



引用格式:王文斌,张晓宇,朱青林,等. 水果提取物与甘谷二肽 Maillard 反应制备烟用香料 [J]. 轻工学报,2016,31(5):1-7.

中图分类号:TS264.3 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.5.001

文章编号:2096-1553(2016)05-0001-07

水果提取物与甘谷二肽 Maillard 反应 制备烟用香料

Maillard reaction of fruit extract reacting with Gly-Glu dipeptide to prepare tobacco flavor

王文斌^{1,2}, 张晓宇², 朱青林², 毛多斌¹, 邹鹏², 陈开波²
WANG Wen-bin^{1,2}, ZHANG Xiao-yu², ZHU Qing-lin², MAO Duo-bin¹,
ZOU Peng², CHEN Kai-bo²

1. 郑州轻工业学院 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001;
2. 安徽中烟工业有限责任公司 烟草化学安徽省重点实验室, 安徽 合肥 230088
1. College of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;
2. China Tobacco Anhui Industrial Co., Ltd., Anhui Key Laboratory of Tobacco Chemistry, Hefei 230088, China

关键词:

水果提取物; 甘谷二肽; Maillard 反应;
GC-MS 分析; 烟用香料

Key words:

fruit extract;
Gly-Glu dipeptide;
Maillard reaction;
GC-MS analysis;
tobacco flavor

摘要:选取香蕉、菠萝、草莓提取物分别与甘谷二肽进行 Maillard 反应, 反应溶剂为 85% 丙二醇-水溶液 (40 mL), 反应温度 130 °C, 反应时间 4 h, 提取物与甘谷二肽的质量分别为 6.75 g, 0.55 g, 采用 GC-MS 方法对反应产物进行香气成分分析, 并将其添加于卷烟中进行效果评价. 结果表明: 1) 反应产物主要鉴定出 31 种香气成分, 包括 7 种酯类、11 种氮杂环类、9 种氧杂环类、2 种酸类、2 种其他化合物. 2) 香蕉、草莓提取物 Maillard 反应香料不仅保留了水果特征香气, 而且焦甜、烘烤香韵较为突出; 菠萝提取物 Maillard 反应香料虽然烘烤香韵也较为突出, 但是果香遭到破坏. 3) 香蕉和草莓提取物 Maillard 反应香料对卷烟的甜润感和口感有明显改善, 属于应用效果较好的焦甜香香料.

收稿日期: 2015-12-11

基金项目: 安徽中烟工业有限责任公司科技项目 (20121001)

作者简介: 王文斌 (1977—), 男, 安徽省安庆市人, 郑州轻工业学院硕士研究生, 安徽中烟工业有限责任公司烟草化学安徽省重点实验室工程师, 主要研究方向为卷烟产品开发.

通信作者: 毛多斌 (1962—), 男, 河南省南阳市人, 郑州轻工业学院教授, 博士, 主要研究方向为烟草化学和烟草香料香精.

Abstract: The Maillard reaction of banana, pineapple, strawberry extracts reacting with Gly-Glu dipeptide was selected, reaction solution was 85% 1,2-propylene glycol water(40 mL), reaction temperature 130 °C, reaction time 4 h and the quality of fruit extract and dipeptide were 6.75 g,0.55 g. The volatile compounds in the reaction product were analyzed by GC-MS and the reaction products were added into cigarette casing. The results showed that: 1) Three kinds of reaction products mainly identified 31 kinds of aroma components, including 7 kinds of esters, 11 kinds of nitrogen heterocyclics, 9 kinds of oxygen heterocyclics, 2 kinds of acids and 2 kinds of other compounds. 2) All of the Maillard reaction flavors imparted more burnt-sweetness and coke aroma, while the characteristics of fruit aroma were retained in banana and strawberry extract Maillard reaction flavors, but broken in pineapple extract Maillard reaction flavor. 3) Banana and strawberry extract Maillard reaction flavors could improve sweetness and taste of cigarette obviously, which belong to the better application effect of burnt-sweetness flavors.

0 引言

用糖和氨基酸为底物进行 Maillard 反应以制备烟用香料的研究已有很多报道^[1-8]. 为了获得香气更加丰富、更加逼真、更贴近自然风格的 Maillard 反应香料,研究者以天然糖源替代单一的糖源进行了大量研究:刘志华等^[9]以猕猴桃、梅子等提取物进行 Maillard 反应,得到了富含水果香气和 Maillard 反应特征香气的产物,在卷烟加香中有较好的效果;朱智志等^[10]的研究表明,大枣浸膏的 Maillard 反应产物在卷烟中有较好的加香效果;赵国玲等^[11]以葡萄干提取物进行 Maillard 反应,获得了有较好增香效果的烟用香料. 以上研究表明,以天然水果提取物作为糖源制备的 Maillard 反应香料,不仅具有 Maillard 反应的特征香气,而且还保留了水果香气风格,应用于卷烟中增香效果更加明显. 不过,以上研究的氮源多以氨基酸为主,而用肽作为氮源的研究鲜见报道. 肽被认为是 Maillard 反应中重要的风味增香剂和前体物^[12]. 氨基酸以二肽的形式参与反应,其反应活性与单一或复合氨基酸是不同的. 相比于复合氨基酸,二肽能形成一些特有的 Maillard 反应产物,如二酮哌嗪类化合物^[13];相比于单一氨基酸,二肽生成的部分 Maillard 反应产物含量较高^[14]. 前期已优选了甘氨酸谷氨酰胺(甘

谷二肽)与葡萄糖反应的最佳反应条件^[15],因此本文拟选取香蕉、菠萝、草莓提取物为天然糖源,以甘谷二肽为氮源进行 Maillard 反应,融合天然果香和烘烤香等特征,以期制备具有复合香气的香料,并添加在卷烟产品中进行应用研究.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

材料:甘谷二肽,上海三杰生物技术有限公司产;香蕉、菠萝和草莓提取物,陕西浩洋生物科技有限公司产;二氯甲烷(色谱纯),瑞典 Oceanpak 公司产;无水硫酸钠、无水乙醇、氯化钠、1,2-丙二醇、氢氧化钠(分析纯),国药集团产;甲基硅油,浙江荣成有机硅材料有限公司产;95%乙醇(食品级),合肥工贸总公司提供;乙酸苯乙酯(纯度>98%),Acros 公司产;空白卷烟(香料评价专用),安徽中烟试制.

仪器:Thermo1300 GC-MS(配有 Nist2008 谱库和 MSDchem 化学工作站),美国 Thermo 公司产;AL204-1C 型电子天平(感量:0.000 1 g),瑞士 Mettler Toledo 公司产;Buchi 旋转蒸发器,瑞士 Buchi 公司产;50 μL 微量进样器,上海光正医疗仪器有限公司产;回流冷凝管、圆底烧瓶,安徽省天长玻璃仪器厂产;集热式磁力搅拌器,金坛市晶玻实验仪器厂产;

Cijector-01 型烟用加香注射机,德国 Burghart 公司产.

1.2 方法

1.2.1 水果提取物制备及还原糖的测定 分别称取 10 kg 香蕉、菠萝、草莓果实,经水提后,低温减压浓缩喷雾干燥制成各 1 kg 精细粉末.参照 YC/T 159—2002《烟草及烟草制品 水溶性糖的测定 连续流动法》测定水果提取物中的还原糖.

1.2.2 水果提取物与甘谷二肽 Maillard 反应

称取提取物 6.75 g,甘谷二肽 0.55 g,40 mL 85% 丙二醇-水溶液,反应温度 130 °C,反应时间 4 h,分别制备得到香蕉 Maillard 反应香料(M-XJ)、菠萝 Maillard 反应香料(M-BL)、草莓 Maillard 反应香料(M-CM).

1.2.3 Maillard 反应香料挥发性成分分析

分别称取 10 mL 反应产物,加 40 mL 饱和食盐水稀释,用 40 mL × 3 二氯甲烷萃取,合并 3 次萃取液,分别加入足量的无水硫酸钠,常温下放置过夜.过滤,加入 50 μL 乙酸苯乙酯(1.2 mg/mL)作为内标,萃取液 60 °C 浓缩至 2 mL,取样进行 GC-MS 分析.采用 NIST 谱库检索定性,峰面积法相对定量.分析条件如下.

色谱柱:HP-FFAP(60 m × 250 μm × 0.25 μm)毛细管柱;升温程序 40 °C(5 min),5 °C/min 升温到 230 °C(10 min);溶剂延迟 9 min;进样量 1 μL;分流比 10:1;载气为氦气,流速 1 mL/min.

进样口温度 250 °C,EI 源电子能量 70 eV,离子源温度 230 °C,四级杆温度 150 °C,传输线温度 280 °C,质量扫描范围 40~650 amu.

1.2.4 加香卷烟制备 分别称取天然水果 Maillard 反应香料 1 mL,75% 酒精稀释定容至 10 mL,采用加香注射机注射,折算加香量为 0.06% (质量分数).将加香后的卷烟样品置于温度(22 ± 1) °C,相对湿度(60 ± 3)% 的环境下

平衡 48 h,而后进行评吸.

2 结果与讨论

2.1 水果提取物中还原糖含量分析

前期实验表明^[15]葡萄糖和二肽最佳反应配比为 3:1(摩尔比),此条件下反应物中吡嗪类化合物含量最高.为了模拟最佳反应条件,测定了水果提取物中还原糖的含量,进而为天然提取物的用量提供参考.测定结果表明:菠萝提取物中还原糖含量最高,达到 24.26%,香蕉提取物和草莓提取物中还原糖含量相近,分别为 17.24% 和 16.94%.天然提取物中含量较高的还原糖可以为 Maillard 反应提供有效的糖源.

2.2 Maillard 反应条件的确定

肽广泛存在于食品和蛋白酶解物中,已有研究表明^[13-14],多种氨基酸混合物和糖反应产生的多种风味与肽和糖反应产生的风味是不相似的,在 Maillard 反应中缺乏肽所造成的感官缺陷是不能通过只添加氨基酸混合物来弥补的.N. V. Chuyen 等^[16]在 80 °C 下用乙二醛和一些模型肽反应,结果显示肽的反应活性要远远强于氨基酸.P. M. T. De Kok 等^[17]研究甘氨酸聚合肽与葡萄糖的 Maillard 反应,将葡萄糖减少量定义为反应活性,结果显示二肽最好.其反应机理可能是:二肽与糖源反应形成的 Amadori 重排产物加速了肽键的水解,从而进一步提高了 Maillard 反应的速率^[14].

前期已筛选了烤烟中含量较高的甘谷二肽作为氮源^[18],通过正交试验,以甘谷二肽和葡萄糖为反应底物优化了 Maillard 反应条件^[15],最佳反应条件为:反应溶剂为 85% 丙二醇-水溶液,反应温度 130 °C,反应时间 4 h,葡萄糖与甘谷二肽摩尔比 3:1,初始 pH 为 8.其中,物料摩尔比对产物影响最小,pH 对吡嗪类化合物的种类影响最大.3 种提取物中还原糖含量在 20% 左右,为了使体系流动性一致,实验均称取

6.75 g 提取物(以 20% 的葡萄糖计)、甘谷二肽 0.55 g 进行反应. 在碱性条件下生成的吡嗪类化合物的种类及数量最高, 而偏酸性的环境更有利于糠醛类化合物的生成. 为了获得焦甜香风格香料, 更加彰显产品特征, 实验选择初始的

弱酸性环境进行 Maillard 反应, 而且在自然环境下, 更有利于保持水果提取物的香气特征风格.

2.3 水果提取物 Maillard 反应香料分析

2.3.1 GC-MS 分析结果

3 种水果提取物 Maillard 反应香料 GC-MS 分析结果见表 1.

表 1 3 种水果提取物 Maillard 反应香料 GC-MS 分析结果

Table 1 Results of GC-MS analysis of fruit extract Maillard reaction flavors $\mu\text{g} \cdot (10 \text{ mL})^{-1}$

序号	化合物	匹配度	保留时间/min	M-XJ	M-BL	M-CM
酯类	乙酸异戊酯	957	13.60	103.33	—	—
	己酸乙酯	924	17.09	—	—	5.32
	异丁酸-2-甲基丁酯	913	18.06	177.14	—	1.68
	2-羟基丙酸乙酯	892	20.44	—	—	1.77
	己酸-2-丙烯酯	881	21.16	—	8.55	—
	辛酸乙酯	858	22.88	—	0.55	—
	肉桂酸甲酯	884	37.97	—	—	28.31
	酯类总量				280.47	9.10
氮杂环类	吡嗪	936	16.68	1.94	0.66	1.13
	甲基吡嗪	915	18.33	126.00	28.79	47.34
	2,5-二甲基吡嗪	927	19.97	7.58	2.97	6.47
	2,6-二甲基吡嗪	916	20.11	41.69	11.98	24.77
	乙基吡嗪	882	20.30	0.63	0.26	0.55
	2,3-二甲基吡嗪	913	20.69	2.10	0.54	0.99
	2-乙基-6-甲基吡嗪	860	21.70	0.50	0.47	0.47
	三甲基吡嗪	903	22.25	1.82	0.36	1.13
	2-甲基-6-乙基吡嗪	950	24.62	1.01	0.33	0.73
	吡咯甲醛	978	37.00	8.89	4.11	17.09
	N-甲基-2-吡咯甲醛	865	38.54	6.94	11.14	9.15
	氮杂环类总量				199.08	61.60
氧杂环类	5-甲基-2(3H)-咪喃酮	910	23.23	21.74	21.36	11.87
	糠醛	938	24.07	96.24	113.15	142.07
	2-乙酰咪喃	903	25.12	6.04	7.51	6.91
	菠萝酮	875	25.48	1.31	2.47	1.70
	5-甲基糠醛	903	26.89	6.13	6.69	5.90
	麦芽酚	869	35.86	—	—	0.36
	2-羟乙酰咪喃	915	36.77	122.22	152.81	117.87
	5-羟甲基糠醛	895	45.93	1 278.99	1 587.39	1 088.66
	异麦芽酚	858	49.97	23.03	26.91	19.69
	氧杂环类总量				1 555.69	1 918.29
酸类	乙酸	965	23.58	12.19	4.51	5.42
	辛酸	899	37.22	11.16	11.35	12.90
	酸类总量				23.36	15.86
其他	1-羟基-2-丙酮	889	19.48	10.60	11.71	13.00
	叶醇	921	21.51	—	—	21.90
	其他总量				10.60	11.71
各类反应的总量				2 069.21	2 016.565	1 595.145

注:“—”表示未检出.

由表 1 可以看出,共鉴定出 31 种致香成分,根据化学官能团的不同可分为酯类、氮杂环类、氧杂环类、酸类与其他化合物.其中,酯类化合物有 7 种;氮杂环类化合物最多,共 11 种;氧杂环类化合物次之,有 9 种;酸类化合物有 2 种,其他类 2 种.从鉴定的化合物香气来看,也较为丰富,包括果香、烘烤香、焦甜香、酸香、青香等多种香韵.

2.3.2 3 种水果提取物 Maillard 反应产物对比分析

从表 1 可以看出,M-XJ 中的酯类总量明显高于另外两种反应产物,这是因为乙酸异戊酯、异丁酸-2-甲基丁酯的含量较高,这两种化合物具有典型的香蕉特征风格,从而使得 M-XJ 较好地保留了香蕉的特征香气.而 M-BL 中酯类化合物的种类及含量都较低,可能是加热过程中酯类受热散失所致,如具有菠萝特征香气的异戊酸乙酯极易散失. M-CM 中酯类化合物较多,作为典型的草莓特征香气成分,肉桂酸甲酯的含量最高,说明在反应过程中草莓的特征香气保留较好.

氮杂环类化合物是典型的 Maillard 反应产物,其含量的多少在一定程度上反应了 Maillard 反应程度的高低,在氮源确定的条件下,这与提取物中还原糖的组成及含量有关.从其总量来看, M-XJ 中氮杂环类化合物总量最高,表明香蕉提取物的 Maillard 反应更为彻底,从而使得甲基吡嗪尤其是 2,6 二甲基吡嗪的含量显著高于其他两种反应产物,进而赋予了 M-XJ 较为突出的烘烤香.

氧杂环类化合物一方面会在 Maillard 反应过程中生成,另一方面也会因还原糖的高温降解而生成^[19],如 5-羟甲基糠醛可能主要由糖的降解生成,其含量占该类化合物的 80% 左右,特别是 M-BL 中其含量明显高于另外两种反应产物,这跟菠萝提取物中还原糖含量最高有关;2-羟乙酰呋喃也表现出类似的规律.与

葡萄糖在初始 pH = 8 的条件下的反应相比^[15], 3 种水果提取物在本文选择的实验条件下,生成的氧杂环类化合物的种类更多,除了含量较高的 5-羟甲基糠醛外,还包括具有强烈焦甜香韵的糠醛、5-甲基糠醛、菠萝酮、麦芽酚等化合物.这进一步说明以水果提取物为糖源制成的 Maillard 反应香料的香气更加丰富,另外也验证了该实验条件更有利于氧杂环类化合物的生成.

酸类化合物中, M-XJ 中乙酸含量最高,各反应产物中辛酸的含量基本一致.另外还鉴定出了 1-羟基-2-丙酮和叶醇两种化合物,其中叶醇作为草莓的特征香气成分,只在 M-CM 中检出.

整体来看, M-CM 中鉴定的化合物种类最多,共 28 种,而 M-XJ, M-BL 中均鉴定出 24 种化合物;从生成的反应产物总量上来看, M-XJ 最高, M-BL 次之, M-CM 最低.从各类化合物占比来看, 3 种反应产物都以氧杂环类化合物为主,而 M-XJ, M-CM 中各类化合物占比较为均衡,氮杂环类、酯类占比都较高,特别是 M-XJ 中,酯类化合物占到了总量的 13.55%.而 M-BL 较为单一,主要以氧杂环类化合物为主,占到了总量的 95.13%.从嗅香方面分析, M-XJ 果香、甜香最强,且呈现出较典型的香蕉特征香气, M-CM 果香稍弱,香气较为丰富,有青香,而 M-BL 果香遭到破坏,焦甜、烘烤香在 M-XJ 中表现最强,在 M-CM, M-BL 中表现稍弱.

2.4 感官评吸结果

由表 1 可知, M-XJ, M-BL, M-CM 中 Maillard 反应产物浓度分别为 206.92 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 201.66 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 159.51 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 将其稀释 10 倍后,分别取 M-XJ, M-BL, M-CM 各 18 μL , 18 μL , 22.5 μL , 按照 Maillard 反应产物总量占每支卷烟 0.06% (质量分数) 的比例添加到试制卷烟中,评价其效果,结果见表 2.

表2 水果提取物 Maillard 反应
香料添加效果评价表

Table 2 Sensory evaluation of fruit extract
Maillard reaction flavors

反应物	添加效果	评价等级
对照	香气质感中,杂气和刺激性较重	—
M-XJ	较谐调,甜润感有所增加,口感较为舒适	A-
M-BL	尚谐调,烟气浓度有所提升,粗糙感增加,口腔有残留	C+
M-CM	较谐调,甜润感有所增加,香气质感提升,口感较为舒适	A-

注:A级:具有应用价值的新型香原料,能提升香气品质而无负面作用;B级:具有较好的香气特性,能提供某些特色;C级:单独使用时,作用很小或具有负面作用。

从表2可以看出,M-XJ和M-CM对卷烟的甜润感和口感改善较好,而M-BL除对烟气浓度有正面作用之外,对粗糙感和口腔残留皆为负面作用.这可能是菠萝提取物受热反应后,原有的菠萝果香类物质受到破坏导致的.而香蕉和草莓提取物受热反应后,原有的果香风味能够较好地保留下来。

3 结论

本文选取了香蕉、菠萝、草莓提取物为天然糖源,以甘谷二肽为氮源进行 Maillard 反应,制备了具有复合香气的香原料,并应用于卷烟产品中,得到如下结论。

1)制备的天然糖源 Maillard 反应香料,共鉴定出31种化合物,包括7种酯类、11种氮杂环类、9种氧杂环类、2种酸类、2种其他化合物.其中香蕉提取物 Maillard 反应香料生成总量最高,且各类化合物占比较为均衡;草莓提取物 Maillard 反应香料生成的化合物种类最多;菠萝提取物 Maillard 反应香料主要以氧杂环类化合物为主,其含量占总量的95.13%。

2)香蕉、草莓提取物 Maillard 反应香料不仅保留了水果特征香气,而且焦甜、烘烤香韵较为突出.菠萝提取物 Maillard 反应香料虽然烘烤香韵较为明显,但是果香遭到破坏。

3)感官评吸结果进一步表明,香蕉和草莓提取物 Maillard 反应香料对中式卷烟的甜润感和口感的改善较显著,是两种应用效果较好的焦甜香香料。

参考文献:

- [1] 刘国珍,朱巍,黄龙,等.谷氨酸和葡萄糖的 Maillard 反应[J].烟草科技,2002(10):30.
- [2] 胡军,曾世通,宗永立,等.葡萄糖/丙氨酸 Maillard 反应水溶性高分子产物的规模化合成及其在烟草中的应用[J].烟草科技,2010(7):29.
- [3] 冯洪涛,周桂园,刘利勤,等.葡萄糖与脯氨酸的梅拉德反应物致香成分分析及其在造纸法再造烟叶中的应用[J].光谱实验室,2011(5):2387.
- [4] 程传玲,李瑞丽,杨艳勤,等.山梨糖与脯氨酸的美拉德反应条件优化研究[J].食品工业,2014(8):79.
- [5] 彭洁,曾世通,胡军,等.葡萄糖/脯氨酸 Maillard 反应模型及其产物的烟草加香评价[J].香料香精化妆品,2014(3):11.
- [6] 徐华军,陈良元,徐迎波,等. Maillard 反应生成 DDMP 的影响因素[J].烟草科技,2014(2):29.
- [7] 彭洁,曾世通,胡军,等. Maillard 反应产物的分级分离及卷烟加香评价[J].烟草科技,2015(1):40.
- [8] 许春平,杨琛琛,王铮,等.复合生物酶液处理低次烟叶制备烟用香料[J].郑州轻工业学院学报(自然科学版),2014,29(2):23.
- [9] 刘志华,缪明明,孙海林.一种反应型混合物香料的制备方法及其在烟草中的应用:1594521A[P].2005-03-16.
- [10] 朱智志,王保会,李金学,等.大枣浸膏的 Maillard 反应的产物及其在烟草中的应用:101438854A[P].2009-05-27.
- [11] 赵国玲,杨华武,钟科军,等.葡萄干提取物与

- 脯氨酸的梅拉德反应[J]. 烟草科技, 2011(11):44.
- [12] AASLYNG M D, MARTENS M, POLL L, et al. Chemical and sensory characterization of hydrolyzed vegetable protein, a savory flavoring[J]. J Agric Food Chem, 1998, 46(2):481.
- [13] OH Y C, SHU C K, HO C T. Formation of novel 2(1H)-pyrazinones as peptide-specific Maillard reaction products [J]. J Agric Food Chem, 1992, 40(1):118.
- [14] FIEN V L, AN A, Norbert D K. Formation of pyrazines in maillard model systems of lysine-containing dipeptides[J]. J Agric Food Chem, 2010, 58(4):2470.
- [15] 张晓宇,朱青林,何庆,等. 甘-谷二肽与葡萄糖的 Maillard 反应及在卷烟中的应用[J]. 香料香精化妆品, 2015(2):8.
- [16] CHUYEN, N V, KURATA T, FUJIMAKI M. Studies on the reaction of dipeptides with glyoxal[J]. Agric Biol Chem, 1972, 37:327.
- [17] De KOK P M T, ROSING E A E. Reactivity of peptides in Maillard reaction [M] // PARLIAMENT T H, MORELLO M J, MCGOMN R J. Thermally generated flavors: Maillard, microwave, and extrusion processes, Washington: American Chemical Society, 1994:158 - 179.
- [18] 何庆,朱栋梁,张晓宇,等. 不同类型烟叶中游离二肽的组成及含量差异分析[J]. 中国烟草学报, 2015(4):1.
- [19] 罗昌荣,谢焰,印黔黔,等. 葡萄糖、果糖和蔗糖/脯氨酸的共裂解行为研究[J]. 烟草科技, 2014(2):61.



