



引用格式:张锁江,刘艳荣,聂毅. 离子液体溶解天然高分子材料及绿色纺丝技术研究综述[J]. 轻工学报,2016,31(2):1-14.

中图分类号:O645.13;O635;TS102 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.2.001

文章编号:2096-1553(2016)02-0001-14

# 离子液体溶解天然高分子材料及绿色纺丝技术研究综述

## Research review of dissolving natural polymer materials with ionic liquids and green spinning technology

张锁江,刘艳荣,聂毅

ZHANG Suo-jiang, LIU Yan-rong, NIE Yi

中国科学院过程工程研究所,中国科学院绿色过程与工程重点实验室,北京100090

*Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100090, China*

### 关键词:

离子液体;天然高分子材料;溶解机理;干喷湿纺工艺

### Key words:

ionic liquid; natural polymer material; dissolution mechanism; dry jet-wet spinning process

**摘要:**针对离子液体溶解纤维素、甲壳素/壳聚糖、角蛋白及其他天然高分子化合物的构效关系、溶解机理及纺丝过程的研究现状进行了综述,认为,离子液体在溶解天然高分子材料及干喷湿纺纺丝方面显示出独特的优势,为发展新一代绿色纺丝技术提供了新途径.然而离子液体溶解纺丝要实现大规模工业化应用,尚需解决一些关键问题,如溶解机理的深入研究、功能化离子液体的设计、溶液流变性及可纺性的研究、离子液体的再生纯化等.

收稿日期:2016-01-12

基金项目:973 国家重点基础研究发展计划项目(2015CB251403);国家自然科学基金项目(21576262);国家自然科学基金委重大研究计划重点支持项目(91434203);2014 年中科院“引进杰出技术人才”支持项目

作者简介:张锁江(1964—),男,河南省林州市人,中国科学院院士,研究员,中国科学院过程工程研究所所长,中国科学院研究生院博士生导师;担任“绿色过程与工程重点实验室”副主任,“绿色化学工程与技术”创新课题组组长.“百人计划”引进国外杰出人才,国家杰出青年科学基金获得者、973 首席科学家、“新世纪百千万人才工程”国家级人选.主要从事离子液体的基础、应用及绿色集成方面的系统研究,致力于发展离子液体的 DPPAI 平台,包括离子液体的分子设计、结构-性质、规模化制备、工业应用及绿色过程集成.

**Abstract:** The structure-activity relationship, dissolution mechanism and spinning processes of dissolving cellulose, chitin/chitosan, keratin and other natural spinning polymer materials in ionic liquids (ILs) were reviewed. It was concluded that ILs as a class of green and prominent solvents in dissolving natural spinning polymer materials and dry-jet wet spinning provided a new approach to the new generation of green spinning technology. But in order to realize wide industrial application some key scientific problems of ILs spinning should be solved including thorough research of the dissolution mechanism, further design of the functionalized ILs, exploration of the conditions of rheological properties and spinnability, and the recycling of ILs.

## 0 引言

构成生物体的纤维素、甲壳素、蛋白质等都属于自然界丰富的、可再生的天然高分子材料。其中,纤维素是自然界最丰富的可再生聚合物之一<sup>[1-2]</sup>,每年自然界产生的纤维素量超过千亿吨;甲壳素产量仅次于纤维素<sup>[3]</sup>,年生物合成量约 100 亿吨;角蛋白是一种具有结缔和保护功能的纤维状硬蛋白,广泛存在于动物毛、发、趾甲中,其中羊毛、羽毛中角蛋白含量高达 90%<sup>[4-5]</sup>。随着石油资源的日益枯竭,以及可持续发展战略的实施,天然高分子材料因其具有生物相容性、可降解性,以及良好的热、化学稳定性,在造纸、纺织、塑料、医药等行业有着广泛的应用前景<sup>[6-7]</sup>。

离子液体是一种新型、可设计的绿色溶剂,是由有机阳离子和有机/无机阴离子构成的、在室温或近于室温下呈液态的低温熔融盐,与传统的挥发性有机溶剂相比具有一系列的优良特性,如极性、不挥发、不氧化、对绝大部分试剂

稳定、结构可设计、对无机和有机化合物及高分子材料具有良好的溶解性等。2002 年,美国 Alabama 大学的 R. P. Swatoski 等<sup>[8]</sup>发现,纤维素无需活化即可以直接溶解在 [Bmim]Cl 等离子液体中,这为纤维素溶剂体系的研究开辟了一个新领域,也引起了学者对天然高分子材料在离子液体中溶解研究的兴趣。目前,离子液体作为一种良好溶剂已经应用于天然高聚物,如纤维素、甲壳素、壳聚糖、羊毛/羽毛角蛋白、丝素蛋白等的溶解及纺丝性能研究。本文针对离子液体溶解天然高分子材料及纺丝过程的关键问题如构效关系、溶解机理、纺丝液流变性及可纺性、溶剂再生循环等的研究进展进行综述,以期为新一代绿色纺丝技术的发展提供新的思路。

## 1 离子液体溶解纤维素及纺丝技术

纤维素是由 D-葡萄糖基以  $\beta-1,4$  苷键连接形成的链状高分子化合物,分子中包含大量的分子内及分子间氢键(见图 1)<sup>[9]</sup>,这导致

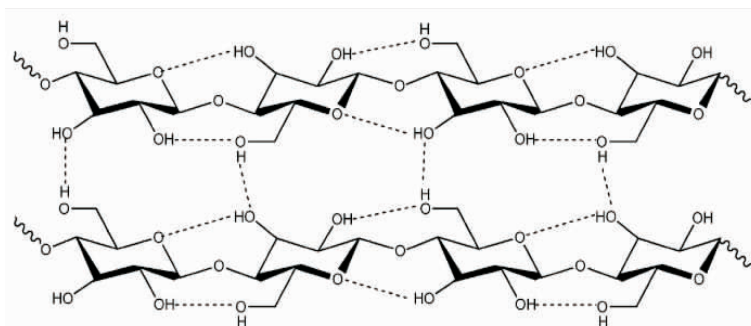


图 1 纤维素分子的分子内及分子间氢键<sup>[9]</sup>

Fig. 1 The intramolecular and intermolecular hydrogen bond of cellulose molecules<sup>[9]</sup>

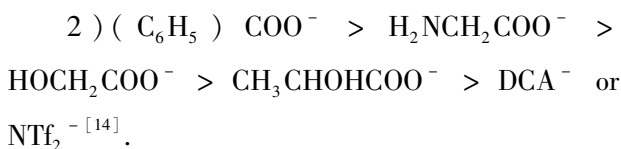
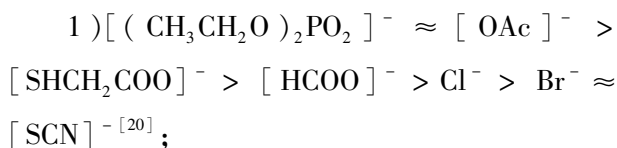
纤维素在水及普通有机溶剂中均不溶解,只能溶于强极性溶剂或强酸强碱溶液中,如 NMMO<sup>[10]</sup>, DMAc/LiCl, DMF/N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 熔盐和金属复合物溶液<sup>[11-12]</sup>等,但因这些溶剂存在毒性强、挥发性强、不易回收等缺陷,易对环境造成严重污染,限制了纤维素的进一步开发和应用<sup>[13-14]</sup>,绿色溶剂离子液体作为一种绿色溶剂,甫一出现便成为当前纤维素溶解研究热点。

### 1.1 离子液体溶解纤维素的构效关系

目前,用于研究纤维素溶解的离子液体阳离子结构主要包括咪唑、吡啶、吡咯烷等(见图2)<sup>[15]</sup>。A. Brandt 等<sup>[15]</sup>研究表明,咪唑和吡啶基离子液体被认为可高效溶解纤维素,其主要原因为:芳香环比较容易极化;芳香基离子液体阴、阳离子之间的相互作用力较弱,从而降低了静电力作用。H. Zhao 等<sup>[16]</sup>的研究表明,阳离子的尺寸越大,离子液体与纤维素形成氢键的能力越弱,从而降低溶解性能。T. Erdmenger 等<sup>[17]</sup>指出,阳离子含有的功能基团对离子液体的溶解性能也有较大影响,其主要特点如下:1)随着阳离子上的烷基链增长,其溶解性能逐渐降低<sup>[18]</sup>;2)1-甲基咪唑和3-甲基吡啶阳离子上含有烯丙基、乙基、丁基、醚基及羟基,有利于纤维素的溶解<sup>[2]</sup>;3)阳离子侧链上的羟基易于与纤维素形成氢键,从而增强纤维素的溶解性能<sup>[19]</sup>。但[H(OEt)<sub>3</sub>-Me-Im]OAc易与阴离子形

成分子间氢键,降低与纤维素的相互作用力,不利于纤维素的溶解<sup>[16]</sup>。

用于研究纤维素溶解的离子液体阴离子主要结构如图3所示<sup>[15]</sup>。已有的研究表明,阴离子对氢键的接受能力越强,越有利于纤维素的溶解,如 Cl<sup>-</sup><sup>[1]</sup>;大尺寸及非配位性阴离子,不利于纤维素的溶解,如 PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 SCN<sup>-</sup><sup>[18]</sup>。离子液体中阴、阳离子所形成氢键的碱性及偶极性越强,表明该阴离子越具有较好的溶解纤维素的能力<sup>[1]</sup>。文献中报道的用于纤维素溶解的阴离子强弱顺序如下:



### 1.2 离子液体溶解纤维素的机理

Y. L. Zhao 等<sup>[21]</sup>采用分子动力学模拟方法研究了[C<sub>4</sub>mim]Cl及[C<sub>4</sub>mPy]Cl中阳离子结构对纤维素溶解的影响,结果表明:[C<sub>4</sub>mim]Cl体系中的阴离子与纤维素之间的作用能相对于[C<sub>4</sub>mPy]Cl体系更负,即阳离子结构能够明显地影响阴离子及纤维素之间的相互作用力;同时验证了[Amim]Cl中烯丙基 C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub> 位置上的

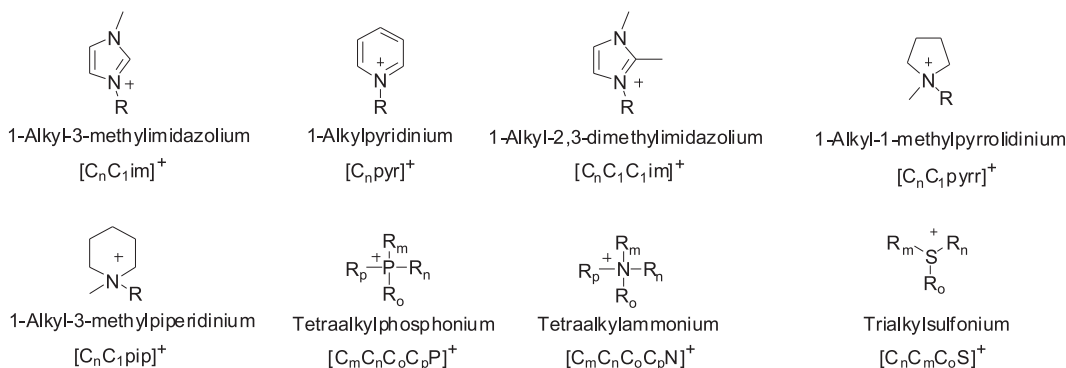


图2 溶解纤维素的离子液体阳离子结构<sup>[15]</sup>

Fig. 2 The ionic liquid cationic structure to dissolve cellulose<sup>[15]</sup>

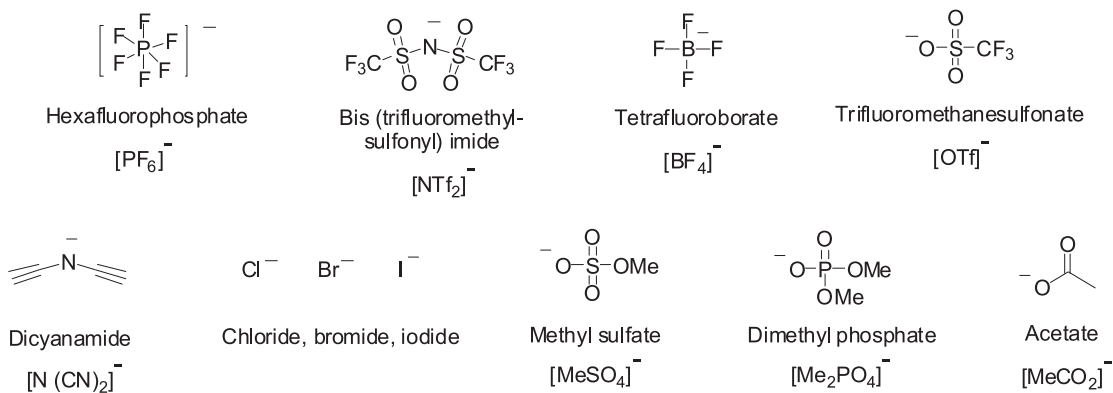


图3 溶解纤维素的离子液体阴离子结构<sup>[15]</sup>

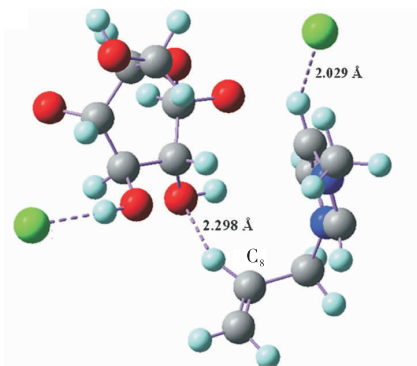
Fig. 3 The ionic liquid anion structure to dissolve cellulose<sup>[15]</sup>

氢原子可与纤维素羟基中的氧原子形成弱氢键(见图4),从而提高阳离子的电负性,有利于纤维素的溶解。

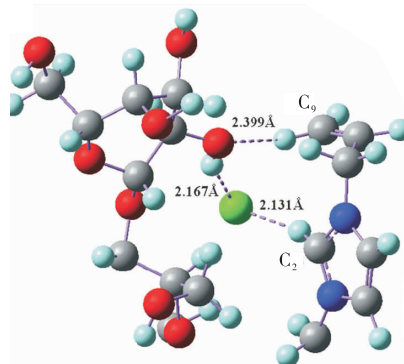
Y. Li 等<sup>[22]</sup>以 7 × 8 bunch(7 条纤维链,每条链含有 8 个葡萄糖单元)作为纤维素模型,研究了其在 [Emim] OAc, [Emim] Cl 及 [Bmim] Cl 中的溶解过程,以及阴阳离子分别与纤维素形成氢键的能力(见图 5 和表 1)。结果表明:纤维素在 [Emim] OAc 中的溶解过程分两步,首先是纤维素结构逐渐被打破,随后打破

的纤维素链彼此分离,从而使其溶解;而在 [Emim] Cl 及 [Bmim] Cl 中,纤维素模型结构变化不明显,仅松散地包裹在一起,但两者纤维素结构的膨胀形态也明显地展现出溶解趋势。另外 Y. Li 也研究了 100 ns 时离子液体中阴、阳离子与纤维素形成氢键的能力,结果表明,离子液体中阴离子与纤维素形成氢键的能力远大于其中的阳离子。

J. L. Xu 等<sup>[23]</sup>研究了纤维素与 [Emim] DMP 相互作用的机理,结果显示, [Emim]<sup>+</sup> 与纤维



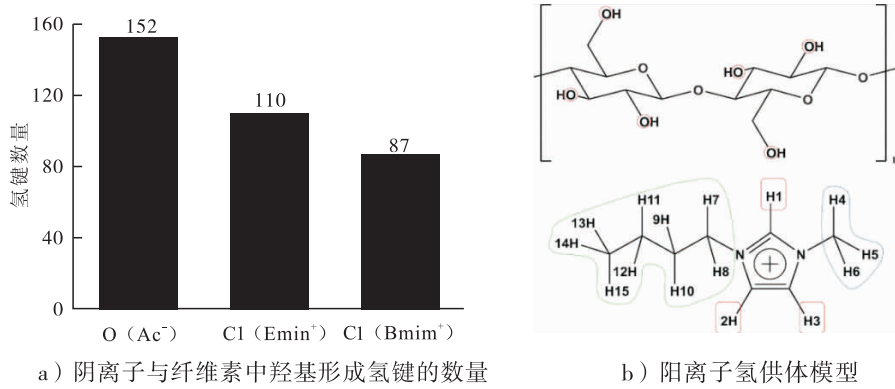
a) C<sub>8</sub>位置上的氢原子与纤维素羟基中的氧原子的相互作用



b) C<sub>9</sub>位置上的氢原子与纤维素羟基中的氧原子的相互作用

图4 [Amim]Cl 中烯丙基 C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub> 位置上的氢原子与纤维素羟基中氧原子的相互作用<sup>[21]</sup>

Fig. 4 The interaction between hydrogen atoms of [Amim]Cl allyl C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub> position and oxygen atoms of cellulose hydroxy<sup>[21]</sup>

图5 阴离子与纤维素中羟基形成氢键的数量及阳离子氢供体模型<sup>[22]</sup>Fig. 5 The number of anion and cellulose hydroxy to form hydrogen bond and cationic hydrogen donor model<sup>[22]</sup>表1 阳离子与纤维素羟基形成氢键的数量<sup>[22]</sup>Table 1 The number of cation and cellulose hydroxy forming hydrogen bonding<sup>[22]</sup>

纤维素模型(7 × 8 bunch)	[Emim]OAc	[Emim]Cl	[Bmim]Cl
H1 H2 H3	9.11	3.59	7.98
H4 H5 H6	7.54	4.13	4.80
H7—H11 (H7—H15)	7.31	4.01	3.34
总计	23.96	11.73	16.12

素羟基中的氧发生作用,而 DMP<sup>-</sup> 中的氧原子与纤维素羟基中的氢发生相互作用,从而使纤维素溶解。

有研究表明,离子液体中的阴、阳离子共同参与了纤维素的溶解过程<sup>[2]</sup>。离子液体可与纤维素中的氢、氧原子形成电子供体-电子受体的复合物,该反应主要发生在纤维素相邻链的 C<sub>3</sub> 和 C<sub>6</sub> 羟基位置,两者所产生的相互作用使不同纤维素链中的羟基相分离,从而导致纤维素在离子液体中溶解。尽管纤维素的溶解取决于离子液体的极性与形成氢键的能力,但溶解温度和黏度同样会影响溶解性能。因此,彻底了解离子液体中离子的类型、结构等物性对纤维素溶解的影响,才是发现和设计可应用于纤维素溶解的离子液体的关键。

### 1.3 离子液体溶解纤维素及纺丝过程

G. S. Jiang 等<sup>[24]</sup> 研究了棉浆 ( $DP = 514$ ) 在 [Bmim]Cl 离子液体中的溶解、干喷湿纺过程

及纺丝速度对产品性能的影响,结果显示:增加纺丝速度,则再生纤维素的韧性和初始模量增加,延伸率降低;但提高纺丝速度有助于改善再生纤维素的结晶度、双折射率、晶型及微孔取向。

L. J. K. Hauru 等<sup>[25]</sup> 研究了纤维素在 [DBNH]OAc 离子液体中的溶解及干喷湿纺过程,通过分析挤压速度与拉伸比的关系,确定了可纺区域(见图6),并通过对纺丝参数的优化得到最佳纺丝工艺:13 wt% 纤维素,纺丝流量 0.02 ~ 0.04 mL/min,拉伸比 7.5 ~ 12.5,纺丝液温度 15 °C。

X. L. Xia 等<sup>[26]</sup> 采用模拟的方法研究了 6 wt%

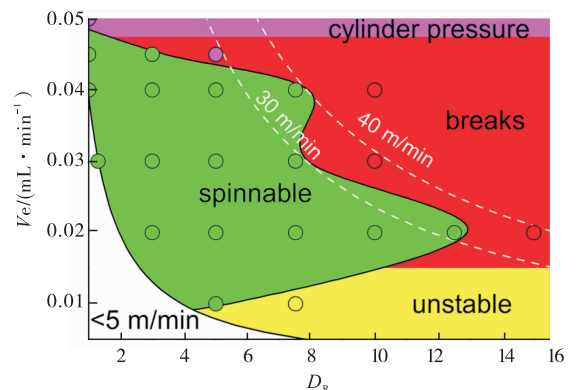


图6 挤压速度及拉伸比对纺丝过程的影响<sup>[25]</sup>  
Fig. 6 The effect of extrusion speed and stretching ratio on the spinning process<sup>[25]</sup>

纤维素/[Bmim]Cl 体系中纺丝通道长宽比及纺丝液入口角度对纺丝条件的影响(见图7和图8),结果显示:长宽比为3:1,入口角度为40°时,更有利于成丝。

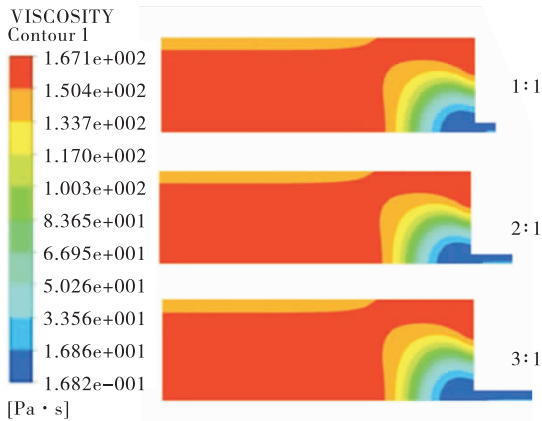


图7 喷丝口长宽比对黏度分布的影响<sup>[26]</sup>

Fig. 7 The effect of jet mouth length-width ratio on the viscosity<sup>[26]</sup>

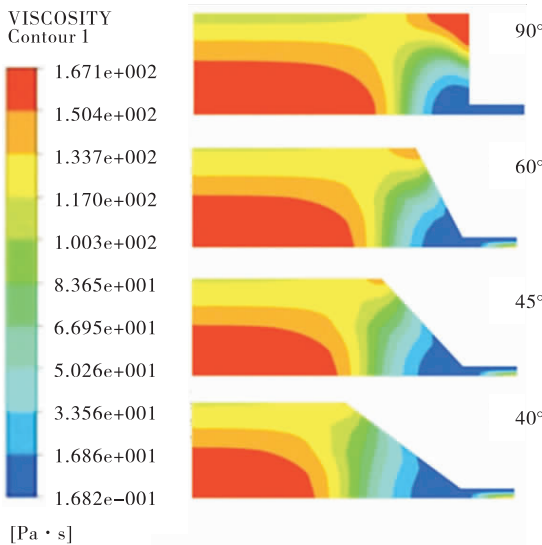


图8 纺丝液入口角度对黏度分布的影响<sup>[26]</sup>

Fig. 8 The effect of entry angle on the distribution of the viscosity<sup>[26]</sup>

## 2 离子液体溶解甲壳素/壳聚糖及纺丝技术

甲壳素是由2-乙酰氨基-2-脱氧葡萄糖

糖通过β-1,4 苷键连接而成的线性聚合物,结构同纤维素相似.壳聚糖是由甲壳素在碱性条件下加热脱去N-乙酰基后得到的.甲壳素与壳聚糖均可看作纤维素的C<sub>2</sub>位羟基被乙酰基或氨基所取代的产物.在甲壳素分子中,因其内外氢键的相互作用,形成了有序的大分子结构,溶解性能差,在很大程度上限制了其应用.壳聚糖分子结构中存在着大量的羟基和游离氨基,使其溶解性能、反应活性大大改观。

### 2.1 离子液体溶解甲壳素/壳聚糖的构效关系

随着离子液体溶解纤维素取得了很好的效果,国内外一些学者开始尝试用离子液体溶解甲壳素/壳聚糖.H. B. Xie 等<sup>[27]</sup>以[Bmim]Cl 为溶剂,得到10 wt%的甲壳素或壳聚糖/ILs 溶液.R. A. Mantz 等<sup>[28]</sup>研究发现[Emim]Cl 对甲壳素有很好的溶解性,用甲醇和乙醇再生回收的甲壳素结晶度与天然试样非常接近.Y. S. Wu 等<sup>[29]</sup>的研究表明[Bmim]OAc 在110 °C 可很好地溶解不同分子量、不同来源的甲壳素,溶解度达6 wt%. S. Yamazaki 等<sup>[30]</sup>、K. Prasad 等<sup>[31]</sup>分别在[Amim]Br 中溶解甲壳素得到了10 wt%, 7 wt% (100 °C)的甲壳素/ILs 溶液.W. T. Wang 等<sup>[32]</sup>研究了在不同离子液体中甲壳素的溶解性,结果表明:[Amim]Cl, [Amim]OAc, [Dmim]Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, [Emim]Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 对甲壳素的溶解度分别可达1 wt% (<45 °C), 5 wt% (110 °C), 1.5 wt% (<60 °C), 1.5 wt% (<60 °C). 段先泉等<sup>[33]</sup>对不同相对分子质量的壳聚糖在[Emim]OAc 离子液体中的溶解性研究表明:壳聚糖的溶解度随温度升高而升高,随壳聚糖分子量的增加而下降,低分子量的壳聚糖在[Emim]OAc 中的溶解度可达15.33 wt% (100 °C). 朱庆松等<sup>[34]</sup>通过对壳聚糖在4种咪唑类离子液体中的溶解度比较发现:离子液体的结构对其溶解性能有一定影响,阴离子为OAc<sup>-</sup>的离子液体较Cl<sup>-</sup>的溶解性更

强,如在[Emim]OAc中溶解度可达15.5 wt% (110 °C). Q. T. Chen等<sup>[35]</sup>系统地测定了不同温度下,壳聚糖在以[Bmim]<sup>+</sup>为阳离子,以HCOO<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO<sup>-</sup>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>COO<sup>-</sup>, HOCH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>CHOHCOO<sup>-</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO<sup>-</sup>和N(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>为阴离子的离子液体中的溶解度,研究发现,除[Bmim]N(CN)<sub>2</sub>外,其余离子液体均可溶解壳聚糖. W. J. Xiao等<sup>[36]</sup>研究了[ Dmim ]Cl : [ Hmim ]Cl = 9 : 1 (质量比)的混合溶剂对壳聚糖的溶解性,得到4 wt%的壳聚糖/ILs溶液. 梁升等<sup>[37-38]</sup>研究了以氨基乙酸([Gly])为阳离子的离子液体对壳聚糖的溶解性能,结果表明[Gly]Cl是壳聚糖的良性溶剂.

## 2.2 离子液体溶解甲壳素/壳聚糖机理

甲壳素和壳聚糖在离子液体中的溶解机理与纤维素的溶解机理相似<sup>[39]</sup>. 离子液体是通过破坏壳聚糖或甲壳素的分子内或分子间的氢键网络使其溶解的<sup>[27]</sup>. 壳聚糖的溶解度随温度升高而升高,随分子量的增大而下降<sup>[33-34]</sup>. 离子液体的结构对壳聚糖的溶解也有较大影响. 当阳离子相同时,具有较好氢键接受能力的阴离子,如Cl<sup>-</sup>, HCOO<sup>-</sup>, OAc<sup>-</sup>等,有利于破坏壳聚糖分子内和分子间的氢键作用,从而促进壳聚糖的溶解,是壳聚糖的良性溶剂;当阴离子相同时,体积小、极性强的阳离子更易于与壳聚糖中—OH的氧原子和—NH<sub>2</sub>的氮原子产生较强的氢键作用,有利于破坏壳聚糖分子内和分子间的氢键作用,从而促进壳聚糖的溶解,如[Bmim]OAc和[Emim]OAc,后者的阳离子体积较小,所以在[Emim]OAc中可得到较高的壳

聚糖溶解浓度<sup>[34,36]</sup>.

## 2.3 离子液体溶解甲壳素/壳聚糖及纺丝过程

Y. Qin等<sup>[39]</sup>以[Emim]OAc为溶剂,从虾壳中提取了高纯度、高分子量的甲壳素,并进一步由甲壳素/[Emim]OAc溶液采用干-湿纺法制备出性能优良的再生甲壳素纤维(见图9); L. Li等<sup>[40]</sup>以[Gly]Cl为溶剂,制备了壳聚糖纤维,其表面光滑,力学性能好,断裂强度达到3.77 cN/dtex,是由乙酸体系制得的壳聚糖纤维的4倍,并且[Gly]Cl可回收、循环使用. B. M. Ma等<sup>[41]</sup>采用[Gly]Cl与[Bmim]Cl混合溶剂,制得壳聚糖/纤维素纤维,其中通过干-湿纺法制备的壳聚糖/纤维素纤维断裂强度高4.63 cN/dtex.

## 3 离子液体溶解角蛋白及纺丝技术

角蛋白的二级结构主要有 $\alpha$ -螺旋和 $\beta$ -折叠两种构型,分子间的作用力非常复杂,有氢键、二硫键、范德华力、酯键、盐式键<sup>[42]</sup>等,因此角蛋白的溶解不同于纤维素,相对比较困难.

### 3.1 离子液体溶解角蛋白的构效关系

目前有关离子液体溶解角蛋白的文献报道越来越多. H. B. Xie等<sup>[43]</sup>对比[Bmim]Cl, [Amim]Cl, [Bmim]BF<sub>4</sub>和[Bmim]BF<sub>6</sub>这4种离子液体对羊毛角蛋白的溶解度,[Bmim]Cl的溶解度比较高,在130 °C条件下达11 wt%,并进一步成功制备出角蛋白/纤维素共混丝和膜. A. Idris等<sup>[44]</sup>研究了[Bmim]Cl, [Amim]Cl, [choline][thioglycolate]和[Amim][dca]对羊毛角蛋白的溶解效果及加入还原剂的影响,结

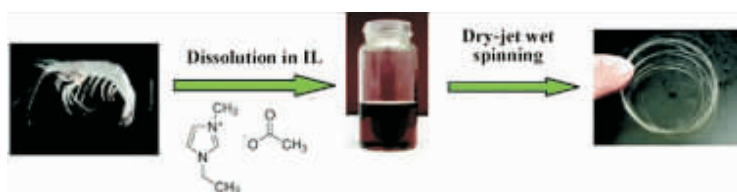


图9 再生甲壳素纤维<sup>[39]</sup>

Fig. 9 The regeneration chitin fiber<sup>[39]</sup>

果表明 [Amim][dca] 的溶解度最高达 475 mg/g, 还原剂巯基乙醇的加入可将溶解度提高 50 ~ 100 mg/g, 相比原料, 再生角蛋白的骨架结构没有被破坏, 但结晶程度降低; 同时又对比了上述离子液体对火鸡羽毛角蛋白的溶解效果, 并比较了再生角蛋白二级结构的相对变化, 结果表明上述离子液体溶解度高达 45 wt%, 其中巯基乙酸阴离子对溶解有促进作用, 但是会破坏角蛋白的  $\alpha$ -螺旋结构, 因此巯基乙酸类离子液体不适合溶解角蛋白<sup>[45]</sup>. 在此基础上 A. Idris 等<sup>[46]</sup>还研究了 N,N-二甲基乙醇胺质子类离子液体对羽毛角蛋白的溶解效果并制成膜材料. Y. X. Wang 等<sup>[47]</sup>研究了疏水性离子液体 [HOEmim][NTF<sub>2</sub>] 从鸡毛中提取角蛋白, 并对比了离子液体和 NaHSO<sub>3</sub> 的用量、时间、温度等因素对角蛋白提取率的影响. N. Hameed 等<sup>[48]</sup>用 [Bmim]Cl 溶解羊毛和纤维素制备共混膜, 得到的共混膜热稳定性比单一的羊毛或纤维素膜提高很多, 拉伸强度随着纤维素的含量增加而增强, 红外检测到羊毛与纤维素之间形成氢键, 这也是导致拉伸强度增加的原因. R. Li 等<sup>[49]</sup>对比了 [Amim]Cl 和 [Bmim]Cl 对羊毛角蛋白的溶解效果及不同凝固浴对角蛋白膜结构性质的影响, 结果表明 [Amim]Cl 的溶解效果比 [Bmim]Cl 好, IR 检测到溶解过程发生二硫键的断裂, 得到的再生角蛋白膜呈现  $\beta$ -折叠结构,  $\alpha$ -螺旋结构被破坏, 再生热稳定性也有所降低.

### 3.2 离子液体溶解角蛋白机理

王明等<sup>[50]</sup>研究了咪唑类离子液体溶解羊毛角蛋白的过程, 并讨论了溶解温度、溶解时间、离子液体种类及溶解方式对溶解度的影响. 结果表明, 咪唑类离子液体的主要作用是打开羊毛角蛋白中的氢键、盐式键及破坏胱氨酸中的二硫键, 从而使其进一步溶解成可溶性的蛋

白质. 通过研究温度对溶解度的影响发现, 羊毛角蛋白在咪唑类离子液体中的溶解过程先是以非结晶区和结晶区的溶胀为主, 进而打破羊毛大分子的有序排列和分子间的交联. IR 结果显示, 羊毛角蛋白溶解后, 其二级结构由原来的  $\alpha$ -螺旋结构转换为  $\beta$ -折叠结构; S—O 伸缩振动吸收峰 1 079 cm<sup>-1</sup>, 1 078 cm<sup>-1</sup> 及 1 117 cm<sup>-1</sup> 的出现表明, 原羊毛角蛋白结构中胱氨酸二硫键已经发生断裂, 生成了新的半胱氨酸. 广角 X 射线衍射研究结果显示, 羊毛角蛋白的结晶在离子液体的溶解过程中遭到破坏, 从而使其溶解在离子液体中.

### 3.3 离子液体溶解角蛋白及纺丝过程

上述研究中溶解角蛋白效果较好的离子液体主要是 [Bmim]Cl 和 [Amim]Cl, 但是这类离子液体也存在一些问题, 比如: 溶解角蛋白时间比较长且溶解度不够高; 目前的研究主要集中在离子液体对角蛋白的溶解度和再生角蛋白的性质, 有关角蛋白溶解方面功能化离子液体的设计比较欠缺; 另外, 由于角蛋白溶解的微观机理尚不清楚, 功能化离子液体设计将会面临挑战; 除此之外, 纯角蛋白成丝强度不高, 需要添加其他共混物.

中国科学院过程工程研究所从构建角蛋白分子模型开始, 研究离子液体与角蛋白分子的相互作用机制, 设计功能化离子液体溶解羊毛角蛋白及添加助溶剂、交联剂, 提高角蛋白的溶解度和成丝强度, 以满足工业化需求. 目前已经取得一些研究成果. 如郑双双等<sup>[51]</sup>研究的离子液体, 溶解羊毛角蛋白效果明显提高: 通过对比溶解前后角蛋白结晶度和二级结构的变化, 可以证明这类离子液体再生的角蛋白性质比较稳定, 流变性质表明其角蛋白溶液具有可纺性. 进一步与企业合作, 采用干喷湿纺纺丝工艺 (见图 10), 通过溶解、纺丝、牵伸等工艺参数的



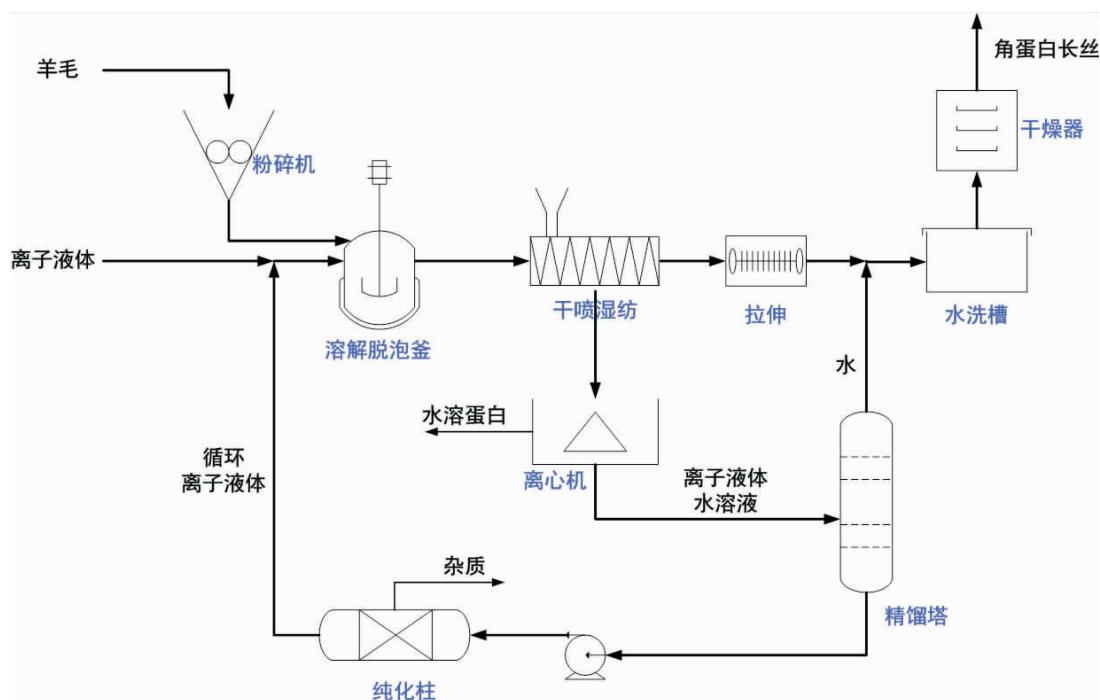


图 10 离子液体溶解角蛋白干喷湿纺纺丝工艺图示

Fig. 10 The spinning process diagram of the ionic liquids dissolving keratin using dry jet wet method

优化,成功制备出性能优良的角蛋白长丝。

#### 4 离子液体溶解其他天然高分子材料及纺丝过程

离子液体作为溶剂溶解其他天然高分子材料及纺丝(蚕丝蛋白、胶原蛋白)等,也受到越来越多的关注。

##### 4.1 离子液体溶解蚕丝蛋白纺丝

D. M. Phillips 等<sup>[52]</sup>首次发现蚕丝蛋白可以在离子液体中溶解,100 °C 下蚕丝蛋白在离子液体[Emim]Cl 中的溶解度可达 23.3 wt%。拉曼光谱分析表明,乙腈和甲醇均可作为蚕丝蛋白再生的凝固剂,而水不能作为蚕丝蛋白再生的凝固剂。

D. M. Phillips 等<sup>[53]</sup>又进一步研究了蚕丝蛋白/离子液体溶液的纺丝成形工艺:以[Emim]Cl 为溶剂,将脱胶、干燥的丝蛋白在 95 °C 下溶解于 10 wt% 的纺丝溶液,含水量( $w/w$ )为  $1.62 \pm$

2.00%,采用干喷湿纺进行纺丝,重点考察了以甲醇、乙腈、水、乙酸乙酯、丙酮和正己烷为凝固浴时,对再生丝蛋白纤维结构和性能的影响,发现只有在甲醇中凝固成形的纤维才可以进行后处理。

张慧慧等<sup>[54]</sup>以[Bmim]Cl 离子液体为溶剂在 100 °C 下溶解丝素蛋白,用制得的 10 wt% 的丝素/[Bmim]Cl 溶液模拟干喷湿纺,以甲醇为凝固浴制得再生丝素纤维。虽然得到的再生丝素纤维较粗(500 ~ 600  $\mu\text{m}$ ,见图 11),表面不够光滑,但纤维内部结晶情况良好,具有明显的偏光现象。

王芹<sup>[55]</sup>以离子液体[Amim]Cl 对桑蚕丝纤维进行溶解,得到再生丝蛋白离子液体溶液(SF/[Amim]Cl),探讨了再生溶液中的丝蛋白分子链构象和分子量,进而制备了综合性能优异的纤维材料和多孔膜材料。

##### 4.2 离子液体溶解胶原蛋白纺丝

汤尧旭等<sup>[56]</sup>以[Bmim]Cl 为溶剂,通过普

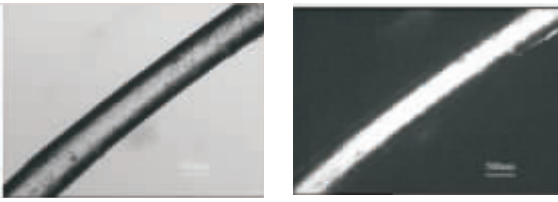


图 11 再生丝素纤维显微镜照片 ( $\times 40$ )<sup>[54]</sup>

Fig. 11 The microscope photos of regenerated fibroin fiber ( $\times 40$ )<sup>[54]</sup>

通水浴、微波水浴和微波直接辐射 3 种加热方法考察了溶液的制备方法在离子液体溶解胶原蛋白过程中所起的作用,发现微波水浴加热溶解的效果要远优于普通水浴加热和微波直接辐射。

周雅文等<sup>[57]</sup>研究了胶原纤维在 [Amim]Cl 离子液体中的溶解,通过对胶原纤维在离子液体中溶解行为和溶解能力的研究发现,皮胶原纤维在 150 °C 下溶解 50 min 时,溶解度最大。

牛凤英<sup>[58]</sup>以 [Amim]Cl, [Bmim]Cl, [Emim]Br 这 3 种离子液体为溶剂,考察了皮革边角余料于不同温度下在 3 种离子液体中的溶解性,确定了皮革边角余料分别在这 3 种离子液体中的最佳溶解温度、溶解度和纺丝时胶原蛋白的最佳加入量。将提取的胶原蛋白与聚丙烯腈进行共混改性,通过湿法纺丝,对得到的改性聚丙烯腈纤维进行了 RT-IR, SEM 与断裂强度及回潮率测试,结果表明:随着加入胶原蛋白含量的增加,纤维断裂强度逐渐下降,当胶原蛋白含量为 20 wt% 时,纤维断裂强度减小至 1.72 cN/dtex。

#### 4.3 离子液体溶解脂肪酶、玉米蛋白等

Y. Fukaya 等<sup>[59]</sup>报道了一种低黏度、极性、不含卤素离子的离子液体 1,3-二烷基咪唑甲酸盐,该离子液体对淀粉、木聚糖、角质和环糊精等多糖具有较好的溶解能力。H. Zhao 等<sup>[60-61]</sup>合成了一系列醚基功能化离子液体,这

些离子液体能溶解高浓度的脂肪酶,50 °C 就可获得溶解度大于 5 mg 的良好效果。此外, H. M. Choi 等<sup>[62]</sup>首次将玉米蛋白溶解在阴、阳离子均含羟基的离子液体 N-(2-羟乙基)铵甲酸盐和 N-(2-羟乙基)铵乙酸盐中,得到了高浓度的玉米蛋白/ILs 溶液。由 K. Fujita 小组<sup>[63-64]</sup>报道的一系列水合离子液体是某些蛋白质的良性溶剂,如水合 [chol][dhp] (胆碱磷酸二氢盐) 对一些金属蛋白 (细胞色素、天青蛋白等) 都具有良好的溶解性,其中细胞色素 C 在水合 [chol][dhp] 中的溶解度甚至可达 37 mg/mL。

离子液体溶解蚕丝蛋白、胶原蛋白等天然高分子材料纺丝体系的研究,虽取得了一些进展,但也存在若干不足,例如:溶解再生条件苛刻(温度较高),溶解度较小,可能导致蛋白质的严重降解;常温下体系黏度过高,不仅给表征带来了困难,还增加了加工条件的局限性。此外,纯的天然高分子溶液难以独立纺丝。以上因素都可能导致再生材料性能(尤其力学性能)不佳。

## 5 结论与展望

本文对国内外关于离子液体溶解纤维素、甲壳素/壳聚糖、角蛋白及其他天然高分子材料的构效关系,溶解机理及纺丝过程的研究进展进行了综述,认为,离子液体在溶解天然高分子材料及干喷湿纺纺丝方面显示出独特的优势,为发展新一代绿色纺丝技术提供了新途径。然而,未来实现大规模工业化应用,尚需进一步解决以下几个关键问题。

1) 系统研究离子液体阴、阳离子的结构以及它们与纤维素、甲壳素/壳聚糖、角蛋白等形成的分子间氢键及三维交联结构,获得微观作用机理及结构与性能的重要关系,为设计功能化离子液体提供理论指导。

2) 构筑熔点更低、黏度更小、氢键接受能力更强的功能化离子液体,以实现天然高分子聚合物的高效溶解,并避免其在溶解过程的过度降解。

3) 针对离子液体溶剂体系,系统研究离子液体天然高分子聚合物纺丝液的流变性、可纺性、稳定性以及离子液体在凝固浴中的扩散速度,合理选择和优化其成纤工艺参数。

4) 深入研究离子液体的高效循环再利用方法,如先采用膜分离<sup>[65-66]</sup>、吸附、相分离、萃取等方法,以实现离子液体水溶液的浓缩,然后再通过蒸馏除去少量水分,以降低离子液体回收成本,从而实现天然高分子在纺织工业中的绿色生产<sup>[67]</sup>。

**致谢:**感谢李洋洋、郑双双、刘雪及张振磊分别在甲壳素/壳聚糖,角蛋白和其他天然高分子材料离子液体纺丝部分的贡献。

#### 参考文献:

[1] WANG H, GURAU G, ROGERS R D. Ionic liquid processing of cellulose [J]. *Chem Soc Rev*, 2012, 41(4): 1519.

[2] PINKERT A, MARSH K N, PANG S S, et al. Ionic liquids and their interaction with cellulose [J]. *Chem Rev*, 2009, 109(12): 6712.

[3] BARTLETT D H, AZAM F. Chitin, cholera, and competence [J]. *Science*, 2005, 310(5755): 1775.

[4] 陈莹, 王宇新. 角蛋白及其提取 [J]. *材料导报*, 2002, 16(12): 65.

[5] 贾如琰, 何玉凤, 王荣民, 等. 角蛋白的分子构成、提取及应用 [J]. *化学通报*, 2008, 4: 265.

[6] TSIOPSIAS C, STEFOPOULOS A, KOKKINOMALIS I, et al. Development of micro- and nano-porous composite materials by processing cellulose with

ionic liquids and supercritical CO<sub>2</sub> [J]. *Green Chem*, 2008, 10(9): 965.

- [7] EDGAR K J, BUCHANAN C M, DEBENHAM J S, et al. Advances in cellulose ester performance and application [J]. *Prog Polym Sci*, 2001, 26(9): 1605.
- [8] SWATLOSKI R P, SPEAR S K, HOLBREY J D, et al. Dissolution of cellose with ionic liquids [J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(18): 4974.
- [9] UPDEGRAFF D M. Semimicro determination of cellulose in biological materials [J]. *Anal Biochem*, 1969, 32(3): 420.
- [10] FINK H P, WEIGEL P, PURZ H J, et al. Structure formation of regenerated cellulose materials from NMMO-solutions [J]. *Prog Polym Sci*, 2001, 26(9): 1473.
- [11] FISCHER S, VOIGT W, FISCHER K. The behaviour of cellulose in hydrated melts of the composition LiX · nH<sub>2</sub>O (X = I<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) [J]. *Cellulose*, 1999, 6(3): 213.
- [12] FISCHER S, LEIPNER H, TH MMLER K, et al. Inorganic molten salts as solvents for cellulose [J]. *Cellulose*, 2003, 10(3): 227.
- [13] HEINZE T, LIEBERT T. Unconventional methods in cellulose functionalization [J]. *Prog Polym Sci*, 2001, 26(9): 1689.
- [14] XU A R, WANG J J, WANG H Y. Effects of anionic structure and lithium salts addition on the dissolution of cellulose in 1-butyl-3-methylimidazolium-based ionic liquid solvent systems [J]. *Green Chem*, 2010, 12(2): 268.
- [15] BRANDT A, GRÄSVIK J, HALLETT J P, et al. Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids [J]. *Green Chem*, 2013, 15(3): 550.

- [16] ZHAO H, BAKER G A, SONG Z Y, et al. Designing enzyme-compatible ionic liquids that can dissolve carbohydrates [J]. *Green Chem*, 2008, 10(6): 696.
- [17] ERDMENGER T, HAENSCH C, HOOGENBOOM R, et al. Homogeneous tritylation of cellulose in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride [J]. *Macromol Biosci*, 2007, 7(4): 440.
- [18] ZAVREL M, BROSS D, FUNKE M, et al. High-throughput screening for ionic liquids dissolving (ligno-) cellulose [J]. *Bioresource Technol*, 2009, 100(9): 2580.
- [19] FENG L, CHEN Z L. Research progress on dissolution and functional modification of cellulose in ionic liquids [J]. *J Mol Liq*, 2008, 142(1): 1.
- [20] KLEMM D, HEUBLEIN B, FINK H P, et al. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material [J]. *Angew Chem Int Edit*, 2005, 44(22): 3358.
- [21] ZHAO Y L, LIU X M, WANG J J, et al. Effects of cationic structure on cellulose dissolution in ionic liquids: a molecular dynamics study [J]. *Chem Phys Chem*, 2012, 13(13): 3126.
- [22] LI Y, LIU X M, ZHANG S J, et al. Dissolving process of a cellulose bunch in ionic liquids: a molecular dynamics study [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17(27): 17894.
- [23] XU J L, YAO X Q, XIN J Y, et al. An effective two-step ionic liquids method for cornstalk pretreatment [J]. *J Chem Technol Biot*, 2015, 90: 2057.
- [24] JIANG G S, YUAN Y, WANG B C, et al. Analysis of regenerated cellulose fibers with ionic liquids as a solvent as spinning speed is increased [J]. *Cellulose*, 2012, 19(4): 1075.
- [25] HAURU L K J, HUMMEL M, MICHUD A, et al. Dry jet-wet spinning of strong cellulose filaments from ionic liquid solution [J]. *Cellulose*, 2014, 21(6): 4471.
- [26] XIA X L, YAO Y B, ZHU X J, et al. Simulation on contraction flow of concentrated cellulose/1-butyl-3-methylimidazolium chloride solution through spinneret orifice [J]. *Mater Res Innov*, 2014, 18(S2): S2-874.
- [27] XIE H B, ZHANG S B, LI S H. Chitin and chitosan dissolved in ionic liquids as reversible sorbents of CO<sub>2</sub> [J]. *Green Chem*, 2006, 8(7): 630.
- [28] MANTZ R A, FOX D M, GREEN J M, et al. Dissolution of biopolymers using ionic liquids [J]. *Z Naturforsch A*, 2007, 62(5/6): 275.
- [29] WU Y S, SASAKI T, IRIE S, et al. A novel biomass-ionic liquid platform for the utilization of native chitin [J]. *Polymer*, 2008, 49(9): 2321.
- [30] YAMAZAKI S, TAKEGAWA A, KANEKO Y, et al. An acidic cellulose-chitin hybrid gel as novel electrolyte for an electric double layer capacitor [J]. *Electrochem Commun*, 2009, 11(1): 68.
- [31] PRASAD K, MURAKAMI M-A, KANEKO Y, et al. Weak gel of chitin with ionic liquid, 1-allyl-3-methylimidazolium bromide [J]. *Int J Biol Macromol*, 2009, 45(3): 221.
- [32] WANG W T, ZHU J, WANG X L, et al. Dissolution behavior of chitin in ionic liquids [J]. *J Macromol Sci Part B Phys*, 2010, 49(3): 528.
- [33] 段先泉, 徐纪刚, 何北海, 等. 壳聚糖在 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐离子液体中的溶解与再生 [J]. *化工新型材料*, 2011, 39(4): 56.
- [34] 朱庆松, 韩小进, 程春祖, 等. 壳聚糖在 4 种咪唑型离子液体中溶解性的研究 [J]. *高分子学报*, 2011(10): 1173.

