 由于信号噪声对网格维数影响很大, 故而在计算前要用小波消噪对信号进行预处理, 以提高信号信噪比^[9].

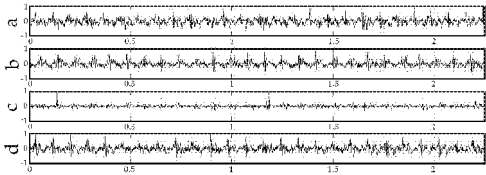


图 2 1 至 4 号齿轮的振动信号时域波形

4.3 齿轮振动信号网格维数的计算

由于齿轮振动的固有频率较高, 这里主要研究齿轮的低频特征. 电机转速为 800 r/min 可知, 齿轮的旋转频率为 25 Hz, 而齿轮故障特征通常表现在旋转频率的倍频, 故齿轮故障特征主要集中在振动信号的低频部分. EMD 分解以时间为特征尺度将信号自适应地分解为由高频到低频的不同频带. 将采集到的齿轮振动信号进行 EMD 分解, 得到的各阶 IMF 分量和残余分量. 4 号齿轮的 IMF 分解如图 3 所示.

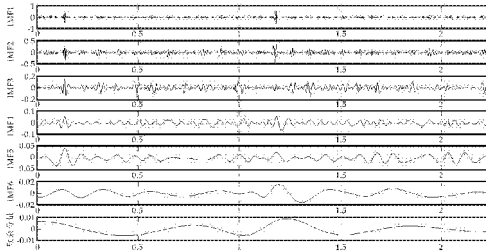


图 3 4 号齿轮信号经过 EMD 分解后各阶 IMF 分量及残余分量

从图 3 中可以看出, 该振动信号经过 EMD 分解后, 分解出 6 阶 IMF 分量和一个残余分量. 由于 EMD 分解是将模式分量从高频到低频逐次分离, 信号中最重要的成分都集中在前几个分量中^[10]. 而齿轮信号为高频, 从图 3 可以看出, 后两个模式分量的幅值较小, 频率较低, 因此, 为了减少计算量, 且不丢失主要信息, 本文将其视为噪声成分. 本文选择前 4 阶 IMF 进行网格维数计算, 如表 3 所示.

表 3 信号的网格维数

齿轮编号	原始信号	IMF1	IMF2	IMF3	IMF4
1	1.633 2	1.332 5	1.372 4	1.426 5	1.145 2
2	1.620 2	1.330 6	1.281 2	1.321 2	1.145 3
3	1.557 6	1.318 9	1.054 5	1.130 5	1.011 7
4	1.593 4	1.325 9	1.265 2	1.285 2	1.090 4

为了更直观地表示出分解的 IMF 分量的网格维数, 可用图将其表示出来, 如图 4 所示.

由图 4 可以看出 4 号齿轮的网格维数与 2 号距离最近, 它们都为点蚀故障, 该实验结果与实际结果相符.

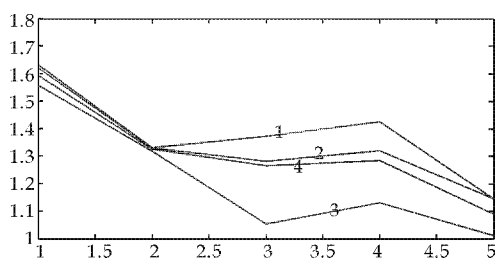


图 4 网格维数图

5 结论

振动信号具有分形的自相似性和无标度性,可用网格维数来表征两个振动信号的特征.针对齿轮箱振动信号信噪比小,本文采用 EMD 对信号进行自适应滤波处理,并提出了基于最小能量误差的端点效应抑制方法,对端点进行了处理,分解得到若干 IMF 分量,然后选择包含故障信息的 IMF 分量重构,求重构信号的网格维数,比较信号网格维数来判断故障类型,并通过实验验证.

实验表明:(1)网格维数可以作为特征量来判断转子系统的工作状态和故障类型;(2)EMD 和分形维数相结合的齿轮箱故障诊断方法,能很好地判断故障,且能简单快捷地判断出故障类型.

参考文献

- [1] N. E. Huang. The empirical mode decomposition and the hilbert spectrum for nonlinear and non-stationary time series analysis[J]. Proceedings of the Royal society of London, Series A, 1998, 454(1971): 903-995.
- [2] David Logan, Joseph Mathew. Using the correlation dimension for vibration fault diagnosis of rolling element bearing[J]. Mechanical System and Signal Processing, 1996, 10(3): 241-264.
- [3] N. E. Huang, S. Zheng, R. Steven. A new view of nonlinear water waves: The Hilbert Spectrum[J]. Annu. Rev. Fluid Mech, 1999, 31: 417-457.
- [4] 杨庆,陈桂明,薛冬林. 基于最小平方距离相关的 EMD 改进算法及应用[J]. 振动与冲击, 2011, 30(6): 62-66.
- [5] 于德介,程军圣,杨宇,等. 机械故障诊断的 Hilbert-Huang 变换方法[M]. 北京:科学出版社,2006:36-47.
- [6] 任丽娟,姚竹亭. 分形网格维数在齿轮故障诊断中的应用[J]. 机械工程与自动化,2006,35(6):55-60.
- [7] 肖云魁,程广涛,孙东江,等. 基于小波分形技术提取变速器轴承故障特征[J]. 科学技术与工程,2007,7(20):5281-5285.
- [8] 李建毅,石林锁,滕明春. 包络谱细化方法及其在齿轮故障诊断中的应用[J]. 第二炮兵工程学院学报,2012,26(3), 61-64.
- [9] 王春. 基于小波和分形理论的齿轮故障特征提起及噪声的和谐化研究[D]. 重庆:重庆大学,2006.
- [10] 陈光,任志良,张涛. 基于 Hilbert 变换的包络解调法在鱼雷电磁引信中的应用[J]. 海军工程大学学报,2009,21(4):21-25.

(上接第 97 页)

- [2] 谢龙汉. ANSYS CFX 流体分析及仿真[M]. 北京:电子工业出版社,2012:1,125-144.
- [3] 孙纪宁. ANSYS CFX 对流传热模拟基础应用教程[M]. 北京:国防工业出版社,2010:4.
- [4] 王福军. 计算流体力学分析-CFD 软件原理及应用[M]. 北京:清华大学出版社,2001,1.
- [5] 徐建军. 矩形窄缝通道流固共轭传热数值分析[J]. 原子能科学技术,2009,43(3):224-229.
- [6] 许蕾,罗会信. 基于 ANSYS ICEM CFD 和 CFX 数值仿真技术[J]. 机械工程师,2008,40(12):65-66.
- [7] 曾和义,秋穗郑,苏光辉,等. 高宽比对矩形窄缝通道内流体温度场的影响[J]. 核动力工程,2008,29(3):5-8.
- [8] 兰荣华. 矩形窄微通道流动与换热特性数值研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工程大学,2009.

- [9] Lee P S, Garimella S V. Thermally developing flow and heat transfer in rectangular microchannels of different aspect ratios[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2006, 49(17-18): 3 060-3 067.
- [10] 马建,黄彦平,刘晓钟. 窄缝矩形通道单相流动及传热试验研究[J]. 核动力工程,2012,33(1):40-45.
- [11] Harmstn, Kazmifrczakmj, Gernerfm. Developing convective heat transfer in deep rectangular micro-channels[J]. Int J Heat and Fluid Flow, 1999, 20(2):149-157.
- [12] Sudo Y, Usui T, Keiichi Y, et al. Heat transfer characteristics in narrow vertical rectangular channels heated from both sides[J]. JSME Int. j., Series II, 1990, 22(4):125-137.

* 文章编号:1000-5811(2013)01-0121-05

贝叶斯网络在车辆状态远程故障诊断系统中的应用

郭文强, 付 菊, 张玉杰, 侯勇严
(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:为了解决车辆状态远程故障诊断系统中的不确定性问题,提出了一种基于贝叶斯网络模型的故障诊断方法.这种故障诊断方法可在输入数据不完备,甚至含噪的情况下,充分利用贝叶斯网络的先验知识以及建模学习能力和概率推理算法来应对不确定性问题的表示和推理,完成系统的故障诊断.实验结果表明,贝叶斯网络方法在车辆故障诊断速度、准确性方面优于传统的基于 BP 算法或 RBF 算法的诊断方法,并且提高了故障诊断系统的鲁棒性.
关键词:远程故障诊断; 车辆状态; 不确定性; 贝叶斯网络; 推理
中图法分类号:N945;TN919.5 **文献标识码:**A

Application of Bayesian network in remote fault diagnosis system for vehicle status

GUO Wen-qiang, FU Ju, ZHANG Yu-jie, HOU Yong-yan
(College of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:To resolve the uncertainty issues in remote fault diagnosis system for vehicle status, a fault diagnosis approach based on Bayesian network(BN) model is proposed. This method handles with the uncertain representation and reasoning by exploiting the prior knowledge, learning and probabilistic inference abilities of BN. A fault diagnosis can be achieved even with incomplete or noisy data. Experimental results demonstrate that the presented BN approach may provide faster and more accurate fault diagnosis results than traditional Back-propagation(BP) or Radial Basis Function(RBF) method for vehicles. The presented approach can also improve the robustness performance for the fault diagnosis system.
Key words:remote fault diagnosis; vehicle status; uncertainty; Bayesian network; inference

0 引言

汽车产业已成为我国国民经济的支柱性产业之一.及时、准确地掌握车辆的运行状态,有利于节能环保和交通通畅,更为驾乘人员的人身、财产安全和维修企业高效、合理安排检修工作等提供了保障依据^[1].而借助现代的通信手段建立车辆状态远

程监测与故障诊断系统,可以对行驶车辆的实时状态进行监测及故障分析、预警,从而有效地建立起车辆运行状态的信息共享与交流平台.

在车辆故障诊断方面,传统的基于规则的专家系统的分析过程中,主要利用推理机将用户输入的信息与知识库中各个规则的条件进行匹配,并把被

* 收稿日期:2012-10-29
基金项目:陕西省教育厅科研计划项目(11JK0995);陕西科技大学自然科学基金项目(ZX11-29)
作者简介:郭文强(1971—),男,陕西咸阳人,副教授,博士,研究方向:智能决策、故障诊断、无线传感器网络

匹配规则的最终结论呈现给用户,但由于其知识和规则是提前就存储好的数据,而推理中往往存在一定的模糊性,所以专家系统分析速度快但精确度不高。

人工智能作为一门新兴的智能技术为车辆故障检测和诊断技术的发展提供了强有力的技术手段和实现的可能性.文献[2]验证了将粗糙集与反向传播(Back-propagation)神经网络(简称 BP)进行融合对车辆常见故障进行诊断的可行性和有效性.文献[3]探讨了将径向基函数(Radial Basis Function)神经网络(简称 RBF)应用于车辆远程的故障诊断的方法。

随着新技术、新结构和新工艺的大量涌现,车辆故障诊断日趋复杂,导致车辆的诊断对象和原因间的因果关系不一定是确定的一一对应的映射关系,而是表现为随机性和不确定性^[4,5].传统故障诊断方法逐渐显示出诊断效率和准确性低下、建立诊断系统可维护性差等方面的不足.贝叶斯网络(Bayesian network,简称 BN)由于其有机结合了概率论和图论的理论基础,成为目前不确定性问题表示和推理的有效模型,可以解决复杂系统中各种不确定性因素下的故障诊断与决策问题^[6]。

本文将贝叶斯网络运用于车辆状态远程故障诊断系统,通过贝叶斯网络对复杂系统的建模和推理,完成车辆的故障分析与诊断,增强了诊断系统处理不完备、含噪数据的能力。

1 车辆状态远程故障诊断系统的结构及组成

车辆状态远程故障诊断是一种基于知识处理的测控与诊断方法.它以计算机为工具,模仿人类专家对复杂系统进行工况监控与故障诊断,既能充分地发挥专家的知识 and 经验,进行快速推理,又可以方便地推广应用至各种不同的监控与诊断对象.本文设计的车辆状态远程监测与故障诊断系统的结构示意图如图 1 所示。

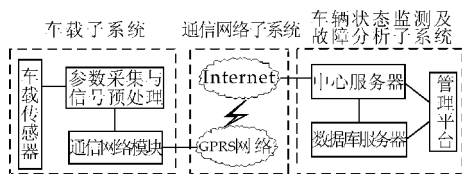


图 1 车辆状态远程监测与故障诊断系统架构

该系统主要由车载子系统、通信网络子系统、车辆状态监测及故障分析子系统等三部分组成.其主要工作原理如下:车载子系统利用车辆上安装的

运行状态传感器组将车辆状态参数采集并完成预处理,然后通过移动通信网络接口模块,将车辆的状态信息通过 GPRS(General Packet Radio Service,通用报文分组业务)模块发送给车辆维修企业或车辆管理中心的状态监测及故障分析子系统,经过中心服务器预处理和分析归纳(本系统采用的是基于贝叶斯网络的故障诊断)后,再把分析结果发送至车辆管理中心以及远程车辆上的综合电路板,把结果显示给或者提示给驾驶员,便于尽早预防隐患及排除故障。

其中:车载子系统由运行状态传感器组、状态参数采集和预处理模块以及移动通信网络接口模块组成,利用 GPRS 系统(传输速度可达 100 K)能使车辆宽频网络无线连接得到实现,利用移动通信网络把车辆状态信息传送到设置于车辆维修企业或车辆管理中心的服务器中。

通信网络子系统,本设计采用了 GPRS 无线通信技术的方案.GPRS 是基于 GSM 架构的一种端到端的报文交换业务.采用 GPRS 的主要原因是随着移动手机业务的不断普及,相应的 GPRS 服务覆盖区域也日益增大,且 GPRS 数据传送业务资费低于专网的维护费用,安装、维护便捷.该系统作用是通过 GPRS 网络与基站进行数据链接,再由基站把数据汇集到 Internet 互联网中,使数据的传输范围更为广泛。

车辆状态监测及故障分析子系统,是由一个与互联网相连的小型局域网组成,通过管理平台使车辆信息数据库服务器、数据分析计算机、快速以太网交换机等设备的协同工作,来完成车辆的状态监测与故障分析。

2 故障诊断贝叶斯网络及其工作原理

贝叶斯网络,又称概率因果网络、信任网络等,是一种有向无环图.本车辆故障诊断系统的故障诊断采用贝叶斯网络模型,充分利用贝叶斯网络处理不确定信息的优势,判断出故障节点.模型的建立和推理是故障诊断系统的核心.其工作过程为:首先由诊断对象的实际数据结合知识库中的专家知识建立贝叶斯网络故障诊断模型,并将实时数据作为相应观测值(证据)利用联合树等推理算法完成推理,计算出节点集的后验概率,得到该结果发生的原因以及事件发生的概率,为车辆的运行、维护与维修提供决策参考。

2.1 数据预处理

故障诊断问题实际上是一个模式识别的问题。

以车辆中常见电喷发动机故障为例,发动机本身是一个复杂的动态系统,用以表达其运行状态的参数很多.文献[2]根据几种常见发动机,建立了车辆故障信息表,其中采用的模拟量有节气门开度(C_1)、气流量(C_2)、燃油压力(C_3)、冷却水温(C_4)和扭矩(C_5),数字量有转速(C_6)和喷油脉宽(C_7).故障类别(E)分为 5 类,即正常、水温高、空气流量计损坏、喷油器故障和点火故障,分别采用数字 1 至 5 表示.

为了加快故障诊断的推理速度,对连续属性进行离散化,即将数值按属性值划分成若干个子区间,并以此区间代替原有的真实值,从而使诊断对象特征得以凝练.对连续数值进行离散化的方法有很多,为方便对比,本文仍采用文献[2]的阈值法和量化区间将连续属性值进行量化,进行离散化之后的信息表如表 1 所示.

表 1 离散化后电喷发动机信息表

样本组	状态属性							故障类型
序列	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	E
1	2	3	2	2	1	2	1	3
2	2	1	3	2	3	1	3	1
3	3	2	1	3	2	3	2	2
4	1	2	2	3	2	3	2	1
5	3	2	1	1	2	3	2	5
6	2	1	2	2	3	1	3	4
7	3	2	3	3	2	3	1	1
8	1	3	2	2	1	2	1	5
9	2	1	1	2	3	1	2	4
10	3	2	1	3	2	2	2	2

2.2 故障诊断推理贝叶斯网络

2.2.1 贝叶斯网络

定义 对于一个变量集 $U=\{x_1,\cdots,x_n\}$,其对应的贝叶斯网络是一个二元组,即 $B=\{G,\Theta\}$ [7]. 其中, $G=\{V,E\}$ 为一个有向无环图(简称 DAG),节点 V 与变量集 U 一一映射, E 为连接各节点的有向边. $\Theta=\{\Theta_i,i=1,\cdots,n\}$ 是一组条件概率分布,它与在 G 中给定了双亲节点 x_i 的条件概率一一映射.一个结构为 G 的贝叶斯网络关于 U 的联合概率分布可由下式表示:

$$p(x_1,\cdots,x_n)=\prod_{i=1}^n\{p(x_i|\pi_{x_i},\Theta_i)\} \tag{1}$$

其中 π_{x_i} 是 G 中节点 x_i 的双亲节点.

2.2.2 BN 故障诊断模型构造

由贝叶斯网络定义可知,其模型由网络拓扑结构和局部概率分布集合两部分组成,因此贝叶斯网络构造(又称学习)可以分为结构确定和参数确定[8].根据样本数据,并利用已有的贝叶斯网络结构学习

和参数学习算法构建、修正故障诊断所需推理机模型,用以满足诊断系统对不确定性问题建模和推理等要求.

而对于熟悉的研究对象,可以结合先验知识,进行 BN 模型构造,减少建模时间.其中模型结构常可根据领域专家经验构建.贝叶斯网络的参数学习常分为完备数据和不完备数据两种情况.对于完备数据的网络参数学习可采用最大似然估计(Maximum Likelihood Estimate) 算法获取;而对于不完备数据的网络参数学习可采用期望最大化(Expectation-maximization,简称 EM) 算法获得,从而确定结构中每个节点的条件概率.

EM 算法是一种计算最大似然函数的通用算法,其主要思想是在开始设定一个初始估计 θ^0 ,然后不断地修正它.从当前的估计 θ^t ,到下一个估计 θ^{t+1} 需要两个步骤:期望计算(E-Step)和最大化(M-Step).

设 π_i 为结构 S 中变量 x_i 的父节点集,则 $p(x_i=j|\pi_i=k)$ 表示给定 π_i 为第 k 种可能取值时,节点 x_i 为第 j 种取值的概率,记为 θ_{ijk} .

$$\theta_{ijk}=\frac{m_{ijk}}{\sum_j m_{ijk}} \tag{2}$$

其中: m_{ijk} 是 $p(x_i=j|\pi_i=k)$ 的个数.

由于样本数据可能存在缺失,导致部分充分统计因子 N_{ijk} 和 N_{ik} 未知.EM 算法的 E-Step 利用当前的贝叶斯网结构和参数计算样本中缺省数据的期望充分统计量 ESS: $E(N_{ijk})$ 和 $E(N_{ik})$,然后利用 $E(N_{ijk})$ 和 $E(N_{ik})$ 重新估计当前网络的参数.EM 算法描述如下.

EM 算法:首先初始化网络的参数 θ^0 ,重复 E-Step 和 M-Step 直到收敛.

E-Step:利用 t 步的贝叶斯网参数 θ^t 选择合适的网络推理机计算 $E(N_{ijk}|\theta^t)$ 和 $E(N_{ik}|\theta^t)$.

M-Step:利用 E-Step 的 $E(N_{ijk}|\theta^t)$ 和 $E(N_{ik}|\theta^t)$ 代替部分不存在的 N_{ijk} 和 N_{ik} ,重新估计网络的参数: $\theta_{ijk}^{t+1}=\frac{E(N_{ijk})}{E(N_{ik})}$.

2.2.3 基于贝叶斯网络的故障诊断推理

联接树算法(Junction tree,简称 JT)是目前贝叶斯网络精确推理中计算速度最快、应用最广的推理算法[7].本文的贝叶斯网络的推理即选用了联接树算法.首先,将有向无环图 G 转变为联合树 $T=(C,S)$ (其中 C 为簇集, S 为分隔集).随后在 T 上进行信度传递与吸收,通过在 T 上进行收集证据信度(Collect-Belief)与发散证据信度(Distribute-

Belief)两个阶段相反方向的信度传递,即在 T 上随机选择一个簇作为根节点,分别通过 Collect-Belief 算法与 Distribute-Belief 算法实现信度的势在 T 上全局传播,利用信度吸收算法使 T 上信度的势满足一致性。

故障概率的局部计算包括边缘化运算和条件概率的计算. 对于故障原因节点 $V = v_i$, 识别一个包括节点 v_i 的一个簇或者分隔 X , 边缘化其信度势 ϕ_x 可计算得到 $P(V)$, 即:

$$P(V) = \phi_x^{\downarrow V} = \sum_{X \setminus V} \phi_x \tag{3}$$

对于边缘化运算,利用公式(3)在 T 上找出包括故障征兆与故障原因节点的簇或分隔,计算其故障概率分布。

条件概率的计算,即在故障征兆节点 ev 出现时计算故障原因节点 V 的概率 $P(V|ev)$, 计算公式如下:

$$P(V|ev) = \frac{\sum_{X \setminus V} \phi_x}{\sum_V \sum_{X \setminus V} \phi_x} \tag{4}$$

对复杂系统进行故障诊断,实际上就是根据一定的故障征兆,推理得到某个或某些故障原因,因此故障诊断本质上是模式识别问题. 基于贝叶斯网络的车辆故障诊断基本原理为:在模型确定后,通过数据采集,以车辆状态征兆节点(属性)为起始点,根据故障知识库和推理机,依据式(4)找出状态节点最大概率的节点,即由网络节点之间的依赖因果关系和概率分布推理得出各种故障原因发生的概率,进行故障原因判断,从而得到诊断结论。

3 实验评估

为了验证以上基于贝叶斯网络进行故障诊断方法的正确性和有效性,进行了以下实验. 实验运行的硬件环境为 2G 内存、2. 5GHz Pentium(R) Dual-core CPU 的计算机,软件采用 Matlab7. 1. 其中,贝叶斯网络工具包采用了 Kevin Murphy 开发的开源贝叶斯网络工具包 BNT^[8]。

3.1 建模实验

由贝叶斯网络定义可知,其模型由网络拓扑结构和局部概率分布集合两部分组成,因此贝叶斯网建模可以分为结构确定和参数确定。

车辆故障诊断贝叶斯网络依据专家经验获取的结构模型如图 2 所示. 参数确定采用了表 3 的车辆样本数据,利用 EM 算法,得到了网络节点的 1 张先验概率分布表和 7 张条件概率分布表. 其中 P

$(F) = \{ \text{正常, 水温高, 空气流量计损坏, 喷油器故障, 点火故障} \}$, 其先验概率分布为 $[0. 3 \ 0. 2 \ 0. 1 \ 0. 2 \ 0. 2 \ 0. 2]$, $P(C_1|F)$ 和 $P(C_7|F)$ 的条件概率分布表分别如表 2 和表 3 所示,类似可得到所有节点的条件概率分布表。

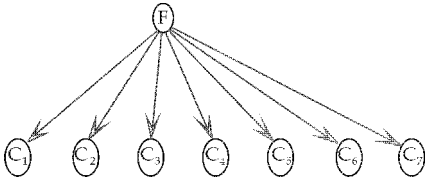


图 2 车辆故障诊断贝叶斯网络结构模型

表 2 $P(C_1|F)$ 条件概率分布

$P(C_1 F)$		节气门开度 C_1		
		小	中	大
故障类型 F	正常	0. 33	0. 33	0. 34
	水温高	0	0	1
	空气流量计损坏	0	1	0
	喷油器故障	0	1	0
	点火故障	0. 5	0	0. 5

表 3 $P(C_7|F)$ 条件概率分布

$P(C_7 F)$		喷油脉宽 C_7		
		窄	中	宽
故障类型 F	正常	0. 33	0. 33	0. 34
	水温高	0	1	0
	空气流量计损坏	1	0	0
	喷油器故障	0	0. 5	0. 5
	点火故障	0. 5	0. 5	0

实验中,相邻两次迭代误差取 0. 1%。采用 BN 模型,其参数学习过程利用 EM 法重复进行了 20 次,计算出平均耗时列于表 4. 为方便对比,同等迭代误差下,采用 BP 方法及 RBF 方法进行模型的参数学习,学习平均耗时见表 4。

表 4 不同故障诊断模型参数学习 20 次平均耗时

诊断模型	参数学习平均耗时/s
BP	1. 242 459 8
RBF	0. 216 058 5
BN	0. 077 268 6

对比可知:在本案例同样条件下,采用贝叶斯网络方法所需模型参数学习平均耗时最短,约为 0. 077 268 6 s. 说明本文所采用方法,在建模方面具有快捷的优点。

3.2 完备证据下推理诊断实验

基于本文提出的 BN 诊断模型,利用联结树算法进行故障诊断的结果如图 3 所示. 利用 RBF 模型和粗糙集-BP 模型进行故障诊断的结果和真实故障诊断类别亦列在图 3 中. 图 4 是三种诊断方法针对 10 组样本分别进行推理耗时及平均耗时情况. 由图 4 中可以看出,诊断推理中采用 BN 法推

理速度最快。

实验结果表明,在以上三种诊断方法中,采用贝叶斯网络法进行故障诊断分类效果最为理想。

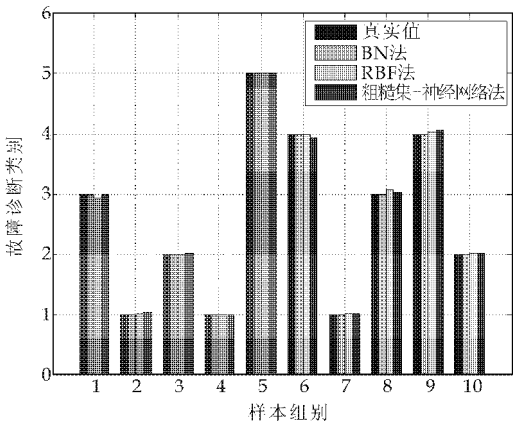


图 3 不同诊断方法进行车辆故障诊断结果

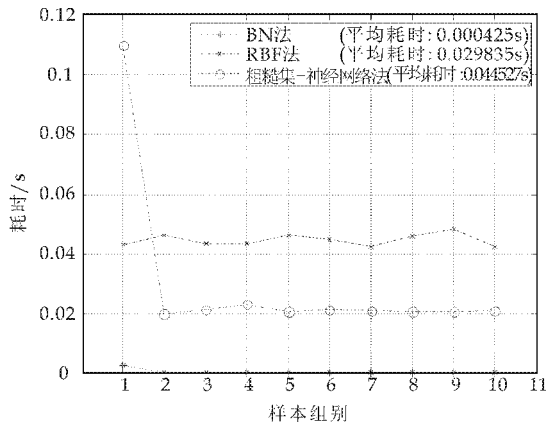


图 4 不同诊断方法进行故障诊断推理耗时对比

3.3 不完备证据下推理诊断实验

相较其他故障诊断方法,贝叶斯网络方法除了具有坚实的理论基础外,还体现在它处理不确定性问题能力方面具有较强的优势.在实际系统对数据进行处理时,往往会出现数据的缺失及噪声影响问题.贝叶斯网络由于具有条件独立性假设,从而有效地解决了样本数据间的不确定性问题,达到对样本数据充分利用的效果。

表 5 中列出了表 3 中第 10 组样本组序列出现异常的情况.现假设证据出现了不完备即数据缺失,本用例中假设 C₅ 证据由于某种原因出现了缺失,此时若采用传统的神经网络建模方法,除非利用数据修补等剧增推理运算复杂度的技术,否则,诊断推理将不可进行.为了让问题更复杂化,本用例中 C₄ 证据还由于噪声原因使证据值较真实值出现了偏差,实际值应为“3”,而相应的观测值为“2”。

利用本文的贝叶斯网络诊断方法,在数据完备和出现不完备、含噪时进行诊断结果列于表 5.对比可知,诊断推理与真实情况一致.实验结果表明,本诊断方法具有较强的鲁棒性。

表 5 数据出现异常状况下 BN 法故障诊断推理

样本类别	证据							诊断结果 E
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	
完备	3	2	1	3	2	2	2	2
不完备	3	2	1	2	—	2	2	2

4 结束语

本文将贝叶斯网络应用到车辆状态远程故障诊断系统中,利用基于贝叶斯网络模型的故障诊断方法,可以方便地利用机器学习等知识发现技术进行故障诊断推理机的建模,并有效地融合先验知识信息,使诊断模型更好地处理实际系统中的不确定信息,结合贝叶斯网络的推理算法,可得到有效的故障诊断结果。

实验结果表明,对于复杂系统,贝叶斯网络方法在诊断速度、诊断结果准确性等方面优于传统的基于 BP 算法或 RBF 算法的诊断方法,并且有一定处理数据缺失和含有噪声数据的能力,提高了故障诊断系统的鲁棒性。

参考文献

[1] 岳现杰. 基于无线网络的车辆健康状态管理系统研究[J]. 计算机测量与控制, 2012, 20(2): 297-299.