引用格式:李诗平,马林,朱栋梁,等. 二肽 Amadori 中间体的合成、表征及在卷烟中的应用 [J]. 轻工学报,2016,31(5):8-14.

中图分类号:TS41⁺3;TS264.3 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.5.002

文章编号:2096-1553(2016)05-0008-07

二肽 Amadori 中间体的合成、表征及在卷烟中的应用

Amadori compounds of dipeptides: synthesis, characterization and application in cigarettes

李诗平^{1,2},马林¹,朱栋梁²,陈开波²,周顺²,张亚平²,
王孝峰²,何庆²

LI Shi-ping^{1,2},MA Lin¹,ZHU Dong-liang²,CHEN Kai-bo²,ZHOU Shun²,
ZHANG Ya-ping²,WANG Xiao-feng²,HE Qing²

1. 郑州轻工业学院 食品与生物工程学院,河南 郑州 450001;
 2. 安徽中烟工业有限责任公司 烟草化学安徽省重点实验室,安徽 合肥 230088
1. College of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;
2. China Tobacco Anhui Industrial Co., Ltd., Anhui Key Laboratory of Tobacco Chemistry, Hefei 230088, China

关键词:
二肽; Amadori 中间体; Maillard 反应; 卷烟加香

Key words:
dipeptide; Amadori compounds; Maillard reaction; cigarette flavoring

摘要:以具有代表性的三种二肽 Gly-Gln, Ala-Gln 和 Gly-Gly 为氮源,以葡萄糖为糖源,制备了三种二肽 Amadori 中间体 (APs). 采用 HPLC 监控反应进程以比较三种二肽的反应活性,其顺序依次为 Ala-Gln > Gly-Gln > Gly-Gly. 采用 LC-MS/MS 和 ESI-MS/MS 对三种二肽的 APs 的纯度及断裂模式进行表征和分析,结果表明,三种二肽 APs 的 LC/MS 纯度分别可达 95% (Gly-Gln-APs)、97% (Ala-Gln-APs) 和 98% (Gly-Gly-APs),三种二肽 APs 断裂模式相似,主要碎片离子包括丢失糖分子形成的 [M - 162]⁺ 和 [M - 180]⁺ 碎片离子,以及丢失水分子形成的 [M - 36]⁺ 和 [M - 84]⁺ 离子. 加香应用评价表明,三种二肽 APs 皆能与烟香协调,提高香气量和烟气浓度,其中 Ala-Gln-APs 添加效果最好,对卷烟的香气特征和口感特性皆有明显的正面作用.

收稿日期:2016-01-23

基金项目:安徽中烟工业有限责任公司科技项目(2014112)

作者简介:李诗平(1975—),男,安徽省安庆市人,安徽中烟工业有限责任公司工程师,郑州轻工业学院硕士研究生,主要研究方向为烟草化学.

通信作者:马林(1964—),男,河南省信阳市人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为烟草生物技术和卷烟工艺.

Abstract: Three dipeptide Amadori intermediates (APs) were prepared by three representative dipeptide Gly-Gln, Ala-Gln and Gly-Gly as the nitrogen source, and glucose as sugar sources. The reaction process was monitored by HPLC to compare reactivity of dipeptides, the reactivity order is Ala-Gln > Gly-Gln > Gly-Gly. The purity and fracture modes of three dipeptide APs were characterized and analysis using LC-MS/MS and ESI-MS/MS. The results showed that the LC/MS purity of three dipeptide APs was up to 95% (Gly-Gln-APs), 97% (Ala-Gln-APs) and 98% (Gly-Gly-APs). Three fracture pattern of dipeptide APs was similar, the main fragment ions including loss of sugar molecules formed $[M-162]^+$ and $[M-180]^+$ fragment ions; and loss of water molecule is formed $[M-36]^+$ and $[M-84]^+$ ions. The cigarette application evaluation showed that the three dipeptide APs have encountered with incense smoke harmonize and improve the aroma and the amount of gas concentration, wherein Ala-Gln-APs shows the best effects. An obvious positive effect could be found both in aroma and taste characteristics.

0 引言

Maillard 反应是一类非酶促棕色化反应,是在氨基化合物与羰基化合物之间进行的一系列复杂反应^[1-2]. 在烟草、食品加工过程中, Maillard 反应是影响香味和颜色的重要反应^[3],在烟叶调制、醇化及卷烟加工、贮藏、燃吸等过程中 Maillard 反应始终在发生,是形成均衡、丰富烟气香味不可缺少的因素.

Amadori 中间体 (APs) 是 Maillard 反应的关键中间产物,它是 Maillard 反应初期由 N-取代葡萄糖胺转化而来的^[4]. Maillard 后续反应从 APs 开始进行,APs 自身是没有芳香气味的非挥发性物质,但它能在不同的反应条件下及卷烟燃吸过程中生成各种芳香物质,已经发现 APs 是烟草^[5]和食品的重要潜香物质.

肽广泛存在于食品和蛋白酶解物中,被认为是 Maillard 反应中重要的风味增香剂和前体物^[6-7]. 小分子肽与还原糖发生的 Maillard 反应同样会产生大量香味成分,其中有些香味成分是肽类物质 Maillard 反应所特有的. 新鲜烟叶通常含有较多的蛋白质^[8],烟叶在调制、复烤和醇化过程中,蛋白质在蛋白酶的作用下不断分解和转化,降解为游离氨基酸和低分子肽^[9].

目前,氨基酸与还原糖之间 Maillard 反应的研究已广泛而深入,而有关肽和蛋白质作为

氮源的 Maillard 反应的研究相对较少. 本项目组前期研究对不同类型烟叶中游离二肽的组成及含量差异进行了分析和比较^[10],本文将筛选具有代表性的三种二肽作为氮源,以葡萄糖为糖源,进行二肽 APs 的制备,并评价其在烟草加香中的作用.

1 材料与amp;方法

1.1 材料与仪器

材料:甘氨酸-L-谷氨酰胺-水合物(简称甘谷二肽, Gly-Gln)、N-(2)-L-丙氨酸-L-谷氨酰胺(简称丙谷二肽, Ala-Gln)、N-甘氨酸甘氨酸(简称双甘氨酸, Gly-Gly),纯度 $\geq 98\%$,均购自上海三杰生物技术有限公司;无水葡萄糖、焦亚硫酸钠、甲醇、异丙醇,均为分析纯级,购自国药集团;硼酸盐缓冲液(0.1 mol/L, pH = 10.4)、氯甲酸-9-芴基甲酯(Fmoc-Cl),分析纯, Sigma 公司产;空白卷烟,香料评价专用,安徽中烟工业有限责任公司试制.

仪器:4000 Q Trap 质谱仪,美国应用生物系统公司产;Waters Acquity 超高压液相色谱仪(UPLC),美国 Waters 公司产;Milli-Q 超纯水仪,美国 Millipore 公司产;RE-2000 旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂产;JK-250B 超声波清洗器,合肥金尼克机械制造有限公司产;DF-101S 控温油浴锅,金坛市晶波实验仪器厂产.

1.2 二肽 APs 的合成

优化文献[11]方法合成三种二肽 APs:准确称取 10 g D-葡萄糖(56 mmol)、2 g 焦亚硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, 10 mmol)、1.5 g 水置于 3 个烧瓶中,摇晃混匀后,置于 95 °C 油浴中加热 0.5 h,待瓶内混合物成为均匀糖浆状,且温度稳定后,分别加入 13 mmol 二肽(对应三种二肽质量分别为 Gly-Gln 2.9 g, Ala-Gln 2.8 g, Gly-Gly 1.6 g),并不时搅拌,继续上述 95 °C 反应,每 0.5 h 取样进行高效液相色谱(HPLC)分析,2 h 后停止反应,并冷却至室温。

在上述产物中加入 20 mL 甲醇,40 °C 下超声分散,冷却、离心后取上清液,搅拌下滴入 100 mL 异丙醇中。将沉淀物抽滤,常温真空干燥,得淡黄色固体粗产物,三种二肽 APs 粗产物质量分别为 Gly-Gln-APs 3.3 g, Ala-Gln-APs 3.8 g, Gly-Gly-APs 1.8 g。产物用甲醇重结晶,得白色粉末状沉淀,对应的三种二肽 APs 精提物质量分别为 Gly-Gln-APs 2.6 g, Ala-Gln-APs 2.7 g, Gly-Gly-APs 1.3 g,真空干燥后 -15 °C 冷冻保存。

1.3 二肽的 HPLC 分析

依参考文献[10,12-13]方法,取 500 μg 上述反应混合物溶于 2.5 mL 硼酸盐缓冲液中,加入 Fmoc-Cl 衍生化试剂(500 μL , 5.8 mmol/L

于丙酮中),剧烈搅拌反应,反应产物分别用正戊烷:乙酸乙酯=80:20(质量比)的溶剂 2 mL 萃取两次,合并水相进行 HPLC 分析。测定条件如下。

色谱柱 Waters ACQUITY UPLC BEH C-18 柱(2.1 mm \times 50 mm \times 1.7 μm);柱温 25 °C;流动相为 0.045% TFA/水溶液(A),0.050% TFA/80% 乙腈水溶液(B);流速 0.3 mL/min;洗脱梯度为 95% A + 5% B(0 ~ 2 min),40% A + 60% B(2 ~ 10 min),0% A(10 ~ 19 min),95% A + 5% B(19 ~ 20 min);进样量 10 μL 。紫外吸收检测器,吸收波长 265 nm。

1.4 二肽 APs 的 LC-MS/MS 表征

准确称取 1 mg 二肽 APs 于 100 mL 水中,进行 LC-MS/MS 分析,测定条件如下。

色谱柱 Waters ACQUITY UPLC BEH C-18 柱(2.1 mm \times 50 mm \times 1.7 μm);流动相为甲醇(60%)和 0.1% 醋酸铵水溶液(40%);流速 0.3 mL/min;进样量 10 μL 。电离模式为电喷雾(ESI)正离子模式;电喷雾电压 5 500 V;离子源温度 550 °C;去簇电压(DP)为 40 V;扫描时间 1 s。检测模式为全扫描(SCAN)及多反应监测模式(MRM),通过针泵进样优化 MRM 参数,优化结果见表 1。

表 1 二肽 APs MRM 参数

Table 1 MRM parameters of dipeptides APs

二肽	APs	$[\text{M} + \text{H}]^+ (m/z)$	MS/MS 离子 (m/z)	丢失 (m/z)	丢失碎片	CE/V	CXP/V
Gly-Gln	单糖化	383	348	36	-2H ₂ O	12	9
			203	180	-C ₆ H ₁₂ O ₆	13	12
	双糖化	546	510	36	-2H ₂ O	12	7
			366	180	-C ₆ H ₁₂ O ₆	14	7
Ala-Gln	单糖化	380	296	84	-3H ₂ O - CHO	22	5
			218	162	-C ₆ H ₁₂ O ₅	23	13
	双糖化	542	458	84	-3H ₂ O - CHO	27	7
			326	216	-2H ₂ O - C ₆ H ₁₂ O ₆	30	11
Gly-Gly	单糖化	295	211	84	-3H ₂ O - CHO	21	14
	双糖化		133	162	-C ₆ H ₁₂ O ₅	25	7

1.5 二肽 APs 的加香应用评价

分别取 0.1 g 二肽 APs,用 75% 酒精稀释定容至 100 mL,采用加香注射机对每支卷烟加香注射 20 μL ,折算加香量为 30 $\mu\text{g/g}$.将加香的卷烟样品置于温度(22 \pm 1) $^{\circ}\text{C}$,相对湿度(60 \pm 3)%的环境下平衡 48 h,而后进行评吸.

感官评吸组由 9 位专业评委组成,全体评委统一评吸.以未加香卷烟作为对照样,采用对比评吸的方法进行评价.每位评吸人员比较试验样品与对照样品感官差异程度,并描述加香感官效果,按照 ABC 三级(A 级为具有应用价值的新型香原料,能提升香气品质而无负面作用;B 级具有较好的香气特性,能提供某些特色;C 级单独使用时,作用很小或具有负面作用.)进行打分,结果取各评吸人员打分的均值.

2 结果与讨论

2.1 三种二肽反应活性比较

图 1 为 Ala-Gln 与葡萄糖反应 0.5 h 后取样 HPLC 测试结果,可以看出,通过 HPLC 测定反应体系中游离二肽的含量变化,可以监控二肽的反应活性和反应进程.

图 2 为三种二肽反应体系的反应进程比较.从图中可看出,三种二肽的反应活性顺序依次为 Ala-Gln > Gly-Gln > Gly-Gly,由极性氨基

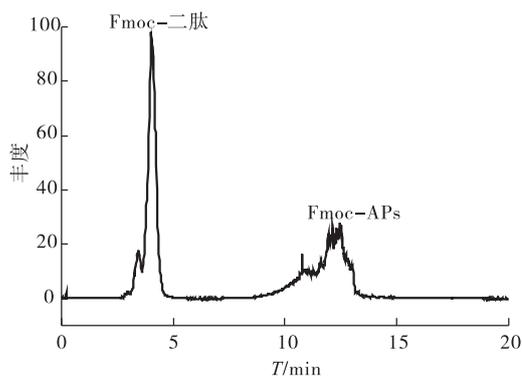


图 1 Ala-Gln 反应体系的 HPLC 图
(反应 0.5 h 后)

Fig. 1 HPLC spectrum of the reaction mixture containing Ala-Gln and glucose after 0.5 h of heating

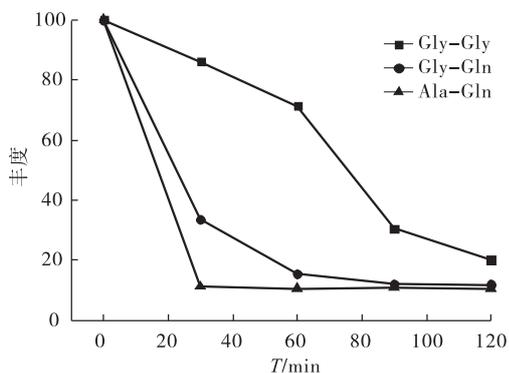


图 2 三种二肽反应体系的反应进程比较
Fig. 2 Time-course reaction of the mixtures constituted by dipeptides

酸 Gly 构成的双甘氨酸 Gly-Gly 反应活性最低,而包含非极性的氨基酸基团(如 Ala, Gln),能够明显提高二肽的反应活性,这与前人的研究结论^[14]是吻合的.三种二肽的反应体系在反应 120 min 后均趋于稳定,为减少更多副反应的发生,实验选择反应时间为 120 min.

2.2 二肽 APs 的 LC-MS/MS 表征

图 3 为三种二肽 APs 在 LC-MS 中的全扫描质谱图.由图 3 可以看出,Gly-Gln 和 Ala-Gln 两种二肽由于存在两个游离氨基,其 APs 不仅有单糖化化合物,还存在部分双糖化化合物.通过外标法计算三种二肽 APs 的 LC-MS 纯度分别可达 95% (Gly-Gln-APs),97% (Ala-Gln-APs) 和 98% (Gly-Gly-APs).前人研究对于 APs 的提纯往往需要通过柱层析^[14-16]或者柱分离^[11,17]等方式,操作繁琐且难以实现工业化.本方法合成与提纯简便,适用于 APs 的规模化生产,具有较好的应用前景.

图 4 以 Gly-Gln-APs 为例,说明了二肽 APs 在 ESI-MS/MS 电离模式下的断裂模式.结合表 1 可以看出,三种二肽 APs 断裂模式相似,主要碎片离子包括丢失糖分子形成的 $[\text{M} - 162]^+$ 和 $[\text{M} - 180]^+$ 碎片离子,以及丢失水分子形成的 $[\text{M} - 36]^+$ 和 $[\text{M} - 84]^+$ 离子,这与前人研究中对于氨基酸 Amadori 中间体在 ESI 中

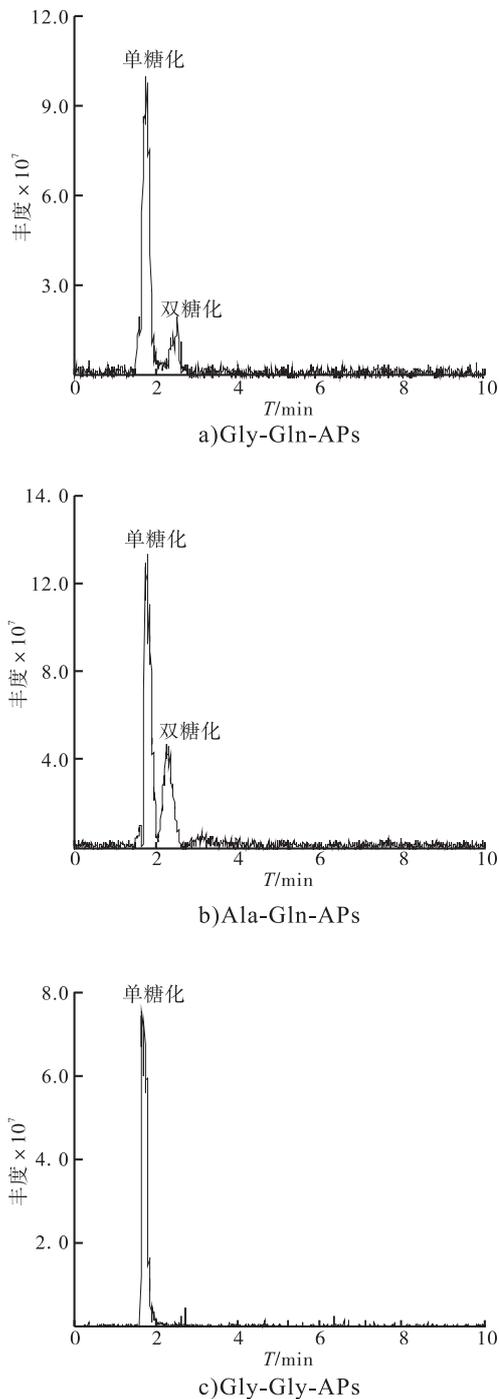


图3 三种二肽 APs 的 LC-MS 图

Fig.3 LC-MS spectrum of dipeptides APs

的断裂模式是一致的^[15-16]。

2.3 二肽 APs 的加香应用评价

三种二肽 APs 分别以 30 $\mu\text{g/g}$ 的比例添加到试制卷烟中,评价其在卷烟中的添加效果,结果见表 2。

从表 2 可以看出,三种二肽 APs 皆能与烟香谐调,能够提高香气量和烟气浓度,其中 Ala-Gln-APs 增香效果最好,对卷烟的香气特征和口感特性皆有明显的正面作用。

3 结论

1) 以具代表性的三种二肽 Gly-Gln, Ala-Gln 和 Gly-Gly 为氮源,以葡萄糖为糖源,制备出了三种二肽 APs,其合成及提纯方法简便,具有较好的应用前景。

2) 采用 HPLC 监控反应进程,比较了三种二肽的反应活性,活性顺序依次为 Ala-Gln > Gly-Gln > Gly-Gly。

3) 分别采用 LC-MS/MS 和 ESI-MS/MS 对三种二肽 APs 的纯度与断裂模式进行了表征和分析。三种二肽 APs 的 LC/MS 纯度分别可达 95% (Gly-Gln-APs)、97% (Ala-Gln-APs) 和 98% (Gly-Gly-APs)。三种二肽 APs 断裂模式相似,主要碎片离子包括丢失糖分子形成的 $[M - 162]^+$ 和 $[M - 180]^+$ 碎片离子,以及丢失水分子形成的 $[M - 36]^+$ 和 $[M - 84]^+$ 离子。

4) 加香应用评价结果表明,三种二肽 APs 皆能与烟香谐调,能够提高香气量和烟气浓度,其中 Ala-Gln-APs 增香效果最好,对卷烟的香气特征和口感特性皆有明显的正面作用。

参考文献:

- [1] WALLER G R, FEATHER M S. The Maillard reaction in food and nutrition[M]. Washington, DC: American Chemical Society, 1983: 3 - 18.
- [2] NURSTEN H. The Maillard reaction: chemistry, biochemistry and implications[M]. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2005: 1 - 30.
- [3] AMES J M. Applications of the Maillard reaction in the food chemistry[J]. Food Chemistry, 1998, 62: 431.

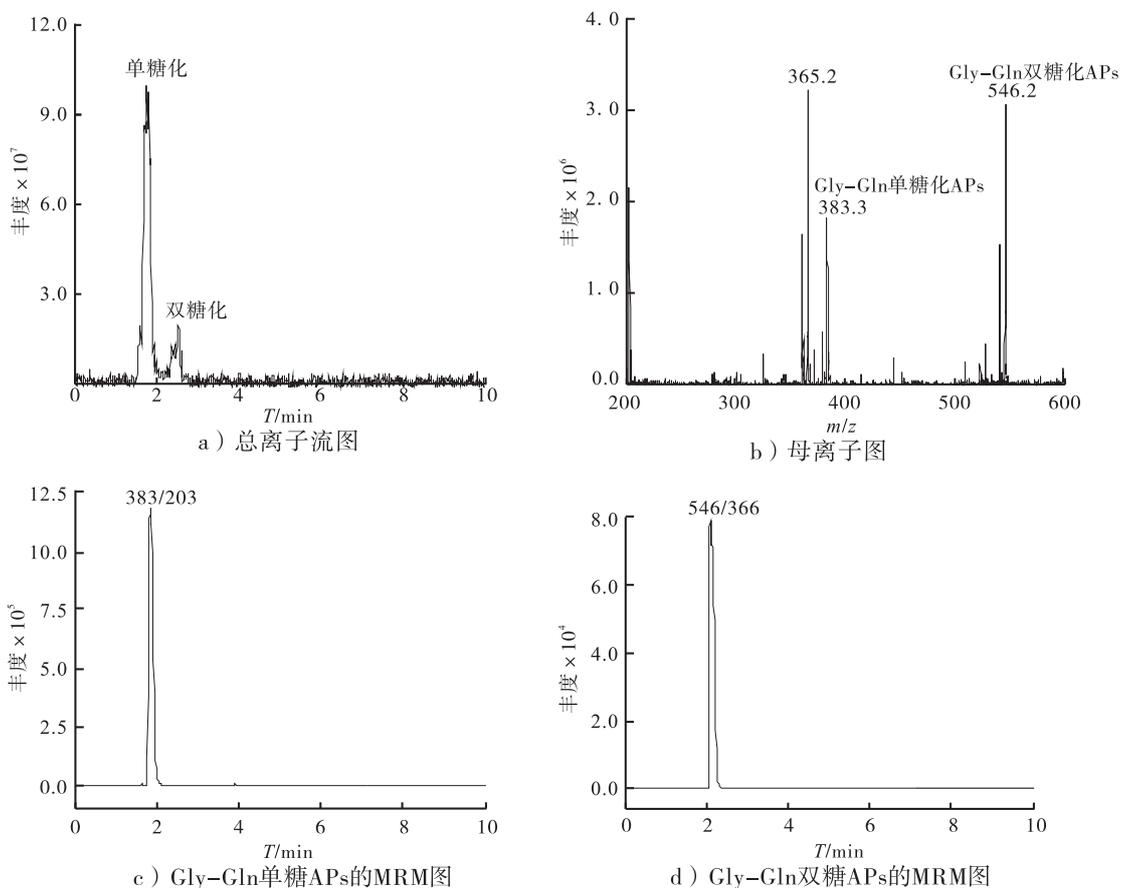


图4 Gly-Gln-APs 的 ESI-MS/MS 图

Fig. 4 ESI-MS/MS spectrum of Gly-Gln-APs

表2 二肽 APs 添加效果评价表

Table 2 Sensory quality of cigarettes added with dipeptides APs

序号	Amadori 潜香香料	添加效果	评价等级
1	Gly-Gln-APs	烟香较谐调,香气量增加,烟气浓度提高,刺激性略有增加,可掩盖杂气	B+
2	Ala-Gln-APs	烟香谐调,香气质提升,香气量增加,可掩盖杂气,降低刺激性,改善余味,烟气细腻柔和	A-
3	Gly-Gly-APs	烟香较谐调,香气量增加、烟气浓度提高,刺激性略有增加,可掩盖杂气	B+

[4] WRODNIGG T M, EDER B. The Amadori and heyns rearrangements; Landmarks in the history of carbohydrate chemistry or unrecognized synthetic opportunities [J]. Top Curr Chem, 2001, 215: 115.