- [35] CHEN Q T, XU A R, LI Z Y, et al. Influence of anionic structure on the dissolution of chitosan in 1-butyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids[J]. *Green Chem*, 2011, 13(12): 3446.
- [36] XIAO W J, CHEN Q, WU Y, et al. Dissolution and blending of chitosan using 1,3-dimethylimidazolium chloride and 1-H-3-methylimidazolium chloride binary ionic liquid solvent[J]. *Carbohydr Polym*, 2011, 83(1): 233.
- [37] 梁升, 纪欢欢, 李露, 等. 氨基酸离子液体对壳聚糖溶解性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2010, 26(2): 70.
- [38] LI L, YUAN B, LIU S W, et al. Clean preparation process of chitosan oligomers in gly series ionic liquids homogeneous system[J]. *J Polym Environ*, 2012, 20(2): 388.
- [39] QIN Y, LU X M, SUN N, ROGERS R D. Dissolution or extraction of crustacean shells using ionic liquids to obtain high molecular weight purified chitin and direct production of chitin films and fibers[J]. *Green Chem*, 2010, 12: 968.
- [40] LI L, YUAN B, LIU S W, et al. Preparation of high strength chitosan fibers by using ionic liquid as spinning solution[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22(17): 8585.
- [41] MA B M, ZHANG M, HE C J, et al. New binary ionic liquid system for the preparation of chitosan/cellulose composite fibers[J]. *Carbohydr Polym*, 2012, 88(1): 347.
- [42] 王江波, 刘建勇. 羊毛角蛋白的溶解与再利用[J]. *毛纺科技*, 2011, 39(8): 59.
- [43] XIE H B, LI S H, ZHANG S B. Ionic liquids as novel solvents for the dissolution and blending of wool keratin fibers[J]. *Green Chem*, 2005, 7(8): 606.
- [44] IDRIS A, VIJAYARAGHAVAN R, RANA U A, et al. Dissolution and regeneration of wool keratin in ionic liquids[J]. *Green Chem*, 2014, 16(5): 2857.
- [45] IDRIS A, VIJAYARAGHAVAN R, RANA U A, et al. Dissolution of feather keratin in ionic liquids[J]. *Green Chem*, 2013, 15(2): 525.
- [46] IDRIS A, VIJAYARAGHAVAN R, PATTI A, et al. Distillable protic ionic liquids for keratin dissolution and recovery[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2014, 2(7): 1888.
- [47] WANG Y X, CAO X J. Extracting keratin from chicken feathers by using a hydrophobic ionic liquid[J]. *Process Biochem*, 2012, 47(5): 896.
- [48] HAMEED N, GUO Q P. Blend films of natural wool and cellulose prepared from an ionic liquid[J]. *Cellulose*, 2010, 17(4): 803.
- [49] LI R, WANG D. Preparation of regenerated wool keratin films from wool keratin-ionic liquid solutions[J]. *J Appl Polym Sci*, 2013, 127(4): 2648.
- [50] 王明. 咪唑类离子液体用于羊毛纤维的溶解及角蛋白溶液的应用研究[D]. 郑州: 中原工学院, 2010.
- [51] ZHENG S S, NIE Y, ZHANG S J, et al. Highly efficient dissolution of wool keratin by dimethylphosphate ionic liquids[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2015, 3: 2925.
- [52] PHILLIPS D M, DRUMMY L F, CONRADY D G, et al. Dissolution and regeneration of Bombyx mori silk fibroin using ionic liquids[J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(44): 14350.
- [53] PHILLIPS D M, DRUMMY L F, NAIK R R, et al. Regenerated silk fiber wet spinning from an ionic liquid solution[J]. *J Mater Chem*, 2005,

- 15(39): 4206.
- [54] 张慧慧,胡晨光,邵惠丽,等. 丝素在离子液体中的溶解及再生丝素纤维的结构[J]. 高分子材料科学与工程,2011,27(7): 66.
- [55] 王芹. 蚕丝蛋白/离子液体溶液的流变学研究及再生丝蛋白材料的制备[D]. 上海: 复旦大学,2013.
- [56] 汤尧旭,赵玲,覃发正,等. 猪皮胶原蛋白在1-丁基-3-甲基氯代咪唑中的溶解性能[J]. 皮革科学与工程,2010,20(1): 5.
- [57] 周雅文,程宝箴,邓宇,等. 胶原纤维在离子液体中的溶解特性研究[J]. 中国皮革,2010,39(7): 22.
- [58] 牛凤英. 离子液体溶解蛋白类纤维的研究[D]. 大连: 大连工业大学,2012.
- [59] FUKAYA Y, SUGIMOTO A, OHNO H. Superior solubility of polysaccharides in low viscosity, polar, and halogen-free 1,3-dialkylimidazolium formates[J]. *Biomacromolecules*, 2006, 7(12): 3295.
- [60] ZHAO H, JONES C L, COWINS J V. Lipase dissolution and stabilization in ether-functionalized ionic liquids[J]. *Green Chem*, 2009, 11(8): 1128.
- [61] TANG S K, BAKER G A, ZHAO H. Ether-and alcohol-functionalized task-specific ionic liquids: attractive properties and applications[J]. *Chem Soc Rev*, 2012, 41(10): 4030.
- [62] CHOI H M, KWON I. Dissolution of zein using protic ionic liquids: N-(2-hydroxyethyl) ammonium formate and N-(2-hydroxyethyl) ammonium acetate[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 50(4): 2452.
- [63] FUJITA K, OHNO H. Enzymatic activity and thermal stability of metallo proteins in hydrated ionic liquids[J]. *Biopolymers*, 2010, 93(12): 1093.
- [64] FUJITA K, MACFARLANE D R, FORSYTH M, et al. Solubility and stability of cytochrome C in hydrated ionic liquids: effect of oxo acid residues and kosmotropicity[J]. *Biomacromolecules*, 2007, 8(7): 2080.
- [65] WANG X L, NIE Y, ZHANG X P, et al. Recovery of ionic liquids from dilute aqueous solutions by electrodialysis[J]. *Desalination*, 2012, 285: 205.
- [66] BAI L, WANG X L, NIE Y, et al. Study on the recovery of ionic liquids from dilute effluent by electrodialysis method and the fouling of cation-exchange membrane[J]. *Sci China Chem*, 2013, 56(12): 1811.
- [67] 孙璠,徐民,李克让,等. 甲壳素和壳聚糖在离子液体中的溶解与改性[J]. 化学进展,2013, 25(5): 832.



引用格式:郑勇,彭聪虎,郑永军,等.半纤维素在离子液体中的溶解和再生过程研究[J].轻工学报,2016,31(2):15-20.

中图分类号:O645.4;TQ35 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.2.002

文章编号:2096-1553(2016)02-0015-06

# 半纤维素在离子液体中的溶解和再生过程研究

## Research on the dissolution and regeneration of hemicellulose in ionic liquids

郑勇,彭聪虎,郑永军,侯绍刚

ZHENG Yong, PENG Cong-hu, ZHENG Yong-jun, HOU Shao-gang

安阳工学院 化学与环境工程学院,河南 安阳 455000

*Department of Chemical and Environmental Engineering, Anyang Institute of Technology, Anyang 455000, China*

### 关键词:

离子液体;半纤维素;  
木聚糖;溶解;再生

### Key words:

ionic liquid; hemicellulose; xylan; dissolution; regeneration

**摘要:**以6种典型的咪唑类离子液体为绿色溶剂,系统地测定了半纤维素的模拟化合物木聚糖在其中的溶解度.结果表明:氯盐型离子液体对木聚糖的溶解能力较强,在373.2 K时,木聚糖的溶解度最大可达12.09 g;当阴离子相同时,阳离子上含有羟乙基的离子液体对木聚糖的溶解能力最强,其次是阳离子上含有烯丙基和丁基的离子液体.采用红外光谱研究了木聚糖再生前后的组成和结构变化,从微观角度证明离子液体破坏了木聚糖中的氢键体系,使木聚糖分子中和分子间的氢键作用减弱,该过程是实现木聚糖溶解的主要原因.

收稿日期:2015-11-25

基金项目:国家自然科学基金项目(21406002);安阳市科技发展计划项目(2015035);安阳工学院博士启动基金项目(BQJ2014001)

作者简介:郑勇(1983—),男,河南省安阳市人,安阳工学院讲师,博士,主要研究方向为离子液体绿色应用.

**Abstract:** Six typical imidazolium-based ionic liquids were prepared and used as green solvents in the dissolution of the model compound of hemicellulose xylan. The result showed that chloride salts had higher dissolving capacity of xylan. The solubility of xylan could be as high as 12.09 g at 373.2 K. When containing the same anions, the ionic liquids with hydroxyethyl groups had highest dissolving capacity, followed by the ones with allyl and butyl groups. Based on IR spectra measurements, the composition and structure change before and after regeneration of xylan were studied. It was confirmed from microcosmic angle that the hydrogen bonding network in xylan had been partly destroyed by ionic liquids. This process was the main reason why xylan could be dissolved in ionic liquids.

## 0 引言

相对于煤和石油等不可再生能源,以绿色植物为代表的生物质能源具有储量大、可再生、绿色环保、价格低廉等优点,是制备氢气和乙醇等清洁能源的理想原料.绿色植物的主要成分是木质纤维素,它主要由纤维素、半纤维素和木质素三部分组成<sup>[1]</sup>.由于木质纤维素的成分比较复杂,通常情况下,木质纤维素难溶于常见溶剂,也难以有效分离.因此如何设计合适的溶剂,将木质纤维素各组分进行溶解并分离,是实现其绿色应用的突破口.以往溶解和分离木质纤维素多用酸、碱溶液和有机溶剂,这些溶剂体系普遍存在着污染重、成本高、回收率低等问题<sup>[2]</sup>.

室温离子液体对纤维素良好的溶解性能为木质纤维素的溶解和分离提供了可能.因此,近年来利用室温离子液体溶解和分离木质纤维素引起了学术界和产业界的高度重视,并取得了一些阶段性成果.其中,R. P. Swatloski等<sup>[3-5]</sup>国内外学者在溶解纤维素方面做了大量研究,为后续工作开辟了道路. I. Kilpeläinen等<sup>[6]</sup>以 [Bmim]Cl(1-丁基-3-甲基咪唑氯盐)、[Amim]Cl(1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐)和阳离子上含苄基的离子液体为溶剂,研究了富含木质素的木材在离子液体中的溶解. Y. Q. Pu等<sup>[7]</sup>从南方松硫酸盐浆中提取了木质素,并测定了这些样品在 [Mmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]和 [Bmim][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]等离子液体中的溶解度.

半纤维素是由木聚糖等戊糖和己糖构成的

高聚糖分子,结构较为复杂,自然界不存在半纤维素的纯品.相对于纤维素和木质素,目前对于半纤维素的溶解之研究很少,对此缺乏系统的认识.近年来的工作一般集中在通过有机溶剂、酸和碱试剂来进行半纤维素的提取和改性等<sup>[8-9]</sup>,鲜有文献报道离子液体对半纤维素的溶解研究之进展.

为了进一步研究离子液体对半纤维素的溶解性能和过程,本课题以半纤维素的主要成分木聚糖(结构如图1所示)作为半纤维素的模拟化合物的代表进行研究.本文拟先后测定 [Bmim]Cl, [Amim]Cl, [Hemim]Cl(1-羟乙基-3-甲基咪唑氯盐), [Bmim][N(CN)<sub>2</sub>](1-丁基-3-甲基咪唑双氰胺盐), [Amim][N(CN)<sub>2</sub>](1-烯丙基-3-甲基咪唑双氰胺盐)和 [Hemim][N(CN)<sub>2</sub>](1-羟乙基-3-甲基咪唑双氰胺盐)6种离子液体在不同温度下对木聚糖的溶解情况,比较不同离子液体对木聚糖溶解性能的差异,探讨木聚糖的再生问题.

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与纯化

木聚糖(纯度约90%),美国Sigma公司产,研磨后置于真空干燥箱中于-0.1 MPa, 333 K下干燥48 h; N-甲基咪唑、氯代正丁烷、烯丙基氯、2-氯乙醇、乙酸乙酯、丙酮、二氯甲烷,均为分析纯,北京化学试剂公司产,使用前通过蒸馏提纯,并经分子筛进行干燥;二氰胺钠(分析纯),营口三征有机化工股份有限公司产,



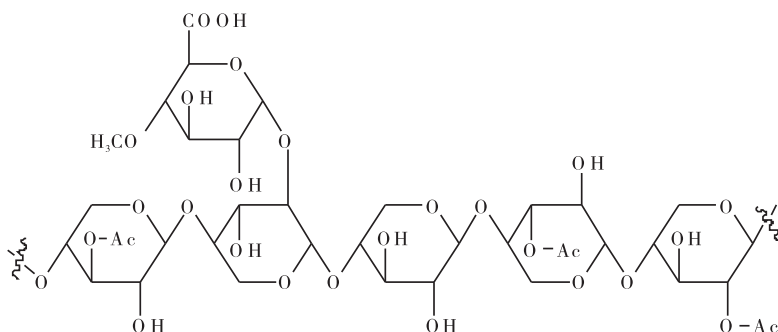


图1 木聚糖的分子结构

Fig. 1 The molecular structure of xylan

置于真空干燥箱中,于 333 K 下干燥 48 h.

## 1.2 主要实验仪器

RET basic 型高精度恒温磁力搅拌器,德国 IKA 公司产;XYJ-802 型离心沉淀机,江苏医疗器械厂产;RE-58 型旋转蒸发仪,上海亚荣生化仪器厂产;DZF-6020 型真空干燥箱,DHG-9036A 型电热恒温鼓风干燥箱,上海精宏实验设备有限公司产;FA2104 型电子分析天平,上海恒平科学仪器有限公司产;Nicolet 380 型红外光谱仪,美国 Nicolet 公司产;BX51 型偏光显微镜,日本 Olympus 公司产;AC-400M 核磁共振仪,瑞士 Bruker 公司产;MicrOTOF-Q II 型质谱仪,德国 Bruker 公司产;787 KF Titrino 型卡尔费休水分测定仪,瑞士 Metrohm 公司产.

## 1.3 离子液体的合成与表征

所有离子液体的合成均按照 Y. Zheng 等<sup>[10]</sup>的方法进行,产物的结构和纯度通过核磁共振谱、红外光谱、质谱和水分测定仪等进行系统测试,合成的离子液体质量纯度 >99.5%,含水量低于 0.05%,可以满足高精度实验的需要.

## 1.4 木聚糖溶解度的测定

溶解度的测定方法参考文献[10]. 首先将约为溶剂质量 0.1% 的木聚糖加入待测离子液体,并在干燥的气氛下加热至溶解(控温精度为  $\pm 0.5$  K). 待溶液在偏光显微镜下变澄清后,按照上述方式继续加入 0.1% 的木聚糖,直至

在既定的温度下达到饱和. 离子液体具有不同的熔点,测定溶解度时,温度需要保持在其熔点以上,即液体状态下才能完成. [Bmim]Cl 的熔点约为 338 K, [Hemim]Cl 的熔点约为 333 K, 其他离子液体的熔点低于 298 K. 如果温度太低,受热力学和动力学因素的控制,木聚糖几乎不溶解. 同时,考虑到过高温度下木聚糖溶液呈胶状的情况,实验温度也不能太高. 根据上述实际情况,选择实验温度范围为 330 ~ 390 K,并在该范围内各选取 5 个典型的温度点测定木聚糖的溶解度,在每个温度下,木聚糖在 1 h 之内完全溶解. 由于 [Bmim]Cl 和 [Hemim]Cl 的熔点较高,因此分别加热至 343.2 K 和 338.2 K 后开始测定溶解度,温度间隔均为 10 K. 溶解度最后按照每 100 g 离子液体所能溶解的木聚糖质量计算,溶解度的相对误差 <0.1%.

## 2 结果与讨论

### 2.1 木聚糖在不同离子液体中的溶解度

不同温度下,木聚糖在咪唑氯盐型、咪唑双氰胺盐型离子液体中的溶解度,分别见图 2 和图 3. 显然,木聚糖在 6 种离子液体中均有一定的溶解度,相同温度下接近于纤维素在相同离子液体中的溶解度<sup>[11]</sup>. 其中,在 373.2 K 时,木聚糖在 [Amim]Cl 中的溶解度可达 12.09 g. 由此可知,木聚糖在 6 种离子液体中的溶解度有以下规律.

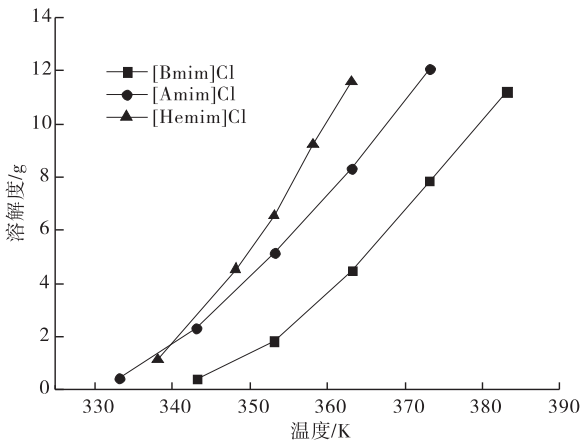


图2 木聚糖在咪唑氯盐型离子液体中的溶解度  
Fig. 2 The solubility of xylan in chloride-based ionic liquids

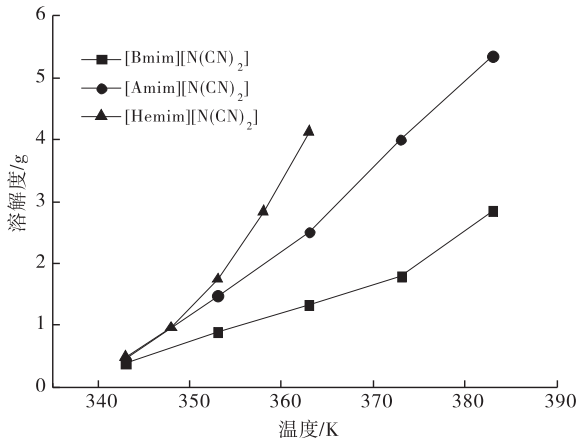


图3 木聚糖在咪唑双氰胺盐型离子液体中的溶解度  
Fig. 3 The solubility of xylan in dicyanamide-based ionic liquids

1) 在所测温度范围内,随着温度的升高,木聚糖在离子液体中的溶解度呈曲线上升.但温度再升高时,往往随着体系黏度的增大,木聚糖逐渐达到表现的饱和,温度的升高很难使木聚糖继续溶解于离子液体中.

2) 在 353.2 K, 363.2 K 的实验温度下,木聚糖在离子液体中的溶解度大小顺序都为: [Hemim] Cl > [Amim] Cl > [Bmim] Cl > [Hemim][N(CN)<sub>2</sub>] > [Amim][N(CN)<sub>2</sub>] > [Bmim][N(CN)<sub>2</sub>].

3) 在同等实验温度条件下,阴离子为氯离子的离子液体对木聚糖的溶解能力一般较阴离子为二氰胺根的离子液体强,这是由于氯离子形成氢键的能力较双氰胺根强,能够有效地破坏木聚糖中的氢键,从而促进木聚糖的溶解<sup>[10,12]</sup>. 当阴离子相同时,阳离子上含有羟乙基的离子液体对木聚糖的溶解能力最强,其次是阳离子上含有烯丙基和丁基的离子液体,这是因为羟乙基与木聚糖之间形成氢键的能力比烯丙基、丁基强,能够有效破坏木聚糖内部的氢键网络,从而促进木聚糖的溶解.

4) 相同条件下,与文献[3-5,10]中报道的微晶纤维素、β-环糊精、葡萄糖等含有六碳糖成分的物质相比,木聚糖的溶解度较低.这是因为木聚糖主要由五碳糖聚合而成,分子中羟基所占程度较少,导致离子液体难以通过氢键效应促进其大幅溶解.

### 2.2 木聚糖的再生

在溶解的基础上,在溶液体系中加入适量的水或乙醇,可以实现木聚糖的再生,此为促进木聚糖分离和绿色应用的重要步骤.通过测定并比较木聚糖在溶解前和析出后的红外光谱,可研究其化学组成和结构的变化规律.木聚糖经离子液体 [Bmim] Cl 处理前后的红外光谱见图 4. 由图 4 可知,在溶解前,木聚糖的 O—H 伸缩振动吸收峰位于 3 367 cm<sup>-1</sup>,而其析出后的 O—H 伸缩振动吸收峰位于 3 415 cm<sup>-1</sup>,发生了明显的蓝移;同时,析出后木聚糖的 O—H 伸缩、振动,使吸收峰的宽度变窄,这表明离子液体破坏了木聚糖中的氢键体系,使木聚糖分子中和分子间的氢键作用减弱<sup>[13]</sup>. 其他离子液体体系中的再生木聚糖样品,结论相同.

另一方面,根据实际需要,可以使木聚糖以模状、线状和块状等形式析出.再生后的产物具有较低的聚合度、较弱的分子间氢键作用,这十分有利于木聚糖的催化转化,特别是水解制备

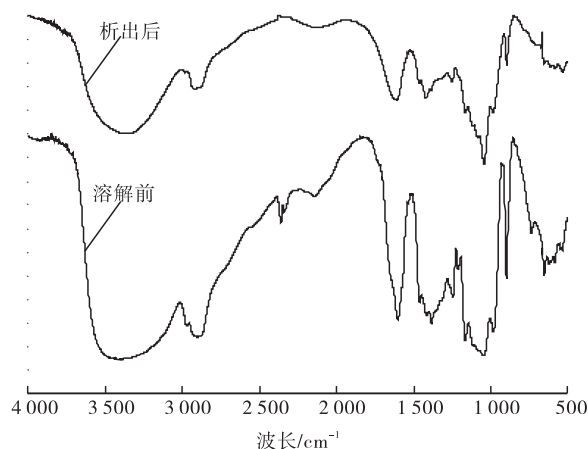


图4 木聚糖的红外光谱图

Fig. 4 The IR spectra of xylan

单糖和乙醇等物质。

### 3 结论

本文从解决木质纤维素的绿色溶解和分离问题出发,以离子液体为新型溶剂,研究了木聚糖的模拟化合物木聚糖的溶解和再生过程.在不同的温度下测定了木聚糖在6种典型咪唑类离子液体中的溶解度,结果表明:氯盐型离子液体对木聚糖的溶解能力较强,373.2 K时,木聚糖在[Amim]Cl中的溶解度可达12.09 g;当阴离子相同时,阳离子上含有羟乙基的离子液体对木聚糖的溶解能力最强,其次是阳离子上含有烯丙基和丁基的离子液体.通过红外光谱研究了木聚糖再生前后的组成和结构变化,从微观角度证明离子液体破坏了木聚糖中的氢键体系,使木聚糖分子中和分子间的氢键作用减弱,该过程是实现木聚糖溶解的主要原因.该研究对解决木聚糖的溶解和改性问题,以及木质纤维素的绿色应用将会起到积极的推动作用.未来,还需要加深对木聚糖溶解机理的认识,进一步提高木聚糖的溶解度,通过离子液体结构和性能的优化来实现木质纤维素中纤维素、木聚糖、木质素的高效分离,从而为各组分的绿色转化创造更为有利的条件.

### 参考文献:

- [1] MCKENDRY P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass [J]. *Bioresource technology*, 2002, 83(1):37.
- [2] 李东娟,李坤兰,马英冲,等. 纤维素在离子液体溶剂中溶解性能的研究进展[J]. *合成纤维*, 2007(2):28.
- [3] SWATLOSKI R P, SPEAR S K, HOLBREY J D, et al. Dissolution of cellulose with ionic liquids [J]. *Journal of american chemical society*, 2002, 124(18):4974.
- [4] FUKAYA Y, SUGIMOTO A, OHNO H. Superior solubility of polysaccharides in low viscosity, polar, and halogen-free 1,3-dialkylimidazolium formates [J]. *Biomacromolecules*, 2006, 7(12):3295.
- [5] 任强,武进,张军,等. 1-烯丙基, 3-甲基咪唑室温离子液体的合成及其对纤维素溶解性能的初步研究[J]. *高分子学报*, 2003(3):448.
- [6] KILPELÄINEN I, XIE H B, KING A, et al. Dissolution of wood in ionic liquids [J]. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2007, 55(22):9142.
- [7] PU Y Q, JIANG N, RAGAUSKAS A. Ionic liquid as a green solvent for lignin [J]. *Journal of wood chemistry and technology*, 2007, 27(1):23.
- [8] JACOBS A, PALM M, ZACCHI G, et al. Isolation and characterization of water-soluble hemicelluloses from flax shive [J]. *Carbohydrate research*, 2003, 338(18):1869.
- [9] SUN X F, Sun R C, Tomkinson J, et al. Preparation of sugarcane bagasse hemicellulosic succinates using NBS as a catalyst [J]. *Carbohydrate polymers*, 2003, 53(4):483.
- [10] ZHENG Y, XUAN X P, WANG J J, et al. The

enhanced dissolution of  $\beta$ -cyclodextrin in some hydrophilic ionic liquids[J]. Journal of physical chemistry A, 2010, 114(11):3926.

- [11] ZHU S D, WU Y X, CHEN Q M, et al. Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application: a mini-review[J]. Green chemistry, 2006, 8(4):325.
- [12] REMSING R C, SWATLOSKI R P, ROGERS R D, et al. Mechanism of cellulose dissolution

in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride: a  $^{13}\text{C}$  and  $^{35/37}\text{Cl}$  NMR relaxation study on model systems[J]. Chemical communication, 2006, 6(12):1271.

- [13] ZHANG H, WU J, ZHANG J, et al. 1-Allyl-3-methylimidazolium chloride room temperature ionic liquid: a new and powerful nonderivatizing solvent for cellulose[J]. Macromolecules, 2005, 38(20):8272.

---

### 本刊数字网络传播声明

本刊已许可中国学术期刊(光盘版)电子杂志社在中国知网及其系列数据库产品、万方数据资源系统、维普网等中以数字化方式复制、汇编、发行、信息网络传播本刊全文。其相关著作权使用费与本刊稿酬一并支付。作者向本刊提交文章发表的行为即视为同意我刊上述声明。



引用格式:郭东杰,王彦辉,白宝丰,等. 膨胀蛭石偶联的羟基封端硅橡胶及其阻燃性能优化研究[J]. 轻工学报,2016,31(2):21-28.

中图分类号:TQ333.93 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.2.003

文章编号:2096-1553(2016)02-0021-08

# 膨胀蛭石偶联的羟基封端硅橡胶及其阻燃性能优化研究

Hydroxyl terminated poly(dimethylsiloxane) crosslinked by expanded vermiculite and its flame retardant performance optimization

郭东杰<sup>1</sup>,王彦辉<sup>1</sup>,白宝丰<sup>1</sup>,闫春绵<sup>1</sup>,史波<sup>2</sup>,方少明<sup>1</sup>  
GUO Dong-jie<sup>1</sup>,WANG Yan-hui<sup>1</sup>,BAI Bao-feng<sup>1</sup>,YAN Chun-mian<sup>1</sup>,SHI Bo<sup>2</sup>,  
FANG Shao-ming<sup>1</sup>

1. 郑州轻工业学院 材料与化学工程学院,河南 郑州 450001;  
2. 南京航空航天大学 能源与动力学院,江苏 南京 210096

1. College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;

2. Institute of Energy and Power, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210096, China

## 关键词:

膨胀蛭石;羟基封端硅橡胶;缩合反应;阻燃性能

## Key words:

expanded vermiculite; Hydroxyl terminated poly(dimethylsiloxane); condensation reaction; flame retardant performance

**摘要:**以羟基封端硅橡胶为主体、高温膨胀蛭石(EV)为添加剂、四乙氧基硅为偶联剂,经两步缩合反应制备了蛭石/硅橡胶复合弹性体(EV-PDMS),并对其阻燃性能进行了研究.经分别用全反射衰减红外光谱、水接触角、扫描电子显微镜对制备物进行测试,结果表明:膨胀蛭石的片状晶体均匀地分散于硅橡胶的内部,它们之间形成了稳定的Si—O—Si共价键,掺杂后的EV-PDMS弹性体表面维持了高度的憎水性能.力学性能测试表明:60份EV掺杂后,拉伸强度、杨氏模量、邵氏硬度分别增加至添加前空白PDMS弹性体的4.50倍、1.97倍、2.17倍.燃烧实验表明:添加5份的十溴联苯醚和5份的氢氧化铝,蛭石/硅橡胶弹性体的阻燃性能可达到FV-0级,极限氧指数可达69.5%.

收稿日期:2015-10-27

基金项目:973国家重点基础研究发展计划(2014CB239600);教育部“长江学者和创新团队发展计划”创新团队(IRT1187);河南省重点攻关项目(132102210240)

作者简介:郭东杰(1973—),男,河南省南阳市人,郑州轻工业学院副教授,博士,主要研究方向为复合材料.

**Abstract:** Expanded vermiculite (EV) doped poly(dimethylsiloxane) (PDMS) (EV-PDMS) was prepared through two steps of condensation reactions, in which hydroxyl terminated poly(dimethylsiloxane) was as main part, high temperature EV was as additive, and tetraethoxy-silicane (TEOS) was as coupling agent. And the flame retardant performance of EV-PDMS was studied. Detections of attenuated total reflectance infrared spectrum (ATR-IR), water contact angle, and scanning electron microscope (SEM) revealed that, EV flakes homogeneously dispersed into PDMS, and crosslinked with PDMS through Si—O—Si covalent bonds; the resultant EV-PDMS elastomer maintained a highly hydrophobic surface. Mechanical properties revealed that, after addition of 60 copies EV, tensile strengths, Young's moduli, and Shao's hardness respectively increase to 4.50, 1.97 and 2.17. Combustion tests revealed that, after addition of 5 copies of decabromodiphenyl oxide (DeDBE) and 5 copies of aluminum hydroxide, flame retardant properties of EV-PDMS reached to FV-0 class, and their limited oxygen indexes (LOI) reached to 69.5%.

## 0 引言

高温条件下,高聚物普遍存在自燃、分解并释放毒气等隐患,阻燃剂、抑烟剂、稳定剂等填料的掺杂是消除隐患的通用方法. 缩合型硅橡胶是由以聚二甲基硅氧烷(PDMS)为线性主链,羟基、烷氧基为末端官能团的羟基封端硅橡胶(PDMS-OH),与硅烷偶联剂发生缩合反应后形成的三维网状高弹弹性体<sup>[1]</sup>. 由于主链为具有阻燃性能的 Si—O—Si 基团,所以硅橡胶弹性体具备一定的自阻燃性能<sup>[2-3]</sup>. 但硅橡胶侧链甲基、苯基等有机基团的存在,使其在明火条件下仍然可能燃烧. 因此,为满足硅橡胶的多方面应用,还需要对其进行适当的改性. 美国道康宁 Sylgard 系列 184,186 等硅橡胶掺杂了具有阻燃性质的白炭黑,既提升了阻燃性能,又增强了其力学性能. L. Q. Lai 等<sup>[4]</sup>在苯基硅橡胶中加入蒙脱石,得到具备一定阻燃性能的硅橡胶弹性体,其氧指数提升到 27.9%. 曾幸荣课题组<sup>[5]</sup>在缩合型硅橡胶内部掺杂 80 份 Al(OH)<sub>3</sub> 阻燃剂,得到氧指数为 43%,垂直燃烧等级为 FV-0 级的硅橡胶弹性体. X. G. Zhan<sup>[6]</sup>在微量铂配合物的协助下,在加成型硅橡胶内部添加 80 份 Al(OH)<sub>3</sub> 阻燃剂,得到氧指数为 36%,垂直燃烧等级为 FV-0 级的硅橡胶弹性体. L. Yang 等<sup>[7]</sup>在加成型硅橡胶/蒙脱石复合

材料中加入了 20 份 Mg(OH)<sub>2</sub> 和 5 份红磷阻燃剂,得到了垂直燃烧等级为 FV-0 级的硅橡胶复合材料.

受上述工作启发,并基于以下原因:1) 膨胀蛭石(EV,结构式为 (Mg,Ca)<sub>0.3-4.5</sub>(Mg,Fe,Al)<sub>3</sub>[(Si,Al)<sub>4</sub>O<sub>11</sub>])为耐高温(熔点为 1 240 ~ 1 430 ℃)、隔热(导热率 0.04 ~ 0.12 W/m·K)、轻质(80 ~ 130 kg/m<sup>3</sup>)、不支持燃烧材料<sup>[8]</sup>,掺杂到 PDMS 内部之后,仅需使用少量的常规阻燃剂就可得到高度阻燃(FV-0 级)的 PDMS 复合材料;2) PDMS 中含有较多的氧元素,整个弹性体的柔韧性高,力学性能偏低,EV 精细颗粒的掺杂可补强 PDMS 的力学性能<sup>[9-10]</sup>;3) EV 为极性无机黏土类材料,易吸水,吸水后其隔热、隔音、绝缘等物性降低,而 PDMS 为低极性憎水材料,当 PDMS 包裹 EV 之后,可隔断 EV 与水的接触,维持 EV 的优良性能. 此外,EV 的掺杂还可大大降低 PDMS 弹性体的成本. 故笔者拟利用 EV 作为填料,通过硅烷偶联剂与 EV 的表面羟基、PDMS 的末端羟基的缩合反应,将 EV 和 PDMS-OH 共价交联在一起,形成 EV 杂化的 PDMS 弹性体,并优化其阻燃性能,以便使之可广泛地用于建筑设施的隔热阻燃、内外墙体装饰和电子器件的绝缘封装等多个方面.

## 1 实验

### 1.1 材料与仪器

主要材料与试剂:PDMS-OH( $\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷),工业级,广州共桦化工有限公司产;TEOS(正硅酸乙酯),分析纯,上海化学试剂有限公司试剂一厂生产;DBTL(二月桂酸二丁基锡),中蓝晨光研究院产;EV(膨胀蛭石),工业级,新疆伊犁县产;DeDBE(十溴联苯醚),工业级,上海嘉禾产;Al(OH)<sub>3</sub>,分析纯,上海化学试剂有限公司试剂一厂生产。

主要仪器:Nicolet 380 型全反射衰减红外光谱仪(ATR-FTIR),美国热电公司产;JSM-6490LV 型扫描电子显微镜(SEM),日本岛津公司产;CMT6104 型机械拉力机,深圳天源科技有限公司产;LX-A 型橡胶硬度计,上海光机所产;SL200B 型接触角测试仪,上海方瑞仪器有限公司产。

### 1.2 EV 掺杂的硅橡胶复合材料的制备

在 500 mL 烧瓶中加入 20 mL 无水丙酮,滴入 1.3 mL 的 TEOS,机械搅拌下,加入 10 g EV 粉末(200 目),滴入少许 DBTL,30 min 后,利用旋转蒸发仪充分除去丙酮,得 TEOS 修饰的 EV(EV-TEOS)。继续加入 100 mL PDMS-OH,高速机械搅拌 5 min 后,导入 30 mm × 50 mm × 10 mm 的模具内,迅速将模具置于 120 °C 的平板硫化机上。硫化 1 h 后,脱模得 EV-PDMS 复合板,此时 EV 与 PDMS 的质量比为 1:10。同法,分别制备 EV 与 PDMS 的质量比为 2:10, 3:10, 4:10, 5:10, 6:10 的弹性体,样品依次记作 P10, P20, P30, P40, P50, P60。同时制备空白 PDMS 弹性体,记作 P0。利用 7 个 P 系列样品分别进行成分、结构、亲水性、力学性能测试。在上述 7 个样品中,PDMS-OH 的用量为 100 份,分别添加 5 份 DeDBE 和 5 份 Al(OH)<sub>3</sub>,制备 DeDBE 和 Al(OH)<sub>3</sub> 掺杂的 EV-PDMS 复

合板,样品为 H 系列,依次记作 H0, H10, H20, H30, H40, H50, H60。将 P, H 系列的复合板材进行燃烧性能对比测试。

### 1.3 分析方法

EV-PDMS 及相关样品的结构测试由 ATR-FTIR 进行。EV 和 EV-PDMS(P60)的剖面形貌测试由 SEM 进行,样品预先喷金(~5 nm)。P 系列弹性体的拉伸强度和断裂伸长率按 GB/T 528—1992 标准在机械拉力机上测试,拉伸速度 100 mm/min,测试 5 次计算平均值;其硬度由橡胶硬度计测试,每一样品上选择 3 个点,用球形顶针压试,计算平均值;利用接触角测试仪分别测试 EV 板, P0, P60 这 3 个样品的左、右水接触角,求平均值;P, H 系列复合材料的极限氧指数(LOI)按国标 GB/T 2406—80 测定,重复 3 次求平均值;水平、垂直燃烧实验分别按照国标 GB 2408—1980 和 GB/T 4607—1984 参数进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 ATR-FTIR 分析

图 1 为 EV-PDMS 及相关样品的 ATR-FTIR 曲线。由图 1 中 a 曲线可知,792 cm<sup>-1</sup> 为 Si—O 单键的伸缩振动峰,981 cm<sup>-1</sup> 为 Si—O (Si, Al, Mg) 的伸缩振动峰<sup>[11]</sup>。受仪器的灵敏度局限, SiO—H 的伸缩振动峰(3 400 cm<sup>-1</sup> 左右)没有被检出。由图 1 中 b 曲线可知,792 cm<sup>-1</sup> 为 Si—O 的伸缩振动峰,1 073 cm<sup>-1</sup>, 1 101 cm<sup>-1</sup>, 1 172 cm<sup>-1</sup> 为 Si—O—C 的伸缩振动峰, 2 933 cm<sup>-1</sup>, 2 978 cm<sup>-1</sup> 为烷基 C—H<sub>x</sub> 伸缩振动峰。由图 1 中 c 曲线可知,除了出现 EV 的 Si—O 吸收峰外,1 240 cm<sup>-1</sup> 出现了 Si—O(H) 的弯曲振动峰,在 1 101 cm<sup>-1</sup> 处存在 1 个明显的 Si—O—C 伸缩振动峰,表明 TEOS 在 EV 表面发生了部分硅烷化反应<sup>[12-13]</sup>。TEOS 修饰后, EV 表面仍存在少许乙氧基团,这部分乙氧基团

将参与同 PDMS - OH 的二次硅烷化偶联反应. 由图 1 中 d 曲线可知,  $793\text{ cm}^{-1}$  为 Si—O 的伸缩振动峰,  $1\ 012\text{ cm}^{-1}$ ,  $1\ 084\text{ cm}^{-1}$  为 Si—O—Si 的不对称伸缩振动峰,  $1\ 263\text{ cm}^{-1}$  为 SiC—H 的变形弯曲振动峰,  $2\ 961\text{ cm}^{-1}$  为 —CH<sub>3</sub> 的伸缩振动峰. Si—O—C, —CH<sub>2</sub> 吸收峰的消失, 表明 TEOS 修饰 EV 与 PDMS - OH 发生了二次硅烷化偶联反应.

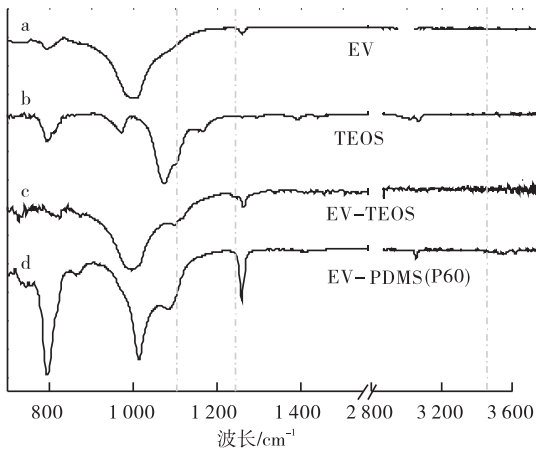


图 1 EV - PDMS 及相关样品的 ATR-FTIR 图  
Fig. 1 ATR-FTIR spectra of EV-PDMS and the related samples

## 2.2 样品的表面形貌观察

图 2 为样品 (EV, P0 和 P60) 的 SEM 图. 宏观下, EV 外表呈现类水蛭的形貌. 由图 2a) 可以看出: 其水蛭外形由不规则棱柱堆砌而成, 棱柱边长为 mm 级, 高约  $600\ \mu\text{m}$ , 棱柱与棱柱之间存在约  $100\ \mu\text{m}$  宽的间隙. 图 2b) 高倍 SEM 观察显示: 棱柱是由大量  $\mu\text{m}$  级长、nm 级厚的片状固体无序堆积而成, 片状固体之间存在大量的空隙. 因此, EV 存在高的多孔度, 这些空隙部分填充了大量的空气, 故 EV 具备了低密度和高隔热性能. 图 2c) 为空白硅橡胶弹性体 P0 的撕裂断面 SEM 图, 可以看出, P0 的撕裂断面除存在少许断裂零星碎屑之外, 整个断面基本平整, 材料的组成均一. 图 2d) 高倍 SEM 图片则显示了弹性体所特有的凸凹不平的形貌. 图 2e) 和图 2f) 记录了 P60 的 SEM 图: PDMS 与 EV 偶合之后, EV 表面完全被 PDMS 包裹, 因此, 其表面极性发生了质变, 由无机硅酸盐的极性转变为硅橡胶的非极性; PDMS 同时充当了粘结剂的作用, 将大量分散的 EV 颗粒粘结在一起, 固化后形成了硅橡胶/EV 复合材料; 多数

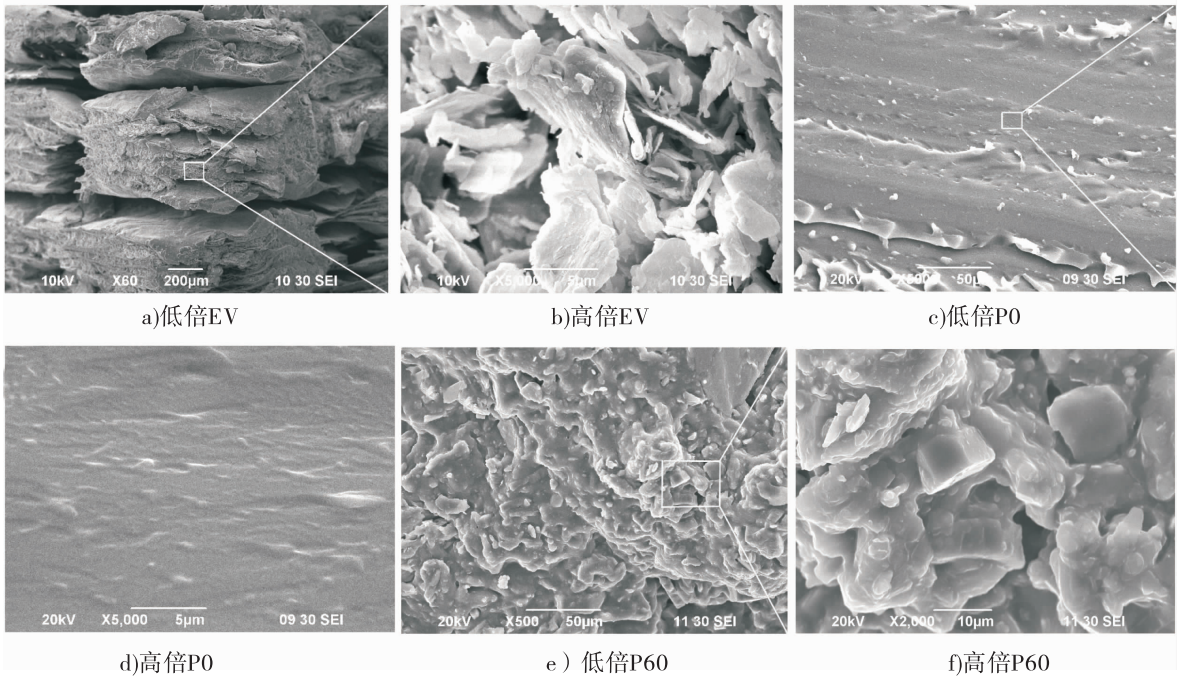


图 2 样品 (EV, P0 和 P60) 的 SEM 图片  
Fig. 2 SEM images of samples (EV, P0 and P60)



情况下,PDMS 完全填充了 EV 片状固体块的间隙,由于 EV 的含量较高,其颗粒与颗粒之间还存在一定的间隙,这暗示复合材料的力学性能仍存在提升空间<sup>[10]</sup>。

### 2.3 亲水性分析

图 3 为样品(EV 板,P0 和 P60 的接触角分析图。由图 3a)可以看出,EV 板材表面能较高,平均水接触角为  $81.6^\circ$ ,显示了一定的亲水性能。文献[8]表明,蛭石可以吸收自重的 216% 的水成分。吸水后,常规 EV 板材膨胀变形,其隔热、隔音等优良性能随之降低。由图 3b)可以看出,纯硅橡胶(P0)表面能较低,平均水接触角为  $113.8^\circ$ ,显示了高度的憎水性能。由图 3c)可以看出,当 EV 与 PDMS 偶联之后,以 EV-PDMS 的 P60 样品为例,其平均水接触角为  $107.7^\circ$ ,显示了复合板材具备高度的憎水能力。

其原因是:PDMS 与 EV 之间发生了偶联反应,EV 片均匀地分散在硅橡胶的内部,复合板材的外表面基本上为憎水的硅橡胶成分,因此阻止了水分与 EV 的接触,减少了 EV 的吸水量,稳定了 EV 板材优良的憎水性能。

### 2.4 力学性能分析

填充剂的用量是影响硅橡胶性能的关键因素之一,适量的填充剂可提高弹性体的力学性能,也可降低使用成本<sup>[14]</sup>。相比 P 系列板材,H 系列中掺杂阻燃填充剂的含量较低,力学性能改变较少,本文重点讨论不同 EV 含量下 P 系列板材力学性能的变化。图 4 为不同 EV 含量的 EV-PDMS 弹性体的断裂伸长率和拉伸强度曲线、杨氏模量和邵氏硬度曲线。由图 4a)可以看出,随着 EV 含量的增加,弹性体的最大拉伸强度先快速增加,然后缓慢增加;当 EV 含量

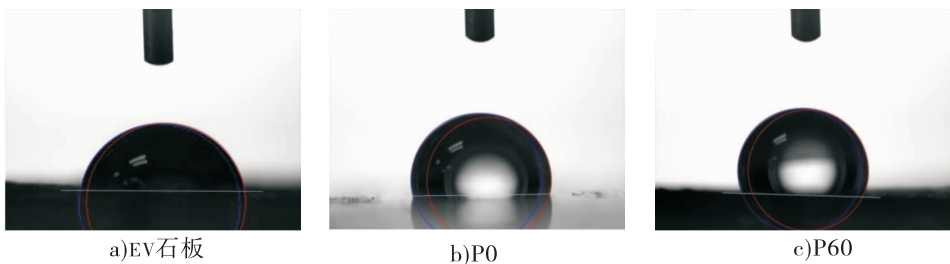


图 3 样品(EV 板,P0 和 P60)的接触角分析图

Fig. 3 Contact angle detections of sample (EV, P0 and P60)

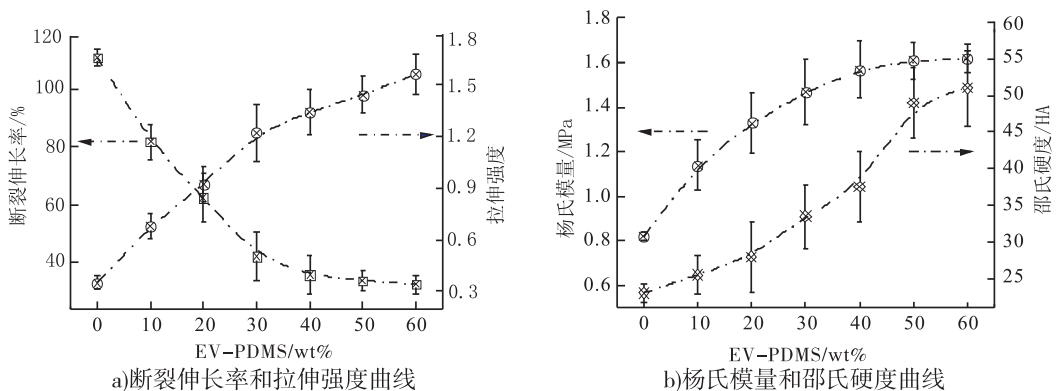


图 4 不同 EV 含量的 EV-PDMS 弹性体的断裂伸长率和拉伸强度曲线、杨氏模量和邵氏硬度曲线

Fig. 4 Elongations at break (a), tensile strengths, and Young's moduli, Shore's hardness (b) of EV-PDMS with varying EV concentrations

为 60% (P60) 时, 拉伸强度达到最大 (1.56 MPa), 为空白 PDMS 弹性体 P0 (0.35 MPa) 的 4.5 倍; 随着 EV 含量增加, 断裂伸长率呈现减小的趋势. 根据应力 - 应变曲线计算各个样品的杨氏模量, 同时, 利用橡胶硬度计测试其平均邵氏硬度, 结果见图 4b). 随着 EV 含量的增加, 杨氏模量和邵氏硬度均呈现增加的趋势; 掺杂后最大值分别为 1.62 MPa 和 51.1 HA, 较掺杂前的数据 0.82 MPa 和 23.5 HA 分别增加至 1.97% 和 2.17%. 分析上述结果, 由于 EV 同 PDMS - OH 发生了共价偶联, EV 被均匀地分散在 PDMS 弹性体内部, 整个弹性体形成了 EV 填充的均相三维网络结构, 弹性体的力学性能也得到了补强. 比较图 4a) 与 b), 当 EV 与 PDMS 之比处于 25 wt% ~ 40 wt% 时, 弹性体具有较为理想的力学性能.

## 2.5 燃烧性能分析

为检验样品的阻燃、耐热性能, 将 P 系列和 H 系列样品同时进行燃烧实验. 以 H60 样品为例, 将之置于乙炔焰下灼烧 30 s, 燃烧结果见图 5. 由图 5 可以看出: 离开灼烧后, EV - PDMS 没有发生燃烧, 表面存有大量白色灰烬, 阻止了内部材料的燃烧; 燃烧深度较浅, 背面基本完好; 燃烧时, 复合板材结构完整, 板材不发生倒塌. 上述结果表明: 所制备的 EV - PDMS 具备良好的阻燃、耐热性能.

为衡量 EV - PDMS 板材的阻燃等级, 按照相应国标, 对样品分别进行了水平、垂直燃烧和

极限氧指数 (LOI) 测试, 结果列于图 6 和表 2. 在水平燃烧实验中, P 系列和 H 系列板材在燃烧 30 s 后拿开火源, 可缓慢燃烧, 但很快就熄灭了, 燃烧距离均没达到 25 mm 处. 因此, 所有 P, H 系列水平燃烧等级均为 FV - 0 级, 这里重点讨论垂直燃烧实验结果.