[2] 傅晓林, 王家兴, 蔡辰光. 粗糙集与神经网络在发动机故障诊断中的融合应用[J]. 重庆交通学院学报, 2006, 25(6): 130-134.

[3] 姜鑫, 傅晓林, 杨志刚. RBF 神经网络分析方法在车辆状态远程监测系统中的应用[J]. 汽车实用技术, 2011, 9(3): 23-26.

[4] 郭文强, 张玉杰, 侯勇严. 基于贝叶斯网络模型构造的汽车故障诊断研究[J]. 计算机仿真, 2011, 28(11): 315-317, 353.

[5] 干能强, 杜宏明, 谢晖. 基于 RBF 网络的滚动轴承故障诊断[J]. 陕西科技大学学报, 2008, 26(2): 90-92, 96.

[6] 杨昌昊, 胡小建, 竺长安. 从故障树到故障贝叶斯网映射的故障诊断方法[J]. 仪器仪表学报, 2009, 30(7): 1 481-1 486.

[7] Judea Pearl. Causality: Models, reasoning and inference (2nd edition) [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2009.

[8] Kevin Murphy. Dynamic Bayesian Networks: Representation, Inference and Learning[D]. UC Berkeley: Computer Science Division, 2002.



* 文章编号:1000-5811(2013)01-0126-05

基于 SMS 的远程监控系统中的 中文信息传输新方法研究

杨 帆¹, 吴育芳¹, 张彩丽²

(1. 陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:随着无线数据传输技术在远程监控系统中的应用需求不断增强,作为一种重要的技术手段,基于 SMS 的无线数据传输技术扮演了越来越重要的角色.介绍了传统中文 SMS 信息收发方法的实现过程,分析了其中存在的主要困难,并在研究 GSM Modem 中文信息发送与接收格式以及相关 AT 指令的基础上,提出了一种新的中文 SMS 传输方法,同时给出了该方法关于进行中文信息传输的测试结果.实践证明,该方法简单有效,能大幅度降低常规中文 SMS 发送与接收的编码难度,可以在实际应用中发挥积极作用.

关键词:GSM; 远程监控; SMS

中图法分类号:TP393.09

文献标识码:A

Research of a new approach to realize Chinese information transmission for SMS based remote monitoring system

YANG Fan¹, WU Yu-fang¹, ZHANG Cai-li²

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

Abstract:As an important technical means, the SMS based wireless data transmission technology is playing a more and more important role with the continuously increasing application demand of wireless data transmission technology in the remote monitoring system. Aiming at the problems of Chinese message sending and receiving process existed in SMS application development, the realization process method of traditional information sending and receiving is introduced, the main difficulties in which is analyzed. This paper puts forward a new method of Chinese SMS sending and receiving on the basis of studying GSM Modem Chinese information sending and receiving format and related AT instruction, and presents in the actual test results of the new Chinese SMS sending and receiving method by GSM Modem. Practical results proved that the method is simple and effective, can greatly reduce the coding difficulty to realize Chinese SMS send and receive by GSM Modem, and can play an important role in practical application.

Key words:GSM; remote monitoring; SMS

* 收稿日期:2012-10-29

基金项目:陕西省教育厅自然科学专项科研计划项目(12JK0690);榆林市校地合作科技项目
作者简介:杨 帆(1973—),男,陕西礼泉人,讲师,研究方向:计算机通信与控制、智能信息处理

0 引言

数据传输技术是远程监控应用系统开发中的关键技术之一,在一定程度上是制约系统开发进程、应用性能的瓶颈因素。尤其是在一些监控对象数目庞大、空间分布距离较远的监控系统中,数据传输技术甚至关系到系统开发成败。早期数据远传主要是铺设通信电缆的有线通信或者基于数传电台的无线通信,存在通信成本高昂,维护困难的问题。

随着 Internet 的出现,采用接入 Internet 成为远程监控系统数据传输的重要手段。但是对于某些应用场合,如野外作业、被监控对象是移动的目标等,有线监控系统存在着明显的局限,如布线困难、系统成本高等。

近年来,随着移动通信网络的不断扩展和功能的不断提升,依赖于现有商业移动通信业务实现远程监控系统数据传输技术已经成为业内共识,其中基于 GSM 网络的通信技术最受关注,GSM 网络数据业务,尤其是 SMS 业务开发技术成为研究的热点^[1]。

1 基于 SMS 的远程监控系统的一般组成

SMS 作为 GSM 网络中最流行、最普及的数据传输业务,由于不受地域限制、成本低廉、功能强大,配置灵活等优点,在传输数据量不大、监控对象较多、空间分布距离远,实时性要求不高的应用场合中得以广泛应用。其一般应用系统架构如图 1 所示^[2-4]：

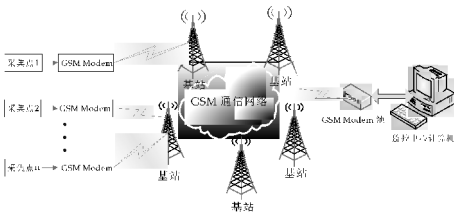


图 1 典型的基于 SMS 的远程监控系统架构

图 1 中各个监测点通过连接的 GSM Modem 将采集的数据以 SMS 的形式发送给监控中心计算机,监控中心计算机通过连接的 GSM Modem 池接收来自各个监测点的数据,进行分析处理,并可根据需要向监测点发出相关指令,或者向监管人员发出报警、提醒等信息。

由于利用 SMS 进行数据传输可以有效解决传

统无线数据传输设计方案中成本高昂、传输距离短、可靠性低、维护困难等显著缺陷,因而在遥控、遥测、工业数据采集系统、防盗报警、交通运输监控管理、广告信息发布等应用中大放光彩。

目前,基于 SMS 进行远程监控系统的数据传输技术主要存在两种典型的应用模式^[5],即发送短消息常用的 PDU(Protocol Data Unit,协议数据单元)模式和 TEXT 模式。使用 TEXT 模式收发短信代码简单,实现起来十分容易,但最大的缺点是不能收发中文短信;而 PDU 模式不仅支持中文短信,也能发送英文短信。PDU 模式收发短信可以使用 3 种编码,7-bit、8-bit 和 UCS2 编码。其中,7-bit 编码用于发送普通的 ASCII 字符,8-bit 编码通常用于发送数据消息,UCS2 编码用于发送 Unicode 字符。

由于 PDU 格式编码过程相比 TEXT 格式,比较复杂,因此大多数 SMS 数据传输技术在实际应用中都选择基于 TEXT 格式进行数据传输,以便降低系统开发难度。随着用户的应用需求不断变化,中文 SMS 传输正在越来越受到欢迎。

本文针对用户需求的变化以及目前 PDU 格式 SMS 收发比较麻烦的特点,在详细分析 GSM Modem AT 指令的基础上,提出了一种简单易行的新型中文 SMS 收发方法,该方法可以大大简化中文 SMS 数传开发的难度。

2 SMS 收发的基本方法

SMS 是 GSM 网络数据传输业务,远程监控中基于 SMS 的数据传输一般借助 GSM Modem 和单片机或 PC 相连,通过 AT 指令控制 GSM Modem 实现 SMS 的收发。用于控制 GSM Modem,实现 SMS 收发的典型 AT 指令如表 1 所示^[6]。

表 1 SMS 收发常用指令

AT 指令	指令含义
AT+CMGF	设置 SMS 格式
AT+CMGS	发送短信息
AT+CMGR	读取短信息
AT+CMGD	删除全部短信息

如前所述,远程监控中常用的 SMS 收发格式无外乎 TEXT 和 PDU 两种。SMS 收发首先是 SMS 格式的设置,通过“AT+CMGF=<MODE>”可以定义 SMS 格式,<MODE>参数值可为 0 (表示 PDU 格式,默认值)或 1(表示 TEXT 格式)。然后通过指令“AT+CMGS”可发短消息。其命令

格式如表 2 所示.

表 2 AT+CMGS 命令格式

TEXT 模式下命令格式	PDU 模式下命令格式
AT+CMGS=<da>[,<toda>]><text>+ctrl-Z	AT+CMGS=<length>><PDU>+ctrl-Z
响应: +CMGS:<mr>[,<SCTS>]OK	

其中:<da>:目标地址值;<toda>:目标地址值类型;<text>:text 数据;<length>:给定的 TP 层数据单元的八位位组代码数目;<PDU>:PDU 数据;<mr>:消息参考;<SCTS>:服务中心时间戳.

一个完整的 TEXT 格式 SMS 发送主要过程如下:

AT+CMGF=1 //设置为 Text 模式

AT+CMGS=15249271078 //设置 SMS 发送目标号码

>Hello,This is a Test! <Ctrl+Z> //输入英文字符内容的 SMS

而 PDU 格式 SMS 发送相比 TEXT 格式而言,要复杂得多,主要由短信中心号码处理、信息发送目标号码处理、发送信息编码、信息组合与信息发送等 5 个步骤的操作组成^[7],现以一个实例来说明,假设发送的短信如下:

目标号码:+8615249271078

短信内容:工作愉快!

短信中心号码:+8613800290500

Step1 短信中心号码处理:用字符串 addr 表示

(1)将短信息中心号码去掉+号,看看长度是否为偶数,如果不是,最后添加 F

即 addr = “+ 8613800290500” 即 addr = “8613800290500F”

(2) 将奇数位和偶数位交换. 即 addr = “683108200905F0”

(3)将短信息中心号码前面加上字符 91,91 是国际化的意思,即 addr=“91683108200905F0”

(4)算出 addr 长度,结果除 2,格式化 2 位的 16 进制字符串,16/2=8=>“08”

即 addr=“0891683108200905F0”

Step2 手机号码处理:用字符串 phone

(1)将手机号码去掉+号,看看长度是否为偶数,如果不是,最后添加 F

即 phone = “8615249271078” => phone =

“8615249271078F”

(2)将手机号码奇数位和偶数位交换. => phone=“685142291770F8”

Step3 短信息部分处理:用字符串 msg 表示

(1)转字符串转换为 Unicode 代码,例如“工作愉快!”的 unicode 代码为 5DE54F5C61095FEBFF01

(2)将 msg 长度除 2,保留两位 16 进制数,即 5DE54F5C61095FEBFF01=20/2=>“0A”,再加上 msg,即 msg=“0A5DE54F5C61095FEBFF01”

Step4 组合

(1)手机号码前加上字符串 11000D91(1100:固定;0D:手机号码的长度,不算+号,十六进制表示;91:发送到手机为 91,发送到小灵通为 81),即 phone = “11000D91” + phone, 也就是说 11000D91683106423346F9

(2)手机号码后加上 000800 和刚才的短信息内容,即 phone=phone+“000800”+msg

即 11000D91685142291770F8 + 000800 + 0A5DE54F5C61095FEBFF01 =>phone=

11000D91685142291770F80008000A5DE54F5C61095FEBFF01

(3)phone 长度除以 2,格式化 2 位的十进制数.

即 11000D91683106423346F90008000A5DE54F5C61095FEBFF01=>50 位/2=>25

Step5 输出如下指令实现 PDU 消息的发送: AT+CMGF=0 <回车>

OK

AT+CMGS=25<回车>

> addr+phone <Ctrl+Z 发送>

如此繁杂的处理过程在开发中无疑是令人头疼的,而这些步骤实际上都是与 SMS 传输格式具有密切关系,一个完整的 SMS 消息所包含的所有报头信息被以二进制字符串格式传送.二进制字符串格式发送方和接收方略有所不同,发送方 PDU 格式如表 3 所示,SMS 接收方 PDU 格式如表 4 所示.

表 3 SMS-SUBMIT-PDU(发送方 PDU 格式)

元素	SCA	Type	MR	DA	PID	DCS	VP	UDL	UD
字节	1-12	1	1	2-12	1	1	0,1,7	1	0-140

表 4 SMS-DELIVER-PDU(接收方 PDU 格式)

元素	SCA	Type	OA	PID	DCS	SCTS	UDL	UD
字节	1-12	1	2-12	1	1	7	1	0-140

表中各组成部分含义如表 5 所示.

表 5 SMS PDU 格式组成元素含义

元素	名称	长度	描述
SCA	Service Center Adress	1-12	服务中心的电话号码
Type	Protocol Data Unit Type	1	协议数据单元类型
MR	Message Reference	1	所有成功的 SMS 参考数目(0-255)
OA	Originator Adress	2-12	发送方 SME 的地址
DA	Destination Adress	2-12	接收方 SME 的地址
PID	Protocol Identifier	1	参数显示
DCS	Data Coding Scheme	1	表示用户数据(UD) 编码方案
SCTS	Service Center Time Stamp	7	参数表示接收到消息时的时间戳
			参数表示消息有效的时长
VP	Validity Period	0,1,7	
UDL	User Data Length	1	用户数据段长度
UD	User Data	0-140	SM 数据

综上所述,作为无线数据传输的重要技术, SMS 在处理英文消息时是简单易行的,但是中英文混编或者中文 SMS 收发时的 PDU 格式处理比较麻烦,因而成为相应系统开发的障碍,制约了该技术更广泛地应用。

3 中文 SMS 收发的信息方法

3.1 AT+CSMP 指令

英文 SMS 收发的简单过程无疑是令人神往的,如果中文 SMS 收发也能像其一样简单,必然会给开发人员带来巨大福音。幸运的是,在 GSM Modem AT 指令集中还存在这一个经常被开发人员所忽略的指令——用于设置短消息文本参数(只适用于 TEXT 模式下)的指令“AT+CSMP”。

命令格式:AT+CSMP=<fo>,<vp/scts>,<pid>,<dc>

响应: +CSMP:<fo>,<vp/scts>,<pid>,<dc>

其中参数<fo>:一个字节,由 6 个数据位组成,如表 6 所示。

表 6 <fo>组成结构

数据位	5	4	3	2	1	0
取值	0	1	0	0	0	1

表中 bit1、bit 0 一般取值 01,标识 SMS 方向是手机—>消息中心;bit2 取值 0 表示后续没有短信息要发送,取值 1 表示后续还有短信息;bit4、bit3 一般赋值 1 0;bit 5 取值 0 关闭传送回报,取值 1 打开传送回报。通常情况下系统默认为 010001,即

为 0X11 十进制为 17(此时没有状态报告回报)。

参数 <vp>:短消息保留时间,在 TEXT 方式下<vp> 缺省值为 167(即 24 小时)其取值主要包括参数<pid>和参数<dc>两个参数,具体内容如下所示:

参数<pid> 显示使用的上层协议或者某种类型的进端处理装置,例如 0x24 表示语音电话,0x22 表示 3 类传真,通常设置为 0。

参数<dc> 确定信息的编码方式,0 表示支持 GSM 字符,8 表示支持数据 UCS2 编码。

而数据 UCS2 编码恰恰是 PDU 格式 SMS 的编解码方式,也就是说,指令 AT+CSMP 和 PDU 数据收发一定存在某种不为人所知的关系。虽然这条指令是用来设置 TEXT 格式 SMS 相关参数。

3.2 TEXT 格式下中文 SMS 收发方法

根据 AT+CSMP 指令的含义,对照表 5 中 PDU 格式的 SMS 组成可以发现,该指令所设置的参数在 PDU 串中都有对应的设置,很明显的是 vp/scts、pid、dc 这三个参数在表 5 中可以看到一样的参数在其中,而且其意义也是一样的。而在 PDU 串中的其他一些部分的组成对使用者而言并不是一定要去了解或者应用的。

也就是说,即使在 TEXT 格式下,通过 AT+CSMP 指令设置必要的参数值,仍然可以发送、接收 UCS2 编码的 SMS。而且此时不需要对 SCA 进行取值然后编码;不需要对接收方号码进行编码、解码等分析处理过程;不需要对发送方号码进行编码、解码等分析处理过程;不需要对短信内容进行编码、解码等分析处理过程;不需要在计算 length 的值中应包含哪些部分;不需要因为发送中文短信而去构建 PDU 格式信息的大量编码。太多的不需要使得发短信的流程大大简化,只需要简单的指令设置就可完成中文或者中英文混编 SMS 的收发。

TEXT 格式下中文或者中英文 SMS 发送具体处理过程如下:

Step1 利用 AT+CMGF 指令设置 GSM Modem 的 SMS 收发格式为 TEXT 格式

Step2 利用 AT+CSMP 指令设置 TEXT 格式下文本参数,使其处于 UCS2 编码状态

Step3 将发送的中文或者中英文混编字符串信息转换为 UCS2 编码的 16 进制字符串

Step4 利用 AT+CMGS 指令发送 Step3 中得到 16 进制字符串

TEXT 格式下中文或者中英文 SMS 接收具体处理过程如下:

Step1 利用 AT+CMGF 指令设置 GSM Modem 的 SMS 收发格式为 TEXT 格式

Step2 利用 AT+CSMP 指令设置 TEXT 格式下文本参数,使其处于 UCS2 编码状态

Step3 利用 AT+CMGR 指令接收 SMS

Step4 将 Step3 中得到 16 进制字符串转换为字符串.

为了验证上述过程的可行性,并且清晰理解 PDU 和 TEXT 格式下中文 SMS 收发过程难易不同,现利用 Wavecom 公司 GSM Modem 进行测试.假设发送信息内容为“测试”,对应的 UCS2 码值为 6D4B8BD5,目标号码 15991680961,图 2 和图 3 分别是 PDU 模式和 TEXT 模式下发送中英文混合短信的发送程序和短信接收读取程序的运行截图.

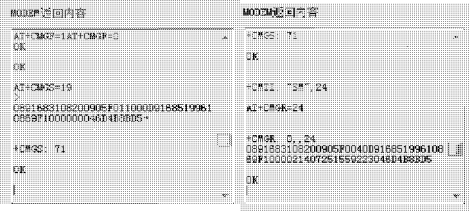


图 2 PDU 模式下发送、接收中文短信

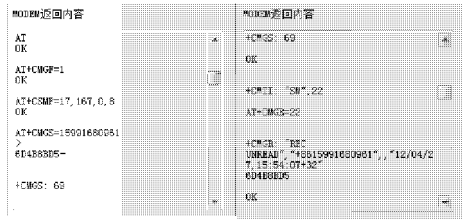


图 3 TEXT 模式下发送中文短信新方法

图 2 是 PDU 格式 SMS 发送与接收实际测试结果截图,由图 2 可见,传统 PDU 发送内容、接收内容都涉及到对于 PDU 格式诸多组成部分的编码和解码,过程繁琐.

图 3 是 TEXT 模式下,即本文提出的新方法实现中文 SMS 发送与接收实际测试结果截图,由图 3 可见,该方法只需要通过 AT+CSMP 指令设置必要的参数值,然后以 TEXT 模式下 AT+CMGS 的命令格式发送短信的 UCS2 编码值即可.至于接收数据,只需要将接收到的 16 进制字

串解码为 UCS2 编码对应的中文或英文字符即可.显而易见,开发人员的工作量已经大大减少.

4 结论

SMS 在远程无线监控系统的设计与实现中扮演着重要的角色,尤其是在多点、小数据量以及较低采集速率应用背景下,借助 SMS 实现数据传输一般都是首选技术手段.

本文针对 SMS 在实际编程中存在的不足,介绍了一种可以大幅度降低编程复杂度的新型中文 SMS 收发方法,并给出了具体实现方法.该方法在笔者开发的某江河水文参数远程监控系统、油田井场远程监控系统等数据传输以及报警、处警等功能中均得到实际应用,并取得了良好的应用效果.

实践结果证明:本方法简单易行,能大幅度提高系统开发效率,并可以广泛应用于基于 SMS 的远程监控系统数据传输功能、SMS 报警、处警等功能

参考文献

[1] HE Xiangling,ZHANG Yue. The data coding scheme of the short message and the programme realization technology in VB 6. 0[J]. Computer Applications and Software, 2003, 20(6): 21-22.

[2] 徐福林. 基于 GSM_SMS 远程数据采集系统的设计[J]. 机床与液压,2010,38(18):69-72.

[3] 杨帆. 基于 GSM 和 Google Map 的定位与地图标注关键技术研究[J]. 陕西科技大学学报,2011,29(2):122-127.

[4] 段锦,叶霖,黄显澍. 基于 GSM 短消息的远程数据采集传输系统[J]. 长春理工大学学报,2005,28(4):51-53.

[5] 李寿林,张鹰,李秀萍. 利用 GSM 无线模块收发短消息[J]. 计算机与数字工程,2005,33(7):79-81.

[6] ETSI. GSM07. 05, GSM Technichcal Specification[S]. 1998.

[7] Scott B. Guthery,Mary J. Cronin. Mobile applications development short message business and SIM card development packets[M]. Beijing:Post Telecom Press,2003:9.

* 文章编号:1000-5811(2013)01-0131-04

底发射 OLED 中阳极形状对器件性能的影响

袁桃利, 马 颖, 魏 楠, 朱小娟
(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:通过改变有机电致发光显示器件的阳极形状,制备了三种具有不同表面状态及形状阳极的器件,对它们的电流-电压、亮度、电流效率等特性进行了测试和分析.结果表明,阳极出光侧采用凹凸结构、且 Al 膜连续、致密,器件的亮度和电流效率相比于传统器件分别增加了 40%和 10%.当阳极薄膜制备于凹凸面上时,器件性能较差.分析了三种器件性能差距较大的原因.

关键词:光输出;微腔;玻璃基板;量子效率

中图法分类号:TN383+.1 **文献标识码:**A

The influence of anode shape on device performance in bottom emission OLED

YUAN Tao-li, MA Ying, WEI Nan, ZHU Xiao-juan
(College of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:Three different surface state and the shape of the anode devices are prepared by changing the organic electroluminescent display device of anode shape, and their current - voltage, current efficiency, brightness and other characteristics are tested and analyzed. The results show that, the device with anode light side of the concave and convex structure, and the Al film continuous, dense, the brightness and current efficiency of the device compared to conventional devices were increased by 40% and 10%, respectively. When the anode thin film prepared on the convex surface, the device performance is poor. And analyze different three kinds of device performance.

Key words:light output; micro cavity; glass substrate; quantum efficiency

0 引言

有机发光二极管 (Organic light-emitting diodes, OLED) 因其在平板显示领域的无可比拟的优点吸引了国内外很多研究者的注意.就器件本身而言,通过优化器件结构提高有机电致发光器件的效率、亮度、寿命等的研究已处于白热化状态.尤其是随着磷光材料的出现,使得 OLED 的内量子效率几乎达到 100%,而外量子效率由于组成器件的功能层、电极层材料的吸收,以及很大一部分波导模态和衬底模态被限制,出光效率仅仅只有 20%左右^[1,2].大量的能量损耗在器件内部,因此如何提高 OLED 器件的外量子效率,减少内部损耗则

* 收稿日期:2012-11-19
基金项目:国家自然科学基金项目(51272148)
作者简介:袁桃利(1979—),女,陕西西安人,讲师,研究方向:平板显示技术

成为目前 OLED 器件研究的热点.

提高 OLED 出光效率经常使用的方法有散布微球粒^[3]、基板粗化^[4]、采用微腔结构、改变电极结构等. Shiang 和 Duggal^[5]提出了增加散射层的设计思想,出光率可增加 40%;R. H. Jordan^[6]等采用微腔结构,外量子效率相比于传统结构提高了 1.6 倍;陈文彬^[7]等提出了将 OLED 器件设计成圆台型以获得更高的外量子效率;Moelle 等人 ITO 玻璃背面布置了微透镜阵列,使得器件的量子效率提高了 50%. 本文通过改变阳极出光侧形状,即用一侧平整(光面),一侧具有均匀凹凸结构(凹凸面)的特制玻璃作为基底,以其光面和凹凸面分别作为阳极附着面,制备了两种不同结构的器件,与传统的微腔结构进行比较. 经实验初步证明:当出光侧形状不同时,意味着 OLED 器件具有不同的出光模型,3 种器件在性能上也有很大的不同.

1 实验

1.1 器件制备

实验所制备的器件结构为:特制玻璃基板(光面和凹凸面)/Al(15 nm)/MoO₃(40 nm)/NPB(30 nm)/Alq₃(30 nm):C545T(3%)/Alq₃(20 nm)/LiF(1 nm)/Al(150 nm);为便于比较,制备了传统结构的器件,即普通玻璃基板/Al(15 nm)/MoO₃(40 nm)/NPB(30 nm)/Alq₃(30 nm):C545T(3%)/Alq₃(20 nm)/LiF(1 nm)/Al(150 nm);特制玻璃与普通玻璃基板材质、光面的表面光滑度相同. 三种器件分别称之为器件 A、器件 B 和器件 C. 结构如图 1 所示. 特制玻璃基板凹凸面的凹凸结构呈近似圆锥形,底面直径约为 0.7 mm,高度约为 0.1 mm. 均匀阵列. 其中,3 种器件均采用 15 nm 的 Al 膜作光输出阳极,即出光侧,MoO₃ 和 NPB 分别为空穴注入和传输层,Alq₃ 用作电子传输层, LiF/Al 为复合阴极. 实验所使用的主要材料来源为:MoO₃ 购于 Sigma-Aldrich 公司,NPB 购于吉林奥来德光电材料股份有限公司,Alq₃ 购于西安瑞联近代电子材料有限责任公司.

实验所用真空蒸镀设备为沈阳真空研究所的 OLED-V 型有机多功能成膜设备. 首先将玻璃基板使用丙酮、乙醇、去离子水等超声清洗若干次,烘干,放入真空室,进行离子轰击,当真空度为 4×10^{-4} Pa 时,然后依次蒸镀阳极 Al,各有机功能层及阴极 Al. 实验通过晶振控制膜厚,有机层的蒸镀

速率约为 0.3 nm/s,而 Al 电极的蒸发速率约为 0.8 nm/s.

1.2 器件测试

测试过程在室温及大气环境中进行,电流-电压特性由 Keithely2400 型直流电源测量,电致发光光谱由 PR-655 SpectraScan 采集. 器件发光面积为 9 mm×9 mm. 器件未进行封装.