[5] NOGUCHI M, SATOH Y, NISHIDA K, et al. Studies on storage and ageing of leaf tobacco [J]. Agr Biol Chem, 1971, 35: 65.

[6] AASLYNG M D, MARTENS M, POLL L, et al. Chemical and sensory characterization of hydrolyzed vegetable protein, a savory flavoring [J].

J Agric Food Chem, 1998, 46(2): 481.

[7] OH Y C, SHU C K, HO C T. Formation of novel 2(1H)-pyrazinones as peptide-specific Maillard reaction products [J]. J Agric Food Chem, 1992, 40(1): 118.

[8] 赵谋明, 饶国华, 林伟锋. 烟草蛋白质研究进展 [J]. 烟草科技, 2005(4): 31.

[9] GAWORSKI C L, HECK J D, BENNETT M B, et al. Toxicologic evaluation of flavor ingredients added to cigarette tobacco; Skin painting bioassay of cigarette smoke condensate in SENCAR

- mice[J]. *Toxicology*, 1999, 139: 1.
- [10] 何庆,朱栋梁,张晓宇,等. 不同类型烟叶中游离二肽的组成及含量差异分析[J]. *中国烟草学报*, 2015(4): 1.
- [11] ZHI G H, CHI Y L, BAI M X, et al. Separation of amino acids, peptides and corresponding Amadori compounds on a silica column at elevated temperature[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1147(2): 165.
- [12] FRED J, JOHN P Q, CRAIG M W. LC/ESI-MS determination of proteins using conventional liquid chromatography and ultrasonically assisted electrospray[J]. *Anal Chem*, 1994, 66: 3688.
- [13] MELUCCI D, XIE M, RESCHIGLIAN P, et al. Fmoc-Cl as derivatizing agent for the analysis of amino acids and dipeptides by the absolute analysis method [J]. *Chromatographia*, 1999, 49: 317.
- [14] CARMELA M, MARIANNA V, AURORA N, et al. Glycation of lysine-containing dipeptides [J]. *Journal of Peptide Science*, 2006 (12): 291.
- [15] HORVAT S, JAKAS A. Peptide and amino acid glycation: New insight into the Maillard reaction [J]. *J Pept Sci*, 2004(10): 119.
- [16] YEBOAH F K, YAYLAYAN V A. Analysis of glycated proteins by mass spectrometric techniques: qualitative and quantitative aspects [J]. *Food*, 2001, 45: 164.
- [17] TOMAS D, NATHALIE C, STEA P D, et al. Simultaneous quantitative analysis of Maillard reaction precursors and products by high-performance anion exchange chromatography [J]. *J Agric Food Chem*, 2003, 51: 7259.



引用格式:伊勇涛,谢金栋,向晨,等.膜技术在茶香烟用香料分离、浓缩制备中的应用[J].轻工学报,2016,31(5):15-19.

中图分类号:TS426;TS264.3 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.5.003

文章编号:2096-1553(2016)05-0015-05

膜技术在茶香烟用香料分离、浓缩制备中的应用

Application of membrane technology in the separated and concentrated preparation of tea cigarette flavor

伊勇涛,谢金栋,向晨,李斌,操晓亮,蓝洪桥

YI Yong-tao, XIE Jin-dong, XIANG Chen, LI Bin, CAO Xiao-liang, LAN Hong-qiao

福建中烟工业有限责任公司技术中心,福建 厦门 361012

Technology Center, China Tobacco Fujian Industrial Co., Ltd., Xiamen 361012, China

关键词:

膜技术;浓缩;茶提取物;卷烟加香

Key words:

membrane technology;
concentration;
tea extract;
cigarette flavoring

摘要:以制备的茶提取液为样品,分别经过微滤、超滤和反渗透等膜技术分离处理,对各分离样品进行化学分析与感官评价.实验结果表明,对于提取液中的茶多酚,主要在微滤及大分子量超滤时具有截留作用,而对于咖啡因各级膜截留效果不明显,膜技术的分离作用可以有效提高茶香烟用香料使用品质,最佳分离条件为 100 kD 超滤,反渗透浓缩样品则可较好地保留香气成分,增加头香,解决常规浓缩过程香味成分损失多的问题.

收稿日期:2016-04-13

作者简介:伊勇涛(1982—),男,辽宁省铁岭市人,福建中烟工业有限责任公司工程师,硕士,主要研究方向为烟用香料和烟草化学.

通信作者:蓝洪桥(1973—),男,畲族,福建省上杭县人,福建中烟工业有限责任公司高级工程师,博士,主要研究方向为烟用香料和烟草化学.

Abstract: To prepared the tea extract using microfiltration, ultrafiltration and reverse osmosis of membrane technology, the separated sample by several membrane were analyzed and sensory evaluated. The experimental results showed that the tea polyphenols had the membrane interception mainly in microfiltration and macromolecule ultrafiltration membrane; there is no effect to separated caffeine by using separated membrane; the separation of membrane technology could effectively improve the quality when the flavor using in tobacco, and filtered the 100 kD as the bested condition of ultrafiltration; while using the reverse osmosis to concentrated samples, it could be better to retain the aroma components, to solve the common problems of concentration.

0 引言

膜技术是一种多学科交叉的分离提纯和浓缩技术,具有设备简单、可常温操作、无相变及化学变化、选择性高与能耗低等优点,适用于热敏性物质和具有生物活性等物质的处理加工^[1-4]。膜技术已广泛应用于茶提取液的深加工,由于其不向分离体系添加化学成分,不改变目标产品的色、香、味,所以具有较大的潜在应用价值^[5-7]。目前很多报道利用茶叶提取液作为卷烟添加剂,可以与烟香谐调,弥补烟香,增加卷烟烟气香气量,提高香气质,改善抽吸品质,并在一定程度上降低卷烟烟气的有害成分^[8-10],而利用膜技术精制茶香烟用香料的研究还鲜见报道。本文拟利用膜分离技术在分离、浓缩方面的作用,研究其降低茶香香味物质损失、提升卷烟口感舒适度的作用机理,以探讨以膜技术制备烟用香料的应用效果。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

铁观音茶青,采自福建安溪; Ceramen - 0500 型陶瓷管式膜中试设备、RNF - 2500 型卷式膜多功能中试设备,厦门世达膜科技有限公司产;膜组件材质 SiO_2 ;微滤膜孔径 0.8 μm ;超滤膜孔径:截留分子量分别为 250 kD, 100 kD, 50 kD, 5 kD 的膜组件;反渗透膜组件。

1.2 方法

1.2.1 茶提取液制备 以铁观音茶青为原料,以 50 % 乙醇为提取溶剂,固液比为 1 : 10,在

70 $^{\circ}\text{C}$ 下提取两次,合并提取液,过 200 目纱布待用。

1.2.2 膜技术对茶提取液的精制 采用膜分离技术,对制备的茶提取液进行 0.8 μm 微滤后,依次经过截留分子量分别为 250 kD, 100 kD, 50 kD, 5 kD 的膜组件。对各级透过液样品进行成分分析,并进行感官评价。同时利用减压浓缩与膜反渗透两种浓缩方式对各级透过液样品进行浓缩并进行对比评价。

常规减压浓缩:采用旋转蒸发仪在温度 60 $^{\circ}\text{C}$, 130 r/min, 浓缩倍数约为 10 倍条件下进行浓缩。

反渗透浓缩:采用膜面积为 0.38 m^2 、总功率为 1.5 kW/h 的反渗透中试设备,在温度为 35 $^{\circ}\text{C}$, 压力为 3.0 MPa 条件下,对浓缩用原料液进行反渗透膜浓缩。

1.2.3 分析检测 分别参照《YC/T 145.2—2012 烟用香精 相对密度的测定》《YC/T 145.3—2012 烟用香精折光指数的测定》《GB/T 8313—2008 茶叶中茶多酚和儿茶素类含量的检测方法》《GB/T 5009.139—2003 饮料中咖啡因的测定》的规定,对提取液进行透过率、截留率及其他理化指标的检测。

透过率:即某一种料液通过膜的绝对量/g 与膜滤前的总绝对量/g 的百分比。截留率:即某一种料液被膜截留的绝对量/g 与膜滤前的总绝对量/g 的百分比。

1.2.4 感官评价 茶青提取物以 70 % 乙醇稀释,喷加于未加香的烟丝叶组上,分别将加香烟

丝和未加香烟丝(对照烟丝仅喷洒相同量70%乙醇)卷制成烟支,并在相对湿度(60 ± 2)%,温度(22 ± 1)℃的环境下平衡48 h,然后由福建中烟评吸小组进行评吸.茶青提取物膜分离样品和浓缩样品分别按烟丝质量的1%和1%进行添加并用于评价.

2 结果与讨论

2.1 经膜处理后茶提取液的分离效果

2.1.1 系列膜处理茶提取液的透过率及澄清效果

茶提取液经过0.8 μm微滤膜过滤后,分别得到截留液和滤过液两种液体;0.8 μm微滤过液,依次经过截留分子量为250 kD,100 kD,50 kD,5 kD的膜进行超滤,得到相应的滤过液和截留液,分别计算各分离部分的透过率与截留率,结果见表1.

表1 茶青提取物系列膜分离的透过率与截留率

Table 1 The dialyzability and rejection of tea extracts by membrane technology %

膜处理	透过率	截留率
0.8 μm 微滤	97.72	1.69
250 kD 超滤	92.46	3.58
100 kD 超滤	101.09	3.67
50 kD 超滤	94.47	5.57
5 kD 超滤	90.61	11.49

注:每级膜处理最后均用相同量的溶剂进行顶洗.

茶青提取液经过高速离心去除浑浊杂质后,其料液内还含有大量的茶叶细微颗粒、悬浮杂质和茶叶内含成分相互作用而形成的大分子浑浊沉淀物质,利用微滤可将这些物质去除而达到将茶浸提液澄清的目的.通过不同截留分子量的超滤膜,利用筛分效应对原料侧组分进行选择性与富集,可实现对难溶性大分子蛋白质、果胶、多糖和由茶叶内含成分相互作用而形成的大分子络合物的超滤.从表1可以看出,由于各个超滤膜处理能力和效率不同,各级透过率不同,但整体透过率均在90%以上,符合设备和实验设计要求.同时,浸提液颜色从深棕色转向橘黄色,并最终呈现淡黄色,在澄清度上微滤后样品明显好于提取原样.

2.1.2 系列膜处理茶提取液理化指标检测结果

分别对茶提取液系列样品进行理化指标检测,包括相对密度、折光指数、茶多酚、咖啡因指标,检测结果见表2.

由表2可以看出,就相对密度和折光指数两指标而言,各系列样品中截留液略大于透过液,各级膜对主要固形物及大分子起到相应的截留作用.茶多酚与咖啡因作为茶叶的主要特征物质,其存在对于卷烟应用有负面效果,通过检测发现:在茶多酚含量方面,0.8 μm微滤、

表2 茶提取液经系列膜分离后理化指标检测结果

Table 2 The contents of ordinary physical and chemical indexes of tea extracts separated by membrane technology

样品信息	相对密度	折光指数/nD	茶多酚含量/(mg · mL ⁻¹)	咖啡因含量/(mg · mL ⁻¹)
茶提取原液	0.935 2	1.359 4	4.70	1.04
0.8 μm 微滤 截留液	0.940 5	1.359 2	23.06	1.03
0.8 μm 微滤 透过液	0.936 9	1.359 0	4.13	1.04
250 kD 超滤 截留液	0.974 9	1.350 4	49.25	0.72
250 kD 超滤 透过液	0.951 9	1.355 3	2.77	0.85
100 kD 超滤 截留液	0.973 7	1.349 8	29.75	0.75
100 kD 超滤 透过液	0.957 0	1.353 5	1.77	0.74
50 kD 超滤 截留液	0.960 0	1.353 0	3.11	0.80
50 kD 超滤 透过液	0.958 9	1.352 8	1.65	0.76
5 kD 超滤 截留液	0.963 9	1.351 8	4.42	0.89
5 kD 超滤 透过液	0.963 2	1.350 9	0.90	0.67

250 kD 超滤、100 kD 超滤对茶多酚有较明显截留,而 50 kD 和 5 kD 超滤的截留液与透过液也存在浓度差,但相比以上膜规格浓度差较小;而在咖啡因含量方面,各级膜的截留液与透过液在含量浓度上相近,差异不大,说明以上膜规格没有起到很好的截留效果,而只在 5 kD 超滤时有一定的截留效果. 以上系列膜对于茶多酚和咖啡因含量分析结果的差异,是因为茶叶内含成分中茶多酚、儿茶素、咖啡碱等组成体系有不稳定性,易氧化聚合或相互间以氢键方式形成大分子络合物,不同的功能物质由于其分子量大小不同、分子极性不同,而表现出透过率与截留率的不同^[11].

2.2 膜分离茶提取液对卷烟感官品质的影响

将茶提取原液和系列膜分离处理后的提取液加入空白卷烟中并进行感官评价,结果见表 3.

由表 3 可知,0#茶提取原液加入卷烟中,茶特征香韵及清甜感明显,香气量丰富、厚实,但整体烟气状态偏粗糙,口腔有涩感及残留. 经过

表 3 茶提取原液和经过系列膜分离样品加入卷烟的感官评价结果

Table 3 The smoking results of cigarette that adding different tea extracts

序号	评价样品	评价结果
0#	茶提取原液	茶特征香韵明显,香气量丰富、厚实,但整体烟气状态偏粗糙,口腔有涩感和残留
1#	0.8 μm 微滤透过液	茶特征香韵明显,清甜韵增强,烟气状态改善,口腔的舒适度略有提升
2#	250 kD 超滤透过液	茶特征香韵明显,清甜韵增强,烟气状态细腻绵柔程度提升,口腔的舒适度进一步提升
3#	100 kD 超滤透过液	茶特征香韵与清甜香韵明显,香气最佳,烟气浓度适中,烟气状态绵柔细腻、口感舒适度明显改善,有回甜感
4#	50 kD 超滤透过液	青滋香和奶香凸显,细腻绵柔程度提升,但烟气浓度降低,体香部分不足
5#	5 kD 超滤透过液	青滋香和奶香凸显,烟气浓度降低,体香部分不足,茶香中味觉作用降低

膜处理后的茶提取液加入卷烟后的样品,在茶香香韵、烟气状态、口感舒适度上均有所改变,并有较明显的规律性:随样品序号增加清甜感作用程度会减少,但特征香韵中的青滋香与奶香更加凸显,烟气细腻绵柔程度提升,口腔涩感及残留逐步降低;3#样品是整体样品的评价节点、前后样品变化的关键点,整体评价结果最好,既能保留原有茶香香韵的丰富性,同时烟气状态及口感舒适度均较 0#样品有所提升.

2.3 膜技术浓缩茶提取液对卷烟感官品质的影响

选用茶提取液经过 100 kD 超膜后的透过液,分别采用常规减压浓缩和反渗透浓缩进行茶提取液浓缩样品的制备,加入空白卷烟中并进行感官评价,结果见表 4.

表 4 不同浓缩方式茶提取液加入卷烟的感官评价结果

Table 4 The smoking results of cigarette that adding different concentrating tea extracts

评价样品	评价结果
100 kD 超滤透过液	清甜感明显,香气清晰,烟气细腻柔和,但烟支前后稳定性略差,稳定性欠佳
常规减压浓缩样	香气丰富、厚实,头香略少,烟气持久性更强,烟支前后一致性较好,烟气略粗糙,口腔有残留与刺激
反渗透浓缩样品	香气的头香丰富,茶特征香韵和清甜香韵明显,烟气细腻柔和程度提升,口腔舒适,稳定性较好

由表 4 可知,经过浓缩后的样品较透过液,都能够增加香气丰富性,提升香气质的厚实感,同时能够使烟支燃烧过程中前后均一稳定. 而常规减压浓缩与反渗透浓缩相比,反渗透浓缩后样品茶香韵能更清晰地凸显,增加香气丰富性,很好地解决浓缩过程中香味损失这一普遍问题,而这正是利用了膜技术反渗透浓缩只通过物理作用、无相变的特点. 实验证明,反渗透浓缩更能很好地保留易挥发的香气成分,使整体茶香更加丰富与完整,其口腔舒适度也好于

常规减压浓缩.

3 结论

本文利用膜技术在分离、浓缩方面的作用,开展了茶提取液的进一步精制研究.通过理化指标检测,对于提取液中的茶多酚,主要在微滤及大分子量超滤时具有截留作用,而对于咖啡因各级膜截留效果不明显,降低了其在应用中的作用.对各级膜的透过液及浓缩方式进行了对比感官评价,发现了膜技术处理茶提取液作用的规律,并根据感官评价结果,筛选出100 kD超滤为最佳膜处理条件.研究表明,反渗透浓缩能够较好地保留香气成分,增加样品的头香作用.

本文通过探索膜技术制备烟用香料的应用研究证明:膜技术可在茶溶剂提取物精制的制备过程中,减少茶香香味物质损失,选择合适的膜条件,可解决提取液在应用中存在的一些负面作用,降低烟气粗糙,改善口腔残留,显著提升茶香烟用香料的应用价值.

参考文献:

- [1] 刘荣娥.膜分离技术[M].北京:化学工业出版社,1998:21.
- [2] 徐飞,李桂水,楼文君.膜分离技术在发酵液提取浓缩中的应用[J].过滤与分离,2006,16(2):26.
- [3] 胡亚芹,曹杨.超滤膜技术在多糖提取方面的应用[J].生物技术通讯,2005,16(2):228.
- [4] RAUTENBACK R, ALBRECHENT R. Membrane Process[M]. Chichester: John Wiley and Sons Ltd,1989:2-15.
- [5] CASSANO A, DRIOLI E, CALAVERNA G, et al. Clarification and concentration of citrus and carrot juices by integrated membrane process [J]. J Food Eng, 2003, 57:153.
- [6] WARCZOK J, FERRANDOM, LOPEZ F, et al. Concentration of apple and pear juices by nano-filtration at low pressures [J]. J Food Eng, 2004, 63:63.
- [7] NABETANI H. Effects of fouling layer and osmotic pressure on the performance of membrane separation system[J]. Mem Br,1997,22(5):249.
- [8] 倪跃新.铁观音茶叶挥发性致香物的制备及其在卷烟加香中的应用[J].香料香精化妆品,2012(3):4.
- [9] 马涛,曹秋娥,何雪峰,等.观音茶不同提取方法香味物质分析及其在卷烟滤嘴中的应用[J].浙江农业学报,2012,24(6):983.
- [10] 刘雯,李桂珍,何雪峰,等.铁观音茶提取物在卷烟成形纸中的应用[J].湖北农业科学,2013(8):1916.
- [11] 肖文军.茶叶深加工中高效膜分离理论与应用技术研究[D].长沙:湖南农业大学,2004:34-36.



引用格式:杨艳琴,魏明宝,马闯,等.施用城市污泥堆肥对土壤中 Cu^{2+} 吸附行为的影响[J].
轻工学报,2016,31(5):20-24.
中图分类号:X53 文献标识码:A
DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.5.004
文章编号:2096-1553(2016)05-0020-05

施用城市污泥堆肥对土壤中 Cu^{2+} 吸附行为的影响

Effects of municipal sludge composts on Cu^{2+} adsorption in soil

杨艳琴^{1,2},魏明宝^{1,2},马闯^{1,2},张宏忠^{1,2}

YANG Yan-qin^{1,2}, WEI Ming-bao^{1,2}, MA Chuang^{1,2}, ZHANG Hong-zhong^{1,2}

- 1. 环境污染治理与生态修复河南省协同创新中心,河南 郑州 450001;
- 2. 郑州轻工业学院 材料与化学工程学院,河南 郑州 450001

1. Collaborative Innovation Center of Environmental Pollution Control and Ecological Restoration He'nan Province, Zhengzhou 450001, China;

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

关键词:

城市污泥;堆肥;土壤;重金属累积;吸附能力

Key words:

municipal sludge; composts; soil; heavy metals accumulation; adsorption capacity

摘要:以施用城市污泥堆肥的土壤为对象,研究添加不同量污泥堆肥后土壤中重金属含量变化和土壤对 Cu^{2+} 的吸附能力的变化.结果表明:施用污泥堆肥后,在不同处理水平下,除 Cd 外,土壤中各重金属含量均不超过原有含量水平,重金属污染风险较小;土壤对 Cu^{2+} 的吸附模型符合 Langmuir 方程,其相关系数 R^2 均大于 0.9,属于单分子吸附;污泥堆肥施用量低于 2 000 kg/亩时比较适宜,在此添加量下,土壤中肥效增加明显,同时可有效减少土壤对 Cu^{2+} 的吸附.

收稿日期:2016-05-13

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项子课题(2012ZX07204-001)

作者简介:杨艳琴(1979—),女,河南省焦作市人,郑州轻工业学院讲师,主要研究方向为固体废物资源化研究.

通信作者:张宏忠(1968—),男,河南省新乡市人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为污水处理和固体废物资源化.

Abstract: In order to understand the accumulation rules of heavy metals in soil, the effects of municipal sludge composts on the content of heavy metals, adsorption capacity of copper and the content of nutrient in soil were studied. The results showed that the content of metal heavy metals in soil had little difference before and after adding municipal sludge composts. The adsorption isotherms of copper in the samples agree well with the Langmuir equation with all correlation coefficients of above 0.9. Furthermore the application amount of municipal sludge composts should be controlled under 2 000 kg/mu. The addition of municipal sludge composts under 2 000 kg/mu could not only reduce the adsorption capacity of copper, but also increase the content of nutrient in soil.