由表 2 可知, 在垂直燃烧实验中, P0 和 P10 的两次有焰燃烧时间之和  $t_1 > 30$  s, 显示了一定的支撑燃烧性能; P20, P30, P40, P50, P60 及 H0 的两次有焰燃烧时间之和  $t$  在 10 ~ 30 s 范围内, 参照国标 (GB/T 4607—1984), 上述样品的阻燃等级属于 FV - 1 级; H10, H20, H30, H40, H50, H60 样品的  $t_1 < 10$  s, 它们的阻燃等级属于 FV - 0 级. 分别比较 P 系列和 H 系列板材, 可得: 随着 EV 含量的增加, 其阻燃性能均得到了改善. 将 H 系列与 P 系列的板材对比可得: 在 5 份 DeDBE 和 Al(OH)<sub>3</sub> 的协助下, EV - PDMS 复合材料具备了良好的阻燃性能.

由图 6 可以看出: 随着 EV 含量的增加, P 系列和 H 系列板材的 LOI 数值均增加; 其中, 除空白 PDMS 弹性体外, P 系列其他样品的 LOI 基本上维持在 40% 左右, H 系列则随着 EV 含量的增加明显增加, 从 H0 的 35.6% 到 H60 的 69.5%. 相对于空白硅橡胶的 LOI 数值 (23.3%), H60 的 LOI 数值基本上增加了 2 倍.

上述结果表明: EV 掺杂改善了硅橡胶的阻燃性能. 两相比较, H 系列的 LOI 略高于 P 系列, H 系列的阻燃等级也高于 P 系列的阻燃等

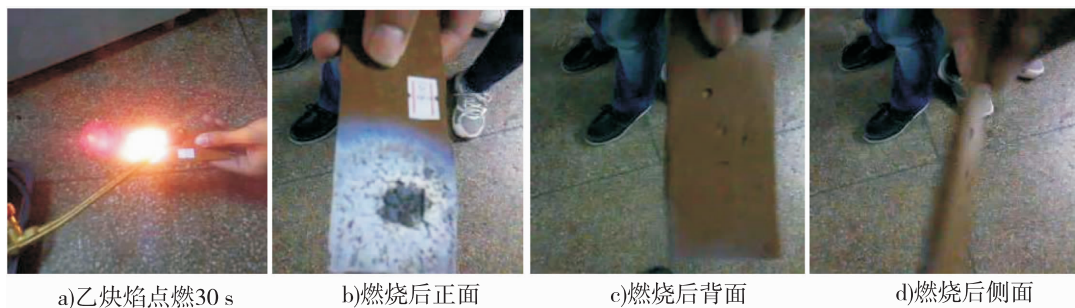


图 5 H60 样品燃烧实验

Fig. 5 Combustion tests of H60

级,表明使用 5 份 DeDBE 和  $\text{Al}(\text{OH})_3$  对硅橡胶有明显的阻燃性能.

### 3 结论

本文通过两步缩合反应,制备了 EV - PDMS 弹性体. ATR-FTIR, SEM 和亲水性能测试综合结果表明:EV 的片状晶体均匀地分散于硅橡胶的内部,它们之间形成了稳定的 Si—O—Si 共价键,掺杂后的 EV - PDMS 弹性体表面维持了高度的憎水性能. 力学性能测试表明:掺杂 60 份 EV 后, EV - PDMS 的拉伸强度、杨氏模量、邵氏硬度分别增加至添加前空白 PDMS 弹性体的 4.50 倍、1.97 倍、2.17 倍. 燃烧实验表明:添加 5 份的十溴联苯醚和 5 份的  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , EV - PDMS 的阻燃性能可达到 FV - 0 级,极限氧指数可达 69.5%. 综上可知,产品显示了理想的阻燃、隔热、绝缘性能,可规模应用在电子、建筑等领域.

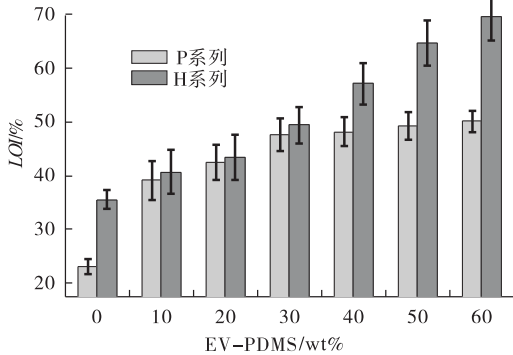


图 6 不同 EV 含量 EV - PDMS 样品的 LOI 数据

Fig. 6 LOI data of EV-PDMS with varying EV concentrations

表 2 EV - PDMS 板材的重直燃烧实验结果

Table 2 Results of combustion tests of EV-PDMS

P 系列样品	$t_1/s$	$t_2/s$	LOI/%	阻燃等级	H 系列样品	$t_1/s$	$t_2/s$	LOI/%	阻燃等级
P0	43.11	31.49	23.1	—	H0	15.79	7.75	35.6	FV - 1
P10	34.92	29.56	39.1	—	H10	8.85	9.19	40.7	FV - 0
P20	29.57	26.53	42.5	FV - 1	H20	6.79	8.85	43.5	FV - 0
P30	26.43	24.88	47.6	FV - 1	H30	5.08	7.61	49.4	FV - 0
P40	21.69	21.93	48.2	FV - 1	H40	4.73	6.59	57.1	FV - 0
P50	16.68	19.80	49.2	FV - 1	H50	4.02	6.03	64.6	FV - 0
P60	13.92	18.57	50.1	FV - 1	H60	3.92	5.63	69.5	FV - 0

### 参考文献:

- [1] GUO D J, XIAO S J, LIU H B, et al. Diffusion of hydrosilanes from the control layer to the vinylsilane-rich flow membrane during the fabrication of microfluidic chips [J]. Langmuir, 2005, 21 (23): 10487.
- [2] JI C T, WANG J H, SONG J N, et al. Development of ceramifiable silicone rubber for flame retardancy and fire-resisting materials [J]. Journal of functional materials, 2015, 46 (4): 04001.
- [3] 方少明,程瑜,百宝丰,等. 缩合型硅橡胶发泡配方优化及保温性能研究 [J]. 郑州轻工业学院学报(自然科学版), 2014, 29(2): 1.
- [4] LAI L Q, QIAN H H, SU Z T, et al. Study on mechanical properties and flammability of montmorillonite/silicone rubber composites [J]. Silicone materials, 2008, 22(1): 24.
- [5] GUO J H, LUO K, ZENG X R. Property study of retardant silicone rubber filled by aluminium hydroxide [J]. China rubber industry, 2007(8): 471.
- [6] ZHAN X G. Study of flame-retardant HTV sili-

- cone rubber with aluminum hydroxide[J]. *Silicone materials*, 2010, 24(2): 92.
- [7] YANG L, HU Y, LU H D, et al. Morphology, thermal, and mechanical properties of flame-retardant silicone rubber/montmorillonite nanocomposites[J]. *Journal of applied polymer science*, 2006, 99: 3275.
- [8] XI Y G, PENG T J. Preparation and characterization of expanded vermiculite/ gypsum thermal insulation composites[J]. *Acta materiae compositae sinica*, 2011, 28(5): 156.
- [9] GUO D J, HAN H M, WANG J, et al. Surface-hydrophilic and protein-resistant silicone elastomers prepared by hydrosilylation of vinyl poly(ethylene glycol) on drosilanes-poly(dimethylsiloxane) surfaces[J]. *Colloids surface A: physicochemical and engineering aspects*, 2007, 308(1/3): 129.
- [10] TANG Y J, JIANG X H, XUE G X, et al. Layer-by-layer self-assembly of CS/APAM on the surface of recycled fiber[J]. *Journal of functional materials*, 2010, 41(10): 1820.
- [11] GUO D J, ABDULAGATOV A I, ROURKE D M, et al. GaN nanowire functionalized with atomic layer deposition techniques for enhanced immobilization of biomolecules[J]. *Langmuir*, 2010, 26(23): 18382.
- [12] GUO D J, FU S J, TAN W, et al. A highly porous nafion membrane templated from polyoxometalates-based supramolecule composite for IPMC actuator[J]. *Journal of materials chemistry*, 2010, 20: 10159.
- [13] YU K H, DENG J F, WU M L, et al. The effects of silane coupling agents on the EPDM/MVQ[J]. *Materials review*, 2011, 25(17): 421.
- [14] ZHAO H X, SHI Y G, CHEN Y G, et al. Overview of oversea research on modification and performance evaluations of silicone rubber[J]. *Materials review*, 2013, 27(11): 57.



引用格式:刘应凡,李腾飞,彩倩杰,等.基于实时直接分析-高分辨质谱-独立成分分析法的改性聚硫橡胶的热解行为研究[J].轻工学报,2016,31(2):29-34.

中图分类号:O657 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.2.004

文章编号:2096-1553(2016)02-0029-06

# 基于实时直接分析-高分辨质谱-独立成分分析法的改性聚硫橡胶的热解行为研究

## Investigation of thermal decomposition behavior of modified polysulfide rubber based on DART-HRMS-ICA

刘应凡<sup>1</sup>,李腾飞<sup>1</sup>,彩倩杰<sup>1</sup>,孙晓丽<sup>1</sup>,孙雨安<sup>1</sup>,刘绍文<sup>2</sup>,  
王国庆<sup>1</sup>

LIU Ying-fan<sup>1</sup>,LI Teng-fei<sup>1</sup>,CAI Qian-jie<sup>1</sup>,SUN Xiao-li<sup>1</sup>,SUN Yu-an<sup>1</sup>,  
LIU Shao-wen<sup>2</sup>,WANG Guo-qing<sup>1</sup>

### 关键词:

实时直接分析-高分辨质谱-独立成分分析法;改性聚硫橡胶;热解行为

1. 郑州轻工业学院 材料与化学工程学院,河南 郑州 450001;
2. 郑州裕昌实业有限公司,河南 郑州 450123

1. College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;
2. Zhengzhou Yuchang Industrial Co., Ltd., Zhengzhou 450123, China

### Key words:

direct analysis in real time (DART)-high resolution mass spectrometry (HRMS)-independent component analysis (ICA); modified polysulfide rubber; thermal decomposition behavior

**摘要:**采用实时直接分析-高分辨质谱-独立成分分析(DART-HRMS-ICA)法对改性聚硫橡胶样品的热解行为进行研究.首先进行DART检测条件的优化,然后在该优化条件下,对在不同离子源温度条件下得到的2个独立成分(IC-1和IC-2)进行ICA解析.结果表明,当样品传输速度为0.5 mm/s,离子源栅极电压为150 V时,样品的离子采集效果和离子化的信号强度都较好;样品在200 °C以下时较为稳定;IC-1在200 °C时开始受热分解,在350 °C时可持续分解为以IC-2为表征的其他较小分子量组成的特征组分.改性聚硫橡胶在常温环境中具有很好的热稳定性,能够广泛应用于工业生产.

收稿日期:2015-09-13

基金项目:国家自然科学基金项目(21171115,21576248)

作者简介:刘应凡(1968—),男,河南省襄县人,郑州轻工业学院副教授,博士,主要研究方向为材料化学与应用.

通信作者:王国庆(1965—),男,河南省汤阴县人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为光谱色谱分析与化学计量学.

**Abstract:** The thermal decomposition behavior of modified polysulfide rubber (MPR) was investigated by direct analysis in real time-high resolution mass spectrometry (DART-HRMS) independent component analysis (ICA). The DART conditions were optimized, and then two independent component (IC-1 and IC-2) obtained with different ion source temperature under the optimal conditions were processed by ICA. The results showed that ion collection effect of the sample and ionization signal strength were better when sample transmission speed was 0.5 mm/s and ion source grid voltage was 150 V. The sample had good stability when the temperature was lower than 200 °C. IC-1 began to decompose at 200 °C, and the sample could be decomposed as IC-2 which could characterize the components with lower molecular weights at 350 °C. Modified polysulfide rubber had good thermal stability at room temperature environment, and could be widely used in industrial production.

## 0 引言

传统的聚硫橡胶具有耐油、耐溶剂、耐老化等优点,但随着工业的发展,对其生产技术和综合性能提出了更高要求<sup>[1]</sup>. 钟友昭等<sup>[2-3]</sup>以聚醚为原料、聚氨酯为主链,结合巯基封端对传统聚硫橡胶进行改性,使其兼具聚氨酯、聚硫橡胶二者的优点. 作为一种新型的密封性材料,改性聚硫橡胶具有耐老化、耐水、耐油、耐低温及耐紫外光照射等优异性能,深受航空航天、水利工程界的青睐. 改性聚硫橡胶以其优越的密封性能得到广泛的应用,王国庆等<sup>[4]</sup>采用顶空-气相色谱-质谱法测定了改性聚硫橡胶中的挥发成分,考察了不同工艺条件对改性聚硫橡胶溶剂残留的影响. 目前,对于改性聚硫橡胶热稳定性或热解行为的研究尚不多见. 为了更好地了解改性聚硫橡胶在高温条件下的热解变化及高温条件下成分变化对产品性能及环境的影响,需要对改性聚硫橡胶受热条件下的组成变化行为进行研究.

实时直接分析(DART)离子源是一种新型软电离技术,分析时无需流动相,检测样品无需处理,可对固相、液相、气相及不规则样品直接分析,溶剂、基质、盐类对离子化过程无抑制,不产生加和离子峰,分析时间只需几秒,适用于样品的高通量筛查<sup>[5-7]</sup>,可用于具有一定挥发性的较低分子量物质的定性定量分析. 目前,对聚

合物或特定物质的热解行为研究多采用裂解-气相色谱-质谱(Py-GC-MS)法,但进行GC-MS分析时一般需要较长的时间<sup>[8]</sup>. 本文拟采用实时直接分析-高分辨质谱(DART-HRMS)考察改性聚硫橡胶产品的热解行为,进一步结合独立成分分析(ICA)<sup>[9-11]</sup>对得到的不同温度条件下裂解产物的质谱指纹图谱进行处理,考察改性聚硫橡胶在不同温度条件下的变化规律,以探索DART-HRMS分析改性聚硫橡胶产品热解行为的新途径.

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

主要试剂:改性聚硫橡胶样品,郑州裕昌实业有限公司提供;甲醇(HPLC纯),美国J. T. Baker公司产.

主要仪器:DART离子源,美国Ion Sense公司产;Orbitrap Exactive高分辨质谱仪,美国Thermo Fisher公司产;Mill-Q Advantage A 10超纯水仪,美国Millipore公司产.

### 1.2 实验条件

Orbitrap Exactive高分辨质谱条件:正离子扫描模式;毛细管温度250 °C;反吹气流量0;Tube lens电压50 V;skimmer电压22 V;AGC电子控制数量250 ms;分辨率25 000.

### 1.3 样品处理方法

将改性聚硫橡胶样品放在室温条件下,使

样品呈均匀状态,摇匀,备用.取适量改性聚硫橡胶样品于顶空瓶中,用甲醇溶解.使用移液枪取 5  $\mu\text{L}$  改性聚硫橡胶的甲醇溶液样品,用筛网模块进样,DART-Orbitrap MS 进行检测.

## 2 结果与讨论

### 2.1 检测条件的优化

1) 样品传输速度的选择.在正离子扫描模式下,当 DART 离子源温度为 300  $^{\circ}\text{C}$ ,栅极电压为 250 V 时,样品传输速度分别采用 0.2 mm/s, 0.5 mm/s, 1.0 mm/s, 1.5 mm/s, 2.0 mm/s, 对改性聚硫橡胶的甲醇溶液进行检测.对总的离子进行分析,样品传输速度-信号强度变化曲线见图 1.由图 1 可以看出,在样品传输速度为 0.5 mm/s 时,对样品的离子采集比较好.

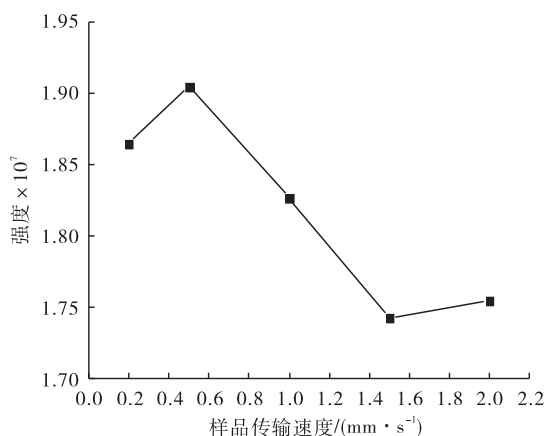


图 1 样品传输速度-信号强度变化曲线

Fig. 1 Change curve of sample transmission speed-signal intensity

2) 栅极电压的影响.在正离子扫描模式下,样品传输速度为 0.5 mm/s DART 离子源温度为 300  $^{\circ}\text{C}$ ,栅极电压分别采用 50 V, 150 V, 250 V, 350 V, 450 V, 500 V, 对改性聚硫橡胶的甲醇溶液进行检测.对总的离子进行分析, DART 栅极电压-信号强度变化曲线见图 2.由图 2 可以看出,在 DART 离子源栅极电压为 150 V 时,离子化的信号强度较好.

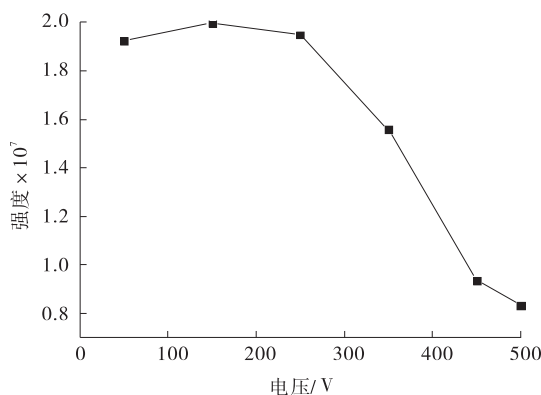


图 2 DART 栅极电压-信号强度变化曲线

Fig. 2 Change curve of DART gate voltage-signal strength

### 2.2 改性聚硫橡胶产品在不同 DART 离子源温度下的成分变化

在上述优化的样品传输速度(0.5 mm/s)及 DART 离子源的栅极电压(150 V)条件下,分别在 50  $^{\circ}\text{C}$ , 100  $^{\circ}\text{C}$ , 150  $^{\circ}\text{C}$ , 200  $^{\circ}\text{C}$ , 250  $^{\circ}\text{C}$ , 300  $^{\circ}\text{C}$ , 350  $^{\circ}\text{C}$ , 400  $^{\circ}\text{C}$ , 450  $^{\circ}\text{C}$  条件下,对改性聚硫橡胶样品的甲醇溶液进行检测.不同 DART 离子源温度下改性聚硫橡胶样品的混合质谱图见图 3.由图 3 可以看出,在 DART 离子源温度为 50 ~ 350  $^{\circ}\text{C}$  时,改性聚硫橡胶样品中混合质谱信号变化较小.当温度达到 400  $^{\circ}\text{C}$  时,改性聚硫橡胶样品产生了明显的热解,主要为质荷比( $m/z$ ) 1 200 以内的化合物或聚合物, $m/z$  为 3 000 左右的碎片是改性聚硫橡胶样品分解的产物,并且随着温度升高(本研究中由 400  $^{\circ}\text{C}$  升高为 450  $^{\circ}\text{C}$ ),样品热解程度增加,表现为较小分子量组成的成分比例增加.在 350 ~ 400  $^{\circ}\text{C}$  之间,质谱检测信号强度发生明显的变化,表明改性聚硫橡胶样品的热稳定性发生改变.

### 2.3 基于独立成分分析确定温度对改性聚硫橡胶样品的影响

本研究利用主成分分析(PCA)确定改性聚硫橡胶样品混合质谱信号的主成分数为 2,说明改性聚硫橡胶产品中化合物主要为两类.采

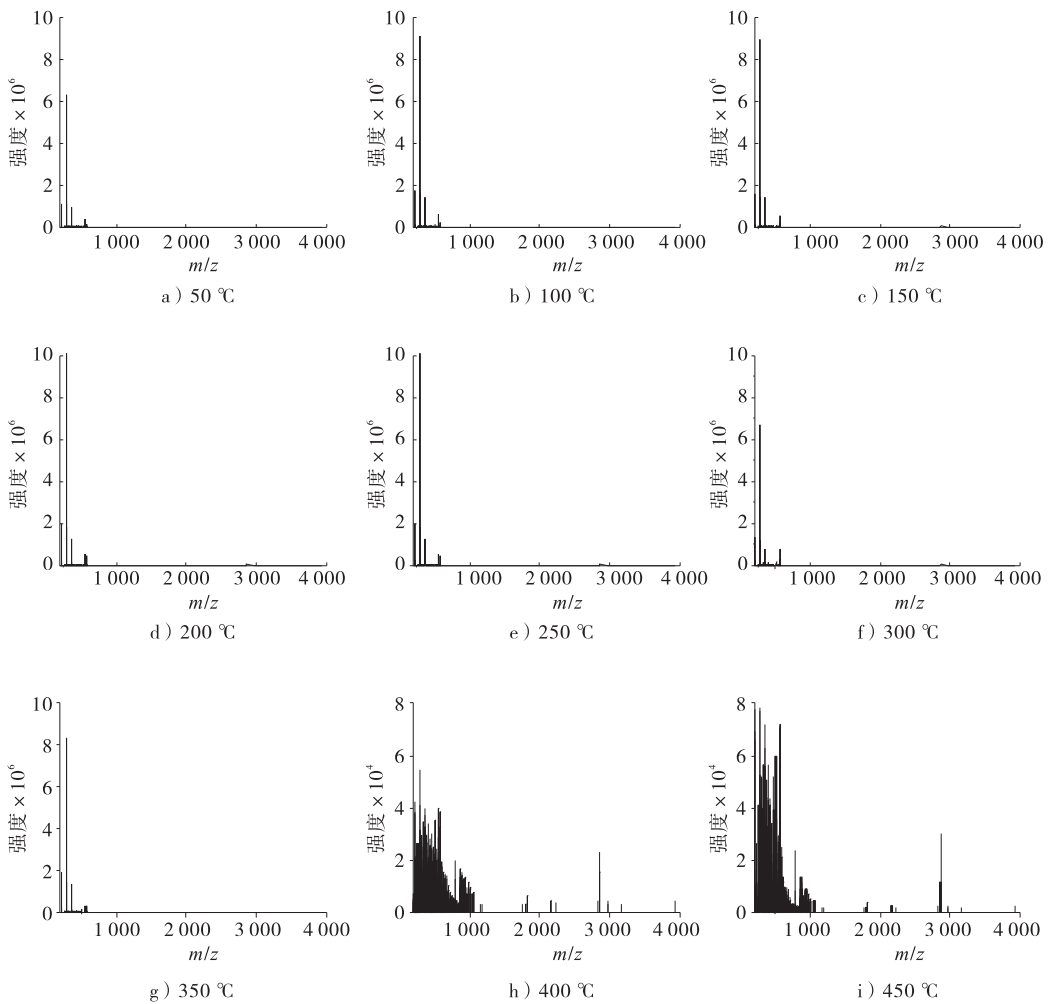


图3 不同 DART 离子源温度下改性聚硫橡胶样品的混合质谱图

Fig. 3 Mixed mass spectra of modified polysulfur rubber products under different DART ion source temperatures

用 ICA 对混合质谱数据进行处理,提取到两个独立成分(IC-1, IC-2). 图4给出了 ICA 提取得到的热解条件下改性聚硫橡胶质谱指纹图,图5为 DART 离子源温度变化过程中两组分 IC 的相对强度变化.

从图4可以看出,两组分 IC 存在较大的差异,IC-1 表现为较低分子量的成分,应为样品中的溶剂残留或在较低温度下聚合物的挥发性成分;IC-2 在  $m/z$  约为 1 100 以下时呈低分子量密集分布,应为样品在较高温度下受热分解或裂解成分,在  $m/z$  为 3 000 左右的质谱峰应为样品主要分子量分布的聚合物体系,在  $m/z$  为 3 900 附近的质谱峰应为改性聚硫橡胶中最

大分子量产生的响应,基于聚合物的不挥发性及其热稳定性,高分子量特征的聚合物组成在较高温度时才会有明显的挥发和分解.

从图5可以看出,在 50 ~ 200 °C 时,两组分 IC 的相对强度随离子源温度的变化不大,说明改性聚硫橡胶样品在 200 °C 以下时较为稳定. 当温度高于 200 °C 时,随温度的升高,IC-1 的相对强度呈下降的趋势,IC-2 的相对强度则呈先上升后下降的趋势. IC-1 表示了样品是由较高分子量组成的混合体系,其在 200 °C 时开始受热分解,在 350 °C 时可持续分解为以 IC-2 为表征的其他较小分子量组成的特征组分.



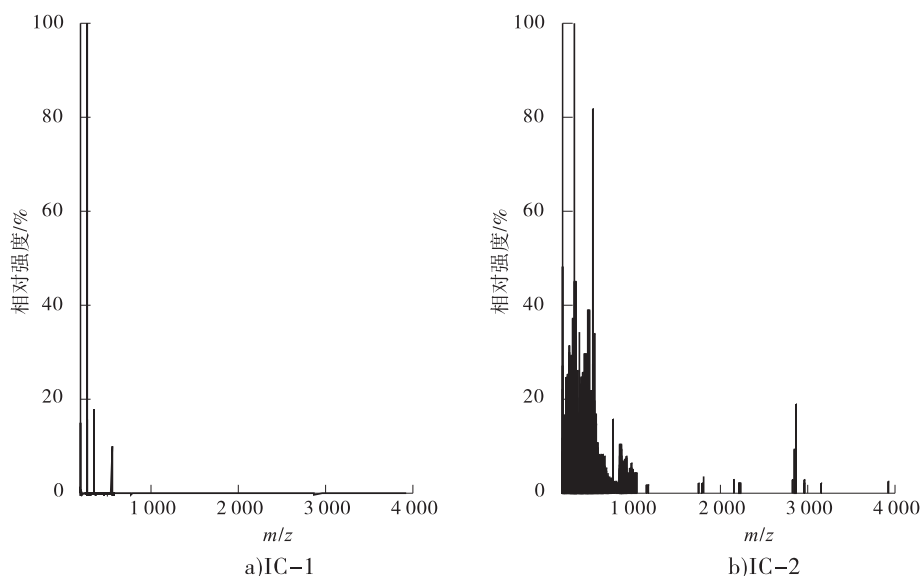
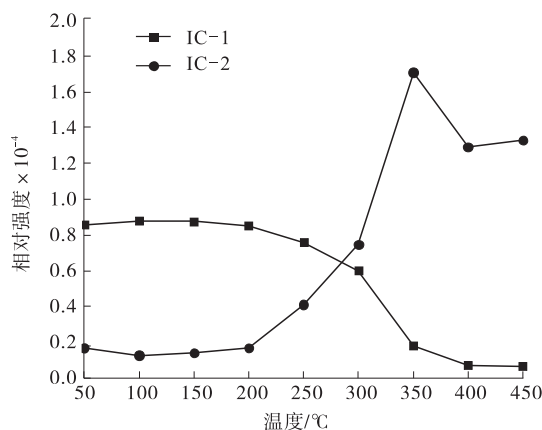


图4 ICA 提取得到的热解条件下改性聚硫橡胶质谱指纹图

Fig. 4 Mass spectral fingerprints of modified polysulfur rubber under pyrolysis conditions obtained by ICA

图5 DART 离子源温度变化过程中  
IC 的相对强度变化Fig. 5 Changes of relative intensity of IC in the  
process of temperature change of DART ion source

结合图4和图5可以推测,在该优化条件下得到的改性聚硫橡胶样品,其较大  $m/z$  为 2 800, 3 900 左右,这些较大分子量的聚合物单元在温度较低时较为稳定;在 200 ~ 300 °C 之间有部分溶剂残留与小分子量聚合单元挥发出来;350 °C 及更高温度时大分子量的聚合物单元热解为小分子量聚合物碎片或聚合物结构单元。

### 3 结论

采用 DART-HRMS-ICA 法对改性聚硫橡胶样品的热解行为进行分析,通过优化 DART 的检测条件得到:当样品传输速度为 0.5 mm/s,离子源栅极电压为 150 V 时,对样品的离子采集效果和离子化的信号强度都比较好;利用 Orbitrap Exactive 高分辨质谱仪对不同 DART 离子源温度下的改性聚硫橡胶样品进行分析,结合 ICA 对 2 个独立的 IC 成分进行分析,在温度低于 200 °C 时样品具有较好的热稳定性,在高于 200 °C 时,样品的性能发生变化.实际应用中,改性聚硫橡胶常在常温下使用,因此改性聚硫橡胶在使用中具有很好的热稳定性,能够广泛地应用于工业生产和交通运输中。

#### 参考文献:

- [1] 宋英红,杨晓东,吴松华. 液体聚硫橡胶的改性技术研究进展[J]. 合成橡胶工业, 2013, 36 (2): 158.
- [2] 钟友昭,邓勇,周艳明,等. 新型聚硫橡胶及其制

- 备方法:CN101343348[P]. 2009-01-14.
- [3] 张广强. 一种改性聚硫橡胶及其制备工艺: CN101469066[P]. 2009-07-01.
- [4] 王国庆, 彩倩杰, 刘云, 等. 顶空-气相色谱-质谱法测定改性聚硫橡胶中挥发性成分[J]. 郑州轻工业学院学报(自然科学版), 2015, 30(2): 1.
- [5] 张佳玲, 霍飞凤, 周志贵, 等. 实时直接分析质谱的原理及应用[J]. 化学进展, 2012, 24(1): 101.
- [6] GROSS J H. Direct analysis in real time—a critical review on DART-MS [J]. Analytical and bioanalytical chemistry, 2014, 406(1): 63.
- [7] 廖杰, 刘娜, 刘春胜. DART-质谱及其在药物分析中的应用[J]. 药物分析杂志, 2011, 31(10): 2008.
- [8] WANG G Q, HOU Z Y, SUN Y A, et al. Investigation of pyrolysis behavior of carbofuran by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of hazardous materials, 2006, 129(1/3): 22.
- [9] 王国庆, 彭杨, 刘绍文, 等. 基于自适应核独立成分分析的活性二氧化锰助剂光谱信息的提取[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(5): 1340.
- [10] 孙晓丽, 王艳军, 彩倩杰, 等. 基于高分辨质谱独立成分分析的黄芩炮制过程分析[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2014, 42(3): 70.
- [11] 王建玲, 赵建波, 刘应凡, 等. 基于相依成分分析-红外光谱法的黄芩炮制过程分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(8): 2096.



引用格式:许春平,汪洁,李萌姗,等.涂敷法茶叶烟草薄片的工艺及挥发性成分研究[J].轻工学报,2016,31(2):35-40.

中图分类号:TS45 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.2.005

文章编号:2096-1553(2016)02-0035-06

# 涂敷法茶叶烟草薄片的工艺及挥发性成分研究

## Process of tea reconstituted tobacco with spreading method and volatile components investigation

许春平<sup>1,2</sup>,汪洁<sup>1</sup>,李萌姗<sup>1</sup>,李晓<sup>1</sup>,申屠洪钊<sup>3</sup>

XU Chun-ping<sup>1,2</sup>,WANG Jie<sup>1</sup>,LI Meng-shan<sup>1</sup>,LI Xiao<sup>1</sup>,SHENTU Hong-qian<sup>3</sup>

1. 郑州轻工业学院 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001;

2. 食品生产与安全河南省协同创新中心, 河南 郑州 450001;

3. 四川烟草工业有限责任公司 技术中心, 四川 成都 610066

1. College of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;

2. Collaborative Innovation Center for Food Production and Safety of He'nan, Zhengzhou 450001, China;

3. Technology Center, China Tobacco Sichuan Industrial Co., Ltd., Chengdu 610066, China

### 关键词:

涂敷法; 茶叶烟草薄片; 香气成分; GC-MS

### Key words:

spreading method; tea reconstituted tobacco; flavor components; GC-MS

**摘要:**用涂敷法制成含茶叶比例为0%(空白组),10%,12%,14%,16%的薄片丝,将其以10%的比例加入空白叶组中制成卷烟进行对比研究.先通过评吸比较了不同添加比例情况下的感官差异,然后通过GC-MS定性定量分析烟气的挥发性成分.评吸结果表明:在叶组中适当添加茶叶薄片可以改善卷烟的吸食品质.GC-MS分析结果表明:添加了茶叶薄片的卷烟中,4种不同比例的茶叶添加量叶组卷烟与空白对照样各类香气成分总量相比,醛酮类、杂环类、萜烯类总含量增加都较明显,并且随着茶叶添加比例的增加,烟气粒相物香气物质含量呈增加的趋势,当添加比例为16%时各类物质含量达到最高值(分别为24.9%,27.2%,13.8%);脂类物质变化不明显.这表明,适当添加茶叶薄片可以修饰烟气,增加烟气中致香物质的含量.

作者简介:2015-06-05

基金项目:国家人社部“留学人员科技项目择优支持计划”项目;郑州轻工业学院研究生创新项目

作者简介:许春平(1977—),男,河南省焦作市人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为烟草工程.

通信作者:申屠洪钊(1979—),男,浙江省桐庐县人,四川烟草工业有限责任公司工程师,主要研究方向为卷烟产品开发.

**Abstract:** 10 % reconstituted tobacco contained tea with proportion of 0% , 10% , 12% , 14% , 16% by spreading method was added to the blank blend to make the cigarettes for comparative investigation. Firstly, the sensory difference among various adding proportion was compared by sensory evaluation, then the volatile components of smoke was analyzed by GC-MS qualitatively and quantitatively. The sensory results showed that appropriate amount addition of tea sheet into tobacco blending could improve the smoking quality of the cigarettes. The results of GC-MS analysis showed that after adding cigarettes with four different proportions, compared with various kinds of aroma components in blank cigarette, the contents of aldehydes and ketones, heterocyclic compounds and terpene were increased obviously. And the contents of aroma components in smoke particulate phase were enhanced with increase of tea adding proportion. At the tea adding percentage of 16% , all kinds of material content reached the highest value (24.9% , 27.2% and 13.8% , respectively) , but the change of esters contents was not obvious. This study indicated that tea-added reconstituted tobacco could modify the cigarette smoke and increase the flavor components.

## 0 引言

茶叶具有抗氧化、降压、降血脂、降胆固醇、减肥等功效<sup>[1-2]</sup>, 并且含有多种能够抗烟毒的物质<sup>[3]</sup>, 因此近年来人们对茶叶及其提取物在烟草中的应用研究越来越多, 以期找到一条安全、实效又能够被人们接受的除烟害新途径. 许永等<sup>[4]</sup>将茶多酚添加到滤嘴中, 对主流烟气进行检测后发现, 烟气焦油量有所降低, 烟气刺激性与杂气均减少. 姜绍通等<sup>[5]</sup>将茶多酚均匀喷加到卷烟中, 在离体条件下, 烟气对鼠肺细胞膜脂质过氧化损伤作用减小. 牛津桥等<sup>[6]</sup>将茶叶添加到再造烟叶中, 发现酚类有害成分降低36%左右, 并可改善吸食品质. 杜萌等<sup>[7]</sup>研究发现, 将茶叶代替烟丝直接加入叶组配方中, 随着茶叶添加量的增大, 主流烟气咖啡碱的含量变大, 卷烟主流烟气烟碱含量均有不同程度的降低. 姚二民等<sup>[8-9]</sup>指出, 由于茶叶经燃烧后对烟丝的吸味影响较大, 在卷烟叶组配方中把茶叶末直接混入烟丝中, 不易保证卷烟的品质; 把茶叶末直接加入卷烟滤嘴中, 在卷制的过程中易造成茶叶粉末飞散, 工艺实现难度较大. 但是将茶叶应用于薄片里并进行工艺优化的研究还很少.

本文拟选择用涂敷法制成含茶叶比例为0% , 10% , 12% , 14% , 16%的薄片丝, 将其再以

10%的比例加入空白叶组中制成卷烟进行对比研究. 先通过评吸比较不同添加比例的情况下感官差异, 再经过GC-MS定性定量分析烟气的化学成分, 旨在为降低烟气有害成分和提高卷烟安全性、改善卷烟吸味提供理论依据和方法借鉴.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料、试剂与仪器

材料: 信阳毛尖, 信阳青山茶厂产; 散花空烟筒, 河南中烟提供; 薄片片基、烟草浓缩液, 许昌薄片厂产; 剑桥滤片, 郑州烟草研究院提供.

试剂: 氯化钠, 天津市恒兴化学试剂制造有限公司产; 无水硫酸钠, 天津市科密欧化学试剂开发中心产; 无水乙醇, 天津市得思化学试剂有限公司产. 以上试剂均为分析纯. 二氯甲烷, 天津市光复精细化工研究所产; 乙酸苯乙酯, 梯希爱(上海)化成工业发展有限公司产. 以上试剂均为色谱纯.

仪器: HB-3循环水多用真空泵, 郑州杜甫仪器厂产; FSJ-114型粉碎机, 农牧渔业部扶沟科学仪器厂产; HH-4恒温水浴锅, 金坛市华峰仪器有限公司产; PL203电子分析天平(精确至0.001 g), 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司产; 701-4型电热干燥箱, 大连干燥箱厂产; binder-LWL型恒温恒湿箱, 香港路易

企业有限公司产;同时蒸馏萃取装置,郑州市中原科技玻璃仪器厂产;6890/5973 气相色谱-质谱联用仪,安捷伦科技有限公司产;KDM-1000 电子调温电热套,北京科伟永兴仪器有限公司产;KCLM5+型吸烟机,美国 KC 公司产。

## 1.2 方法

**1.2.1 原料预处理** 取适量干净茶叶,用粉碎机粉碎,过 180 目筛后装入密封袋中备用。

**1.2.2 涂敷、切丝** 称取一定量的烟草浓缩液与蒸馏水按 1:1 混合均匀后,用大刷子均匀涂布于片基上。按 0% (空白组), 10%, 12%, 14%, 16% 的梯度称取对应质量的茶叶粉末(以片基干基计),放置在纱布上,用棒子敲打纱布使茶叶末均匀落在涂有浓缩液的片基上,同时置于 60 °C 的干燥箱中干燥 5 min。将干燥好的薄片置于相对湿度为  $(60 \pm 5)\%$ , 温度  $(22 \pm 2)$  °C 的恒温恒湿箱中,平衡 24 h 后切成宽度为 0.8 ~ 1.1 mm, 长度适中的烟丝,将烟丝放入恒温恒湿箱中备用。

**1.2.3 卷制** 将平衡好的薄片丝按 10% 的量加入到叶组中,按照国标要求<sup>[10]</sup>进行卷制,将卷制好的卷烟样品置于温度  $(22 \pm 1)$  °C, 相对湿度  $(60 \pm 3)\%$  的恒温恒湿箱中平衡 24 h。

**1.2.4 评吸** 按 GB 5606.4—2005<sup>[10]</sup>将平衡好的卷烟样品在专家的指导下进行集体评吸,筛选出感官质量较好的样品,再进行烟气挥发性成分分析。

**1.2.5 抽吸** 从平衡好的卷烟中选取烟只质量为 0.90 ~ 0.91 g, 平均吸阻  $\pm 49$  Pa 范围内的烟支为样品卷烟,每个样各 50 支。按照 GB/T 19609—2004<sup>[11]</sup>,再次将待测的烟支置于相对湿度  $(60 \pm 3)\%$ , 温度为  $(22 \pm 1)$  °C 的环境中平衡 48 h,使烟支的含水量达到 12% 左右。平衡好的样品按照 GB/T 19609—2004<sup>[11]</sup>进行吸烟机抽吸,试验组和空白组各抽吸 20 支,每 5 支换 1 个剑桥滤片。

**1.2.6 同时蒸馏萃取** 称取 36 g 氯化钠置于 1 000 mL 圆底烧瓶中,加入 400 mL 蒸馏水,混合均匀后,放入从烟气捕集器中取出的剑桥滤片和擦拭捕集器的棉花,加入沸石三四块。浓缩烧瓶安装在同时蒸馏萃取仪右端,烧瓶外连接有电热套,保证瓶内液体在同蒸过程中始终保持沸腾。用带刻度的浓缩瓶量取二氯甲烷 40 mL,加入沸石两 three 块,通入冷凝水,当同时蒸馏萃取仪左端口有气雾出现时,将装有二氯甲烷的圆底烧瓶连接在同时蒸馏萃取仪左端,烧瓶浸于 60 °C 恒温水浴锅中保证二氯甲烷在同蒸过程中始终保持沸腾。当左右两端带刻度的虹吸管均有液体回流后开始计时,同时蒸馏萃取 2.5 h。然后当有机相一侧虹吸管中的冷凝液回流后撤去烧瓶,安装在蒸馏浓缩装置上。之后将浓缩瓶置于 60 °C 恒温水浴锅中保证沸腾,当瓶中液体浓缩至约 1 mL 左右将浓缩瓶取出,盖上塞子待液体冷却后转入色谱瓶,放入冰箱保存待用。

**1.2.7 GC-MS 分析** 取出样品,用机器自动进样。

GC 条件:色谱柱为 HP-5MS (60 m × 0.25 mm × 0.25 μm);载气为高纯氦气;流速为 1 mL/min;进样口温度为 260 °C;升温程序为 50 °C (3 min) → 280 °C (10 min), 4 °C/min;分流比为 5:1;进样量为 1 μL。

MS 条件:传输线温度为 270 °C;离子源温度为 230 °C;四级杆温度为 150 °C;电离能为 70 eV;质量数范围为 35 ~ 550 amu;载气为高纯氦气;MS 谱库为 mist02 库。

## 2 结果与讨论

### 2.1 含不同比例薄片组卷烟的感官质量

对含不同比例薄片的叶组卷烟感官质量综合统计如下。

空白组:香气欠缺,劲头适中,谐调性较好,

余味干净,无明显杂气,刺激性较小。

加 10% 茶叶薄片组:香气量增加,劲头增加,谐调性增加,余味干净,杂气减小,刺激性略增加,木质气减轻,干燥感得到改善,口腔有残留,有苦涩感。

加 12% 茶叶薄片组:香气量饱满,劲头适中略减小,谐调性增加,余味干净,杂气减少,刺激性略减少,木质气减少,口腔有残留,舌根微苦。

加 14% 茶叶薄片组:香气量近似于 10% 茶叶薄片叶组,但刺激性明显增大,烟气发散,成团性不好,口腔有残留。

加 16% 茶叶薄片组:较 14% 茶叶薄片叶组而言,烟气细腻柔和,甜感增大,枯焦气降低,茶香飘逸感增强。整个配方风格发生改变,整体感觉更偏向于薄片,风格突出,个性比较明显。

可见,加 12% 茶叶薄片烟样或加 16% 茶叶薄片烟样的效果相对较好。卷烟中添加 12% 的茶叶薄片可使茶香与烟香谐调,改善卷烟吸味,掩盖原有配方中的木质气,增加烟气甜感和细腻程度,在卷烟抽吸过程中有茶香透发出来。添加 16% 的茶叶薄片烟样,可以明显感受到茶叶的香气,烟气甜感增大,烟气细腻柔和,形成独特的产品风格。

## 2.2 茶叶薄片组对卷烟挥发性成分的影响

不同样品的卷烟其烟气成分的萃取液经 GC-MS 分析后,可得到相应的色谱图,根据色谱图可分析得到以上每个烟样所含香味物质的种类、名称、含量等信息,结果见表 1。表中包含空白组烟样和不同比例茶叶薄片烟样中挥发性物质的含量,以 20 支含量为准,单位为  $\mu\text{g}/(20 \text{支})$ 。

GC-MS 分析结果表明:添加了茶叶薄片的卷烟中,其中主要致香成分 2-环己烯-1-酮、苯乙酮、巨豆三烯酮、马铃薯螺二烯酮、2-甲基吡啶、3-甲基吡啶、别罗勒烯等重要致香

成分的含量均有增加(如图 1 所示),增加率 =  $\frac{\text{试验组含量} - \text{空白组含量}}{\text{空白组含量}} \times 100\%$ 。

由表 1 和图 1 可知,醛酮类在 4 种不同比例茶叶烟样中的增加率分别为 7.9%, 15.0%, 17.4%, 24.9%; 杂环类在 4 种不同比例茶叶烟样中的增加率分别为 4.4%, 10.2%, 16.1%, 27.2%; 酯类在 4 种不同比例茶叶烟样中的含量基本不变; 萜烯类在 4 种不同比例茶叶烟样中的增加率分别为 2.4%, 4.9%, 9.6%, 13.8%。

将 4 种不同比例茶叶再造烟叶叶组与空白组的各类香气成分总量绘制成柱状图,结果见图 2。

由图 2 分析得出,4 种不同比例的茶叶烟样与空白组烟样各类香气成分总量相比,酯类总体相差不大,醛酮类、杂环类、萜烯类有不同程度的增加,并且含 16% 茶叶的叶组香气成分的含量增加最明显。

综上所述,向薄片中添加茶叶,可以明显地改善卷烟品质,这是由于茶中的主要成分茶多酚的抗氧化作用。由于焦油转化为自由基、苯并芘、稠环芳烃等物质,茶多酚的抗氧化作用可以减少烟气自由基、多环芳烃、亚硝胺,进而减少了烟气焦油含量,改善卷烟吸味<sup>[5,8]</sup>。同时,茶叶中含有的多糖、咖啡碱、抗烟维生素(包括维生素 A 原、维生素 C、核黄素、维生素 E、硫胺素等)和抗烟毒微量元素(如铜、锌、钾等)都可以有效地减少卷烟中的有害成分,从而改善卷烟吸味,提高卷烟的感官质量等。

## 3 结论

本文选择用涂敷法制成含茶叶比例为 0% (空白组), 10%, 12%, 14%, 16% 的薄片丝,将其再以 10% 的比例加入叶组中制成卷烟进行对比研究,得到以下结论。

1) 从感官评吸的结果可以看出,涂覆法对

表1 茶叶4个不同比例叶组与空白叶组挥发性成分对比分析

Table 1 Comparative analysis of the volatile components from four leaf groups with different tea proportion and blank group

类别	香味物质	加0%茶叶(空白组)	加10%茶叶	加12%茶叶	加14%茶叶	加16%茶叶
醛酮类	2,3-戊二酮	34.314 3	36.235 4	37.983 6	43.138 9	52.869 5
	3-羟基-2-丁酮	10.083 1	11.683 2	12.381 6	10.357 3	11.740 1
	1-羟基-2-丁酮	25.574 6	26.499 2	48.362 0	36.380 3	29.471 7
	2,3-己二酮	8.360 7	8.999 1	9.294 3	9.971 4	13.810 9
	环己酮	23.610 8	22.174 8	19.884 9	19.610 4	22.395 7
	2-环戊烯-1,4-二酮	17.198 5	17.408 7	19.809 3	20.198 7	20.845 3
	甲基环戊烯醇酮	52.897 5	53.189 3	53.968 2	59.364 6	66.196 6
	2,5-己二酮	5.349 6	5.393 8	8.492 8	6.019 7	7.578 6
	2-环己烯-1-酮	7.032 2	10.724 6	14.634 8	14.948 8	16.970 7
	5-甲基呋喃醛	94.068 8	99.222 5	95.847 7	96.372 8	104.687 0
	3-甲基-2-环戊烯-1-酮	50.199 1	50.327 4	53.531 0	52.894 5	70.200 0
	1-(2-甲基-1-环戊烯基)-乙酮	37.240 5	36.910 5	38.369 5	41.249 3	39.857 1
	2,3-二甲基-2-环戊烯-1-酮	64.193 7	65.205 8	68.912 7	69.740 5	67.342 2
	苯乙酮	16.353 6	23.598 5	24.0132	25.045 1	30.985 9
	1-茛酮	55.040 9	58.732 1	62.239 3	66.277 3	68.209 0
	7-甲基茛酮	28.871 9	36.783 3	47.533 9	44.823 8	42.921 1
	巨豆三烯酮	242.875 2	270.818 0	273.465 6	287.030 9	293.780 8
	马铃薯螺二烯酮	18.754 5	20.956 1	22.033 6	26.427 6	29.629 7
	合计	792.019 5	854.862 3	910.758 0	929.851 9	989.491 9
杂环类	N-甲基吡咯	10.366 4	6.834 2	10.076 1	6.015 5	15.812 0
	吡啶	32.748 7	35.914 1	38.082 8	41.064 5	45.116 6
	3-糠醛	8.783 2	9.247 2	14.459 8	12.185 1	15.705 1
	2-甲基吡啶	19.079 3	26.626 6	20.782 2	30.700 4	39.525 7
	2-甲基吡嗪	13.358 0	13.742 3	15.055 4	15.604 0	17.172 7
	糠醛	139.291 2	144.385 1	152.817 4	154.628 7	155.225 9
	糠醇	58.579 7	64.826 1	60.403 2	70.035 7	73.220 5
	3-甲基吡啶	27.990 1	33.275 7	37.835 7	41.830 9	43.806 5
	2-乙基吡啶	10.289 3	11.190 9	13.290 6	12.052 9	17.257 9
	2-乙酰基呋喃	27.745 4	29.255 6	28.211 9	28.279 5	29.251 9
	2,5-二甲基吡啶	14.044 0	14.857 2	18.099 4	15.828 0	16.821 6
	3-乙基吡啶	32.665 9	31.326 9	35.689 9	45.930 5	52.759 7
	3-乙基吡啶	39.643 6	37.249 1	41.536 6	45.341 3	51.920 8
	5,6-二甲基苯并咪唑	10.200 0	9.502 5	10.960 7	11.111 5	12.911 3
	吡嗪	77.284 2	78.728 0	79.803 1	80.805 9	83.271 9
	3-甲基吡嗪	52.962 5	53.475 6	56.790 4	56.360 2	61.545 1
	合计	575.031 5	600.437 1	633.895 2	667.774 6	731.325 2
酯类	二氢猕猴桃内酯	35.576 4	37.967 1	36.511 7	36.875 9	35.175 9
	棕榈酸甲酯	80.168 5	82.550 7	81.740 4	84.072 2	89.038 7
	亚麻酸甲酯	80.890 5	79.481 4	84.361 4	82.447 5	83.182 7
	合计	196.635 4	199.999 2	202.613 5	203.395 6	207.397 3
萜烯类	对薄荷烯	41.717 7	39.153 7	42.924 4	48.213 6	47.712 0
	(+)-柠檬烯	191.187 1	195.036 2	193.428 8	199.481 7	202.128 5
	别罗勒烯	14.264 3	18.856 0	22.869 7	23.172 9	31.568 0
	合计	247.169 1	253.045 9	259.222 9	270.868 2	281.408 5
其他	愈创木酚	8.410 7	8.545 9	8.277 1	9.064 1	10.723 3
	香叶醇	15.540 3	16.630 2	17.952 4	18.421 5	18.698 2
	合计	23.951 0	25.176 1	26.229 5	27.485 6	29.421 5

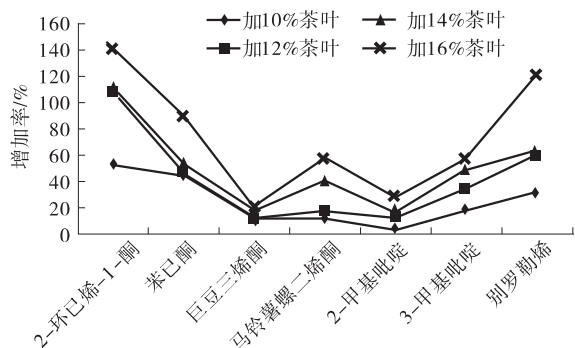


图1 GC-MS分析几种重要致香成分的含量增加率  
Fig. 1 Content changes rates of several important aroma components by GC-MS analysis

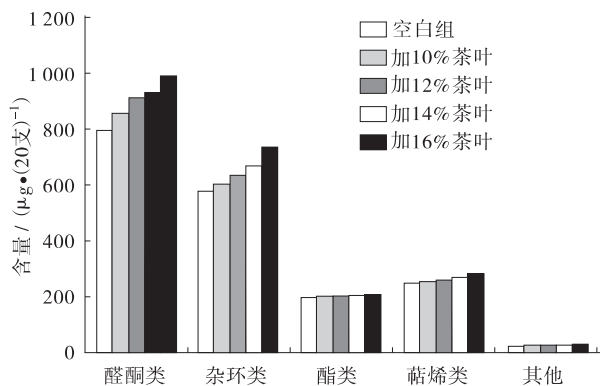


图2 5种烟样各类香气成分总量对比图  
Fig. 2 Comparison of aroma components of five kinds of cigarette samples

烟草薄片的感官质量有明显的改善效果. 茶叶的添加可以明显改变卷烟的香气,且与烟香有一定的协调程度,在不改变烟香为主体的前提下,若以改善烟气吸味、与烟香协调,使茶香透发出来、改善产品原有风格为目的,以选择添加12%的茶叶较为适宜;若以突出产品独特风格、改变整个配方特征以达到以茶香为主、烟香为辅、薄片作为主要香气来源为目的,选择添加16%的茶叶较为适宜.