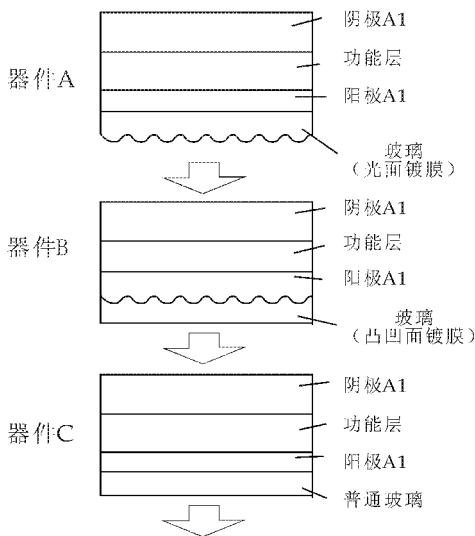


图 1 器件结构

2 分析及讨论

2.1 器件的电流密度-电压特性

图 2 为 3 种器件的电流密度-电压特性曲线. 可以看出,无论是在特制玻璃的两侧还是在传统的玻璃基板上,器件的启亮电压几乎没有明显变化,大致为 5 V 左右. 且 3 种器件都表现出典型的二极管整流特性. 但是,应该注意的是,器件 A 与器件 C 的电流密度-电压曲线几乎重叠,而器件 B 的电流密度明显小于其他两种器件,这可以从图 1 中 3 种器件采用的结构得到解释. 器件 A 与器件 C 虽采用不同玻璃,但是阳极附着面的性质是相同的,从阳极到阴极之间的功能层材料和厚度等是完全相同的,而载流子的注入及传输也只发生在阴极与阳极之间,因此,器件 A 与器件 C 的电流密度-电压曲线是一样的. 而器件 B 的阳极附着面为凹凸面,从理论上来看,阳极薄膜拥有更大的接触面积,相同电压下电流密度应该较之前两种更大些,但事实与此正好相反,器件 B 的电流密度反而更小些,这就与阳极薄膜的表面状态有关,凹凸表面在增大表面的同时,也使得薄膜的连续性和致密性受到影响,阻碍载流子的注入,而这样的影响远远大于增

加表面积所产生的影响,因此,在制备 OLED 器件时,支撑基板的表面状态是非常重要的。

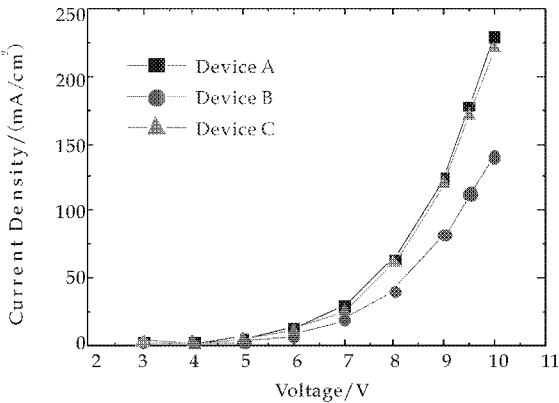


图 2 器件的电流密度-电压特性

2.2 器件的亮度-电压特性

图 3 是 3 种器件的亮度-电压特性曲线。可以看到,相同电压下器件 A 的亮度最高,10 V 左右时可达 30 000 cd/m²,器件 B 亮度最低,10 V 时只有 16 000 cd/m²,传统器件则达到 21 000 cd/m²。器件 A 的亮度相比于传统器件 C 增加了 40% 左右。由图可以看出,器件 A 与器件 B 都采用特制玻璃,但是在光面上和在凹凸面上所制备的器件在亮度上有明显差异。且器件 A 的亮度也远远高于传统的器件 C。这可以从光输出模型来解释。3 种器件除了阳极出光侧的表面状态和形状不同外,其他结构均相同。如图 4 所示,对于器件 A 和器件 B,其光输出侧的形状及表面可由图中的 surface2 来代表,而传统器件 C 的光输出表面可由 surface1 表示。对于传统器件 C,当光出射至玻璃/空气界面处时,由于全反射存在一个大小约等于 $2\theta_1$ (θ_1 为玻璃/空气界面临界角)的立体角度范围,大于该立体角度的光无法从玻璃中出射。而对于器件 A 和 B,当平面变成凹凸面时,对同一束光线,入射角 θ_2 远小于全反射临界角,而使得光线能够从玻璃中取出。因此,凹凸结构有利于光线从玻璃中萃取出来,且有效降低了衬底模式和其他波导模式的损耗。是一种能够增强光输出的模型。这也解释了器件 A 优于传统器件 C 的原因。但是,器件 B 虽然也是增强型输出模型,但是其亮度和电流密度却最差,这说明对于 OLED 器件而言,薄膜的致密性、连续性对于器件的性能是至关重要的。如图 5 所示是光面和凹凸面的 Al 膜的沉积情况,可以看出,凹凸面上大部分 Al 沉积到了边缘和小坑里,凹面的内表面只有少量甚至没有 Al,而光面的 Al 膜虽然偶尔有缺陷,但基本是连续的。连续而致密的薄膜能够

保证载流子顺利注入传递并复合,而如果沉积不均匀或有断裂,载流子需要克服更大的势垒,就大大降低了载流子传播的数量,而使得复合几率减小。且实验发现,器件 B 点亮时,局部有黑斑,且亮度分布带有隐约的圆圈。这与阳极 Al 膜的沉积表面状况是基本吻合的,在不连续处,由于载流子无法到达并符合,进而出现黑斑。这就解释了为什么器件 B 性能较差。

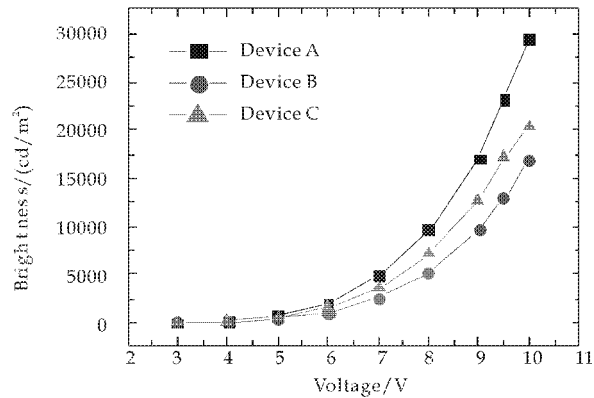


图 3 器件的亮度-电压曲线

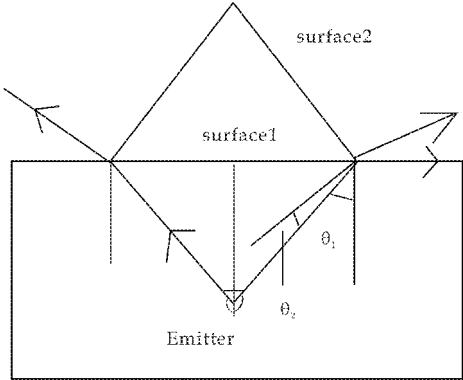


图 4 光输出模型

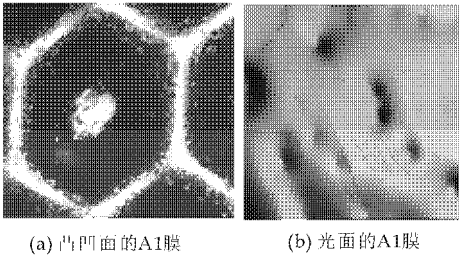


图 5 不同表面 Al 膜的附着

2.3 器件的电流效率-电压特性

图 6 是器件的效率-电压特性曲线。由图可知,器件 A 的最大电流效率可以达到 7 cd/A,而传统器件 C 可以达到 6.3 cd/A,器件 B 最高只有 5 cd/A。器件 A 的电流效率增加了约 10%。但器件 B 的电流效率随着电压的升高,下降趋势却较平缓,而器件 A 和 C 则下降较快。这是由于光面型器件拥

有更高的电流密度,使更多的载流子注入并复合^[8],随着电压的增加,载流子注入的不平衡加剧,多余的载流子便会在器件内部形成内建电场,阻碍载流子的注入及传播,使得复合效率降低^[9].

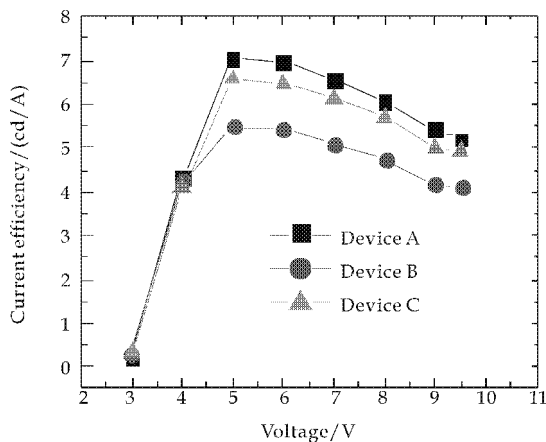


图 6 器件的电流效率-电压曲线

2.4 器件的光谱特性

图 7 是器件在 9.5 V 时的相对光谱. 谱峰位置基本相同,处于 520 nm 附近. 3 种器件几乎完全重合,这说明 3 种器件的主体材料有效地将能量传递给了客体发光材料. 显然,对于平面型器件 A 与 C,在拥有相同电流密度的条件下,器件 A 在亮度、

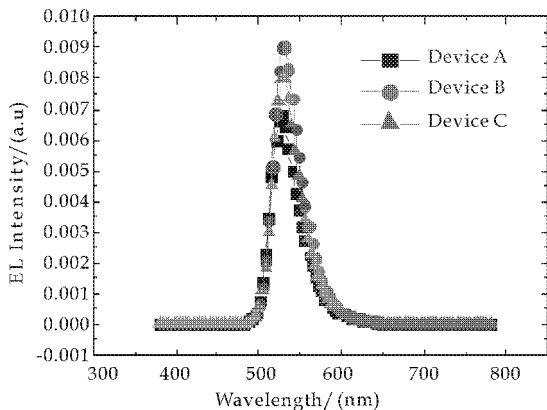


图 7 器件的相对光谱

效率、光谱强度方面更胜一筹. 这说明,在提高内量子效率的同时,外量子效率的提高是不能忽视的,凹凸结构改变了全反射的角度限制,极大地改善了光子的出射条件. 增强了光从器件中的萃取能力. 有效提高了 OLED 的外量子效率. 器件 B 则由于

受到膜层不均匀、缺陷的影响,完全抵消了凹凸模型所带来的益处.

3 结束语

制备了两种以特制玻璃作为阳极的微腔有机电致发光器件和传统微腔结构的器件,通过实验测试分析及比较,得出以下结论:如果阳极薄膜不均匀甚至断裂,则器件会表现出黑斑,显示不均匀等特性;当阳极 Al 膜具有很好的连续性、致密性和平整性时,且在光输出侧,玻璃/空气界面处具有凹凸结构修饰时,不仅能够获得良好的电流-电压、亮度、电流效率等特性,且光线能够克服在输出过程中遇到的全反射限制,器件出光效率大幅增强,有效提高了器件的外量子效率.

参考文献

- [1] Moller S, Forrest S R. Improved light out-coupling in organic light emitting diodes employing ordered microlens arrays[J]. Appl. Phys. Lett., 2002, 91(5): 3 324-3 327.
- [2] Saxena K, Jain V K, Mehta D S. A review on the light extraction techniques in organic electroluminescent devices [J]. Opt. Mater., 2009, 32(1): 221-233.
- [3] Yamasaki T, Sumioka K, Tsutsui T. Organic light-emitting device with an ordered monolayer of silica microspheres as a scattering medium [J]. Appl. Phys. Lett., 2000, 76(10): 1 243-1 245.
- [4] Patel N K, Cina S, Burrougher J H. High-efficiency organic light-emitting diodes[J]. IEEE, 2002, 8(2): 346-358.
- [5] Shiang J J, Faircloth J J, Duggal A R. Experimental demonstration of increased organic light emitting device output via volumetric light scattering[J]. Appl. Phys. Lett., 2004, 95(5): 2 889-2 895.
- [6] R. H. Jordan, L. J. Rothberg, A. Dodabalapur, et al. Efficiency enhancement of microcavity organic light emitting diodes[J]. Appl. Phys. Lett., 1996, 69(14): 1 997-1 999.
- [7] 陈文彬, 李 响. OLED 外发光效率增强模型研究[J]. 红外激光与工程, 2007, 5(36): 718-720.
- [8] 邱西镇, 张方辉. 粗化玻璃基板对 OLED 的影响[J]. 液晶与显示, 2012, 2(27): 168-171.
- [9] 郑代顺, 张 旭, 钱可元. 空穴缓冲层 CuPc 对有机电致发光器件特性的影响[J]. 半导体学报, 2005, 26(1): 178-182.

* 文章编号:1000-5811(2013)01-0135-04

LEM-Ⅱ 钻井液润滑仪电气系统改进研究

代显智, 张 章
(西华师范大学 物理与电子信息学院, 四川 南充 637009)

摘 要:LEM-Ⅱ 钻井液润滑仪是广泛应用于钻井液润滑性能测试的一种仪器. LEM-Ⅱ 钻井液润滑仪存在着操作复杂、电路维修困难、数据处理不便等缺点. 针对这些缺点, 对其电气系统进行了改进研究. 详细分析了 LEM-Ⅱ 钻井液润滑仪的工作原理, 介绍了改进后电气系统的软、硬件组成, 以及改进后润滑仪的标定方法. 实验测试表明, 改进后的仪器达到原仪器的精度水平, 具有稳定性高、操作简单、数据处理方便等特点.

关键词:钻井液; 润滑仪; 润滑系数; 电气系统; 数据采集

中图法分类号:TE249 **文献标识码:**A

Improved study of the electric system of the LEM-Ⅱ drilling fluid lubricity evaluation monitor

DAI Xian-zhi, ZHANG Zhang
(College of Physics and Electronic Information, China West Normal University, Nanchong 637009, China)

Abstract: The LEM-Ⅱ drilling fluid lubricity evaluation monitor is extensively used to evaluate the lubricating performances of the drilling fluid. But it has some disadvantages: operation complexity, maintenance difficulty, data processing inconvenience. For improving the testing ability of the LEM-Ⅱ, an improving study for the electric system of the LEM-Ⅱ is presented. In this paper, the principle of the LEM-Ⅱ is described, the composition of the improving electrical system's software and hardware are discussed and the calibration method of the improving LEM-Ⅱ is studied. The experimental results show that the improved system has the same precision as the old and possesses the high testing stability, the operator simplicity, the data processing convenience, and so on.

Key words: drilling fluid; lubricity evaluation monitor; lubricity coefficient; electrical system; data acquisition

0 引言

在钻井作业过程中, 钻头与地层接触时会产生很大的摩擦力, 需要在钻井时加入钻井液, 这样可以防止粘附卡钻, 降低钻机运行的能耗, 减小井身弯曲的可能性^[1-3]. 所以, 钻井液的润滑性能对于优质快速钻井有着十分重要的意义. 钻井液的润滑性能需要用钻井润滑仪来评价^[4]. 目前国内外室内测定钻井液润滑性能的仪器主要有: LEM 系列钻井液润滑性能评价仪、HLT 高温高压钻井液润滑性

* 收稿日期: 2012-11-03
基金项目: 四川省教育厅自然科学重点项目(11ZA037); 西华师范大学科研启动基金项目(11B006)
作者简介: 代显智(1976—), 男, 四川雅安人, 副教授, 博士, 研究方向: 测控技术

测定仪、E-P 极压润滑仪、ZC-1 钻井液摩擦系数测定仪、Falex 润滑仪等^[5,6]。其中 LEM-II 型钻井液润滑仪是 80 年代中期 Magcobar-Imco 钻井液公司在 LEM-I 型的基础上研制出来的,它能精确地模拟不同井筒条件下钻井液遭遇的摩擦力,并可模拟每个钻柱可能遭遇的多种摩擦情况。

由于 LEM-II 型钻井液润滑仪自动化程度高,测试效果好,世界上许多钻井公司和科研院所都购置了这种仪器,我国也购置了多台这种仪器,其中川南矿区泥浆公司也引进了一台。这台仪器使用了多年,它的控制电路已损坏,而机械部分完好。由于该仪器比较昂贵,重新购买会浪费现有的资源,为此对它的电气部分进行改造,让其继续发挥作用。另外,LEM-II 钻井液润滑仪的控制电路采用较早的单板机控制,存在功能有限,维修困难,数据处理不便等缺点。为此,本文提出采用计算机为核心的数据采集系统对原电气系统进行改造,改造后的系统能充分利用计算机的强大功能,克服原电气系统的缺点,达到原仪器的测量精度水平。

1 润滑仪组成与原理

LEM-II 钻井液润滑仪由机械装置、控制箱、记录仪、扭矩传感器等部份组成^[5],如图 1 所示。其中,机械装置包括循环泵、测试室、楔形试样块、不锈钢转轴、调速马达等组成。LEM-II 钻井液润滑仪用不锈钢转轴模拟钻具,用测试室中的贝雷砂岩岩心模拟井壁,循环泵使测试室中的钻井液循环流动,模拟井底钻井液动态循环运动。测试室一侧挂有砝码,使岩心与转轴紧密接触,模拟井底钻具所受的侧向力,调整砝码的大小可控制侧向力大小。控制箱用来测量转轴的转速和扭矩,并对马达的运转进行控制。记录仪用来显示测量的钻井液润滑系数和转轴的转速。

由摩擦学知,润滑系数 C_f 是指物体所受到的摩擦阻力矩 T 与惯性矩 T_i 之比,其中惯性矩 T_i 又等于切向载荷 G 与摩擦柱半径 R 的乘积^[7],即:

$$C_f = \frac{T}{T_i} = \frac{T}{RG} \quad (1)$$

测试室在侧向载荷的作用下,转轴与贝雷砂岩岩心接触,转轴旋转受到贝雷砂岩的摩擦阻力矩作用,用扭矩传感器测出转轴与岩心的摩擦阻力矩 T ,就可根据(1)式求出钻井液的润滑系数。

由于 LEM-II 钻井液润滑仪的扭矩传感器测出的摩擦阻力矩 T_m 为转轴与岩心的摩擦阻力矩 T 和系统其它部分产生的系统摩擦阻力矩 ΔT 之

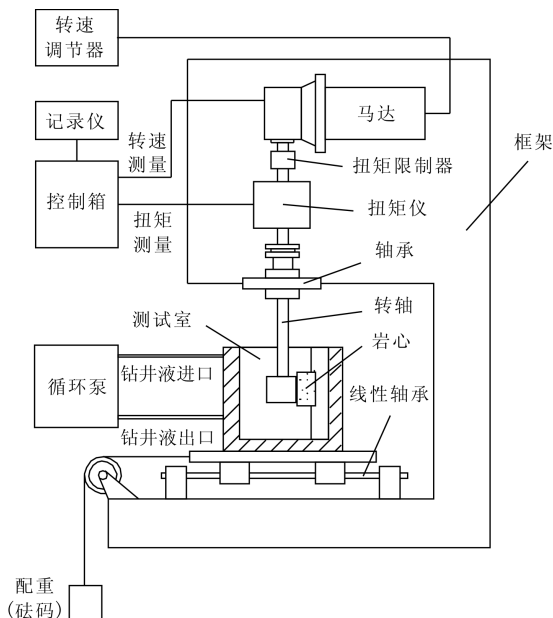


图 1 LEM-II 钻井液润滑仪组成示意图

和,所以钻井液润滑系数 C_f 为

$$C_f = \frac{T_m - \Delta T}{RG} \quad (2)$$

由于转轴的半径 R 和侧向载荷 G 是已知量,只要利用扭矩传感器分别测出 T_m 和 ΔT ,就可求出钻井液的润滑系数。

2 润滑仪电气系统改进

虽然 LEM-II 钻井液润滑仪具有很多优点,得到了广泛的应用,但仍有一些不足之处。如:(1) LEM-II 钻井液润滑仪的控制电路采用较早的单板机控制,功能有限,维修困难;(2) LEM-II 钻井液润滑仪采用数码管器件显示,显示界面是英文界面,显示的信息量有限,且系统中的参数均采用缩写字母来表示,在参数设置时,需要搞清每个字母代表的含义,这给操作带来了不便;(3) LEM-II 钻井液润滑仪虽然带有数据采集系统软件,但需把采集到的数据转换到 Lotus1-2-3 软件中才能处理,使用起来不方便。

在这次电气系统改造中,将克服这些缺点,采用计算机为核心的数据采集处理系统,利用可视化编程语言进行程序编制,使用户界面全中文化,实现操作简单、数据处理方便等特点。

2.1 硬件系统组成

在改造中不再使用原 LEM-II 钻井液润滑仪的控制箱和记录仪,只使用原系统中的扭矩传感器、转速传感器、调速马达和机械装置部分。改造后的电气系统由计算机、数据采集卡、信号调理电路、

打印机等组成,组成框图如图 2 所示。

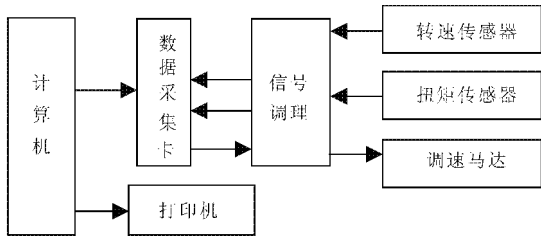


图 2 改造后 LEM-Ⅱ 钻井液润滑仪电气系统组成框图

数据采集卡实现扭矩、转速的测量,以及控制调速马达的转速。数据采集卡采用北京安迈泽成科技有限公司的 AMPCI-9110 数据采集卡。它是 PCI 总线通用采集控制卡,该卡可直接插入具备 PCI 插槽的计算机中,具有模拟量和数字量电压信号采集、模拟量电压信号输出、数字量电压信号输出及计数定时等功能。它的 A/D 分辨率为 12 Bit, D/A 分辨率为 12 Bit。采集卡精度完全满足 LEM-Ⅱ 钻井液润滑仪中转矩和转速的测试和控制要求。

在系统中扭矩的测量采用一路双端模拟输入通道来测量。转速测量采用数据采集卡上 16 位计数定时通道实现。调速马达转速控制由 1 路 A/D 转换通道实现。

信号调理电路将扭矩传感器、转速传感器输出的电压信号调节到采集卡允许的电压范围内,另外还将控制调速马达的信号进行调理,调节到调速马达需要的电压大小。

2.2 软件系统组成

软件编制采用可视化语言 C++ Builder 6.0 来实现。整个软件系统实现了以下功能:实时曲线显示、数据存贮、历史数据查询、记录转存为 word 文档、自动零点设置、参数设置、数据打印、密码管理等功能。下面简要介绍以下几种主要功能。

实时曲线显示:钻井液润滑系数测试时,通常需要让仪器运转较长时间,使转轴与岩心进行充分磨合,待测试数据稳定后,再进行数据读取。LEM-Ⅱ 原有的测试系统无法观察到实时曲线,测试数据是否稳定不能直观地观察到。所以电气系统改造中,增加了实时曲线显示功能,能直观地观察到测试数据是否稳定,避免了盲目等待,减少了测试等待时间。

数据存贮:数据存贮采用 Access 数据库来贮存,贮存的内容包括测试内容名称、钻井液配方、测试日期、润滑系数、润滑系数的最大值、润滑系数的最小值、操作人姓名等信息。

自动零点设置:在润滑测量原理这节中我们知道,测量扭矩时存在着系统摩擦阻力矩,必须消除系统摩擦阻力矩,才能得到准确的测量值。原控制系统在消除系统摩擦阻力矩时,操作麻烦,这次专门考虑了这个问题,设置了自动消除系统摩擦阻力矩的自动零点功能。在不加侧向载荷,让润滑仪空转磨合 5~10 min 后,点一下运行界面上的自动零点消除按钮,就可自动完成系统摩擦阻力矩的消除。

记录转存为 Word 文档:为了便于数据的处理,加入了将测试记录自动转存为 Word 的功能。这样用户可不用学习 Access 数据库的操作,可直接转化到用户熟悉的 word 中进行操作,方便了用户。

参数设置:参数设置包括两方面的设置。一是对数据采集卡的设置,包括 A/D 和 D/A 转换通道号、程控放大增益、A/D 采样时间等参数设置;二是与仪器标定相关的参数设置,仪器的标定将在下节详细描述。

密码管理:由于润滑仪比较贵重,需要专门人员来操作,为了防止非专业人员进行误操作,程序设置了密码功能。程序启动时需要输入正确的密码才能运行。在密码管理功能中,管理人员可以更改自己的密码,也可建立和删除低一级的用户授权使用密码。

3 润滑仪标定方法

在润滑仪使用之前必须对仪器进行标定,标定的方法是利用已知的清水润滑系数进行标定。M-I 公司推荐的方法是:在 9.08 kg 侧向配重、60 r/min 转速下,测得的清水润滑系数应在 0.35 左右^[8-10]。为此,我们将此试验条件下多次重复测试的清水润滑系数标定为 0.35±0.02。下面介绍怎样利用清水润滑系数来标定仪器。

由(2)式知润滑系数与扭矩相关。但在测量扭矩时,计算机获取的是电压值 U ,该电压值与扭矩 T 成正比(这由扭矩传感器及相关电路来保证),即有: $T = k_1 U$,其中 k_1 是一个常数,将这个关系代入(2)式得

$$C_f = \frac{k_1 (U_m - \Delta U)}{RG} = \frac{k_1 (U_m - \Delta U)}{Rmg} \quad (3)$$

式中, U_m 为加侧向配重 G 时测得的电压值, ΔU 为不加侧向配重时测得的电压值, m 为侧向配重的质量, g 为重力加速度。令 $k_2 = k_1/Rg$,代入(3)式得

$$C_f = \frac{k_2(U_m - \Delta U)}{m} \tag{4}$$

由于 U_m 、 ΔU 可由扭矩传感器测出, m 为操作者所加的已知配重, 因此只要求出 k_2 , 就可由(4)式求出钻井液的润滑系数. k_2 的求解可由清水润滑系数来确定, 这就是用清水润滑系数标定仪器的意义所在.

由前所述, 在 9.08 kg 侧向配重、60 r/min 转速下测得的清水润滑系数为 0.35. 此时, $C_f = 0.35$, $m = 9.08$, 代入(4)式可求出 k_2

$$k_2 = \frac{0.35 \times 9.08}{U_{9.08} - \Delta U} \tag{5}$$

式中, $U_{9.08}$ 为加 9.08 kg 配重时测得的电压值. 利用编制的测试软件分别测出 ΔU 和 $U_{9.08}$, 可根据(5)式求出 k_2 , 完成仪器标定. 在完成仪器标定后, 每次测试钻井液润滑系数时, 不必再进行标定, 只需让仪器运转磨合 5~10 min, 即可进行测试.

4 润滑仪实验测试与分析

4.1 润滑仪的标定实验测试

用清水标定仪器时, 需要测试无配重时和配重为 9.08 kg 时的扭矩传感器输出电压值, 测试结果如表 1 所示. 由表 1 知, 在不加配重时扭矩传感器仍能得到较大的电压输出值, 这是因为不加配重时, 测试室具有一定的弹性恢复力, 使得岩心与转子间存在一定的侧向载荷, 另外电机、轴承、传动轴存在摩擦力, 这些都会产生扭矩, 所以测试的电压值较大. 由此可见, 要得到准确的润滑系数测量值, 必须消除这些因素产生的阻力矩.

表 1 转速为 60 r/min、配重为 0 kg 和 9.08 kg 时, 扭矩传感器输出的电压值(单位: V)

配重/kg	次数								平均
	1	2	3	4	5	6	7	8	
0	0.292	0.301	0.286	0.262	0.278	0.289	0.265	0.272	0.281
9.08	2.171	2.223	2.215	2.155	2.196	2.176	2.204	2.184	2.191

利用表 1 中数据得到 ΔU 和 $U_{9.08}$ 的平均值分别为 $U_{9.08} = 2.191$ V, $\Delta U = 0.281$, 代入(5)式得 $k_2 = 1.666$ 5. k_2 求出后, 就可按(4)式求出其它钻井液的润滑系数. 在软件编制时, 充分利用了(4)式和(5)式自动计算出钻井液的润滑系数, 不需要手工计算.

4.2 润滑仪稳定性测试

为了检测润滑仪性能的稳定性, 需要在不同配重下对清水润滑系数进行多次重复测试. 测试的实

验数据如表 2 所示. 由表 2 知, 在不同的载荷下测得的清水润滑系数范围在 0.35 ± 0.004 左右, 相对最大误差为 1.1%, 说明改造后的仪器具有很好的稳定性.

表 2 在转速为 60 r/min 时, 不同配重下清水润滑系数测量结果

配重/Kg	2.27	4.54	6.81	9.08	11.35	13.62	15.89	18.16
润滑系数	0.353	0.352	0.349	0.350	0.354	0.349	0.349	0.351

4.3 不同配方钻井液润滑系数测试

为了验证改进后润滑仪的测试精度, 对多种配方的钻井液进行测试, 并与改进前测量的数据进行对比. 改进前后不同配方钻井液润滑系数测量值如表 3 所示. 由表 3 知, 改造前后测得的同一配方润滑系数相对误差在 2.6% 以内. 这是完全可以接受的, 因为同一仪器在不同时间测量的数值也会存在这样大小的差异. 这说明改造后的系统与原系统的精度相同, 可精确测量钻井液的润滑系数.

表 3 改造前后不同配方钻井液润滑系数测量值比较

样品名称	改造前	改造后	相对误差
钻井液 1	0.405	0.410	1.2%
钻井液 2	0.271	0.278	2.6%
钻井液 3	0.124	0.123	0.8%
钻井液 4	0.178	0.176	1.1%
钻井液 5	0.116	0.117	0.9%

5 结论

本文针对 LEM-II 钻井液润滑仪操作复杂、电路维修困难、数据处理不便等缺点, 对其电气系统进行了改造研究. 在 LEM-II 钻井液润滑仪电气系统改造中, 保留了它的机械装置部分, 采用通用计算机和数据采集卡作为改进后的润滑仪控制系统, 对改进后电气系统的软、硬件组成进行了介绍, 并对改进后的润滑仪标定进行了研究, 同时对改进后润滑仪的稳定性、测量精度进行了实验测试, 测试结果表明改造后的系统具有较好的稳定性, 达到了原系统的测量精度. 改进后的润滑仪采用可视化编程语言进行了程序编制, 增加了实时曲线显示、数据存贮、历史数据查询、自动零点设置等功能, 具有改造成本低、操作简单、数据处理方便等特点, 实现了对现有仪器资源的充分利用, 对开发类似仪器具有一定的参考价值.