0 引言

随着污水处理量的增加,污水厂污泥产量也在大量增加,将污泥与其他农用废弃物混合成污泥堆肥,符合农业的可持续发展战略. 污泥堆肥及其土地利用将是今后较长一段时期内中国污泥无害化处理与资源化利用的主要发展方向之一^[1-3]. 污泥堆肥处理后含有大量有机质,同时也含有少量重金属,污泥堆肥农用后对土壤中重金属含量及其污染行为和对土壤营养指标的影响不能忽视^[4-6].

铜既是动植物正常生长繁殖所必需的微量营养元素,也是污泥中常见的重金属污染元素之一,但是污泥堆肥农用对重金属铜的累积机制的影响尚不明确. 鉴于此,本文拟研究添加不同量污泥堆肥后土壤中重金属含量变化、土壤对 Cu^{2+} 的吸附能力的变化和土壤主要营养指标变化的规律,旨在为污泥堆肥农用可行性分析提供指导,为污泥堆肥的资源化利用提供理论依据.

1 材料与方方法

1.1 材料与仪器

主要材料与试剂:土壤取自河南省中牟试验田,污泥堆肥取自郑州市某污泥堆肥处理厂,污泥堆肥施用量分别为 0 (C_0 , 对试样区), 250 kg/亩 (C_1), 500 kg/亩 (C_2), 1 000 kg/亩 (C_3), 2 000 kg/亩 (C_4), 4 000 kg/亩 (C_5) 共 6 个处理水平,均正常种植作物,半年后分别取

样分析. 采样深度为 0 ~ 20 cm,供试土壤风干后,研磨过 100 目筛. 供试土样基本理化性质见表 1 和表 2. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_3 , 均为分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司产.

表 1 供试污泥堆肥和土壤的理化性质

Table 1 Characteristics of sludge compost and soil

类型	pH	溶解性有机质 $/(g \cdot kg^{-1})$	速效氮 $/(g \cdot kg^{-1})$	总磷 $/(g \cdot kg^{-1})$	速效钾 $/(mg \cdot kg^{-1})$
污泥堆肥	7.93	137.9	14.4	6.314	4 914.4
土壤	7.51	6.8	0.8	0.47	92

表 2 供试污泥堆肥和土壤中部分重金属的含量

Table 2 Content of heavy metals

in sludge compost and soil $mg \cdot kg^{-1}$

类型	铜	锌	铬	镍	镉	铅
污泥堆肥	203.20	987.60	90.32	40.23	1.78	70.65
土壤	18.94	66.24	30.30	19.80	0.56	15.59

主要仪器:H2050R 恒温振荡器,湖南湘仪公司产;AA240FS 型原子吸收分光光度计,美国 VARIAN 公司产.

1.2 Cu^{2+} 吸附试验

分别称取 0.5 g 左右样品放入 50 mL 离心管中,以 0.01 mol/L NaNO_3 溶液为介质,加入 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,使溶液中 Cu^{2+} 含量分别为 0 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L, 40 mg/L, 80 mg/L, 150 mg/L 和 200 mg/L^[7],溶液总体积控制在 30 mL. 在室温(25 °C)下用恒温振荡器振荡 24 h 后离心(3 000 r/min)过滤,滤液中 Cu^{2+} 浓度用原子吸收分光光度计测定. 土壤对

Cu^{2+} 的吸附量 $q_e / (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$ 以吸附前后溶液中 Cu^{2+} 浓度差计算,并以平衡浓度 $C_e / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ 和吸附量 q_e 数据绘制等温吸附曲线,用 Langmuir 模型对数据进行线性拟合.

1.3 主要测定方法

样品中各重金属含量采用微波消解 - 原子吸收分光光度法测定,吸附平衡液中的 Cu^{2+} 含量采用原子吸收分光光度法测定,样品溶解性有机质含量采用溶液提取 - 重铬酸钾容量法测定,土壤速效氮含量采用半微量开式法测定,土壤全磷含量采用硫酸 - 高氯酸 - 钼锑抗分光光度法^[8]测定.文中所列数据均为3次平行试验的均值.

2 结果与讨论

2.1 添加污泥堆肥前后土壤中重金属含量的变化

随着污泥堆肥的添加量增大,土壤中主要重金属的含量变化情况见图1.由图1可知,土壤中原有锌、铬、铜、镍、铅、镉含量,均未超出《土壤环境质量标准》中的二级标准($\text{pH} > 7.5$)^[9];随着污泥堆肥添加量的增加,土壤中锌的含量整体呈先减小后增加的趋势,当污泥堆肥添加量为 C_3 时,土壤中锌的含量最低(43.4 mg/kg);当添加量继续增大时,土壤中锌的含量逐渐增大至 66.6 mg/kg ,但仍小于对

照样区土样;在不同添加水平下,施用污泥堆肥后土壤中铬、铜、镍、铅元素的含量与对照区相比有下降趋势;但施用污泥堆肥后镉含量略呈上升趋势,这是由土壤中镉本底值较高引起的.可见施用污泥堆肥后,在不同的添加水平下,除镉外,土壤中各重金属含量均不超过原土壤中重金属含量水平,重金属污染风险较小.

2.2 施用污泥堆肥量对土壤 Cu^{2+} 吸附的影响

在土壤吸附特性研究中,Langmuir 等温吸附曲线是目前应用较广泛的吸附模型^[10],采用该模型对重金属铜吸附实验所得等温吸附数据进行拟合,结果见图2和表3.由图2和表3可知,用 Langmuir 方程对污泥堆肥不同添加水平下土壤对铜的吸附数据进行拟合,相关系数 R^2

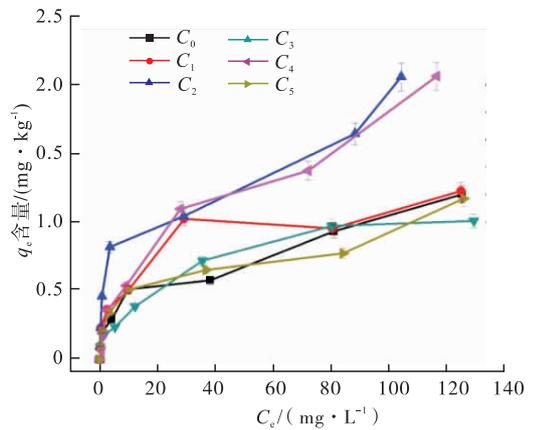


图2 土壤样品对 Cu^{2+} 的等温吸附曲线

Fig. 2 Adsorption isotherm of Cu^{2+} in different soils

表3 样品对 Cu^{2+} 等温吸附曲线的 Langmuir 方程拟合参数

Table 3 Correlation of Langmuir models for Cu^{2+} adsorption onto the different samples

处理水平	R^2	最大吸附量 $Q_m / (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$
C_0	0.917	1.203
C_1	0.974	1.106
C_2	0.946	0.585
C_3	0.978	1.110
C_4	0.983	1.210
C_5	0.920	1.386

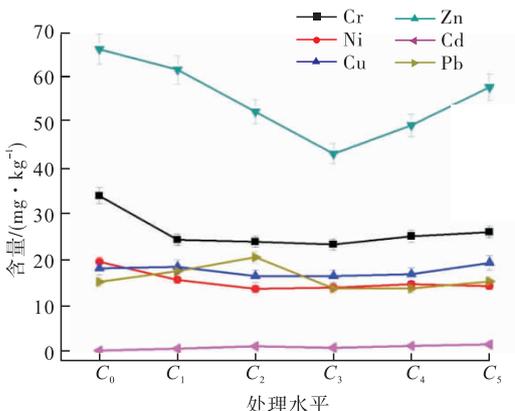


图1 不同添加水平下土壤中重金属含量的变化

Fig. 1 Content of heavy metals in soil

均大于0.9,表明土壤对金属铜的吸附模型符合Langmuir方程,属于单分子吸附。

从Langmuir方程拟合结果可知,随着污泥堆肥添加量的增加,土壤对Cu²⁺的最大吸附量(Q_m)呈先减小后增大的趋势;当污泥堆肥添加量为C₂时,Q_m降至最低,为0.585 mg/kg;当污泥堆肥添加量为C₄时,Q_m为1.210 mg/kg,与对照区基本持平;当污泥堆肥添加量为C₅时,Q_m为1.386 mg/kg,超出对照区15.1%。由此可见,从安全角度考虑,污泥堆肥添加量应控制在C₄以下。

2.3 添加污泥堆肥土壤对Cu²⁺吸附能力的变化

图3为土壤样品对典型重金属铜(20 mg/L)的吸附能力变化对比图。由图3可知,在相同吸附条件下,土壤中Cu²⁺的吸附量有所不同,污泥堆肥施用量较小(小于C₃)时,土壤对Cu²⁺的吸附量变化不大;当堆肥施用量为C₄时,土壤对Cu²⁺的吸附量明显降低,由对照区的0.51 mg/kg降低为0.47 mg/kg;当堆肥施用量达到C₅时,土壤对Cu²⁺的吸附量却有升高趋势。可见,只要合理控制污泥堆肥的投加量(小于C₄),污泥生物转化产物作为土地改良剂对土壤中Cu²⁺的吸附累积影响较小,但长期施用污泥堆肥对土壤中重金属吸附的影响尚有待研究。

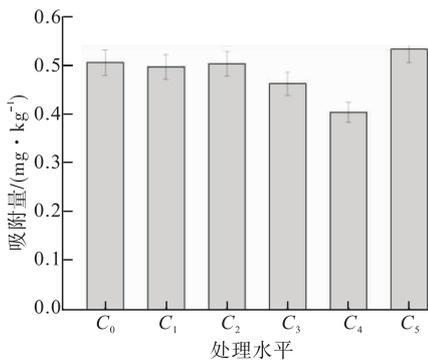
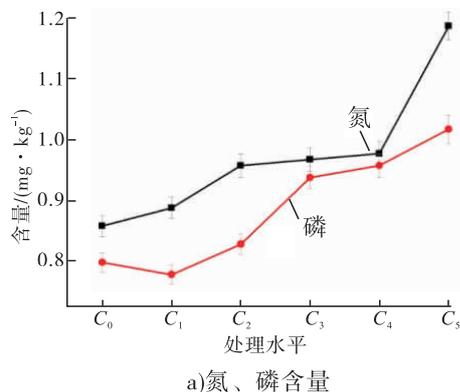


图3 土壤样品对Cu²⁺的吸附能力

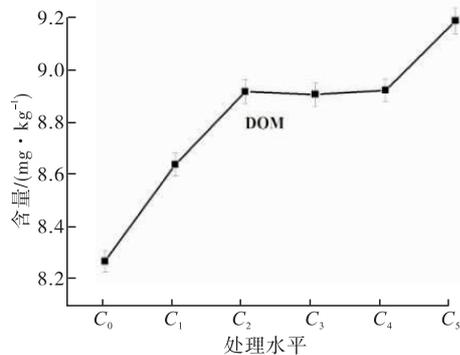
Fig.3 Effects of municipal sludge compostson the adsorption capacity of Cu²⁺

2.4 土壤中主要营养物质的变化

土壤中营养物质的含量对植物生长有重要意义,污泥堆肥的不同添加量所导致的土壤中氮、磷、有机质等主要营养物质含量的变化情况见图4。由图4可知,随着添加污泥堆肥量的增加,各主要营养物质含量整体呈上升趋势,当堆肥施肥量为C₅时,土壤中全氮含量由对照区的0.87 g/kg增大到1.18 g/kg,总磷含量由对照区的0.81 g/kg增大到1.02 g/kg,水溶性有机质含量由8.28 g/kg增大到9.19 g/kg,土壤肥效增加明显。有研究表明,水溶性有机质的增加对重金属离子的活性有较大的影响,有机质能与金属离子形成稳定的复合物,从而降低其移动性^[11],钝化重金属活性同时减少土壤对Cu²⁺的吸附。但当添加量高于C₄时,土壤对Cu²⁺的吸附量反



a)氮、磷含量



b)水溶性有机质含量

图4 不同处理对土壤氮、磷和水溶性有机质含量的影响

Fig.4 Effects of municipal sludge composts on nitrogen, phosphorus and DOM concentrations in soil

而增大,因此污泥堆肥施用量应控制在 C_4 为宜,既能增加肥效,又能在一定程度上减小重金属的活性和吸附量。

3 结论

本文研究了污泥堆肥施用对土壤中重金属含量和土壤对 Cu^{2+} 吸附能力的变化,结论如下:施用污泥堆肥后,在不同的处理水平下,除 Cd 外土壤中各重金属含量均不超过原土壤中重金属含量水平,重金属污染风险较小;土壤对金属 Cu^{2+} 的吸附模型符合 Langmuir 方程,属于单分子吸附;在控制污泥堆肥的添加量前提下,土壤对 Cu^{2+} 的吸附量有较大的降低,堆肥施用量 2 000 kg/亩时比较适宜,在此添加量下,既能增加肥效,又能有效减少土壤对 Cu^{2+} 的吸附。

参考文献:

- [1] 马闯,赵占楠,赵继红,等. 污泥堆肥过程中致臭挥发性有机物的产生和释放[J]. 中国给水排水,2014,30(17):113.
- [2] 钟佳,魏源送,赵振凤,等. 污泥堆肥及其土地利用全过程的温室气体与氨气排放特征[J]. 环境科学,2013,34(11):4186.
- [3] 何闪英,李阿南,王雷. 污泥及其混合堆肥对番茄土壤性质和 N_2O 排放的影响[J]. 农业工程学报,2015,31(15):239.
- [4] XU Y, FENG Y. Feasibility of sewage sludge leached by aspergillus niger in land utilization [J]. Pol J Environ Stud,2016,25(1):405.
- [5] 余杰,郑国砥,高定,等. 城市污泥土地利用的国际发展趋势与展望[J]. 中国给水排水,2012,28(20):28.
- [6] 陈碧美. 城市污泥重金属含量及农用风险评价[J]. 长春工业大学学报,2015,36(3):347.
- [7] 朱家亮,郝硕硕,吴文惠,等. 改性沸石对铜吸附性能的研究[J]. 西南大学学报(自然科学版),2012,34(11):52.
- [8] 张鑫,党岩,冯丽娟,等. 施用城市污泥堆肥对土壤微生物群落结构变化的影响[J]. 环境工程学报,2014,8(2):716.
- [9] 崔晓峰,李淑仪,丁效东,等. 珠江三角洲地区典型菜地土壤与蔬菜重金属分布特征研究[J]. 生态环境学,2012,21(1):130.
- [10] 陈同斌,陈志军. 水溶性有机质对土壤中镉吸附行为的影响[J]. 应用生态学报,2002,13(2):183.
- [11] 陈世宝,华珞,白玲玉,等. 有机质在土壤重金属污染治理中的应用[J]. 农业环境与发展,1997,14(3):26.



引用格式: 司广源, 陈晔, 梅凯. 厌氧反硫化沉淀法预处理高硫有机废水试验研究[J]. 轻工学报, 2016, 31(5): 25-29.

中图分类号: X505 文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.2096-1553.2016.5.005

文章编号: 2096-1553(2016)05-0025-05

厌氧反硫化沉淀法预处理高硫有机废水 试验研究

Experimental study on pretreatment to high sulfate and organic wastewater with method of anaerobic reverse-sulfide and precipitation

司广源¹, 陈晔¹, 梅凯²

SI Guang-yuan¹, CHEN Ye¹, MEI Kai²

1. 南京工业大学 机械与动力工程学院, 江苏 南京 211800;

2. 南京工业大学 城市建设学院, 江苏 南京 211800

1. College of Mechanical and Power Engineering, Nanjing Technology University, Nanjing 211800, China;

2. College of Urban Construction, Nanjing Technology University, Nanjing 211800, China

关键词:

高硫有机废水; 厌氧反硫化; 沉淀法

Key words:

high sulfate and organic wastewater; anaerobic reverse-sulfide method; precipitation method

摘要:在水解酸化反应器中经过四个阶段水力负荷提升,对最终接近实际废水水质条件(COD_{Cr} 浓度为 9 300 mg/L, 当量有机硫化物浓度 534 mg/L)的高硫有机废水进行了厌氧生化处理,获得了 COD_{Cr} 容积负荷为 11 kg/($m^3 \cdot d$)的运行能力,硫化物对厌氧微生物的抑制浓度为 400 mg/L,有机硫化物反硫化率达到 80%, COD_{Cr} 去除率达到 54%。利用沉淀法去除硫化物,考察了沉淀剂加入量、搅拌速度、初始 pH 值对硫化物去除效果的影响,确定了除硫工艺条件为初始 pH = 7.5, $n(Fe^{2+}) : n(S^{2-}) = 1.1$ 的 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 投加量, 80 r/min 的搅拌速度下搅拌 30 min,此条件下硫化物去除率可达 81%。

收稿日期: 2016-04-11

作者简介: 司广源(1991—),男,河南省原阳县人,南京工业大学硕士研究生,主要研究方向为化工过程机械。

通信作者: 陈晔(1972—),男,江苏省无锡市人,南京工业大学教授,博士,主要研究方向为流动分析与测控技术、过程装备新材料和结构的设计制造技术。

Abstract: After four stages of the hydraulic loading being lifted, high sulfur and organic wastewater approached the actual water quality conditions (COD_{Cr} concentration = 9 300 mg/L, equivalent organic sulfides concentration = 534 mg/L) and was anaerobic biological treated through the hydrolysis acidification reactor. Finally, COD_{Cr} loading rate reached 11 kg/($m^3 \cdot d$) and obtained the conclusions of sulfide inhibition concentration 400 mg/L, organic sulfide reverse-sulfide rate reaching 80% and COD_{Cr} removal rate reaching 54%. In order to remove sulfides by process of precipitation respectively the effects of the amount of precipitation agent added, stirring speed and the initial pH on the removal of sulfides were investigated. Finally, the optimum conditions were determined as initial pH = 7.5, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ adding amount of $n(Fe^{2+}) : n(S^{2-}) = 1.1$ and stirring speed of 80 r/min for 30 min with sulfide removal rate reached 81%.

0 引言

化工、皮革、印染等行业在生产过程中会排放大量高浓度的含硫有机废水,这类废水如果直接排入江、湖等水体,会使盐度升高,影响水生生物生长,造成生态紊乱、环境恶化等一系列问题.目前处理该类废水的方法有焚烧法、湿式氧化法、三位电极法、双极膜电渗析法、生物还原法^[1]等.其中生物还原法作为一种高效处理高浓度有机废水的方法已经得到广泛的应用,但在处理过程中,有机硫化物被硫化成硫酸根(SO_4^{2-}), SO_4^{2-} 基本上是无毒的,然而其在硫酸盐还原菌(SRB)作用下的产物 H_2S , S^{2-} 等,对许多细菌的生长都有抑制作用,尤其对降解有机物的产甲烷菌(MPB)抑制尤为严重,从而大大降低了处理效率.

根据控制还原硫元素价态的不同,生物还原法又分为单项吹脱法、金属硫化物沉淀法、化学沉淀法、两相厌氧处理法等^[2-3].在上述方法中,金属硫化物沉淀法因具有经济、易操作等优点而备受青睐.本试验拟采用水解+厌氧颗粒污泥膨胀床(EGSB)+ A^2/O 的工艺路线对高硫有机废水进行处理,在水解酸化阶段,用厌氧反硫化+沉淀法工艺预处理高硫有机废水,以改进金属硫化物沉淀法.

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

主要材料与试剂:试验所用高硫有机废水

来自江苏某化工公司生产废水.废水呈淡黄色, pH = 7.5, COD_{Cr} 浓度 9 300 mg/L, 有机硫化物(主要为苯磺酸钠)含量 3 000 mg/L(当量硫化物浓度为 534 mg/L, 以下硫化物均指当量硫化物).

苯磺酸钠,上海阿拉丁生化科技有限公司产;无水乙醇,国药集团化学试剂有限公司产; KH_2PO_4 ,上海凌峰化学试剂有限公司产; NH_4Cl , $CaCl_2$, $NaHCO_3$, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$,南京化学试剂有限公司产.以上试剂均为分析纯.

主要仪器:JA3003型电子天平,上海浦春计量仪器有限公司产;PHS-3C型pH计,广州霄翰仪器有限公司产;5B-3C型(V8)COD快速测定仪,5B-1型(V8)COD消解器,北京连华科技发展有限公司产;UV752,UV-2450型紫外分光光度计,上海佑科仪器仪表有限公司产;HH-4/6型恒温水浴锅,国华电器有限公司产;BT00-600M/100M型蠕动泵,保定兰格恒流泵有限公司产;D-8401型电动搅拌器,天津市华兴科学仪器厂产;SHB-III型循环水式多用真空泵,郑州长城科工贸有限公司产.

以EGSB作为厌氧反硫化的主反应器,亦称水解酸化反应器.水解酸化反应器为11.33 L的塔式反应器,包括反应区、沉淀区、保温层三部分.反应区内径为80 mm,高度为1.2 m,体积为6 L;沉淀区内径为150 mm,高度为0.3 m,体积为5.3 L.