2)通过GC-MS对烟气中的化合物的分析可以得出:茶叶薄片添加到叶组中后,主要香味成分均有不同程度的变化;4种添加不同比例的茶叶叶组卷烟与空白对照样各类香气成分总量相比,醛酮类、杂环类、萜烯类总含量增加都

较明显;并且随着茶叶添加比例的增加,烟气粒相物香气物质含量呈增加的趋势;当添加比例为16%时各类物质含量达到最高值,脂类物质变化不明显.由此可见,茶叶的加入对卷烟烟气化学成分起到了明显的改变作用.

3)通过试验得出适当添加茶叶薄片,可以修饰烟气,增加烟气中致香物质的含量.

参考文献:

[1] KAUSHIK G, SATYA S, NAIK S N. Green tea: protective action against oxidative damage induced by xenobiotics[J]. Mediterranean journal of nutrition and metabolism, 2011, 4(1): 11.

[2] TREVISANATO S, KIM Y. Tea and health[J]. Nutrition reviews, 2000, 58(1): 1.

[3] 李子坤. 利用茶叶及提取物降低卷烟危害的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2007.

[4] 许永, 向能军, 缪明明, 等. 茶叶中茶多酚的提取及其在卷烟中的应用[J]. 广东化工, 2008, 34(11): 46.

[5] 姜绍通, 罗建平. 茶多酚降低卷烟烟气毒性的研究[J]. 食品科学, 2001, 22(11): 60.

[6] 牛津桥, 晋照普, 郭贞贞, 等. 茶叶添加量对再造纸烟叶卷烟烟气酚类有害物质的影响[J]. 郑州轻工业学院学报(自然科学版), 2014, 29(3): 44.

[7] 杜萌, 江元汝. 不同茶叶替代烟叶对咖啡碱及烟碱的影响[J]. 中国茶叶加工, 2010(1): 15.

[8] 姚二民, 张峻松, 梁永林, 等. 茶叶滤棒降低吸烟有害成分的应用研究[J]. 食品研究与开发, 2009(9): 36.

[9] 姚二民, 张峻松, 毛多斌, 等. 茶质纸-醋纤二复合滤嘴在卷烟中的应用[J]. 烟草科技, 2008(8): 49.

[10] 中国国家标准化管理委员会. 卷烟感官质量要求: GB 5606.4—2005[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.

[11] 中国国家标准化管理委员会. 卷烟用常规分析用吸烟机测定总粒相物和焦油: GB/T 19609—2004[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.





引用格式:张炜,毛多斌,江家森,等. 滚筒干燥不同控制变量对卷烟产品质量的影响研究[J]. 轻工学报,2016,31(2):41-46.

中图分类号:TS452.3 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.2.006

文章编号:2096-1553(2016)02-0041-06

# 滚筒干燥不同控制变量对卷烟产品质量的影响

## The effects of different control variables of cylinder dryer on cigarette product quality

张炜<sup>1,2</sup>,毛多斌<sup>1</sup>,江家森<sup>2</sup>,常明彬<sup>1,2</sup>,郭剑华<sup>3</sup>,邓宏博<sup>2</sup>,江石河<sup>3</sup>  
ZHANG Wei<sup>1,2</sup>, MAO Duo-bin<sup>1</sup>, JIANG Jia-sen<sup>2</sup>, CHANG Ming-bin<sup>1,2</sup>,  
GUO Jian-hua<sup>3</sup>, DENG Hong-bo<sup>2</sup>, JIANG Shi-he<sup>3</sup>

1. 郑州轻工业学院 食品与生物工程学院,河南 郑州 450001;
2. 福建中烟工业有限责任公司 技术中心,福建 厦门 361021;
3. 龙岩烟草工业有限责任公司 制丝车间,福建 龙岩 364021

1. College of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;
2. Technology Center, China Tobacco Fujian Industrial Co., Ltd., Xiamen 361022, China;
3. Primary Processing Workshop, China Tobacco Longyan Industrial Co., Ltd., Longyan 364021, China

### 关键词:

滚筒干燥控制变量;  
筒壁温度;热风风速;  
入口物料流量;卷烟  
产品质量

### Key words:

cylinder dryer control  
variable; cylinder tem-  
perature; hot air speed;  
entrance material flow;  
cigarette product quality

**摘要:**以滚筒干燥设备中筒壁温度、热风风速、入口物料流量作为控制变量,分别从烟丝物理质量、常规化学成分、感官品质、过程响应速度及稳定性等方面对比分析了不同控制变量对卷烟产品综合质量的影响.结果表明:1)不同控制变量对叶丝整丝率、碎丝率和填充值无明显规律性影响;2)热风风速变量相比其他变量,其所控制的水溶性总糖和水溶性还原糖含量高,总氮、总植物碱、钾和氯的含量无明显规律性影响;3)热风风速控制变量的感官品质评价效果最优,筒壁温度的波动对产品感官品质的影响程度较大,入口物料流量的波动对感官品质影响最小;4)热风风速调节变量对出口叶丝含水率的响应速度较快且稳定性较好,入口物料流量调节变量对于出口叶丝含水率的响应速度较慢且稳定性较差.

收稿日期:2015-05-19

基金项目:国家自然科学基金项目(21576217)

作者简介:张炜(1981—),男,福建省龙岩市人,郑州轻工业学院硕士研究生,福建中烟工业有限责任公司工程师,主要研究方向为烟草工艺.

通信作者:毛多斌(1962—),男,河南省郑州市人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为烟草化学与香精香料.

**Abstract:** With the cylinder temperature, the hot air speed and the entrance material flow in the cylinder dryer as control variables, the comparative analysis was made on the influence of different control variables on the physical quality, chemical conventional ingredients, sensory quality, response speed and stability of the cigarette products. The results showed that: 1) No regularly difference was found between different control variables on the physical quality like silk rate, broken rate and filling value. 2) Total water soluble sugar and total reducing sugar in hot air speed control mode were higher than others, while total nitrogen, total vegetable base, potassium and chlorine content had no regularly difference. 3) The sensory quality of the hot air speed control mode was the best, and the cylinder temperature fluctuation was very easy to have impact on the sensory quality of the product, while the entrance of material flow fluctuation had little effect on the sensory quality. 4) The hot air speed control mode had a fast response and a good stability of outlet moisture, and the entrance material flow control mode had a slow response and a poor stability.

## 0 引言

滚筒干燥设备是卷烟制丝生产过程中的关键设备之一,其工艺任务是将切丝后的叶丝烘干,使其含水率符合工艺要求<sup>[1]</sup>.为满足滚筒干燥出口叶丝含水率的指标要求,滚筒干燥设备设计了多种控制变量参数<sup>[2]</sup>,不同的控制变量参数经过一段时间的自适应调节,均能满足出口叶丝含水率的指标要求,但其响应时间及对卷烟产品质量的影响程度各不相同.对于滚筒烘丝机,烟草行业有较多的研究和分析<sup>[3-6]</sup>;但对筒壁温度、热风风速、入口物料流量这3种控制变量的对比研究,尚未检索到相关报道.因此,本文设定筒壁温度、热风风速、入口物料流量3种调节参数作为不同控制变量,设计不同梯度的叶丝干燥入口含水率的重复性试验,分析不同控制变量对卷烟产品综合质量的影响,并给予评价,旨在为卷烟产品工艺加工过程的优化和提高卷烟产品的质量稳定性提供参考.

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 材料与amp;仪器

**材料:**某牌号二类烤烟型叶组配方,龙岩烟草工业有限责任公司生产.

**仪器:**KLD2-3型两段式滚筒烘丝机(设计干物质流量500 kg/h),德国HAUNI公司产;

TM710型在线水分仪,美国NDC红外技术公司产;MX2型红外测温仪,美国Raytek公司产;H110型电子天平(感量0.000 1 g),德国沙多利斯公司产;LC-213烘箱,日本ESPEC公司产;D51型填充值测定仪,德国Factory Densimeter公司产;YQ-2型烟丝振动分选筛,YQ-32型碎丝机,郑州烟草研究院产.

### 1.2 方法

**1.2.1 试验设计** 取滚筒干燥设备的筒壁温度、热风风速、入口物料流量3种不同的控制变量进行试验,在试验过程中让其中1个控制变量进行反馈自动控制,固定其他2个变量,以满足叶丝干燥出口含水率的指标要求.为更好地验证试验结果,设计了A、B两组不同梯度条件的入口叶丝含水率进行重复性试验,其中A组为试验1<sup>#</sup>—3<sup>#</sup>,B组为试验4<sup>#</sup>—6<sup>#</sup>;试验1<sup>#</sup>,4<sup>#</sup>为筒壁温度控制方式,试验2<sup>#</sup>,5<sup>#</sup>为热风风速控制方式,试验3<sup>#</sup>,6<sup>#</sup>为入口物料流量控制方式,分别从物理质量、常规化学成分、感官品质3方面对比分析不同控制变量对卷烟产品综合质量的影响.同时,设计20组相同条件重复性验证试验,进一步对比分析3种不同控制变量对于过程响应速度及出口含水率稳定性的影响程度.20组相同条件的重复性试验参数与A组参数设置一致.

试验参数设置见表1.

表1 试验参数设置表

Table 1 Parameter design of experiment

试验序号	入口叶丝含水率/%	筒壁温度/℃	热风风速/( $m \cdot s^{-1}$ )	入口物料流量/( $kg \cdot h^{-1}$ )
1 <sup>#</sup>		自动调节	0.2	550
2 <sup>#</sup>	19.2	温度 A	自动调节	550
3 <sup>#</sup>		温度 A	0.2	手动调节
4 <sup>#</sup>		自动调节	0.2	550
5 <sup>#</sup>	19.7	温度 B	自动调节	550
6 <sup>#</sup>		温度 B	0.2	手动调节

注:温度 A 为试验 1<sup>#</sup>稳定后的筒壁温度值,温度 B 为试验 4<sup>#</sup>稳定后的筒壁温度值。

**1.2.2 测试方法** 物理质量:按照文献[7—10]的方法,分别测定烘丝机入口、出口物料的含水率及烘丝机出口的烟丝结构、填充值等值,每次试验在稳态后取 3 个样本进行测量,并取其平均值作为检测结果。

**化学成分:**按照文献[11—14]规定的方法,分别测定烘丝后各叶丝样品的总氮、总植物碱、水溶性总糖、水溶性还原糖、钾、氯含量,每次试验在稳态后取 3 个样本进行测量,并取其平均值作为检测结果。

**感官评吸:**由福建中烟工业有限责任公司技术中心组织评吸委员 11 人,按照文献[15]的要求,采用 9 分制评价标准对卷烟样品品质进行感官评价。评吸过程中,先确定其中 1 个样品的基准得分,其余 2 个样品与基准样品进行各单项指标比较评价,最后取所有评吸员得分均值作为感官评价结果。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物理质量

滚筒干燥试验后叶丝的物理质量检测结果见表 2。从表 2 中可以看出:1)对于整丝率指标,A 组试验 1<sup>#</sup>—3<sup>#</sup>数据较为接近,B 组试验 4<sup>#</sup>—6<sup>#</sup>数据较为接近,两组试验的物理质量检测结果无明显规律性;对于碎丝率指标,A 组试验 1<sup>#</sup>—3<sup>#</sup>数据较为接近,B 组试验 4<sup>#</sup>—6<sup>#</sup>数据

较为接近,说明筒壁温度、热风风速与入口物料流量 3 个控制变量对于整丝率与碎丝率没有明显的规律性影响。2)对于填充值指标,A 组试验 1<sup>#</sup>—3<sup>#</sup>的检测数据较为接近,B 组试验 4<sup>#</sup>—6<sup>#</sup>的检测数据较为接近,但 B 组填充值数据明显大于 A 组,表明填充值指标与控制变量无明显规律性,而与脱水量影响相关,随着入口含水量的增加,填充值呈明显的上升趋势。

表2 试验物理质量检测结果

Table 2 Physical quality examination results %

试验序号	入口叶丝含水率	出口叶丝含水率	填充值/( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	整丝率	碎丝率
1 <sup>#</sup>		12.66	4.82	76.87	2.70
2 <sup>#</sup>	19.42	12.72	4.88	77.70	2.57
3 <sup>#</sup>		12.52	4.88	76.53	2.63
4 <sup>#</sup>		12.81	5.04	77.93	2.67
5 <sup>#</sup>	20.01	12.71	5.09	78.50	2.77
6 <sup>#</sup>		12.64	5.11	79.07	2.50

### 2.2 常规化学成分

滚筒干燥试验后叶丝常规化学成分检测结果见表 3。从表 3 可以看出,对于总氮、总植物碱、钾和氯,A 组试验 1<sup>#</sup>—3<sup>#</sup>和 B 组试验 4<sup>#</sup>—6<sup>#</sup>均无明显规律性;对于水溶性总糖和水溶性还原糖,热风风速控制变量的试验(2<sup>#</sup>,5<sup>#</sup>)的含量相比其他控制变量试验的含量较高。

### 2.3 感官品质

不同控制模式烘后叶丝感官品质对比评吸结果见表 4。由表 4 可知:1)筒壁温度控制变量

表3 试验常规化学成分检测结果

Table 3 Chemical detection results %

试验序号	总氮	总植物碱	水溶性总糖	水溶性还原糖	钾	氯
1 <sup>#</sup>	2.21	2.20	21.00	18.90	2.23	0.43
2 <sup>#</sup>	2.18	2.24	21.70	20.50	2.11	0.44
3 <sup>#</sup>	2.27	2.18	20.20	18.40	2.17	0.44
4 <sup>#</sup>	2.10	2.29	20.80	19.70	2.26	0.44
5 <sup>#</sup>	2.20	2.25	21.10	20.40	2.28	0.47
6 <sup>#</sup>	2.10	2.21	20.70	19.70	2.25	0.46

的试验(1<sup>#</sup>,4<sup>#</sup>)品质感官评价得分差异较大,主要体现在香气量、透发性、细腻程度、刺激性及回味等影响因素较大;2)热风风速控制变量的试验(2<sup>#</sup>,5<sup>#</sup>)品质感官评价得分差异较小,且基本高于其余两种控制变量的感官品质得分;3)入口物料流量控制变量的试验(3<sup>#</sup>,6<sup>#</sup>)品质感官评价得分存在一定的差异,但其总分的差异程度小于筒壁温度控制感官质量总分的差异程度,试验3<sup>#</sup>,6<sup>#</sup>感官品质差异主要体现在香气

量、浓度、劲头及细腻程度等方面.

### 2.4 过程响应速度与稳定性

分别对筒壁温度控制、热风风速控制、入口物料流量控制3种控制模式进行20批次的重复性试验,以评价过程响应速度与稳定性.出口含水率的标偏数据见图1.

对3种控制模式的含水率标偏进行误差值统计,描述结果见表5.由表5可知,热风控制的出口含水率标偏均值和标准差均最小,物料

表4 不同控制模式烘后叶丝感官品质对比评吸结果

Table 4 Sensory quality of different control variables

试验序号	香气特性				烟气特性				口感特性				总分
	香气质	香气量	透发性	杂气	浓度	劲头	细腻程度	成团性	刺激性	干燥感	干净程度	回味	
1 <sup>#</sup>	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	84
2 <sup>#</sup>	7	7	7.5	7.5	7	6.5	6.5	7	7	7.5	7	7.5	85
3 <sup>#</sup>	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	84
4 <sup>#</sup>	7	7.5	7.5	6.5	6.5	7	6	7	6	6.5	7	6.5	81
5 <sup>#</sup>	7	7.5	7.5	7	7	7	6.5	7	6.5	6.5	7	7	83.5
6 <sup>#</sup>	7	7.5	7	7	6.5	6.5	6	7	6.5	7	7	7	82

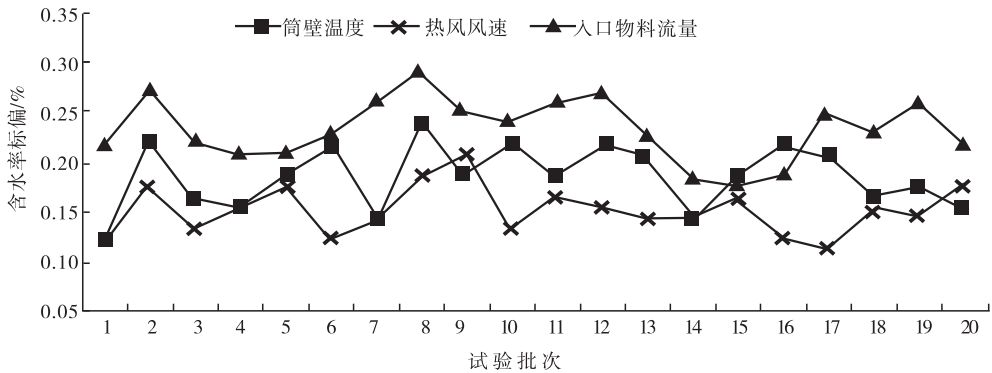


图1 出口含水率标偏数据

Fig. 1 Moisture standard partial data

表5 不同控制变量的出口含水率标偏描述

Table 5 Moisture standard partial data of different control variables

控制变量	样本数量	均值	标准差	标准误差	均值的95%置信区间		极小值	极大值
					下限	上限		
筒壁温度	20	0.189 5	0.030 17	0.006 75	0.175 4	0.203 6	0.13	0.24
热风风速	20	0.157 5	0.023 14	0.005 17	0.146 7	0.168 3	0.12	0.21
入口物料流量	20	0.234 0	0.029 81	0.006 66	0.220 1	0.247 9	0.18	0.29
总数	60	0.193 7	0.041 86	0.005 40	0.182 9	0.204 5	0.12	0.29

控制的出口含水率标偏均值最大,即表明热风控制的出口含水率稳定性较高,物料流量控制的出口含水率稳定性较差。

对3种控制模式的结果进行方差齐性检验,结果见表6。由表6可知,检验结果 $P = 0.369 > 0.05$ ,即表明不同控制模式结果的方差是齐性的。对3种控制模式的含水率标偏结果进行单因素方差检验,并进行两两比较,结果分别见表7和表8。

由表7和表8可知,单因素方差检验结果 $P < 0.05$ ,即说明3种不同控制模式的烘丝出口含水率标偏的差异是显著的。从两两比较结果可知,热风风速控制模式误差小于筒壁温度控制和入口物料流量模式,筒壁温度控制模式又优于入口物料流量控制模式,即对于出口含水率的稳定性而言,热风风速控制效果最优,筒壁温度控制效果其次,入口物料流量控制效果

最差。

对于3种控制变量的调节,其批内极差值见图2。其中,物料流量极差值为最大值和最小值的差值与最小值的比值。

对图2数据进行统计分析,其结果见表9。

表6 方差齐性检验

Table 6 Test of homogeneity variance

Levene 统计量	$df_1$	$df_2$	显著性(P 值)
1.015	2	57	0.369

表7 不同控制变量的出口含水率标偏单因素方差检验

Table 7 One-way anova of moisture standard partial data

来源	平方和	Df	均方	F	显著性(P 值)
组间	0.059	2	0.030	37.942	0.000
组内	0.044	57	0.001		
总数	0.103	59			

表8 不同控制变量的出口含水率标偏多重比较

Table 8 Multiple comparison of moisture standard partial data

(I) 组别	(J) 组别	均值差 (I - J)	标准误	显著性	95% 置信区间	
					下限	上限
筒壁温度	热风风速	0.032 00*	0.008 82	0.001	0.014 3	0.049 7
	入口物料流量	-0.044 50*	0.008 82	0.000	-0.062 2	-0.026 8
热风风速	筒壁温度	-0.032 00*	0.008 82	0.001	-0.0497	-0.0143
	入口物料流量	-0.076 50*	0.008 82	0.000	-0.094 2	-0.058 8
入口物料流量	热风风速	0.076 50*	0.008 82	0.000	0.058 8	0.094 2
	筒壁温度	0.044 50*	0.008 82	0.000	0.026 8	0.062 2

注: \* 均值差的显著性水平为0.05。

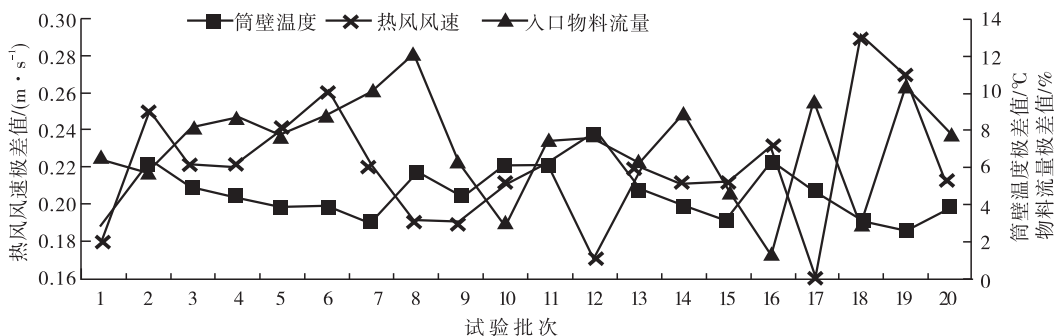


图2 调节变量批内极差值数据

Fig. 2 Range data of variable batch

由表9可知:对于调节变量的批内极差值,筒壁温度调节变量的变异系数与热风风速调节变量的变异系数接近,入口物料流量调节变量的变异系数最大,即表明入口物料流量调节变量的波动相对较大,对于出口叶丝含水率的响应速度较慢。

表9 3种调节变量批内极差值对比

Table 9 Comparison of three variables within the range value

变量	均值	最大值	最小值	变异系数
筒壁温度	7.388	9.66	5.98	13.36
热风风速	0.219	0.29	0.16	14.94
入口物料流量	9.226	12.64	5.11	20.48

结合上述出口叶丝含水率标偏的方差分析及调节变量批内极差值的变异系数统计结果可知:热风风速调节变量对于出口叶丝含水率的响应速度较快且稳定性较好,入口物料流量调节变量对于出口叶丝含水率的响应速度较慢且稳定性较差。

### 3 结论

将滚筒干燥设备中筒壁温度、热风风速、入口物料流量作为控制变量,研究其对卷烟产品的物理质量、常规化学成分、感官品质、过程响应速度与稳定性的影响,得出如下结论。

1)物理质量方面:不同控制变量对叶丝填充值、整丝率及碎丝率指标无明显规律性影响,但填充值与脱水量影响相关,随着入口含水量的增加,填充值呈明显的上升趋势。

2)常规化学成分方面:相比其他变量,热风风速变量所控制的水溶性总糖和水溶性还原糖含量较高,总氮、总植物碱、钾和氯的含量无明显规律性影响。

3)感官品质方面:热风风速控制变量的感官品质评价效果最优且差异较小;筒壁温度的波动对产品感官品质的影响程度较大,主要体

现在香气量、透发性、细腻程度、刺激性及回味等;入口物料流量的波动对感官品质有一定的影响,但其影响程度小于筒壁温度控制变量波动产生的影响。

4)过程响应速度及稳定性方面:热风风速调节变量对于出口叶丝含水率的响应速度较快且稳定性较好,入口物料流量调节变量对于出口叶丝含水率的响应速度较慢且稳定性较差。

通过滚筒干燥不同控制变量对产品质量及响应速度等方面的影响研究,可以为卷烟产品的工艺加工过程优化提供参考,提高卷烟产品的质量稳定性。

### 参考文献:

- [1] 国家烟草专卖局. 卷烟工艺规范[M]. 北京: 中央文献出版社, 2003.
- [2] 陈良元. 卷烟生产工艺技术[M]. 郑州: 河南科学技术出版社, 2002.
- [3] 林天勤, 钟文焱, 郭剑华, 等. 滚筒烘丝机烟丝含水率控制系统的改进[J]. 烟草科技, 2013(12): 14.
- [4] 张炜, 刘江生, 王道宽, 等. KLD2-3 两段式滚筒烘丝机不同控制模式研究[J]. 烟草科技, 2013(11): 8.
- [5] 卢彦华, 张峻松, 于录, 等. 滚筒烘丝工艺参数优化研究[J]. 郑州轻工业学院学报, 2009, 24(1): 5.
- [6] SHIN J H, HWANG K S, JANG S P, et al. Flow and thermal characteristics of condensing steam in a single horizontal mini-channel of a multiport cylinder dryer[J]. Drying technology, 2011, 29(1): 47.
- [7] 中国国家标准化管理委员会. 烟草及烟草制品 试样的制备和水分测定 烘箱法: YC/T 31—1996 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1996.
- [8] 中国国家标准化管理委员会. 卷烟 烟丝填充值的测定: YC/T 152—2001 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2001. (下转第 65 页)



引用格式:张峻松,李强,崔凯,等.不同烟草原料物理保润性能影响因素研究[J].轻工学报,2016,31(2):47-53.

中图分类号:TS412 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.2.007

文章编号:2096-1553(2016)02-0047-07

# 不同烟草原料物理保润性能影响因素研究

## Study on influence factors on moisture retention of different tobacco materials

张峻松<sup>1</sup>,李强<sup>1</sup>,崔凯<sup>2</sup>,霍现宽<sup>2</sup>,侯鹏娟<sup>1</sup>,马骥<sup>2</sup>,李皓<sup>1</sup>  
ZHANG Jun-song<sup>1</sup>, LI Qiang<sup>1</sup>, CUI Kai<sup>2</sup>, HUO Xian-kuan<sup>2</sup>, HOU Peng-juan<sup>1</sup>,  
MA Ji<sup>2</sup>, LI Hao<sup>1</sup>

1. 郑州轻工业学院 食品与生物工程学院,河南 郑州 450001;

2. 中国烟草总公司 郑州烟草研究院,河南 郑州 450001

1. *College of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;*

2. *Zhengzhou Tobacco Research Institute of CNTC, Zhengzhou 450001, China*

### 关键词:

烟草原料;物理保润性能;水分比;Weibull模型

### Key words:

tobacco material; moisture retentivity; moisture retention; Weibull model

**摘要:**为研究不同烟草原料物理保润性能的差异性,以国内具有代表性的烤烟、薄片、膨胀梗丝、白肋烟、香料烟为研究对象,以含水率测试手套箱法为检测手段,以 Weibull 模型拟合失水过程水分比随失水时间变化曲线、模型中特征时间参数  $\alpha$  值大小,作为物理保润性能差异性的评价指标。结果表明:Weibull 模型能够较好地用于表征烟草样品干燥动力学;不同部位烟草物理保润性能顺序为:中部 > 上部 > 下部;不同品种烟草物理保润性能顺序为:K326 > 红大 > 云烟 87;不同类型烟草物理保润性能顺序为:云烟 87 C3F > 膨胀梗丝 > 香料烟 > 薄片 > 白肋烟;冻干后的烟草样品比平衡水分样品物理保润性能要好。

收稿日期:2015-11-15

基金项目:国家烟草专卖局资助项目(110201201010)

作者简介:张峻松(1971—),男,河南省项城市人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为烟草化学。

**Abstract:** In order to investigate moisture retention of different leaf tobacco materials, the moisture retention of flue-cured tobacco, tobacco sheet expanded stem burley tobacco and oriental tobacco were detected by the moisture content testing glove box. With water losing time fitting curve in water losing process by Weibull model and characterization time parameter  $\alpha$  as indicators of material moisture retentivity. The results showed that: Weibull model could be well used for characterization of tobacco samples drying dynamics; The moisture retentivity in different stalk positions of tobacco: middle > upper > bottom; The moisture retentivity in different varieties were as follows: K326 > Hongda > Yun87; The moisture retentivity in different types of tobacco were as follows: Yun87 C3F > expanded stem > oriental tobacco > tobacco stem > burley tobacco; The material moisture retentivity of freeze-dried sample was better than that of the equilibrium sample.

## 0 引言

烟草是一种胶质毛细状多孔材料,多孔结构决定了烟草结构的孔隙率较高,这为水分凝聚提供了较大的物理空间,对水分有较高的吸附能力.另外,烟草内部还有较多的多糖、果胶、蛋白质等亲水基质,可以通过羟基等极性基团与水分子结合<sup>[1-4]</sup>.烟草原料的物理保润性能是指在不同的环境条件下,烟草维持自身正常水分含量的能力<sup>[5-6]</sup>.原料保润性能的优劣与卷烟水分散失的速度和多少有密切关系<sup>[7]</sup>.近年来,文献报道的测试烟草物理保润性能的方法主要有常规烘箱法<sup>[8-10]</sup>、静态差量法<sup>[11]</sup>和硫酸干燥器取样法<sup>[12-13]</sup>等,但这些方法一般存在实验周期较长、步骤繁多、准确度不高等问题.本文拟利用操作简单、准确度高的烟草含水率测试手套箱法<sup>[14-16]</sup>测试不同烟草原料的含水率,基于 Weibull 模型研究失水过程中含水率的变化和失水的快慢程度,探究烟草原料物理保润性能的影响因素,为进一步提高烟草保润性能提供理论依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

材料:2013年烤烟,云烟87 B2F, C3F, X2F;红大 C3F; K326 C3F;云南省农业科学院提供.造纸法薄片,河南许昌薄片有限公司产. CO<sub>2</sub> 膨胀梗丝,江苏中烟工业有限责任公司产.

2013年湖北恩施白肋烟 B2F, C3F, X2F;重庆白肋烟 C3F;新疆香料烟一级;中国烟草总公司郑州烟草研究院提供.

仪器:HP22-A型温湿度电子测量仪,瑞士罗卓尼克上海分公司产;101-0型电热鼓风干燥箱,上海市浦东荣丰科学仪器有限公司产;FD-1A-50冷冻干燥机,北京博医康实验仪器有限公司产;BSA224/BSA124型分析天平,德国 Sartorius 公司产;QS-2A实验室烟叶切丝机,郑州嘉德机电科技有限公司产.

### 1.2 方法

**1.2.1 样品制备** 不同烟草原料分别保存在湿度  $RH = (60 \pm 3)\%$ , 温度  $T = (22 \pm 1)^\circ\text{C}$  环境中,平衡 48 h,切丝机切丝,宽度为 1.0 mm.为制备物理结构差异较大的样品,将切后样品分成 2 等份作如下处理.

1) 平衡水分:将样品置于  $RH = (60 \pm 3)\%$ , 温度  $T = (22 \pm 1)^\circ\text{C}$  环境中平衡 48 h 以上,制得平衡水分样品 a;

2) 冻干:调节样品湿基含水率,使烟草内部孔隙间充满水分.冷冻干燥前,低温冷冻样品,形成稳定的固体骨架,然后置于冷冻干燥机中,  $-50^\circ\text{C}$  条件下处理 24 h,样品呈现疏松、多孔的海绵状结构,制得冻干样品 b.

**1.2.2 烟草含水率的测试方法** 将 1.2.1 处理后的实验样品置于相对湿度  $RH = (60 \pm 3)\%$ , 温度  $T = (22 \pm 1)^\circ\text{C}$  的环境中<sup>[17]</sup>,平衡 48 h;然后准确称取 4 g (精确至 0.000 1 g) 实验



样品置于烟草含水率测试手套箱中,测定实验样品在  $RH = 30\%$  的湿度环境中烟丝质量随失水时间的数值变化,每 1 min 记录 1 次,测试周期 4 000 min 以上.采用烘箱法<sup>[18]</sup>测定实验样品干基含水率,最后作出实验样品干基含水率随失水时间的变化曲线.

**1.2.3 烟草样品物理保润性能评价方法** 在食品工业中,国内外研究者提出了水分比  $MR$  (Moisture Ratio) 的概念<sup>[19-21]</sup>,用来描述在某一干燥条件下,物料水分残余量的相对比值,可反应样品失水的难易程度

$$MR = \frac{M_t - M_e}{M_o - M_e}$$

式中, $M_t$  为  $t$  时刻对应的干基含水率/ $\%$ , $M_e$  为样品最终干基含水率/ $\%$ , $M_o$  为样品初始干基含水率/ $\%$ .

近年来,基于统计学的 Weibull 分布函数已逐渐应用于建立水果、蔬菜等食品的干燥过程模型,Weibull 分布函数有较好的适用性和兼容性,在热力学等领域有广泛应用<sup>[22-25]</sup>.该函数能较好地描述干燥过程中水分迁移过程,拟合精度较高,因此,采用该函数可对物料干燥过程进行动力学描述. Weibull 分布函数为

$$MR = \exp\left[-\left(\frac{t}{\alpha}\right)^\beta\right]$$

式中, $t$  为失水时间/ $\text{min}$ ;  $\alpha$  为特征时间参数/ $\text{min}$ ;  $\beta$  为失水过程中的形状参数,与样品在失水过程中开始阶段的速率有关,其值越小表示开始的干燥速率越大.

烟草样品在  $t$  时刻的  $MR$  由  $\alpha$  和  $\beta$  来进行确定.使用 Weibull 模型对  $t$  和  $MR$  进行拟合,得到 Weibull 模型的各项参数值, $\alpha$  表示  $MR$  随失水时间变化的快慢,其值等于  $MR$  为  $e^{-1}$  时所用的时间,对任意干燥条件,干燥时间  $t = \alpha$  时样品  $MR$  约为定值 0.37.因此,Weibull 模型用于描述解湿过程时,其特征时间参数  $\alpha$  即为脱除水分达到初始含水率 63% 时所需的时间.  $\alpha$  值

越小,说明样品  $MR$  变化得越快,本研究中使用  $\alpha$  值大小评价样品的物理保润性能.

## 2 结果与讨论

### 2.1 烟草样品物理保润性能评价方法的验证

选取云烟 87 C3F - a 样品进行重复实验,样品编号为云烟 87 C3F - 1,云烟 87 C3F - 2,云烟 87 C3F - 3,云烟 87 C3F - 4.使用相对标准偏差  $RSD$  (Relative Standard Deviation) 考察基于 Weibull 模型对烟草样品物理保润性能评价方法的准确性,结果见表 1.由表 1 可知:特征时间参数  $\alpha$  值相对标准偏差为 1.57%,说明该模型能够较好地用于表征烟草样品干燥动力学.

表 1 实验样品解湿行为重复性实验结果

Table 1 Repetitive results of samples desorption behavior

样品	$\alpha/\text{min}$		$\beta$		$\alpha$ 的 $RSD/\%$
	数值	拟合误差	数值	拟合误差 $\times 10^{-4}$	
云烟 87 C3F - 1	364.813	13.07	0.81	0.03	1.57
云烟 87 C3F - 2	369.865	12.91	0.80	0.03	
云烟 87 C3F - 3	378.110	13.21	0.81	0.03	
云烟 87 C3F - 4	374.986	13.35	0.81	0.03	

### 2.2 不同烟草原料的物理保润性能差异性分析

#### 2.2.1 不同部位对样品物理保润性能的影响

选取云烟 87 B2F (上部)、云烟 87 C3F (中部)、云烟 87 X2F (下部),分析不同部位烟丝物理保润性能间的差异,烟丝的水分比变化曲线和解湿行为相关指标分别见图 1 和表 2.

由图 1 可知,烟草样品在失水过程中的前 1 000 min,  $MR$  变化范围较大,之后变化趋于平缓.失水初期,物理作用是水分散失的主要原因,并且烟草的多孔结构为水分的凝集提供了较大的物理空间,散失的几乎全为自由水,其保润性能由于物理结构的不同也会有较大的差异.

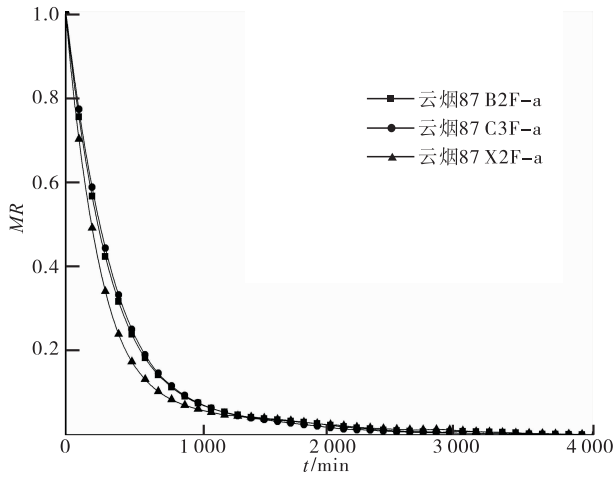


图1 云烟87不同部位烟丝水分比  
随失水时间变化曲线

Fig. 1 Moisture content curve of different tobacco part of Yunyan 87 with water losing time

表2 云烟87不同部位烟丝解湿行为相关指标  
Table 2 Desorption behavior related indicators of different tobacco part of Yunyan 87

样品	初始干基含水率/%	平衡干基含水率/%	干基含水率差值/%	$\alpha$ /min
云烟87 B2F-a	15.12	8.47	6.65	354.591
云烟87 C3F-a	18.19	9.07	9.12	370.899
云烟87 X2F-a	14.68	8.81	5.87	286.847

由表2可知,在解湿过程中,云烟87上、中、下3个部位的烟丝初始干基含水率有较大区别,中部样品的初始干基含水率较高,干基含水率变化幅度也最大,平衡时云烟87中部位烟丝的最终干基含水率较大,上部和下部较为接近.由表2中 $\alpha$ 值对比分析可知:云烟87 C3F-a > 云烟87 B2F-a > 云烟87 X2F-a,说明烟丝部位不同对烟草物理保润性能有较大影响,中部烟物理保润性能较好,下部烟水分散失较快,物理保润性能较差.

### 2.2.2 不同品种对样品物理保润性能的影响

选取曲靖地区烤烟云烟87 C3F-a,红大 C3F-a, K326 C3F-a 烟丝样品,比较不同品种烟丝间物理保润性能的差异,解湿过程水分比

变化曲线和解湿行为相关指标见图2和表3.

由图2可知,烟草样品在失水过程的前1000 min,水分比变化范围较大,在500 min左右时,水分散失程度出现较大差异,1000 min后,水分散失程度差异较小.由表3可知,在失水过程中云烟87,红大, K326 中部烟丝初始干基含水率有较小差异, K326 中部烟丝的初始干基含水率较高,干基含水率变化幅度也较大.

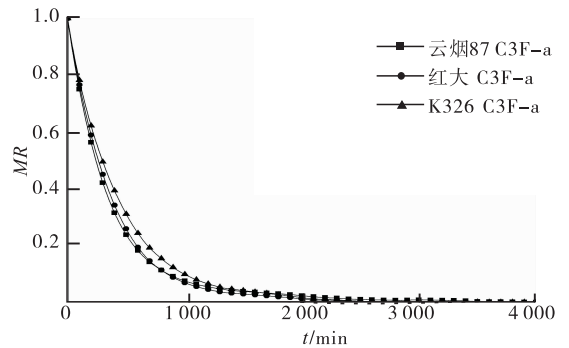


图2 不同品种烟丝水分比随失水时间变化曲线  
Fig. 2 Moisture content curve of different tobacco varieties with water losing time

表3 不同品种烟丝解湿行为相关指标  
Table 3 Desorption behavior related indicators of different tobacco varieties

样品	初始干基含水率/%	平衡干基含水率/%	干基含水率差值/%	$\alpha$ /min
云烟87 C3F-a	18.19	9.07	9.12	370.899
红大 C3F-a	17.78	9.61	8.17	374.769
K326 C3F-a	18.55	9.78	8.77	427.593

对表3中 $\alpha$ 值大小对比分析可知, K326 C3F-a > 红大 C3F-a > 云烟87 C3F-a,表明 K326 C3F-a 样品失水所需时间较长,即烟丝水分扩散较慢,说明 K326 C3F-a 保润性能较好,其次是红大 C3F-a,云烟87 C3F-a 物理保润性能较差,说明烟丝品种对烟草物理保润性能影响较大.因此,在改善卷烟产品保润性能时,可考虑通过使用不同品种的烟丝来适当调节卷烟产品的物理保润性能.

### 2.2.3 不同类型样品物理保润性能分析 烤

烟、造纸法薄片、膨胀梗丝、白肋烟、香料烟等不同类型烟草样品由于各自物理结构及内在化学成分明显不同<sup>[26-32]</sup>,其保润性能也有明显差异.选取烤烟云烟87 C3F-a,河南许昌薄片-a,江苏CO<sub>2</sub>膨胀梗丝-a,恩施白肋烟 C3F-a,新疆香料烟一级-a共5种样品,解湿过程水分比变化曲线和解湿行为相关指标见图3和表4.

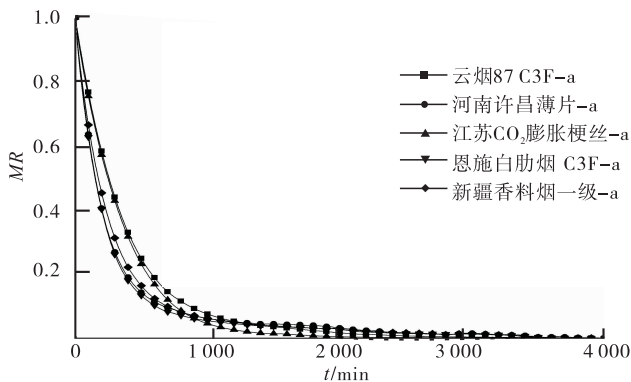


图3 不同类型样品水分比随失水时间变化曲线

Fig. 3 Moisture content curve of different types of samples with water losing time

表4 不同类型样品解湿行为相关指标

Table 4 Desorption behavior related indicators of different types of samples

样品	初始干基含水率/%	平衡干基含水率/%	干基含水率差值/%	$\alpha$ /min
烤烟云烟87 C3F-a	18.19	9.07	9.12	370.899
河南许昌薄片-a	11.77	7.37	4.40	237.750
江苏CO <sub>2</sub> 膨胀梗丝-a	18.00	8.72	9.28	348.358
恩施白肋烟 C3F-a	13.51	7.83	5.68	229.896
新疆香料烟一级-a	12.58	7.46	5.12	265.747

由图3可知:不同类型的烟草样品,其物理保润性差异较大.样品开始失水时,失水快慢程度出现较大差异;随着失水时间的增加,水分比差异增大,在500 min左右时,水分比差异达到最大.之后失水程度逐渐减缓,差异性较小,在2500 min左右时,失水速率趋于一致.

由表4可知:5种类型烟草样品的初始干基含水率差异比较明显,云烟87 C3F-a,江苏CO<sub>2</sub>膨胀梗丝-a的初始干基含水率明显高于

其他3种样品;云烟87 C3F-a的平衡干基含水率最大,河南许昌薄片-a最小;在失水过程中,云烟87 C3F-a,江苏CO<sub>2</sub>膨胀梗丝-a的干基含水率变化幅度也较大.对表4中 $\alpha$ 值大小对比分析可知:云烟87 C3F-a的 $\alpha$ 值最大,即烤烟水分扩散比较慢,具有较好的保润性能,其次是江苏CO<sub>2</sub>膨胀梗丝-a,新疆香料烟一级-a,河南许昌薄片-a,恩施白肋烟 C3F-a保润性能较差.

## 2.2.4 物理结构对样品物理保润性能的影响

考察烟草样品分别用平衡水分和冻干两种方式处理后保润性能的差异,处理条件不同,导致物理结构不同,其保润性能也有明显的差异.选取云烟87 C3F-a,云烟87 C3F-b,红大 C3F-a,红大 C3F-b,K326 C3F-a,K326 C3F-b,重庆白肋烟 C3F-a,重庆白肋烟 C3F-b,新疆香料烟一级-a,新疆香料烟一级-b样品,两种处理方式样品失水过程中水分比变化曲线见图4,解湿行为相关指标见表5.

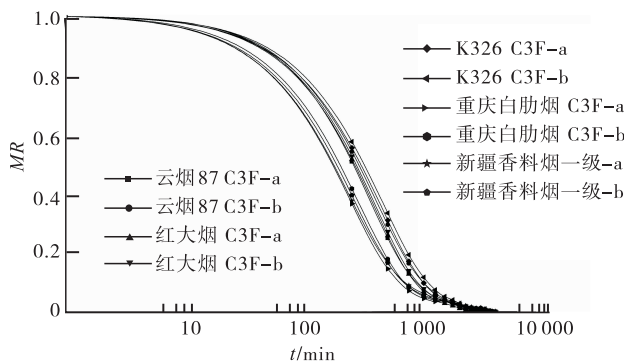


图4 不同处理方式样品水分比随失水时间变化曲线

Fig. 4 Moisture content curve of different treatment of samples with water losing time

由图4可知,样品水分散失主要发生在1000 min前,1000 min后水分比随失水时间变化缓慢.图中不同处理方式样品间对比分析发现,样品间曲线变化趋势有较大差别,表明不同处理方式样品间水分散失的快慢程度有较为

明显的差异. 可见处理方式改变了样品物理结构, 会造成卷烟原料物理保润性能有较大差异.

由表 5 可知, 同一实验样品, 初始干基含水率基本相同, 干基含水率变化幅度差异较小, 说明在失水过程中, 物理结构的改变对样品失水

### 3 结论

本文采用烟草含水率测试手套箱法测试不同烟草样品物理保润性能, 并分析其差异性, 得出如下结论.

1) 考察基于 Weibull 模型对烟草样品物理保润性能评价方法的准确性, 特征时间参数  $\alpha$  值相对标准偏差为 1.57%, 说明该模型能够较好地用于表征烟草样品干燥动力学.

2)  $\alpha$  值大小反映不同卷烟原料物理保润性能的差异, 可得出相同品种的烟草以中部烟的保润性能最好; 不同品种烟草的保润性能, 其大小依次为: K326 > 红大 > 云烟 87; 不同类型烟草样品物理保润性能大小依次为: 烤烟云烟 87 > CO<sub>2</sub> 膨胀梗丝 > 香料烟一级 > 造纸法薄片 > 恩施白肋烟; 冻干样品物理保润性能比平衡水分样品的物理保润性能好.

#### 参考文献:

[1] 王瑞新. 烟草化学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2003: 109.

[2] 韩聃. 卷烟吸湿规律及机制研究[D]. 无锡: 江南大学, 2014.

[3] 马林, 周冰. 烟草自身保润性能[J]. 广东化工, 2009, 10: 93.

[4] 殷春燕. 乳酸钾改善卷烟保润性能及烟气品质的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2014.

[5] 张丽. 卷烟保润性能及其应用技术研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2012.

[6] 杨斌. 卷烟原料物理保润性能评价及封阻性保润剂的应用研究[D]. 上海: 复旦大学, 2013.

[7] 郭亮, 黄辉, 朱维华, 等. 不同温湿度条件下烤后烟叶回潮效果分析[J]. 中国农学通报, 2012, 28(27): 265.

[8] 易锦满, 文俊, 杨庆. 几种保润剂的性能比较[J]. 烟草科技, 2006(4): 9.

表 5 不同处理方式样品解湿行为相关指标

Table 5 Desorption behavior related indicators of different treatment of samples

样品名称	初始干基含水率/%	平衡干基含水率/%	干基含水率差值/%	$\alpha$ /min
云烟 87 C3F - a	18.19	9.07	9.12	370.90
云烟 87 C3F - b	18.06	9.32	8.74	415.68
红大 C3F - a	17.78	9.61	8.17	374.77
红大 C3F - b	17.58	9.25	8.33	389.30
K326 C3F - a	18.55	9.78	8.77	427.59
K326 C3F - b	18.74	9.48	9.26	460.02
重庆白肋烟 C3F - a	13.18	7.83	5.35	254.30
重庆白肋烟 C3F - b	12.76	7.65	5.11	290.51
新疆香料烟一级 - a	12.58	7.46	5.12	265.75
新疆香料烟一级 - b	13.73	7.42	6.31	275.22

的多少影响较小, 但是对失水快慢的影响较大.

利用 Weibull 模型对失水过程的干燥曲线进行拟合, 结果如表 6 所示. 在相同的干燥条件下, 冻干样品的  $\alpha$  值均大于对应平衡水分样品, 说明冻干后样品的水分散失较慢, 物理保润性能有所改善. 样品冻干后复水, 由于是多孔疏松结构, 毛细管间附着着较多水分, 提高了毛细管水分吸附量, 因此, 冻干后样品持水能力较好, 即物理保润性能较好.

表 6 不同处理方式物理保润性能对比分析

Table 6 Moisture retention properties comparative analysis of different treatment

样品	平衡水分 $\alpha_1$ /min	冻干 $\alpha_2$ /min	$\alpha$ 变化率/%
云烟 87 C3F	370.90	415.68	12.07
红大 C3F	374.77	389.30	3.88
K326 C3F	427.59	460.02	7.58
重庆白肋烟 C3F	254.30	290.51	14.24
新疆香料烟一级	265.75	275.22	3.56

注: 变化率 =  $\frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\alpha_1} \times 100\%$ .