* 文章编号:1000-5811(2013)01-0139-04

直流电子负载设计

张玉叶, 郝艳华

(咸阳师范学院 物理与电子工程学院, 陕西 咸阳 712000)

摘 要:本系统设计以单片机为控制核心的电子负载. 恒流方式时不论输入电压如何变化(在一定范围内), 流过该电子负载的电流恒定, 且电流值可经单片机处理后经 DAC0832 芯片, 使电流输出范围为 100~1 000 mA, 步进为 10 mA 在数码管上显示数据. 电压、电流检测信号经 ADC(TLC2543)反馈到单片机进行处理, 并由 LCD1602 显示数据, 此外还加入自动过载保护电路, 测试结果良好.

关键词:AT89S52 单片机; 电子负载; 恒流源; 电压测量

中图法分类号:TP212 **文献标识码:**A

Simple design of DC electronic load

ZHANG Yu-ye, XI Yan-hua

(Department of Physics and Electronics Engineering, Xianyang Normal College, Xianyang 712000, China)

Abstract: This system is mainly controlled by single chip microcomputer. Constant current mode when the input voltage (regardless of how changes in a certain range), through the electronic load current is constant, and the current value can be processed by the single chip by DAC0832 chip enable output current of 100~1 000 mA, step 10 mA and in digital tube display data. Voltage, current detection signal by ADC (TLC2543) feedback to the microcontroller for processing, and by the LCD1602 display data, in addition to join automatic overload protection circuit.

Key words: AT89S52; electronic load; constant current source; voltage detection.

0 引言

在电子技术应用领域,经常要对开关电源、线性电源、UPS 电源等电子设备进行测试,如何对其输出特性进行可靠、全面且比较简单、快捷的测试,一直是仪表测试行业研究的问题. 传统的测试方法中一般都采用电阻、滑线变阻器等充当测试负载,但这些负载不能满足我们对负载多方面的要求,如:恒定电流的负载;带输出接口的负载;恒功率的负载、动态负载、多输出端口的负载等. 电子负载就

是在实际应用中负载比较复杂的情况下而设计生产的测试设备. 它能替代传统的负载,如电阻箱、滑线变阻器、电容等. 尤其对吸收恒定电流或以恒定电压吸收电流,或电压电流都要在设定范围突变等传统方法不能解决的领域里,更能显示出优越性能^[1].

现在有一种新型多功能的电子负载,可根据实际应用中负载特性的要求进行设置,满足了对负载的各种要求,解决了开发研制测试中的困难.

本系统利用单片机 AT89S52,选用运放

* 收稿日期:2012-09-08

基金项目:咸阳师范学院校级教改项目(200902014);咸阳师范学院教研基金项目(09XSYK205)

作者简介:张玉叶(1979—),女,陕西礼泉人,讲师,硕士,研究方向:控制理论与控制工程

LM358AD,将反相端输入端与输出端采用负反馈电路,在反馈电路中加入可调电阻,使得采样电阻上的电流可以微调,实现输出电流与理论值相同,大大提高了输出电流的精度,又由于运放的同相输入端的信号来自于数模转换模块的运放输出,稳定性很高。

1 设计方案与系统结构

本系统利用单片机及其外围电路,包括 4×4 矩阵键盘、液晶 LCD1602 显示、LED 数码管显示等。键盘设定负载参数并显示,自行制作一台恒流源,并搭建电压、电流检测结果经 ADC 转换送给单片机处理其相应的数据并显示相应的数据,以及功率控制电路,模块化实现恒流并加入自动过压保护部分。用单片机作为控制的核心。系统原理框图如图 1 所示。

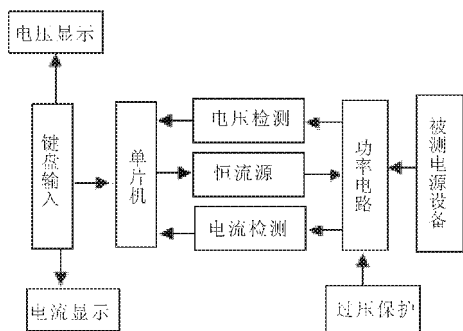


图 1 系统原理框图

本系统设计电子负载为恒流模式。恒流方式时不论输入电压如何变化(在一定范围内),流经该电子负载的电流恒定,且电流值可以自行设定。

要求:

- (1)负载工作模式:恒流(CC)模式。
- (2)电流设置及读出范围:100~1 000 mA。
- (3)显示分辨能力及精度:电流测量精度为士 $(0.1\% + 0.1\%FS)$,分辨率为 1 mA。

电压电流检测,用 A/D 转换器把电路中的电压电流模拟信号转换为数字信号,然后送往单片机,通过单片机处理重置电流,用数码管显示即时电流。

2 系统设计

2.1 电子负载及恒流电路分析

电子负载的原理是控制内功率 MOSFET 管或者是晶体管的导通量,靠的是功率管的耗散功率消耗电能的设备,它能够准确检测出负载电压,精确调整负载电流,同时实现模拟负载短路,模拟负

载是感性、阻性还是容性。根据电子负载设计要求,此次设计的恒流源电路原理图如图 2 所示。

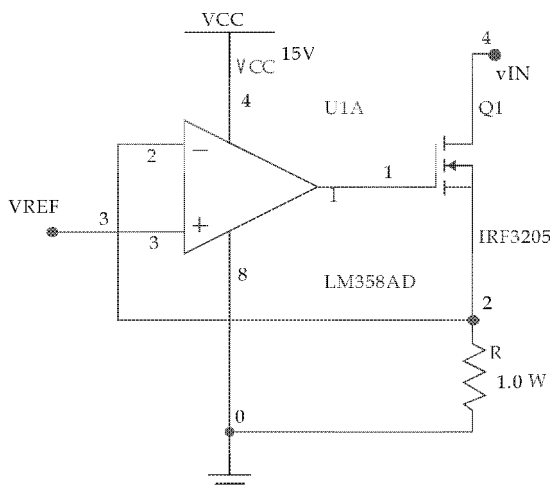


图 2 恒流源电路原理图

恒流电路分析:如图 2 所示, R 为采样电阻, V_{REF} 是给定信号。电路的工作原理是:当给定一个信号 V_{REF} ,如果 R 上的电压小于 V_{REF} ,也就是 LM358 的输出加大,使 MOS 管 IRF3205 导通,流过 R 的电流加大,如果 R 上的电压小于 V_{REF} ,降低了 R 的电流,这样电路最终维持在恒定的给定值上,当 V_{REF} 用 DAC 芯片由 MCU 控制输入,则可实现 100~1 000 mA 可调,步进为 10 mA^[2,3]。

2.2 电压检测电路

电压的检测指加入被测电源后 V_{IN} 的数值,电压检测电路原理图如图 3 所示。

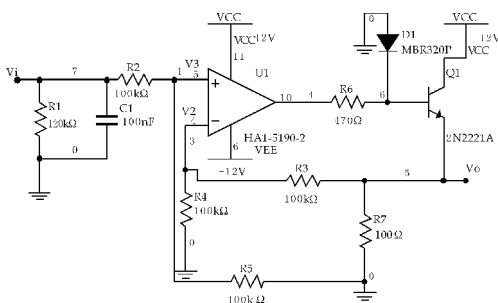


图 3 电压检测电路原理图

电压检测电路由运放虚断,运放 HA17741 是一个内部相位补偿,高性能运算放大器的输入端无电流流入,则:

$$(V_1 - V_3)/R_2 = V_3/R_5 \quad (1)$$

$$(V_0 - V_2)/R_3 = V_2/R_4 \quad (2)$$

$$V_2 = V_3 \quad (3)$$

如果 $R_2 = R_5, R_3 = R_4$,则 $V_0 = V_i$;得到检测信号 V_i 经 ADC 芯片给单片机进行处理^[2,3]。

2.3 电流检测电路^[4,5]

电流的测量指在一定的 V_{REF} 下,流过 R 的电

流值,电流检测电路原理图如图 4 所示.

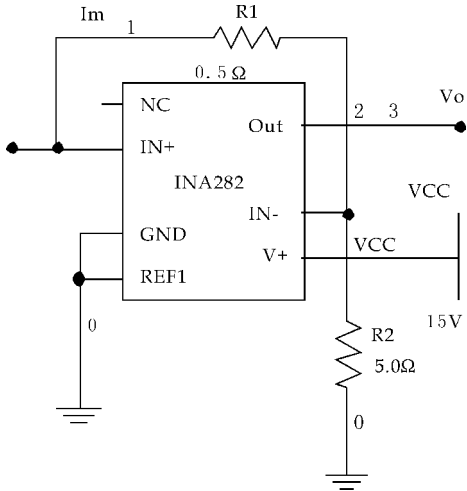


图 4 电流检测电路原理图

电流检测电路是选用 TI 公司高精度、宽共模范围、双向电流分流监控器芯片 INA282 将电流信号转换成电压信号,再送 ADC 转换成数字信号,如图 Im 的范围 100~1 000 mA,此电流经过 R_1 就会产生 V_1-V_2 的电压差,由虚断知:运放输入端没有电流流过,则 R_3 与 R_5 的电流相等,故:

$$(V_2 - V_y)/R_3 = V_y/R_5 \tag{4}$$

$$(V_1 - V_x)/R_2 = (V_x - V_o)/R_4 \tag{5}$$

又因为 $V_x = V_y$,如果 $R_3 = R_2, R_4 = R_5$,得 $V_0 = V_1 - V_2$;即把电流信号转换成电压信号由 ADC 变为数字信号让 MCU 处理.

2.4 过压保护电路

当电源输出电压超过最大的限定电压时,电源自动关闭,称为过电压保护.过压保护测试用来验证电源在出现异常情况时,能否正确地作出反应.本系统电压保护电路原理图如图 5 所示.

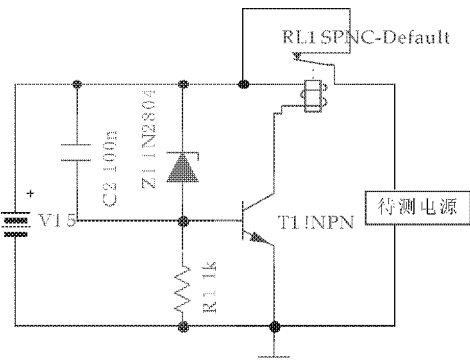


图 5 过压保护原理图

过压保护原理:当电路中电压小于 5 V 时,二极管不导通从而使得三极管截止单极闭继电器不工作电路正常工作,当电压大于 5 V 时二极管导通使得三极管工作继而继电器工作切断电路起到保

护电路作用.(将 18 V 转换为 5 V 作为基准).

2.5 数字控制的衰减器电路设计及实现原理^[6,7]

用一片 DAC(0832)和运算放大器(LM741)即可组成数字控制的衰减器电路.

表 1 DAC0832 输入与 LM741 输出的关系

数字输入(D_i)		放大倍数
1111	1111	-1 023/1 024
1000	0000	-1/2
0000	0001	-1/1 024
0000	0000	开环

输入的数字信号经 DA0832 转变为以电流形式输出的模拟信号,模拟信号再经 LM741 放大以电压的形式输出,输出电压的表达式如下:

将
$$I_{REF} = \frac{V_{REF}}{R} \tag{6}$$

$$V_{REF} = V_{in} \tag{7}$$

代入
$$I_o = -\frac{I_{REF}}{2^8} \sum_{i=0}^{i=7} D_i 2^i \tag{8}$$

通过运算放大器将电流信号变换成电压信号输出故:

$$V_{out} = -I_o R \tag{9}$$

$$I_o = -\frac{V_{REF}}{R_2^8} \sum_{i=0}^{i=7} D_i 2^i \tag{10}$$

$$\text{得步长: } \nabla A_v = -\frac{V_{REF}}{2^8} \tag{11}$$

3 软件流程设计

此电子负载除了要完成作为负载的功能以外,还要实现 I/U 数据采集、测量与显示的任务.且显示分辨率至少具有三位数,相对误差小于 5%.软件流程图如图 6 所示.

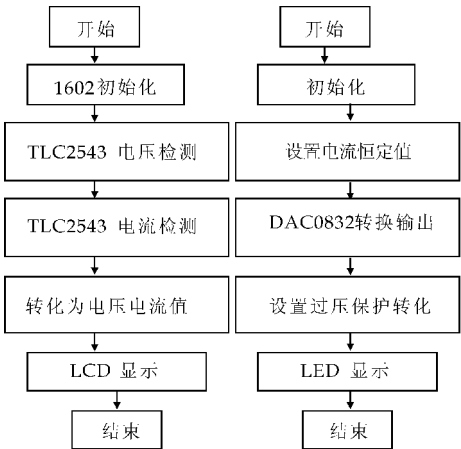


图 6 软件流程图

4 结果测试

4.1 测试方案及测试条件

(1)测试仪器表

表 2 测试仪器表

序号	名称、型号、规格	数量
1	DS1022M 信号示波器	1
2	DT-9205 数字万用表	1
3	F120 数字合成信号发生器	1

(2)测试方案

开始供电后,数码管 LED 显示键盘输入的设定值,之后模拟电路做一些可能需要的微调,比如模拟开关等,开始测试后,LCD 将实时将电压、电阻测得的实际数据显示出来,并保留最近的数据,方便查看,并能看出数据的趋势和波动情形.我们分别测试了恒流模块,不妨以恒流为例,设定好恒流值后,在某个输入电压下,记录一些数值,然后改变输入电压再进行记录.

4.2 测试结果完整性

测量并数字显示电子负载两端的电压,电压测量精度为 $\pm(0.02\%+0.02\%\text{FS})$,若 V_{REF} 为 5 V 时,分辨力为 1.22 mV,就无法达到发挥部分的要求.若使分辨率达到 1 mV,使 V_{REF} 为 4.096 V,ADC(TLC2543)分辨力 $=4.096\text{ V}/2^{12}=9.997\text{ 6}\times10^{-4}\approx1\text{ mV}$.就基本满足设计要求测量并显示流过电子负载的电流数据,把检测的电流信号转化为电压信号,采集的模拟信号经 ADC(TLC2543)转换,送给单片机处理数字信号,并将处理的结果通过 LCD1602 液晶显示屏显示^[8].

4.3 测试结果分析

调试检测实验数据分为恒流检测、负载电流检测和负载电压检测,恒流检测结果如表 3 所示.

表 3 恒流数据

预置值 D	10	20	30	40	50
实测电流/mA	99	193	298	398	507
端电压/mV	1 010	2 020	3 020	4 030	5050

由数据表明,实测电流的值都稳定在设定值左右,经计算,相对误差小于 2%.说明系统在恒流模式下工作正常.

4.4 流过负载电流的测量

表 4 负载电流检测

预置值 D	10	30	50	60	70
实测电流/mA	101	302	505	604	705
显示电流/mA	104	307	507	602	699

4.5 负载两端电压的测量

表 5 负载电压检测

预设电压/mV	9 500	9 500	9 500	9 500	9 500
实测电压/mV	1 010	2 010	3 030	4 040	5 090
显示电压/mV	10 228	10 228	10 202	9 621	9 973

在某个设定电流值下,改变输入电压,记录电压电流值.

分析数据发现,在设定电流为 0.05 A 时,改变输入电压,电流基本稳定在 0.051 5 A 左右,刚好超过了 5%的误差.这也是很好理解的,设定电流过小,采样引起的误差被相对放大了.

而设定电流比该值大时,实测数据基本完全在 5%误差要求范围内,而且常常处在 1%的误差范围内^[9,10].

电流最大设定为 1 A 左右,且在这个电流值时误差仍然非常小,约 2%.

5 结论

设计的以两片 AT89S52 单片机为控制核心的电子负载,能够直接检测被测电源的电流值、电压值.负载参数可以设定,键盘输入的数据经单片机从数码管显示并把数字信号经 DAC0832 转化为模拟信号,记得到某一特定的电压值,即为恒流源,且各个数据均能直观的在 LCD1602 上显示.

当然,在实验的过程中也出现了许多问题,如对电阻功率的大小考虑欠妥会导致一开始测试的数据偏差较大等.由于时间仓促以及实验条件与自身能力所限,本设计还存在许多不足.负载参数的设置与读出范围也有待扩大,同时可以加入功率显示模块等以便更全面地测试电源性能.

参考文献

[1] 阎石.数字电子技术基础[M].高等教育出版社,2003:6,154-155.

[2] 华成英,童诗白.模拟电子技术基础[M].高等教育出版社,2006:5,75-79

[3] 孙肖子,邓建国,陈南.电子设计指南[M].等教育出版社,2006:10,18-25

[4] 百度文库.AC-DC 电源的设计[DB/OL].<http://power.21ic.com/ac/technical/201211/29356.html>. 2011-11-01/2012-07-06.

* 文章编号:1000-5811(2013)01-0143-04

基于 ARM-LINUX 平台的障碍物识别系统的设计

王袁杰¹, 张树群², 雷兆宜³
(暨南大学 信息科学技术学院, 广东 广州 510632)

摘要:为满足移动机器人系统对环境物体定位的需要,在 ARM-LINUX 平台上,设计了障碍物形状识别系统.根据超声波测距原理,设计了“一发三收”式的超声波探测装置,利用数字示波器采集不同形状障碍物的超声波回波数据.通过比较分析,可分辨出障碍物的边角形状,并通过大量实验来验证系统的有效性.

关键词:ARM-LINUX; 超声波; 回波; 形状

中图法分类号:TP24 **文献标识码:**A

Obstacle recognition system based on the ARM-LINUX platform
WANG Yuan-jie, ZHANG Shu-qun, LEI Zhao-yi
(College of Information Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract:An obstacle shape recognition system based on the ARM-LINUX platform is designed for object location using in a mobile robot system. Based on the ultrasonic ranging principle, we design a “one-trig-three-receive” type ultrasonic detection device. The ultrasonic echo data of different shapes of obstacles are collected and analyzed by a digital oscilloscope, then by comparison and analysis, different shapes of obstacles can be distinguished. The validity of the proposed scheme is verified by a large number of experiments.

Key words:ARM-LINUX; ultrasonic wave; echo wave; shapes

0 引言

超声波传感器^[1]的优点是价格低廉、信息处理方法简单、硬件易实现等,因此被广泛用为测距传感器.本系统设计了“一发三收”式的超声波探测装置^[2],如图 1 所示.

ARM 开发板输出控制“一发三收”式的超声波收发模组,通过开发板上的 GPIO 口输出来触发超声波发射器 T0 发射超声波,超声波遇到障碍物后反射回波,通过数字示波器抓取 R0、R1、R2 接收到的回波波形图,将所测得的波形图通过 USB

数据线传至 PC 进行对比分析,针对不用形状不同尺寸不同距离障碍物所带来的回波波形的差异找出规律,达到识别物体形状的目的.

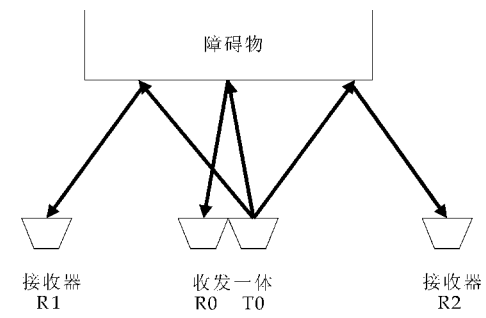


图 1 “一发三收”式的超声波探测装置

* 收稿日期:2012-09-28
作者简介:王袁杰(1985—),男,江苏南通人,在读硕士研究生,研究方向:ARM-LINUX 平台下的移动机器人

1 系统硬件平台设计

本系统硬件平台包括 ARM9 开发板、“一发三收”式的超声波收发模块组及数字示波器. 系统硬件平台框图如图 2 所示.

ARM9 开发板的作用有两个,一是通过其提供的 GPIO 扩展资源,编写驱动程序和应用程序实现对超声波传感器的控制,二是回波波形通过 A/D 转换成数字信号,再通过算法对数字信号加以处理,达到自动识别物体形状的目的. 目前已经实现手动识别.

这里用到的超声波收发模块的工作原理是:通过开发板的 GPIO 口提供触发信号,给至少 10us 的高电平信号,发射器模块自动发射 8 个 40 kHz 的方波,接收器自动检测是否有信号返回. 有信号返回时,可以通过数字示波器直接抓取回波波形,同时通过检测 ECHO 端口高电平持续的时间得到超声波从发射到返回所经历的时间. 两个数字示波器均采用双通道抓取波形,其中示波器 1 对 R0/T0 进行采集,示波器 2 对 R1 和 R2 进行采集.

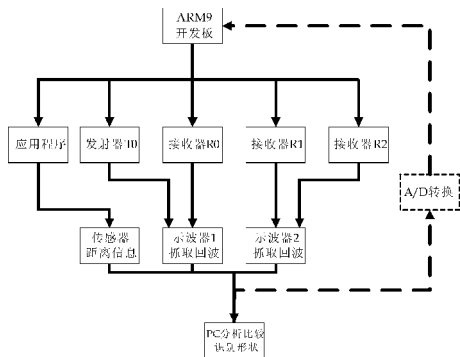


图 2 系统硬件平台框图

2 系统软件平台设计

在开发软件之前,首先需要搭建软件开发环境,其次最重要的就是开发设备驱动程序^[3],接着编写应用程序^[4],最后把驱动程序和应用程序下载到开发板运行. 本系统采用的 LINUX 平台是 Red Hat 企业版 5.0,采用的交叉编译工具是 arm-linux-gcc-3.4.1^[5]. 超声波模块程序由驱动程序及应用程序组成. 应用程序将控制参数传送给超声波模块驱动,启动模块的操作由驱动程序完成. 在用户态应用程序中读取超声波收发模块返回的信号,可获得所需的信息.

超声波传感器设备驱动中定义的数据结构^[6]如下:

```
static struct file_operations s3c2440_csb_fops = {
```

```
.owner = THIS_MODULE,
.open = s3c2440_csb_open,
.read = s3c2440_csb_read,
.write = s3c2440_csb_write,
.ioctl = s3c2440_csb_ioctl,
};
```

函数 s3c2440_csb_open 用于打开并配置为输入. 函数 s3c2440_csb_read 和 s3c2440_csb_write 用于读和写超声波模块的数据. 函数 s3c2440_csb_ioctl 用于向设备发控制和配置命令,这些命令需要控制参数,控制参数是不能用 read/write 读写的.

除此以外,驱动程序中还包括函数 s3c2440_csb_init 用于初始化 GPIO 设备,函数 register_chrdev 创建并注册字符设备,动态分配设备号. 函数 s3c2440_csb_exit 用于关闭 GPIO 设备.

超声波收发模块应用程序^[7]的框图如图 3 所示.

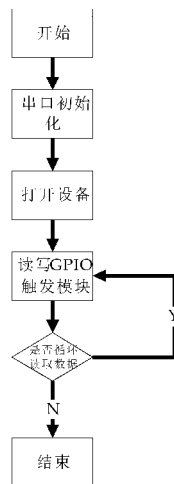


图 3 应用程序框图

3 超声波回波识别形状原理

“一发三收”式超声波收发模组探测平面体、圆柱、边角^[8]等不同形状的障碍物情况下的回波原理图如图 4 所示.

图 4 中的 H 为障碍物到超声波收发模组的长度, d 为超声波发射器到接收器的距离, L 为障碍物的宽度. 中间的 R0/T0 为收发一体式的超声波传感器,因此原理图中把他们合为一体. 为了使两侧的 R1、R2 接收器能有效地接收到超声波回波,由波的反射原理可知障碍物的宽度 L 一定要大于 d ,即

$$L > d \quad (1)$$

同时 H/d 的比值超过一定的阈值时, d 相对

于 H 就可以忽略,为了更接近于理想化的测试环境,本系统中位于中心的接收器 R_0 到发射器 T_0 的距离 d_0 相对于 H 可忽略,两侧的接收器 R_1 和

R_2 到发射器 T_0 的距离 d_1 和 d_2 不能被忽略. 在本实验中,我们取阈值为 10,那么

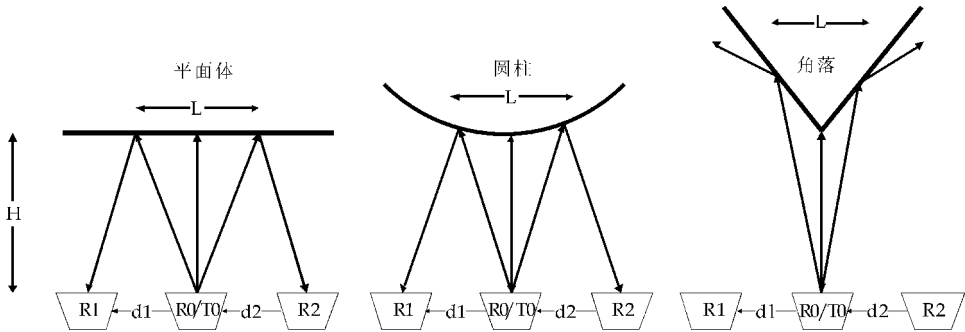


图 4 不同障碍物回波原理图

$H/d_0 \geq 10, H/d_1 \leq 10, H/d_2 \leq 10$ (2)
这里有两个实验条件:(1)当 $H > 1\text{ m}$ 时,回波的波形和距离信息的误差都会增加,因此 H 的取值应该小于 1 m ;(2)本系统所采用的超声波收发模块的发射探头和接受探头中心之间的距离为 1.5 cm . 那么 H, d_1, d_2 的取值范围如式 3:

$$\begin{aligned} 15\text{ cm} &\leq H \leq 100\text{ cm}, \\ d_1 &\leq 10\text{ cm}, d_2 \leq 10\text{ cm} \end{aligned} \quad (3)$$

以发射器 T_0 所在点为 0 起点,本系统选取的 H, d_0, d_1, d_2 的取值如式 4:

$$\begin{aligned} H &= 20\text{ cm 和 } 40\text{ cm}, d_0 = 1.5\text{ cm}, \\ d_1 &= 5\text{ cm}, d_2 = 10\text{ cm} \end{aligned} \quad (3)$$

由原理图可以初步推断,当障碍物是角落时,发射器 T_0 发出的超声波能被接收器 R_0 接收,但

是两侧相隔距离为 d 的接收器 R_1 和 R_2 由于角度的问题接收不到超声波,超声波全被反射掉了,此时,可以判断障碍物是角落. 当障碍物是圆柱和平面时,发射器 T_0 发出的超声波能被接收器 R_0, R_1, R_2 接收,但是圆柱的接收器 R_1 和 R_2 所接收到的波形由于反射掉一部分而少于平面的接收器 R_1 和 R_2 接收到的波形.

4 超声波回波识别形状^[9]测试结果分析

4.1 数字示波器抓取的波形图

当传感器模组到障碍物距 $H = 20\text{ cm}$ (如图 5) 和 $H = 40\text{ cm}$ (如图 6) 时,回波波形如图 5 和图 6.

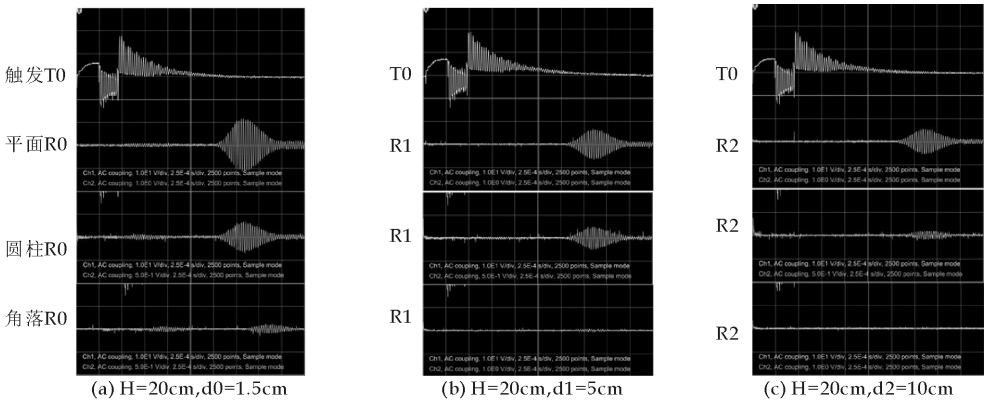


图 5 $H = 20\text{ cm}$ 回波波形图

由图 5 和图 6 纵向比较可得,平面回波的轮廓和幅度都好于圆柱回波,圆柱回波的轮廓和幅度都好于角落回波;其次横向比较可得,随着 d 的增加,无论是平面、圆柱还是角落回波波形都产生了一定程度的衰减,尤其角落的 R_1, R_2 接收不到回波.