1.2 方法

水解酸化反应器里面添加取自某污水处理厂的絮状污泥,约占总体积的 30% ~ 40%。进水加入 NH_4Cl , KH_2PO_4 , CaCl_2 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 等营养物质,以维持微生物群体的正常生长。控制进水的营养物质摩尔比为 $\text{C} : \text{N} : \text{P} = 300 : 5 : 1$,加入适量 NaHCO_3 ,稳定出水 pH 值在 7 ± 0.2 之间,反应器出水温度 $(33 \pm 1)^\circ\text{C}$,通过调节回流比控制上升流速。

在水解酸化反应器启动时,以较低浓度的进水,经过一段时间的污泥驯化后,厌氧微生物群逐渐适应了进水工况,诱导目标污染物关键代谢酶的形成。之后按前期、中期、后期三个梯度增加废水污染物的浓度,逐渐达到实际废水所接近的污染物浓度。进水工况见表 1。

表 1 进水工况

Table 1 Influent conditions

驯化 期	进水 COD_{Cr} /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	当量硫化物浓度 /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	COD_{Cr} 容积负荷 /($\text{kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$)	上升流速 /($\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$)
启动	2 000	60	4.0	2
前期	4 800	189	6.5	2
中期	7 800	362	9.5	2
后期	9 300	534	11.0	2

水解酸化除硫试验采用 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 作为沉淀剂,其原理为^[4]:根据金属硫化物溶积常数小,难溶于水形成沉淀的化学特性,在硫酸盐还原成 S^{2-} 后,投加一定量的非重金属,如 Fe^{2+} , Zn^{2+} 形成 FeS , ZnS 沉淀,减小 H_2S 对微生物的毒害作用。在调好 pH 的出水中加入一定比例的 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,经过搅拌机搅拌、沉淀、过滤等过程,测得硫化物去除率。

在试验过程中,有机硫化物(主要为苯磺酸钠)的反硫化程度是衡量厌氧反应的重要指标,因此需要检测硫化物浓度和 COD_{Cr} 的变化情况,每隔 2 d 取样检测。检测方法分别为:硫化物浓度采用亚甲基蓝分光光度法; COD_{Cr} 采用快速消解分光光度法;pH 采用 pH 计直读法;

温度采用温度计直读法。用电动搅拌器搅拌,用真空泵抽滤机过滤。

2 结果与讨论

2.1 硫化物产生情况和 COD_{Cr} 去除情况

水解酸化反应器经过启动、前期、中期和后期四阶段共计 125 d 的运行,硫化物生成情况和 COD_{Cr} 去除情况分别见图 1 和图 2。

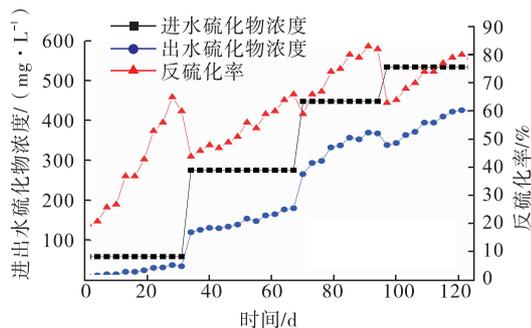


图 1 硫化物生成情况

Fig. 1 The production of sulfide

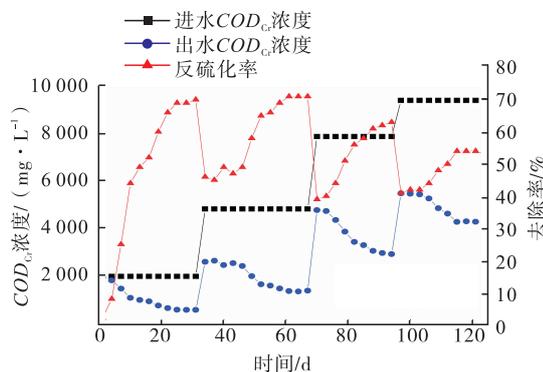


图 2 COD_{Cr} 去除情况

Fig. 2 The removal of COD_{Cr}

由图 1 和图 2 可以看出,在启动阶段,水中硫化物浓度不断升高,说明微生物反硫化作用不断加强,从硫化物产生时间来看,SRB 适应能力比其他微生物更强,能更早地适应负荷的改变,进行污染物的代谢。 COD_{Cr} 刚开始时去除效果显著,之后缓慢,去除率达 69%。随着前期容积负荷的提升,反硫化率持续升高,由 60% 升到 70%,说明增加进水浓度对 SRB 影响不大。此时 COD_{Cr} 的去除率增加缓慢,恢复时间不断

延长,去除率较之前持恒,说明硫化物对 MPB 开始产生抑制.中期和后期,硫化物继续保持良好的增长态势,说明 SRB 因适应浓度的增加而生长,处于高速增长期,最终反硫化率达到 80% 的稳态.相对应地,随着容积负荷的提升, COD_{Cr} 的去除率增加缓慢,且最高去除率接连两次出现下降,最终稳定在 54%,此时出水 COD_{Cr} 浓度下降到 4 278 mg/L,为之后利用 EGSB 反应器深度生化处理做好了准备.在第 110 d 时,出水 COD_{Cr} 开始出现下降趋势,分析认为,硫化物严重抑制了微生物代谢,导致 COD_{Cr} 去除率下降.此时的硫化物浓度为 400 mg/L,为硫化物抑制浓度,反硫化率为 75%.

2.2 硫化物去除情况

利用沉淀法对硫化物进行去除试验,分别从沉淀剂的含量、搅拌速度、初始 pH 对除硫的影响三个方面对试验结果予以讨论.

2.2.1 沉淀剂量对除硫的影响 最终出水硫化物浓度为 420 mg/L,在室温 25 °C 条件下,向 200 mL 出水中加入一定比例的粉末状 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$,以 30 r/min 转速搅拌 30 min,搅拌结束后沉淀过滤,测定滤液的硫化物含量和废水 pH.保持搅拌速度、搅拌时间和废水初始 pH 不变,改变 $n(Fe^{2+}) : n(S^{2-})$ 分别为 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4,考察 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 加入量对硫化物去除率和过滤后废水 pH 的影响,结果见图 3.

从图 3 可以看出,当 $n(Fe^{2+}) : n(S^{2-})$ 从 0.8 增大到 1.1 时,硫化物去除率显著增加,除硫后废水 pH 缓慢下降,之后继续增加沉淀剂添加量,硫化物脱除率较之前增加缓慢,pH 下降较快.考虑到回流生化 pH = 6.8 的要求,确定 $n(Fe^{2+}) : n(S^{2-}) = 1.1$ 较为合适.

2.2.2 搅拌速度对除硫的影响 在室温 25 °C 条件下,按照 $n(Fe^{2+}) : n(S^{2-}) = 1.1$ 的比例向 200 mL 出水中加入粉末状 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$,以一

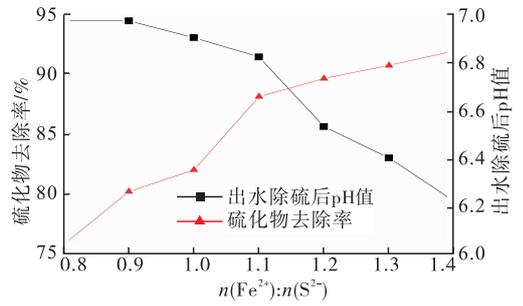


图 3 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 加入量对除硫的影响

Fig. 3 Effects of ferrous chloride quantity on removing rate of sulfide

定转速搅拌 30 min,搅拌结束后沉淀过滤,测定滤液的硫化物含量.保持 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 加入量、搅拌时间和废水初始 pH 不变,改变搅拌速度分别为 20 r/min, 40 r/min, 60 r/min, 80 r/min, 100 r/min, 120 r/min, 140 r/min, 160 r/min, 考察搅拌速度对硫化物去除率的影响,结果见图 4.

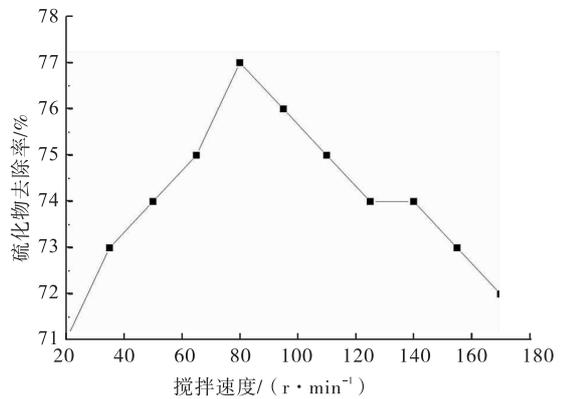


图 4 搅拌速度对除硫的影响

Fig. 4 Effects of stirring speed on removing rate of sulfide

由图 4 可以看出,当搅拌速度从 20 r/min 增加到 80 r/min 时,硫化物去除率明显增加;当搅拌速度为 80 r/min 时,去除率最佳,达到 77%;但继续增加搅拌速度,去除效果却变差.可见,适当的搅拌速度可以使 Fe^{2+} 与 S^{2-} 充分接触,沉淀反应更彻底,从而提高硫化物的去除效果;过高的搅拌速度使沉淀微絮体不能充分团聚长大,从而影响去除效果.因此,搅拌速度

选 80 r/min 较适宜。

2.2.3 初始 pH 值对除硫的影响 原始出水 pH = 6.45。在室温 25 ℃ 条件下,按照 $n(\text{Fe}^{2+}) : n(\text{S}^{2-}) = 1.1$ 的比例向 200 mL 出水加入粉末状 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 调节出水 pH 为一定值,以 80 r/min 转速搅拌 30 min, 搅拌结束后静置过滤,测定滤液的硫化物含量。保持 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 加入量、搅拌速度和搅拌时间不变,改变出水初始 pH 值分别为 6.0, 6.5, 7.0, 7.5, 8.0, 8.5, 9.0, 9.5, 10.0, 考察初始 pH 对硫化物去除率的影响,结果见图 5。

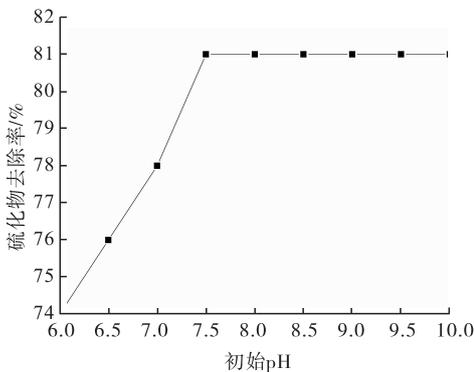


图 5 初始 pH 值对除硫的影响

Fig. 5 Effects of initial pH on removing rate of sulfide

由图 5 可以看出,初始 pH 值从 6.0 增加到 7.5 时,硫化物去除率逐渐增加,去除率最终达到 81%。继续增加 pH 值,去除率保持不变。这是因为 pH 值较低时,废水呈酸性,生成的黑色沉淀 FeS 部分溶解到溶液中;随着 pH 值的增加,黑色沉淀越来越多,直到呈碱性时,黑色沉淀急剧增多,最终稳定下来,这与过量 Fe^{2+} 在碱性溶液中生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀有关: $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 作为凝胶剂加快了污染物的沉淀^[5]。由于 Fe^{2+} 的量有限,故增加 pH 值不能继续提高硫化物的去除率。综上,初始 pH 值调到 7.5 为宜。结合 2.1 中反硫化情况,除硫后废水中硫化物浓度在 188 mg/L 左右,在接下来的 EGSB 反应器内深度生化处理中,即使完全反硫化成 S^{2-} ,浓

度也低于其对厌氧微生物的抑制浓度,不影响生化反应的进行,不过还将继续采用沉淀的方法去除,直到满足排放标准为止。

3 结论

1) 经过 125 d 的厌氧生化处理和水力负荷提升过程,进水逐渐接近实际废水条件,即 COD_{Cr} 浓度为 9 300 mg/L,当量有机硫化物浓度 534 mg/L,并获得了 COD_{Cr} 容积负荷为 11 kg/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$) 的预处理运行能力。有机硫化物反硫化率达到 80%, COD_{Cr} 去除率达到 54%,硫化物抑制浓度为 400 mg/L。

2) 采用沉淀法预处理厌氧反硫化后的高硫有机废水的条件为:厌氧反硫化试验后,调节废水的初始 pH = 7.5,废水中按照 $n(\text{Fe}^{2+}) : n(\text{S}^{2-}) = 1.1$ 的比例加入 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,以 80 r/min 的搅拌速度搅拌 30 min,沉淀过滤。硫化物去除率可达到 81%,为之后的高硫有机废水的深度生化处理准备好了条件。

参考文献:

- [1] 贺延龄. 废水的厌氧生物处理[M]. 北京:中国轻工业出版社,1998.
- [2] 凌晓. 两级 ABR + 絮凝沉淀 + A/O 处理高浓度硫酸盐有机废水的工艺研究[D]. 南昌:南昌大学,2010.
- [3] 周永生,陆惠刚,黄燕华,等. 沉淀法预处理硫酸厂高质量浓度含硫废水试验研究[J]. 常州大学学报(自然科学版),2014,26(4):59.
- [4] WOLIN M J, MILLER T L. Molbdate and sulfide inhibit H_2 and increase formate production from glucose by ruminococcus albus [J]. Arch Microbiol,1980,124:137.
- [5] 朱乐辉,余保财,张玉,等. 硫酸亚铁处理油墨废水的试验研究[J]. 水处理技术,2010,36(12):83.



引用格式: 庞龙, 庞榕, 袁壹婷, 等. 河南省造纸行业污染物排放状况与废水治理措施[J]. 轻工学报, 2016, 31(5): 30-35.

中图分类号: X793 文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.2096-1553.2016.5.006

文章编号: 2096-1553(2016)05-0030-06

河南省造纸行业污染物排放状况与废水治理措施

The pollutants emissions and wastewater treatment techniques of papermaking industry in He'nan Province

庞龙¹, 庞榕², 袁壹婷¹, 叶长明¹, 方少明¹
PANG Long¹, PANG Rong², YUAN Yi-ting¹, YE Chang-ming¹, FANG Shao-ming¹

- 1. 郑州轻工业学院 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450001;
- 2. 黄河科技学院 医学院, 河南 郑州 450000
- 1. College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;
- 2. College of Medicine, Huanghe Science and Technology College, Zhengzhou 450000, China

关键词:
造纸行业; 废水治理;
排放总量确认

Key words:
paper making industry;
wastewater treatment;
total emission identification

摘要: 河南省造纸及纸制品企业主要分布在淮河、海河、黄河和长江及其支流河系沿岸, 污染物排放主要集中在淮河流域. 造纸及纸制品企业制浆原料主要有杨木(枝桠材)、麦草、龙须草和废纸. 制浆工艺主要包括碱性过氧化氢化机法制浆、烧碱法制浆和废纸制浆. 企业污染物治理普遍采用的末端治理技术是物理+厌氧+好氧生物处理+深度化学处理组合工艺.

收稿日期: 2016-01-07

基金项目: 河南省环境保护厅招标项目(豫财竞谈2013-248); 环境污染治理与生态修复河南省协同创新中心开放基金项目(XTCX-010); 郑州轻工业学院博士科研基金项目(2013BSJJ023)

作者简介: 庞龙(1983—), 男, 河南省许昌市人, 郑州轻工业学院讲师, 博士, 主要研究方向为环境污染化学.

Abstract: The papermaking industry in He'nan Province is distributed mainly along the Huaihe River, Haihe River, Yellow River, Yangtze River and its tributaries, and the pollutants emissions are mainly concentrated in the Huaihe River. Cotton wood (branch material), wheat straw, binate, and waste paper are the main raw materials for papermaking enterprises in He'nan Province. The pulping technique includes alkaline peroxide mechanical pulping, alkaline decomposition, and wastepaper pulping. The commonly used final treatment technology by papermaking enterprises is a combination technology, which is usually constituted by physical treatments, anaerobic and aerobic biological treatment, and advanced treatment by chemical method.

0 引言

河南省造纸行业历史悠久,企业数量众多,但大部分企业规模较小,且设备陈旧,技术落后,清洁生产水平普遍不高,污染治理压力大,导致产品附加值低,缺乏市场竞争力。近年来,随着《国家环境保护“十二五”规划》《节能减排“十二五”规划》《河南省“十二五”主要污染物排放总量控制规划》《河南省“十二五”节能减排综合性工作方案》等相关政策的出台,河南省造纸行业面临的压力空前巨大,亟需通过产业结构调整、提高生产装备水平、改进污染治理措施等手段,使该行业得以持续健康发展。环境经济手段是解决环境问题的一种重要途径:依靠市场杠杆作用优化调节环境资源配置,从而起到消减污染和保护环境的作用^[1]。排污权交易制度是优化配置环境容量资源、促进产业结构调整 and 污染物减排、推动经济增长方式转变、实现环境与经济协调发展的有效市场手段^[2-3]。在排污权交易制度实施过程中,总量控制是前提和基础。科学的初始排污权指标核定与分配方法是保障交易一级市场和二级市场可靠运作的重要环节,也是交易实施最重要的基础性工作与前置性条件^[4-5]。虽然国内外对污染物排放总量确认技术与方法的研究已有一些报道,但这些方法都还不成熟,还有待进一步研究和探索。河南省在2012年制定了《河南省主要污染物排污权有偿使用和交易试点方案》(豫政函[2012]1号),并报送国家环境保护部。随后,财政部、环保部和国家发展改革委员

会三部委同意在河南省全省境内开展排污权有偿使用和交易试点工作。为加快推进排污权交易制度在河南省的实施,并为后续推行排污权交易制度奠定理论基础及技术支持,河南省环境保护厅决定先期开展火电、水泥和造纸三个行业主要污染物排放总量确认技术研究。

郑州轻工业学院承担了“河南省造纸行业排污单位主要污染物排放总量确认技术与方法研究”课题。通过查阅文献资料、现场调研和专家咨询等方式,课题组详细分析了国内外造纸行业污染物排放总量确认技术的进展,继而对河南省造纸行业发展概况、行业特点、产排污特征,以及污染治理水平进行深入调研。按照相关要求,本文以2013年为基准年,对2011—2013年河南省造纸行业污染物排放状况及废水治理措施进行分析,以便为构建一套符合河南省造纸行业特征的污染物排放总量确认技术与方法奠定基础。

1 河南省造纸行业概况

河南省统计局提供的数据显示,2013年河南省规模以上造纸及纸制品企业共380家,机制纸及纸板产量826.11万吨,占全国总产量的8.17%,比2012年减少10.4%;主营业务收入、利润、利税分别为900.91亿元、74.10亿元和101.72亿元,在河南省工业生产总产值、利润总额、利税总额中分别占比5.64%,3.59%和3.72%。比2012年分别减少2.36%,14.26%和10.72%;从业人数约10.78万人,较2012年同期下降6.83%。由此可见,河南省造纸行业无

论是产量还是经济效益,较之往年均出现不同程度的下滑趋势。同时,造纸及纸制品行业在河南省工业生产总产值中所占比重较小,反映了我省造纸行业数量多、规模小、装备水平落后、生产产值不高的结构性缺陷^[6-7]。

根据河南省环境保护厅提供的资料,造纸及纸制品企业在全省 18 个地市均有分布(见图 1),但主要集中在郑州、新乡、焦作和安阳,约占河南省造纸及纸制品企业总数的 60%,其中郑州 68 家,新乡 40 家,焦作 29 家,安阳 15 家。虽然数量众多,但规模以上造纸及纸制品企业相对较少。截至 2013 年底,年生产能力 50~100 万吨企业 2 家,30~50 万吨企业 5 家,30 万吨以下企业 203 家。年生产能力超过 10 万吨的企业仅有 28 家,其年产量却占到了河南省 2013 年机制纸及纸板产量的 65% 以上^[8]。

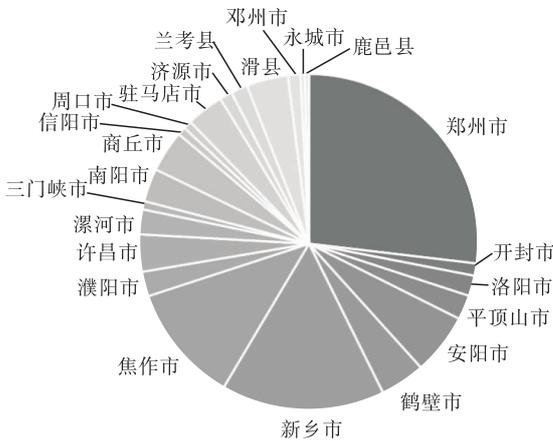


图 1 河南省造纸企业分布示意图

Fig. 1 Distribution diagram of paper making industry in He'nan Province

长期以来,河南省造纸及纸制品企业生产原料主要以麦草为主,废水治理难度大,环境污染问题突出。近年来,环保监管力度不断加强,客观上推动了造纸行业原料结构调整。2013 年,河南省以麦草等非木材为原料的化学、半化学制浆造纸企业 8 家,纸产量约为 55 万吨,约占全省纸制品产量的 7.8%;木浆造

纸企业约 42 家,产量为 257 万吨,约占全省纸制品产量的 33.8%;废纸制浆造纸企业 160 余家,产量为 410 万吨,约占全省纸制品产量的 58.4%。以麦草为原料的制浆造纸企业所占比重大幅下降,而废纸制浆造纸和木浆造纸企业所占比重加大。原料结构的优化调整有利于缓解环境保护的压力,对河南省造纸及纸制品行业的可持续发展起到了积极作用^[8-9]。

2 河南省造纸行业污染物排放状况

2.1 河南省造纸行业污染物排放流域分布

河南省造纸及纸制品企业主要分布在淮河、海河、黄河和长江及其支流河系沿岸。其中,117 家分布在淮河流域,年废水排放量、化学需氧量(COD)和氨氮(NH₃-N)排放量分别占全省造纸企业排放总量的 48.85%,52.54% 和 61.57%;39 家分布在黄河流域,年废水排放量、COD 和 NH₃-N 排放量分别占全省造纸企业排放总量的 13.21%,12.43% 和 14.78%;83 家分布在海滦河流域-海河流域,年废水排放量、COD 和 NH₃-N 排放量分别占全省造纸企业排放总量的 28.11%,28.53% 和 19.54%;13 家分布在长江流域,年废水排放量、COD 和 NH₃-N 排放量分别占全省造纸企业排放总量的 6.40%,4.80% 和 4.19%。数据显示,淮河流域造纸行业污染物排放最为集中(见表 1)。

表 1 2013 年河南省造纸企业流域分布及主要污染物排放情况

Table 1 He'nan Province watershed distribution and discharge of pollutants in 2013

所在流域	造纸企业/个	废水排放量/(万吨·a ⁻¹)	COD 排放量/(万吨·a ⁻¹)	NH ₃ -N 排放量/(t·a ⁻¹)
淮河流域	117	9 790.25	1.86	677.28
海河流域	83	5 633.14	1.01	214.96
黄河流域	39	2 646.71	0.44	162.60
长江流域	13	1 282.50	0.17	46.07

2.2 造纸及纸制品行业污染物排放情况

2013年河南省COD排放总量为135.42万吨,其中工业源排放量17.07万吨,造纸和纸制品业COD排放量为3.54万吨,分别占全省排放总量和工业源排放量的1.88%和14.88%。与2012年和2011年相比,COD排放量分别消减35.37%和52.52%。随着近几年河南省造纸及纸制品企业产品产量逐年递减,COD排放量也呈现递减趋势。2011—2013年,河南省造纸及纸制品企业COD排放量平均递减率约为18.24%(见表2)。河南省造纸行业分布范围广,呈现出污染广泛、相对集中的特点。新乡、郑州、平顶山、驻马店造纸及纸制品企业COD排放量位居前列,分别为7 016.29 t,4 206.43 t,4 822.15 t和4 125.59 t,占全省COD年排放总量的56.94%(见图2)。

2013年,河南省NH₃—N排放量14.42万吨,

其中工业源排放量1.23万吨。造纸和纸制品行业NH₃—N排放量为1 112.80 t,占全省工业源NH₃—N排放量的9.05%。与2012年和2011年相比,2013年河南省造纸及纸制品企业NH₃—N年排放总量分别下降14.83%和40%。从地区分布来看,平顶山、驻马店和新乡造纸及纸制品企业NH₃—N排放量位居前列,分别为178.84 t,173.73 t和148.67 t,占全省造纸及纸制品企业NH₃—N排放总量的45%(见表2和图3)。

3 造纸及纸制品行业废水治理措施

制浆和造纸的不同生产环节,其废水排放量、污染物组成不同,需采用相应的废水处理措施^[11-12]。目前,河南省造纸及纸制品行业制浆原料主要有杨木(枝桠材)、麦草、龙须草和废纸。制浆工艺主要包括碱性过氧化氢化机法制浆、烧碱法制浆和废纸制浆(见表3)。本文按照

表2 2011—2013年河南省造纸行业COD和NH₃—N排放量

Table 2 COD and NH₃—N emission of paper making industry in He'nan province during 2011—2013

项目	2011年			2012年			2013年		
	机制纸	纸板产品	纸浆产量	机制纸	纸板产品	纸浆产量	机制纸	纸板产品	纸浆产量
造纸行业纸与纸浆总产量/万吨	902.62	279.76	725.90	723.56	194.41	614.73	681.63	171.47	560.83
造纸行业纸与纸浆产量递减率/%	—	—	—	19.84	30.51	15.31	5.79	11.80	8.77
造纸行业COD总排放量/t	53 541.12			39 306.82			35 422.19		
造纸行业COD总排放量递减率/%	—			26.59			9.88		
造纸行业NH ₃ —N总排放量/t	1 854.52			1 306.57			1 112.80		
造纸行业NH ₃ —N总排放量递减率/%	—			29.54			14.83		

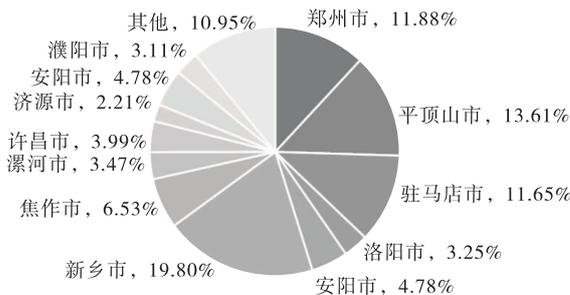


图2 河南省造纸行业COD排放量分布示意图

Fig. 2 COD emissions distribution diagram of paper making industry in He'nan Province

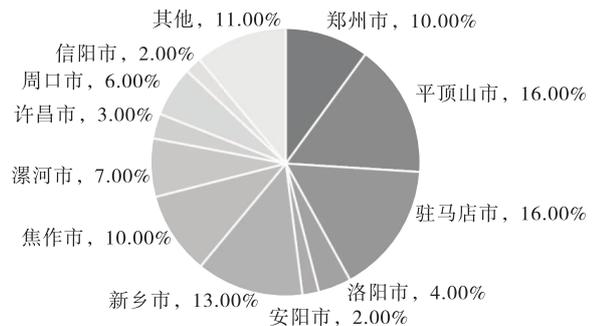


图3 河南省造纸行业NH₃—N排放分布图

Fig. 3 NH₃—N emissions distribution diagram of paper making industry in He'nan Province

制浆工艺类型分别对造纸及纸制品企业污染治理措施进行归纳。

3.1 化学法制浆

河南省造纸及纸制品企业普遍采用碱法制浆,其废液几乎集中了制浆造纸过程中 90% 的污染物,包含大量木质素、半纤维素、色素、残碱及其他溶出物.物理 + 厌氧 + 好氧生物处理 + 深度化学处理组合工艺是目前普遍采用的末端治理技术.此外,污染物还包括洗草废水、中段水、纸机白水和办公生活废水.洗草废水中含有大量草屑、泥沙等固体悬浮物,增加了废水中 COD 含量,一般采用厌氧处理 + 好氧处理 + 三级处理工艺.中段水和办公及生活污水污染负荷相对较低,处理措施直接采用好氧处理 + 三级处理,典型的工艺流程见图 4.