- [9] 阮晓明,王青海,徐海涛,等. 新型天然保润剂 PDS 在卷烟中的应用[J]. 烟草科技,2006(9):8.
- [10] 王明锋,朱保昆,者为,等. 多糖类新型保润剂 BR-22 的开发及应用研究[J]. 食品工业,2010(5):49.
- [11] 刘洋,刘珊,胡军,等. 仙人掌多糖的提取及其在卷烟中的应用[J]. 烟草科技,2010(10):8.
- [12] 张效康. 保润剂保润性能及过程的实验[J]. 烟草科技,1994(4):11.
- [13] 金敖熙,黄绍和. 烟叶的一些吸湿特性[J]. 烟草科技,1993(1):7.
- [14] 胡军,何保江,赵明月,等. 烟草含水率连续测量的方法及其装置. 中国专利:200810230655.2[P]. 2009-03-25.
- [15] 何保江,刘强,赵明月,等. 烟草保润性能测试方法[J]. 烟草科技,2009(2):25.
- [16] 何保江,马宇平,戴建国,等. 一种烟草含水率测试手套箱. 中国专利:200920257978.0[P]. 2010-06-30.
- [17] 中国国家标准化管理委员会. 烟草及烟草制品调节和测试的大气环境:GB/T 16447—2004[S]. 北京:中国标准出版社,2004.
- [18] 中国国家标准化管理委员会. 烟草及烟草制品试样的制备和水分测定 烘箱法:YC/T 31—1996[S]. 北京:中国标准出版社,1996.
- [19] 丁玉庭,胡逸茗,吕飞,等. 丁香鱼薄层干燥数学模型研究[J]. 食品工业科技,2011(6):86.
- [20] 刘坤,鲁周民,包蓉,等. 红枣薄层干燥数学模型研究[J]. 食品科学,2011,15:80.
- [21] 关志强,王秀芝,李敏,等. 荔枝果肉热风干燥薄层模型[J]. 农业机械学报,2012(2):151.
- [22] 王振中,林孔勋. Weibull 曲线拟合方法的研究——优选法在拟合植物病害流行方程的应用[J]. 华南农业大学学报,1986(1):17.
- [23] 马丽娜,刘映红,张玲,等. 不同病毒接种烟株对烟蚜生长发育和繁殖的影响[J]. 植物保护学报,2007(1):10.
- [24] 刘泽,李斌,于川芳. 复合传热对薄层烟丝干燥强化传质作用的动力学分析[J]. 烟草科技,2009(11):5.
- [25] 徐德龙,戴永生,金殿明,等. 干燥脱水条件对片烟复水特性的影响[J]. 烟草科技,2013(4):5.
- [26] 徐安传,王超. 烟叶内含有有机酸和水溶性糖与其保润性间相互关系的研究[C]//云南省烟草学会 2007—2008 年度学术年会,昆明:[出版社不详],2008:59-67.
- [27] 楼佳颖,张乾,王兵,等. 不同卷烟原料物理保润机理研究[J]. 中国烟草学报,2014(6):49.
- [28] 张相辉,李智宇,宋振兴,等. 石油醚提取物与烟丝保润性能的关系研究[J]. 中国农学通报,2010,18:96.
- [29] 周东. 国产造纸法烟草薄片质量改进及应用研究[D]. 青岛:中国农业科学院烟草研究所,2011.
- [30] 李国芸. 水分胁迫对香料烟生理特性及品质的影响[D]. 郑州:河南农业大学,2008.
- [31] 刘洋,胡军,刘菲,等. 不同类型烟叶的孔结构表征[J]. 烟草科技,2015(3):84.
- [32] 闫克玉,赵铭钦. 烟草原料学[M]. 北京:科学出版社,2002:277-281.



引用格式:黄训诚,和萍,崔光照,等. 中国智能电网发展述评、展望与建议[J]. 轻工学报, 2016,31(2):54-65.

中图分类号:TM712 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.2.008

文章编号:2096-1553(2016)02-0054-12

# 中国智能电网发展述评、展望与建议

## Review, development and suggestion of Chinese smart grid

黄训诚<sup>1</sup>, 和萍<sup>2</sup>, 崔光照<sup>2</sup>, 史峰<sup>2</sup>, 耿斯涵<sup>2</sup>

HUANG Xun-cheng<sup>1</sup>, HE Ping<sup>2</sup>, CUi Guang-zhao<sup>2</sup>, SHI Feng<sup>2</sup>, GENG Si-han<sup>2</sup>

1. 国家电网河南省电力公司电力调度中心, 河南 郑州 450002;

2. 郑州轻工业学院 电气信息工程学院, 河南 郑州 450002

1. *Electric Power Dispatching of State Grid He'nan Electric Power Company, Zhengzhou 450002, China;*

2. *College of Electrical and Information Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China*

**摘要:**智能电网以其具有环保、安全、经济、友善等优点而成为未来中国电网的发展方向. 中国提出了“坚强智能电网”的概念, 基于现有资源与历史特点, 中国智能电网发展的驱动力集中在能源结构与负荷逆分布、提高消纳清洁能源能力、推动低碳节能环保、提升供电可靠性需求及设备制造能力等方面. 面对现阶段智能电网建设所面临的电力需求强劲增长、资源与环境压力增大、区域差异服务需求有待提高、电力改革尚未完完善等问题, 我国要进一步提高电网投资决策和规划水平、故障处理水平、资产运营维护和管理水平, 加强需求侧管理与标准体系建设; 既要考虑电网规划、建设、改造和技术升级等硬件提升, 也要满足运行控制、资产管理、用户管理等方面的需求, 通过电力流、业务流、信息流的一体化融合, 实现多元化电源的灵活接入, 以方便各阶梯电力用户的使用, 加快实现整个电网在运行控制和管理维护上的智能化, 最终建成具有中国特色、领先于国际的国家级智能电网.

### 关键词:

电力系统; 智能电网; 资源配置; 绿色环保; 清洁能源

### Key words:

power system; smart grid; resource allocation; green environmental protection; clean energy

收稿日期: 2015-10-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(51507157); 郑州轻工业学院博士科研基金项目(2014BSJJ043)

作者简介: 黄训诚(1958—), 男, 河南省开封市人, 国家电网河南省电力公司教授级高级工程师, 主要研究方向为电力系统运行分析与控制、智能电网.

**Abstract:** The future development trend of China's electric power grid is smart grid, which include such features as flexible, clean, secure, economic, friendly and so on. Based on the concept of "strong smart grid" presented in China, the driving force of development of smart grid in China is concentrated on these aspects, including the inverse distribution between energy structure and load, improving the ability of clean energy consumption, promoting low-carbon energy saving and environmental protection, the requirement of enhancing the reliability of power supply and the manufacturing capacity of equipment and so on. The smart grid construction is faced with these problems at the present stage, such as the strong growth in demand for electricity, the increasing pressure on resources and the environment, improving of regional differences in service needs, electricity reform is not yet perfect and so on. Focusing on those problems, the specific suggestions as improving the investment decision-making and planning of power grid was put forward, fault treatment and asset management and maintenance management, strengthening the demand side management and the standard system construction. Furthermore, in the future development of smart grid in China, hardware upgrade as network planning, construction, reconstruction and technical upgrading should be in consideration, the requirement of operational control, asset management and user management also should be met, the integration of the power flow, integrated business flow and information flow, and the realization of flexible access of diversified power supply should be achieved to provide convenience to each step of power users to accelerate the realization of the entire intelligent network on the management and maintenance of control and operation, and finally build a national smart grid ahead of the international level with Chinese characteristics.

## 0 引言

随着世界各国工业化进程的加快,全球资源匮乏、环境恶化压力不断增大,世界经济形势和能源发展格局正在发生深刻的变化,节能、低碳、绿色、清洁、可持续等已经成为未来能源革命的核心内容. 电力网络是实现资源优化配置的主要途径,对于绿色能源的开发、能源利用率的提高、能源消费结构的调整至关重要.

智能电网<sup>[1-10]</sup>是未来电力系统的发展方向,是新世纪世界各国面对电力工业需求的共同选择,也是中国为适应日益增长的电力能源需求而进行电网建设改革的方向<sup>[11-14]</sup>. 相比于传统电网,智能电网以优化资源配置、满足电力用户需求和绿色环保为前提,结合新型科学技术的应用,以实现用户对用户的电力供应和增值服务,可以提高电网效率、电能质量、电网的稳定性与安全性,完善电力市场,促进经济社会发展,实现低碳环保可持续发展. 与此同时,为了提高智能电网的发展水平,实现其经济、高效、

安全、可靠的性能,就要依托现代信息、通信和计算机技术、决策支持系统技术、微电子和电力电子技术、传感和测量技术,为智能电网提供理论依据和技术支持.

目前国内外学者对智能电网展开了大量研究工作<sup>[15-30]</sup>,但国际上对其尚无统一而明确的定义. 由于发展环境和驱动力各不相同,不同的国家都在以自己的方式对智能电网进行理解、研究和实践,各国智能电网发展的思路、路径和重点也各不相同.

本文针对中国提出的“坚强智能电网”概念,对智能电网发展驱动力、智能电网的关键技术和现阶段所面临的问题进行述评,并从投资决策和规划、故障处理、需求侧管理、标准化体系建设等方面对中国智能电网的发展和建设提出具体的、可操作的建议,以期对我国智能电网的发展有所助益.

## 1 中国“坚强智能电网”概念的提出

随着经济社会的发展,电力用户对电能质

量及供电可靠性的要求不断提高,对电力能源的依赖性也日益增强.正因为电力网络对电力能源供给的重要性和不可或缺性,世界各国为了改善电网运行管理水平,都在对国家电网的运行和发展模式进行思索和研究,以保证国家、社会发展有源源不断的动力.在这样的背景下,发达国家首先提出国家电网应该具备的特征,即高效、清洁、安全、可靠、交互,智能电网的概念由此应运而生.但对于这个概念,目前还没有明确而统一的表述,各个国家、各个领域的专家从不同角度阐述了智能电网的内涵<sup>[16-20]</sup>.

2001年,美国电力科学研究院第一次提出了“Intelligrid”概念,2003年又进一步提出了《智能电网研究框架》.此后美国能源部发布了Grid 2030计划<sup>[31]</sup>,计划通过采用先进的超导技术、导电与绝缘材料技术、电力电子技术、系统控制技术、信息采集综合技术、实时系统仿真技术、广域测量技术、可再生能源发电技术、高效储能技术、微型燃气轮机发电技术、分布式发电技术等,构建包含4个不同层次的电网,即全美骨干电网、区域性电网、地方电网、微型电网(分布式电力系统),目标是到2030年建成高效能、低投资、完全自动化、灵活可靠的输配电系统,以提高电能质量及可靠性,保障大型电网运行的稳定.

2005年,欧盟也提出了与美国类似的“smart grid”概念;日本为了组建低碳经济和绿色能源工业,尤其看重智能电网的建设,积极开展相关技术研讨,2009年,日本政府发布了《日本发展战略和经济增长计划》,其中也确定了智能电网的发展内容.

中国提出智能电网概念<sup>[18,32-34]</sup>比欧美稍晚,但也一直关注着国内外智能电网在信息采集、集成、控制等方面的最新研究进展<sup>[14,25]</sup>.

国家电网公司在2009年5月召开的特高压输电技术国际会议上正式提出了“坚强智能电网”概念与建设规划(如图1所示):以通信平台为支柱,以坚强网架为基础,以智能控制为手段,包括发电、输电、变电、配电、用电和调度6个环节,涵盖所有电压等级,实现电力流、信息流、业务流的高度集成融合,以建成经济高效、坚强可靠、透明开放、友好互动、清洁环保的当代电网,其结构如图2所示.中国坚强智能电网的建设预计在2020年基本完成,在2030年建成.届时将成为具有国际先进水平的统一的国家级智能电网.

## 2 中国智能电网发展的驱动力

中国智能电网的发展建设,从一开始就带着中国特色,这是基于中国自己资源分布禀赋

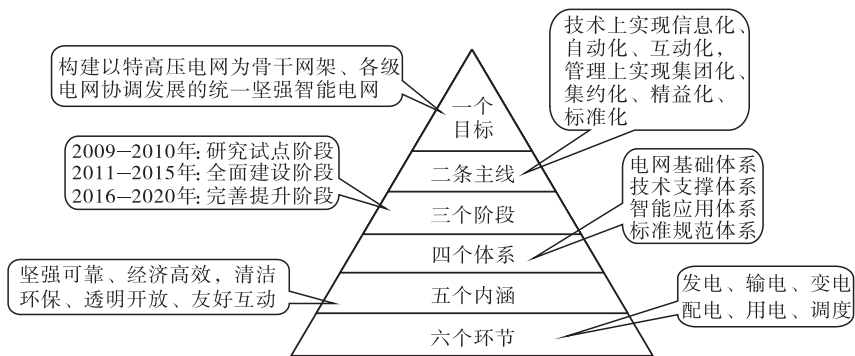


图1 中国坚强智能电网建设规划

Fig. 1 Smart grid construction plan of China



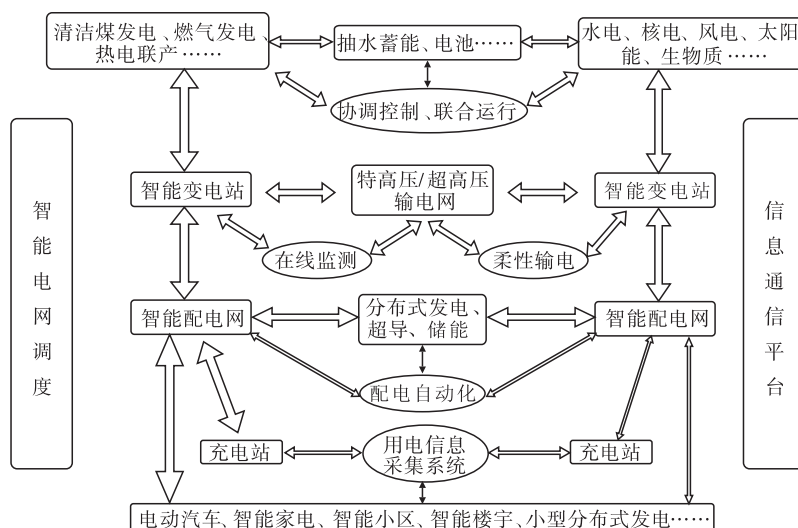


图2 中国坚强智能电网结构图

Fig. 2 Smart grid structure of China

和管理发展的历史特点,特定的条件决定了其驱动力与其他各国的差异,表明中国智能电网在技术发展上与国外有所不同。

中国智能电网发展的驱动力主要有以下几个方面。

### 2.1 优化能源结构与负荷逆分布

我国一次能源的结构分布并不平衡,拥有丰富的煤炭资源,但缺乏石油、天然气等资源<sup>[35]</sup>。我国是页岩气储量大国,但页岩气的采集技术由于受到国外技术垄断的掣肘而相对落后。另一方面,我国能源需求和能源存储总体上呈逆向分布,西北部地区蕴藏有80%以上的煤炭、水电和风能等资源,但东部、中部地区对能源的需求超过能源供给的75%。我国能源供应的长期发展格局是由一次能源分布与生产力分布不平衡所决定的,这促使我国必须尽快进行能源的优化配置。我国未来的能源生产中心将朝着西部和北部迁移,跨区域能源调运距离和规模不断加大,能源输送将成为突出问题。这就是国家电网要发展坚强电网的原因所在<sup>[36]</sup>。而要实现如此大规模的电网运行、管理、调度,则

必须有与之配套的具有信息管理、集成等功能的智能电网网络。

当前中国电网需要改善的问题涉及诸多方面,如跨区输电能力、抵御自然灾害的能力、安全稳定运行水平等。中国幅员辽阔,东西部跨距大,而能源分布和主要负荷分布严重不平衡,这就造成电力传输规模大、距离远、损耗大等问题。而加快建设具有坚强骨干网架的智能电网,则可以有效解决该问题,进而缓解东西部能源分布不均的矛盾,也可以为集中与分散并存的清洁能源发展提供更好的平台,从而有利于大型传统能源以及新能源的集约化开发,促进清洁能源的快速发展。如此一来,我国能源供应总量会得到整体提升,为推动国际能源合作和跨国输电打下坚实基础,从而实现全国乃至更大范围内能源资源的优化配置。

### 2.2 提高消纳清洁能源能力

加强智能电网建设,一方面可以提高电网对于不同可再生能源的适应能力,也可以带动可再生能源的开发和消纳,为可再生能源的使用带来方便。

建设智能电网平台,不仅能为太阳能、风电并网提供帮助,减少不同能源间的冲突,使不同能源之间的关系与配置更加稳定,而且能够提高清洁能源利用率,促进清洁能源的开发,节约能源,减少废弃物的排放。

智能电网能够对包括太阳能、风能等清洁能源在内的全部资源进行精确预测和统筹布局,为解决大规模清洁能源并入电网所造成的安全问题提供技术上的支持,提升电网消纳清洁能源的能力。

### 2.3 推动低碳、节能、环保

2012年我国化石燃料燃烧产生的 $\text{CO}_2$ 占世界总量的 $1/5$ ,约为 $65.6 \times 10^8 \text{ t}$ 。“富煤、少气、缺油”的能源现状,使我国很难在短期内改变以煤为主的能源结构。在2009年召开的哥本哈根会议上,世界各国讨论了《京都议定书》关于减排的规则,标志着全球走上发展低碳经济的道路。当前,我国经济社会高速发展,需要抓住发展低碳经济和绿色经济的机遇,同时又不能忽视巨大的减排 $\text{CO}_2$ 的压力。

建设智能电网对于节能减排意义重大,首先应促进清洁能源的开发和消纳,提高清洁能源的利用效率,使更多的清洁能源并入电网,缓解电网压力。其次,智能电网可以使电能输送终端得到更为合理的利用,以顺应低碳经济的要求,从源头上改变大众的能源消费观念。智能电网的建设,可以推动蓄能电池充电等相关技术的进步,加快电动汽车、智能家居和低耗能设备的大规模应用,减少煤、石油等化石燃料的使用,促进清洁能源的开发和使用,强化生态环保的理念,为保护自然环境做出重大贡献。

随着智能电网的快速发展,改变其运营模式及电能的利用模式已经成为当前智能电网发展的瓶颈,而电动汽车接入电网、双向电能交换则是改善这一现状的有效途径之一。

### 2.4 提升供电可靠性需求

随着科技和经济的高速发展,电力用户对电能质量和供电稳定性的要求越来越高。电网发展速度的提升带来了供电的不稳定性,频繁的停电事故,每一次都会造成重大的经济损失。研究表明,美国企业每年因停电和电能品质问题所造成的损失高达1 000亿元以上。就设备利用率而言,传统电网设备利用率低下,仅有5%发电设备和配电设备的利用率达到90%和75%以上。与此同时,伴随着电力用户对电能需求的增加,电能供给往往不能满足用电需求,迫切需要改善电网的输电和配电能力。

智能电网的发展进入了新的阶段,只有依靠控制技术和现代信息、通信技术,结合电网运行的各个方面,进行全面的改善和提高,才能推动电网转变发展模式、加快发展速度,提升供电可靠性,引领电网的智能化发展。

### 2.5 提升设备制造能力

电力工业的发展对材料工业、信息产业、计算机技术等有着极大的引导、促进作用。

近年来,随着我国设备制造能力的提高,特高压和直流输电设备已达国际先进水平,可以设计、研制先进的电工设备并进行大规模的生产,但核心设备的制造尚缺乏先进技术和生产经验,还有待提高。

智能电网将融合传感器、网络通信、化学储能和电力电子等高新技术,对于推动新能源、新材料、新设备制造及通讯信息等高科技产业,实现新技术革命具有直接的、综合的效果。

## 3 中国智能电网建设的关键技术

信息化、数字化、自动化、互动化是坚强智能电网在技术上的4个基本特征<sup>[37-39]</sup>:信息化是指信息的高度集成和共享;数字化是指电网结构及状态的定量描述和各类信息的高效采集

与传输;自动化是指电网运行状态的自动监控、故障状态的自动恢复和控制策略的自动优选等;互动化是指电源、电网和用户资源的互动与协调运行。

图3所示为智能电网的主要技术组成<sup>[25]</sup>。AMI,ADO,ATO,AAM这4部分之间是密切相关的:AMI通过与用户的通信联系提供带时标的系统信息,用户可以通过AMI来访问电力市场;AMI同时为ADO改善配电运行收集配电信息,通过ADO信息,ATO进而改善输电系统运行和管理输电阻塞;AAM则为ADO及可靠性维护提供资产管理数据。

### 3.1 信息交互平台

现代信息技术的应用贯穿了智能电网的各个环节,传统电力生产技术与新兴信息通信技术的相互渗透,为智能电网提供了有效的技术支撑。智能电网信息交互平台如图4所示。未来智能电网对通信及信息技术要求会更高,依赖性也会更强。支撑广域、全景实时信息的传输系统信息化交互平台建设将成为发展智能电网的一项重要工作。

### 3.2 智能融合电网

复合技术的应用是智能电网的一大特点,一次与二次、装备与电网、装置与系统将逐步走向融合。智能电网中智能系统的外延也随着专业界限的模糊而大大拓宽,除了使用传统二次系统的测控、保护、安全稳定控制等装置外,用于传统一次系统的智能电器、静止补偿装置、固态开关、优质低价和高容量的储能装置等,也被应用于智能电网中。

在新一代智能配电网中,信息的传输集成与综合将会以一种全新的方式出现。在电力配电网设备中,大量各式各样的传感器将会嵌套于设备中,与短距无线网络形成监控和智慧的感受系统,电力能源的传输和信息的传输融为一体,既能全面采集电力运行状况参数,实时进行最优控制和状态诊断,还可以支持分布式发电系统,为配电网的管理提供实时的仿真分析和辅助决策工具,从而有效地支持潮流分布计算、故障迅速反应切除、配电网自愈重构等。

由此,分布式实时控制成为了可能,信息系统也具有良好的开放性和扩展性,采用标准的

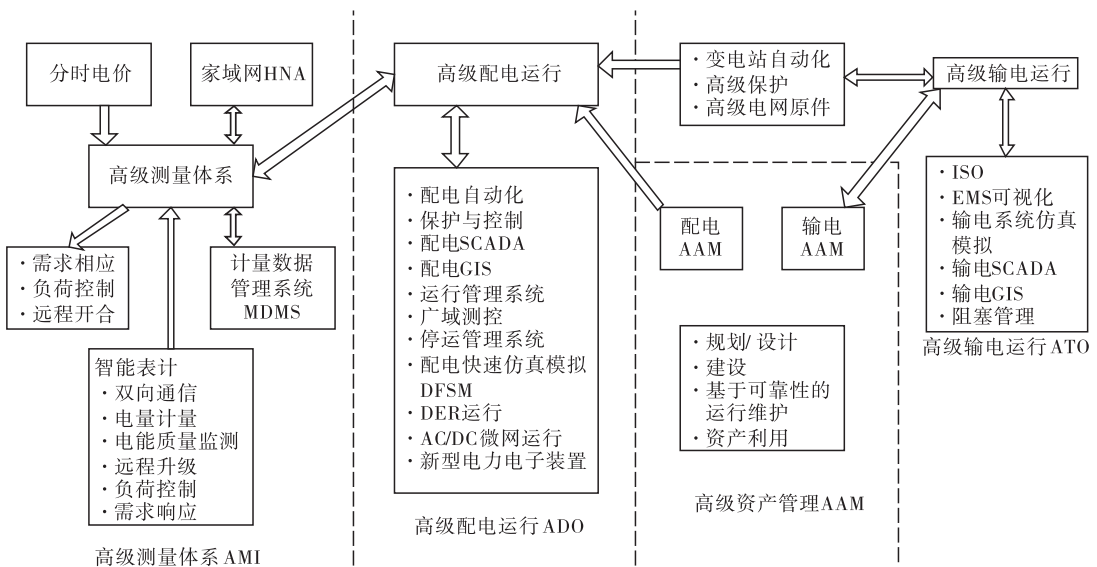


图3 智能电网的主要技术组成

Fig. 3 The main technical components of smart grid

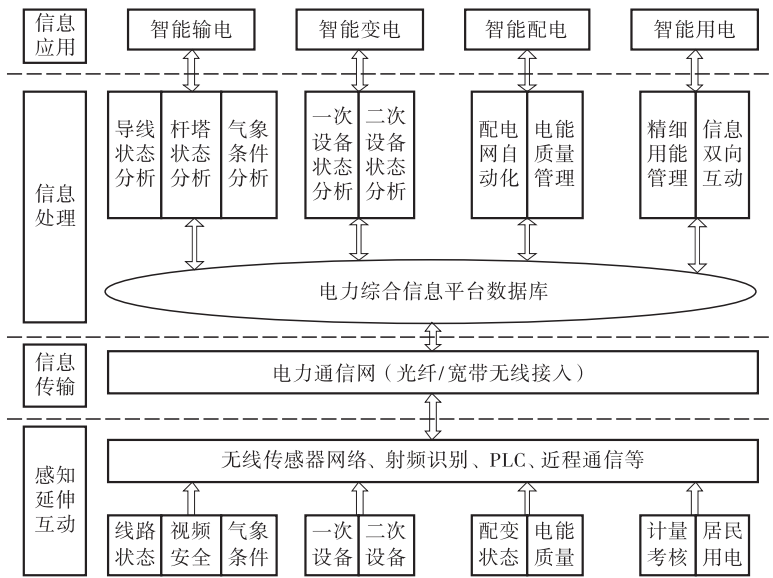


图4 智能电网信息交互平台

Fig.4 Platform for information exchange of smart grid

信息交换和通信规约,支持监控设备与应用软件;专家系统的即插即用,使各个信息系统不再是“孤岛”,可以实现自动化系统的信息无缝集成与高度共享,就像人体实现肌体和神经系统的有机融合一样。

### 3.3 电网仿真及控制决策支持

电力系统的状态变换和故障处理都是人脑无法企及的,非线性与开放性的特点决定其管理、运行、设备检修、状态监测<sup>[40]</sup>等越来越趋向于使用专业化软件,对于故障预判、预警也越来越倾向于使用软件系统仿真,这是智能化电网的又一个鲜明的技术特点。

电力系统仿真是电力系统规划设计和调度运行的基础,它根据实际电力系统建立模型并进行计算和实验,为保障电网安全、可靠、经济地运行<sup>[41]</sup>,通过研究电力系统在规定时间内的工作行为和特征,对电网状态进行分析、决策、控制。1900年代以来,高压直流输电系统、柔性交流输电系统、安全稳定装置、新型电力元件等,在电网中的应用越来越普遍,目前的电网仿

真精度和仿真规模已经无法满足需求,快速仿真算法、仿真基础数据、仿真模型及大规模电力系统数字实时仿真技术的研究,将成为仿真技术新的发展方向。

### 3.4 能源生产和消费革命

作为经济发展和能源政策的重要组成部分,智能电网的建设已经成为世界上很多国家的战略决策。

党的十八大报告首次提出“能源产业和能源消费革命”的说法,这成为此后两年能源工作会议部署工作的基调,也将此提升至国家长期战略的高度,显示了中央的动作和决心。2015年3月25日中共中央下发的《关于进一步深化电力体制改革的若干意见》文件中强调“形成由市场决定电价的机制,以价格信号引导资源有效开发和合理利用;要构建电力市场体系,促进电力资源在更大范围内优化配置”,电力行业需“加强垄断环节的成本价格监管,促进企业降低成本,提高效率”。这充分说明了能源革命与智能电网的发展是相互依托的。

伴随着智能电网中智能供电概念的产生,电力能源商品化运作的新规则带来一系列挑战.围绕电网与用户的双向互动、可再生能源和分布式电源发展与管理、电力供应商业模式和技术手段等<sup>[42-43]</sup>,以配电环节和用户为主体,有关智能电网的市场化运行规则和应用理念逐步形成.这些市场规范秩序和交易规则可以形成许多最优模型,进而形成市场反应预案库,以应对不同的市场变化.

## 4 中国智能电网建设面临的问题

### 4.1 电力需求强劲增长

中国的电力市场相对于许多发达国家来说尚不够成熟稳定,正处于发展阶段.1900年代以来,作为世界经济的一大亮点,中国经济保持快速增长,与此同时,电力需求也呈现持续而强劲的增长趋势.从1995年开始的近20年里,中国国内生产总值由58 478亿元人民币增长为664 000亿元人民币,年均增长率达到9.3%;而在此期间,全社会电力消费总量由 $1.01 \times 10^{12}$  kWh增长为 $6.63 \times 10^{12}$  kWh,年均增长率达到8.90%.在用电总量增长的同时,用电需求和负荷模式也随着我国城镇化和城乡一体化的发展而发生重大变化,这就意味着原有的电力生产模式和体制要求,以及电能传输系统,面临新的挑战.

### 4.2 资源与环境压力增大

随着中国经济社会的发展,电力企业面临的资源和环境压力也越来越大.煤炭“计划价格”和“市场价格”双轨制于2010年取消.以电煤为例,当年前三季度电煤价格比2009年底每吨上涨35元左右,涨幅约15%.可是,到了2015年,煤炭价格大幅下跌,如此大的价格波动,对于电力企业、煤炭行业都是一个巨大的挑战.另外,随着土地资源日益紧张,线路走廊和

站址选择也更加困难,致使电力企业用于征地的成本大幅增加.依照政府的政策导向,我国正致力于建设能源节约型社会,要求GDP能耗要求逐年降低20%左右,这对电力产业发展提出了新的要求;同时环境保护问题也被列为十三五规划的约束性指标,环评工作对电力项目的核准与建设的影响更加突出.

### 4.3 区域差异服务需求有待提高

由于中国宏观经济发展的不平衡,随着电力需求高速增长,地区间的电能消费量差别逐渐增大.中国电力供给与需求分布存在以下特点:能源方面,水能主要在西南地区,煤炭分布于陕西、山西、内蒙古西部“三西”地区;负荷则主要集中于东部沿海经济发展水平较高的地区.因此,电力供给的可获得性、非歧视性、可承受性,面临区域间经济人口及电力供需不均衡带来的挑战,在坚强智能电网建设过程中,必须考虑区域差异和普遍服务的社会责任及经营需求.

### 4.4 电力改革尚未完善

相对于其他工业,中国电力行业的市场化改革起步较晚.电网虽然已经实现政企分开、厂网分离,但是由于缺少市场竞争,在输电、配电、售电方面仍然存在不少问题.目前我国电价仍由发改委决定,电网企业购售电价空间有限,且电网企业主、辅业并未完全分离,企业经营难度也因此增加.另外,由于电力改革尚未完善,服务机制尚不健全,电网企业实际承担了较多的服务社会的责任,如落后地区的城网改造、“村村通电”工程、居民用电无偿维修服务等,因此负担较重.

## 5 中国智能电网的发展建议

由于国情、出发点和认知的不同,世界各国智能电网的发展和实施也各具特色.中国智能电网的发展必须根据中国特色进行规划实施,

结合国内特点,适应实际需求,加强统一协调规划,强化基础支撑建设,实现跨越发展.既要立足于目前处于发展期的现实,又要兼顾未来成熟期的前景;既要满足近期的需求,又要适应未来的要求.

### 5.1 提高电网投资决策水平和规划水平

智能电网发展需要加大对电网资产的投资,然而我国目前这方面投资的实际情况与要求存在较大差距:其一,电网企业盈利水平还不高,自我资金筹措能力有限;其二,由于目前电网企业资产负债率较高,若要加快电网发展,企业的财务风险会进一步增加;其三,增加电网规划和建设的难度及费用也受制于土地资源和环保压力.

因此,如何做到资金和相关资源的合理利用,保证智能电网规划与建设的科学性、合理性和投资的有效性,对智能电网的发展非常重要<sup>[44]</sup>.

综上所述,在智能电网投资方面,政府部门应发挥主导作用,带动全社会共同参与投资,对智能电网的投资实行有效的分摊机制.同时,在决策方面,应在考虑用电需求增长的同时,通过掌握更加精确详细的电网运行历史数据,深入了解客户的需求,从而更为精细化地设计规划新增或更换设备.另外,要减少为保证高峰负荷而付出的高昂投资和代价,可通过分时电价、削峰填谷等方式解决电力供需矛盾.

### 5.2 提高故障处理水平

电网主网的规模随着电力需求的不断增长而持续扩大,复杂度也不断提高,为保证安全运行,先进的技术和管理手段的应用非常重要.在配网方面,用户对用电可靠性的要求越来越高,而中国的配网设备存在老化现象严重、结构不合理等问题,这也是制约电网发展的因素.

对于智能电网的发展,在预防方面,可以通过远程设备监视减少故障的发生;运行中对检

修计划进行优化以减少计划停电;故障发生后,通过充分的信息支持,对故障进行快速定位、隔离,迅速恢复供电,以提高故障处理水平.

### 5.3 提高改善资产运营、维护、管理水平

随着新型智能设备越来越多地投入使用,中国电网传统上定期检修的方式已难以满足新设备运行的要求.如何在资产规模不断扩大而运营、维护人员规模不变甚至减少的情况下降低运营、维护成本、确保运营、维护质量,既减少或避免“过修、过试”现象,又能准确合理地评价设备的健康水平,这对创新资产运维和管理模式提出了新的要求.

为了解决这一难题,需要积极开展高级计量体系(AMI)的研究.智能电表是一种分布于电网终端的传感器和量测点<sup>[45]</sup>,它不仅能为电网的运行和资产管理带来巨大效益,提供电网用户的测量值,也可有效提高用户对实时电力市场的参与程度,应积极研制并推广应用.

### 5.4 加强需求侧管理

随着中国经济社会的发展,电力营销的精细化也变得更为重要.电网需要掌握更详细、更大范围的系统运行状态,更详细全面的客户计量信息,以提高用户服务水平,缩短电费回收时间,加强需求侧管理<sup>[46-48]</sup>,减低运营成本.

此外,加强智能电网需求侧管理,离不开家庭局域网的建设和智能家电接口的标准化<sup>[49-50]</sup>.

### 5.5 加强标准体系建设

现有的电网技术标准难以为智能电网提供足够的技术依据<sup>[51-52]</sup>,因此与智能电网相适应的标准体系的建立显得至关重要.智能电网的国际标准由美国国家标准与技术研究院、电器电子工程师学会和国际电工委员会等十几个组织共同制定,包括电力工程、信息技术和互通协议3个方面的智能电网标准和互通原则.中国的标准则是由中国电力科学研究院主导制定.

由于国际技术垄断,中国需要立足于国内实际,发展出一种新的模式,设计出比过去更高效、更便捷、更友好的智能电网,形成既兼顾国际,又具有自身特色的标准.进而细分国际市场,并能够引导国内相关产业发展.中国必须提升智能电网水平,加强标准体系建设,引导产业发展,积极参与国际竞争.

## 6 结语

随着经济社会的发展,数字化程度越来越高,对供电可靠性和电能品质提出了更高的要求,因此智能电网成为历史发展的必然.智能电网的研究和建设是一项高度复杂的系统工程,中国智能电网的研究和建设应博采各国之长,既要结合中国电网自身的特点及现有硬件设施和管理系统发展水平,也要考虑到远期相关技术的发展方向;既要考虑电网规划、建设、改造和技术升级等硬件提升,也要满足运行控制、资产管理、用户管理等方面的需求.在此基础上,通过电力流、业务流、信息流的一体化融合,实现多元化电源的灵活接入,以方便各阶梯电力用户的使用,加快实现整个电网在运行控制和管理维护上的智能化,最终建成具有中国特色、领先于国际的国家级智能电网.

### 参考文献:

- [1] EPRI. 1014600 electricite de France research and development, profiling and mapping of intelligent grid R&D programs [R]. Palo Alto, CA: EPRI, 2006.
- [2] European Commission. European technology platform smart grids: vision and strategy for Europe's electricity networks of the future [EB/OL]. (2008 - 10 - 10) [2015 - 05 - 10]. [http://ec.europa.eu/research/energy/pdf/smartgrids\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/research/energy/pdf/smartgrids_en.pdf).
- [3] Global Environment Fund & Centre for Smart Energy. The emerging smart grid [R]. 2 Edition. Washington: Global Environment Fund, 2006.
- [4] EPRI. Intelligrid: smart power for the 21st century [R]. Palo Alto, USA: EPRI, 2006.
- [5] U. S. Department of energy. Office of electricity delivery and energy reliability. The smart grid: an introduction [EB/OL]. (2009 - 11 - 03) [2015 - 05 - 10]. <http://www.oe.energy.gov/1165.htm>.
- [6] 国网能源研究院. 2013 国内外智能电网发展分析报告 [M]. 北京: 中国电力出版社, 2013.
- [7] 国网能源研究院. 2014 国内外智能电网发展分析报告 [M]. 北京: 中国电力出版社, 2014.
- [8] International Energy Agency, OECD. Technology roadmap smart grids [R]. Paris: [s. n], 2011.
- [9] United States Department of Energy. Smart grid system report [R]. [S. l]: U. S. Department of Energy, 2009.
- [10] VINCENZO G, MELETIOU A, COVRIG C F, et al. Smart grid projects in Europe: lessons learned and current developments [R]. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2013.
- [11] 刘振亚. 智能电网技术 [M]. 北京: 中国电力出版社, 2010.
- [12] 刘振亚. 智能电网与第三次工业革命 [N]. 科技日报, 2013 - 12 - 05 (1).
- [13] 孙伟卿, 王承民, 张焰. 智能化电网中的柔性评价方法与应用 [J]. 电网与清洁能源, 2011, 27(5): 5.
- [14] 中国科学院“构建符合中国国情的智能电网”咨询项目工作组. 中国智能电网的技术和发展 [M]. 北京: 科学出版社, 2013.
- [15] HU J, ZHU J, PLATT G. Smart grid—the next

- generation electricity grid with power flow optimization and high power quality [C] // Proc IEEE Int Conf Elect Mach Syst, Beijing: IAS IEEE, 2011: 1-6.
- [16] FANG X, YANG D, XUE G. Evolving smart grid information management cloud ward: a cloud optimization perspective [J]. IEEE Trans Smart Grid, 2013, 4(1): 111.
- [17] WANG P, RAO L, LIU X, et al. Dynamic data center operations with demand-responsive electricity prices in smart grid [J]. IEEE Trans Smart Grid, 2012, 3(4): 1743.
- [18] 张东霞, 姚良忠, 马文媛. 中外智能电网发展战略[J]. 中国电机工程学报, 2013, 33(31): 1.
- [19] GELAZANSKAS L, GAMAGE K A A. Demand side management in smart grid: a review and proposals for future direction [J]. Sustainable Cities and Society, 2014, 11(2): 22.
- [20] 李乃湖, 倪以信. 智能电网及其关键技术综述[J]. 南方电网技术, 2010, 4(3): 110.
- [21] 余贻鑫. 智能电网的技术组成和实现顺序[J]. 南方电网技术, 2009, 3(2): 1.
- [22] 余贻鑫, 秦超, 栾文鹏. 智能电网基本理念阐释[J]. 中国科学: 信息科学, 2014, 44(6): 694.
- [23] 王庆红. 智能电网研究综述[J]. 广西电力, 2009, 32(6): 1.
- [24] 余贻鑫, 栾文鹏. 面向 21 世纪的智能电网 [N]. 科学时报, 2010-09-06(B3).
- [25] 余贻鑫, 栾文鹏. 智能电网述评[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(34): 1.
- [26] LIANG H, TAMANG A K, ZHUANG W H, et al. Stochastic information management in smart grid [J]. IEEE in communications surveys & tutorials, 2014, 16(3): 1746.
- [27] POPEANGA J. Cloud computing and smart grids [J]. Database Syst, 2012, 3(3): 57.
- [28] GUO Y, PAN M, FANG Y. Optimal power management of residential customers in the smart grid [J]. IEEE Trans Parallel Distrib Syst, 2012, 23(9): 1593.
- [29] FANG X, MISRA S, XUE G, et al. Smart grid the new and improved power grid: a survey [J]. IEEE Commun Surv Tuts, 2012, 14(4): 944.
- [30] YANG Z, YU S, LOU W, et al. Privacy-preserving communication and precise reward architecture for V2G networks in smart grid [J]. IEEE Trans Smart Grid, 2011, 2(4): 697.
- [31] United States Department of Energy. Grid 2030: a national vision for electricity's second 100 year [R]. [S. 1]: United States Department of Energy Office of Electric, 2003.
- [32] 肖世杰. 构建中国智能电网技术思考[J]. 电力系统自动化, 2009, 33(9): 1.
- [33] 常康, 薛峰, 杨卫东. 中国智能电网基本特征及其技术进展评述[J]. 电力系统自动化, 2009, 33(17): 10.
- [34] 德国国际合作机构. 中国智能电网发展监管路径研究报告 [R]. [出版地不详]: 国家能源局, 德国联邦经济合作与发展部, 2014.
- [35] 刘振亚. 中国电力与能源 [M]. 北京: 中国电力出版社, 2012.
- [36] 王明俊. 智能电网与智能能源网 [J]. 电网技术, 2010, 34(10): 1.
- [37] 余贻鑫. 智能电网的基本理念 [J]. 天津大学学报 (自然科学与工程技术版), 2011, 44(5): 377.
- [38] 吴俊勇. 智能电网的核心内涵和技术框架 [J]. 电力电子, 2010(1): 55.
- [39] JOHN M, MARK M G, DON D, et al. Strategic R&D opportunities for the smart grid [R]. [S. 1]: Metering and Smart Energy, 2013.



- [40] 邱剑,王慧芳,陈志光,等. 智能变电站自动化系统有效度评估模型研究[J]. 电力系统自动化,2013,37(9):1.
- [41] 祖卫华,刘莉. 智能微电网控制策略浅析[J]. 沈阳工程学院学报(自然科学版),2012,8(3):204.
- [42] 刘科研,盛万兴,张东霞,等. 智能配电网大数据应用需求和场景分析研究[J]. 中国电机工程学报,2015,35(2):287.
- [43] 刘小聪,王蓓蓓,李扬,等. 智能电网下计及用户侧互动的发电日前调度计划模型[J]. 中国电机工程学报,2013,33(1):30.
- [44] Executive Office of the President, National Science and Technology Council. U. S. A policy framework for the 21st century grid: a progress report[EB/OL]. (2013 - 01 - 10) [2015 - 05 - 10]. [http://www.whitehouse.gov/sites/default/files/microsites/ostp/2013\\_nstc\\_grid.pdf](http://www.whitehouse.gov/sites/default/files/microsites/ostp/2013_nstc_grid.pdf).
- [45] 王思彤,周晖,袁瑞铭,等. 智能电表的概念及应用[J]. 电网技术,2010(4):17.
- [46] 田世明,王搭宿,张晶. 智能电网条件下的需求响应关键技术[J]. 中国电机工程学报,2014,34(22):3576.
- [47] 史梦洁,韩笑,程志艳,等. 面向电力需求侧的大数据应用研究分析[J]. 供用电,2014,31(12):20.
- [48] 张钦,王锡凡,王学建. 需求侧实时电价下供电商购售电风险决策[J]. 电力系统自动化,2010,34(3):22.
- [49] 张新昌,周逢权. 智能电网引领智能家居及能源消费革新[J]. 电力系统保护与控制,2014,42(5):59.
- [50] 高志远,曹阳,朱力鹏. 智能变电站未来发展的分析方法研究[J]. 电网与清洁能源,2013,29(2):11.
- [51] 张健,蒲天骄,王伟,等. 智能电网示范工程综合评价指标体系[J]. 电网技术,2011,35(6):5.
- [52] 王益民. 坚强智能电网技术标准体系研究框架[J]. 电力系统自动化,2010,34(22):1.

(上接第46页)

- [9] 中国国家标准化管理委员会. 烟丝整丝率、碎丝率测定方法:YC/T 178—2003[S]. 北京:中国标准出版社,2003.
- [10] 国家烟草专卖局. 卷烟工艺测试与分析大纲[M]. 成都:四川大学出版社,2004.
- [11] 中国国家标准化管理委员会. 烟草及烟草制品 水溶性糖的测定 连续流动法:YC/T 159—2002[S]. 北京:中国标准出版社,2002.
- [12] 中国国家标准化管理委员会. 烟草及烟草制品 总植物碱的测定 连续流动法:YC/T 160—2002[S]. 北京:中国标准出版社,2002.
- [13] 中国国家标准化管理委员会. 烟草及烟草制品 钾的测定 火焰光度法:YC/T 173—2003[S]. 北京:中国标准出版社,2003.
- [14] 中国国家标准化管理委员会. 烟草及烟草制品 氯的测定 连续流动法:YC/T 162—2002[S]. 北京:中国标准出版社,2002.
- [15] 中国国家标准化管理委员会. 烟草在制品 感官评价方法:YC/T 415—2011[S]. 北京:中国标准出版社,2011.



引用格式:和萍,史峰,耿斯涵,等. 风电并网容量与消纳模式对互联电网小干扰稳定性的影响[J]. 轻工学报,2016,31(2):66-73.

中图分类号:TM712 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.2.009

文章编号:2096-1553(2016)02-0066-08

# 风电并网容量与消纳模式对互联电网小干扰稳定性的影响

## Impacts of wind power integration capacity and accommodation on small signal stability of interconnected power systems

和萍,史峰,耿斯涵,崔光照

HE Ping, SHI Feng, GENG Si-han, CUI Guang-zhao

### 关键词:

互联电力系统; 风电并网; 风电消纳模式; 小干扰稳定性

郑州轻工业学院 电气信息工程学院, 河南 郑州 450002

College of Electrical and Information Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China

### Key words:

interconnected power system; wind power integration; wind power accommodation mode; small signal stability

摘要:针对风电并网容量与消纳模式对互联电网小干扰稳定性的影响问题,基于完整的双馈风力发电机组模型,采用特征根分析和时域仿真分析方法,以两区域4机系统为例,分析了不同风机出力、不同消纳模式下系统振荡模式和动态响应曲线.结果表明,风电机组并网能够增强互联电力系统的阻尼比,风电机组处于本地消纳模式时有利于减小区域间的低频振荡.

收稿日期:2015-12-15

基金项目:国家自然科学基金项目(51507157);郑州轻工业学院博士科研基金项目(2014BSJJ043);郑州轻工业学院青年骨干教师项目

作者简介:和萍(1980—),女,河南省鄢陵县人,郑州轻工业学院讲师,博士,主要研究方向为电力系统稳定性分析控制、风电并网等.

通信作者:崔光照(1957—),男,河南省洛宁县人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为电力系统运行分析与控制.

**Abstract:** Aiming at the impacts of wind power integration capacity and accommodation on small signal stability of interconnected power systems, based on the comprehensive model of the doubly fed induction generator (DFIG), detailed analysis of different wind turbine output and accommodation, the system oscillation mode and dynamic response curve under accommodation mode were carried out on a two-area four generators system by using the eigenvalue analysis and dynamic time-domain simulation. Results showed that wind turbine generator accommodation could increase the damping of interconnected power system and decrease low frequency oscillation in mode of accommodation on distance.

## 0 引言

随着生态环境的恶化及化石能源的逐渐枯竭,对新能源的开发和利用已经成为当下能源科学技术研究的热点<sup>[1]</sup>.风能具有可再生、零污染、储量丰富等特点,其在保护环境、缓解能源危机、可持续发展等方面的优势越来越明显<sup>[2-3]</sup>.但风电与火电、水电、核电不同,它受气候、地域、季节等自然环境的制约,电力不太集中,须大规模集中并网方能为产业提供电能,这就带来了互联系统的安全稳定尤其是区域间的低频振荡问题<sup>[4-5]</sup>.

近年来,国内外针对风电场并入电网后电力系统的稳定问题做了大量研究<sup>[6-20]</sup>.风电机组并网对电力系统阻尼特性影响的研究由 J. G. Siootweg 等<sup>[6]</sup>在 2003 年最先发起.随后大量文献<sup>[7-12]</sup>多集中在采用特征值分析法研究风电并网对系统低频振荡及小干扰稳定性的影响等方面;文献[13]考虑并网容量的不同,分析了 WSCC 3 机 9 节点中双馈风电机组并网后对电力系统低频振荡特性的影响;文献[14]以北欧电网实际模型为例,从区域间振荡模态角度分析了不同类型的风电机组对互联系统的影响;文献[15-16]认为单机大容量是风电未来发展的主要趋势,并分析了在不同风况和系统容量下风电并网对系统稳定性的影响;文献[17-18]分别以通辽电网和京津唐电网风电基地并网方案为例,针对风电场集中并网后系

统运行情况及控制对策进行了阐述.

在实际风电投运系统中,风电场接入电网的消纳方式一般有两种:一是当风电场容量较小时,作为一种分布式电源分散接入地区配电网,以就地方式消纳;二是当风电场容量较大时,作为集中开发风电基地接入高压输电通道,以远方输送方式消纳,如海上风电,以及类似内蒙古、张家口、酒泉等  $10^7$  kW 级风电基地.

虽然针对风电并网对电力系统安全性和稳定性的影响已取得了一些研究成果,然而,目前文献对于综合考虑并网容量和风电消纳方式对互联系统小干扰稳定性的影响尚缺乏整体研究.本文拟以文献[6-16]的成果为基础,构建基于双馈感应发电机 DFIG (Doubly Fed Induction Generator) 的风电机组数学模型,研究风电并网容量与消纳方式对互联电网小干扰稳定性的影响,以期为全面分析互联系统风电场入网规划和运行提供参考.