4.2 角落区别于平面体和圆柱的方法

根据波形图和振幅表可以很明显地看到:(1)在 H 相同的情况下,角落的 R_0 接收器接收到回波的位置均落后于平面体和圆柱;(2)在 H 不相同的情况下,角落的 R_1 接收器和 R_2 接收器都接收不到回波,如原理图所示因为角度的问题回波全部反射掉了,这是角落区别于平面和圆柱的两个显著

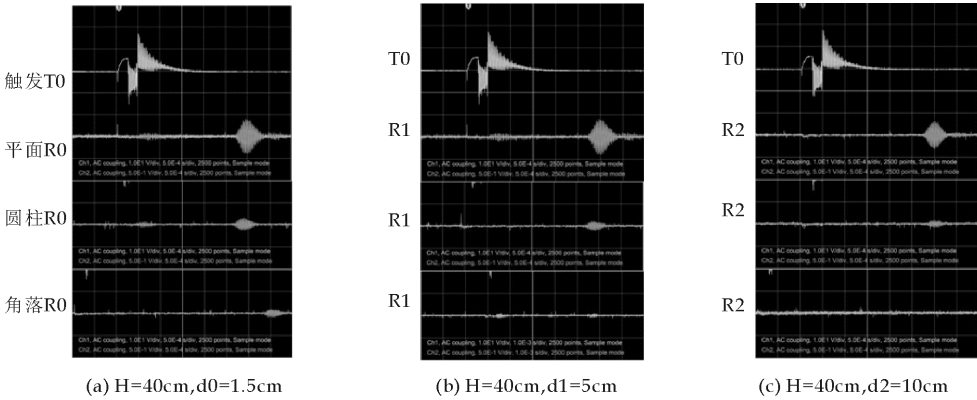


图 6 $H=40\text{ cm}$ 回波波形图

特征. 通过这两点可以很简单地区分出障碍物是否是角落.

4.3 平面体区别于圆柱的方法

在 H 相同的情况下, 可以通过振幅表中回波波形的幅度来区分平面体和圆柱, 幅度大的是平面体, 幅度小的是圆柱. 在 H 不相同的情况下, 通过回波波形的声压数据来辨别.

设 A 为波形的最大振幅, 根据上图可以得到平面体、圆柱、角落在不同距离下的值见表 1.

表 1 不同距离下的 A_H 值

H 值	接收器	平面体	圆柱	角落
20 cm	R0	1.2	0.35	0.15
	R1	0.6	0.25	0
	R2	0.5	0.10	0
40 cm	R0	0.45	0.19	0.1
	R1	0.4	0.10	0
	R2	0.3	0.08	0

由动量原理和波动方程, 超声场中某一点的声压的定义如式 5:

$$P = \rho \omega A \cos(\omega t + \varphi) \tag{5}$$

式中 ρ 为介质密度, c 为超声波波速, ω 为角频率, A 为振幅, $A \cos(\omega t + \varphi)$ 为振动位移.

声波衰减的程度与声波的扩散、散射及吸收等因素有关. 声压的衰减规律^[10] 如式 6:

$$P_H = P_0 e^{-\alpha H} \tag{6}$$

式中 P_H 为距声源 H 处的声强; H 为声波与声源间的距离; α 为衰减系数.

在本系统测试环境不变的情况下, 介质密度 ρ 不变, 超声波波速 c 不变, 由于 $\omega = 2\pi f$, 每次发射器 T_0 发射的超声波频率 f 均为 40 kHz, 因此 ω 也不变, 那么不同点的声压值就取决于该点的振动位移 $A \cos(\omega t + \varphi)$. 振动位移的最大值为 A , 对应于每一段回波的峰值, 我们取振动位移的峰值作为研究对象. 那么振幅 A 也遵循声压 P 的衰减规律. 即

$$A_H/A_0 = e^{-\alpha H} \tag{7}$$

已知 20 cm 和 40 cm 下的 H 、 A_H 值求出相应的平面体、圆柱、角落的 A_0 和 α , 见表 2.

表 2 平面体、圆柱、角落的 A_0 和 α

	平面体	圆柱	角落
A_0	3.20	0.64	0.22
α	4.90	3.05	2.03

由表 2 可见, 平面体和圆柱的 A_0 有很明显的差别, 因此, 根据测得的振幅大小 A_H 、障碍物到超声波收发模组的距离 H 、表中所提供的 α , 即可求出 A_0 的值, 以此来区分平面体和圆柱. 下面通过多组实验数据验证该方法的有效性, 见表 3.

表 3 识别平面体和圆柱实例

H 值	A_H	$A_0(\alpha=4.90)$	$A_0(\alpha=3.50)$	物体形状
15 cm	1.52	3.17	2.40	平面体
25 cm	0.94	3.19	2.01	平面体
30 cm	0.26	1.13	0.65	圆柱
35 cm	0.22	1.22	0.64	圆柱

综上所述, 通过 A_0 值可以有效地区分平面体和圆柱, 当 A_0 值近似等于平面体的 A_0 时, 可判断该障碍物为平面体, 当 A_0 值近似等于圆柱的 A_0 时, 可判断该障碍物为圆柱.

5 结束语

利用超声波回波的信息, 将障碍物的距离信息和示波器抓取的直观回波波形特征相结合, 可以得到简单障碍物的形状信息. 本系统采用“一发三收”式的超声波探测系统, 基于 ARM-LINUX 平台开发了系统的驱动程序和应用程序. 本方法的优点就是能够直观地看到超声波回波信息, 将回波信息与理论分析相结合, 以此来实现简单障碍物的识别形状, 具有较高的准确度. 同时本方法存在一定的局限性: (1) 当传感器模组与障碍物距离超过 1 m 时, 波形衰减过大不容易抓取, 影响识别效果. (2) 识别过程还没有通过 A/D 模数变换实现自动识别功能, 这个将是下一步的工作.

* 文章编号:1000-5811(2013)01-0147-04

“睡眠安宝”电子产品的市场与经济分析

王 晨¹, 张开生²

(1. 复旦大学 管理学院, 上海 200433; 2. 陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:“睡眠安宝”产品可以对睡眠者的脉搏信号进行监测,一旦系统检测到突发疾病,便可通过无线通信模块及 GSM 模块,自动拨打电话或发送短信进行紧急报警求救.求救对象可以是 120 急救中心、亲朋好友等.在报警的同时,系统可自动打开电动门锁,极大地方便了相关人员实施救治.该产品主要解决夜间突发疾病的救助问题,通过对“睡眠安宝”电子产品的市场分析与经济分析,表明该产品的运营方案是切实可行的.

关键词:睡眠安宝; 电子产品; 市场分析; 经济分析

中图法分类号:TP393.1;F490.5 **文献标识码:**A

Market and economic analysis of "Sleep AnBao" electronic products

WANG Chen¹, ZHANG Kai-sheng²

(1. School of Management, Fudan University, Shanghai 200433, China; 2. College of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The "sleep AnBao" can monitor the pulse signal of the sleeper. Once the system detects a sudden illness, you can call or send SMS automatically through wireless communication module and GSM module for emergency help, such as 120 emergency center, friends and family. At the same time, the system can automatically open the electric door lock, so as to facilitate the implementation of the rescue. The product solves mainly the night time rescue problems. By market analysis and economic analysis of the "sleep AnBao" electronic products, show that the product of the operational scheme is feasible.

Key words: safe sleep; electronic products; market analysis; economic analysis

0 引言

统计数据显示,我国睡眠产业链产值已达 2 000 亿人民币.已经投放市场的安心睡眠类产品主要有五种类型,即睡眠家居类、睡眠健康类、睡眠医疗类、睡眠服务类、睡眠科技类等.对于当前睡眠类消费品市场而言,存在的主要问题有:治疗性药品多、电子医疗器械少;东部沿海企业生产的产品多、而西部企业少;低品质低价格产品多、高品质高

价格产品少;最重要的是缺乏针对睡眠过程中突发疾病的监护性产品.

目前,我国老龄人口正以每年约 3.2% 的速度增长,预计到 2015 年老龄人口将突破 2 亿人.老龄人群因身体器官功能逐渐衰退,时刻面临着突发疾病的威胁,若在睡眠期间发作,稍有不甚将酿成悲剧.因此,如何凭借产品的科技优势,填补当前市场上睡眠监护报警产品的“空白”现状,从而抢占市场,赢得先机,是我国医护行业当前正面临的一个

* 收稿日期:2012-12-20
基金项目:榆林市产学研校地合作项目(2011KJ-06)
作者简介:王 晨(1987—),男,陕西西安人,助理工程师,研究方向:行业投资分析

重要问题^[1].

“睡眠安宝”是一种远程睡眠监护报警系统,其产品示意图如图 1 所示.主要针对中老年人及患有潜在突发疾病的工作人群.该产品可对夜间睡眠者的脉搏信号进行监测,一旦系统检测到发生突发疾病状况,便可通过无线通信及 GSM 模块,拨打电话或发送短信进行紧急报警求救,求救对象分别为 120 急救、亲人以及公司的医护中心等.

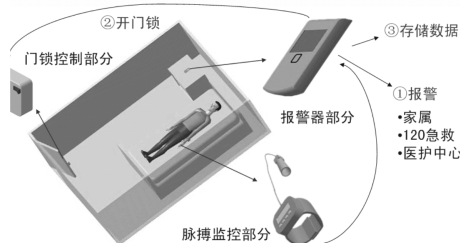


图 1 产品示意图

“睡眠安宝”在报警的同时,可自动打开电动门锁,便于相关人员实施营救.该产品的主要功能是解决夜间突发疾病的救助问题,由于产品能够在最短时间内发出求救信息并打开门锁,这将为医护人员的救助工作提供便利,赢取时间.公司的“数据分析中心”也将会在夜间为客户各项身体参数提供采集、存储、分析、备案等服务.这一方面,可为客户建立健康档案,便于后期进行跟踪服务;另一方面,还可配合公司的医护中心提供及时有效的预防措施和医护服务^[2].

1 技术条件

“睡眠安宝”产品的设计包括硬件电路及软件程序设计.主要完成睡眠者脉搏信号的采集.在对信号进行预处理之后,由处理器进行分析处理,包括对生理参数的学习,信号的处理,以及突发疾病的诊断^[3].

系统在监测到突发疾病时,利用无线通信模块将求救信号发送至报警器.报警器接收到信号后将完成三项任务,分别为:(1)报警.采取拨打语音电话为主,发送短信为辅的形式,对象为 120 急救中心、家人朋友和医护中心;(2)自动开门锁.便于救护人员进行营救;(3)数据存储.对用户进行数据备份、归档及跟踪服务.产品的原理如图 2、图 3 所示.

2 市场分析

我国睡眠产业市场上的产品类型共有五种:睡眠家居类(床、床垫、睡眠纺织品、枕头等);睡眠健

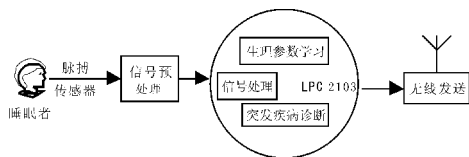


图 2 信号采集与无线发送端框图

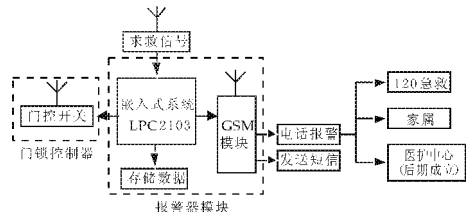


图 3 信号接收端框图

康类(多功能床、健康床垫、医学床垫、安心睡眠系统、改善睡眠的保健品、助眠用品、助眠食品等);睡眠医疗类(睡眠诊断、睡眠监测、睡眠治疗、睡眠实验室等);睡眠服务类(睡眠障碍指导、定制睡眠服务、催眠、睡吧、睡眠环境设计与营造、SPA、睡眠系统集成等);睡眠科技类(睡眠科技研发、专利技术转让应用、电子睡眠产品、新奇特睡眠产品等)^[4].

其中,新型医疗监护报警产品“睡眠安宝”处于睡眠医疗、服务、及电子科技的交叉领域,既可为使用者提供个性化睡眠监控服务,又能与医疗机构合作进行实时救助服务^[5,6].

2.1 市场现状

随着夜间睡眠突发疾病人口(特别是中老年人口)基数的不断扩大,人们在睡眠中出现的紧急救助问题日益凸显.伴随着睡眠产业科学技术的不断更新,睡眠医疗服务相关产业将得到极大重视和长足发展^[7].

前已述及,我国老年人口以每年约 3.2% 的速度增长,预计到 2015 年老年人口将突破 2 亿人.而在众多老年人口中存在睡眠突发疾病风险的潜在人群也正以惊人的速度不断扩增.根据世界卫生组织公布的数据,全世界有超过 85% 的心脑血管病患者在睡眠中易猝死;2003~2007 年,在中国猝死人数达 1 465 万人之多.大量医学数据统计结果表明,心、脑血管急症发病率夜间明显高于白天.如急性心肌梗塞在晚 7 时至次日凌晨 2 点发病者占全天发病总人数的 40%;冠心病发作的可能性从傍晚 6 点钟开始升高,晚 9~11 点钟是该病最容易发作的时段;脑血栓形成也常于睡眠中发病,猝死者发生在夜间的比率高达 70~80%.

中老年人随着年龄增长,血管和器官开始退化,时刻面临着突发疾病的威胁;部分工作人群也

常因工作压力大,过度劳累而受到潜在疾病的威胁.这些突发疾病一旦在睡眠期间发作,若没有及时救助必将酿成大错.因此,夜间睡眠突发疾病人群对安心睡眠的追求是产生市场需求的主观因素之一^[8].

其二,致力于对睡眠过程中的突发疾病进行救助的产品均要求具有较高的科技含量,而目前大多数此类产品尚处于研究阶段,并未真正占据市场.针对这种市场现状,“睡眠安宝”电子产品将凭借先进的科学技术和优质的救助服务质量,会迅速抢占睡眠医护服务市场,从而赢得先机,为人们的安心睡眠保驾护航.

在“睡眠安宝”产品的营销前期,为了提高客户对产品的信任度,报警的方式可由客户灵活选择.可选择拨打 120、亲人或公司的医护中心(后期成立)的电话进行紧急救助,公司的数据分析中心会起到辅助数据监测和分析的作用^[3,7].

在“睡眠安宝”产品有了一定市场后,用户可选择用报警器自动拨打公司医护中心的电话,医护中心人员将及时准确地对数据进行分析,并根据需要公司会派医护小组进行现场紧急救助.这一方式将改变过去需要人们自行拨打电话给医院报警,在医院接到报警电话后安排救护车去现场施救,然后将病人护送到医院进行救治的繁琐状况.这样一来,可大大节约病人从报警直到得到救治的时间.

综上所述,“睡眠安宝”将从确保客户的安心睡眠着手,完成睡眠过程中脉搏参数的采集,并通过数据挖掘后识别出突发疾病而进行报警.公司针对突发疾病所采取的及时有效的医疗救护,将成为“睡眠安宝”产品在市场中的竞争优势.“睡眠安宝”必将成为睡眠突发疾病潜在人群关注和购买的首选医护类产品.

2.2 目标市场

自改革开放以来,中国的市场经济飞速发展,人们的物质文化生活得到极大地改善和提高,但由于生活节奏的变快以及工作压力的增加,夜间睡眠突发疾病的人口基数也越来越大,特别是在经济发达地区.因此,“睡眠安宝”产品的目标市场在初期阶段主要面向西安市各区,最终目标是走向全国各大省会城市以及经济发达地区.

2.3 消费人群

根据以上的市场分析,“睡眠安宝”产品将客户定位为中老年人群和患有潜在突发疾病的人群.

由于“睡眠安宝”产品使用人群的特殊性,可以

分析出该产品的适用人群和目标消费群并不是统一的.该产品属于非渴求品,使用者本身并不会有太大的欲望进行购买,多半是通过他人购买的方式到达使用者手中.对此,可将目标消费人群做出如下分类:

(1)患有睡眠突发疾病人群的子女及亲属.这些人是对患者最为关心的人,往往因为工作繁忙而无法及时对患者进行悉心照料,所以迫切需要给患者购置这样性质的产品.

(2)有关医疗机构.医生并不能对该类患者进行 24 小时监护,所以需要通过该类产品来帮助他们监控病人在夜间的身体状况.

(3)保险公司.该产品可以结合保险公司的相关保险进行配套销售,从而进一步保障患者的安心睡眠.

3 经济状况和盈利能力预测分析

根据市场调研可知,2012 年我国睡眠产业的销售额为 2 000 亿,其中医疗仪器销售额占据 14%,共计 280 亿.若每年销售量以 18.5%的比例增长,2016 年我国睡眠产业销售额将达到 3 943.7 亿,医疗仪器销售额将达 552.1 亿.

“睡眠安宝”产品在 2012 年的目标销售量为 1 000 套,销售额为 350 万,占据市场份额的 0.012 5%.根据第一年的销售预测,随后几年由于该产品市场的不断扩大,预计销售量增速达 72%:2013 年销售量约为 1 720 套,销售额为 602 万,占据市场份额的 0.018 14%;2014 年销售量约为 2 960 套,销售额为 1 036 万,占据市场份额的 0.026 4%;2015 年销售量约为 5 091 套,销售额为 1 781.85 万,占据市场份额的 0.038 24%;2016 年销售量约为 8 757 套,销售额为 3 064.95 万,占据市场份额的 0.055 5%.销售收入预测分析如图 4 所示.

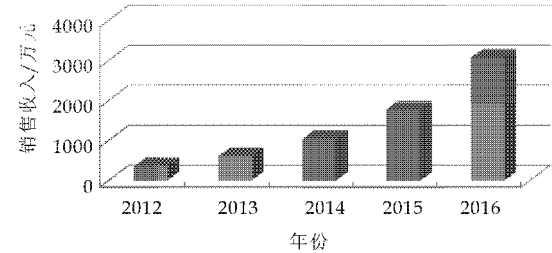


图 4 销售收入预测分析

4 财务预算及效益分析

财务假定:(1)所得税率为 25%;(2)增值税率为 17%;(3)本公司无应付账款;(4)机器设备:与

生产经营活动有关的基础设备. 汽车、医疗设备折旧年限为 10 年, 电子设备折旧年限为 5 年, 在期限内摊销完成; (5) 每年提取公积金 10%; (6) 基准折现率为 12%. 图 5 为财务预测框图.

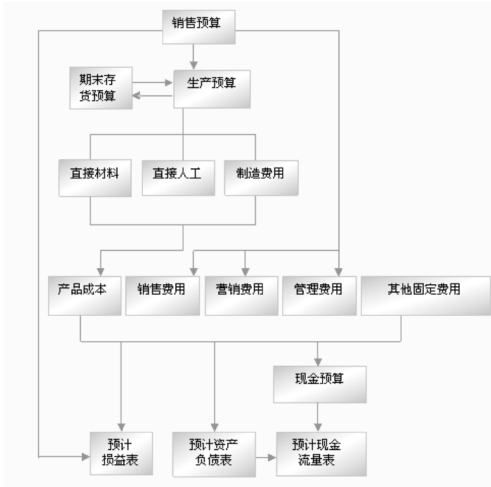


图 5 预测框图

下面是对企业 2013 年经营杠杆系数与财务杠杆系数的预测:

经营杠杆系数 = EBIT 变化的百分比 / 销售收入的百分比

$$= \frac{S - QC}{S - QC - F}$$
$$= \frac{[3.774 - 1.079] \times 96.028}{96.028}$$
$$= 2.695$$

企业经营杠杆为 2.695, 较大, 说明固定成本发挥了很好的“放大利润”作用. 同时, 经营杠杆越大, 经营风险也越大.

财务杠杆系数 = 每股收益变化的百分比 / EBIT 变化的百分比

$$= \frac{EBIT}{EBIT - I}$$
$$= \frac{96.028 + 4.303}{96.028}$$
$$= 1.04$$

财务杠杆系数近似为 1, 企业几乎没有用到财务杠杆的作用. 初期考虑到贷款的实际情况和公司的财务风险, 融资以自有资金和风险资本为主, 银行贷款很少, 负债率很低. 所以, 目前来说, 企业财务风险非常小, 不过之后会适当增加负债, 使得财务杠杆发挥一定作用, 从而放大公司收益.

5 结论

“睡眠安宝”产品能有效解决睡眠突发疾病潜在人群的安心睡眠问题, 能使该人群在出现突发疾病状况时, 可以第一时间通知医疗单位进行救治. 通过前述对产品的市场调查与经济状况及盈利能力的预测分析, 表明该电子产品经济实用, 适合于中老年人群及睡眠状况不良者, 产品运营方案完整可靠, 经济效益显著.

参考文献

[1] 李洪心, 李 巍. 人口老龄化与电子商务的关系模型研究[J]. 中国人口·资源与环境, 2010, 20(3): 85-88.

[2] 张家安, 于晓明, 张开生. 嵌入式睡眠监测分析系统研究与设计[J]. 计算机测量与控制, 2011, 19(1): 71-73.

[3] 相建南, 卢松柏. 移动与可穿戴技术在心血管远程监护的应用[J]. 电子科技大学学报, 2010, 39(4): 121-123.

[4] 杨争争, 张瑞霞, 汪尧明, 等. 我国不同行业企业电子商务应用状况调查分析[J]. 电子商务, 2012, 19(1): 62-64.

[5] 吴 昭, 刘雷红. 基于健康物联网的社区卫生服务系统设计[J]. 中国医药导报, 2012, 33(8): 166-168.

[6] 牟 岚, 金新政. 远程医疗发展现状综述[J]. 卫生软科学, 2012, 26(6): 506-509.

[7] 李 强, 郭 兴, 王春山. 基于 ZigBee PRO 的低功耗远程医疗监护系统[J]. 中国医疗设备, 2012, 27(02): 28-31.

[8] 孙 鹏. 基于无线网络的远程心电图监护系统设计[D]. 天津: 天津理工大学, 2011.

(上接第 138 页)

参考文献

[1] 翁惠辉, 刘国志, 陈永军. 钻井液润滑测试仪 PWM 调速系统驱动保护电路的设计[J]. 石油仪器, 2008, 22(1): 5-7.

[2] 周 俊, 翁惠辉, 程江洲. 基于单片机的钻井液润滑测试仪[J]. 自动化技术与应用, 2004, 23(9): 66-68.

[3] 龙大清, 曾 李, 崔继明, 等. “三强”防塌钻井液的研究与应用[J]. 钻井液与完井液, 2012, 29(1): 52-55.

[4] 毛玉蓉, 谭莲香. 钻井液润滑测试仪的控制系统设计[J]. 化工自动化及仪表, 2012, 39(2): 170-174.

[5] 潘小铺. 钻井液润滑性能测试方法的探讨[J]. 钻井液与

完井液, 1992, 9(5): 67-71.

[6] 艾贵成, 王卫国, 张宝峰, 等. 深井高温高密度钻井液润滑性控制技术[J]. 西部探矿工程, 2009, 21(6): 42-44.

[7] 董荣祥, 汤哨声, 王昭志, 等. LEM 钻井液润滑性能检测仪的功能及应用[J]. 钻采工艺, 1994, 17(2): 73-77.

[8] 周凤山, 蒲春生, 倪文学. LEM-II 钻井液润滑仪合理使用方法的研究[J]. 西安石油学院学报, 1998, 13(6): 15-18.

[9] 周凤山, 蒲春生, 倪文学, 等. 钻井液润滑性的合理评价[J]. 西安石油学院学报, 1999, 14(1): 22-25.

[10] 蔡利山, 赵素丽. 钻井液润滑剂润滑能力影响因素分析与评价[J]. 石油钻探技术, 2003, 31(1): 44-46.



* 文章编号:1000-5811(2013)01-0151-04

金属纳米颗粒光散射提高薄膜光伏 电池光能吸收率的理论研究

罗道斌, 刘建科, 吴 超, 崔永宏

(陕西科技大学 理学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:在准静态近似下,分析了球形金属纳米颗粒的光散射和吸收特性.金属纳米颗粒的介电函数用 Drude 模型描述的情形下,得出了银纳米颗粒在可见光、红外波谱范围散射效率与纳米颗粒半径的关系.利用金属纳米颗粒的光散射特性可提高薄膜光伏电池的光能吸收率.简要分析了其提高薄膜光伏电池光能吸收率的机理.

关键词:金属纳米颗粒;散射效率;光伏电池

中图法分类号:O482.3 **文献标识码:**A

Theoretic consideration for enhancing the light trapping of the thin-film photovoltaic cell by light scattering of metal nanoparticles

LUO Dao-bin, LIU Jian-ke, WU Chao, CUI Yong-hong

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

Abstract: For small metal nanoparticles in the quasistatic limit, the scattering and absorption cross sections are derived. The scattering efficiency is also deduced under Drude model within the scope of visible and infrared light. Based on the scattering features of the metal nanoparticles, The light absorbing efficiency of the thin-film photovoltaic cell may be enhanced. The basic principle of enhancing the photovoltaic cell efficiency is presented briefly in this paper.

Key words: metal nanoparticles; scattering efficiency; PV cell

0 引言

近年来,金属纳米颗粒光学性质的研究是一个热点,基于金属纳米颗粒的光学性质,在生物传感器、光伏电池、非线性纳米光子学等方面有重要的应用^[1-4].金属纳米颗粒的散射、吸收等性质和金属纳米颗粒的材质、形状、大小以及周围的环境等因素紧密相关.薄膜太阳能电池由于其厚度小,对光

能吸收不充分.金属纳米颗粒结构可有效提高薄膜光伏电池的光能吸收率.利用金属纳米结构提高光伏电池的光能吸收率主要有三种方式^[4]:一、金属纳米颗粒在光伏电池半导体表面,利用金属纳米颗粒的光散射,使得更多的散射光进入光伏电池半导体层,增加光在半导体层的光程,提高电池的光能吸收率;二、金属纳米颗粒在半导体中,通过激发金属纳米颗粒的局域表面等离子体激元,使得金属纳

* 收稿日期:2012-10-20

基金项目:陕西省自然科学基金资助项目(2011JM1014);陕西省教育厅资助项目(11JK0556);陕西科技大学资助项目(ZX11-31);咸阳市科技局项目(2012K04-22);国家级学生创新项目(201210708060)

作者简介:罗道斌(1980—),男,江西万安人,讲师,硕士,研究方向:光学

米颗粒周围近场增强,激发更多的电子空穴对;三、在光伏电池底部构造金属表面纳米尺度的周期性结构,金属与半导体界面激发表面等离子体激元增强半导体的光吸收.本文以球形银纳米颗粒为例,准静态近似下分析了其在可见光、红外波谱范围内的光散射特性,并简要阐述通过金属纳米颗粒光散射提高薄膜电池光能吸收率的机理.