表 3 河南省造纸行业主要制浆工艺

Table 3 The pulp technology of paper making industry in He'nan Province

产品	原料	制浆工艺	代表企业
化学机械浆	杨木 (枝桠材)	碱性过氧化氢化机法	焦作瑞丰纸业有限公司
化学浆	麦草	烧碱法	新乡新亚纸业集团有限公司 驻马店市白云纸业有限公司
	龙须草		淅川县造纸厂
废纸浆	混合纸	脱墨法	河南新乡鸿泰纸业有限公司 邓州市一鑫实业有限公司
	旧箱板纸	非脱墨法	漯河银鸽实业集团有限公司 河南飞达技术产业股份有限公司

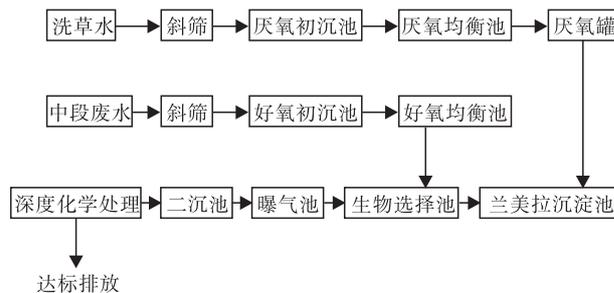


图 4 化学法制浆企业废水治理技术示意图

Fig. 4 Waste water treatment technology diagram of chemical pulping enterprise

3.2 化学机械法制浆

河南省化学机械法制浆工艺普遍采用碱性过氧化氢化机法制浆,制浆废水主要来自于木片洗涤、化学与处理残液和浆料的洗涤、筛选等生产环节,主要成分为木素降解产物、多糖类和有机酸类等.末端处理技术包括高浓度化机浆废水预处理、厌氧处理、低浓度水预处理、好氧处理、沼气处理、污泥处理等.深度处理系统采用催化氧化技术,工艺流程图见图 5.

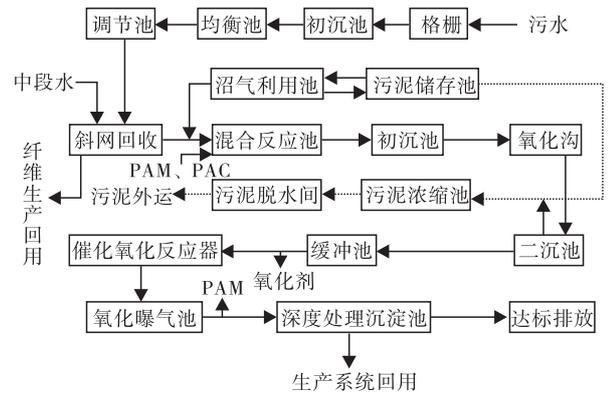


图 5 化学机械制浆企业废水治理工艺流程图

Fig. 5 Waste water treatment process flow diagram of chemi-mechanical pulping enterprise

3.3 废纸制浆

废纸制浆产生的废水主要来自废纸的碎解和疏解,废纸浆的洗涤、筛选、净化,废纸的脱墨、漂白以及抄造过程.废水中的悬浮物主要是纤维、矿物填料、油墨微粒、胶体状有机物或无机物.有机物组分主要是碳水化合物,来自纤维素、半纤维素或木质素的降解及淀粉.废纸制浆废水排水量及 COD 排放负荷均明显小于化学法制浆和化学机械法制浆工艺,并且比较容易由生物法处理,一般采用物理 + 好氧生物处理技术(见图 6).

4 结语

在国家和地方相关政策法规的推动下,河南省造纸及纸制品行业近年来装备水平得到较

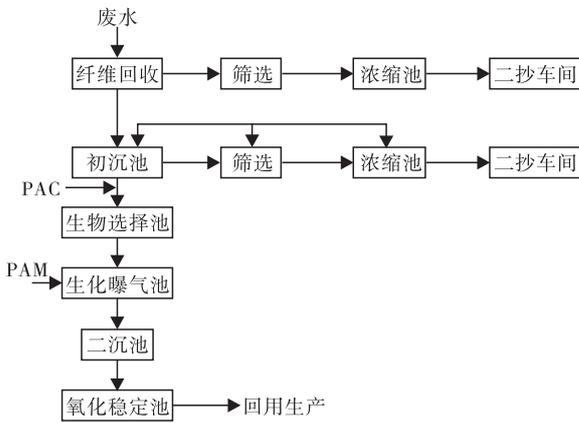


图6 废纸制浆企业废水治理工艺流程图

Fig. 6 Waste water treatment process flow diagram of wastepaper pulping enterprise

大提高,清洁生产水平不断完善,污染治理技术不断进步.但企业因生产规模普遍较小,生产装备相对落后,原料结构不合理.从环境保护角度上分析,建议河南省造纸行业优先扶持重点企业,进一步改善原料结构,合理调整企业布局,严格限制造纸企业建设项目的审批权限.

参考文献:

[1] 朱皓云,陈旭.我国排污权交易企业参与现状与对策研究[J].中国软科学,2012(6):15.
 [2] 王广起,张德升,吕贵兴,等.排污权交易应用研究[M].北京:中国社会科学出版社,2012.
 [3] 史岩松.污权交易对环境保护的作用浅析——以山西省排污权交易为例[J].资源节约与环保,2014(11):131.

[4] 任艳红,周树勋.基于总量控制的排污权交易机制改革思路研究[J].环境科学与管理,2016,41(3):19.
 [5] 周树勋,任艳红.排污权核定及案例[M].杭州:浙江人民出版社,2014.
 [6] 河南省统计局.2012年河南省统计年鉴[EB/OL].(2015-04-20)[2016-01-01].
<http://www.ha.stats.gov.cn/hntj/lib/tjnj/2013/indexch.htm>.
 [7] 河南省统计局.河南省统计年鉴[EB/OL].(2015-04-20)[2016-01-01].
<http://www.ha.stats.gov.cn/hntj/lib/tjnj/2014/indexch.htm>.
 [8] 河南省环境保护厅.2013年河南省环境统计年报[EB/OL].(2014-08-14)[2016-01-01].
<http://www.hnep.gov.cn/tabid/435/Infoid/12813/Default.aspx>.
 [9] 中国造纸学会.2012年中国造纸年鉴[M].北京:中国轻工业出版社,2012.
 [10] 中国造纸学会.2013年中国造纸年鉴[M].北京:中国轻工业出版社,2013.
 [11] 刘秉钺,高扬,刘秋娟,等.造纸工业污染控制与环境保护[M].北京:中国轻工业出版社,2006:64-159.
 [12] 刘秉钺,王双飞.制浆造纸污染控制[M].北京:中国轻工业出版社,2011.



引用格式:高海丽,何里烈,张勇,等. 三维石墨烯负载 PtRu 合金纳米粒子对甲醇氧化的电催化性能[J]. 轻工学报,2016,31(5):36-42.

中图分类号:O643 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.5.007

文章编号:2096-1553(2016)05-0036-07

三维石墨烯负载 PtRu 合金纳米粒子对甲醇氧化的电催化性能

Electrocatalytic performance of PtRu alloy nanoparticles supported on 3D graphene towards methanol oxidation

高海丽,何里烈,张勇,张胜利,王昊

GAO Hai-li, HE Li-lie, ZHANG Yong, ZHANG Sheng-li, WANG Hao

郑州轻工业学院 材料与化学工程学院,河南 郑州 450001

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

关键词:

三维石墨烯; PtRu 合金纳米粒子直接甲醇燃料电池; 催化剂

Key words:

3D graphene; PtRu alloy nanoparticle direct methanol fuel cell; catalyst

摘要:以乙二醇为溶剂和还原剂、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为络合剂,采用有机溶胶法并结合冷冻干燥,制备了三维石墨烯负载 PtRu 合金纳米粒子(PtRu/Gr) 催化剂. 采用 SEM, TEM 和 XRD 对催化剂的形貌、组成、粒径大小和相结构进行表征,采用循环伏安法和计时电流评价催化剂对甲醇氧化的催化活性,并与自制 Pt/Gr 和 Pt/C 进行对比. 结果表明,平均粒径约 2.1 nm 的 PtRu 合金粒子均匀分散在三维石墨烯表面,其对甲醇氧化催化活性分别是 Pt/Gr 和 Pt/C 催化剂的 1.5 倍和 2.6 倍,而且具有高的稳定性和抗中毒能力.

收稿日期:2016-03-23

基金项目:国家自然科学基金项目(U1404201);河南省高校科技创新团队支持计划项目(16IRTSTHN016);郑州轻工业学院校级青年骨干教师培养对象资助计划项目(2013XGGJS007);郑州轻工业学院研究生科技创新基金项目(2015002);郑州轻工业学院大学生科技活动项目(2016014)

作者简介:高海丽(1981—),女,河南省周口市人,郑州轻工业学院副教授,博士,主要研究方向为新能源材料及电催化.

Abstract: PtRu alloy nanoparticles supported on 3D graphene (PtRu/Gr) were synthesized via organic sol method combined with freeze drying by using ethylene glycol as solvent and reducing agent, polyvinylpyrrolidone (PVP) as complexing agent. The morphology, composition, particle size, and phase structure were characterized by SEM, TEM, and XRD. The catalytic activities of PtRu/Gr toward methanol oxidation were evaluated by means of cyclic voltammetry and chronoamperometry and compared with those of self-made Pt/Gr and Pt/C catalysts. The results showed that highly dispersed PtRu alloy nanoparticles with average sizes of ca. 2.1 nm are dispersed on the surfaces of 3D graphene, and its activity toward methanol oxidation is 1.5 and 2.6 times as high as that of Pt/Gr and Pt/C, respectively. Furthermore PtRu/Gr has high stability and poisoning tolerance to the intermediates in methanol oxidation.

0 引言

直接甲醇燃料电池(DMFC)以其能量转换效率高、燃料易于储存和运输等优点引起国内外研究者广泛关注. 阳极催化剂是 DMFC 的关键部件,对整个电池的成本和性能有重要影响. 虽然 DMFC 用于便携式电子设备电源有一定优势,但仍然需要使用高效的阳极催化剂. 目前广泛使用的 Pt 催化剂除了成本高以外,还容易被甲醇氧化过程中生成的中间体 CO_{ad} 所毒化^[1],从而降低电池性能. 为了降低催化剂成本、提高催化性能和效率,研究人员开发出 Pt 基合金催化剂(如 PtRu, PtCo, PtFe, PtPd, PtCu 等),其中 PtRu 合金被认为是甲醇氧化最好的催化剂^[2].

载体材料会影响催化剂的粒径和尺寸分布,从而影响催化剂性能,如物质传递、导电性、电化学活性表面积和稳定性^[3]等. 目前使用最多的载体是美国卡博特公司生产的炭黑,另外,其他碳材料如碳纳米管(CNT),碳纳米纤维和介孔碳等^[4-6]也在一定程度上引起研究人员的兴趣. 近些年,单原子层厚度的二维碳材料——石墨烯以其超高比表面积和导电性成为研究热点,特别是作为燃料电池催化剂载体的开发掀起了研究热潮,被认为是燃料电池催化剂的理想载体,在石墨烯片层间引入金属催化剂粒子还可有效避免因范德华力作用而引起的石墨烯团聚^[7].

人们对石墨烯载 Pt 催化剂进行了广泛研

究,发现以石墨烯为载体的 Pt 催化剂对甲醇氧化的电催化性能高于以碳和碳纳米管为载体的催化剂. 笔者所在的课题组在前期研究工作^[7]中采用简单的一步化学还原法制备高分散的铂/还原态氧化石墨(Pt/RGO),发现该催化剂对甲醇氧化的电催化活性和稳定性与 Pt/C 和 Pt/CNT 相比有了很大提高,具有较高的抗甲醇氧化中间体 CO_{ad} 中毒的能力.

考虑到有机溶胶法易于控制反应物组成,使用温和还原剂乙二醇易于得到高分散的粒子,而且 PVP 络合剂的使用可进一步缩小粒径和提高分散性. 本文拟以乙二醇为溶剂和还原剂、PVP 为络合剂,采用有机溶胶法并结合冷冻干燥,制备 PtRu/Gr 催化剂,研究 PtRu/Gr 对甲醇电催化氧化的活性和稳定性.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

主要试剂: NaNO_3 , 乙二醇,天津市风船化学试剂科技有限公司产;浓硫酸,洛阳市化学试剂厂产;双氧水, PVP, KOH, 天津市科密欧化学试剂有限公司产;高锰酸钾,天津市北辰化学试剂有限公司产;无水甲醇,南京化学试剂有限公司产; H_2PtCl_6 , RuCl_3 , 沈阳市金科试剂厂产. 以上试剂均为分析纯. 石墨粉购自青岛恒胜石墨有限公司; Vulcan XC-72 碳粉购自美国卡博特公司; Nafion 溶液(5 wt%), 美国杜邦公司产.

主要仪器: D8 Advance 型 X 射线衍射仪

(XRD),德国 Bruker 公司产; JSM - 6490LV 型扫描电子显微镜 (SEM), JEM - 2100 型透射电子显微镜 (TEM), 日本电子公司产; ELAN9000 型电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS), 美国 PerkinElmer 公司产; CHI604E 电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司产。

1.2 催化剂制备

1.2.1 氧化石墨的制备

采用改进的 Hummers 法制备氧化石墨: 将 1 g 石墨和 1.5 g NaNO_3 加入到盛有 46 mL 浓硫酸的烧杯中, 搅拌分散, 然后将烧杯放于冰浴中, 在搅拌的条件下缓慢加入 6 g 高锰酸钾, 接着在 35 °C 条件下反应 30 min, 再向其中加入 40 mL 纯水, 把温度升高到 90 °C 继续进行反应 30 min, 并向溶液中加入 60 mL 水和 2 mL 双氧水, 最后进行离心、洗涤、冷冻、干燥, 得到氧化石墨。

1.2.2 PtRu/Gr, Pt/Gr 和 Pt/C 催化剂的制备

PtRu/Gr 的制备(金属负载量 20 wt%): 将乙二醇加入烧瓶中, 然后加入 200 mg 氧化石墨和适量 PVP, 超声、搅拌均匀后加入 87.3 mg $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 35.0 mg RuCl_3 , 待混合均匀后用 KOH 溶液将反应液 pH 值调到 10, 接着于 120 °C 下反应 5 h, 最后将产物用大量去离子水洗涤, 冷冻干燥 24 h, 得到 PtRu/Gr 催化剂。催化剂中 Pt 和 Ru 的摩尔比为 1 : 1。

为了进行比较, 采用同样方法制备金属负载量 20 wt% 的 Pt/Gr 和 Pt/C 催化剂。

1.3 催化剂表征

采用 XRD 测试催化剂的物相结构, Cu α 射线, 扫描速度 2°/min。通过 SEM 和 TEM 考察催化剂的形貌, 用 ICP-MS 测试催化剂的组成。

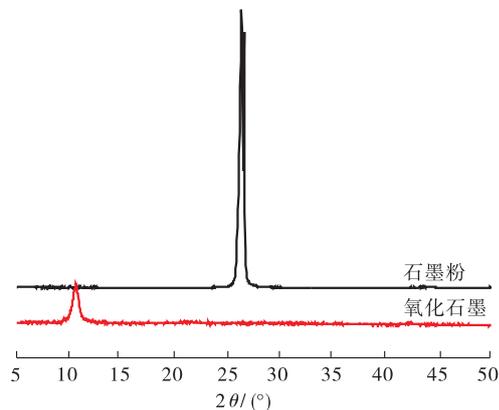
1.4 电化学性能测试

利用循环伏安和计时电流法评价催化剂对甲醇氧化的电催化性能, 采用三电极体系在 CHI604E 电化学工作站上进行测试。其中, 铂丝

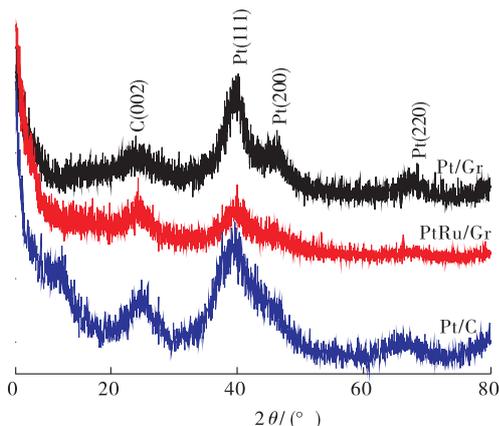
为辅助电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, 研究电极为玻碳电极: 将 2 mg 催化剂超声分散在 1 mL Nafion 溶液中, 然后取 5 μL 滴到玻碳电极表面, 常温干燥。电解液为 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液和 0.5 mol/L H_2SO_4 + 0.5 mol/L CH_3OH 溶液, 每次测试前均向溶液中通入高纯氮气 20 min 以除氧。循环伏安曲线测试范围 -0.2 ~ 1.0 V, 扫描速率 50 mV/s。

2 结果与讨论

图 1 为样品的 XRD 图。从图 1a) 中可以看出, 石墨粉在 26° 左右有一个强衍射峰, 此为石墨的 C(002) 晶面特征峰。对比石墨粉的 XRD 图, 氧化石墨在 26° 附近的峰消失, 在 10° 左右晶面出现了一个峰型较宽的衍射峰, 且强度大



a) 石墨粉和氧化石墨



b) PtRu/Gr, Pt/Gr 和 Pt/C

图 1 样品的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of a) graphite and graphite oxide and b) PtRu/Gr, Pt/Gr and Pt/C catalysts

大减弱,表明石墨粉已被氧化成氧化石墨,这与文献[8-9]报道一致.由图1b)可明显看到3个催化剂在 2θ 为 39.7° , 45.6° 和 67.4° 左右分别出现了Pt的(111),(200)和(220)晶面衍射峰,表明其具有面心立方(FCC)结构.对比PtRu/Gr与Pt/Gr和Pt/C的(111)晶面衍射峰,可以看出前者稍向高角度方向移动,表明Ru进入Pt的晶格形成合金^[10].此外,在图1b)中没有出现Pt和Ru的氧化物的衍射峰,说明合成的催化剂纯度较高.Pt/C在 2θ 为 26° 左右的峰为C(002)晶面衍射峰.PtRu/Gr和Pt/Gr在 2θ 为 24° 出现了一个宽衍射峰,说明氧化石墨已被还原成石墨烯.根据谢乐公式^[11]可计算出PtRu/Gr,Pt/Gr和Pt/C的晶粒粒径分别为2.0 nm,2.3 nm和2.5 nm.

为了确定催化剂中的Pt含量,采用ICP-MS测试了催化剂的组成.结果显示PtRu/Gr,Pt/Gr和Pt/C催化剂中Pt的实际载量分别为12.1 wt%,19.5 wt%和19.8 wt%,与理论值接近.

图2为PtRu/Gr的SEM图.从图2a)可以看出石墨烯具有三维结构,比较蓬松,中间有很多孔洞.由图2b)可以更加直观、清楚地看到褶皱的石墨烯片层间有许多孔洞.由于放大倍数的限制,没有在SEM图中观察到纳米级的PtRu粒子,但在后面的TEM表征中可以看到PtRu纳米颗粒分散在石墨烯表面.可见,采用有机溶剂法并结合冷冻干燥制备的PtRu/Gr可有效避免石墨烯片层的堆积,并且这种三维结构也有利于催化剂和电解液的接触,提高电催化性能.

PtRu/Gr,Pt/Gr和Pt/C催化剂的TEM和HRTEM见图3,其中a),c)和e)为PtRu/Gr,Pt/Gr和Pt/C催化剂的TEM图,b),d)和f)为相应的HRTEM图.从图3可以看出,纳米级催化剂粒子均匀分布在载体上,无明显团聚现象,说明本实验所采用的制备方法可以得到高分散

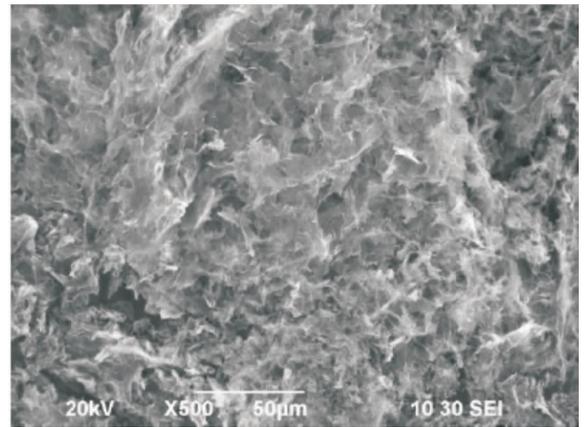
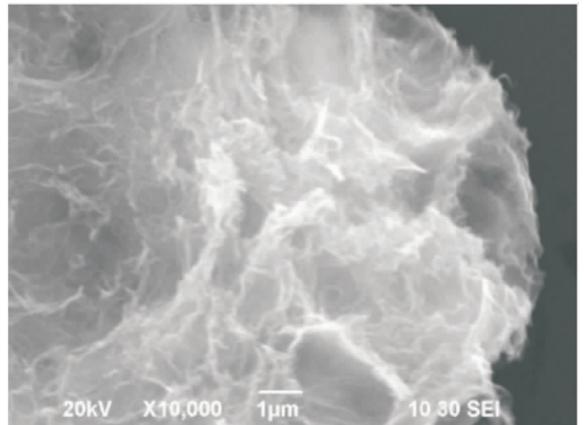
a) $\times 500$ b) $\times 10\ 000$

图2 PtRu/Gr的SEM图

Fig. 2 SEM images of PtRu/Gr

的纳米催化剂.从图3a),3b),3c)和3d)可以看出,由于石墨烯和金属粒子间的相互作用,PtRu和Pt纳米粒子分别均匀分散在石墨烯的褶皱和边缘处.由图3e)可知Pt粒子均匀分布在碳载体表面.对比图3b),3d)和3f)可明显发现催化剂的粒径大小顺序为Pt/C > Pt/Gr > PtRu/Gr,且PtRu/Gr,Pt/Gr和Pt/C的平均粒径分别为2.1 nm,2.3 nm和2.6 nm,这与XRD分析得到的粒径大小基本一致.催化剂的粒径较小有利于得到较高的催化性能,所以PtRu/Gr对甲醇氧化的催化性能将可能高于Pt/Gr和Pt/C.