## 1 风电机组数学模型

本文以目前应用最广泛的基于双馈感应发电机的风电机组为对象,构建其动态模型框图,如图 1 所示. DFIG 定子直接与电网相连,而转子经脉宽调制变换器与系统相连,以实现有功、无功的解耦控制.其中,  $v$  为风速;  $T_m$  和  $T_e$  分别为风机输出机械转矩和发电机转子机械电磁转矩;  $\omega_l$  和  $\omega_g$  分别为风力机转速和发电机转速;  $\theta_g$  为发电机转子角;  $\beta$  为桨距角,  $\beta_{ref}$  为桨距角

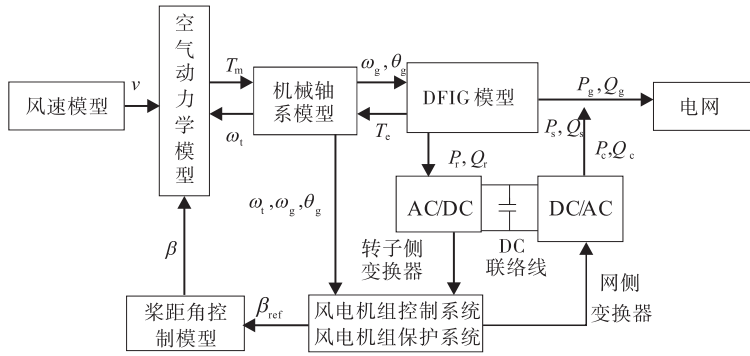


图1 风电机组动态模型框图

Fig. 1 The dynamic model configuration of wind turbine generator

参考值;  $P$  和  $Q$  为有功功率和无功功率, 其中下标  $s$  表示定子发出功率,  $r$  表示转子发出功率;  $P_c$  和  $Q_c$  为网侧变换器从电网吸收的有功功率和无功功率;  $P_g$  和  $Q_g$  为双馈电机风电系统流入电网的有功功率和无功功率。

### 1.1 空气动力学模型

由流体力学可知, 风功率

$$P_w = 0.5\rho\pi R^2 v^3$$

式中,  $R$  为叶片半径,  $\rho$  为空气密度,  $P_w$  为当风吹过风机叶片前所具有的风能. 风能转化为机械能的多少取决于风能利用系数  $C_p$ , 由贝茨理论可知,  $C_p$  最大值为 0.593, 则

$$P_M = C_p P_w = 0.5\rho\pi R^2 C_p(\lambda, \beta) v^3$$

式中,  $P_M$  为风机捕获的风能, 叶尖速比  $\lambda = \omega R/v$ . 则

$$C_p(\lambda, \beta) = 0.22(116/\lambda_0 - 0.4\beta - 5)e^{-\frac{12.5}{\lambda}}$$

其中,  $\lambda_0 = 1 / \left( \frac{1}{\lambda + 0.88\beta} - \frac{0.035}{1 + \beta^3} \right)$ , 由上式可知, 风能利用系数  $C_p(\lambda, \beta)$  是叶尖速比和桨距角的函数, 风机性能曲线如图 2 所示。

由图 2 可见, 当  $\beta$  逐渐增大时,  $C_p(\lambda)$  明显减小. 若  $\beta$  保持不变,  $C_p$  则只与  $\lambda$  有关, 可以用一条  $C_p(\lambda)$  曲线来描述. 由此可推导出风速与机械转矩的关系为

$$T_m = 0.5\rho\pi C_p(\beta, \lambda) R^3 v^3 / \lambda$$

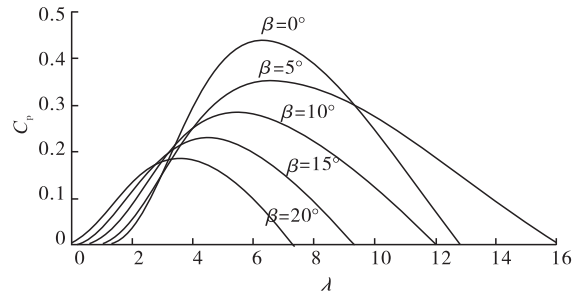


图2 风机的性能曲线

Fig. 2 Property curves of wind turbine

### 1.2 轴系模型

传动装置一般采用两质量模块<sup>[7]</sup>模型, 其轴系模型可表示为

$$\begin{cases} \frac{d\omega_g}{dt} = \frac{1}{2H_g}(T_{sh} - T_c - D_t\omega_g) \\ \frac{d\theta_t}{dt} = \omega_b(\omega_t - \omega_g) \\ \frac{d\omega_t}{dt} = \frac{1}{2H_t}(T_m - T_{sh}) \end{cases}$$

式中,  $H_t$  和  $H_g$  分别为风机和发电机的惯性时间常数,  $\theta_t$  和  $\omega_b$  分别为轴系扭曲角度和系统同步转速,  $D_t$  为风机的阻尼系数,  $T_{sh}$  为风机轴系转矩。

### 1.3 DFIG 模型

DFIG 采用绕线式异步电机在  $d-q$  坐标系下的标幺制 4 阶模型<sup>[19]</sup>, 即

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{X_s' di_{ds}}{\omega_s dt} = - \left( r_s + \frac{x_s - x_s'}{\omega_s T_0'} \right) i_{ds} + X_s' i_{qs} + v_{ds} - \\ (1 - s_r) e_{ds}' + \frac{1}{\omega_s T_0'} e_{qs}' - \frac{L_m}{L_r} v_{dr} \\ \frac{X_s' di_{qs}}{\omega_s dt} = - \left( r_s + \frac{x_s - x_s'}{\omega_s T_0'} \right) i_{qs} - x_s' i_{ds} + v_{qs} - \\ (1 - s_r) e_{qs}' - \frac{1}{\omega_s T_0'} e_{ds}' - \frac{L_m}{L_r} v_{qr} \\ \frac{de'_{ds}}{dt} = s_r \omega_s e_{qs}' - \omega_s \frac{L_m}{L_r} v_{qr} - \\ \frac{1}{T_0'} [e_{ds}' + (x_s - x_s') i_{qs}] \\ \frac{de'_{qs}}{dt} = -s_r \omega_s e_{ds}' + \omega_s \frac{L_m}{L_r} v_{dr} - \\ \frac{1}{T_0'} [e_{qs}' - (x_s - x_s') i_{ds}] \end{array} \right.$$

式中,  $\Psi_{dr}$  和  $\Psi_{qr}$  分别为转子磁通的  $d$ - $q$  轴分量;  $L_s$  和  $L_r$  分别为定子自感和转子自感;  $r_s$ ,  $r_r$ ,  $x_s$ ,  $x_s'$  分别为定子电阻、转子电阻、定子电抗和定子暂态电抗;  $e'_{ds}$  和  $e_{qs}'$  为后暂态电势的  $d$ - $q$  轴分量;  $T_0'$  为转子时间常数;  $i_{ds}$ ,  $i_{qs}$  为定子电流的  $d$ - $q$  轴分量;  $v_{ds}$ ,  $v_{qs}$  和  $v_{dr}$ ,  $v_{qr}$  分别为定子电压和转子电压的  $d$ - $q$  轴分量。

#### 1.4 桨距角模型

为了使风轮机输出平稳并提高风能转换效率,通常桨距角的控制模型见式①,框图如图3所示。

$$\frac{d\beta}{dt} = \frac{t}{T_\beta} (\beta_{ref} - \beta) \quad (1)$$

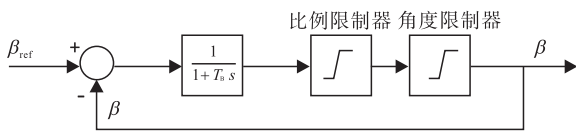


图3 桨距角控制系统模型图

Fig. 3 Control diagram of pitch control strategy

#### 1.5 变换器模型

DFIG 励磁电压由机侧变换器提供,网侧变换器电容电压由直流调节系统控制维持;2个

变换器的直流侧由共同的电容器 DC 提供电压支撑.其功率方程可以表示为

$$\left\{ \begin{array}{l} P_r = P_g + P_{DC} \\ P_r = v_{dr} i_{dr} + v_{qr} i_{qr} \\ P_g = v_{dg} i_{dg} + v_{qg} i_{qg} \\ P_{DC} = v_{DC} i_{DC} = -C v_{DC} dv_{DC}/dt \end{array} \right. \quad (2)$$

式中,  $P_{DC}$  为 DC 联络线有功功率;  $i_{dr}$  和  $i_{qr}$  为转子电流的  $d$ - $q$  轴分量;  $i_{dg}$ ,  $i_{qg}$  和  $v_{dg}$ ,  $v_{qg}$  分别为网侧变换器电流和电压的  $d$ - $q$  轴分量;  $i_{DC}$  和  $v_{DC}$  分别为电容器 DC 的电流和电压;  $C$  为电容量。

由式②可得

$$C v_{DC} \frac{dv_{DC}}{dt} = v_{dg} i_{dg} + v_{qg} i_{qg} - (v_{dr} i_{dr} + v_{qr} i_{qr})$$

## 2 系统小干扰稳定性分析

小干扰稳定性表征电力系统在遭受小干扰后维持同步运行的能力.在含风电机组或有风电并网的电力系统小干扰稳定性研究中,小干扰稳定分析通常以线性系统理论和 Lyapunov 第一定律为理论基础,将描述电力系统动态特性的微分-代数方程在稳定运行点  $(x_0, y_0)$  处线性化,线性化后的电力系统模型用状态空间形式表示为

$$\Delta \dot{x} = A \Delta x$$

式中,  $\Delta x$  为描述系统动态特性的状态变量增量,  $A$  为系统的状态矩阵.后续根据  $A$  的特征值和特征向量判断系统的小干扰稳定性。

对于复特征值  $\lambda = \sigma + j\omega$ , 相应的振荡频率  $f = \omega/2\pi$ , 其对应的阻尼比定义为

$$\xi = -\frac{\sigma}{\sqrt{\sigma^2 + \omega^2}} \quad (3)$$

参与因子可用来描述状态变量与模态之间的关联程度,第  $i$  个状态变量对第  $j$  个特征根的参与因子

$$P_{ij} = \frac{w_{ij} v_{ji}}{w_j^T v_j}$$

其中,对任一特征值  $\lambda_i$ , 当  $n$  列向量  $w_i$  满足  $Aw_i = \lambda_i w_i (i = 1, 2, \dots, n)$  时,  $w_i$  称为  $\lambda_i$  的右特征向量; 当  $n$  行向量  $v_i$  满足  $v_i A = v_i \lambda_i (i = 1, 2, \dots, n)$  时,  $v_i$  称为  $\lambda_i$  的左特征向量.

### 3 算例分析

#### 3.1 算例

本文选用图 4 所示的两区域 4 机系统,该系统包括由一条弱联络线连接的两个区域系统,每个区域都有两台紧密耦合的机组,具体参数见文献[21]. 在实际风电并网系统中,风电场一般含有数台风电机组,本研究为了简化分析,采用单台风电机组模型作为风电场的集总模型来模拟整个风电场.

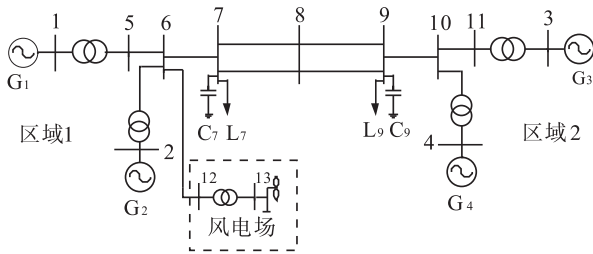


图 4 两区域 4 机系统示意图

Fig. 4 Two-area four generators system

#### 3.2 风机并网容量对系统的影响

初始系统 3 个 PV 节点发出的有功功率均为 700 MW, 逐步增加风电机组的出力至 40 MW, 100 MW, 130 MW, 为保证联络线传输功率不变, 调整相应母线 2 处或 4 处同步机组出力. 表 1 为不同风机出力系统的部分特征根, 表中渗透率指风机出力占总负荷的百分比, 相关机组由式③计算的相关因子得到. 风机出力 100 MW 时系统全部特征根分布如图 5 所示.

由表 1 可知, 风电机组并网前系统有两个局域振荡模式(模式 1 和模式 2), 以及一个区域间振荡模式(模式 3); 风电机组并网后, 系统增加了一个新的局部振荡模式(模式 4) 和与风机相关的模式(模式 5). 原有的振荡模式中, 模

表 1 不同风机出力下系统的部分特征根

Table 1 Eigenvalues of system with different wind turbine output

风机出力/MW	渗透率/%	模式	特征根	频率/Hz	阻尼比	相关机组
0	0	1	$-0.766 4 \pm 6.646 0$	1.064 8	0.114 6	$G_1, G_2$
		2	$-0.979 1 \pm 6.744 1$	1.084 6	0.143 7	$G_3, G_4$
		3	$-0.414 2 \pm 4.255 6$	0.680 5	0.096 9	$G_1, G_3$
40	1.36	1	$-0.775 9 \pm 6.651 7$	1.065 8	0.115 9	$G_1, G_2$
		2	$-0.974 4 \pm 6.752 5$	1.085 8	0.142 8	$G_3, G_4$
		3	$-0.412 5 \pm 4.311 5$	0.689 3	0.095 2	$G_1, G_3$
		4	$-0.355 8 \pm 1.061 1$	0.700 9	0.317 9	$G_1, G_3$
		5	-5.800 6	0	1	DFIG
100	3.41	1	$-0.817 8 \pm 6.585 5$	1.056 2	0.123 2	$G_1, G_2$
		2	$-0.974 9 \pm 6.759 6$	1.087 0	0.142 8	$G_3, G_4$
		3	$-0.412 3 \pm 4.320 3$	0.690 7	0.095 0	$G_1, G_3$
		4	$-0.373 2 \pm 1.092 3$	0.711 1	0.323 3	$G_1, G_3$
		5	-6.351 0	0	1	DFIG
130	4.43	1	$-0.840 4 \pm 6.542 9$	1.049 9	0.127 4	$G_1, G_2$
		2	$-0.976 9 \pm 6.762 6$	1.087 5	0.142 9	$G_3, G_4$
		3	$-0.414 0 \pm 4.319 7$	0.690 7	0.095 4	$G_1, G_3$
		4	$-0.342 4 \pm 0.846 6$	0.145 3	0.374 9	$G_1, G_3$
		5	-53.278 1	0	1	DFIG

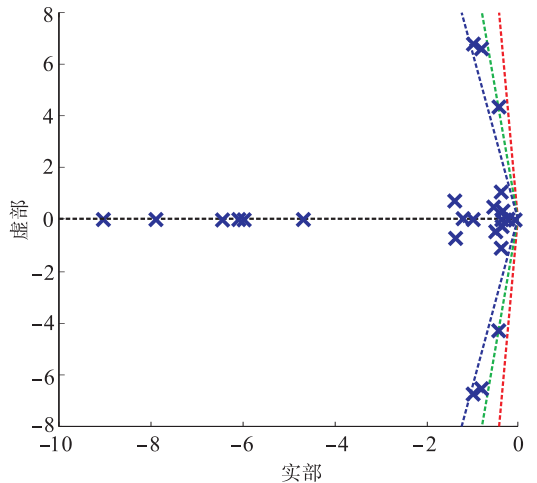


图 5 风机出力 100 MW 时特征根分布情况

Fig. 5 Distribution of eigenvalues with 100 MW wind turbine output

式 1 和模式 2 的阻尼比在风电并网后有所提升, 随着并网容量的增加, 阻尼比也随之增加; 模式 3 的阻尼比先下降之后又有所回升.

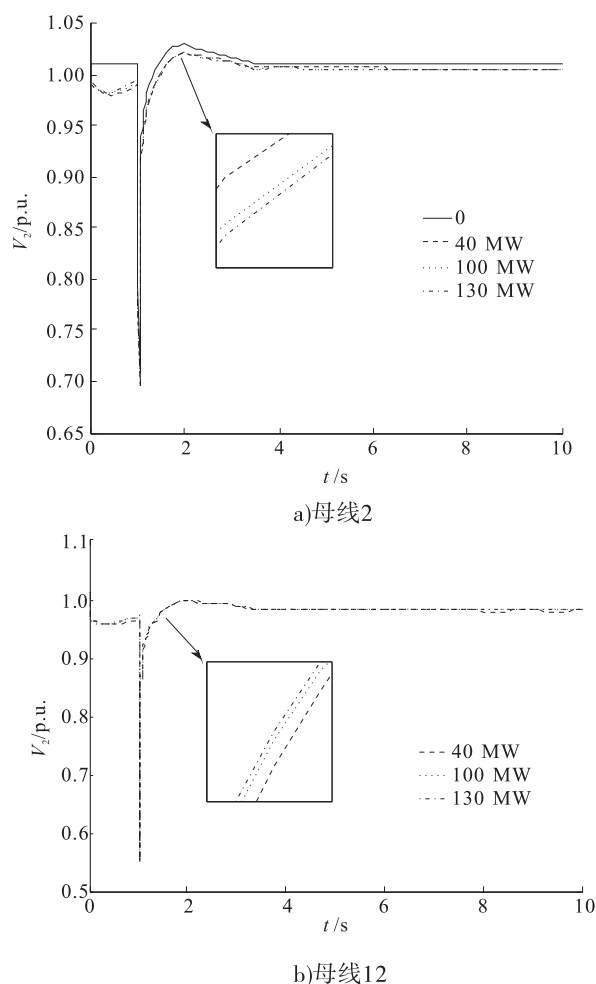


图6 不同风机并网容量时母线电压响应曲线

Fig. 6 Response curve of bus voltage with different wind turbine output

当系统在 1 s 时母线 8 发生短路,不同风机并网容量下母线电压响应曲线如图 6 所示,2<sup>#</sup>机组响应曲线如图 7 所示。

图 6 给出了母线 2 及母线 12 电压变化曲线,可以看出:在没有风机并网时,故障前母线 2 电压稳定,出现故障时发生突降;并入风机时故障前电压出现小幅下降之后再回升,在出现故障时突降.故障切除后电压回升,并超过额定电压之后回落至稳定运行,通过对比可以发现并入风机后母线 2 的电压比无风机时有所下降.由母线 12 电压曲线可知,风机在故障发生的瞬间电压突降,故障被切除后先回升后小幅降落至稳定运行。

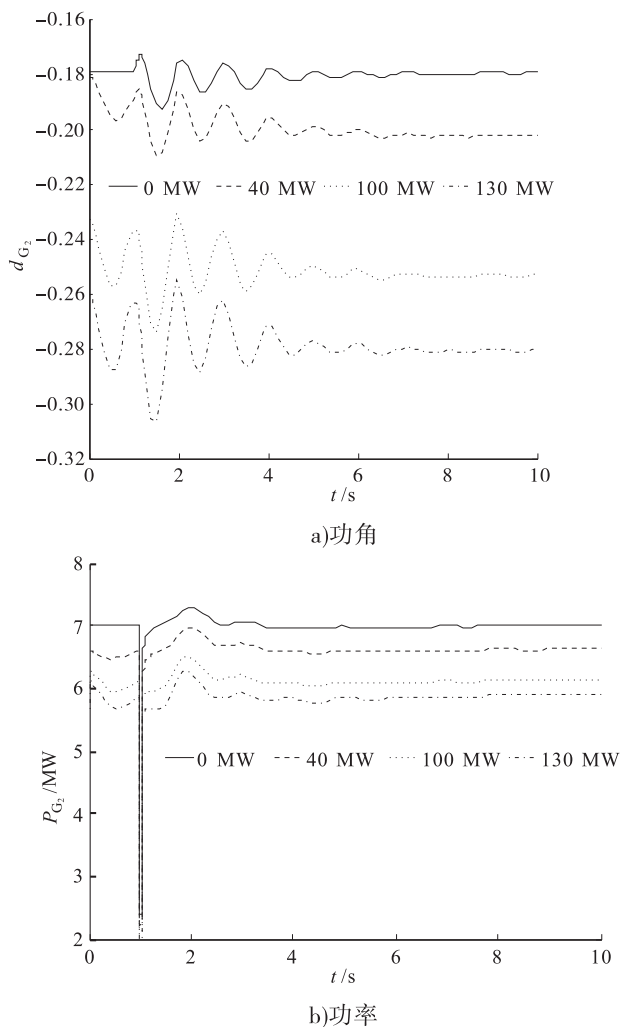
图7 不同风机并网容量时2<sup>#</sup>机组响应曲线Fig. 7 Response curve of unit  $G_2$  with different wind turbine output

图 7 中功角响应曲线取 1<sup>#</sup>机组功角为参考值,由曲线可以看出,2<sup>#</sup>机组在没有风电并网时故障前的功角与 1<sup>#</sup>机组保持同步,故障后发生波动并在 7 s 后恢复同步.随着风电并网容量的增加,2<sup>#</sup>机组功角波动也随之增大。

### 3.3 不同消纳模式对系统稳定性的影响

改变风机并网位置,由原来的与母线 2 并联改为与母线 4 并联,风机出力为 100 MW.此时联络线功率由区域 1 向区域 2(母线 7 流向母线 9)传输,则风机为本地消纳模式.与 3.2 相同工况下,可得到表 2 所示的特征根和图 8 所示的响应曲线。

对比表 1 和表 2 可知,在本地消纳模式下,1#和2#机组之间的局域振荡模式阻尼比下降;3#和4#机组之间的局域振荡模式以及1#和3#机组之间的区域振荡阻尼比均有提升.由此可以得出,风电机组处于本地消纳模式时有利于减小

小区域间的低频震荡.

由图 8 所示响应曲线与图 6,图 7 对比可以看出,本地消纳模式的母线电压响应与远方消纳模式相似.与风机并联的 4#机组功角振荡幅度减小,但振荡时间有所增加.由 4#机组的功率曲线可以看出,故障切除后 4#机组的功率先回升之后又下降,最后经历振荡并保持稳定运行.

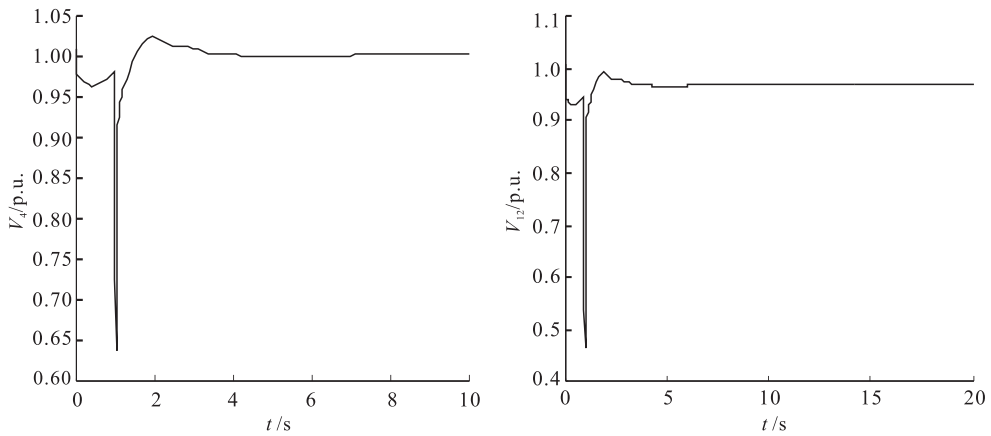
表 2 风机在母线 4 并网时系统部分特征根

Table 2 Eigenvalues of system with wind turbine integrated at bus 4

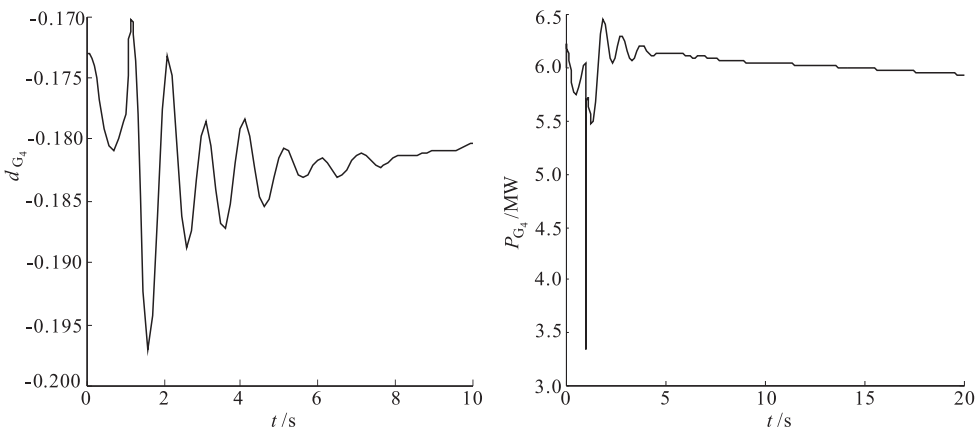
风机出力/MW	模式	特征根	频率/Hz	阻尼比	相关机组
100	1	-0.759 7 ± 6.662 8	1.067 3	0.113 3	G <sub>1</sub> , G <sub>2</sub>
	2	-1.056 5 ± 6.653 5	1.072 2	0.156 8	G <sub>3</sub> , G <sub>4</sub>
	3	-0.420 9 ± 4.314 6	0.689 9	0.097 1	G <sub>1</sub> , G <sub>3</sub>
	4	-0.292 8 ± 0.790 7	0.134 2	0.347 3	G <sub>1</sub> , G <sub>3</sub>
	5	-108.744 8	0	1	DFIG

### 4 结论

为研究综合考虑并网容量和风电消纳模式对互联系统小干扰稳定性的影响,基于双馈感应发电机风电机组模型,以两区域 4 机系统为例,分析了不同风电出力、不同消纳模式下系统



a) 不同母线电压响应曲线



b) G<sub>4</sub>响应曲线

图 8 本地消纳模式下系统响应曲线

Fig. 8 Response curve of system with accommodation on distance



振荡模式和动态响应曲线,得出如下结论.

1) 调节风电机组输出功率,同时调节同步发电机的输出功率,保持系统联络线传输功率不变,系统的阻尼比随着风电并网容量的增加呈现上升趋势.

2) 改变风机的并网位置,本地消纳模式下系统区域间低频振荡的阻尼比比远方消纳模式高,风电的本地消纳模式较为有利.

3) 风电并网后,与风机并联的同步电机功角波动随着风机出力增大而增大,风电场的加入对系统功角波动有一定影响.

### 参考文献:

[1] 张海龙. 中国新能源发展研究[D]. 长春: 吉林大学, 2014.

[2] 刘志远, 彭秀芳, 冯莉黎. 风电场风能资源储量和技术开发量估算方法[J]. 中国电力, 2015, 48(6): 45.

[3] ABDULLAH A, FEKIH A. An overview of the current state of wind energy technology development in the US[C] // GREENTECH'13 Proceedings of the 2013 IEEE Green Technologies Conference, Washington DC: IEEE Computer Society, 2013: 120 - 126.

[4] 杨东俊, 李继升, 丁坚勇, 等. 大区互联电网振荡频率特性分析[J]. 华中电力, 2012, 25(1): 71.

[5] 孙正龙, 王雨薇. 浅谈互联电网低频振荡的分析与控制方法[J]. 黑龙江科技信息, 2015, 36: 180.

[6] SIOTWEG J G, KLING W L. The impact of large scale wind power generation on power system oscillations [J]. Electric power systems research, 2003, 67(1): 9.

[7] 关宏亮. 大规模风电接入电力系统的小干扰稳定性分析[D]. 北京: 华北电力大学, 2008.

[8] 邓卫, 唐西胜, 齐智平. 异步风力发电机对微网稳定性的影响与对策[J]. 中国电机工程学报, 2011, 31(1): 32.

[9] YANG L H, YANG G Y, XU Z, et al. Optimal controller design of a doubly-fed induction generator wind turbine system for small signal sta-

bility enhancement [J]. IET generation, transmission and distribution, 2010, 4(5): 579.

- [10] 常勇, 徐政, 郑玉平. 大型风电场接入系统方式的仿真比较[J]. 电力系统自动化, 2007, 31(14): 70.
- [11] MISHRA Y, MISHRA S, LI F, et al. Small signal stability analysis of a DFIG-based wind power system under different modes of operation[J]. IEEE trans on energy conversion, 2009, 24(4): 972.
- [12] SHI L B, KANG L, NI Y X, et al. Small signal stability analysis with penetration of grid-connected wind farm of PMSG type[J]. Automation of electric power systems, 2012, 36(8): 171.
- [13] 杨黎晖, 马西奎. 双馈风电机组对电力系统低频振荡特性的影响[J]. 中国电机工程学报, 2011, 31(10): 19.
- [14] HAGSTROM E, NORHEIM I, UHLEN K. Large scale wind power integration in Norway and effect on damping in the Nordic grid[J]. Wind energy, 2005, 8(3): 375.
- [15] 熊来红, 单瑞卿, 汪皓钰, 等. 不同风况和系统容量下双馈风机并网谐波特性研究[J]. 电网与清洁能源, 2011, 27(12): 106.
- [16] 于强, 孙华东, 汤涌, 等. 双馈风电机组接入对电力系统功角稳定性的影响[J]. 电网技术, 2013, 37(12): 3399.
- [17] 李付强, 沈卫东, 王彬. 大规模风电并网对京津唐电网的影响和对策分析[J]. 电力技术, 2009(10): 44.
- [18] 杨涛, 郑涛, 迟永宁, 等. 大规模风电外送对电力系统小干扰稳定性影响[J]. 中国电力, 2010, 43(6): 20.
- [19] 汤蕾, 沈沉, 张雪敏. 大规模风电集中接入对电力系统暂态功角稳定性的影响(二): 影响因素分析[J]. 中国电机工程学报, 2015, 35(16): 4043.
- [20] 刘畅, 吴浩, 高长征, 等. 风电消纳能力分析方法的研究[J]. 电力系统保护与控制, 2014, 42(4): 61.
- [21] KUNDUR P. Power system stability and control [M]. New York: McGraw-Hill Inc, 1994.



引用格式:吕彦力,王建军,郝亚萍,等. 太阳能蓄热单元蓄热过程的数值模拟与优化[J]. 轻工学报,2016,31(2):74-80.

中图分类号:TK512+.4 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.2.010

文章编号:2096-1553(2016)02-0074-07

# 太阳能蓄热单元蓄热过程的数值模拟与优化

## Numerical simulation and optimization of solar heat storage unit regenerative process

吕彦力,王建军,郝亚萍,袁培

LYU Yan-li, WANG Jian-jun, HAO Ya-ping, YUAN Pei

### 关键词:

太阳能干燥;相变蓄热;蓄热单元;数值模拟;均匀设计

郑州轻工业学院 能源与动力工程学院,河南 郑州 450002

College of Energy and Power Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China

### Key words:

solar drying; phase change heat storage; heat storage unit; numerical simulation; uniform design

摘要:基于均匀设计方法设计了6个太阳能蓄热装置,将石蜡 RT110 作为相变材料封装于带内翅片的圆柱管蓄热单元内,建立蓄热单元模型并对其蓄热特性进行研究.结果表明:蓄热单元结构及尺寸对相变材料的蓄热速率有较大影响,并且较小的蓄热单元内径、较多的翅片和较大的翅片高度可以显著增加蓄热量;蓄热单元各因素的二阶交互作用对蓄热单元蓄热能力的影响也很大,其中翅片厚度与翅片个数、圆柱内径协同影响蓄热单元的蓄热能力.

收稿日期:2015-11-30

基金项目:国家自然科学基金项目(21446011,51476148);河南省产学研项目(007014)

作者简介:吕彦力(1955—),男,河南省确山县人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为制冷与低温设备的节能技术.

**Abstract:** Based on the uniform design method, six solar heat storage devices were designed, the phase change material of paraffin RT110 was encapsulated in the heat storage unit of cylindrical tube with inner finned, and the heat storage unit model was established and its heat storage properties were investigated. Results showed that the structure and size of the heat storage unit had a great influence on heat storage rate of phase change materials. The smaller the inner diameter, the more the fins and the longer the fin width, the capacity of heat storage was greater. The capacity of heat storage was influenced greatly by the second-order interaction of various factors. The fin width, the fin number and the inside diameter of cylindricity collaboratively affected the capacity of heat storage unit.

## 0 引言

干燥作为一道工序广泛应用于工业生产的各个领域,并且是整个生产工艺中的主要耗能环节之一.传统的干燥工序的能量来源为化石燃料,这种干燥方式的能源利用效率较低.随着环境问题和能源问题的日益严重,人们把目光转向以太阳能为代表的清洁能源,使之成为研究的热点.但是由于季节更替、气象参数、地域变迁、昼夜更替等原因,太阳能的稳定性和连续性受到影响,阻碍了太阳能干燥的使用,因此提高太阳能干燥的稳定性和连续性已成为研究的重点.将蓄热装置加入太阳能干燥系统用以克服太阳能以上的缺点是普遍的做法.

相变蓄热具有较大的蓄热密度,已广泛地应用于蓄热领域.目前关于相变蓄热的研究主要集中在蓄热材料的蓄热特性和蓄热装置的优化等方面<sup>[1]</sup>.朱冬生等<sup>[2]</sup>研究了铝翅片管对相变蓄热材料放热性能的影响,通过将有无翅片的蓄热单元进行对比,发现有无翅片对放热特性影响较大,有翅片的蓄热单元凝固所需的时间比无翅片时减少90%,并且铝片对导热系数小于 $0.5\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 的相变材料的传热过程影响更大;M. Longeon等<sup>[3]</sup>设计了同心套管式蓄热装置,载热介质在中心管内流动,环形区域内填充相变蓄热材料,由中心管外壁延伸出的针形肋深入相变材料内,数值模拟结果与实验结果吻合较好,并发现蓄热器结构对充/放能有复杂的影响;郭茶秀等<sup>[4]</sup>研究了翅片强化板式石

蜡蓄热器的凝固过程,认为只有当翅片长宽比大于1时,翅片才能对相变蓄热器起到明显强化作用;刘倩平等<sup>[5]</sup>研究了一种带有环形内翅片的相变蓄热换热器,结果表明热媒温度与相变材料相变点的温差越大、翅片间距越小,所需融化时间越短.在对相变过程的数值模拟中发现,固、液相的密度差和自然对流是导致自然对流与纯导热模型计算偏差的重要原因<sup>[6]</sup>.以上研究虽然丰富了相变蓄热过程的流动传热特性,但是针对蓄热设备的结构优化并不深入.鉴于影响蓄热装置的蓄热能力的因素较多,是一个典型的多因素问题,本文拟设计一种用于干燥过程的太阳能蓄热器,并基于均匀设计方法<sup>[7]</sup>安排不同尺寸的试验方案,与流体力学的计算方法结合起来,对相似结构蓄热装置的蓄热能力进行多因素、多水平的敏感性分析,以期对蓄热装置的优化提供理论依据.

## 1 物理模型及简化

### 1.1 蓄热装置的结构及计算区域

本研究的相变蓄热装置由外壳和带内翅片的圆柱管蓄热单元组成,结构如图1a)所示.外壳结构为正六棱柱管,边长230.94 mm,厚度5 mm,高40 mm.在蓄热单元圆柱体内侧布置一定数量的翅片(图1b)).当载热介质温度高于相变材料的相变温度时,载热介质与相变材料之间产生温差,外层相变材料率先吸收透过圆柱管壁的热量并溶解,之后热量沿着管径向管中心传递;当相变材料温度高于载热介质温

度时,相变材料转换为高温热源,外层相变材料率先透过圆柱管壁释放热量并凝固,之后热量沿着管径向管边缘传递.

为了方便计算,对蓄热装置进行合理简化,仅取1根圆柱管作为蓄热单元进行研究,并且忽略圆柱壁厚.由于圆柱管中心对称,只取1个最小的包裹有内翅片的圆柱管蓄热单元作为计算区域,简化的模型如图1c)所示.

### 1.2 蓄热单元结构的均匀设计方案

根据蓄热单元特点选用均匀设计表  $U_6^*(6^4)$ ,将圆柱管内翅片个数(A)、翅片高度(B)、翅片厚度(C)和圆柱管内径(D)作为4个考察因素,每个因素分别取6个水平(分别对应6个模型),其中翅片高度范围为26~36 mm,翅片厚度范围为0.8~1.3 mm,圆柱管内径范围为38~48 mm.按照均匀设计表安排各水平和因素,各个模型参数,即均匀设计方案见表1,各模型横切面如图2所示.

### 1.3 蓄热单元中材料的物性

本研究蓄热单元翅片采用铜作为材料,所用相变材料为石蜡 RT110,物性参数见表2.

## 2 数学模型构建

### 2.1 假设条件

- 1) 石蜡和铜均为各向同性材料;
- 2) 铜的物性参数不随温度变化,石蜡各相的物性参数不随时间变化,石蜡在固液共存区的物性参数(热容、导热系数)为温度的线性函数;

表1 均匀设计方案

Table 1 Uniform design scheme

模型	A/个	B/mm	C/mm	D/mm
模型1	2	28	1.0	48
模型2	3	32	1.3	46
模型3	4	36	0.9	44
模型4	5	26	1.2	42
模型5	6	30	0.8	40
模型6	7	34	1.1	38

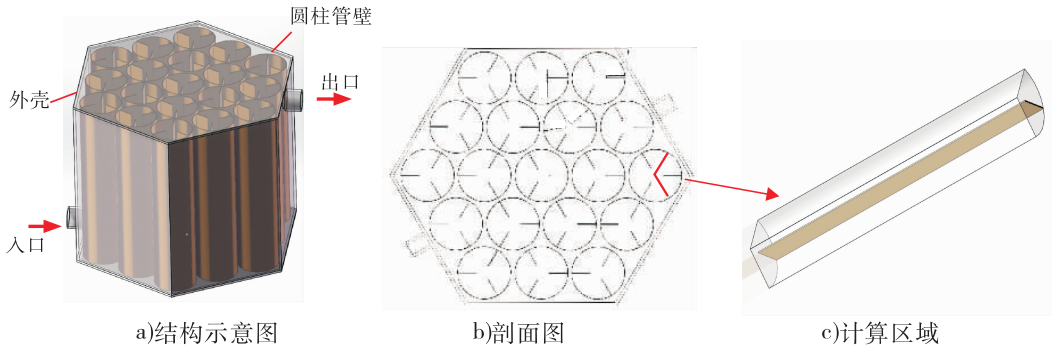


图1 相变蓄热装置结构及计算区域

Fig. 1 Structure of phase heat thermal storage device and computational domain

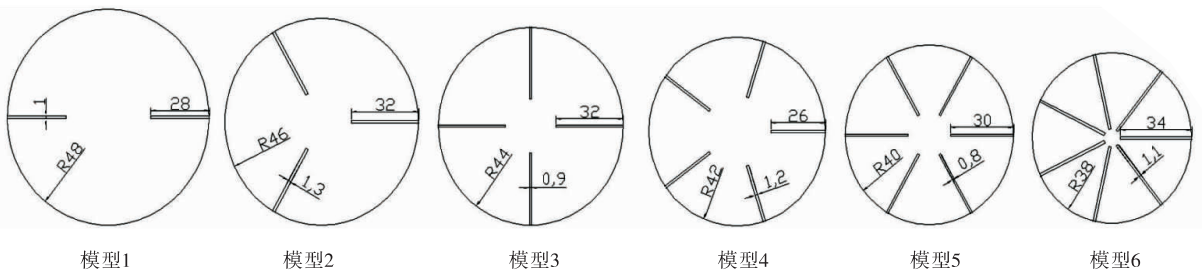


图2 各模型横切面图

Fig. 2 Sectional view of each model

表2 材料物性参数表

Table 2 Physical parameters of materials

材料	熔点/K	相变潜热/(kJ·kg <sup>-1</sup> )	热熔/(kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )		密度/(kg·m <sup>-3</sup> )	导热系数/(W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	
			固态	液态		固态	液态
石蜡	385	213.09	1.59	3.68	1 560	0.558	0.355
铜			0.381		8 978	387.6	

- 3) 不考虑接触热阻;
- 4) 忽略圆柱管壁厚;
- 5) 相变过程发生在同一个温度区间内;
- 6) 模型满足 Boussinesq 假设.

## 2.2 控制方程及边界条件

质量守恒方程:

$$\nabla(\rho_f v) = 0$$

动量守恒方程:

$$\frac{\partial(\rho_f v)}{\partial \tau} + \nabla(\rho_f uv) = -\nabla p + \nabla(\mu v) + S$$

能量守恒方程:

$$\rho_f \frac{\partial H}{\partial \tau} = \lambda \nabla^2 T$$

其中,总焓  $H = h + \Delta H$ ,  $\Delta H = \beta L$ ; 显热焓

$h = h_{\text{ref}} + \int_{T_{\text{ref}}}^T C_p dT$ ;  $h_{\text{ref}}$  为参考焓;  $T_{\text{ref}}$  为基准温度;  $C_p$  为比热容; 液相体积分数  $\beta = \Delta H / L = (T - T_{\text{solidus}}) / (T_{\text{liquidus}} - T_{\text{solidus}})$ , 即当  $T < T_{\text{solidus}}$  时,  $\beta = 0$ , 为固相, 当  $T > T_{\text{liquidus}}$ ,  $\beta = 1$ , 为液相;  $L$  为液化潜热.

圆柱管侧面边界条件:  $r = r_0$  时,  $T = T_0$ ,  $u = 0, v = 0$

上下壁面边界条件:  $x = B$  时,  $\frac{\partial T}{\partial x} = 0, u = 0, v = 0$

时间边界条件:  $\tau = 0$  时,  $T = T_{\text{ini}}, u = 0, v = 0$ .

## 2.3 计算方法

采用 ANSYS 自带前处理 Icem 软件生成结构化网格, 为得到与网格独立性无关的解, 对模型 4 采用 3 种网格尺寸划分 (142 688, 158 221

和 167 139) 进行数值计算, 结果表明后两种网格在计算中, 1 000 s 时石蜡的平均温度相差不大于 1%, 综合考虑计算成本和计算精度, 模型 4 采用 158 221 网格进行计算, 其他 5 个模型使用相同的方法分别进行网格独立性考察. 计算时采用 Fluent 软件自带的 Solidification&Melting 模型, 压力和速度耦合采用 SIMPLEC 算法进行求解. 求解为非稳态过程, 当单位时间步长迭代的残差小于  $1.0E-04$  时, 认为模型收敛.

## 3 结果与讨论

### 3.1 融化蓄热规律分析

设定铜翅片和石蜡的初始温度为 353 K, 蓄热圆管内壁的温度为 473 K.

本模型中自然对流对融化过程影响不大, 图 3 为各模型中石蜡剖面在  $t = 600$  s,  $t = 1 200$  s 时的温度和液相分布云图, 每个图元左侧为温度分布云图, 右侧为液相质量分数. 其中, 当  $t = 600$  s 时, 模型 6 中的液相质量分数为 0.755, 模型 1 中的液相质量分数为 0.293; 当  $t = 1 200$  s 时, 模型 6 中的液相质量分数为 0.928, 模型 1 中的液相质量分数为 0.394. 可见, 在蓄热初始阶段, 虽然各模型中石蜡融化的趋势相同, 但由于各模型的结构尺寸不同, 致使各模型的融化速度相差较大.

各模型中单位质量石蜡蓄热量、速率随时间变化曲线见图 4 和图 5. 由图 4 可知, 在相同的蓄热条件下, 当蓄热单元经历足够长的蓄热时间, 各模型中单位质量石蜡蓄热量极限均达到  $655 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ . 当  $t = 1 800$  s 时, 模型 6 的单

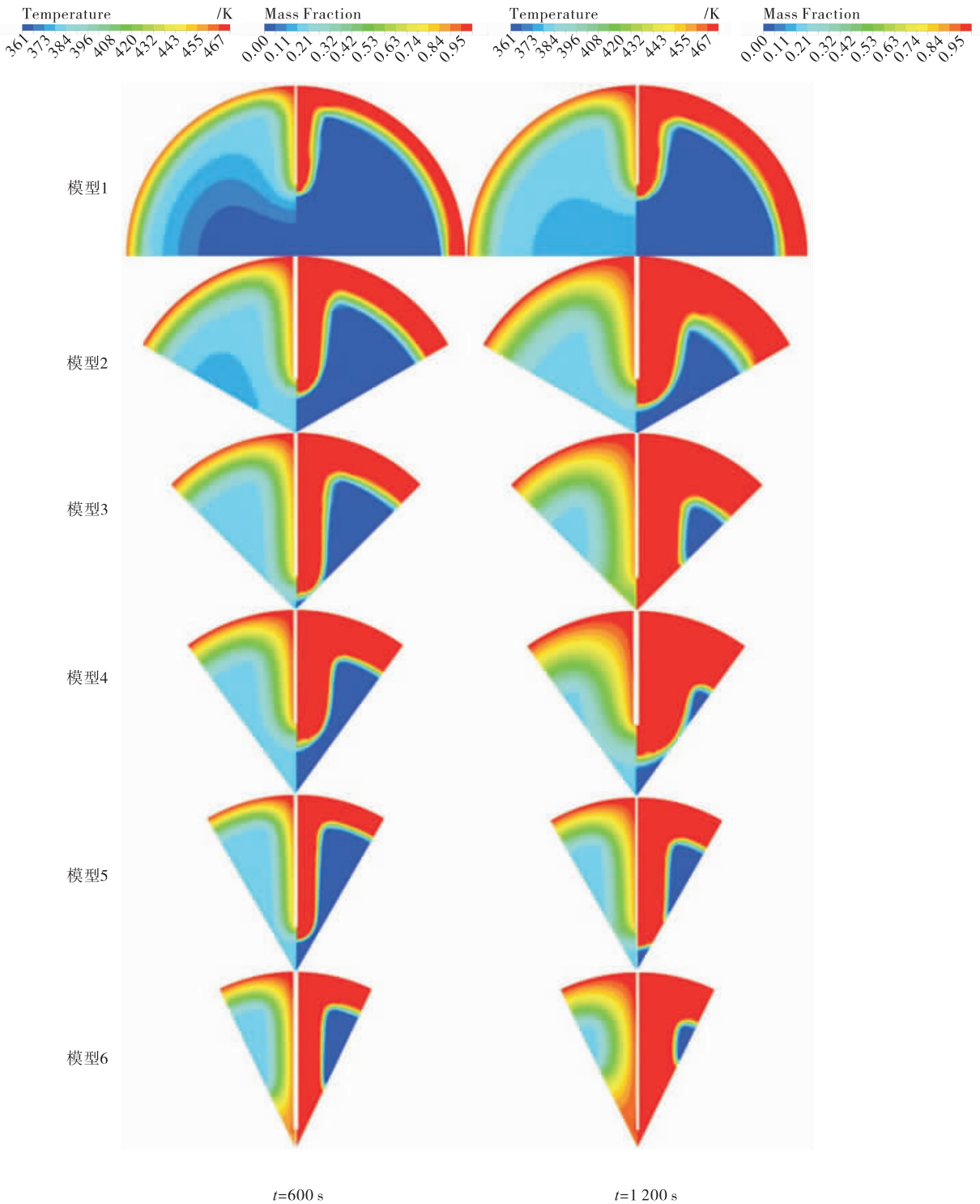


图3 各模型中石蜡剖面温度和液相分布云图

Fig. 3 Temperature & Liquid contours of paraffin in each model

位质量石蜡蓄热量为  $582.8 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，模型1 的单位质量石蜡蓄热量为  $235 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，模型6 是模型1 的2.48 倍。由图5 可以看出，各模型的结构尺寸虽有差别，但是蓄热速率都呈随时

间增加而减小的趋势，这是由于随着蓄热过程的深入，蓄热单元内石蜡的温度升高，石蜡与高温热源的温差减小，圆筒壁的热流密度减小所致。虽然如此，但各模型的蓄热速率仍然有很大

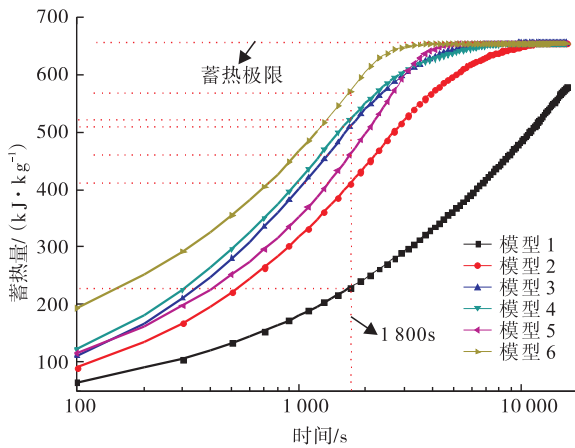


图4 各模型中单位质量石蜡蓄热量随时间变化曲线

Fig. 4 Heat storage changing

curve over time of unit mass of paraffin

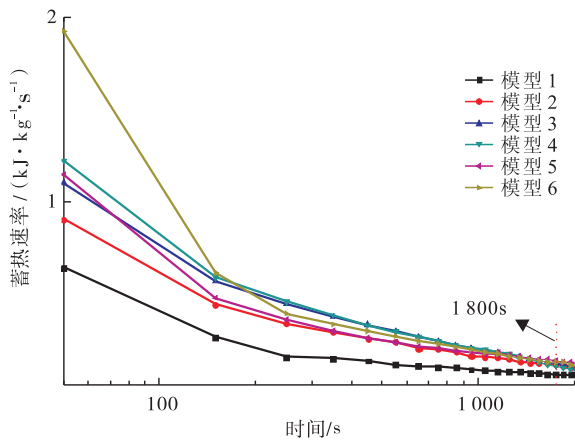


图5 各模型中单位质量石蜡蓄热速率随时间变化曲线

Fig. 5 Heat storage rate changing

curve over time of unit mass of paraffin

差别,其中  $t = 50 \text{ s}$  时,模型6的单位质量石蜡蓄热速率为  $1.93 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,模型1的单位质量石蜡蓄热速率为  $0.64 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,模型6是模型1的3倍.由上述分析可知,随着蓄热过程的发展,各模型的蓄热量和蓄热速度趋于一致.蓄热单元的结构尺寸对蓄热单元初始阶段的蓄热影响较大,并且较小的蓄热单元内径、较多的翅片和较大的翅片高度可以显著增加蓄热量.

### 3.2 蓄热单元结构对蓄热能力影响分析

本蓄热单元用于太阳能干燥系统,当太阳辐射较强时,将多余的能量储存于蓄热单元中.根据干燥系统的实际情况,将30 min内的蓄热单元中单位质量石蜡蓄热量作为考察蓄热装置蓄热能力的标准,各模型蓄热量见表3.本文将蓄热单元的翅片个数、翅片高度、翅片厚度和圆柱管内径作为自变量,用  $X$  表示;将30 min内的单位质量石蜡蓄热量作为因变量,用  $Y$  表示.

表3 各模型蓄热量

Table 3 Heat storage quantity of each model ( $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

模型	蓄热量	模型	蓄热量
模型1	234.990 5	模型4	532.234 0
模型2	420.577 9	模型5	473.336 8
模型3	519.578 2	模型6	582.812 2

在考虑各因素之间的二阶交互作用对蓄热单元蓄热能力的影响下,本文使用表面响应方法进行优化,采用向后法二次多项式模型进行回归,回归方程为

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^j b_i X_i + \sum_{i=1}^k b_{ij} X_i^2 + \sum_{i < j} \sum_j b_{ij} X_i X_j$$

其中,  $b_0, b_i, b_{ij}$  为多项式系数.

使用SPSS软件进行回归,在回归过程中有必要选择贡献显著的项,排除不重要的项,本文采用向后法来筛选变量.求得回归方程如下:

$$Y = -724.204 + 36.080B - 7.312AB + 4.801AD - 0.260BCD + 0.092ABCD$$

从回归方程中可以看出,因素  $C$  对蓄热单元的蓄热能力的影响主要是与因素  $A$  因素  $B$  协同作用的,这是因为在增加翅片个数和加长翅片高度时,翅片厚度的变化放大了这些因素对石蜡与高温热源铜的接触面积的影响;其他各因素之间的交互作用并不明显.

## 4 结论

本文基于均匀设计方法设计了6个太阳能

蓄热装置,这些装置将石蜡 RT110 封装于带内翅片的圆柱管蓄热单元内,通过载热介质外掠圆柱管蓄热单元进行蓄热和放热. 建立蓄热单元模型并对其蓄热性能进行研究,以 30 min 内蓄热单元内单位质量石蜡的蓄热量作为考察标准,并考虑二阶和高阶交互作用对蓄热单元蓄热能力的影响进行回归,结论如下.

1) 蓄热单元结构及尺寸对相变材料的蓄热速率有较大影响,并且较小的蓄热单元内径、较多的翅片和较大的翅片高度可以显著增加蓄热量.

2) 蓄热单元各因素的二阶交互作用对蓄热单元蓄热能力的影响很大,其中翅片厚度与翅片个数、圆柱内径协同影响蓄热单元的蓄热能力.

#### 参考文献:

- [1] AGYENIM F, HEWITT N, EAMES P, et al. A review of materials, heat transfer and phase change problem formulation for latent heat thermal energy storage systems (lhtess) [J]. *Renewable and sustainable energy reviews*, 2010, 14(2): 615.
- [2] 朱冬生,徐婷,杨硕,等. 管翅式热泵相变储能器的数值模拟[J]. *流体机械*,2011(6):53.
- [3] LONGEON M, SOUPART A, FOURMIGUE J F, et al. Experimental and numerical study of annular pcm storage in the presence of natural convection[J]. *Applied energy*,2013,112: 175.
- [4] 郭茶秀,张务军,魏新利,等. 板式石蜡储热器传热的数值模拟[J]. *能源技术*,2006(6):243.
- [5] 刘倩平,丁京伟,齐承英,等. 带有内肋片相变蓄能换热器的数值分析[J]. *河北工业大学学报*,2009(5):56.
- [6] REGIN A F, SOLANKI S C, SAINI J S. Latent heat thermal energy storage using cylindrical capsule: numerical and experimental investigations [J]. *Renewable energy*, 2006, 31 ( 13 ): 2025.
- [7] 王元. 均匀设计与均匀设计表[M]. 北京:科学出版社,1994.
- [1] AGYENIM F, HEWITT N, EAMES P, et al. A review of materials, heat transfer and phase change problem formulation for latent heat thermal energy storage systems (lhtess) [J].





引用格式:李育文,周美娟,刘建秀,等.煤矿户外双层智能柜的高温性能设计与分析[J].轻工学报,2016,31(2):81-86.