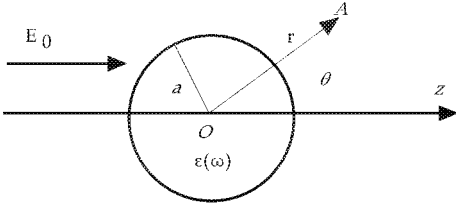


图 1 球形金属纳米颗粒在无吸收各向同性的介质中的示意图

1 球形金属纳米颗粒光散射分析

设纳米颗粒的直径为 d ,首先考虑入射电场为静电场时的情形.如图 1 所示,半径为 a 的球形金属纳米颗粒处在无吸收、各项同性的均匀介质中,纳米颗粒的介电函数用 $\epsilon(\omega)$ 描述,其中 ω 是入射电磁波(入射电场)的角频率,环境介质没有能量吸收,其介电常数用 ϵ_m 描述,即 ϵ_m 为实数.纳米颗粒周围的入射电场可表示为

$$\mathbf{E}_{inc} = E_0 \hat{z} \quad (1)$$

Φ 表示静电势,空间一点的电场 \mathbf{E} 和静电势关系为

$$\mathbf{E} = -\nabla \Phi \quad (2a)$$

$$\nabla^2 \Phi = 0 \quad (2b)$$

由于研究对象是球形纳米颗粒,其形状具有对称性,静电势函数解的形式可表示为

$$\Phi(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} [A_l r^l + B_l r^{-(l+1)}] P_l(\cos \theta) \quad (3)$$

$P_l(\cos \theta)$ 为勒让得多项式, θ 为空间一点 A 的位置矢量 \mathbf{r} 与 z 轴间的夹角.结合(3)式和边界条件,球形纳米颗粒内外的静电势可表示为

$$\Phi_{in} = -\frac{3\epsilon_m}{\epsilon + \epsilon_m} E_0 r \cos \theta \quad (4a)$$

$$\Phi_{out} = -E_0 r \cos \theta + \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} E_0 a^3 \frac{\cos \theta}{r^2} \quad (4b)$$

其中(4b)式可改写成

$$\Phi_{out} = -E_0 r \cos \theta + \frac{\mathbf{P} \cdot \mathbf{r}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m r^3} \quad (5a)$$

其中

$$\mathbf{P} = 4\pi\epsilon_0\epsilon_m a^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \mathbf{E}_0 \quad (5b)$$

由上面的分析可知,入射电场导致金属球粒子在其中心产生一偶极子,球外一点的势可以看成入射场和诱导偶极子产生势的叠加.用 α 表示宏观极化率,由(5b)式可得

$$\alpha = 4\pi\alpha^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \quad (6)$$

由(2a)和(4a)、(4b)可得

$$\mathbf{E}_{in} = \frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \mathbf{E}_0 \quad (7a)$$

$$\mathbf{E}_{out} = \mathbf{E}_0 + \frac{3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{P}) - \mathbf{P}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m} \frac{1}{r^3} \quad (7b)$$

当入射场随时间周期性变化时,如平面电磁波,上述分析的电场及偶极矩均随时间周期性振荡.假设电磁波在金属纳米颗粒周围介质环境中的波长为 λ ,当纳米颗粒的直径 $d \ll \lambda$ 时,电磁波和纳米颗粒的相互作用可用准静态近似处理.其电场表示为 $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$,入射电场诱导的偶极矩为

$$\mathbf{P}(t) = \epsilon_0\epsilon_m\alpha\mathbf{E}(t) = \epsilon_0\epsilon_m\alpha\mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} = \mathbf{P} e^{-i\omega t} \quad (8)$$

由于偶极矩周期性振荡,向外辐射电磁波,即球形纳米颗粒对入射平面电磁波的散射.在入射电场的诱导下,电偶极矩辐射可表示为^[5,6]

$$\mathbf{H}_r(t) = \frac{ck^2}{4\pi} (\mathbf{n} \times \mathbf{P}) \frac{e^{ikr}}{r} (1 - \frac{1}{ikr}) e^{-i\omega r} \quad (9a)$$

$$\mathbf{E}_r(t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m} \{k^2 (\mathbf{n} \times \mathbf{P}) \times \mathbf{n} \frac{e^{ikr}}{r} + [3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{P}] (\frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2}) e^{ikr} \} e^{-i\omega t} \quad (9b)$$

其中 c 表示真空中的光速, k 为入射电磁波在金属纳米颗粒周围环境中的波长, \mathbf{n} 表示空间一点位置矢量的单位矢量, r 为位置矢量的大小.当 $kr \gg 1$ 时,即远场辐射,(9a)和(9b)可近似表示为

$$\mathbf{H}_r(t) = \frac{ck^2}{4\pi} (\mathbf{n} \times \mathbf{P}) \frac{e^{ikr}}{r} e^{-i\omega r} \quad (10a)$$

$$\mathbf{E}_r(t) = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0\epsilon_m}} \mathbf{H}(t) \times \mathbf{n} \quad (10b)$$

由(10a)、(10b)可计算出散射光的玻印廷矢量等,从而可以得到金属纳米颗粒的散射截面、吸收截面^[5,6]:

$$C_{sca} = \frac{8\pi}{3} k^4 a^6 \left| \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right|^2 \quad (11a)$$

$$C_{abs} = 4\pi k a^3 \text{Im} \left[\frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right] \quad (11b)$$

散射效率和吸收效率为

$$Q_{sca} = C_{sca} / \pi a^2 = \frac{8}{3} k^4 a^4 \left| \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right|^2 \quad (12a)$$

$$Q_{abs}=C_{abs}/\pi a^2=4ka\text{Im}\left[\frac{\epsilon-\epsilon_m}{\epsilon+2\epsilon_m}\right] \tag{12b}$$

2 银纳米颗粒的介电函数

在式(11a)、(11b)和(12a)、(12a)中,散射、吸收截面和散射、吸收效率与金属纳米颗粒的介电特性以及金属纳米颗粒周围环境的有关.所以在分析金属纳米颗粒的光学性质时,需明确金属纳米颗粒介电函数的描述.在一定范围内,金属的介电特性可用 Drude 模型描述^[5]

$$\epsilon(\omega)=1-\frac{\omega_p^2}{\omega^2-i\omega\gamma} \tag{13}$$

其中 ω_p 为金属的等离子体频率, γ 为衰减因子. Drude 模型没有考虑电子的带间跃迁,当入射光能量达到电子带间跃迁所需的能量时,Drude 模型就需要做相应的修改.为检验银纳米颗粒 Drude 模型在可见光及红外光谱中的适用性,我们把实验值和 Drude 模拟曲线对比.如图 2 所示,银的介电函数实部和虚部的实验值和 Drude 模型随入射光能量变化的关系,其中 Drude 模型中取 $\omega_p=9.17\text{ eV}$, $\gamma=0.021\text{ eV}$ ^[7];实验数据来自文献[8].

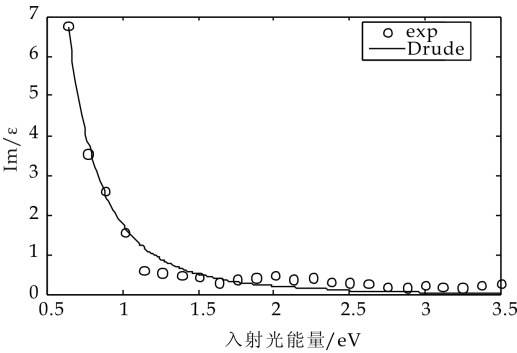


图 2(a) 银纳米颗粒介电函数虚部 (圆圈表示实验值,线表示 Drude 模型)

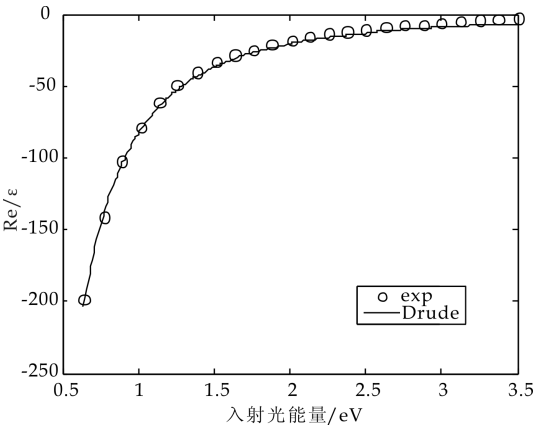


图 2(b) 银纳米颗粒介电函数的实部

从图 2 中可以发现,在可见光、红外范围内,

Drude 模型与实验值基本吻合.需要注意的是,当金属纳米颗粒的直径小于电子的平均自由程时($\sim 40\text{ nm}$),此时电子的碰撞比体相金属更为频繁,因此衰减因子需要修正.

3 金属纳米颗粒光散射提高光伏电池光能吸收率的分析

式(12(a))得出了准静态近似下金属纳米颗粒的散射截面,图 3(a)是不同半径银纳米颗粒在真空或空气环境中($\epsilon_m=1$)的散射效率,其中银纳米颗粒的介电函数用 Drude 模型描述.从图中可以发现,银纳米颗粒的散射效率随半径的增大而增大,即尺寸较大的纳米颗粒,光散射占据主导.当金属颗粒尺寸太大,准静态近似条件不成立.大的金属颗粒,将会导致延迟效应和高阶多极激励模式增加,金属颗粒的有效散射又将减小^[4].

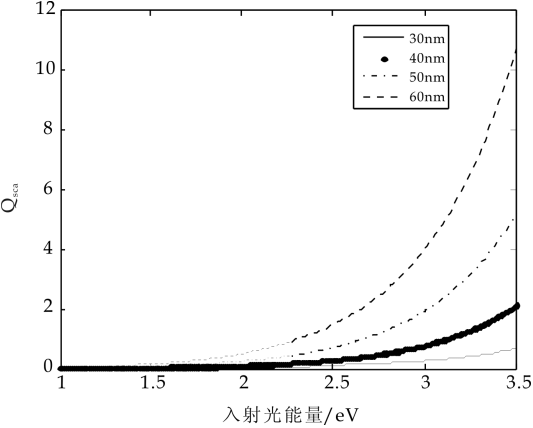


图 3(a) 不同半径的球形银纳米颗粒散射效率

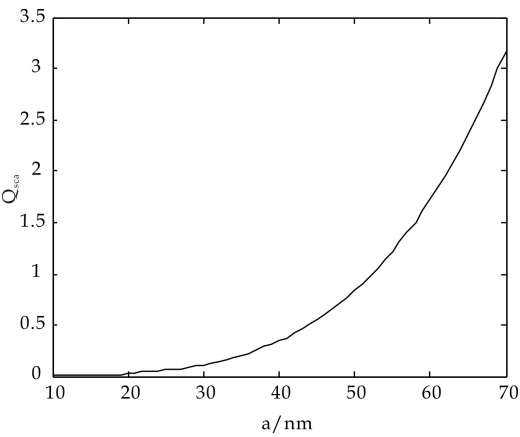


图 3(b) 入射光能量为 2.5 eV 时散射效率随球形纳米颗粒半径的变化

基于金属纳米颗粒的光散射特性,尤其是金属纳米颗粒的光散射效率大于 1(即散射截面大于金属纳米颗粒的几何截面),可以通过优化设计纳米颗粒的大小和形状等,可用以提高光伏电池的光能吸收率.

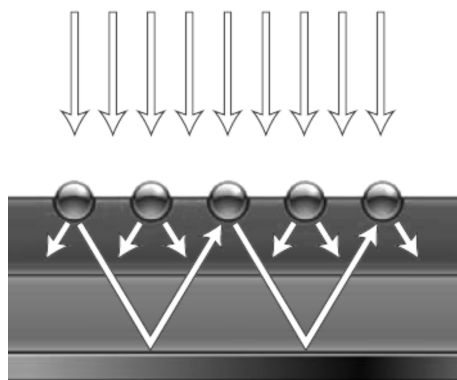


图 4 金属纳米颗粒光散射提高
薄膜电池光能吸收率示意图

如图 4 所示,金属纳米颗粒在空气和光伏电池半导体层的界面上,太阳光入射到金属纳米颗粒上,经过纳米颗粒的散射后,部分散射光进入光伏电池的吸收层,能否充分利用金属纳米颗粒光散射提高太阳能电池的光能吸收率主要取决于两个主要因素.因素一,如何使更多的散射光进入电池吸收层中.在各项同性的介质中,金属纳米颗粒前向散射和背向散射几乎均等.当金属纳米颗粒处在两种介质的分界面上时,散射光的分布情况与均匀介质中的光散射情况不同,此时,进入介电常数(或折射率)较大介质中的散射光占据多数^[9].通过优化设计金属纳米形状、大小等,可使得大部分的散射光进入光伏电池中^[10].因素二,如何使进入电池吸收层中的散射光在电池中的光程增大.散射光在电池吸收层中光程大、传播时间长,光伏电池对其的吸收率就高.散射进入光伏电池光线的散射角度较大,光线在电池中的传播路程较大,能有效的增大光程.此外,散射光角度较大,传播到电池背面时,光线全反射回电池中,传播到电池正面上金属纳米颗粒,再次散射进入电池中,这样一束光在电池中穿梭多次,在电池中的光程大幅提高,光能吸收率提高.

4 结论

在可见、红外光波谱范围内,准静态近似下银纳米颗粒的散射效率随半径增大而增大,较大尺寸

的银纳米颗粒光散射强.可以利用纳米颗粒在特定范围内强散射的特点提高薄膜光伏电池的光能吸收率.利用金属纳米颗粒提高光伏电池的光能吸收率时,需要优化设计金属纳米颗粒的形状、尺寸等因素以增大散射效率,同时还需兼顾考虑金属纳米颗粒的前向散射、散射光在薄膜电池中光程等因素.

参考文献

- [1] Carl Hägglund, Michael Zäch, Göran Petersson. Electromagnetic coupling of light into a silicon solar cell by nano-disk plasmons[J]. Appl. Phys. Lett., 2008, 92, 053110-1-3.
- [2] Bingham, J. M., Willets, K. A., Shah, N. C., et al. Localized surface plasmon resonance imaging: simultaneous single nanoparticle spectroscopy and diffusional dynamics [J]. J. Phys. Chem. C, 2009, 113(39): 16 839-16 842.
- [3] Medley, C. D., Smith, J. E., Tang, Z., et al. Gold nanoparticle-based colorimetric assay for the direct detection of cancerous cells[J]. Anal. Chem., 2008, 80(4): 1 067-1 072.
- [4] Atwater, H. A., Polman, A. Plasmonics for improved photovoltaic devices[J]. Nature Mater., 2010, 9: 205-213.
- [5] Craig F. Bohren, Donald R. Huffman. Absorption and scattering of light by small particles[M]. New York: Wiley-Interscience, 1983.
- [6] Stefan A. Maier. Plasmonics: Fundamentals and applications[M]. New York: Springer Science, 2007.
- [7] Vladimir P. Drachev, Uday K. Chettiar, Alexander V. Kildishev. The Ag dielectric function in plasmonic metamaterials[J]. OPT. EXPRESS, 2008, 16(2): 1 186-1 195.
- [8] P. B. Johnson, R. W. Christy. Optical constants of the noble metals[J]. PHY. REV. B, 1972, 6(12): 4 370-4 379.
- [9] Mertz, J. Radiative absorption, fluorescence, and scattering of a classical dipole near a lossless interface: a unified description[J]. J. Opt. Soc. Am. B 17, 2000, 17(11): 1 906-1 913.
- [10] K. R. Catchpole, A. Polman. Design principles for particle plasmon enhanced solar cells[J]. Appl. Phys. Lett., 2008, 93: 191113-1-3.

* 文章编号:1000-5811(2013)01-0155-05

具有非线性感染率和生物化学控制的害虫管理模型

岳宗敏, 白云霄, 郭改慧
(陕西科技大学 理学院, 陕西 西安 710021)

摘要:讨论了具有非线性传染率并在两个不同时刻分别脉冲释放病虫和喷洒农药的害虫管理模型,证明了害虫灭绝解的全局渐进稳定性,并进一步得到了解持续生存的条件,最后给出了结论.其中所使用的控制方法为实际的害虫管理提供了可靠的理论依据.
关键词:脉冲;害虫灭绝解;全局渐进稳定;一致持久
中图法分类号:O175.1 **文献标识码:**A

Nonlinear incidence rate of a pest management model with biological and chemical control concern

YUE Zong-min, BAI Yun-xiao, GUO Gai-hui
(College of Science, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: A model with impulsive releases of infective pests and spraying pesticides at different moments for pest management is described and investigated in this paper. The globally asymptotic stability periodic solution of pest-extinction for this model is proved. Furthermore, the sufficient condition for permanence of the system is obtained. Finally, some conclusions are showed. The approach of combining impulsive releasing infective pests with impulsive spraying pesticides provides reliable tactical basis for the practical pest management.
Key words: impulsive; pest-extermenate; global asymptotic stability; permanence

0 引言

随着社会的发展和科学技术的进步,人类已经采用了许多先进的现代的武器来对付害虫,例如:化学农药、生物农药、遥感和遥测、计算机技术、原子能技术等.虽然由于化学农药不合理地过量使用,病虫害产生抗药性,导致农药残留量大、环境污染严重,人畜中毒的现象也时有发生,严重地危害了人们的生活.但是,总体来说农药还是有用的,因

为它能够迅速地杀死大量的害虫.在虫害猖獗的时候,喷洒农药可能是唯一地挽回经济损失的方法.所以减少使用高度毒高残留农药,结合使用生物防治是病虫害防治的一个方向.已有许多文章针对SI或者SIR传染病模型,并且取得了不错的结果^[1-4].基本的SI模型为

$$\begin{cases} \frac{dS(t)}{dt} = -\beta S(t)I(t) \\ \frac{dI(t)}{dt} = -\beta S(t)I(t) - \omega I(t) \end{cases} \quad (1)$$

* 收稿日期:2012-10-29
基金项目:陕西省科技厅自然科学基金项目(2011JQ1015);陕西科技大学校级自选科研项目(ZX10-37);榆林产学研科技合作项目(2011)
作者简介:岳宗敏(1981—),女,陕西咸阳人,讲师,硕士,研究方向:微分方程稳定性理论及数学模型

这里, $\beta > 0$ 代表感染系数, $\omega > 0$ 指因病的害虫死亡参数. $\beta S(t)I(t)$ 是传染率, 是传染病模型中最重要的一个指标. 一般来说, 传染率有多种多样的形式, 阮士贵在文献 [5] 中采用了形如 $\frac{\beta I^p(t)}{1 + \alpha I^q(t)}$ 的传染率. 文献 [6] 提出了形如

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dS(t)}{dt} &= -rS(t) - \beta I(t)(1 + kI(t))S(t) + h\theta S(t)y(t) \\ \frac{dI(t)}{dt} &= \beta I(t)(1 + kI(t))S(t) - \omega I(t) \\ \frac{dy(t)}{dt} &= \alpha y(t)(1 - \frac{y(t)}{H}) - \theta S(t)y(t) \end{aligned} \right\} t \neq nT, t \neq (n + l - 1)T$$
$$\left\{ \begin{aligned} S(t^+) - S(t) &= -\rho_1 S(t) \\ I(t^+) - I(t) &= -\rho_2 I(t) \end{aligned} \right\} t = (n + l - 1)T$$
$$\left\{ \begin{aligned} S(t^+) - S(t) &= 0 \\ I(t^+) - I(t) &= A \end{aligned} \right\} t = nT$$
$$X(0^+) = X_0 = (S_0, I_0, y_0)$$

这里所有的参数 $r, k, \lambda, \alpha, \theta, \beta, \omega, D, M, h$ 是正的, 并且 $0 < l < 1, 0 < \rho_1, \rho_2 < 1$ 表示在时刻 $t = (n + l - 1)T$ 时因喷洒农药死亡的害虫; $A > 0$ 表示在 $t = nT, n \in \mathbb{Z}_+$ 时刻释放的病虫量 $y(t)$; $S(t)$ 和 $I(t)$ 分别用来表示农作物易感害虫和染病虫害量, 并且这里假设染病虫害会很快死去, 不会消耗农作物.

1 灭绝周期解的存在性和稳定性

模型 (2) 的解 $X(t) = (S(t), I(t), y(t))$ 是定义在 $R_+ \rightarrow R_+^3$ 的函数, 且在区间 $((n - 1)T, (n + l - 1)T)$ 和 $((n + l - 1)T, nT) n \in \mathbb{Z}_+$ 上连续. 显然模型 (2) 右端定义的映射 $f^* = (f_1, f_2, f_3)^T$ 的光滑性保证了系统 (2) 的解的全局存在性和唯一性. 在给出重要结果之前, 先给出以下需要的引理.

引理 1^[9] 考虑下面的脉冲微分不等式

$$\begin{cases} \omega'(t) \leq (\geq) p(t)\omega(t) + q(t), & t \neq t_k \\ \omega'(t_k^+) \leq (\geq) d_k\omega(t_k^-) + b_k, & t = t_k \end{cases}$$
$$(k = 0, 1, 2, 3, \dots)$$

这里 $p(t), q(t) \in C[R_+, R], d_k \geq 0$ 且与 b_k 均为常数. 假设:

- (1) 序列 $\{t_k\}$ 满足 $0 \leq t_0 < t_1 < t_2 < \dots$, 而且 $\lim_{k \rightarrow \infty} t_k = \infty$.
- (2) $\omega(t) \in PC'[R_+, R]$, 而且 $\omega(t)$ 在 t_k 处连续.

则有:

$$\omega(t) \leq (\geq) \omega(t_0) \prod_{t_0 < t_k < t} d_k e^{\int_{t_0}^t p(s)ds}$$
$$+ \sum_{t_0 < t_k < t} (\prod_{t_k < t_j < t} d_j e^{\int_{t_k}^t p(s)ds}) b_k$$

$\frac{\beta S(t)}{1 + \alpha S(t) + bS^2(t)}$ 的传染率. 但少有文献考虑使用形如 $\beta I(t)(1 + kI(t))S(t)$ 的传染率^[7,8], 本文将考虑形如 $\beta I(t)(1 + kI(t))S(t)$ 的传染率且脉冲喷洒农药和释放病虫的如下模型:

$$+ \int_{t_0}^t \prod_{s < t_k < t} d_k e^{\int_s^t p(s)ds} q(s)ds, t \geq t_0$$

引理 2 设 $X(t)$ 为系统的解, 且满足初值条件 $X(0^+) \geq 0$, 那么对于所有的 $t \geq 0$ 均有 $X(t) \geq 0$. 若 $X(0^+) > 0$, 则当 $t > 0$ 时, 有 $X(t) > 0$.

引理 3 存在一个常数 $M > 0$, 使得系统的任意解 $X(t) = (S(t), I(t), y(t))$ 对于足够大的 t 有 $S(t), I(t), y(t) \leq M$.

证明: 定义函数

$$V(t) = S(t) + I(t) + hy(t), L = \min(\omega, r)$$
$$t \neq nT, t \neq (n + l - 1)T$$

则有:

$$D^+ V(t) + LV(t) = S(t)(L - r) + I(t)(L - \omega)$$
$$+ (h\alpha + hL)y(t) - \frac{h\alpha}{H}y^2(t)$$
$$\leq (h\alpha + hL)y(t) - \frac{h\alpha}{H}y^2(t)$$
$$\leq \frac{hH(\alpha + L)^2}{4\alpha} \triangleq M_0$$

因为 $V[(n + l - 1)T^+] \leq V[(n + l - 1)T], t = (n + L - 1)T$ 和 $V(nT^+) \leq V(nT) + A, t = nT$ 成立, 于是

$$\begin{cases} D^+ V(t) \leq -LV(t) + M_0 & t \neq nT, t \neq (n + l - 1)T \\ V(t^+) \leq V(t) & t = (n + l - 1)T \\ V(t^+) \leq V(t) + A & t = nT \end{cases}$$

由引理 1, 存在一个 $M_1 > 0$, 当 t 充分大的时候 $y(t) \leq M, S(t) \leq M, I(t) \leq M$. 证毕.

若 $S(t) = 0$, 则有系统 (2) 的子系统如下:

$$\begin{cases} I'(t) = -\omega I(t) & t \neq nT, t \neq (n+l-1)T \\ I(t^+) - I(t) = -\rho_2 I(t) & t = (n+l-1)T \\ I(t^+) - I(t) = A & t = nT \\ I(0^+) = I_0 \end{cases} \quad (3)$$

系统(3)是一个周期受迫线性系统,并且易得

$$\bar{I}(t) = \begin{cases} \frac{A \exp(-\omega(t - (n-1)T))}{1 - (1 - \rho_2) \exp(-\omega T)} & (n-1)T < t \leq (n+l-1)T \\ \frac{A(1 - \rho_2) \exp(-\omega(t - (n-1)T))}{1 - (1 - \rho_2) \exp(-\omega T)} & (n+l-1)T < t \leq nT \end{cases}$$

$$\bar{I}(0^+) = \bar{I}(nT^+) = \frac{A}{1 - (1 - \rho_2) \exp(-\omega T)}$$

$$\bar{I}(lT^+) = \frac{A(1 - \rho_2) \exp(-\omega lT)}{1 - (1 - \rho_2) \exp(-\omega T)}$$

系统(2)的解为

$$I(t) = \begin{cases} (1 - \rho_2)^{n-1} \left(I(0^+) - \frac{A}{1 - (1 - \rho_2) \exp(-\omega T)} \right) \times \\ \exp(-\omega t) + \bar{I}(t) & (n-1)T < t \leq (n+l-1)T \\ (1 - \rho_2)^n \left(I(0^+) - \frac{A}{1 - (1 - \rho_2) \exp(-\omega T)} \right) \times \\ \exp(-\omega t) + \bar{I}(t) & (n+l-1)T < t \leq nT \end{cases}$$

引理 4 系统(2)存在正周期解 $\bar{I}(t)$, 并且当 $t \rightarrow \infty$ 时, 对于任意(3)的解 $I(t)$ 都有 $I(t) \rightarrow \bar{I}(t)$ 成立.

取

$$R = (1 - \rho_1) \exp\{ (h\theta H - r)T - \frac{\beta A}{\omega} \frac{1 - \rho_2 \exp(-\omega lT) - (1 - \rho_2) \exp(-\omega T)}{1 - (1 - \rho_2) \exp(-\omega T)} - \frac{A^2 \beta k}{2\omega} \times \frac{1 - (1 - \rho_2)^2 \exp(-2\omega T) - \rho_2 (2 - \rho_2) \exp(-2\omega lT)}{[1 - (1 - \rho_2) \exp(-\omega T)]^2} \} \quad (4)$$

定理 1 若 $R < 1$ 成立, 模型(2)的灭绝周期解 $(0, \bar{I}(t), H)$ 全局渐近稳定.

证明: 首先证明局部渐近稳定性. 设 $S(t) = u(t)$, $I(t) = v(t) + \bar{I}(t)$, $y = w(t) + H$, 模型(2)在灭绝周期解 $(0, \bar{I}(t), H)$ 的近似线性系统为

$$\begin{pmatrix} u'(t) \\ v'(t) \\ w'(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} h\theta H - r - \beta(1 + k\bar{I}(t))\bar{I}(t) & 0 & 0 \\ \beta(1 + k\bar{I}(t))\bar{I}(t) & -\omega & 0 \\ -\theta H & 0 & -\alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u(t) \\ v(t) \\ w(t) \end{pmatrix}$$

其基解矩阵为

$$\Phi(t) = \begin{pmatrix} \varphi(t) & 0 & 0 \\ * & \exp(-\omega t) & 0 \\ * & * & 0 \end{pmatrix}$$

$$\varphi(t) = \exp \int_0^t [h\theta H - r - \beta(1 + k\bar{I}(s))\bar{I}(s)] ds$$

及

$$\begin{pmatrix} u((n+l-1)T^+) \\ v((n+l-1)T^+) \\ w((n+l-1)T^+) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 - \rho_1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 - \rho_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u((n+l-1)T) \\ v((n+l-1)T) \\ w((n+l-1)T) \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} u(nT^+) \\ v(nT^+) \\ w(nT^+) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u(nT) \\ v(nT) \\ w(nT) \end{pmatrix}$$

由脉冲微分方程 Floquet 乘子理论^[10], 若矩阵

$$M = \begin{pmatrix} 1 - \rho_1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 - \rho_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \Phi(T)$$

的特征值的模小于 1, 则解局部渐近稳定. 当 $R < 1$ 时, 三个特征值

$$\mu_1 = (1 - \rho_1) \exp \int_0^T (h\theta H - r - \beta \bar{I}(t)(1 + k\bar{I}(t))) dt < 1, \mu_2 = (1 - \rho_2) \exp(-\omega T) < 1, \mu_3 = \exp(-\alpha T) < 1.$$

所以, 灭绝周期解 $(0, \bar{I}(t), H)$ 局部渐近稳定. 接下来, 证明全局稳定性.

从系统(2)的第三个方程可知, 当 $y(t) > H$ 时, $y'(t) < 0$ 成立. 选择任意小的 $\epsilon > 0$, 则有 $y(t) < H + \epsilon$ 对于足够大的 t 成立, 并且

$$q = (1 - \rho_1) \exp \left\{ \int_0^T (h\theta(H + \epsilon) - r - \beta(\bar{I}(t) - \epsilon)(1 + k(\bar{I}(t) - \epsilon))) dt \right\} < 1,$$

从系统(2)的第二个方程可知 $I'(t) > -\omega I(t)$ 成立, 所以考虑下面的脉冲方程

$$\begin{cases} x'(t) = -\omega x(t) & t \neq nT, t \neq (n+l-1)T \\ x(t^+) - x(t) = -\rho_2 I(t) & t = (n+l-1)T \\ x(t^+) - x(t) = A & t = nT \end{cases} \quad (5)$$

从引理 1 以及脉冲比较定理, 可知对于所有的足够大的 t 有 $I(t) \geq x(t) > \bar{I}(t) - \epsilon$. 从系统(2)的第一个方程, 对于所有的足够大的 t 有

$$\begin{cases} \frac{dS(t)}{dt} \leq S(t)(h\theta(H + \epsilon) - r - \beta(\bar{I}(t) - \epsilon)(1 + k(\bar{I}(t) - \epsilon))) & t \neq (n+l-1)T \\ S(t^+) = (1 - \rho_1)S(t) & t = (n+l-1)T \end{cases} \quad (6)$$

及

$$S((n+l)T) \leq S((n+l-1)T)(1 - \rho_1) \times \exp \left\{ \int_{(n+l-1)T}^{(n+l)T} [h\theta(H + \epsilon) - r - \beta(\bar{I}(t) - \epsilon)(1 + k(\bar{I}(t) - \epsilon))] dt \right\}$$

所以当 $n \rightarrow \infty$ 时, $S((n+l)T) \leq S(N_1^+) q^{n-N_1} \rightarrow 0$. 接下来证明 $t \rightarrow \infty$ 时, $I(t) \rightarrow \bar{I}(t)$.