图4为PtRu/Gr,Pt/Gr和Pt/C催化剂在0.5 mol/L硫酸溶液中的循环伏安图.从图4可

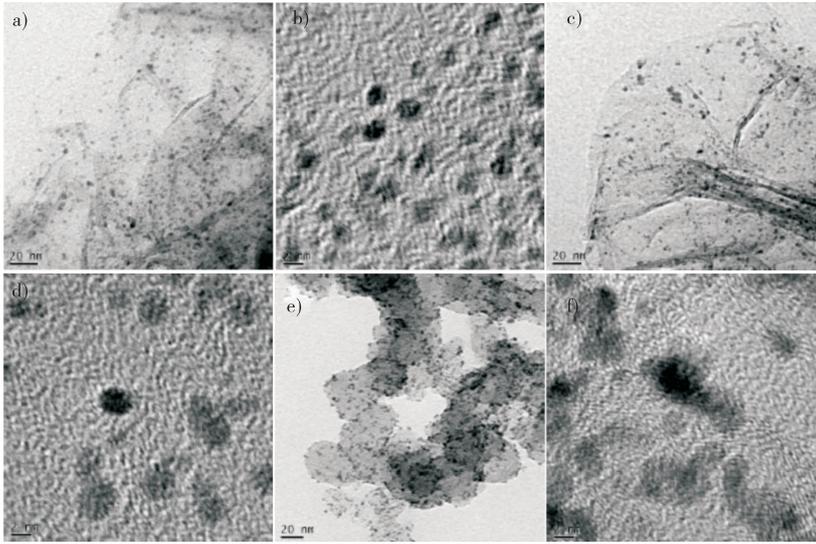


图3 PtRu/Gr, Pt/Gr 和 Pt/C 催化剂的 TEM 图和 HRTEM 图

Fig. 3 TEM images and HRTEM images of PtRu/Gr, Pt/Gr and Pt/C catalysts

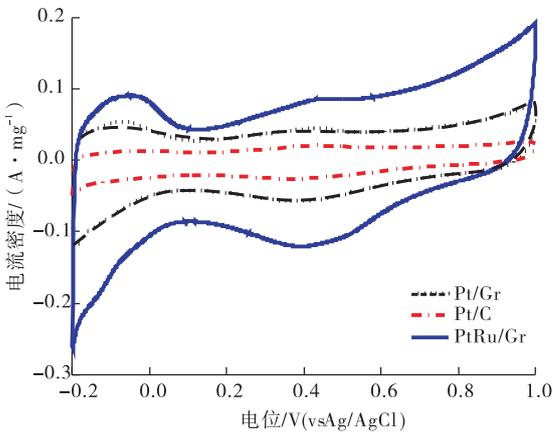


图4 PtRu/Gr, Pt/Gr 和 Pt/C 催化剂在 0.5 mol/L 硫酸溶液中的循环伏安图(扫描速率 50 mV/s)

Fig. 4 Cyclic voltammograms of PtRu/Gr, Pt/G, and Pt/C catalysts in 0.5 mol · L⁻¹ H₂SO₄ aqueous solution at a scan rate of 50 mV/s

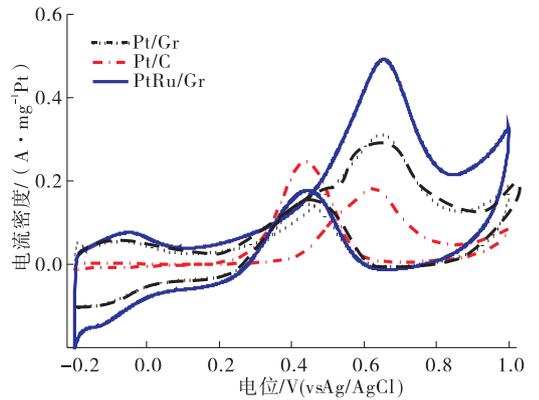


图5 PtRu/Gr, Pt/Gr 和 Pt/C 催化剂在 0.5 mol/L 硫酸 + 0.5 mol/L 甲醇溶液中的循环伏安图

Fig. 5 Cyclic voltammograms of PtRu/Gr, Pt/G, and Pt/C catalysts in 0.5 mol/L H₂SO₄ + 0.5 mol/L CH₃OH aqueous solution at a scan rate of 50 mV/s

可以看出,在 -0.2 ~ 0.1 V 范围内, PtRu/Gr 催化剂上氢的吸脱附峰最强,而 Pt/C 催化剂上氢的吸脱附峰最弱. 电化学活性表面积(ECSA)可以反映 Pt 催化剂的活性大小,根据硫酸溶液中循环伏安曲线的氢吸附脱附峰面积可得出催化剂中 Pt 吸附的电荷量 $Q_H / (C \cdot m)^{-2}$, 采用下式^[12]可计算出催化剂的 ECSA.

$$ECSA = Q_H / Q_{H \text{ ref}} = Q_H / (2.1 \times m)$$

其中,单位表面积的 Pt 吸附的电荷量 $Q_{H \text{ ref}} = 2.1 C \cdot m^{-2}$; m 是催化剂中 Pt 的负载量/mg. 由上式可计算出, PtRu/Gr, Pt/Gr 和 Pt/C 催化剂的 ECSA 分别为 $150.1 m^2 \cdot g^{-1}$, $106.5 m^2 \cdot g^{-1}$ 和 $46.4 m^2 \cdot g^{-1}$. PtRu/Gr 的 ECSA 分别是 Pt/Gr 和 Pt/C 的 1.4 倍和 3.2 倍. ECSA 的大小决定了催化剂催化活性的大小,所以可推测 PtRu/Gr 对甲醇氧化的电催化活性比 Pt/Gr 和

Pt/C 催化剂高。

图 5 为 PtRu/Gr, Pt/Gr 和 Pt/C 催化剂在 0.5 mol/L 硫酸 + 0.5 mol/L 甲醇溶液中的循环伏安图。从图 5 可以看到,在正向扫描过程中, PtRu/Gr, Pt/Gr 和 Pt/C 催化剂在 0.65 V 左右分别出现峰电流 I_f , 此峰为甲醇氧化峰, 与其对应的峰值电流分别为 $0.49 \text{ A} \cdot \text{mg}^{-1} \text{ Pt}$, $0.32 \text{ A} \cdot \text{mg}^{-1} \text{ Pt}$ 和 $0.19 \text{ A} \cdot \text{mg}^{-1} \text{ Pt}$ 。PtRu/Gr 催化剂对甲醇氧化的峰值电流分别是 Pt/Gr 和 Pt/C 催化剂的 1.5 倍和 2.6 倍, 在循环伏安曲线反扫过程中出现的峰电流 I_b 为中间产物氧化峰, PtRu/Gr, Pt/Gr 和 Pt/C 催化剂对应的峰值电流分别为 $0.18 \text{ A} \cdot \text{mg}^{-1} \text{ Pt}$, $0.15 \text{ A} \cdot \text{mg}^{-1} \text{ Pt}$ 和 $0.25 \text{ A} \cdot \text{mg}^{-1} \text{ Pt}$ 。PtRu/Gr 催化剂对甲醇氧化的起始电位是 0.2 V, 与 Pt/Gr 和 Pt/C 催化剂相比分别负移了 30 mV 和 50 mV, 这表明 PtRu/Gr 对甲醇氧化有更高的催化活性。 I_f 和 I_b 的比值常用来评价催化剂的抗中毒能力, 比值越大, 抗中毒能力越好^[13]。PtRu/Gr, Pt/Gr 和 Pt/C 催化剂的 I_f/I_b 值分别为 2.7, 2.1 和 0.8, 很明显 PtRu/Gr 对甲醇氧化中间体的抗中毒能力高于 Pt/Gr 和 Pt/C, 这是由于加入的 Ru 通过协同作用加快了对 CO_{ad} 的去除。另外, Pt/Gr 的 I_f/I_b 值亦远远高于 Pt/C, 这是由于石墨烯的表面含有少量的含氧官能团^[14], 这些基团可提高其抗中毒能力, 有利于 CO_{ad} 的去除。

图 6 为 PtRu/Gr, Pt/Gr 和 Pt/C 催化剂在 0.6 V 恒定电位下对甲醇电催化氧化的计时电流曲线。由图 6 可以看出, 测试的初始阶段, 催化剂的电流密度都急剧下降, 这主要是由于催化剂被甲醇氧化反应的中间产物所毒化, 而随着时间的延长逐渐趋于稳定状态。在测试的整个过程中, PtRu/Gr 催化剂的电流密度值始终大于 Pt/Gr 和 Pt/C, 其高低顺序为 PtRu/Gr > Pt/Gr > Pt/C。如在 1 000 s 时, PtRu/Gr, Pt/Gr 和 Pt/C 的稳态电流密度值分别为 $0.043 \text{ A} \cdot$

$\text{mg}^{-1} \text{ Pt}$, $0.017 \text{ A} \cdot \text{mg}^{-1} \text{ Pt}$ 和 $0.002 \text{ A} \cdot \text{mg}^{-1} \text{ Pt}$ 。由此可知, PtRu/Gr 催化剂电催化氧化甲醇的稳定性和活性优于 Pt/Gr 和 Pt/C 催化剂。

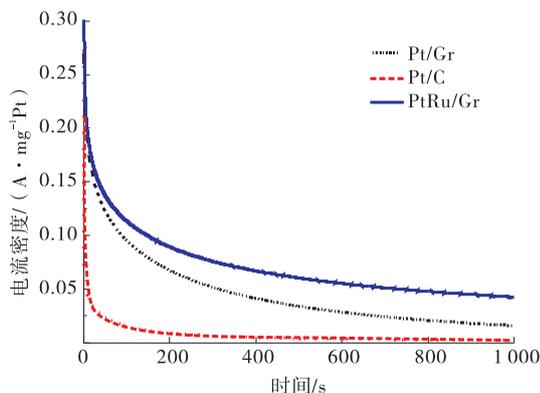


图 6 PtRu/Gr, Pt/Gr 和 Pt/C 催化剂在 0.5 mol/L 硫酸 + 0.5 mol/L 甲醇溶液中在 0.6 V 恒定电位下计时电流曲线

Fig. 6 Chronoamperometry measurement of methanol oxidation on PtRu/Gr, Pt/Gr, and Pt/C catalysts at 0.6 V in 0.5 mol/L H_2SO_4 + 0.5 mol/L CH_3OH solution

3 结论

采用有机溶胶法并结合冷冻干燥, 制备了三维石墨烯负载 PtRu 合金纳米催化剂。其三维结构有利于催化剂粒子和电解液的接触, 而且平均粒径约 2.1 nm 和高分散的 PtRu 合金粒子使催化剂具有更高的电化学活性表面积, 所以 PtRu/Gr 催化剂对甲醇氧化的电催化活性分别是 Pt/Gr 和 Pt/C 的 1.5 倍和 2.6 倍, Ru 的加入也提高了催化剂对甲醇氧化中间体的抗中毒能力。

参考文献:

- [1] CHA H C, CHEN C Y, SHIU J Y. Investigation on the durability of direct methanol fuel cells [J]. J Power Sources, 2009, 192(2): 451.
- [2] GAO H, LIAO S, ZENG J, et al. Platinum decorated Ru/C: Effects of decorated platinum on

- catalyst structure and performance for the methanol oxidation reaction [J]. *J Power Sources*, 2011, 196(1): 54.
- [3] LIU H, SONG C, ZHANG L, et al. A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell [J]. *J Power Sources*, 2006, 155(2): 95.
- [4] NOURALISHAHI A, RASHIDI A M, MORTAZAVI Y, et al. Enhanced methanol electro-oxidation reaction on Pt-CoO_x/MWCNTs hybrid electrocatalyst [J]. *Appl Surf Sci*, 2015, 335: 55.
- [5] CHANG Y, HAN G, LI M, et al. Graphene-modified carbon fiber mats used to improve the activity and stability of Pt catalyst for methanol electrochemical oxidation [J]. *Carbon*, 2011, 49(15): 5158.
- [6] ARBIZZANI C, RIGHI S, SOAVI F, et al. Graphene and carbon nanotube structures supported on mesoporous xerogel carbon as catalysts for oxygen reduction reaction in proton-exchange-membrane fuel cells [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2011, 36(8): 5038.
- [7] 高海丽, 李小龙, 贺威, 等. 一步法制备还原态氧化石墨烯载铂纳米粒子及其对甲醇氧化的电催化性能 [J]. *物理化学学报*, 2015, 31(11): 2117.
- [8] JEHNG J M, LIU W J, PAN T C, et al. Preparation of Pt nanoparticles on different carbonaceous structure and their applications to methanol electro-oxidation [J]. *Appl Surf Sci*, 2013, 268(3): 425.
- [9] HUANG Y, LIU Y, YANG Z, et al. Synthesis of yolk/shell Fe₃O₄-polydopamine-graphene-Pt nanocomposite with high electrocatalytic activity for fuel cells [J]. *J Power Sources*, 2014, 246(1): 868.
- [10] GAO H L, LIAO S J, ZENG J H, et al. Preparation and characterization of platinum-decorated Ru/C catalyst with high performance and superior poison tolerance [J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2010, 26(12): 3193.
- [11] LIU Z, LEE J Y, CHEN W, et al. Physical and electrochemical characterizations of microwave-assisted polyol preparation of carbon-supported PtRu nanoparticles [J]. *Langmuir*, 2003, 20(1): 181.
- [12] ZHOU Y, HE B, ZHOU W, et al. Electrochemical capacitance of well-coated single-walled carbon nanotube with polyaniline composites [J]. *Electrochim Acta*, 2004, 49(2): 257.
- [13] GAO H, LIAO S, LIANG Z, et al. Anodic oxidation of ethanol on core-shell structured Ru@Pt-Pd/C catalyst in alkaline media [J]. *J Power Sources*, 2011, 196(15): 6138.
- [14] LIANG Q, ZHANG L, CAI M, et al. Preparation and characterization of Pt/functionalized graphene and its electrocatalysis for methanol oxidation [J]. *Electrochim Acta*, 2013, 111(11): 275.



引用格式:王立杰,杨光,宋海媚,等.剪切增稠聚合物的制备与表征[J].轻工学报,2016,31(5):43-50.

中图分类号:O634.4⁺1 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.5.008

文章编号:2096-1553(2016)05-0043-08

剪切增稠聚合物的制备与表征

Preparation and characterization of shear thickening polymer

王立杰,杨光,宋海媚,董梦果,张琰,杨清香,陈志军

WANG Li-jie, YANG Guang, SONG Hai-mei, DONG Meng-guo, ZHANG Yan,
YANG Qing-xiang, CHENG Zhi-jun

郑州轻工业学院 材料与化学工程学院,河南 郑州 450001

College of Materials and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou
450001, China

关键词:

剪切增稠聚合物;单分散二氧化硅;流变性能;Stober法

Key words:

shear thickening polymer; monodisperse silica; rheological property; Stober method

摘要:利用 Stober 方法制备不同粒径分布的单分散二氧化硅($n\text{SiO}_2$),用氨基改性剂对其进行表面改性,将改性前后的 $n\text{SiO}_2$ 粒子分散于聚乙二醇(PEG)中制备 PEG/ $n\text{SiO}_2$ 复合体系,并用透射电子显微镜(TEM)、综合热重分析仪(TG)对 $n\text{SiO}_2$ 粒子的形貌及热性能、PEG/ $n\text{SiO}_2$ 复合体系的流变性能进行表征.结果表明:所制备的 $n\text{SiO}_2$ 粒子的粒径为 50~300 nm 范围,粒子分布均一,通过控制反应物的配比有效控制其粒径;N-氨基乙基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷“铆接”在 $n\text{SiO}_2$ 粒子表面,氨基改性成功;所制备的 PEG/ $n\text{SiO}_2$ 复合体系的流变性能和 $n\text{SiO}_2$ 粒子的粒径和含量相关联,总体规律是黏度随频率增大.粒径对剪切增稠体系影响很大,最佳粒径在 120 nm 附近.

收稿日期:2016-04-15

基金项目:国家自然科学基金项目(21271160,20976168,21401170);郑州轻工业学院博士基金项目(2013BSJJ021)

作者简介:王立杰(1989—),男,河南省济源市人,郑州轻工业学院硕士研究生,主要研究方向为功能材料.

通信作者:陈志军(1963—),男,河南省信阳市人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为高分子及复合材料.

Abstract: With the use of silica monodisperse Stober with different particle size distribution was prepared, and then with an amino modifier on silica ($n\text{SiO}_2$) surface modification was prepared, and finally $n\text{SiO}_2$ particles before and after modification were dispersed in polyethylene glycol (PEG) and prepared in the PEG/ $n\text{SiO}_2$ composite system, and on the morphology and thermal properties $n\text{SiO}_2$ prepared particles were characterized by Huck rheometer and rheological properties of polyethylene glycol/ $n\text{SiO}_2$ composites were investigated with a transmission electron microscope (TEM), integrated thermal gravimetric analysis (TG). The results showed that: particle diameter $n\text{SiO}_2$ prepared in the range of 50 ~ 300 nm, a uniform particle distribution, by controlling the ratio of reactants to the particle diameter was effectively controlled; N-aminoethyl- γ -aminopropyl trimethoxy Silane was "riveted" in the $n\text{SiO}_2$ particle surface; The rheological properties of the prepared PEG/ $n\text{SiO}_2$ composite system was related to the particle size and the content of $n\text{SiO}_2$ particles, the general rule was that the viscosity increases with the increase of frequency. The particle size effect on shear thickening system was large and the best particle diameter was in the 120 nm particle size nearby.

0 引言

剪切增稠聚合物^[1-2] (STF)最初是由美国陆军研究实验室中的 E. Wetzel 博士和特拉华州大学物质合成研究所的 N. Wanger 教授联合研制的,采用的是 1990 年代中叶的新型纳米技术。目前有关 STF 的研究主要集中于其内部结构和流变特性两方面,STF 体系内部所含有的分散相(粒子大小、种类、形貌及粒径分布等)、分散介质(分子量及其种类)、分散相与分散介质比例、温度、体系浓度等,都会对其流变性能产生不同程度的影响^[3]。其中,研究 STF 内部微观结构的方法主要有应力突变流变测量法、流变光学实验法和种子散射法等^[4-6]。

STF 应用最广泛的领域之一是采油工程。在聚合物驱油工艺中,聚合物的作用是增加驱替项黏度,降低水油速度比,从而提高采油效率。STF 的另一个重要应用领域是军事工业。以 Kevlar 纤维为载体,运用剪切增稠原理制成的防弹衣具有传统防弹衣无法比拟的防弹效果^[4]。STF 在抗冲击、防震、日用化工等方面也有广泛的应用^[5]。

本文拟用 Stober 方法制备不同粒径分布的单分散二氧化硅(以下简称 $n\text{SiO}_2$),用氨基改性剂对其进行表面改性,然后将改性前后的

$n\text{SiO}_2$ 粒子分散于聚乙二醇^[6-7] (PEG)中,制备出 PEG/ $n\text{SiO}_2$ 复合体系,并对 $n\text{SiO}_2$ 粒子的形貌与热性能、PEG/ $n\text{SiO}_2$ 复合体系的流变性能进行表征。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

主要试剂:正硅酸乙酯 (TEOS), N-氨基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷,阿拉丁试剂(上海)有限公司产;无水乙醇,天津风船化学制药有限公司产;氨水(25%),开封开化化学试剂有限公司产;聚乙二醇 200,天津科密欧化学试剂有限公司产。以上试剂均为分析纯。

主要仪器:BS-125S 型分析天平,德国赛多利斯有限公司产;DHG-9053 型电热恒温鼓风干燥箱,上海三法化学仪器有限公司产;SK2200H 型超声波清洗机,上海科导超声仪器有限公司产;85-2 型恒温磁力搅拌器,江苏金坛中大仪器厂产;DZX-1(6050B)型真空干燥箱,上海福玛实验设备有限公司产;TD4-T 型高速离心机,长沙湘瑞离心机有限公司产;JSM-6490LV 型透射电子显微镜,日本科学仪器有限公司产;Diamond TG/DTA 型综合热重分析仪,美国 Perkin Elmer 公司产;RS150L 型哈克流变仪,德国 HermoHaake 公司产。

1.2 方法

1.2.1 正硅酸乙酯和无水乙醇的精制 安装恒温加热装置和冷凝回流装置,分别对正硅酸乙酯和乙醇进行冷凝回流处理。

1.2.2 nSiO₂ 的制备 用 Stober 方法制备 nSiO₂,即以无水乙醇作为共溶剂,以氨水作为催化剂,通过改变氨水和水的用量得到不同粒径的二氧化硅,即 nSiO₂。具体步骤为:用移液管量取一定量的正硅酸乙酯和无水乙醇于锥形瓶中充分混合;量取一定量的氨水、水和无水乙醇于另一个锥形瓶中充分混合后放在磁力搅拌器上;设定转速为 200 r/min,然后把量好的正硅酸乙酯和无水乙醇缓慢倒入其中,搅拌 12 h;之后,将得到的白色液体用离心机以 5 000 r/min 离心,然后用无水乙醇洗 3 次,得到白色粉末状固体,在真空干燥箱中干燥 12 h,即可得到 nSiO₂。

1.2.3 nSiO₂ 的表面改性 用 N-氨乙基-γ-氨丙基三甲氧基硅烷(偶联剂)对 nSiO₂ 进行处理,其目的是把 nSiO₂ 表面的硅羟基转化成氨基。具体步骤为:取一定量的 nSiO₂ 粉末分散在一定量的无水乙醇中,滴加一定量的硅烷偶联剂,在超声波清洗仪中超声 3 h 后取出,离心后洗涤 3 次,即可得到表面氨基改性的 nSiO₂。

1.2.4 剪切增稠聚合物的制备 取一定量的聚乙二醇和一定量 nSiO₂,在研钵中研磨至体系分散均匀,盛入样品管中待测。

1.2.5 nSiO₂ 分散性的表征 取 nSiO₂ 粉末少许,分散在无水乙醇中,在超声波清洗仪中振荡 0.5 h 后取出,取适量滴在镀膜铜网上,待无水乙醇挥发掉后,样品留在铜网上。然后在透射电子显微镜下观察并拍摄相关照片。