中图分类号:TB24 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.2.011

文章编号:2096-1553(2016)02-0081-06

# 煤矿户外双层智能柜的高温性能设计与分析

## Design and analysis of high temperature performance of coal mine outdoor double intelligent cabinet

李育文,周美娟,刘建秀,王胜永

LI Yu-wen, ZHOU Mei-juan, LIU Jian-xiu, WANG Sheng-yong

郑州轻工业学院 机电工程学院, 河南 郑州 450002

College of Mechanical and Electrical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China

### 关键词:

煤矿户外双层智能柜;高温性能;有限元模型

### Key words:

coal mine outdoor double intelligent cabinet; high temperature performance; finite element model

**摘要:**针对煤矿户外双层智能柜在运行中易发生高温故障甚至爆炸的问题,以计算流体动力学CFD为基础,运用Fluent软件进行分析,根据煤矿户外双层智能柜的结构、工作条件等,建立有限元模型,设置边界条件.通过正交试验设计模拟方案,对影响柜内温度的风机排风量 $Q$ ,百叶窗排数 $N$ ,智能组件的安装位置 $C$ 三因素进行分析,得出诸因素对柜内影响的显著性大小依次为: $Q > N > C$ ,并从中选取最优设计方案,可使柜内最高温度控制在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,从而满足国家电网的温控要求.数值模拟与试验结果之间的误差为 $4.2\%$ ,验证了有限元模型的正确性,为户外双层智能柜的高温性能设计分析提供了参考.

收稿日期:2015-03-10

基金项目:河南省国际科技合作项目(134300510019);郑州市普通科技攻关项目(141PPTGG346);郑州轻工业学院研究生科技创新基金资助项目

作者简介:李育文(1961—),女,河南省武陟县人,郑州轻工业学院教授,主要研究方向为机械设计制造.

**Abstract:** For coal mine outdoor double intelligent cabinet is easy to have high temperature breakdown problems and even explode in operation, based on the computational fluid mechanics, using Fluent software analysis was made. According to the coal mine outdoor double layer structure and the working conditions etc, the finite element model was set up, and the boundary conditions were set. By orthogonal experiment, a simulation scheme was designed, the effect factors of temperature inside cabinet (exhaust air fan  $Q$ , shutter row number  $N$  and intelligent component layout  $C$ ) were analyzed. It was concluded that the factors' influence on cabinet of significance was as follows:  $Q > N > C$ . The optimal design scheme was selected to make that the highest temperature of the cabinet was  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , thus meeting the requirement of temperature control of State Grid. The error between the numerical simulation and experimental results was  $4.2\%$ , which verified the correctness of the finite element simulation and provided a reference for design and analysis of high temperature performance outdoor double intelligent cabinet.

## 0 引言

随着煤炭工业的发展,智能化控制设备越来越普及.在户外无遮挡的情况下,夏季环境温度一般达到  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,甚至会更高,加上太阳辐射及元件的发热,有可能使密闭机柜内部的温度超过允许范围.装置长时间地在超负荷高温下运行,会使电器元件的性能降低,产生故障影响系统的正常运行,甚至爆炸<sup>[1-3]</sup>.

关于户外智能柜的温控,朱云霄等<sup>[4]</sup>研究了户外智能柜的热设计,阐述了户外智能柜机柜散热和保温设计,特别是对热设计中最常用的风机散热应考虑的问题及风机的选型做了较详尽的论述,但是没有从户外智能柜的结构上进行分析.张洋等<sup>[5]</sup>对不同的散热方式做了简单的阐述,重点研究了风机散热的方案,为户外控制柜的散热方案选型提供了依据,但是没有对其他影响因素做详细的分析.

煤矿户外双层智能柜的工作环境恶劣,要求户外双层智能柜具有防尘、防水和防太阳辐射的功能<sup>[6]</sup>.如何控制好户外智能柜内部的温度,给设备提供良好的运行环境,是户外双层智能柜设计及系统稳定运行的关键所在.本文拟通过模拟试验,主要研究风机排风量、百叶窗排数、智能组件的安装位置3种因素对柜内温度的影响规律,以期户外双层智能柜的高温性

能设计分析提供参考.

## 1 户外双层智能柜的温度边界条件

户外双层智能柜内装有4台40W的智能组件,柜体顶部装有两个大功率的风机.左室为传统室,传统室里面放置端子与排线槽,发热元件很少.右室为智能室,安装4台智能装置.主要的发热量集中在智能室,即发热主要是由户外智能组件带来的.双层柜的结构见图1,空气流通示意图见图2.

户外双层智能柜的空气流通主要有两个途径:途径一如图2a)所示(其中1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12为温度测试点),空气从侧板下面的百叶窗流进,流经外侧和内侧板的缝隙,从

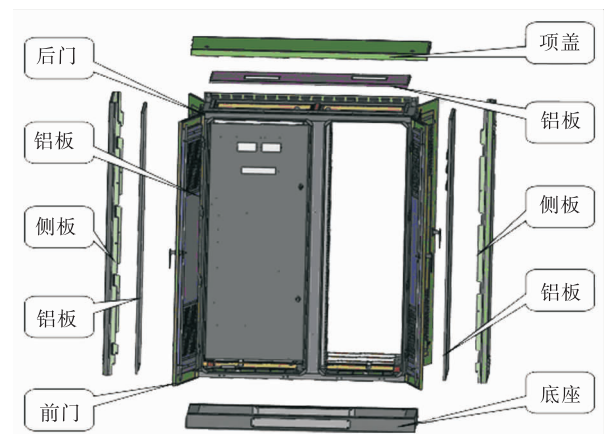


图1 户外双层智能柜的结构

Fig. 1 The structure of outdoor double intelligent cabinet

侧板上面的百叶窗流出,流动的方式为自由对流;途径二如图 2b)所示,空气通过门板的百叶窗进入柜内,途经智能组件,然后被顶部的两台风机排出,其流通方式属于强制对流。

考虑到侧板处的空气流通方式为自由对流,柜内外的压力差很小,侧板处的空气流通可忽略不计,故主要考虑门板上百叶窗的空气流通(强制对流)。利用 Gambit 软件建立有限元模型,节点数 1 181 709,见图 3。

计算选用 Simple 算法,采用三维不可压缩

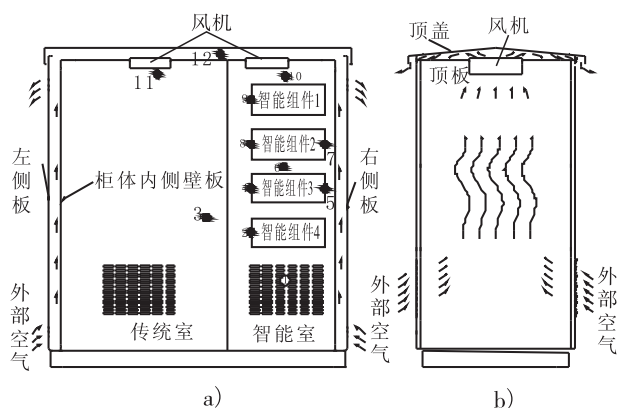


图 2 空气流通示意图

Fig. 2 The air flow diagram

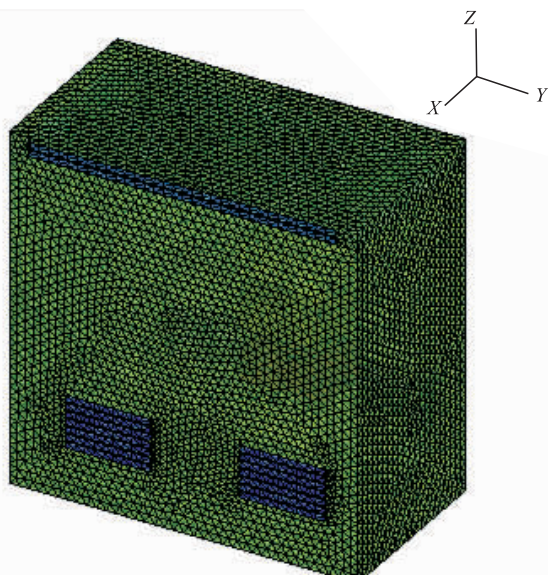


图 3 户外双层智能柜的有限元模型

Fig. 3 The finite element model of outdoor double intelligent cabinet

流动,且满足 Boussinesq 假设,湍流、稳态模型,忽略黏性耗散。残差、连续方程、湍流参数和动量方程的收敛标准为  $10^{-3}$ ,能量方程的收敛标准<sup>[7]</sup>为  $10^{-6}$ 。其控制方程如下。

连续方程:

$$\frac{\partial \rho u_i}{\partial x_j} = 0$$

动量方程:

$$\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_i u_j) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \mu \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_i} + \frac{\partial u_j}{\partial x_j} \right) - \frac{2}{3} \mu \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right] - \frac{\partial \bar{p}}{\partial x_i}$$

能量方程:

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i c_p T) =$$

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left[ \lambda \frac{\partial T}{\partial x_i} \right] + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \left[ \mu \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_j} \right) - \frac{2}{3} \mu \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \right]$$

式中,  $\rho$  为空气密度;  $\lambda$  为空气导热系数;  $c_p$  为空气比热;  $u_i, u_j, u_k$  分别为  $i, j, k$  方向的速度;  $x_i, x_j, x_k$  分别为  $i, j, k$  方向的坐标;  $\mu$  为动力黏度;  $p$  为平均压力;  $T$  为热力学温度差。

在 Fluent 软件<sup>[8]</sup>中,户外双层智能柜体边界条件如下:根据设计要求户外环境温度为  $40^\circ\text{C}$ ,试验测得户外双层智能柜壁温为  $45^\circ\text{C}$ 。柜内有 4 块  $40\text{ W}$  的智能组件,其边界条件是热源。按国标太阳辐射强度为  $1\ 120\text{ W}/\text{m}^2$ 。进口选用速度进口,给定速度和温度,进口温度为  $40^\circ\text{C}$ 。出口选用 outflow,设置其热流密度  $q/(\text{W} \cdot \text{m}^{-3})$ 。

## 2 数值模拟方案及影响因素分析

### 2.1 模拟方案

采用正交试验法设计模拟方案,其目的主要是考查风机排量  $Q$ ,百叶窗排数  $N$  和智能组件的安装位置  $C$  对户外双层智能柜内温度的影响规律。智能组件的布置情况分为图 4a)b) c)3 种情况。

通常情况下,夏季温度较高时,环境温度为  $40^\circ\text{C}$ ,甚至更高,户外双层智能柜内部的智能

组件在高温情况下运行易出故障,甚至爆炸.因此综合考虑影响柜内温度的诸因素,在各个因素水平的基础上进行优化配置.试验的因素及水平见表1.

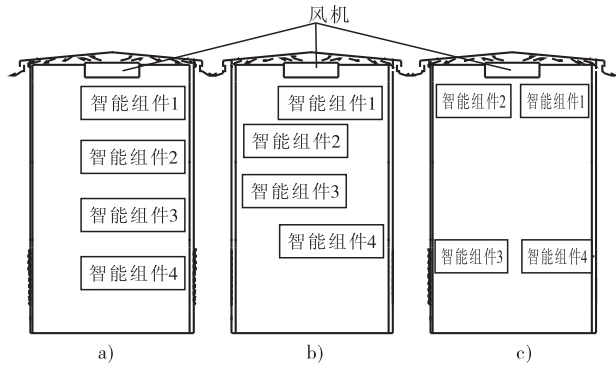


图4 智能组件安装位置示意图

Fig. 4 Intelligent component installation schematic diagram

表1 模拟因素及水平

Table 1 Simulation factors and levels

水平	风机排风量 $Q$ $/(m^3 \cdot min^{-1})$	百叶窗排数 $N$	智能组件的安装位置 $C$
1	10	5	图4a)
2	12	7	图4b)
3	14	9	图4c)

## 2.2 模拟结果分析

从表2中的极差分析可知,对户外双层智能柜内温度影响显著性大小依次为:风机的排风量  $Q >$  百叶窗排数  $N >$  智能组件的安装位置  $C$ .其中风机排风量  $Q$  的大小对柜内的温度影响最为显著.在风机排风量  $Q$  的3个水平中,  $Q_3$  对应的温度最低.

图5为在装配百叶窗的排数  $N$  及智能组件的安装位置  $C$  不变的情况下,改变风机的排风量  $Q$  得到的温度曲线图.可以看出,风机的排风量  $Q$  的3个水平中,  $Q_3$  与其他两种风机相比,柜内温度相应较低.但因为考虑风机的功率要适当,以满足工程要求为标准,选用排风量  $Q_2$  的风机较为合适.

图6为在智能组件的安装位置  $C$  及风机排

表2 正交法模拟方案及模拟结果

Table 2 Orthogonal simulation scheme and simulation results

试验编号	$Q/(m^3 \cdot min^{-1})$	$N$	$C$	最高温度/K
1	$Q_1$	$N_1$	$C_1$	327.5
2	$Q_1$	$N_2$	$C_2$	326.6
3	$Q_1$	$N_3$	$C_3$	329.3
4	$Q_2$	$N_1$	$C_2$	325.1
5	$Q_2$	$N_2$	$C_3$	323.1
6	$Q_2$	$N_3$	$C_1$	328.4
7	$Q_3$	$N_1$	$C_3$	325.3
8	$Q_3$	$N_2$	$C_1$	324.7
9	$Q_3$	$N_3$	$C_2$	326.8
$K_1$	983.4	977.9	980.6	$K_j$ 对应各考查因素( $j=Q, N, C$ )与3个水平的温度之和
$K_2$	976.6	974.4	978.5	
$K_3$	976.8	984.5	977.7	
$k_1$	327.8	325.9	326.8	$k_j$ 对应各考查因素( $j=Q, N, C$ )与3个水平的温度平均值
$k_2$	325.5	324.8	326.1	
$k_3$	324.33	328.1	325.9	
极差	3.47	3.3	0.9	
优组合	$Q_2 N_2 C_3$			

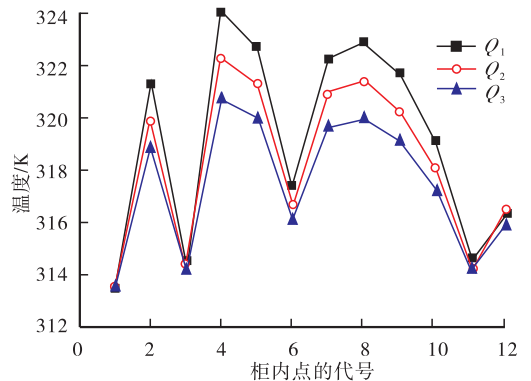


图5 风机排风量  $Q$  对温度的影响

Fig. 5 The influence of the fan exhaust air  $Q$  on the temperature

风量  $Q$  不变的情况下,改变百叶窗排数  $N$  和温度变化得到的曲线图.可以看出,百叶窗排数  $N_2$  的曲线在最下方,显示的温度最低,循环散热的效果最好.

图7为在风机排风量  $Q$  及百叶窗的排数  $N$  不变的情况下,改变智能组件的安装位置  $C$  得

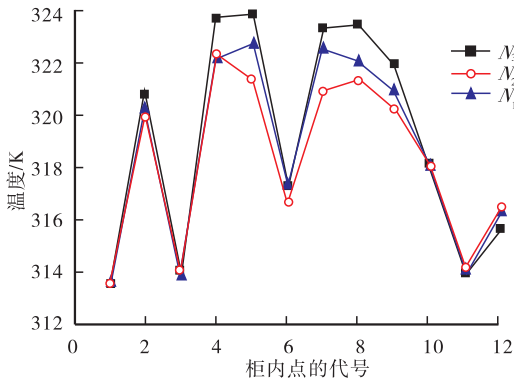


图6 百叶窗排数  $N$  对温度的影响  
Fig. 6 The influence of shutter row number  $N$  on temperature

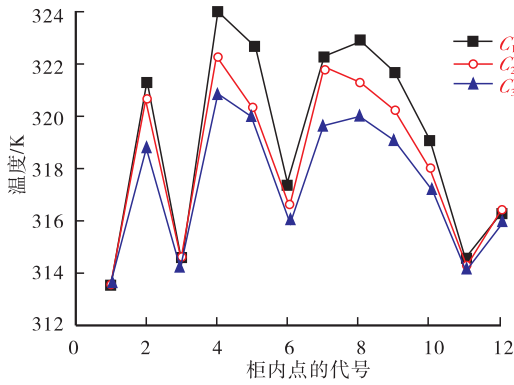


图7 智能组件安装位置  $C$  对温度的影响  
Fig. 7 The influence of intelligent component location  $C$  on temperature

到的温度曲线图. 可以看出, 智能柜对称布置  $C_3$  比  $C_1$  和  $C_2$  的散热效果好, 柜内的温度低. 对称布置  $C_3$  有利于散热, 能更好地避免气流短路.

根据模拟方案, 对  $Q_2N_2C_3$  优组合方案进行数值模拟, 结果如图8和图9所示<sup>[9]</sup> ( $x$  和  $y$  是户外双层智能柜的截面). 可以看出, 户外双层智能柜内部的平均温度为  $43\text{ }^\circ\text{C}$ , 智能组件壁面的最高温度为  $323\text{ K}$  ( $50\text{ }^\circ\text{C}$ ), 可满足国家电网的温控要求 ( $-10\text{ }^\circ\text{C} \sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ ), 说明  $Q_2N_2C_3$  方案是可行的. 在柜内选取图2a)中1, 2, 3, 4, 5, 6, 7点进行试验, 把试验与数值模拟的结果对比分析, 结果如图10所示. 可以看出, 模拟结果与试

验有误差, 误差为  $4.2\%$ .

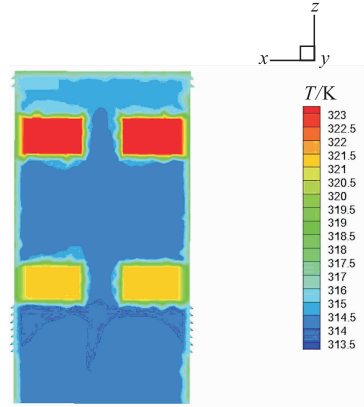


图8 温度场分布截面图 ( $x = 270\text{ mm}$ )

Fig. 8 Temperature field distribution section ( $x = 270\text{ mm}$ )

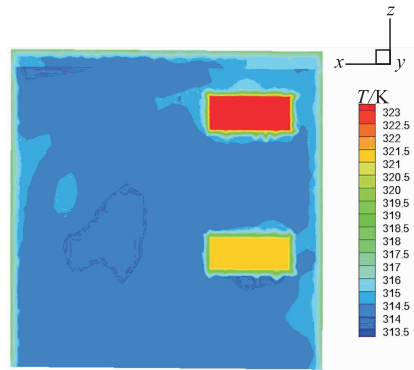


图9 温度场分布截面图 ( $y = 480\text{ mm}$ )

Fig. 9 Temperature field distribution section ( $y = 480\text{ mm}$ )

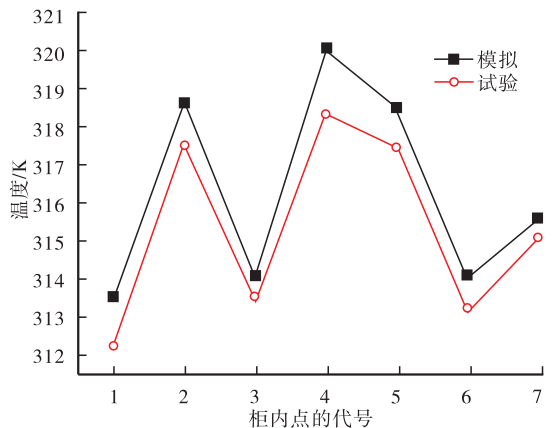


图10 模拟与试验对比

Fig. 10 Comparison of simulation and experimental results

### 3 结论

根据国家电网的温控指标,煤矿户外双层智能柜内最高温度不得超过 55 ℃. 为满足这一要求,对其内部温度影响因素进行研究. 得出以下结论.

1) 运用 Fluent 软件,根据户外双层智能柜的结构以及工作环境,建立有限元模型,设置边界条件. 对影响柜内温度的因素(风机排风量  $Q$ ,百叶窗排数  $N$ ,智能组件的安装位置  $C$ ),通过正交试验法设置数值模拟方案,得出影响户外双层智能柜内温度的诸因素的显著性大小依次为:  $Q > N > C$ ,并得出最优的设计方案  $Q_2N_2C_3$ .

2) 针对  $Q_2N_2C_3$  方案模拟,得出户外双层智能柜内部的平均温度为 43 ℃,智能组件壁面的最高温度为 50 ℃,达到了较好的通风散热效果,其温度满足国家电网的温控要求,可保证户外双层智能柜正常工作.

3) 将数值模拟与试验结果作对比分析,结果显示两者之间的误差为 4.2%,验证了有限元模型的正确性. 该设计为户外双层智能柜的高温性能设计分析提供了参考.

#### 参考文献:

[1] 国家电网公司. 智能变电站智能控制柜技术规范: Q/GDW 430—2010 [S]. 北京: 中国电

力出版社,2010.

- [2] 国家电网公司. 智能变电站合并单元技术规范: Q/GDW 426—2010 [S]. 北京: 中国电力出版社,2010.
- [3] 张斌,倪益民,马晓军,等. 变电站综合智能组件探讨[J]. 电力系统自动化,2001,34(21): 91.
- [4] 朱云霄,朱云灿,严华. 智能变电站户外智能控制柜热设计[J]. 电子机械工程,2013,29(6):18.
- [5] 张洋,严华,张永峰. 智能变电站户外控制柜风机散热研究与仿真分析[J]. CAD/CAE 与制造业信息化,2012,10:49.
- [6] 唐亦敏. 电气控制柜设计与施工探讨[J]. 电源技术应用,2014(2):295.
- [7] 朱云霄,朱云灿,严华. 智能变电站户外智能控制柜热设计[J]. 电子机械工程,2013,30(6):18.
- [8] EBERLINC M, SIROK B, HOCEVAR M, et al. Numerical and experimental investigation of axial fan with trailing edge self-induced blowing [J]. Forsch ingenieurwes,2009,73:129.
- [9] GE Y T, TASSOU S A, HADAWAY A. Simulation of multi-deck medium temperature display cabinets with the integration of CFD and cooling coil models [J]. Applied energy,2010,87(10): 3178.



引用格式:王良文,李群涛,王新杰,等.爬行类四足仿生机器人的数字化建模与应用[J].轻工学报,2016,31(2):87-96.

中图分类号:TH213.3 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.2.012

文章编号:2096-1553(2016)02-0087-10

# 爬行类四足仿生机器人的数字化建模与应用

## Digital model and application of the reptile-like quadruped bionic robot

王良文,李群涛,王新杰,过金超,王才东

WANG Liang-wen, LI Qun-tao, WANG Xin-jie, GUO Jin-chao, WANG Cai-dong

郑州轻工业学院 机电工程学院, 河南 郑州 450002

College of Mechanical and Electrical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China

### 关键词:

爬行类四足仿生机器人; 机器人构型; 数字化模型; 冗余驱动

### Key words:

reptile-like quadruped bionic robot; robot configuration; digital model; redundant driving

**摘要:**爬行类四足仿生机器人具有冗余驱动的特征,其正运动学分析位移过程十分困难.基于四足步行机器人构型爬行类四足仿生机器人数字化模型的建模技术为:通过数字模型,驱动机器人的尺寸与主动关节角度,使机器人运动到相应位置.在确定了机器人模型的位置和姿态后,进行草图绘制建立坐标系.利用SolidWorks中的测量函数,进行参数的测定,结合齐次变化矩阵,可以获得机器人位置和姿态的解.该方法用于机器人的运动学分析时,不需要进行详细的运动学公式的推导,只需要明确机器人各个零部件之间的约束关系,确定主动约束和被动约束即可.该方法的思想可以广泛应用于具有冗余驱动的机构运动分析中.

收稿日期:2015-03-02

基金项目:国家自然科学基金项目(50875246);河南省高校科技创新团队支持计划(2012IRTSTHN013);河南省重点科技攻关项目(152102210145)

作者简介:王良文(1963—),男,湖北省荆州市人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为机器人机构设计及动力学分析与综合.

**Abstract:** Because of redundant driving characteristics of the reptile-like quadruped bionic robot, displacement analysis process of forward kinematics was very difficult. The modeling technology of digital model for the reptile-like quadruped bionic robot base on the quadruped bionic robot configuration was as follows: frame size and active driving angle were driven by parameterized model, to make the robot move to the corresponding position. The coordinate system was built in preliminary sketch after the position and posture of robot were confirmed. The parameters were measured by SolidWorks measuring functions and then the position and posture result of robot were obtained through combining homogeneous matrices. When the method was applied to analyze kinematics of robot, rather than the derivation of detailed kinematics formula, only the active constraint and passive constraint relationship among the parts of robot was required. The idea of the method could be used widely for kinematics analysis of redundant driving structure.

## 0 引言

多足步行机器人能够在复杂的非结构环境中稳定地行走,一直是机器人研究领域的热点之一<sup>[1-3]</sup>.

多足步行机器人的运动学分析是进行机器人动力学研究、实施机器人空间测算定位、开展机器人运动误差分析与补偿等的基础.爬行类四足仿生机器人是典型的并联机器人,对其进行正运动学分析时,由于其具有冗余驱动的特点,采用解析法建立的运动分析方程,与 Stewart 平台机构正解分析类似<sup>[4-7]</sup>,最终导致单变量的 16 次多项式方程的求解.而单变量的 16 次多项式方程,其推导相当复杂,需使用变量代换和 Bezout 方法,高效地求解此方程更为棘手.在求解过程中遇到了方程高阶非线性、求解困难等问题,不利于相关理论的推广应用<sup>[8-9]</sup>.本文提出多足仿生机器人正运动学分析的计算机辅助几何法<sup>[10]</sup>,利用多足仿生机器人内部的结构约束关系,建立 SolidWorks 模型,进行求解.而建立爬行类四足仿生机器人的数字化模型是采用计算机辅助几何法进行机器人运动分析的基础.在此基础上,可以进一步开展机器人的工作空间研究等.本文在介绍四足仿生机器人构型的基础上,对建立爬行类四足仿生机器人的数字化模型技术与过程进行论述,以期有效地解决具有冗余驱动特点的机器人位移分析中求

解方程的困难,为类似问题的研究提供解决问题的新思路.

## 1 四足仿生机器人构型及机器人 MiniQuad-I 的结构

四足仿生机器人由机体和若干条腿组成.通常,机器人机体设计成规则平台,每条腿通过髋关节与机体相连.根据髋关节不同的布置方式,机器人的机构及其运动特征有所区别.两种典型的机器人构型为类似爬行动物的四足机器人及类似哺乳动物的四足机器人.其中,类似哺乳动物运动形式的机器人,其髋关节轴心线与机器人机体平面平行,而类似于爬行动物运动形式的机器人,髋关节轴心线与机体平面垂直.本文以爬行类四足仿生机器人为研究对象.

图 1 给出了一类典型的爬行类四足仿生机器人简图.在机体下连接 4 条腿,每条腿由 1 个平面连杆机构、1 个旋转机构和 1 只足组成.通常,每条腿有 3 个执行关节.

图 2 为由华中科技大学开发的一款爬行类四足仿生机器人 MiniQuad-I 的三维结构图.机器人机体是一个矩形平台,每条腿通过 1 个旋转关节与矩形平台相连,旋转关节的轴线与矩形平台垂直.确定机器人结构的尺寸包含:机器人机体的长度  $2m$ ,宽度  $2n$ ;每条腿 3 个执行关节的长度为:髋关节长  $L_1$ ,大腿关节长  $L_2$ ,小腿关节长  $L_3$ ;每条腿 3 个执行关节的转角为:髋关



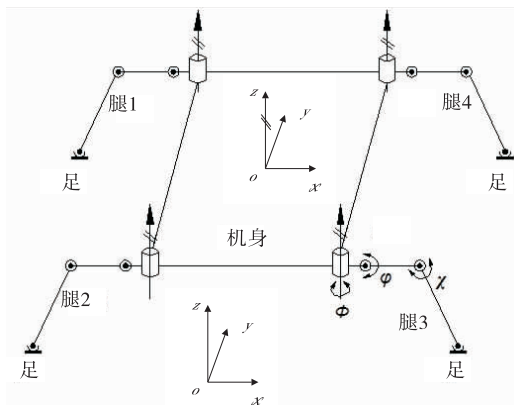


图1 典型的爬行类四足机器人关节布置示意图

Fig. 1 The sketches of joint layout for the typical reptile-like quadruped robot

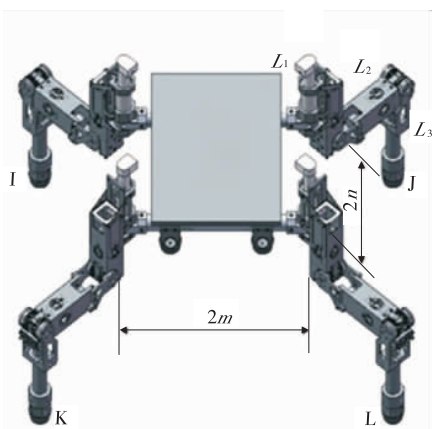


图2 机器人 MiniQuad-I 的三维结构图

Fig. 2 The three-dimensional structure of MiniQuad-I robot

节旋转角  $\phi$ , 大腿关节旋转角  $\varphi$ , 小腿关节旋转角  $\chi$ . 通常, 四条腿关节的长度都设计为一样. 在机器人的每个关节上, 都安装有伺服电机驱动. 机器人的运动过程是: 在任何时刻, 都采用不同的三条腿同时着地, 并通过交换腿的组合, 推动机体向前, 其三条腿上的 9 个电机在同时驱动. 由于机器人的运动只有 6 个自由度, 因此, 在三条腿上的 9 个电机中, 6 个为主动驱动, 其余 3 个为被动驱动, 这就是冗余驱动. 根据主动驱动角来确定被动驱动角, 是该类机器人分析的关键, 也是非常困难的问题<sup>[11]</sup>. 通常,

将大腿关节旋转角  $\varphi$ , 小腿关节旋转角  $\chi$  作为主动驱动角度, 将髋关节旋转角  $\phi$  作为被动驱动角度.

## 2 爬行类四足仿生机器人的数字化模型

### 2.1 应用软件技术

**2.1.1 SolidWorks** 本建模过程主要应用了 SolidWorks 具有的基于特征参数化的三维实体造型、基于约束的装配造型等设计功能. SolidWorks 拥有数百个应用程序接口 API (Application Program Interface) 函数, 这些 API 函数是 SolidWorks 的对象的嵌入与链接 OLE (Object Linking and Embedding) 或者 COM 接口, 支持一个 Windows 应用程序通过获得对象控制, 操作另一个 Windows 程序. 在模型的应用中, 将利用 Visual Basic 6.0 对 SolidWorks 进行二次开发<sup>[12]</sup>.

**2.1.2 Visual Basic 6.0** 利用 VB 与 Windows 应用程序建立接口, 通过对 API 函数的调用, 开发出用户所需要的功能.

**2.1.3 SolidWorks 提供的 API 函数** 在本设计中, 较多地应用了 API 函数进行程序开发. SolidWorks 公司在 API 帮助手册中, 提供了 API 各级对象以及父子关系图. 在应用 API 函数时要注意的, 各个子对象的控制权都隶属于其父对象, 在控制一个对象前, 必须先取得其父对象的控制权. 每一级对象都有其特定的函数或属性. SolidWorks 中常规操作的大部分功能都已经被封装在其各级对象中. 程序设计人员只需要获得对象的控制权就可以修改对象的属性或者执行其函数, 实现对 SolidWorks 的二次开发.

### 2.2 爬行类四足仿生机器人数字化建模思想

**2.2.1 基本原理** SolidWorks 中能实现未完全约束零部件的被动驱动是开发机器人数字化

模型及应用的关键,即在 SolidWorks 的装配体中,没有任何约束的零件都具有 6 个自由度,随着约束的增多,零件的自由度也随之减少. 当一个零部件 A 被增加配合关系而改变其位置或者姿态时,与它有约束关系的零部件 B 也会被被动地随着新增加的配合关系而发生位置和姿态的变化. 当如果零部件 B 已经被完全约束或者不论其运动怎样的位置或者摆出何种姿态都不能满足新增加的配合关系时, SolidWorks 系统会提示错误,此时整个系统中各个零件原有的位置和姿态等关系会保持不变.

**2.2.2 实施过程** 在 SolidWorks 中,根据机器人的理论模型对各个零部件建立三维模型,并在装配体文件中,对机器人进行装配. 此时,机器人的装配模型具有机器人的基本配合关系,即各个模块的关节处只能进行旋转运动. 就整个机器人而言,此时机器人具有 6 个自由度,在结构上形成了最基本的约束关系. 再对机器人主动驱动角度和立足点位置都进行结构约束,机器人的 6 个自由度都将受到约束. 此处,是以各立足腿大腿关节角  $\varphi$  和小腿关节角  $\chi$  为主动驱动角度,而立足点位置是指在固定坐标系下机器人小腿关节末端的位置.

由于在 SolidWorks 中能实现未完全约束零部件的被动驱动,机器人装配模型会在其结构约束和主动驱动约束下,将机器人驱动到满足已知条件的姿态和位置. 在该过程中,由于通过立足点位置约束了机器人关节的角度,即髋关节的角度值,这样,被动约束角度值就确定了. 该被动约束角度值即是机器人运动分析中,需要求解的冗余驱动角.

**2.2.3 获取处理** 在被动驱动角度值确定后,可以通过在 SolidWorks 装配体中设置坐标系,使用 SolidWorks 的 API 函数中的测量函数对机器人装配体中某些参数进行测量,以得到机器人的姿态矩阵和机架中心点位置,进行机器人

的运动学分析.

通过对机器人的结构尺寸进行数字驱动,形成机器人整体结构的数字化模型,将极大地简化该类机器人的运动分析过程.

**2.3 建模技术**

**2.3.1 实体建模** 根据机器人的理论模型,首先在 SolidWorks 中进行三维建模,并进行初步的装配,得到如图 3 所示的一个具有基本配合关系的装配体. 需要注意所建立的机器人三维装配体中各个立足点的标记顺序. 在装配的时候,在立足腿下方设置“地面”,该“地面”的中心和装配体的中心是重合的,各个基准面在“地面”与装配体之间也是重合的.

设置机器人的固定坐标系为装配体的默认坐标系. 此时,机器人立足腿末端的位置在固定坐标系下及在装配体默认坐标系中一致. 对立足点的位置配合控制,也就是控制该点到装配体默认坐标系中的各个基准面之间的距离,即属于距离类型的配合控制. 图 3 中各个立足点 I, J, L 腿的立足点位置,在此时并没有固定. 各个关节间只存在旋转的约束关系,即对关节前后两个杆件之间的角度约束. 图 3 中的机器人所处的状态也是机器人的初始状态,机器人在这个位置和姿态下被驱动而发生状态变化.

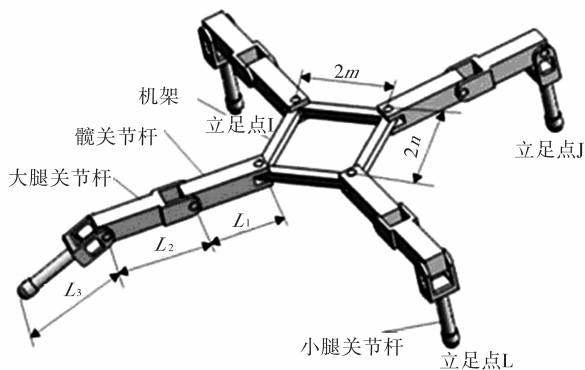


图 3 机器人理论模型三维装配图  
Fig. 3 The theoretical three-dimensional assembly drawing of robot

**2.3.2 部件参数化** 为了建立通用的爬行类四足仿生机器人的数字化模型,采用参数化驱动机器人杆件的长度和机架尺寸.根据机器人零件的设计方式及结构约束关系,设定机器人各零部件尺寸的最小值.以拉伸机器人杆件的长度从而控制机器人的各杆件尺寸.

#### 1) 函数控制权的获取

在实现零部件的参数化时,需要用到 SolidWorks 提供的 API 函数,这就需要先取得控制该函数的上级对象的控制权,通常可以用以下两种方式来取得 SolidWorks 中 API 函数的最高一级对象,即 SolidWorks 的控制权:

```
Dim myswApp as object
```

```
Set myswApp = CreateObject (" SldWorks.  
Application")
```

或者采用

```
Dim myswApp as object
```

```
Set myswApp = GetObject (," SldWorks.  
Application")
```

在取得最高一级应用对象的控制权后,打开要控制的对象,在本设计中,为机器人理论模型的三维装配体.其关键语句为:

```
Dim Part As Object
```

```
Set Part = swApp. OpenDoc6 (" C: \ Documents and Settings\Administrator\桌面\solidwork  
robot\robot. SLDASM" ,2,0,"" ,longstatus ,long-  
warnings)
```

其中,语句中的"C:\Documents and Settings\Administrator\桌面\solidwork robot\robot.SLDASM"为控制对象的文件路径.

#### 2) 尺寸驱动

在利用几何法所构建的系统中分别采用驱动草图中尺寸或者特征的尺寸来实现零部件的参数化.

以驱动髋关节的长度  $L_1$  为例,参见图 4,其关键语句为:

```
Part. Parameter (" D6 @ 草图 2 @ jijia.  
Part"). SystemValue = Val ( Text4. Text )/  
1 000 //设定机架草图 4 中尺寸  $D_6$  的数值为  
VB 控件中 Text4 中的值.
```

```
Part. Parameter (" D1 @ 拉伸 1 @ kgj-I.  
Part"). SystemValue = ( Val ( Text1. Text ) -  
36) / 1000 //杆件 I 的髋关节的长度值  $L_1$  为控  
件 Text4 的值减去 36.
```

要注意的是单位换算:在 SolidWorks 中,尺寸值是以 m 为单位,而平常设定机器人坐标值时,习惯以 mm 为单位.此外,在考虑机器人的杆长和尺寸驱动时,都是指杆件上相邻两旋转轴之间的尺寸.如上述语句中,在对杆件的髋关节驱动时,以控制尺寸减去一个具体值(在此减去 36),是减去驱动尺寸中两轴线外的尺寸.这与机器人零件的设计过程相关.最终,机器人各个零部件的尺寸都是根据机器人理论模型确定的,考虑的是杆件两轴线之间的公垂线距离.

类似地,其他零件的尺寸驱动也可以采用上述方法实现.

**2.3.3 配合关系的控制** 在 SolidWorks 中建立了机器人模型,对机器人的尺寸进行驱动后,需要对结构的一些配合关系进行控制,成功地控制机器人主动驱动角度和立足点位置的配合关系对几何法的实现特别重要.

#### 1) 增加配合关系的关键函数

在 SolidWorks 中增加配合关系的关键函数为 AssemblyDoc.AddMate3. AddMate3 的父对象是 AssemblyDoc.在使用 AddMate3 方法时,先要进行装配对象的选择,在这里采用 Model DocExtension 下的 SelectByID2 来实现该功能,Select ByID2 的具体意义可以参考 SolidWorks API 帮助文档.

在 swMateType\_e 中,定义部件的配合类型在 SolidWorks2008 中有 21 种.最为常用的有:swMateCOINCIDENT 表示重合关系;swMate-

CONCENTRIC 表示重合关系;swMatePERPENDICULAR 表示垂直关系;swMatePARALLEL 表示平行关系;swMateTANGENT 表示相切关系;swMateDISTANCE 表示距离配合;swMateANGLE 表示角度配合;swMateUNKNOWN 表示未知情况,等等. 在程序中分别用 0 到 7 来表示以上几种配合关系,在本模型建立中用到的是距离和角度配合.

在 swMateAlign\_e 中,定义部件的配合类型在 SolidWorks2008 中有 3 种,分别是:swMateAlignLIGNED 表示同向对齐;swMateAlignALIGNED 表示反向对齐;swMateAlignCLOSEST 表示最近处对齐. 用数字序号 0,1,2 表示这些对齐类型.

在 swAddMateError\_e 中,定义的是配合关系成功或失败的类型. 在 SolidWorks2008 中有 6 种情况:如 swAddMateError\_ErrorUknown 表示未知错误,swAddMateError\_NoError 表示没有错误,swAddMateError\_IncorrectMateType 表示不正确的配合类型,等等,用数字序号从 0,1,2,3,4,5 表示这些情况.

### 2) 驱动秩序

在用程序来控制立足点位置和主动驱动关节角度时,要注意驱动的次序. 如在正运动学分析过程中,先配合主动驱动关节的角度,再控制立足点的位置. 如果给定的位置和角度合适,不会出现配合过定义的错误;相反,如果先控制立足点的位置,再配合主动驱动关节的角度,就容易出现装配错误.

### 3) 角度配合关系的实现

如图 4 所示,以 I 腿髌关节上视图和 I 腿大腿关节上视图之间的角度配合关系实现为例(就是对髌关节结构的对称面 4 与大腿关节结构的对称面 3 之间的角度进行控制),

其关键程序为:

```
boolstatus = Part. Extension. SelectByID2("
```

上视基准面@ kgj-I-1@ robot", " PLANE" ,0,0,0,0,True,1,Nothing,0) //这是对 I 腿髌关节上视图进行选择的语句.

```
boolstatus = Part. Extension. SelectByID2("上视基准面@ dtgj-I-1@ robot", " PLANE" ,0,0,0,0,True,1,Nothing,0) //这是对 I 腿大腿关节上视图进行选择的语句.
```

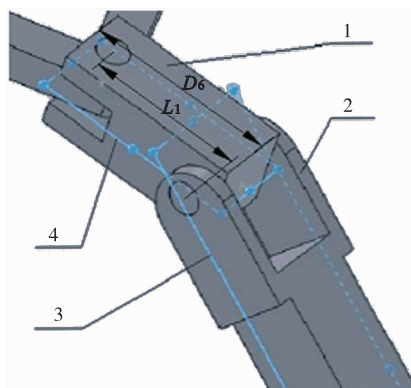
```
Set Feature = Part. AddMate3(6,0,I_kd_anglezf,0,0,0,0,30,Abs(I_kd_angle) * pi / 180,0,0,False,error) //对 I 腿髌关节和大腿关节的关节角进行配合的语句.
```

```
Part. ClearSelection2 True //清除选择
```

```
Part. EditRebuild3 //模型更新,重建
```

```
FeatureMgr. UpdateFeatureTree //更新特征
```

管理器



1. I 腿髌关节 2. I 腿大腿关节

3. 大腿关节结构的对称面 4. 髌关节结构的对称面

图 4 I 腿髌关节和 大腿关节之间的角度配合关系

Fig. 4 The cooperative relationship of leg I's joint between the hip joint and thigh joint

值得注意的是,I\_kd\_angle 是指 I 腿髌关节杆和 大腿关节杆之间的角度值,即机器人结构参数中大腿关节旋转角度  $\varphi$ ,属于主动驱动角度值,其值通过 Text 的控件传递. 按照机器人运动学求解的习惯,给定的数据均按度为计量单位,但是在 VB 中是按弧度为计量单位,在程序中要对两者进行单位的转换.

AddMate3 函数的功能是添加配合关系到选定的部件,使之形成配合. 在应用 AddMate3 作为配合函数时,不允许其输入变量为负值. 在此,采用 VB 中的 Abs 函数,将输入变量绝对化. 在系统中,以角度的正负值分别表示机器人关节角度的旋转方向,逆时针方向为正,顺时针方向为负. 为了让所配合的关节角度实现两个方向的旋转,要设置角度变量为布尔类型.

用布尔类型判断配合对象取正或者取负的装配类型,用它来确定两个配合对象是否反转尺寸后再进行配合. 若反转尺寸后再进行配合,得到两者之间配合的角度值为逆时针方向旋转后得到的角度,反之相反.

立足点坐标值也有正负之分. 如对于 I 腿,采用了布尔类型值 I\_lizu\_xzf 来实现立足点位置. 可根据其布尔类型来判断该立足点是留在机器人初始位置所限定的象限还是到相邻的象限.

其他的配合关系都属于上面所介绍的两类——角度型的配合和距离型的配合. 采用类似的方式就可以确定机器人 6 个关节角度和 3 个立足点位置,从而让机器人装配体摆出符合设定条件的机器人机架中心点位置和姿态.

**2.3.4 测量设置参数** 建立机器人的数字化模型后,利用 SolidWorks 中内部的测量系统对机器人的参数进行测量,开展机器人的运动分析. 为此,设置 SolidWorks 中默认的坐标系为固定坐标系,并在机器人机架中心和抬动腿末端设置浮动坐标系.

#### 1) 设置固定坐标系

在 SolidWorks 的机器人装配体中,插入一

个“地面”零件. 该“地面”的默认坐标系的中心为几何中心. 利用装配体中的配合关系,设置“地面”的默认坐标系和装配体的默认坐标系重合,并将该零件设置为固定. 这样,“地面”的默认坐标系即为系统的固定坐标系  $\Sigma_0$ .

#### 2) 设置浮动坐标系

采用绘制草图的方式,固定浮动坐标系在机器人的机架中心和抬动腿的末端. 以在机架中心点处设置浮动坐标系  $\Sigma_c$  为例,坐标系  $\Sigma_c$  的原点设置在机架的中心,在原点所在的水平面上绘制草图. 以机架中心点为原点,分别以平行于机架杆件(标注  $2m$  和  $2n$ ) 方向上一定距离处(如:100 mm)绘制一个点,标记为坐标系  $\Sigma_c$  的  $x, y$  方向;在垂直于机架的平面上,以原点为起始点向上一定距离处(如:100 mm)绘制另外一个点,标记为坐标系  $\Sigma_c$  的  $z$  的方向. 类似的标记方法用于机器人抬动腿末端.

#### 3) 获得机器人机架位置与姿态

记浮动坐标系中心点在固定坐标系的值为  $\mathbf{p}_c$ ,其构成浮动坐标系的 3 个点(标记为  $x, y, z$  点)在固定坐标系中的值分别为  $\mathbf{p}_x, \mathbf{p}_y, \mathbf{p}_z$ . 很明显,  $\mathbf{p}_c$  的模,即为两个坐标系原点之间的距离,也就是机器人机架中心点在固定坐标系中的坐标值. 两个坐标系之间的关系可以通过浮动坐标系在固定坐标系中的一个矢量表达来表示. 而浮动坐标系在固定坐标系中的矢量表达可以通过  $\mathbf{p}_x - \mathbf{p}_c, \mathbf{p}_y - \mathbf{p}_c, \mathbf{p}_z - \mathbf{p}_c$  这 3 个矢量来表达. 若将这 3 个矢量作归一化处理,并和机器人机架中心点的坐标组合在一起,就可以得到两个坐标系之间的齐次坐标矩阵①.

$${}^0T_C = \begin{bmatrix} [\mathbf{p}_x(x) - \mathbf{p}_c(x)]/100 & [\mathbf{p}_y(x) - \mathbf{p}_c(x)]/100 & [\mathbf{p}_z(x) - \mathbf{p}_c(x)]/100 & \mathbf{p}_c(x) \\ [\mathbf{p}_x(y) - \mathbf{p}_c(y)]/100 & [\mathbf{p}_y(y) - \mathbf{p}_c(y)]/100 & [\mathbf{p}_z(y) - \mathbf{p}_c(y)]/100 & \mathbf{p}_c(y) \\ [\mathbf{p}_x(z) - \mathbf{p}_c(z)]/100 & [\mathbf{p}_y(z) - \mathbf{p}_c(z)]/100 & [\mathbf{p}_z(z) - \mathbf{p}_c(z)]/100 & \mathbf{p}_c(z) \end{bmatrix} \quad \textcircled{1}$$

式中

$$p_x = (p_x(x), p_x(y), p_x(z))^T$$

$$p_y = (p_y(x), p_y(y), p_y(z))^T$$

$$p_z = (p_z(x), p_z(y), p_z(z))^T$$

$$p_c = (p_c(x), p_c(y), p_c(z))^T$$

用图解①式有图 5.

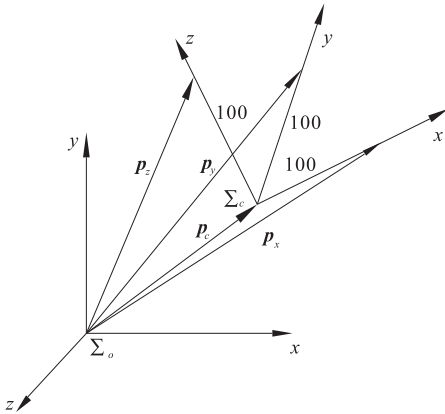


图 5 公式①的图解

Fig. 5 The sketches of Eq. ①

通过测量相关点的位置坐标,并按①式计算出 ${}^0T_c$ 的各个元素,就得到机器人机架中心的位置与机体的姿态.

类似的方法可用于机器人抬动腿末端的位置和姿态矩阵的计算.

根据上述原理,只需要在 SolidWorks 中得到机器人上所标记的各个点在  $\Sigma_0$  中的坐标值即可得到某个点坐标值的主要程序:

Dim Measure As Object // 设置 Measure 为对象:

Set Measure = Part. Extension. CreateMeasure  
Measure. ArcOption = 0 // 测量的类型选择:从中心到中心

boolstatus = Part. Extension. SelectByID2 ("Point1@ 原点 @ jijia-1 @ robot", "EXTSKETCH-POINT", 0,0,0,False,0,Nothing,0) // 机架原点的固定坐标系值

boolstatus = Measure. Calculate(0)

jydyx = Measure. x // 机架原点的 x 坐标值

jydyz = Measure. y // 机架原点的 y 坐标值

Part. ClearSelection2 True // 清除选择

其他点的坐标值的计算可以通过类似的程序得到.

### 3 数字化模型的应用

根据上述思想,在建立了爬行类四足仿生机器人的数字化模型后,对机器人的杆件和机架尺寸进行驱动,依据机器人的主动驱动角度和立足点位置控制机器人关键的配合关系,使机器人形成在整个约束下的姿态和位置.对机器人的姿态和位置进行测量,再利用 VB 的文档输出功能,就可以得到机器人的正运动学的解.图 6 即为采用该原理开发的机器人正运动学求解系统界面.

采用本系统进行四足仿生机器人的正运动学计算,只需要输入机器人的已知参数.

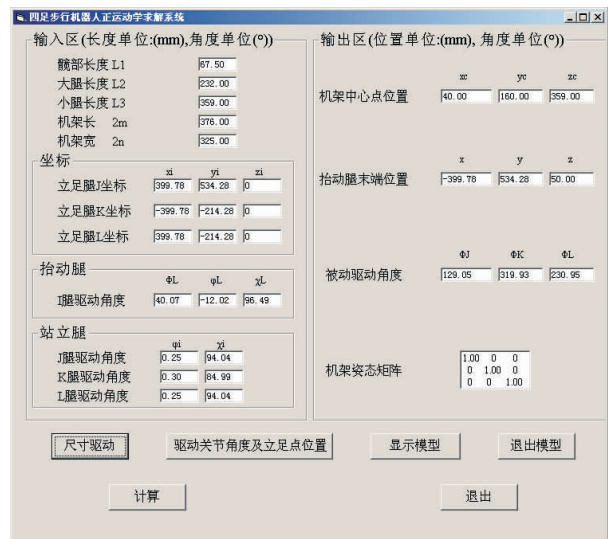


图 6 机器人正运动学几何法求解系统界面

Fig. 6 The geometric solving system of forward kinematics for robot

图 6 所示系统求解的机器人运动参数为如下.