对于 $0 < \epsilon < \frac{\omega}{\beta(1 + kM)}$, 一定存在一个 t_0 使得 $t >$

t_0 时 $0 < S(t) < \epsilon$. 不失一般性, 假设对于所有的 $t > 0$ 时 $0 < S(t) < \epsilon$ 都成立, 则对于系统 (2) 有

$$\omega I(t) \leq \frac{dI(t)}{dt} \leq (-\omega + \beta(1 + kM)\epsilon)I(t). \text{ 所以}$$

$p_1(t) \leq I(t) \leq p_2(t)$, 并且当 $t \rightarrow \infty$ 时,

$$p_1(t) \rightarrow \bar{I}(t), p_2(t) \rightarrow \bar{I}(t)$$

这里 $p_1(t)$ 和 $p_2(t)$ 分别为

$$\begin{cases} \frac{dP_1(t)}{dt} = -\omega p_1(t) & t \neq nT, t \neq (n+l-1)T \\ p_1(t^+) - p_1(t) = -\rho_2 I(t) & t = (n+1-1)T \\ p_1(t^+) - p_1(t) = A & t = nT \\ p_1(0^+) = I(0^+) \end{cases}$$

和

$$\begin{cases} \frac{dP_2(t)}{dt} = (-\omega + \beta(1 + kM)\epsilon)p_2(t) & t \neq nT, t \neq (n+l-1)T \\ p_2(t^+) - p_2(t) = -\rho_2 I(t) & t = (n+1-1)T \\ p_2(t^+) - p_2(t) = A & t = nT \\ p_2(0^+) = I(0^+) \end{cases}$$

的解, 并且有

$$\bar{p}_2(t) = \begin{cases} \frac{A \exp(v(t - (n-1)T))}{1 - (1 - \rho_2) \exp(-vT)} & (n-1)T < t \leq (n+l-1)T \\ \frac{A(1 - \rho_2) \exp(-v(t - (n-1)T))}{1 - (1 - \rho_2) \exp(-vT)} & (n+l-1)T < t \leq nT \end{cases} \quad (7)$$

其中 $v = -\omega + \beta(1 + kM)\epsilon$.

所以, 对于任意小的 $\epsilon_1 > 0$, 都存在一个 $t, t > t_1$, 使得 $\bar{p}_2(t) + \epsilon_1 > I(t) > \bar{I}(t) - \epsilon_1$ 成立, 让 $\epsilon \rightarrow 0$, 对于足够大的 t , 有 $\bar{I}(t) + \epsilon_1 > I(t) > \bar{I}(t) - \epsilon_1$.

另一方面, 对于系统 (2) 的第三个方程有

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dt} &= \alpha y(t) \left(1 - \frac{y(t)}{H}\right) - \theta S(t)y(t) \\ &\geq \alpha y(t) \left(1 - \frac{y(t)}{H}\right) - k y(t) \end{aligned}$$

同理, 可知 $t \rightarrow \infty$ 时, $y(t) \rightarrow H$. 证毕.

2 持久性

定义 如果存在常数 $m, M > 0$ 及某个有限的时间 T_0 , 使得对系统 (2) 的所有具有初值 $X(0^+) > 0$ 的解 $X(t) = (S(t), I(t), y(t))$, 当 $t \geq T_0$ 时, 都有 $m \leq X(t) \leq M$ 成立, 则称模型 (2) 是一致持久.

定理 2 设 $X(t) = (S(t), I(t), y(t))$ 是系统 (2) 的任意解, 如果 $R > 1$ 成立, 则系统 (2) 是一致持久的.

证明: 设 $X(t) = (S(t), I(t), y(t))$ 是系统 (2)

具有初始条件 $X(0^+) > 0$ 的任意解. 由引理 3, 存在一个常数 $M > 0$ 使得系统的任意解 $(S(t), I(t), y(t))$ 对于足够大的 t 有 $S(t), I(t), y(t) \leq M$ 成立. 根据定理 1, 可知对于充分大的 t 和充分小的值 $\epsilon > 0$ 有

$$I(t) \geq \bar{I}(t) - \epsilon \triangleq m_0, y(t) \geq H - \epsilon \triangleq m_1,$$

因此, 只需证明存在常数 $m_2 > 0$ 使得对于充分大的 t , 有 $S(t) \geq m_2$. 我们分两步来完成证明工作.

$$(1) \text{ 选择 } 0 < m_4 < \frac{\omega}{\beta + (1 + kM)}, \text{ 并对足够小}$$

的 $\epsilon > 0$,

$$\delta = [(m_1 h \theta - r - \beta \epsilon (1 - k \epsilon))]T -$$

$$\begin{aligned} & \frac{A(\beta + 2\beta k)}{\sigma} \frac{1 - \rho_2 \exp(-\sigma T) - (1 - \rho_2) \exp(-\sigma T)}{1 - (1 - \rho_2) \exp(-\sigma T)} - \\ & \frac{A^2 \beta k}{2\sigma} \frac{1 - (1 - \rho_2)^2 \exp(-2\sigma T) - \rho_2 (2 - \rho_2) \exp(-2\sigma T)}{[1 - (1 - \rho_2) \exp(-\sigma T)]^2} \\ & > 0 \end{aligned} \quad (8)$$

其中 $\sigma = \omega - \beta(1 + kM)m_4$. 则 $S(t) < m_4$ 不可能对所有的 t 成立. 否则假设对 $\forall t, S(t) < m_5$, 则有 $I'(t) \leq [\beta(1 + kM)m_4 - \omega]I(t)$, 根据引理 3 和引理 4 有 $I(t) \leq Z(t)$ 且当 $t \rightarrow \infty$ 时 $Z(t) \rightarrow \bar{Z}(t)$, 其中 $Z(t)$ 是下面方程的解

$$\begin{cases} Z'(t) = [\beta(1 + kM)m_4 - \omega]Z(t) & t \neq nT, t \neq (n+l-1)T \\ Z(t^+) - Z(t) = -\rho_2 Z(t) & t = (n+1-1)T \\ Z(t^+) - Z(t) = A & t = nT \end{cases} \quad (9)$$

且

$$\bar{Z}(t) = \begin{cases} \frac{A \exp((\beta(1 + kM)m_4 - \omega)(t - (n-1)T))}{1 - (1 - \rho_2) \exp(-(1 + kM)m_4 - \omega)T)} & (n-1)T < t \leq (n+l+1)T \\ \frac{A(1 - \rho_2) \exp((\beta(1 + kM)m_4 - \omega)(t - (n-1)T))}{1 - (1 - \rho_2) \exp(-(1 + kM)m_4 - \omega)T)} & (n+l-1)T < t \leq nT \end{cases}$$

所以, 存在 $T_1 > 0$ 使得 $I(t) \leq Z(t) \leq \bar{Z}(t) + \epsilon$, 且

$$\begin{cases} \frac{dS}{dt} \geq S(t) [(m_1 h \theta - r) - \beta(\bar{Z}(t) + \epsilon) \times \\ \quad (1 + k(\bar{Z}(t) + \epsilon))] & t \neq (n+l-1)T \\ S(t^+) = (1 - \rho_1)S(t) & t = (n+l-1)T \\ S((n+l)T) \geq S((n+l-1)T)(1 - \rho_1) \times \end{cases}$$

$$\begin{aligned} & \exp \left\{ \int_{(n+l-1)T}^{(n+l)T} [(m_1 h \theta - r) - \beta(\bar{Z}(t) + \epsilon)(1 + k(\bar{Z}(t) + \epsilon))] dt \right\} \\ & = (1 - \rho_1)S((n+l-1)T)e^{\delta} \end{aligned}$$

这里 $N \in Z_+, (n+l-1)T \geq T_1, t \geq T_1$.

所以当 $n \rightarrow \infty$ 时

$$S((N+n+l)T) \geq S((N+l)T)(1 - \rho_1)^n e^{n\delta} \rightarrow \infty,$$

这和 $S(t)$ 的有界性矛盾, 因此存在 $t_1 > 0$, 使得 $S(t_1) \geq m_4$.

(2)如果对于所有的 $t \geq t_1$, 均有 $S(t) \geq m_4$ 则结论得证. 否则, 令 $t^* = \inf_{t > t_1} \{S(t) < m_4\}$, 那么 $S(t) \geq m_4, t \in [t_1, t^*]$ 和 $S(t^*) = m_4$, 此时有两种情形: 若 $\exists t^* = (n_1' + l - 1)T, n_1' \in Z_+$, 此时令 $\overline{t^*} = t^* - \varepsilon_0, \overline{t^*} \neq (n + l - 1)T, \varepsilon_0$ 充分小, 则有 $S(\overline{t^*}) \geq m_4$, 即转化为非脉冲点的情形; 若 t^* 为非脉冲点, 则 $t^* \neq (n + l - 1)T, n \in Z_+$. 选择 $n_2, n_3 \in N$ 使得

$$(n_2 - 1)T > \frac{\ln \frac{\varepsilon}{(M + A/(1 - \exp(-\sigma T)))}}{-\sigma}$$
$$(1 - \rho_1)^{n_3} \exp((n_2 + 1)\delta_1 T) \exp(n_3 \delta) > 1$$

其中

$$\sigma = \omega - \beta(1 + kM)m_4$$
$$\delta_1 = (m_1 h \theta - r) - \beta M(1 + kM) < 0.$$

设 $T_2 = (n_2 T + n_3 T)$, 则一定存在一个 $t_2 \in [(n_1 + l)T, (n_1 + l)T + T_2]$, 使 $S(t_2) \geq m_4$. 否则, 不失一般性, 假设 $S(t) < m_4$, 则由(7)有

$$Z(t) =$$

$$\begin{cases} (1 - \rho_2)^{n - (n_1 + 1)} (Z(n_1 T^+) - \frac{A}{1 - (1 - \rho_2) \exp(-\sigma T)}) \times \\ \exp(-\sigma(t - n_1 T)) + \bar{Z}(t) & (n - 1)T < t \leq (n + l - 1)T \\ (1 - \rho_2)^{n - n_1} (Z(n_1 T^+) - \frac{A}{1 - (1 - \rho_2) \exp(-\sigma T)}) \times \\ \exp(-\sigma(t - n_1 T)) + \bar{Z}(t) & (n + l - 1)T < t \leq nT \end{cases}$$

这里 $n_1 + 1 \leq n \leq n_1 + n_2 + n_3$, 则

$$|Z(t) - \bar{Z}(t)| < (M + A) \exp\{-\sigma(t - n_1 T)\} < \varepsilon$$

且 $I(t) \leq Z(t) \leq \bar{Z}(t) + \varepsilon$.

在(1)的证明中,有

$$S((n_1 + l)T + T_2) \geq S((n_1 + l + n_2)T) \times (1 - \rho_1)^{n_3} \exp(n_3 \delta)$$

从系统(2)的第一个方程可知

$$\frac{dS}{dt} \geq S(t)[(m_1 h \theta - r) - \beta M(1 + kM)] = \delta_1 S(t),$$

在 $[t^*, (n_1 + l + n_2)T]$ 上积分得

$$S((n_1 + l + n_2)T) \geq m_4 (1 - \rho_1)^{n_2} \exp(n_2 \delta_1 T)$$

则

$$S((n_1 + l)T + T_2) \geq m_4 (1 - \rho_1)^{n_3 + n_2} \exp(n_2 \delta_1 T + n_3 \delta) > m_4$$

设 $t^{**} = \inf_{t > t^*} \{S(t) > m_4\}$, 则 $S(t) \leq m_4, t \in [t^*, t^{**}]$, 那么, 当 $t \in [t^*, t^{**}]$ 时,

$$S(t) \geq m_4 (1 - \rho_1)^{n_2 + n_3} \exp((n_2 + n_3 + 1)\delta_1 T) \stackrel{\Delta}{=} m_2$$

对于 $t > t^{**}$, 类似地重复以上步骤, 可以得到对于所有的 $t > t_1$ 有 $S(t) \geq m_4$.

设 $m_3 = \min(m_0, m_1, m_2)$, 则对于足够大的 t 有, $S(t), I(t), y(t) \geq m_3$. 证毕.

3 结论

根据害虫综合防治的实际情况, 本文讨论了一类在固定时刻释放染病害虫和喷洒农药的捕食食饵传染病的综合模型, 得到该类系统害虫灭绝周期解的全局稳定性和一致生存的条件为:

- H1) $R < 1$ 时, 害虫灭绝.
- H2) $R > 1$ 时, 害虫持续生存.

这里

$$R = (1 - \rho_1) \exp\{(h\theta H - r)T - \frac{\beta A}{\omega} \frac{1 - \rho_2 \exp(-\omega T) - (1 - \rho_2) \exp(-\omega T)}{1 - (1 - \rho_2) \exp(-\omega T)} - \frac{A^2 \beta k}{2\omega} \times \frac{1 - (1 - \rho_2)^2 \exp(-2\omega T) - \rho_2 (2 - \rho_2) \exp(-2\omega T)}{[1 - (1 - \rho_2) \exp(-\omega T)]^2}\}$$

参考文献

[1] 张雅婧, 张凤琴, 冯晓梅. 带有非线性传染率的具有阶段结构的 SI 传染病模型[J]. 数学的实践与认识, 2010, 40(7): 161-166.

[2] 刘 烁, 李文潮. 一类具有垂直传播的 SI 捕食传染病模型的全局分析[J]. 数理医药学杂志, 2010, 23(6): 631-635.

[3] 孙树林, 原存德. 捕食者具有流行病的捕食-被捕食(SI)模型的分析[J]. 生物数学学报, 2006, 21(1): 97-107.

[4] 孙有发, 郭旭冲. 现实复杂情形下 SIRS 型传染病模型及其控制策略[J]. 系统仿真学报, 2010, 22(1): 32-41.

[5] S. Ruan, W. Wang. Dynamical behavior of an epidemic model with a nonlinear incidence rate[J]. J. Differential Equations, 2003, (188): 1 135-1 163.

[6] L. S. Chen, J. Chen. Nonlinear biological dynamics system [M]. Beijing: Scientific Press, 1993.

[7] 孟新柱, 陈兰荪. 一类新的含有垂直传染与脉冲免疫的时滞 SEIR 传染病模型的全局动力学行为[J]. 应用数学和力学, 2007, 28(9): 1 123-1 134.

[8] 李玉新, 赵文才. 基于脉冲控制的害虫管理数学模型研究[J]. 数学的实践与应用, 2010, 40(4): 141-148.

[9] V. Lakshmikantham, D. D. Bainov. Theory of impulsive differential equations [M]. Singapore: World Scientific Press, 1989.

[10] Drumi Bainov, Pavel Simeonov. Impulsive differential equations: Periodic solutions and applications [M]. Harlow: Longman Scientific & Technical Press, 1993.

* 文章编号:1000-5811(2013)01-0160-05

国际黄金价格的基于分数阶差分的 FAR 预测模型

刘 伟, 张德生, 郭雄娃, 侯晓英
(西安理工大学 理学院, 陕西 西安 710054)

摘 要:建立了国际黄金价格的基于分数阶差分的 FAR 预测模型,利用该模型对 2005 年 3 月至 2011 年 11 月的国际黄金价格月度数据进行了拟合,并对 2011 年 12 月至 2012 年 4 月的国际黄金价格月度数据进行了预测. 实证研究结果表明:该模型的拟合和预测精度高于基于小波的 FAR 模型和单纯的 FAR 模型,可以为黄金投资者和生产者的决策提供帮助.

关键词:分数阶差分; FAR 模型; 国际黄金价格

中图法分类号:O212;F22 **文献标识码:**A

FAR forecasting model of international gold price based on the score difference

LIU Wei, ZHANG De-sheng, GUO Xiong-wa, HOU Xiao-ying
(School of Science, Xi'an University of Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: The FAR prediction model of international gold price which based on score difference method is established. The date of monthly international gold prices from March 2005 to November 2011 is fitted by using this model and the monthly international gold prices from December 2011 to April 2012 is predicted. The results show that the model was used for data fitting and forecasting precision is higher than that of FAR model which based on exogenous variable transformation and the FAR model,so the model is helpful to gold investors and producers.

Key words: score difference; FAR model; international gold price

0 引言

黄金作为一种贵金属,具有多重属性. 自从布雷顿森林体系解体后,黄金从官方限价转变为市场定价,金价走势一直起伏不定. 又由于金的特殊属性和历史地位,以及政治、经济等各方面因素都会影响金价,金价走势也一直难以准确预测. 因此,研究黄金价格的波动具有非常重要的意义.

目前,时间序列的方法是预测黄金价格的一种普遍方法. 它是通过研究历史数据的特征来对未来数据进行预测,模型解释力较强. 常用的时间序列模型有 FAR 模型、ARFMA 模型、EGARCH、GARCH-M、ARMA-GARCH 等 GARCH 族模型. 如:惠军等^[1] (2007)利用改进的函数系数自回归建模方法对上海股市日收益率进行建模和短期预测. 田玲、张岳^[2] (2010) 用 M-GARCH 模型对我国保险公司投资风险的经济资本度量方法进行了讨论,并利用该方法对国内某公司进行了实证研究. 朱艳科^[3] (2011)首先对样本数据进行平稳性处理和 ARCH 效应检验,在满足 GARCH 建模条件

* 收稿日期:2012-11-03
作者简介:刘 伟(1986—),男,陕西咸阳人,在读硕士研究生,研究方向:应用概率统计

下建立 EGARCH(1,1)模型,实例检验和分析人民币汇率波动性.王博^[4](2012)研究上证指数收益过程,以 2004 年 9 月 30 日至 2011 年 9 月 30 日期间的上证指数收盘价为基础,验证序列的相关性、稳定性及异方差性.

本文通过利用重标度极差(R/S)分析法可以发现,经过预处理后的国际黄金价格月度数据具有长记忆性的特征.为此,文中利用分数阶差分的方法对数据进行处理,建立了国际黄金价格的基于分数阶差分的 FAR 预测模型并进行了实证研究.

1 函数系数自回归(FAR)模型

由 Chen 和 Tsay(1993)引入的函数系数自回归模型(FAR)^[5]具有以下形式:

$$X_t = a_1(X_{t-d})X_{t-1} + a_2(X_{t-d})X_{t-2} + \cdots + a_p(X_{t-d})X_{t-p} + \sigma(X_{t-d})\epsilon_t \quad (1)$$

其中 $\{\epsilon_t\}$ 是均值为 0,方差为 1 的独立随机变量序列,且 ϵ_t 与 $X_{t-i}(i > 0)$ 独立;函数系数 $a_1(\cdot), \cdots, a_p(\cdot)$ 未知.该模型为 Priestley(1981)状态依赖模型的特例.为简单起见,我们称变量 X_{t-d} 为模型依赖变量,而模型记为 FAR(p, d).

2 R/S 分析和分数阶差分

2.1 R/S 分析

R/S 分析法^[6]是 Hurst 为了识别长期相关性,在 1951 年提出来的,它可以用来检验时间序列的长记忆性.对于一个时间序列样本,

(1)计算其偏离均值的差值: $\Delta X_i = X_i - \bar{X}$,

其中 $\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i$;

(2)计算时间序列的域:

$$R = \max(Z_1, Z_2, \cdots, Z_n) - \min(Z_1, Z_2, \cdots, Z_n)$$

其中 $Z_i = \sum_{j=1}^i \Delta X_j, i = 1, 2, \cdots, n$;

(3)计算其采样子序列的标准差:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \Delta X_i^2};$$

(4)计算子序列的重标定域: $R/S = R / S$;

(5)求解 Hurst 指数: $(R/S)_n = Cn^H$ (H 为 Hurst 指数, C 为常数).在实证研究中,为了计算 H 值,通常对(5)式做对数变换,利用 OLS 方法求解 H ,回归方程如下:

$$\log_{10}((R/S)_n) = \log_{10} C + H \log_{10}(n)$$

式中 $\ln(n)$ 的系数就是 Hurst 指数.

2.2 分数阶差分

为了消除时间序列的长记忆性,需要对经过预处理之后的时间序列 $X_t = \{x_1, x_2, x_3, \cdots, x_n\}$ 进行分数阶差分^[7],得到具有短记忆性特征的序列: $W_t = \{\omega_1, \omega_2, \omega_3, \cdots, \omega_n\}$

$$\begin{aligned} W_t &= \Delta^d X_t = \sum_{k=0}^{\infty} \binom{d}{k} (-B)^k X_t \\ &= \sum_{i=0}^{\infty} \pi_i X_{t-i} \end{aligned} \quad (2)$$

其中 $\Delta = (1 - B)$ 是差分算子, B 是后移算子, $Bx_i = x_{i-1}$, $\pi_i = \frac{(-1)^i \Gamma(1+d)}{\Gamma(1+i) \Gamma(1+d-i)} \pi_0 = 1, d = H - 0.5$ 为差分参数.

根据式(1)可知,要对 X_t 进行差分,需要用到观测点之前的无穷多个数据 X_{t-1}, X_{t-2}, \cdots , 而且表达式是无穷和,但是在实际上是不可能实现的,因此,必须做出合理的近似,假设当 $t \leq M$ 时 π_i 足够小到可以忽略,那么式(1)就变换为:

$$\begin{aligned} W_t &= \Delta^d X_t = \sum_{k=0}^M \binom{d}{k} (-B)^k X_t \\ &= \sum_{i=0}^M \pi_i X_{t-i} \end{aligned} \quad (3)$$

2.3 分数积分

有了经过预处理后的数据 $X_t = \{x_1, x_2, x_3, \cdots, x_n\}$ 、分数差分后的数据 $W_t = \{\omega_1, \omega_2, \omega_3, \cdots, \omega_n\}$ 和差分数据的一步预测值 \hat{W}_{t+1} 后,为了得到 \hat{X}_{t+1} , 必须利用分数差分的逆过程:分数积分^[7].一步积分的计算公式为:

$$\hat{X}_{t+1} = \hat{W}_{t+1} - \sum_{i=1}^M \pi_i X_{t-i+1}$$

如果想要得到多步的预测值,可以将一步积分式里的 $\{\hat{X}_{t+k-1}, \hat{X}_{t+k-2}, \cdots, \hat{X}_{t+1}\}$ 替换成预测值 $\{\hat{X}_{t+k-1}, \hat{X}_{t+k-2}, \cdots, \hat{X}_{t+1}\}$, 从而可以得到多步积分公式:

$$\hat{X}_{t+k} = \hat{W}_{t+1} - \sum_{i=1}^{k-1} \pi_i X_{t+1-i} - \sum_{j=k}^{M+k-1} \pi_j X_{t+k-j}$$

3 基于分数阶差分的 FAR 模型

3.1 样本的选取

本文选取 2005 年 3 月至 2012 年 4 月伦敦黄金交易所下午交易时间的月度数据,单位为:美元/盎司.数据来自 <http://www.lbma.org.uk/>. 共 86 个数据,前 81 个数据进行模型拟合,后 5 个数据作为预测样本,用来检验模型的预测效果.

3.2 平稳性检验和平稳化处理

序列平稳是建模的前提条件,因此,需要对序列进行平稳性检验.国际黄金价格月度数据和对数差分后的时间序列如图 1 所示.

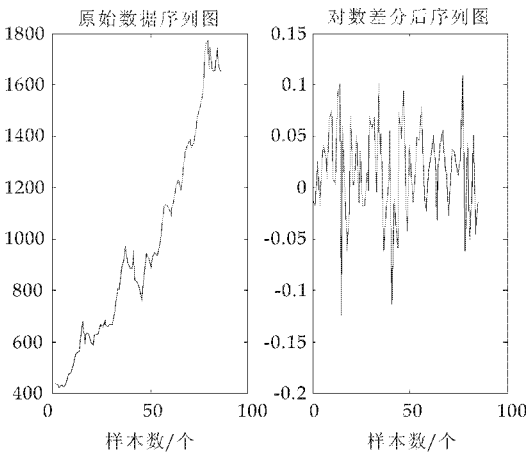


图 1 黄金价格原始数据与对数差分后数据

从图 1(左)中可知,国际黄金价格月度数据呈现出非平稳性,而对数差分后的数据大致在零附近上下波动,呈现出平稳性,为了能够更准确的说明上述结论,下面从理论上检验序列的平稳性.本文采用的检验方法是 ADF 单位根检验.首对国际黄金价格月度数据进行平稳性检验,应用 Eviews5.0 计算结果如表 1 所示.

表 1 单位根检验

Null Hypothesis:SER01 has a unit root		
Exogenous:Constant		
Lag Length:0 (Automatic based on SIC. MAXLAG=11)		
	t-Statistic	Prob. *
Auqmented Dickey-Fuller test statistic	1.171 338	0.997 8
Test critical values:	1% level	-3.514 426
	5% level	-2.898 145
	10% level	-2.586 351

从表 1 中可以看出, t 检验统计量的值都比各显著性水平下的临界值大,说明 t 统计量值落在了零假设的接受域内,而且检验概率值也比各显著性水平大,因此,接受零假设:序列有单位根,即国际黄金价格月度数据序列不平稳.对原始数据进行对数差分,如图 1 (右),下面对对数差分后的数据进行平稳性检验,应用 Eviews5.0 计算结果如表 2 所示.

表 2 单位根检验

Null Hypothesis:X has a unit root		
Exogenous:Constant		
Lag Length:0 (Automatic based on SIC. MAXLAG=11)		
	t-Statistic	Prob. *
Auqmented Dickey-Fuller test statistic	-8.832 610	0.000 0
Test critical values:	1% level	-3.515 536
	5% level	-2.898 623
	10% level	-2.586 605

从表 2 中可以看出,检验概率值也比各显著性

水平小,因此,序列不存在单位根,即对数差分后的序列是平稳的.

3.3 R/S 分析和分数阶差分处理

对经过预处理后的数据进行 R/S 分析,样本个数 $N=80$,本文取用 6 个能被 80 整除的 n ,分别是 4, 8,10,16,20,40.

通过 R/S 分析的计算步骤,我们可以得到表 3.

表 3 R/S 分析

n	$\log_{10}(R/S)_n$	$\log_{10}(n)$
4	0	0.602 1
8	0.201 7	0.903 1
10	0.284 8	1.000 0
16	0.412 6	1.204 1
20	0.419 6	1.301 0
40	0.551 9	1.602 1

对表 3 中的数据进行回归拟合,首先得到散点图如图 2 所示.

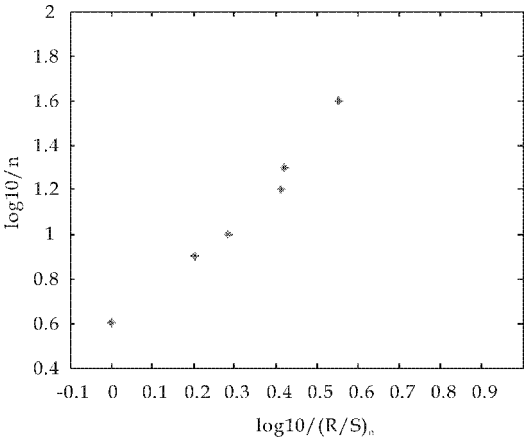


图 2 散点图

利用 Matlab7.0 和 Eviews5.0 编程计算可得如下的回归方程

$$\log_{10}((R/S)_n) = -0.419\ 416 + 0.714\ 719 \log_{10}(n) \quad (4)$$

由(4)式可知 $H=0.714\ 719>0.5$,因此,根据(2.1)所述序列具有长记忆性.

由于本文 FAR 模型是针对差分数据建立的,而由以上可知,预处理后的国际黄金价格月度数据具有长记性的特征,因此,我们对其进行分数阶差分处理,再对分数阶差分后的序列进行 H 值的计算,得到 $H=0.553\ 930$.已经很接近与 0.5,即经过分数阶差分后,我们已经基本消除了序列的长记忆特征.