机器人的各腿关节尺寸:  $L_1 = 67.50 \text{ mm}$ ,

$$L_2 = 232.00 \text{ mm}, L_3 = 359.00 \text{ mm}.$$

机器人机体尺寸:  $2m = 376.00 \text{ mm}, 2n = 325.00 \text{ mm}.$

机器人立足点位置/mm:

$${}^0\mathbf{p}_{A_1} = [399.78 \quad 534.28 \quad 0]^T$$

$${}^0\mathbf{p}_{A_k} = [-399.78 \quad -214.28 \quad 0]^T$$

$${}^0\mathbf{p}_{A_l} = [399.78 \quad -214.28 \quad 0]^T$$

主动驱动关节角度:

$$\varphi_J = 0.25^\circ \quad \chi_J = 94.04^\circ$$

$$\varphi_K = 0.30^\circ \quad \chi_K = 84.99^\circ$$

$$\varphi_L = 0.25^\circ \quad \chi_L = 94.04^\circ$$

抬动腿关节角度:  $\varphi_1 = 40.07^\circ, \varphi_1 = -12.02^\circ, \chi_1 = 96.49^\circ.$

经过系统计算,有四足机器人机架中心点位置/mm:

$${}^0\mathbf{p}_c = [40.00 \quad 160.00 \quad 359.00]^T$$

抬动腿末端位置/mm:

$${}^0\mathbf{p}_{A_1} = [-3994.78 \quad 534.28 \quad 50.00]^T$$

冗余驱动角:  $\varphi_J = 129.05^\circ, \varphi_K = 319.93^\circ, \varphi_L = 230.95^\circ.$

机架坐标系  $\Sigma_c$  与固定坐标系  $\Sigma_0$  之间的方向矩阵为

$$\mathbf{R}_c = \begin{bmatrix} 1.00 & 0 & 0 \\ 0 & 1.00 & 0 \\ 0 & 0 & 1.00 \end{bmatrix}$$

为了校验几何法求解的正确性,采用解析法对相关过程进行验证. 其校验界面如图 7 所示. 其计算原理参见文献[9]和[11],具体过程从略.

图 7 中计算结果求得的冗余驱动角:  $\varphi_J = 129.0466^\circ, \varphi_K = 319.9321^\circ, \varphi_L = 230.9540^\circ.$

两种方法的计算结果相同,其表达上的误差主要是取值精度不同.

## 4 结论

本文对建立爬行类四足仿生机器人的数字

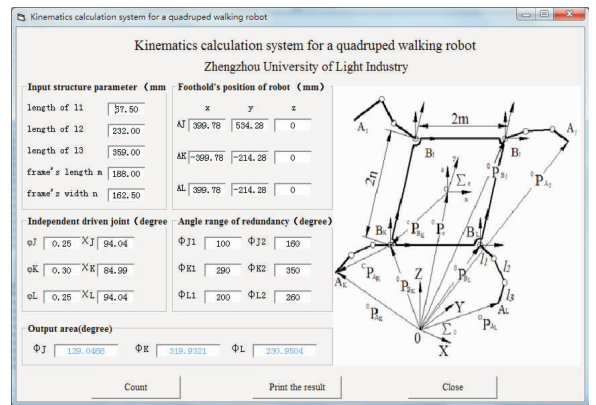


图 7 机器人正运动学解析法求解系统界面  
Fig. 7 The analytical method solving system of forward kinematics for robot

化模型技术与过程进行阐述. 通过数字模型,驱动机器人的尺寸与主动关节角度,使机器人运动到相应位置. 在确定了机器人模型的位置和姿态后,进行草图绘制建立坐标系. 利用 SolidWorks 中的测量函数,进行参数的测定,结合齐次变化矩阵,可以获得机器人位置和姿态的解.

该方法用于机器人的运动学分析时,不需要进行详细的运动学公式的推导,只需要明确机器人各个零部件之间的约束关系,确定主动约束和被动约束即可.

使用 SolidWorks 软件建立机器人数字模型后,机器人在添加配合关系后的位置和姿态,能够通过软件很清晰的表达出来.

该方法的思想可以广泛应用于具有冗余驱动的机构运动分析中.

## 参考文献:

[1] JONAS B, JERRY P, NICHOLAS R. Editorial: special issue on legged locomotion[J]. International journal of robotics research, 2011, 30 (2): 139.

[2] DYNAMICS B. Cheetah-Fast Legged Robot[EB/OL]. (2012-06-02) [2014-06-20]. [http://www.bostondynamics.com/robot\\_chee-](http://www.bostondynamics.com/robot_chee-)

- tah. html.
- [3] WANG L W, CHEN X D, WANG X J, et al. Motion error compensation of multi-legged walking robots[J]. Chinese journal of mechanical engineering, 2012, 25(4): 639.
- [4] WEN F, LIANG C. Displacement analysis of the 6-6 stewart platform mechanisms [J]. Mechanism and machine theory, 1994, 29(4): 547.
- [5] DASGUPTA B, MRUTHYUNJIYA T S. A canonical formulation of the direct position kinematics problems for a general 6-6 stewart platform [J]. Mechanism and machine theory, 1994, 29(6): 819.
- [6] BOUDREAU R, TURKKAN N. Solving the forward kinematics of parallel manipulators with a genetic algorithm [J]. Journal of robotic systems, 1996, 13(2): 111.
- [7] DIDRIT O, PETITOT M, WALTER E. Guaranteed solution of direct kinematic problems for general configurations of parallel manipulator [J]. IEEE transactions on robotics automation, 1998, 14(2): 259.
- [8] WANG X J, CHEN X D, LI P G, et al. A study of analytical forward kinematics of multi-legged walking robot location [J]. Machine intelligence and robotic control, 2006, 6(2): 22.
- [9] 王良文, 潘春梅, 王新杰, 等. 基于手脚融合功能的多足步行机器人正运动学分析[J]. 机械设计, 2010, 27(11): 38.
- [10] 王良文, 唐维纲, 王新杰, 等. 基于计算机辅助几何法的多足步行机器人运动学分析系统[J]. 机械设计, 2012, 29(7): 29.
- [11] 陈学东, 孙翊, 贾文川. 多足步行机器人运动规划与控制[M]. 武汉: 华中科技大学出版社, 2006.
- [12] 叶修梓, 陈超祥. SolidWorks 高级教程: 二次开发与 API [M]. 北京: 机械工业出版社, 2009: 1 - 133.





引用格式:甘勇,李天豹,贺蕾,等.基于动态重载的RFID标签所有权转换协议研究[J].轻工学报,2016,31(2):97-102.

中图分类号:TP309 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.2.013

文章编号:2096-1553(2016)02-0097-06

# 基于动态重载的RFID标签所有权转换协议研究

## Research on ownership transfer protocols of RFID tags based on dynamic overload

甘勇,李天豹,贺蕾,许允倩

GAN Yong, LI Tian-bao, HE Lei, XU Yun-qian

郑州轻工业学院 计算机与通信工程学院, 河南 郑州 450001

College of Computer and Communication Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China

### 关键词:

RFID 标签;动态重载;  
所有权转换;安全  
隐私

### Key words:

RFID tag; dynamic over-  
load; ownership transfer;  
security and privacy

**摘要:**针对RFID标签在认证授权及所有权转换过程中存在的安全隐私问题,结合类编程思想和重载原理,提出一种基于动态重载的RFID标签所有权转换协议.其要点为:在PUF部件的基础上改进伪随机序列生成器的迭代机制,以芯片产生的自编译扩展因子增强输出的随机性;为通信双方构建轻量级候选函数集,利用面向对象编程中的“重载”原理实现所有权转换过程中算法的动态执行.协议安全性及计算开销分析对比结果表明,新协议在认证授权的基础上提供标签所有权的安全转移,与同类协议相比具有较高的安全性和较低的计算开销.

收稿日期:2015-05-19

基金项目:国家自然科学基金项目(61340059)

作者简介:甘勇(1965—),男,湖南省株洲市人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为分布式计算机系统、计算机网络、信息安全.

**Abstract:** Aiming at security and privacy issues existing in the process of authentication and authorization of RFID tags ownership transfer, combining with the principles of Class-Programming and overload, a RFID tag ownership transfer protocol based on dynamic overload was presented. It improved iterative mechanism of pseudo-random sequence generator on the basis of an PUF component, utilized self-compiling extension factor generated by chips to enhance randomness of output, constructed lightweight set of candidate functions for both communication sides so as to achieve dynamic execution of algorithms in ownership transfer process which via the overload principle in Object-Oriented programming. The security and computing cost of protocol analysis results showed that the new protocol provided tag with secure ownership transfer on the basis of authentication efficiency and authorization, and it had higher security and lower computation cost compared with similar protocols.

## 0 引言

RFID(radio frequency identification)是一种非接触式的目标自动识别技术,有着广泛的应用前景. RFID 标签具有成本低、体积小、可重复使用等诸多优点,可在供应链环境中有效控制管理成本. 跟踪产品来源、质量、售后等环节出现的问题,会涉及标签所有权的转移,而标签设计的特点和局限性带来的潜在问题也使标签所有者的信息安全受到威胁,同时随着 RFID 的产业化,系统的安全性及隐私性要求也越来越高.

现阶段 RFID 系统的安全与隐私问题主要体现在以下两个方面:标签与读写器的数据交互基于无线信道,攻击者可能会对通信过程进行各种被动攻击或主动攻击;标签对读写器发起的访问请求作被动响应,而响应信息可能会泄露所有者个人隐私信息,同时会暴露所有者物理位置,从而使标签存在被跟踪的危险.

国内外学者对标签所有权转换的安全隐私问题进行了多方面的研究. K. Osaka 等<sup>[1]</sup>提出了基于 Hash 函数和对称密码体制的 RFID 安全协议,通过改变对称密钥保护原所有者和新所有者隐私,该协议运算量适中,但标签存在遭受跟踪和 DoS 攻击的隐患;L. Kulseng 等<sup>[2]</sup>提出了采用物理不可克隆功能(PUF)和线性反馈移

位寄存器(LFSR)的所有权转移协议,该协议效率较高但需可信第三方参与,且协议未明确指出如何抵御重传攻击、异步攻击等;B. Song 等<sup>[3]</sup>提出了一个基于 Hash 链标签标识符的所有权转移协议,但该协议在所有权转移过程中有可能会遭到上一个所有者的窃听;G. Kapoor 等<sup>[4]</sup>提出了改进的所有权可转移的 RFID 协议,但其在实现安全目标时忽略了标签端的存储运算承载力,在低成本标签上不易实现;B. R. Ray 等<sup>[5]</sup>提出的通用组合安全的 RFID 通信协议安全性较好,但是每轮会话标签所有权前节点实体都要向可见性管理中心获取标签密钥,成本过高,不适用于低成本标签.

鉴于此,本文对原有用于轻量级标签的所有权安全转换理论进行创新性的移植,提出基于动态重载的标签所有权的安全转换协议,以期在降低计算量的同时解决供应链环境下标签所有权转换的安全问题.

## 1 协议设计

### 1.1 设计思路

在标签与读写器的通信过程中,对算法进行动态重载可使结构不同的算法具有一致的表述形式. 在以往协议采用随机数作为算法随机输入的基础上<sup>[6]</sup>,新协议为标签设置了两个 bit 的状态位,用于服务器和标签在不同阶段的同步标识,同时本文协议重点从以下两方面加强

标签所有权转移过程中的安全隐私保护。

**1.1.1 构建轻量级伪随机数发生器** 在标签中 PUF 部件的基础上,进一步加强伪随机序列输出的随机性.利用标签物理芯片唯一特性产生的自编译扩展因子改进伪随机序列生成器的迭代机制,使伪随机数发生器的输出随芯片而异.

伪随机序列通常情况下通过设置数学乱源产生,其周期足够长时可拥有随机序列的良好特性,同时种子很大程度上决定了伪随机序列的安全性.本文为随机序列算法采用元件例化语句,采用自编译语言为标签物理芯片生成唯一的扩展因子  $m$ ,对简单的线性同余及迭代方式进行改进.

在每次迭代中加入随机因素(该随机因素源于读写器),使得每次迭代的输出均匀分布,并在自编译程序中采用规范的长度以保持伪随机序列的周期,从而保证安全性.假设  $f: \{0, 1\}^A \rightarrow \{0, 1\}^A$  是任意的线性置换,  $iter: \{0, 1\}^A \rightarrow \{0, 1\}$  是  $f$  的随机化迭代.对于原始输入  $m$ ,随机函数  $f$  的第  $k$  次递归迭代定义为  $f^{(k)}(m) = f(f^{(k-1)}(m))$ .通过将每一次迭代结果重新作为输入计算,伪随机数序列  $G(m, k)$  构建为  $b: f^{(0)}(m) \parallel \dots \parallel b: f^{(k-1)}(m)$ .

常规的随机序列中,单纯的迭代会损失熵,甚至第二次迭代就很容易被翻转,改进后的随机序列生成器输出的随机性增强,形成伪长度保持函数,对改进后的伪随机序列生成器的安全性和性能进行分析,符合伪随机序列生成器应具备的两个特征,即多项式时间不可分辨性和不可预测性.

其中,多项式时间不可分辨性指的是由  $N$  标记总体变量  $X^{def} = \{X_n \mid n \in N\}$  和  $Y^{def} = \{Y_n \mid n \in N\}$ ,如果对于每个概率多项式时间算法  $A$ ,每个正多项式  $p(\cdot)$  和所有足够大的  $n$ ,有

$$|Pr[A(X_n, 1^n) = 1] - Pr[A(Y_n, 1^n) = 1]| < \frac{1}{p(n)}$$

则称这两个总体在多项式时间内不可分辨.

多项式时间不可预测性指的是,若有

$$Pr[A(1^{1X_n}, X_n) = next_A(X_n)] < \frac{1}{2} + \frac{1}{p(n)}$$

而且没有任何概率多项式时间算法能以高于 0.5 不可忽略的概率完成后一任务  $next_A(X_n)$ ,那么这个总体就被称为在多项式时间内是不可预测的.

**1.1.2 基于轻量级候选函数集的动态重载机制** 为通信双方设定一个轻量级算法集合  $\{f_1, f_2, \dots, f_n\}$ ,并为每种算法设置加权因子  $\{w_1, w_2, \dots, w_n\}$ .由生成的伪随机数确定所用的轻量级候选函数集中的算法,然后从轻量级算法集中随机选取算法,构成函数序列.为该函数序列输入加权因子  $w_i$ ,密钥  $k$  和数据  $data$  后,得到输出的消息  $f_i(w_i, k, data), \dots, f_j(w_j, k, data)$ .需要注意的是,对于同样的参数而言,函数序列须满足  $f_i(w_i, k, data), f_j(w_j, k, data) \neq f_j(w_j, k, data), f_i(w_i, k, data)$ .

协议运行时,将标签中生成的伪随机序列映射为算法控制密钥之后,确定轻量级候选函数集中所用算法.通过认证授权,为后续所有权转移过程的完成提供安全基础.

## 1.2 协议初始化

协议基于以下假设:标签是具有可读写非易失性存储特征的低成本无源标签,可以运行带密钥的轻量级函数;标签与读写器上均有包含编译扩展因子的伪随机数发生器;读写器与标签之间通过不安全的无线信道进行通信;新旧所有者之间、读写器与数据库之间通过安全信道进行通信<sup>[7]</sup>.

协议初始化阶段,每个标签有唯一的标识符(ID),后端数据库为每一个标签生成各自的密钥,并创建一个三元组数据项  $[ID, k_{new}, k_{old}]$ ,标签状态  $S$  标识位归零.密钥同时存储在标签的非易失性存储器中;读写器与标签有初始的共享密

钥  $k_{init}$ , 新旧所有者与标签都拥有同一轻量级候选函数算法集合.

### 1.3 协议执行过程

#### 1.3.1 认证授权阶段

**步骤 1** 协议初始, 标签状态位为 00(待通信), 读写器向标签发送查询请求 request.

**步骤 2** 标签收到 request 后状态位置为 01(待认证), 产生随机数  $m$  并计算  $i = k \bmod n$ ,  $M = f_i(w_i, k, ID)$ ,  $N = m \oplus M$ , 向读写器发送  $M$  和  $N$ , 其中  $n$  为轻量级候选函数集中的函数个数.

**步骤 3** 读写器在后台数据库检索遍历使  $i = k_{new} \bmod n$  且  $f_i(w_i, k_{new}, ID') = M$  的三元组  $[ID', k_{new}, k_{old}]$ , 若不存在, 则计算是否存在  $i = k_{old} \bmod n$  且  $f_i(w_i, k_{old}, ID') = M$ , 若未查找到, 则对标签认证失败, 向标签发送认证失败消息, 协议终止; 若存在对应的三元组  $[ID', k_{new}, k_{old}]$ , 读写器计算  $m' = N \oplus M$ , 同时更新密钥  $k_{new} = f_i(w_i, ID, k)$  并向标签发送  $P = m' \oplus k_{new}$ .

**步骤 4** 标签收到  $P$  后计算  $m' = P \oplus f_i(w_i, ID, k)$ : 若  $m' = m$ , 则更新与读写器的共享密钥  $k$ , 同时释放存储的临时随机数  $m$ ; 否则协议终止, 认证失败.

密钥更新之后, 认证与授权完成, 双方交互数据完成后, 标签状态位置重置为 00.

#### 1.3.2 所有权转换阶段

**步骤 1** 新所有者向当前所有者发起标签所有权转换请求 req, 并向对方发送自己的身份标识, 即读写器标识符 RID;

**步骤 2** 当前所有者在后台数据库中检索相关数据并对新所有者身份进行验证, 如果验证失败向新所有者发送失败消息; 若身份验证通过, 当前所有者计算  $j = k \bmod n$ ,  $Q = f_j(w_j, k, ID)$ , 并向新所有者发送  $ID$  和  $Q$ ;

**步骤 3** 新所有者接收  $ID$  和  $Q$ , 并产生随机数  $r$ , 计算  $U = Q \oplus r$ ,  $h = r \bmod n$ ,  $Q = f_j(w_j, k,$

$ID)$  并向标签发送所有权转换请求  $TransReq$  和  $U$ ;

**步骤 4** 标签接收请求和  $U$ , 状态置为 10(所有权待转换), 计算  $j' = k \bmod n$ ,  $Q' = f_{j'}(w_{j'}, k, ID)$ ,  $r' = U \oplus Q'$ ,  $V = ID \oplus r'$ , 向当前所有者发送  $V$ ;

**步骤 5** 新所有者接收  $V$ , 计算  $r' = ID \oplus V$ , 若  $r = r'$ , 则更新与标签的共享密钥  $k = f_n(w_h, r, ID)$ , 同时计算  $W = ID \oplus k$ , 并向标签发送  $W$ ;

**步骤 6** 标签接收  $W$ , 计算  $k = ID \oplus W$ ,  $h' = r' \bmod n$ ,  $s = f_{h'}(w_{h'}, r', ID)$ , 若  $s \neq k$ , 返回所有权转换失败消息, 标签状态位恢复 00; 否则标签更新共享密钥  $k = f_{h'}(w_{h'}, r', ID)$ ;

至此, 新所有者与标签认证成功并进行密钥更新, 标签所有权转换过程完成.

## 2 协议安全性分析

本文的研究重点是应用层的安全协议, 因此在对本文协议进行安全性分析时, 忽略其底层可能存在的弱点, 不涉及底层破解密码算法的分析, 只基于安全可靠的物理层假设<sup>[8]</sup>. 分析基于以下安全需求, 其与同类协议安全性的比较结果见表 1.

表 1 与同类协议安全性比较

Table 1 Comparisons with the similar protocols in security

协议	匿名性	双向认证	前向安全	后向安全	重传攻击	异步攻击	假冒攻击
文献[1]	×	√	×	√	×	×	√
文献[2]	√	√	√	√	×	×	√
文献[3]	√	√	×	√	√	×	×
文献[5]	√	√	√	√	×	√	√
文献[6]	√	√	√	×	√	√	√
本协议	√	√	√	√	√	√	√

匿名性: 经轻量级运算的  $ID$  密文(假名)是合法标签的指纹, 随机的轻量级候选函数集保证攻击者无法通过窃获的密文破解出标签

*ID*,为标签提供了不可区分性,只有授权用户才能识别该标签并正确计算出与该标签的共享密钥,避免攻击者通过分析标签响应造成泄露标签隐私和所有者位置被跟踪。

**双向认证:**在安全性相对较高的应用中,要求实现双向认证,以确保只有合法标签才能与读写器通信.本文协议在实现读写器对标签认证的同时也要实现标签对读写器的认证,新密钥基于上一轮会话密钥和新鲜会话中的随机数产生,而随机数未在无线信道上进行明文传输.在双方认证成功的基础上进行密钥协商并更新,确保只有授权用户才可以访问标签、只有合法标签才能与读写器通信。

**前向安全:**新所有者不能获得标签与前一个所有者的共享密钥,即使攻击者破解了标签内部状态和当前会话密钥或物理上复制了某个标签,也无法用来跟踪标签过期会话中的有效交互信息和数据;当前所有者只能对标签查询其自身相关信息,因此保证了本文协议的前向安全。

**后向安全:**新所有者与标签通过带有随机输入的轻量级函数进行数据交互,并采用概率算法进行密钥协商及更新,而上一个所有者无法获取新所有者产生的新鲜随机数和算法,为标签的所有权转移提供后向安全。

**重传攻击:**本文协议基于挑战-响应机制以随机数来抵御重传攻击.在认证与授权的每轮会话中,读写器与标签的通信数据都包含新鲜随机数  $m$  和  $r$ ,这使敌手无法通过重放上一轮会话中的交互消息伪装合法标签或读写器来参与新会话的认证授权。

**异步攻击:**攻击者在密钥协商更新过程中可能会拦截双方交互信息造成标签更新秘密数据失败,从而后端数据库和标签所存储的共享密钥不同步.本文协议中后端数据库存储标签的三元组数据项  $[ID, k_{new}, k_{old}]$ ,即便新密钥认

证失败,协议也可采用密钥恢复机制用旧密钥进行二次认证。

**假冒攻击:**敌手可能在会话中窃听并记录双方交互信息,在标签与读写器的每一轮会话中,双方在不同阶段各自生成新鲜伪随机数,作为通过动态重载算法生成密文的输入,而敌手对伪随机数的猜测在概率上不具有任何优势,因此认证过程将检测出篡改行为,能有效抵御消息篡改。

### 3 协议计算开销分析

如何在保证安全性的前提下降低标签所有权转换过程中的计算量,尤其是标签的计算量,是影响该协议应用的重要因素.在现有的研究成果中,大多数协议都采用 Hash 算法或对称密钥密码算法,而本文给出的新算法采用轻量级 PRBG 和 XOR 等逻辑运算,协议效率相对较高,通信过程中无需可信第三方(TTP)加密新的密钥,标签的唯一标识符固定,从而避免了标签进行频繁的写操作,采用标签动态标识机制,每次与读写器认证时别名动态变化,由轻量级候选函数集给标签带来的存储开销是可接受的,对于低成本标签也是可实现的.本协议与同类协议的计算开销对比结果如图 1 所示。

由图 1 及前面安全性分析可知,本协议改进了伪随机序列生成器的迭代机制,同时轻量

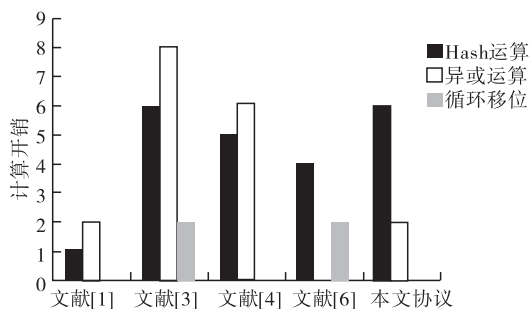


图 1 本协议与同类协议的计算开销之对比

Fig. 1 Comparison of computational cost among the proposed protocols and the similar protocols

级候选函数基于重载原理动态执行,与同类安全协议相比,在计算开销相对较低的水平上实现了安全性能的大幅提高.因此基于轻量级函数集合的动态重载机制具有更低的计算消耗和通信开销,适用于计算资源非常有限的低成本标签.

#### 4 结语

针对标签与读写器在通信过程中的安全隐私问题,结合类编程思想和重载原理,提出一种面向 RFID 标签的安全协议.对协议中通信交互过程的分析结果表明,该协议能够防止重传攻击、消息篡改、假冒、异步攻击、标签跟踪等多种攻击,提供对标签数据安全和隐私的保护,同时新协议在标签内部状态存储信息被非法破解的情况下实现了前/后向安全,保证了标签所有权转换过程的安全性.与同类相关安全协议相比,本协议的安全性和计算性能更高效,在实现更高安全级别的同时,还可提供对数据安全和标签隐私的保护.如何保证每一个轻量级函数集中算法等概率随机出现,是下一步拟解决的关键问题.

#### 参考文献:

[1] OSAKA K, TAKAGI T, YAMAZAKI K, et al. An efficient and secure RFID security method with ownership transfer [C] // Proceedings of CIS 2006 International Conference, Heidelberg: Springer, 2007: 778.

[2] KULSENG L, YU Z, WEI Y W, et al. Light-

weight mutual authentication and ownership transfer for RFID systems [C] // Proceedings of the 29th Conference on Computer Communications, Piscataway: IEEE, 2010: 1.

- [3] SONG B, MITCHELL C J. Scalable RFID security protocols supporting tag ownership transfer [J]. Computer communications, 2011, 34(4): 556.
- [4] KAPOOR G, PIRAMUTHU S. Vulnerabilities in some recently proposed RFID ownership transfer protocols [J]. IEEE communications letters, 2010, 14(3): 260.
- [5] RAY B R, CHOWDHURY M, ABAWAJY J. Secure mobile RFID ownership transfer protocol to cover all transfer scenarios [C] // Proceedings of 2012 7th International Conference on Computing and Convergence Technology (ICCT), Piscataway: IEEE, 2012: 1185.
- [6] 张学军, 王玉, 王锁萍, 等. 基于循环移位的轻量型相互认证协议研究 [J]. 电子学报, 2012, 40(11): 2270.
- [7] GAN Y, HE L, LI N N, et al. An improved forward secure RFID privacy protection scheme [C] // Proceedings of 2010 2nd International Asia Conference on Informatics in Control, Automation and Robotics (CAR), Piscataway: IEEE, 2010: 273.
- [8] 张素智, 王朝辉, 孙培锋. 基于动态更新 ID 的 RFID 安全认证协议研究 [J]. 郑州轻工业学院学报, 2011, 26(6): 1.



引用格式:李巧燕,全海燕. 基于改进粒子群的独立分量分析算法研究[J]. 轻工学报,2016, 31(2):103-108.

中图分类号:TN911.7 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.2.014

文章编号:2096-1553(2016)02-0103-06

# 基于改进粒子群的独立分量分析算法研究

## Independent component analysis algorithm research based on improved particle swarm

李巧燕,全海燕

LI Qiao-yan, QUAN Hai-yan

### 关键词:

独立分量分析;粒子群优化算法;自适应调节;互信息

### Key words:

independent component analysis(ICA); particle swarm optimization (PSO) algorithm; adaptive adjustment; mutual information

昆明理工大学 信息工程与自动化学院, 云南 昆明 650500

*Institute of Information Engineering and Automation, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China*

**摘要:**针对传统粒子群优化(PSO)算法对目标函数进行优化时,粒子容易陷入局部最优及收敛速度慢的缺陷,提出了一种基于改进 PSO 算法的独立分量分析(ICA)算法.该算法通过随机分段选择调节 PSO 算法中的惯性因子 $\omega$ ,使粒子具有一定的自适应能力,以快速找到最优粒子;然后,将 ICA 中的互信息作为目标函数,通过改进的 PSO 算法优化 ICA 中的目标函数,使独立分量中的各个成分相互统计独立.仿真实验结果表明,本算法可明显提高全局搜索能力,有效地实现混合信号的分离,改善盲源信号的分离效果.

收稿日期:2015-05-11

基金项目:国家自然科学基金项目(41364002);云南省自然科学基金项目(2009ZC048M);昆明理工大学人才培养基金项目(KKZ3201103022)

作者简介:李巧燕(1989—),女,山东省菏泽市人,昆明理工大学硕士研究生,主要研究方向为信号与信息处理、智能优化与决策.

通信作者:全海燕(1970—),男,云南省红河州人,昆明理工大学副教授,博士,主要研究方向为信号处理与模式识别.

**Abstract:** In order to solve the problems such as easy falling into local optimum particle and slow convergence speed in traditional particle swarm optimization (PSO) algorithm, an independent component analysis (ICA) algorithm based on the improved PSO algorithm was proposed. The method chose the value of the inertia weight factor  $\omega$  randomly in the section to make the particle have adaptive ability. Because of this, the improved PSO algorithm could search the optical particle quickly. Meanwhile, it used the mutual information in ICA as the objective function, and the improved PSO algorithm to optimize the objective function, which made the components to be independent among each other. Simulation results showed the proposed method improved the global search ability, could separate the mixed signal effectively and improved the result of the blind source separation.

## 0 引言

独立分量分析(ICA)是一种分离混合信号(由统计独立的信号源混合而成)的主要方法,属于盲信号分离方法之一<sup>[1-2]</sup>.该算法最初是为了解决鸡尾酒会的语音信号分离问题而提出来的,随着对ICA研究的逐渐加深,现已成功地运用于信号处理、人脸识别、图像处理等方面<sup>[3]</sup>.

ICA主要由优化准则和优化算法构成,优化准则对ICA算法的统计特性有影响,而优化算法对ICA的收敛速度有影响<sup>[4]</sup>.根据不同的优化准则,学者们提出了不同的ICA算法,如T. W. Lee等<sup>[5]</sup>提出了信息极大化的ICA算法(Ext-ICA),A. Hyvarinen等<sup>[6]</sup>提出了ICA的不动点算法(Fast-ICA).不同的优化准则都可以用概率论的相关知识统一解释,所以本文主要分析ICA中的优化算法.由于传统ICA算法具有依赖梯度信息、局部搜索等特点<sup>[7]</sup>,学者们提出了利用粒子群优化(PSO)算法<sup>[8]</sup>优化ICA目标函数的设想.文献[9]中提出可利用惯性因子线性递减的LDIW-PSO算法来优化ICA中的目标函数,以获得全局最优解.但该算法存在易陷入局部最优,收敛速度慢的缺陷,本文拟提出一种基于改进PSO的ICA算法,通过改进后的PSO算法来优化ICA中的目标函数,以期提高独立分量的分离效果.

## 1 独立分量分析

ICA是从混合信号 $X(t)$ 中分解得到 $N$ 个统计独立分量 $y_1(t), \dots, y_N(t)$ 的过程.其中,源信号 $S(t) = [s_1(t), \dots, s_N(t)]^T$ 由 $N$ 维信号组成,且 $s_1(t), \dots, s_N(t)$ 之间相互统计独立.源信号 $S(t)$ 经混合矩阵 $\mathbf{A}_{M \times N}$ 作用后,得混合信号 $X(t) = \mathbf{A}S(t)$ .一般取 $M = N$ ,则 $X(t) = [x_1(t), \dots, x_N(t)]^T$ .对混合信号 $X(t)$ 按式①进行去均值运算,得去均值信号 $C(t)$ ,而 $C(t)$ 经式②白化处理之后得到白化信号 $Z(t)$ ,然后 $Z(t)$ 经解混矩阵 $\mathbf{B}$ 作用,得输出信号 $y(t) = \mathbf{B}Z(t)$ ,即为源信号 $S(t)$ 的近似估计.

$$C(t) = X(t) - \mathbf{E}(X(t)) \quad ①$$

$$Z(t) = \mathbf{W}C(t) \quad ②$$

式中,白化矩阵 $\mathbf{W}(t) = \mathbf{D}^{-1/2}\mathbf{E}^T$ , $\mathbf{D}$ 为 $C(t)$ 的特征值矩阵, $\mathbf{E}$ 为 $C(t)$ 的特征向量矩阵.

不同的目标函数虽然可以影响ICA的寻优效果,但也可以统一到概率论的框架之下,本文采用互信息量作为ICA的目标函数.对于线性输入输出系统 $y(t) = \mathbf{B}X(t)$ ,输入与输出的互信息量关系可以表示为<sup>[10]</sup>

$$I(y) = H(x) - \log |\mathbf{B}| = \sum_{i=1}^N H(y_i) - \sum_{i=1}^N H(x_i) \quad ③$$

由于输入变量 $x$ 为已知,所以式③简化为

$$I(y) = \sum_{i=1}^N H(y_i - \log |\mathbf{B}|) \quad ④$$

其中的 $H(y)$ 采用Gram-Charlier展开式



$H(y) = \frac{1}{2} \log(2\pi e) - \frac{1}{48}(4k_3^2 + k_4^2 - 3k_3^4 - 18k_3^2 k_4)$  来逼近,三阶累计量  $k_3 = m_3$ ,四阶累计量  $k_4 = m_4 - 3m_2^2$ .

若式④中  $I(y) = 0$ ,则表示混合信号  $y$  中的各个信号分量相互独立. 为优化 ICA 中输入输出信号之间的互信息量关系,本文采用包含随机分段选择惯性因子的改进 PSO 算法来优化目标函数,以获得 ICA 中的解混矩阵  $B$ .

## 2 改进 PSO 算法

PSO 算法是通过模拟鸟类飞翔觅食行为而建立的智能优化算法<sup>[12]</sup>. 算法中,每一个粒子类似于鸟群中的独立个体,而种群则类似于鸟群. 与鸟类寻找食物对其位置不断移动的过程相似,粒子群算法不断地更新种群中粒子的位置,粒子通过测试函数的取值来衡量位置是否达到最优. 本文则将 ICA 中输入与输出之间互信息量的关系作为粒子群优化算法的测试函数.

在 PSO 算法中,若用  $x$  表示粒子种群,则对于一个粒子总数为  $M$  的种群,其第  $i$  个粒子在  $t$  时刻的位置为  $x_i^t = (x_{i1}^t, \dots, x_{ij}^t, \dots, x_{id}^t)$ , 速度  $v_i^t = (v_{i1}^t, \dots, v_{ij}^t, \dots, v_{id}^t)$ ,  $1 \leq i \leq M, 1 \leq j \leq d$ , 其中  $d$  为种群的空间搜索维数. 粒子的速度及位置更新公式分别为

$$v_{ij}^{t+1} = \omega v_{ij}^t + C_1 r_1 (p_{ij}^t - x_{ij}^t) + C_2 r_2 (p_{gj}^t - x_{ij}^t)$$

$$V_{\min} \leq v_{ij}^t \leq V_{\max} \quad (5)$$

$$x_{ij}^{t+1} = x_{ij}^t + v_{ij}^t \quad X_{\min} \leq x_{ij}^t \leq X_{\max} \quad (6)$$

式中,  $x_{ij}^t, v_{ij}^t$  分别表示  $t$  时刻第  $i$  个粒子第  $j$  维的粒子位置及粒子速度;  $V_{\min}, V_{\max}$  分别为粒子的最小及最大速度;  $X_{\min}, X_{\max}$  分别为粒子的位置下限及位置上限;  $C_1, C_2$  为学习因子,一般  $C_1 = C_2 = 2$ ;  $r_1, r_2$  为取值为  $[0, 1]$  的随机数;  $p_i^t$  表示当前粒子的最优位置;  $p_g^t$  表示种群中最优粒子的位置.

LDIW-PSO 算法中  $\omega$  的取值公式可以描述为

$$\omega = \omega_{\text{end}} + (\omega_{\text{start}} - \omega_{\text{end}}) / \left(1 - \frac{t}{t_{\text{max}}}\right) \quad (7)$$

其中,  $\omega_{\text{end}} = 0.4, \omega_{\text{start}} = 0.9, t$  为当前迭代次数,  $t_{\text{max}}$  为最大迭代次数. 通过式⑦可知,  $\omega$  取值范围为  $[0.4, 0.9]$ . 通过不断地对比分析实验结果,本文利用式⑧将  $\omega$  进行随机化分段. 同时,通过随机化选择分段区间,并从分段区间中随机取值赋值给  $\omega$ ,使得  $\omega$  具有一定的自适应能力.

$$\omega = \begin{cases} w_1 & w_1 \in [0.4, 0.7] \quad \text{rand}(0,1) \leq 0.5 \\ w_2 & w_2 \in [0.7, 0.9] \quad \text{rand}(0,1) > 0.5 \end{cases} \quad (8)$$

本文提出的改进算法是通过自由选取  $\omega$  的值,使  $\omega$  具有一定的随机取值能力,从而使粒子在整个算法过程中具有比较大的惯性权重,不仅在算法初期可以进行全局寻优,在算法后期也可以跳出局部最优,最终使粒子具有一定的全局寻优能力.

## 3 基于改进 PSO 的 ICA 算法

PSO 算法具有全局寻优且不依赖梯度信息的特点,这就使得利用该算法对以互信息为目标函数的函数进行优化时,可实现全局寻优,最终找到最优矩阵.

根据以上算法原理,本文提出的基于改进 PSO 的 ICA 算法步骤如下.

**步骤 1** 混合信号预处理. 通过式①将混合信号  $X(t)$  去均值,通过式②对去均值后的信号  $C(t)$  进行白化处理,得到信号  $Z(t)$ .

**步骤 2** 初始化种群. 将种群中粒子的位置及速度分别初始化为  $x_i^t = (x_{i1}^t, \dots, x_{ij}^t, \dots, x_{id}^t), v_i^t = (v_{i1}^t, \dots, v_{ij}^t, \dots, v_{id}^t)$ ,  $-200 \leq x_{ij} \leq 200, -10 \leq v_{ij} \leq 10, 1 \leq i \leq M, 1 \leq j \leq d$ . 总循环次数为  $Num, t$  为粒子当前循环的次数 ( $1 \leq t \leq Num$ ),初始化时  $t = 1$ .

**步骤3** 根据式④求各个初始化粒子的适应度值  $I^1(y) = [I_1^1(y), \dots, I_M^1(y)]$ , 式④中  $y(t) = \mathbf{BZ}(t)$ .

**步骤4** 将粒子  $x_i^1$  作为粒子的当前最优位置  $p_i^1$ , 从求得的所有粒子的适应度值中选择最小的适应度值  $I^1(y)_{\min}$  为全局最优适应度值, 并设对应于  $I^1(y)_{\min}$  的粒子为当前全局中最优的粒子  $p_g^1$ .

**步骤5** 根据本文改进公式⑧求得当前循环的惯性权重值, 通过式⑤⑥分别对粒子的速度及位置进行更新.

**步骤6** 根据粒子更新所得的位置  $x_{ij}^{t+1}$  及速度  $v_{ij}^{t+1}$ , 利用式④重新求各个粒子的适应度值  $I^{t+1}(y) = [I_1^{t+1}(y), \dots, I_M^{t+1}(y)]$ . 若求得的新适应度值  $I_i^{t+1}(y)$  减小, 则将粒子自身最优位置  $p_i^t$  更新为  $p_i^{t+1}$ , 否则不更新粒子的自身最优位置. 从求得的所有新适应度值  $I_i^{t+1}(y)$  中获得新的全局适应度值  $I^{t+1}(y)_{\min}$ . 若  $I^{t+1}(y)_{\min} < I^t(y)_{\min}$ , 则将全局最优粒子  $p_g^t$  更新为  $p_g^{t+1}$ . 当迭代次数  $t < Num$  时, 执行步骤5; 否则, 执行步骤7.

**步骤7** 当达到最大迭代次数时, 可得整个种群中的最优粒子  $p_g^{t+1}$ , 即为所求的分离矩阵  $\mathbf{B}$ . 由解混过程  $y(t) = \mathbf{BZ}(t)$ , 可得输出信号  $y(t)$ .

## 4 仿真实验结果与分析

### 4.1 改进 PSO 算法测试

通过选取几种常见的测试函数, 比较本文提出的改进 PSO 算法与 LDIW-PSO 算法分别达到最优粒子时所需的平均迭代次数, 结果见表1(每个测试函数测验 30 次, 每次测验的迭代次数为 3 000 次). 由表1可知, 与 LDIW-PSO 算法相比, 本文改进 PSO 算法显著地提高了收敛速度, 平均收敛速度提升 56.94%, 使粒子迅速收敛到最优粒子.

### 4.2 基于改进 PSO 的 ICA 算法测试

本文利用一般仿真信号  $s(t) = [s_1(t), s_2(t), s_3(t), s_4(t)]$  对算法进行验证分析.  $s_1(t)$  为正弦信号,  $s_2(t)$  为方波信号,  $s_3(t)$  为锯齿波信号,  $s_4(t)$  为随机噪声信号. 源信号仿真波形如图1所示. 源信号  $S(t)$  经随机矩阵相乘之后得混合信号  $X(t)$ , 其仿真波形如图2所示. 混合信号  $X(t)$  经传统 LDIW-PSO-ICA 处理之后, 得解混信号  $y(t)$  的仿真波形如图3所示. 经本文提出的改进 PSO-ICA 处理之后, 得解混信号  $Y(t)$  的仿真波形如图4所示. 实验所取样本的采样点数  $n = 200$ ; 种群  $M = 30$ ; 因为输入4个信号, 所以  $D = 16$ ; 循环次数  $Num = 300$ .

表1 本文提出的改进 PSO 算法与 LDIW-PSO 算法达到最优粒子时平均迭代次数比较

Table 1 Comparison of the average number of iterations between LDIW-PSO and the proposed method in the paper

测试函数	LDIW-PSO	改进 PSO	提升收敛速率/%
$FX = \sum X_i^2$	1 263	287	77.28
$FX = \sum [100(X_{i+1} - X_i)^2 - (X_i - 1)^2]$	830	90	89.16
$FX = \sum [X_i^2 - 10 \cos(2\pi X_i) + 10]$	1 567	1 345	14.17
$FX = -20 \exp\left(-0.2 \sqrt{\frac{1}{30} \sum X_i^2}\right) - \exp\left(\frac{1}{30} \sum \cos(2\pi X_i)\right) + 20 + e$	1 487	547	63.21
$FX = \frac{\sin \sqrt{x_1^2 + x_2^2}}{1 + 0.01(x_1^2 + x_2^2)^2} - 0.5$	1 652	976	40.92

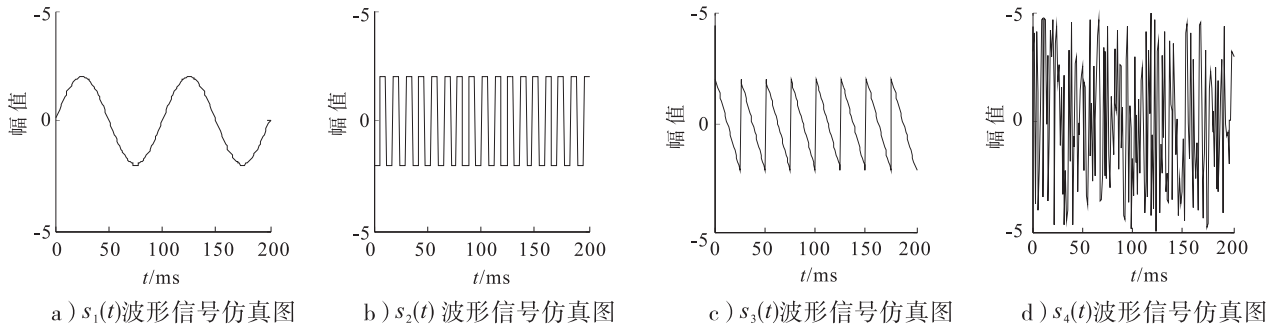


图 1 源信号仿真波形图

Fig. 1 Simulation waveform figures of original signals

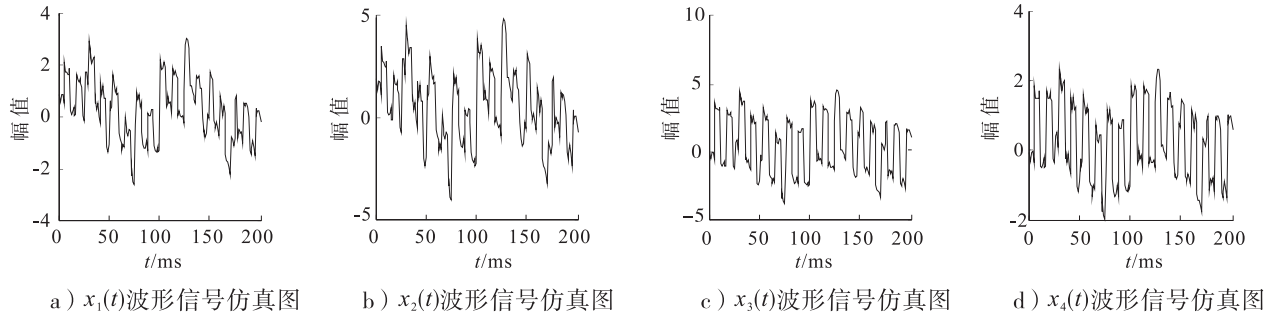


图 2 混合信号仿真波形图

Fig. 2 Simulation waveform figures of mixed signals

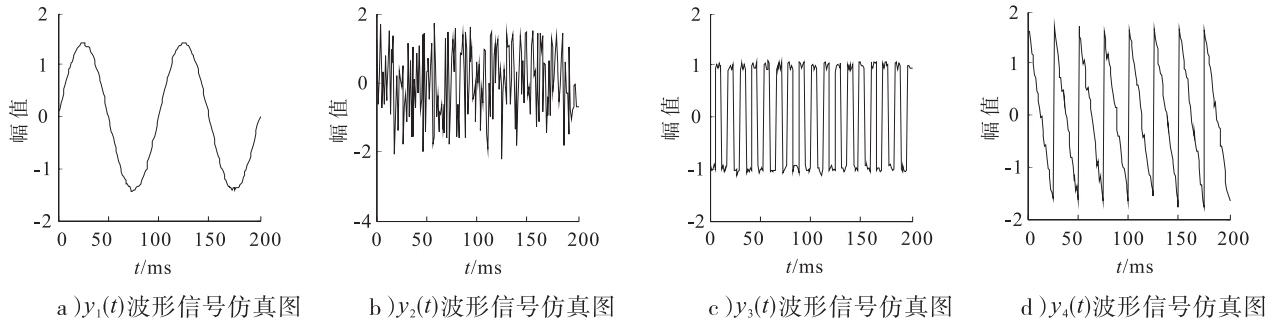


图 3 LDIW-PSO-ICA 得到的解混信号仿真波形图

Fig. 3 Simulation waveform figures of output signals in way of LDIW-PSO-ICA

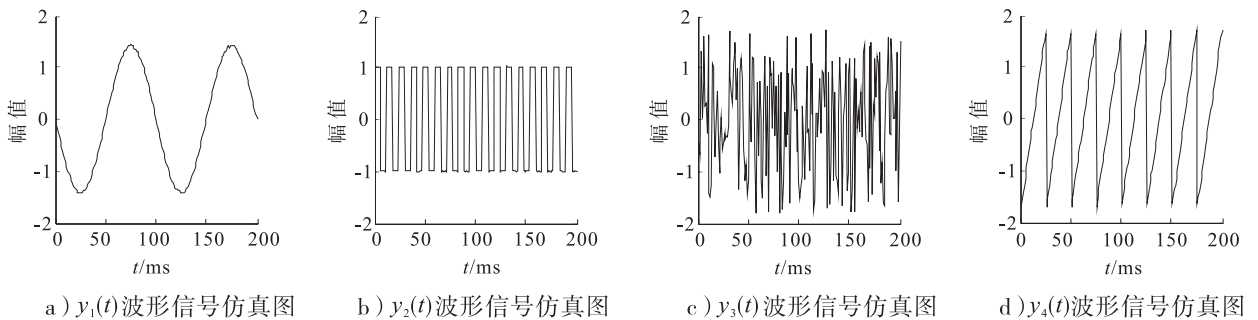


图 4 本文改进算法得到的解混信号仿真波形图

Fig. 4 Simulation waveform figures of output signals in the method of this paper

本文采用源信号与分离信号之间的相关系数来对比分析各个算法对混合信号的分离效果. 输出信号与源信号的相关系数越接近 1, 表明信号的分离效果越好; 反之, 则表明信号的分离效果越差. 本文改进算法与 LDIW-PSO-ICA 的相似系数对比分析结果见表 2.

表2 本文算法与 LDIW-PSO-ICA 算法的输出信号相似系数对比分析

Table 2 Comparison of the similarity coefficient of output signals between LDIW-PSO-ICA and the proposed method in the paper

相关系数	本文算法	LDIW-PSO-ICA	提升的相似比率/%
正弦信号	0.972 3	0.965 3	0.73
方波信号	0.998 5	0.725 0	37.72
锯齿波信号	0.993 7	0.914 0	8.72
噪声	0.725 6	0.715 0	1.48

由表 2 可见, 与传统 LDIW-PSO-ICA 算法相比, 4 种不同的源信号经过本文改进算法处理所得解混信号与源信号更相似, 平均相似系数提高 12.16%. 其中, 本文改进算法可以从混合信号中得到与源信号更加相似的方波信号.

### 5 结语

本文改进了 PSO 算法, 并基于此优化了 ICA 算法. 改进后的 PSO 算法可以使粒子随机获得  $\omega$  的值, 这就使得在算法后期, 粒子可以具有较大的  $\omega$ , 从而提高算法的全局搜索能力, 避免算法后期粒子容易陷入局部最优的问题. 仿真实验结果表明, 改进 PSO 算法可以快速地提升种群中粒子的收敛速度, 基于改进 PSO 的 ICA 算法可以从混合信号中获得与源信号更加相似的方波信号, 达到比较理想的分离结果. 由于本文处理的信号是一般的仿真信号, 所以应用实际信号进行分析将是下一步的研究方向.

### 参考文献:

[1] JUTTEN C, HERAULT J. Blind of sources (Part

I): an adaptive algorithm based on neuromimetic architecture [J]. Signal processing, 1991, 24 (1):1.

[2] 张银雪, 王学民. 基于改进 PSO-ICA 的地震信号去噪方法[J]. 石油地球物理勘探, 2012, 47 (1):56.

[3] 马建仓, 牛亦龙, 陈海洋. 盲信号处理[M]. 北京: 国防工业出版社, 2006:1-7.

[4] 孙路路. 基于 ICA 的混合图像盲分离算法研究[D]. 南京: 南京邮电大学, 2010.

[5] LEE T W, GIROLAMI M, SEJNOWSKI T J. Independent component analysis using an extended infomax algorithm for mixed sub-Gaussian and super-Gaussian sources[J]. Neural computation, 1999, 11(2):417.

[6] HYVARINEN A, OJA E. A fast fixed-point algorithm for independent component analysis[J]. Neural computation, 1997, 9(7):1483.

[7] 李刚磊. 基于改进粒子群的 ICA 算法[J]. 科技信息, 2011(26):81.

[8] KENNEDY J, EBERHART R. Particle swarm optimization[C]//Proceedings of IEEE International Conference on Neural Networks, Piscataway: IEEE, 1995(4):1942.

[9] 张文希, 郑茂. 基于粒子群优化的独立分量分析算法研究[J]. 科学技术与工程, 2010, 10 (8):1866.

[10] 杨福生, 洪波. 独立分量分析的原理与应用[M]. 北京: 清华大学出版社, 2006:26-27.

[11] REJU V G, KOH S N, SOON I Y. Partial separation method for solving permutation problem in frequency domain blind source separation of speech signals[J]. Neurocomputing, 2008, 71 (10/12):2098.

[12] 李丽, 牛奔. 粒子群优化算法[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009:27-29.