预处理后的国际黄金价格月度数据和分数阶差分后的序列图如图 3 所示。

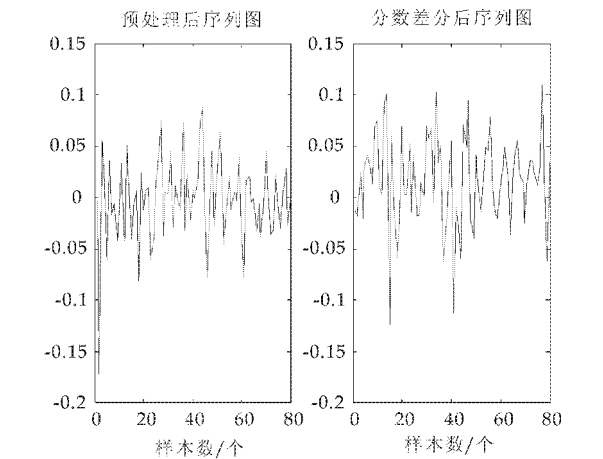


图 3 分数差分效果图

3.4 基于分数阶的 FAR 模型的建立和预测

运用改进的交叉核实准则^[5]对函数系数进行估计,利用 Matlab7.0 编程计算可以得到滞后阶 $p=2$,最适宜的带宽为 $h=0.0578$ 。因此,本文所建立的 FAR 模型的表达式为:

$$X_t = \theta_1(X_t)X_{t-1} + \theta_2(X_t)X_{t-2} + \epsilon_t \tag{5}$$

其中, X_t 表示国际黄金价格月收益率序列对数差分后的第 t 个数据。 ϵ_t 是随机误差, $E(\epsilon_t) = 0$ 且 $Var(\epsilon_t)\sigma^2 < \infty$ 。

利用所建立的模型,经过分数积分还原计算后,得到了基于分数阶差分的 FAR 模型对国际黄金价格月度数据的拟合值和真实值比较结果,如图 4 所示。由图 4 可知,拟合值与真实值比较接近,拟合精度较高。

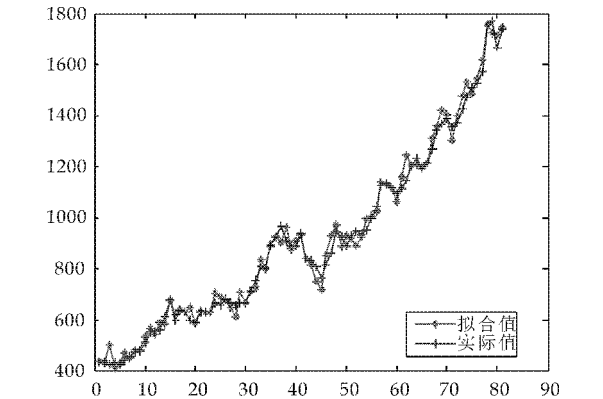


图 4 模型拟合图

采用 χ^2 检验法对残差序列进行白噪声检验,利用 Matlab7.0 编程计算 χ^2 统计量的值为 22.1610,小于在显著性水平 0.01 下 χ^2 检验的临界值 23.2093。因此,接受残差序列是白噪声的假设,模型是稳定的,可以进行预测。预测结果如表 4。

表 4 基于分数差分的 FAR 模型预测结果

时间	真值	预测值	相对误差
2 011.12	1 652.305 6	1 618.981 4	0.020 2
2 012.01	1 656.119 0	1 541.121 9	0.069 4
2 012.02	1 742.619 0	1 747.309 0	-0.002 7
2 012.03	1 673.772 7	1 694.671 9	-0.012 5
2 012.04	1 650.065 8	1 633.100 2	0.010 3

3.5 模型预测比较

为了检验所建立的模型的优劣,对 FAR 模型、基于小波的 FAR 模型和基于分数阶差分的 FAR 模型的预测结果进行比较,并计算出其平均绝对误差(MAE)和均方误差(MSE),如表 5 和表 6。预测结果比较图如图 5 所示。

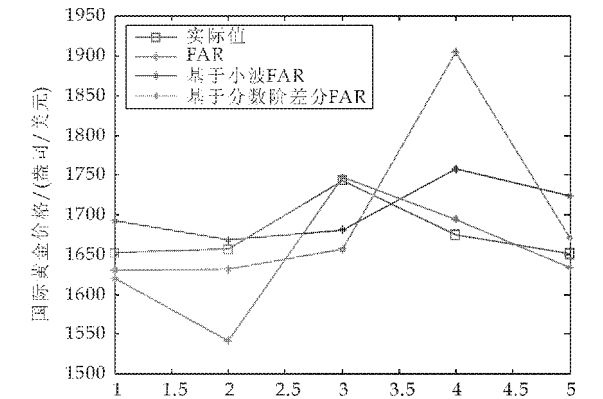


图 5 国际黄金价格的预测效果图

表 5 预测结果比较

时间	实际值	FAR	
		预测值	相对误差
2 011.12	1 652.305 6	1 629.865 0	0.013 6
2 012.01	1 656.119 0	1 630.964 6	0.015 2
2 012.02	1 742.619 0	1 655.787 8	0.049 8
2 012.03	1 673.772 7	1 904.251 8	-0.137 7
2 012.04	1 650.065 8	1 669.927 4	-0.012 0
小波 FAR		分数阶差分 FAR	
预测值	相对误差	预测值	相对误差
1 691.132 0	-0.023 5	1 618.981 4	0.020 2
1 667.699 7	-0.007 0	1 541.121 9	0.069 4
1 680.448 1	0.035 7	1 747.309 0	-0.002 7
1 757.768 8	-0.050 2	1 694.671 9	-0.012 5
1 723.258 1	-0.044 4	1 633.100 2	0.010 3

表 6 模型 MAE、MSE 的对比

误差	FAR	小波 FAR	分数阶差分 FAR
MSE	111.526 7	59.863 8	54.881 4
MAE	76.953 4	53.952 0	38.156 4

注: $MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |Y_i - \hat{Y}_i|$,

$$MSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2}$$

从表 6 中可以看出,各模型的 MAE 和 MSE 从小到大依次是:基于分数阶差分的 FAR 模型、基于小波的 FAR 模型和单纯的 FAR 模型.说明 FAR 模型对经过分数阶差分后的国际黄金价格序列具有更好的解释能力,模型预测精度较高.

4 结论

本文对国际黄金价格月度数据建立了基于分数阶差分的 FAR 模型,并与基于小波的 FAR 模型和单纯的 FAR 模型进行了比较分析.由于利用分数阶差分处理后有效的去除了数据的长记忆性,因此,基于分数阶差分的 FAR 模型具有较高的预测精度.

参考文献

[1] 惠 军,武志辉,缪柏其.改进的函数系数自回归建模方法对上海股市实证研究[J]. 运筹与管理,2007,16(4):107-110.
[2] 田 玲,张 岳.基于 GARCH 模型的我国保险公司经济资本度量[J]. 保险研究,2010,33(3):37-41.
[3] 朱艳科.基于 EGARCH 模型的人名币汇率波动性研究[J]. 广西科学. 2011,18(1):102-104.
[4] 王 博.基于 ARMA-GARCH 模型的上证指数研究[J]. 科学技术与工程,2012,12(5):1 219-1 221.
[5] 范剑青,姚琦伟.非线性时间序列——建模、预报及应用[M]. 北京:高等教育出版社,2005:243-248.
[6] Hanman E. J. Recursive estimation of mixed autogressive-moving[J]. Biometrika,1982,69(1):81-94.
[7] 胡申敏,许胜维,王中杰,等.基于分数差分 and Fuzzy-Ar 的网络流量建模和预测[J]. 计算机工程与应用,2006,42(19):104-107.

(上接第 142 页)

[5] Match. AD402M186RBB-5[DB/OL]. <http://www.all-datasheet.com/datasheet-pdf/pdf/81155/ETC/AD402M186RBB-5.html>.
[6] 吴炳胜. 80C51 单片机原理及应用技术[M]. 北京:冶金工业出版社,2006:130-143.
[7] 张迎新. 单片微型计算机原理应用及接口技术[M]. 北京:国防工业出版社,1993:48-65.

[8] 何希才. 新型集成电路及其应用实例[M]. 北京:科学出版社,2003:161-169.
[9] 全国大学生电子设计竞赛训练教程[M]. 北京航空航天大学出版社,2007.
[10] 徐爱钧. 智能化测量控制仪表原理与设计[M]. 北京航空航天大学出版社,2006:205-208.

(上接第 146 页)

参考文献

[1] 肖 峻,牛 炜,莫易敏.收发同体型超声测距系统设计[J]. 传感器技术,2003,22(8):32-33.
[2] 孙明明. 超声导航移动机器人关键技术的研究[D]. 杭州:浙江大学,2005.
[3] 张 杨,于银涛.嵌入式 Linux 设备驱动开发详解[M]. 北京:人民邮电出版社,2008.
[4] 孙 琼.嵌入式 Linux 应用程序开发详解[M]. 北京:人民邮电出版社,2006.
[5] 韦东山. 嵌入式 Linux 应用开发完全手册[M]. 北京:人民邮电出版社,2008:29-43.

[6] 李 军,申俊泽. 超声测距模块 HC-SR04 的超声波测距仪设计[J]. 单片机与嵌入式系统应用,2011,11(10):78.
[7] 金文俊,冯 浩,华 亮. 基于超声波传感器的自主移动机器人的探测系统[J]. 现代电子技术,2008,32(4):158.
[8] 钱志伟. 护士手机机器人的超声波障碍物识别方法研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工程大学,2008. .
[9] Seiji Aoyagi, Kiyoshi Takehata. Study on object shape recognition using an ultrasonic sensor[J]. Faculty of Engineering,2001,18(2):105-117.
[10] 张 举,钟 勇. 脱水器油水界面超声监测仪[J]. 黑龙江:大庆石油学院学报,1988,12(1):86.

* 文章编号:1000-5811(2013)01-0165-04

一类新的弱化缓冲算子的拓广及其应用

张苗苗, 燕列雅
(西安建筑科技大学 理学院数学系, 陕西 西安 710055)

摘 要:改进数据序列的光滑度是提高 GM(1,1) 预测精度的有效方式之一, 而弱化缓冲算子是可以提高序列光滑度的方法^[6]. 本文在对现有弱化缓冲算子深入分析的基础上, 根据缓冲算子不动点公理及其新信息优先利用公理, 客观地构造了一类新的弱化缓冲算子, 同时从理论上给予了证明, 有效地解决了冲击扰动数据序列的定量预测结果与定性分析结论不符的问题. 实例结果表明, 该类强化缓冲算子能显著提高数据预测模型的预测精度.

关键词:构造; 序列; 弱化缓冲算子; 预测

中图法分类号:N94 **文献标识码:**A

A kind of buffer operators and their applications

ZHANG Miao-miao, YAN Lie-ya
(Department of Mathematics, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:Improvement smoothness of data sequence is one of the effective ways enhancing the forecast accuracy of GM(1,1). Based on analyzing of the present weakening buffer operators, some new weakening buffer operators establish buffer operators and the principle of prior using new information according to the three axioms. Meanwhile, they are proved in theory. The problem that there are some contradictions between qualitative analysis in pre-treatment for vibration data sequences is resolved effectively. The conclusion shows the weakening buffer operators increase the forecast precision of the data forecast model remarkable.

Key words:structure; sequence; weakening buffer operator; forecast

0 引言

1982 年, 中国学者邓聚龙创立了灰色系统理论, 它以"部分信息已知, 部分信息未知"不确定性系统为研究对象, 通过对部分已知信息的生成、开发, 提取有价值的信息, 实现对系统的演化规律的正确描述. 三十年来, 灰色系统理论得到了飞速的发展, 并在工业、经济、农业、教育、医疗等许多行业得到了应用. 然而, 在现实生活中, 各类系统数据常常由于外界因素的干扰而失真. 为了能够准确把握事物的本质规律, 必须降低扰动因素的冲击作用, 缓冲算子就是在这种情况下应运而生, 它通过对原始序列的生成, 弱化其的随机性, 还原其本来面目, 进而能够进行比较准确的预测^[1,2]. 一般而言, 冲击扰动因素对原始数据序列的干扰分为两种. 其一是加快数据的发展趋势; 其二是减缓数据的发展趋势^[3]. 文献[4]中, 谢莉就一类弱化缓冲算子作了研究, 并构造出一种比较适用的 t 阶加权 Lehmer 平均弱化缓冲算子. 文献[5]中, 高严构造

* 收稿日期:2012-10-12
作者简介:张苗苗(1984—), 女, 陕西榆林人, 在读硕士研究生, 研究方向:经济控制与管理数学

了一种新的适用的指数型弱化缓冲算子,该算子有着计算量小,并且易于在计算机上实现的优点.文献[6]中,王正新研究了缓冲算子的光滑性,并证明了弱化算子可以提高序列的光滑度,而强化算子并不能提高序列光滑度.文献[7]中,罗丹就关于缓冲算子的性质及构造方法作了研究.文献[8]中,王正新提出一种变权缓冲算子,该算子覆盖面广,可以通过改变不同的权数,得到不同的缓冲算子.文献[9]中,刘卫锋提出线性缓冲算子及其凸组合,并研究了其性质,从而得出了利用凸组合构造缓冲算子的新方法.本文在阅读上述文献的基础上,构造了一类新的弱化缓冲算子,该算子主要作用于前半部分增长过快,而后半部分增长过缓的序列,并将经算子作用后的序列经灰色模型预测之后可以提高模型的精度.

1 基本概念

公理 1(不动点公理)^[1] 令 X 为系统行为数据序列, D 为序列算子,则 D 满足 $x(n)d = x(n)$.

公理 2(信息充分利用公理) 系统行为数据序列 X 中的每一个数据 $x(k)$, $(k=1, 2, \dots, n)$ 都应充分的参与算子作用全过程.

公理 3(解析化、规范化公理) 任意的 $x(k)d$, $(k=1, 2, \dots, n)$ 皆可由一个统一的 $x(1), x(2), \dots, x(n)$ 的初等解析式表达.

定理 1^[2] 设 $X = (x(1), x(2), \dots, x(n))$ 为系统行为数据序列,缓冲序列记为 $XD = (x(1)d, x(2)d, \dots, x(n)d)$, 则有:

(1) 当 X 为单调增长序列时, D 为弱化缓冲算子 $\Leftrightarrow x(k) \leq x(k)d, k=1, 2, \dots, n$;

(2) 当 X 为单调衰减序列时, D 为弱化缓冲算子 $\Leftrightarrow x(k) \geq x(k)d, k=1, 2, \dots, n$;

(3) 当 X 为振荡序列时, D 为强化缓冲算子, 则

$$\begin{aligned} \max_{1 \leq k \leq n} \{x(k)\} &\geq \max_{1 \leq k \leq n} \{x(k)d\} \\ \min_{1 \leq k \leq n} \{x(k)\} &\leq \min_{1 \leq k \leq n} \{x(k)d\} \end{aligned}$$

由定理 1 可知, 单调增长序列在弱化缓冲算子作用下, 数据膨胀; 单调衰减序列在弱化缓冲算子作用下, 数据萎缩.

2 弱化缓冲算子的构造

定理 2 设 $X = (x(1), x(2), \dots, x(n))$ 为系统行为数据序列, 其中 $x(i) > 0, i=1, 2, \dots, n$. 令 $XD_1 = (x(1)d_1, x(2)d_1, \dots, x(n)d_1)$, 其中

$$x(k)d_1 = \frac{(n-1)\sqrt{x(k)x(n)} + x(n)}{n}.$$

则当 X 为单调递增序列, 单调递减序列或振荡序列时, D_1 都为弱化缓冲算子.

证明: 容易验证, D_1 满足缓冲算子三公理, 故 D_1 为缓冲算子.

(1) 当 X 为单调增长序列, 则

$$\begin{aligned} x(k)d_1 - x(k) &= \frac{(n-1)\sqrt{x(k)x(n)} + x(n)}{n} - x(k) \\ &= \frac{(n-1)\sqrt{x(k)x(n)} + x(n) - nx(k)}{n} \\ &\geq \frac{(n-1)\sqrt{x(k)x(k)} + x(k) - nx(k)}{n} = 0 \end{aligned}$$

故, D_1 为弱化缓冲算子.

(2) 当 X 为单调衰减序列, 则

$$\begin{aligned} x(k)d_1 - x(k) &= \frac{(n-1)\sqrt{x(k)x(n)} + x(n)}{n} - x(k) \\ &= \frac{(n-1)\sqrt{x(k)x(n)} + x(n) - nx(k)}{n} \\ &\leq \frac{(n-1)\sqrt{x(k)x(k)} + x(k) - nx(k)}{n} = 0 \end{aligned}$$

(3) 当 X 为振荡序列时, 设

$$\begin{aligned} x(a) &= \max_{1 \leq k \leq n} \{x(k) \mid k=1, 2, \dots, n\} \\ x(b) &= \min_{1 \leq k \leq n} \{x(k) \mid k=1, 2, \dots, n\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} x(a)d_1 &= \frac{(n-1)\sqrt{x(a)x(n)} + x(n) - nx(a)}{n} \\ &\leq \frac{(n-1)\sqrt{x(a)x(a)} + x(a) - nx(a)}{n} = 0 \end{aligned}$$

其中 $a=1, 2, \dots, n$. 即

$\max_{1 \leq k \leq n} \{x(k)\} \leq \max_{1 \leq k \leq n} \{x(k)d_1\}$
同理可证 $\min_{1 \leq k \leq n} \{x(k)\} \geq \min_{1 \leq k \leq n} \{x(k)d_1\}$ 故 D_1 为弱化缓冲算子.

定理 3 设 $X = (x(1), x(2), \dots, x(n))$ 为系统行为数据序列, $x(i) > 0, i=1, 2, \dots, n$. 令 $XD_2 = (x(1)d_2, x(2)d_2, \dots, x(n)d_2)$

$$\text{其中 } x(k)d_2 = \sqrt{\frac{(n-1)x(k) + x(n)}{n}} \times \sqrt{x(n)}$$

则当 X 为单调增长序列, 单调衰减序列或振荡序列时, D_2 都为弱化缓冲算子.

证明: 容易验证, D_2 满足缓冲算子三公理, 故 D_2 为缓冲算子.

(1) 当 X 为单调增长序列时, 有

$$x(k)d_2 - x(k)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{\sqrt{(n-1)x(k) + x(n)}}{n} \times \sqrt{x(n)} - x(k) \\ &\geq \frac{\sqrt{(n-1)x(k) + x(k)}}{n} \times \sqrt{x(k)} - x(k) = 0 \end{aligned}$$

即 $x(k)d_2 \geq x(k)$ ，故 D_2 为弱化缓冲算子。

(2) 当 X 为单调衰减序列时，有

$$\begin{aligned} &x(k)d_2 - x(k) \\ &= \frac{\sqrt{(n-1)x(k) + x(n)}}{n} \times \sqrt{x(n)} - x(k) \\ &\leq \frac{\sqrt{(n-1)x(k) + x(k)}}{n} \times \sqrt{x(k)} - x(k) = 0 \end{aligned}$$

即 $x(k)d_2 \leq x(k)$ ，故 D_2 为弱化缓冲算子。

(3) 当 X 为振荡序列时，设

$$\begin{aligned} x(a) &= \max_{1 \leq k \leq n} \{x(k) \mid k = 1, 2, \dots, n\} \\ x(b) &= \min_{1 \leq k \leq n} \{x(k) \mid k = 1, 2, \dots, n\} \\ x(a)d_2 - x(a) \\ &= \frac{\sqrt{(n-1)x(a) + x(n)}}{n} \times \sqrt{x(n)} - x(a) \\ &\leq \frac{\sqrt{(n-1)x(a) + x(a)}}{n} \times \sqrt{x(a)} - x(a) = 0 \end{aligned}$$

其中 $a = 1, 2, \dots, n$ 。即

$$\begin{aligned} \max_{1 \leq k \leq n} \{x(k)\} &\leq \max_{1 \leq k \leq n} \{x(k)d_2\} \\ \text{同理可证 } \min_{1 \leq k \leq n} \{x(k)\} &\geq \min_{1 \leq k \leq n} \{x(k)d_2\} \text{ 故 } D_2 \text{ 为弱} \\ &\text{化缓冲算子。} \end{aligned}$$

定理 4 设 $X = (x(1), x(2), \dots, x(n))$ 为系
统行为数据序列, $x(i) > 0, i = 1, 2, \dots, n$ 。

令 $XD_3 = (x(1)d_3, x(2)d_3, \dots, x(n)d_3)$ ，其中

$$x(k)d_3 = \frac{\sum_{i=k}^n \sqrt{\frac{(n-1)x(i) + x(n)}{n}} \sqrt{x(n)}}{n-i+1}.$$

证明：容易验证 D_3 满足缓冲算子三公理，故
 D_3 为缓冲算子。

(1) 当 X 为单调增长序列时，则

$$\begin{aligned} &x(k)d_3 - x(k) \\ &= \frac{\sum_{i=k}^n \sqrt{\frac{(n-1)x(i) + x(n)}{n}} \sqrt{x(n)}}{n-i+1} - x(k) \\ &= \frac{(\sqrt{\frac{(n-1)x(k) + x(n)}{n}} \sqrt{x(n)} - x(k))}{n-k+1} \\ &\quad + \dots + \frac{x(n) - x(k)}{n-k+1} \geq 0 \end{aligned}$$

因此 $x(k)d_3 \geq x(k)$ ，则 D_3 为弱化缓冲算子，在此，
称 D_3 为平均弱化缓冲算子。

(2) 当 X 为单调衰减序列时，则

$$x(k)d_3 - x(k)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{\sum_{i=k}^n \sqrt{\frac{(n-1)x(i) + x(n)}{n}} \sqrt{x(n)}}{n-i+1} - x(k) \\ &= \frac{(\sqrt{\frac{(n-1)x(k) + x(n)}{n}} \sqrt{x(n)} - x(k))}{n-k+1} \\ &\quad + \dots + \frac{x(n) - x(k)}{n-k+1} \leq 0 \end{aligned}$$

因此 $x(k)d_3 \leq x(k)$ ，则 D_3 为弱化缓冲算子，在此，
称 D_3 为平均弱化缓冲算子。

(3) 当 X 为振荡序列时，设

$$\begin{aligned} x(a) &= \max_{1 \leq k \leq n} \{x(k) \mid k = 1, 2, \dots, n\} \\ x(b) &= \min_{1 \leq k \leq n} \{x(k) \mid k = 1, 2, \dots, n\} \\ x(a)d_3 - x(a) \\ &= \frac{\sum_{i=a}^n \sqrt{\frac{(n-1)x(a) + x(n)}{n}} \sqrt{x(n)}}{n-a+1} - x(a) \\ &= \frac{(\sqrt{\frac{(n-1)x(a) + x(n)}{n}} \sqrt{x(n)} - x(a))}{n-a+1} \\ &\quad + \dots + \frac{x(n) - x(a)}{n-a+1} \leq 0 \end{aligned}$$

其中 $a = 1, 2, \dots, n$ 。即

$$\begin{aligned} \max_{1 \leq k \leq n} \{x(k)\} &\leq \max_{1 \leq k \leq n} \{x(k)d_1\} \\ \text{同理可证 } \min_{1 \leq k \leq n} \{x(k)\} &\geq \min_{1 \leq k \leq n} \{x(k)d_1\} \text{ 故 } D_3 \text{ 为弱} \\ &\text{化缓冲算子，并称 } D_3 \text{ 为平均弱化缓冲算子。} \end{aligned}$$

本文新构造的弱化缓冲算子在实际预测中起
到了弱化原始序列的发展，减小振幅的作用，所以
并非所有的原始序列都可以用弱化缓冲算子来弱
化，它对原始序列的选择是有一定的条件，要慎重
应用。

3 算例分析

以某市工业总产值数据^[2](1998~2005 年，如
表 1 所示)验证本文构造的弱化缓冲算子在预测中
的应用。(单位:亿元)

表 1 工业产值数据		单位:亿元	
年 份	产 值	年 份	产 值
1998	303.7	2002	640.2
1999	394.1	2003	702.3
2000	498.2	2004	708.8
2001	580.4	2005	716.9

以 1998 年到 2003 年的数据为建模数据，以
2004、2005 年数据作为检验数据。经计算可得，从
1998 年到 2003 年，该市工业产值平均增长率为
26.06%。显然，这种增长速度是不可能长期保持

的,因此,用原始数据进行预测其结果也是难以令人相信的.分析其主要原因,是因为该市在工业化发展过程中,国家出台了特殊的产业政策,使得该市工业得到了很好的发展机会.但经过 20 年左右的发展,该市的工业发展速度已经很快,如此下去,必会对环境造成很大的破坏,于是,国家将取消特殊的政策,今后继续保持这种发展速度是不可能的,为了对该市工业总产值今后得发展作合理的预测就必须对原始数据序列进行弱化,以消除前期优惠政策对后期产业发展的影响,使得模型预测精度更高,预期结果与实际数据更吻合.

将本文构造的缓冲算子对原始数据进行一阶弱化处理,得到的弱化数据序列为:

$$\begin{aligned}XD_1D_1 &= (611.86, 637.57, 662.52, 679.73, \\&\quad 691.20, 702.34) \\XD_2D_2 &= (616.98, 640.00, 663.38, 679.99, \\&\quad 691.26, 702.34) \\XD_3D_3 &= (665.66, 675.39, 684.24, 691.20, \\&\quad 696.80, 702.34)\end{aligned}$$

利用以上经过二阶弱化序列依次建模,得到如下白化方程:

$$\begin{aligned}\frac{dx^{(1)}}{dt} - 0.023\,4x^{(1)} &= 621.672\,9 \\ \frac{dx^{(1)}}{dt} - 0.022\,5x^{(1)} &= 624.242\,4 \\ \frac{dx^{(1)}}{dt} - 0.009\,6x^{(1)} &= 667.122\,6\end{aligned}$$

通过计算,得到的平均相对误差和一步预测误差的比较结果,如表 2 所示.

表 2 强化前后预测值和预测精度对比

模 型	弱化算子作用	平均相对误差	一步预测误差
1	无	5.805%	19.9%
2	XD_1D_1	1.199%	2.00%
3	XD_2D_2	1.086%	1.88%
4	XD_3D_3	0.156%	0.17%

由表 2 可见,原始数据经弱化缓冲算子 D_3 作用后,平均相对误差和一步预测误差最低,即预测精度最高.利用二阶弱化算子 D_3 对原始序列作用后的预测模型为:

$$\hat{x}^{(1)}(k+1) = 70\,158.00e^{0.009\,6k} - 69\,492.00$$

$$\text{其中 } \hat{x}^{(0)}(k+1) = \hat{x}^{(1)}(k+1) - \hat{x}^{(1)}(k).$$

2004 年和 2005 年,该市的工业总产值预测值分别为 710.10,716.90 亿元.这与 2004 年和 2005 年该市的实际工业总产值基本吻合.

4 结束语

本文在阅读相关文献的基础上构造了一类新的弱化缓冲算子,并利用所构造的算子对某市的工业产值数据进行了二阶弱化,最后分别对弱化后的序列进行了预测精度的比较.结果表明,弱化后的数据序列比原始数据序列在预测精度上有显著提高.其中,原始数据经 D_3 弱化后,无论是平均相对误差还是一步预测误差都低于经算子 D_1 和 D_2 弱化后的平均相对误差和一步预测误差.所以说,本文构造的缓冲算子有着一定的实用性,并且易于在计算机上实现,为解决冲击扰动数据序列在建模过程中的干扰提供了新方法.

参考文献

[1] 刘思峰,党耀国,方志耕,等.灰色系统理论及其应用[M].北京:科学出版社,2010.

[2] 崔 杰,党耀国,刘思峰.基于新弱化算子的 GM(1,1)建模精度分析[J].系统工程理论与实践,2009,9(7):132-138.

[3] 崔 杰,党耀国.一类新的弱化缓冲算子的构造及其应用[J].控制与决策,2008,23(7):741-744.

[4] 谢 莉.关于一类弱化缓冲算子的研究[J].西华师范大学学报(自然科学版),2010,31(2):196-210.

[5] 高 严,周德群,刘晨琛.基于指数型新弱化缓冲算子的能源需求预测[J].管理学报,2010,7(8):1 211-1 214.

[6] 王正新,党耀国,裴玲玲.缓冲算子的光滑性[J].系统工程理论与实践,2010,30(9):1 643-1 649.

[7] 罗 丹.关于缓冲算子的性质与及其构造方法的研究[J].西南大学学报(自然科学版),2012,34(3):36-40.

[8] 王正新,党耀国,刘思峰.变权缓冲算子及缓冲算子公理的补充[J].系统工程,2009,27(1):113-117.

[9] 刘卫锋,何 霞,许宏伟,等.线性缓冲算子及其凸组合[J].江南大学学报,2011,10(1):117-122.