1.2.6 改性 nSiO₂ 的热重分析测试 采用综合热重分析仪,温度设置为 30~900 °C,升温速度为 10 °C/min,通氮气保护。当温度升高至接

枝键分解温度,体系失重,即可证明氨基改性成功,氨基接枝到 nSiO₂ 表面。

1.2.7 纳米 SiO₂/PEG200 剪切增稠体系的流变性能 采用哈克流变仪,设定转子 222.1893,模式 P20 TiL,应力为 1 Pa,频率为 0.1~100 Hz,进行稳态流变测定。

2 结果与讨论

2.1 nSiO₂ TEM 表征

图 1 是所制备的 nSiO₂ 样品的 TEM 图和对应的粒径分析图。从图 1 可以看出,不同用量的水和氨水下制得 nSiO₂ 的粒径不同(由于保密的原因,具体用量未给出),且 nSiO₂ 为球形,粒径分布较均匀。a) 组的粒径集中分布在 210~230 nm 之间,b) 组粒径集中分布在 260~280 nm 之间,c) 组的粒径集中分布在 480~500 nm 之间,d) 组的粒径集中分布在 110~130 nm 之间,e) 组的粒径集中分布在 240~260 nm 之间,f) 组的粒径集中分布在 190~220 nm 之间。

2.2 氨基改性前后的 nSiO₂ 热重分析

图 2 是氨基改性前后 nSiO₂ 粒子的热重曲线。其中,a 为改性前粒子,b 为改性后粒子。由图 2 可以看出,改性前的样品,在 30~100 °C 之间,质量减少了约 6%,这可能是样品中水分挥发引起的热失重;当温度升高到 300~500 °C,质量又降低约 9%,这可能是由 nSiO₂ 粒子表面的羟基被脱去引起的热失重;当温度高于 500 °C 时,粒子质量不再降低,这是因为剩下的 nSiO₂ 粒子在高温下是稳定的。改性后的样品,在 30~100 °C 之间,质量减轻约 8%,这同样是样品中水分挥发引起的;当温度升到 300~400 °C 时,质量减少了约 8%,可能是因为未完全氨基化的羟基或残余的改性剂等分解引起的;当温度在 500~650 °C 时,体系质量又一次降低约 10%,这是由于 N-氨乙基-γ-氨丙基三甲氧基硅烷对 nSiO₂ 进行改性时,有机基

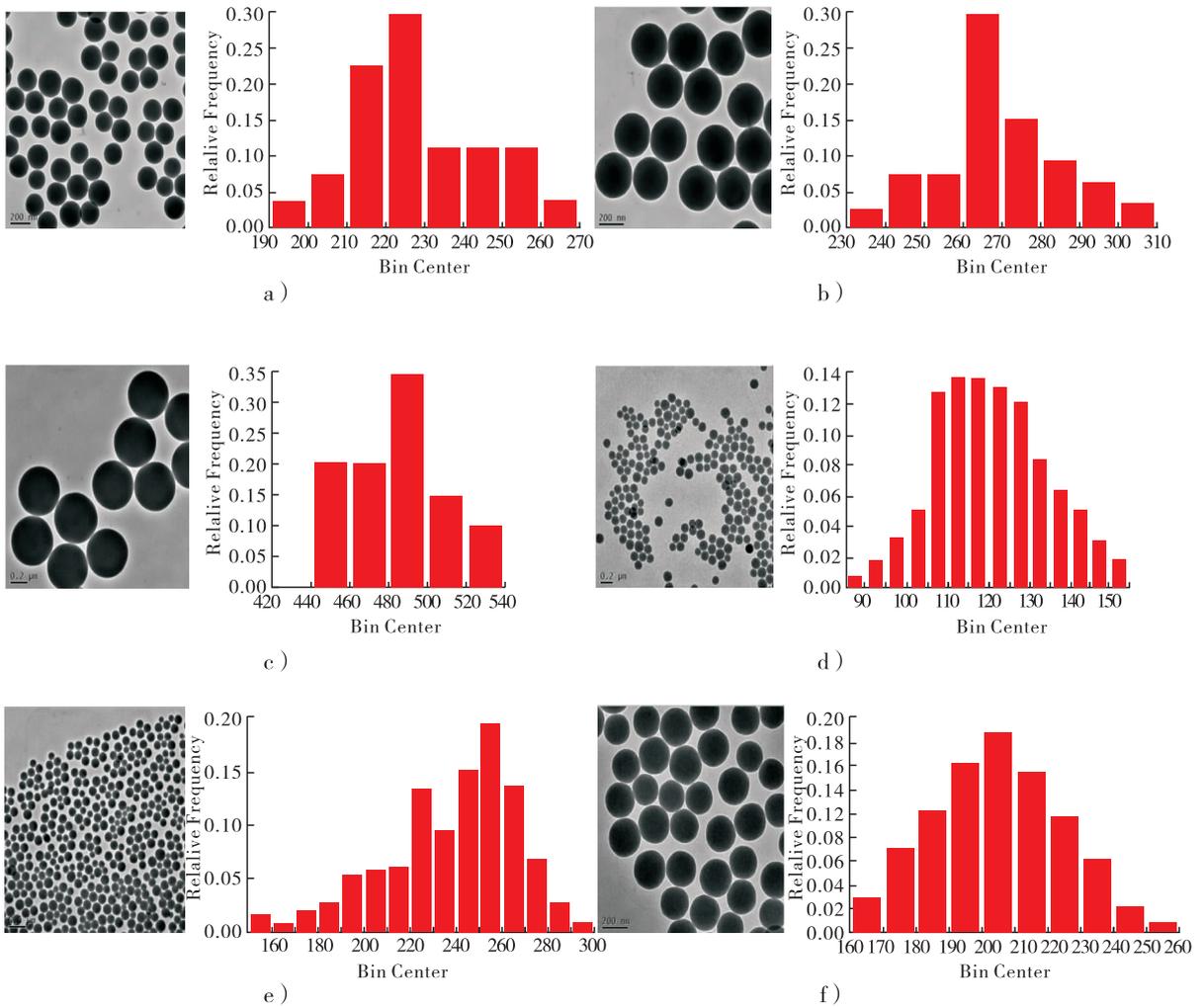


图1 nSiO₂ 的TEM照片与对应的粒径分析图

Fig. 1 Photographs and the corresponding particle size analysis figure of monodisperse silica with different particle sizes under the transmission electron microscope

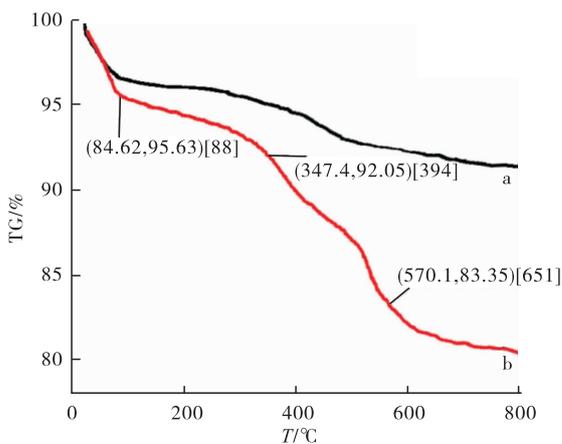


图2 粒径50 nm nSiO₂ 改性前后热重分析图

Fig. 2 Thermal gravimetric analysis of 50 nm silica particles before and after modification

团取代硅羟基,而形成的键比原硅醇键稳定,所以在这个温度段才分解. 这些结果证明 N - 氨乙基 - γ - 氨丙基三甲氧基硅烷已接枝在 nSiO₂ 的表面.

2.3 PEG/nSiO₂ 复合体系剪切性能的表现

因为个别浓度下配制的剪切增稠聚合物过稠,机器无法测试,所以数据存在缺漏. 从总体来看,随剪切频率增大, nSiO₂ 浓度变化和改性剂的加入,体系黏度变化规律有明显的改变,并且可以看出,在一定浓度下,低频率时黏度随剪切频率的增大而减小,当频率增大到一定值后黏度开始增大,存在着临界值. 改性前后黏度随

剪切频率的变化趋势不变,但变化速率略微提高.也就是说, $n\text{SiO}_2$ 剪切增稠聚合物在一定浓度下,黏度随剪切频率变化的规律符合粒子簇理论,即低剪切速率下黏度随剪切频率的增大而减小(剪切变稀),高剪切速率下黏度随剪切频率的增大而增大(剪切增稠).并且不同粒径的 $n\text{SiO}_2$,同粒径不同浓度和改性前后,这个拐点是不同的.

2.3.1 $n\text{SiO}_2$ 粒子粒径对剪切性能的影响

图3是 $n\text{SiO}_2$ 粒径的 PEG/ $n\text{SiO}_2$ 复合体系黏度与剪切频率之间的关系曲线,图3 a),c),e),g)中,以500—0.2为例,其表示粒径500 nm的 $n\text{SiO}_2$ 取0.2 g(复合体系1 g);b),d),f),h)中500—0.2—a1120则表示粒径500 nm的改性 $n\text{SiO}_2$ 取0.2 g(其中,10—0.2表示粒径104 nm的 $n\text{SiO}_2$ 取0.2 g).从图3可以看出,在20 wt% $n\text{SiO}_2$ 浓度下,不论改性前后,对于粒径为50 nm的 $n\text{SiO}_2$ 体系,随着剪切频率的增大,复合体系的黏度先降低后增大,表现出剪切先变稀再变稠的现象,推测原因是50 nm $n\text{SiO}_2$ 密度较小,同质量浓度下其体积分数大,按粒子簇理论解释,容易出现高剪切速率下的粒子簇,从而有剪切先变稀后增稠现象,而其他粒径体系 $n\text{SiO}_2$ 的体积分数小,过稀的体系中不容易产生“粒子簇”,因此,没有出现剪切先变稀后增稠现象.在30 wt% ~ 40 wt% 浓度下,50 nm $n\text{SiO}_2$ 体系表现出剪切先变稀后增稠现象.120 nm $n\text{SiO}_2$ 复合体系的“低浓度增稠”速率略高,高浓度时则更早出现先变稀后增稠的趋势.因此剪切增稠体系 $n\text{SiO}_2$ 的最佳粒径应在120 nm附近.

2.3.2 $n\text{SiO}_2$ 粒子含量对剪切性能的影响

图4是不同 $n\text{SiO}_2$ 含量的 PEG/ $n\text{SiO}_2$ 复合体系黏度与剪切频率之间的关系曲线.从图4可以看出,随着复合体系中 $n\text{SiO}_2$ 含量的增大,体系的黏度整体增大,当达到一定浓度后黏度会变

小,含量进一步增大时复合体系出现先变稀后增稠的现象.50 nm $n\text{SiO}_2$ 的剪切增稠聚合物,改性前后都是在20 wt% 含量时才有先变稀后增稠的变化规律,即分散相的含量在0.3 ~ 0.4 g 之间是转折点.120 nm $n\text{SiO}_2$ 的剪切增稠聚合物,改性前没有出现这个转折点,改性后含量在40 wt% 先出现转折,因此转折点浓度在30 wt% ~ 40 wt% 之间.对于270 nm $n\text{SiO}_2$ 的剪切增稠聚合物,改性前含量在50 wt% 时,虽没有出现变稀现象,但黏度开始下降,即为浓度转折点,改性后含量在40 wt% 时黏度相对下降,即出现转折.对于500 nm $n\text{SiO}_2$ 的剪切增稠聚合物,含量在40 wt% 起先出现转折,转折点含量在30 wt% ~ 40 wt% 之间.对于270 nm $n\text{SiO}_2$ 的剪切增稠聚合物,改性前同样在50 wt% 含量时,虽没有出现变稀现象,但黏度开始下降,即为浓度转折点,改性后含量在40 wt% 时黏度相对下降,即出现转折.对于10 000 nm $n\text{SiO}_2$ 的剪切增稠聚合物,改性前后都在40 wt% 的含量出现转折.上述结果表明, $n\text{SiO}_2$ 含量增大到一定值后,复合体系均能形成“粒子簇”,且不同粒径的 $n\text{SiO}_2$ 形成“粒子簇”时其含量不同.

综上两个因素可以看出,剪切增稠体系性能整体的变化规律是:低浓度下,黏度随剪切频率增大而增大,达到一定浓度后,先变稀后变稠,符合粒子簇理论.改性后黏度提高,并且达到一定浓度后,可促进先变稀后变稠现象的产生.

3 结论

本文利用 Stober 方法制备不同粒径分布的 $n\text{SiO}_2$,制备出 PEG/ $n\text{SiO}_2$ 复合体系,并对其进行了表征,得到如下结论.

1) $n\text{SiO}_2$ 的制备中,水和氨水的用量会影响生成的 $n\text{SiO}_2$ 粒径,可控制其用量来控制 $n\text{SiO}_2$ 的粒径.本文所制备的 $n\text{SiO}_2$ 粒子的粒径

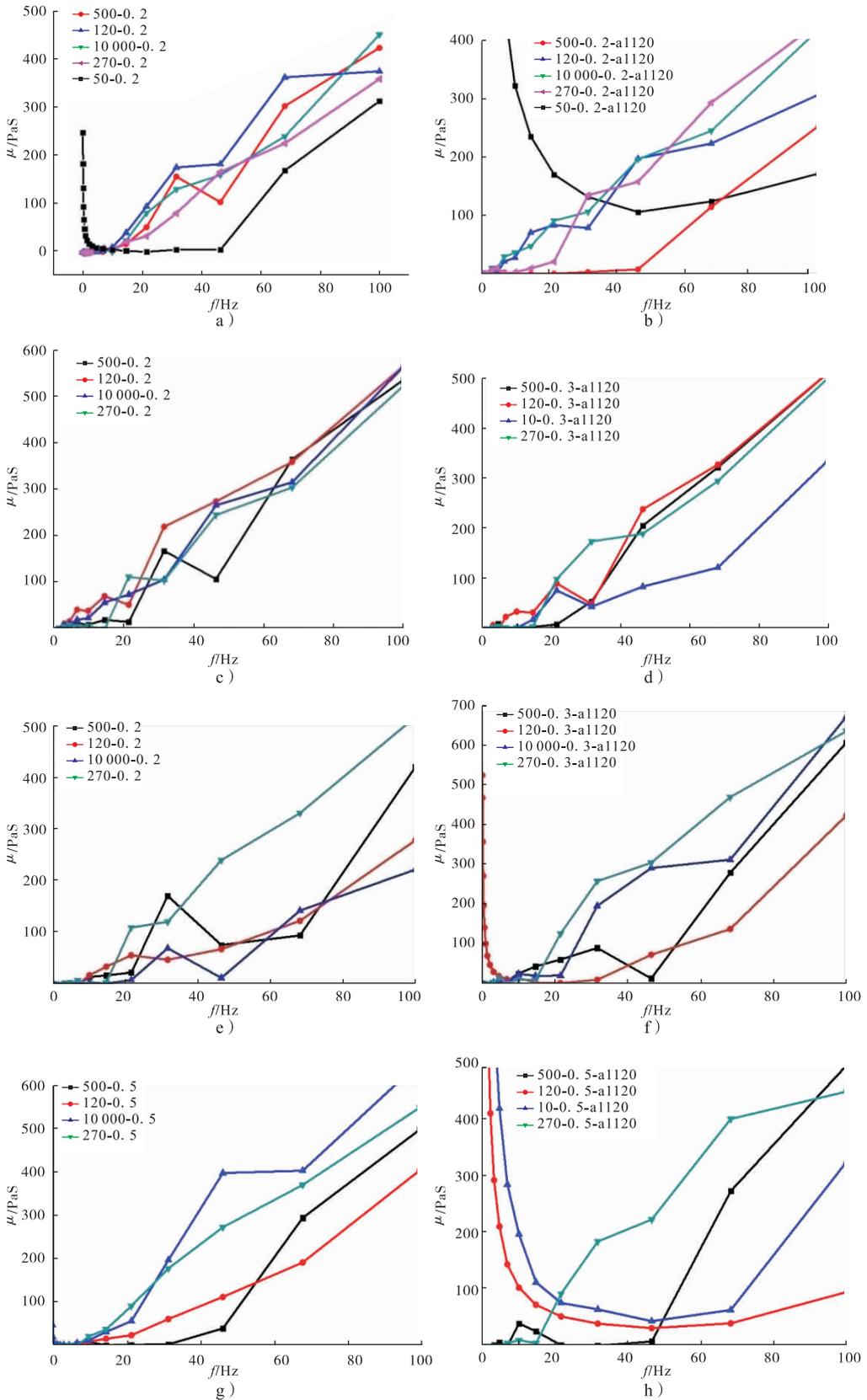


图3 不同 nSiO₂ 粒径的 PEG/nSiO₂ 复合体系的剪切性能

Fig.3 Rheological properties of PEG/nSiO₂ composites prepared by different particle sizes of silica particles before and after modification

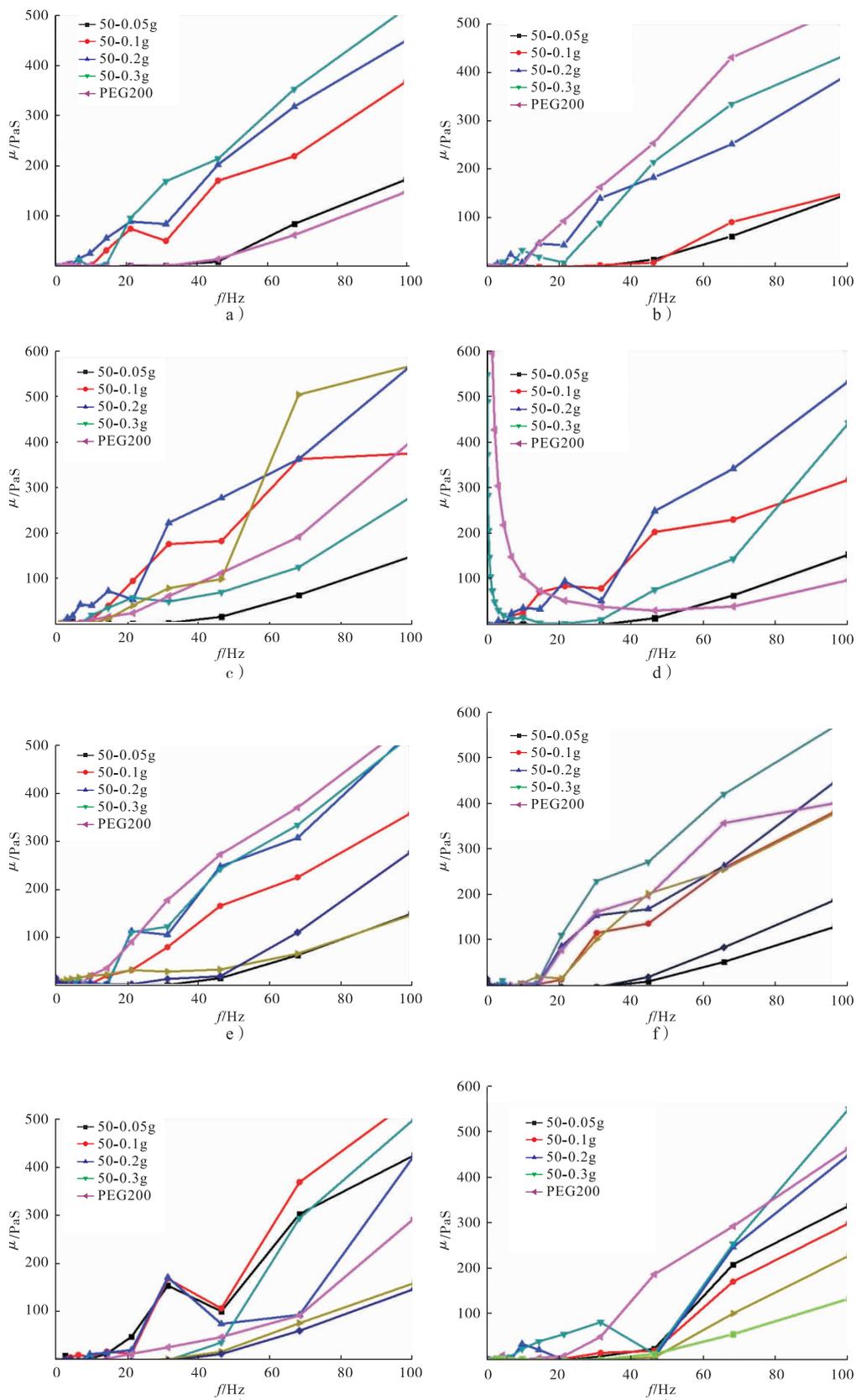


图4 不同nSiO₂含量的复合的PEG/nSiO₂复合体系的剪切性能

Fig. 4 Rheological properties of PEG/nSiO₂ composite prepared by the different mass ratio of silica particles before and after modification

在 50 ~ 300 nm 范围,粒子分布均一.

2)将 N - 氨乙基 - γ - 氨丙基三甲氧基硅烷成功接枝在 nSiO₂ 粒子表面,达到了改性 nSiO₂ 表面的目的.

3)粒径对剪切增稠体系影响很大,120 nm 体系的“低浓度的增稠”速率略高,高浓度时,120 nm nSiO₂ 先有先变稀后增稠的趋势,因此剪切增稠体系的最佳粒径应在 120 nm 附近. nSiO₂ 粒子的含量增大到一定值后,复合体系均能形成“粒子簇”,且不同粒径的 nSiO₂ 形成“粒子簇”的 nSiO₂ 含量不同. 因此,低浓度下,剪切增稠体系的规律是黏度随频率的增大而增大. 浓度增大,会出现先变稀后变稠的规律. 即浓度增大,剪切增稠体系的“粒子簇现象”越强. 改性剂的加入改变了体系的整体黏度,并促进了“粒子簇理论”现象的出现.

参考文献:

[1] LEE Y S, WAGNER N J. Dynamic properties of shear thickening colloidal suspensions [J]. *Rheologica Acta*, 2003, 42(3) : 199.

[2] LEE Y S, WETZEL E D, WAGNER N J. The ballistic impact characteristics of Kevlar (R)

woven fabrics impregnated with a colloidal shear thickening fluid [J]. *Journal of Materials Science*, 2003, 38(13) : 2825.

[3] FU L, LU Y, YANG S, et al. Preparation, characterization and application of shear thickening fluid [J]. *Hi-Tech Fiber & Application*, 2012, 37(2) : 50.

[4] HASSAN T A, RANGARI V K, JEELAN I S. Synthesis, processing and characterization of shear thickening fluid (STF) impregnated fabric composites [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2010, 527(12) : 2892.

[5] Barnes H A. Shear-thickening (dilatancy) in suspensions of nonaggregating solid particles dispersed in Newtonian liquids [J]. *J Rheol*, 1989, 33(2) : 329.

[6] 伍秋美,阮建明,黄伯云,等. 分散介质和温度对 SiO₂ 分散体系流变性能的影响 [J]. *中南大学学报*, 2006, 37(5) : 862.

[7] 陈志军,尹甲兴,朱海燕,等. CO₂ 固体吸附剂研究述评 [J]. *郑州轻工业学院学报*, 2011, 26(5) : 107.



引用格式:李刚森,蔡立芳,王培义,等. 十二烷基硫酸钠与非离子表面活性剂 AEO₉/6501 复配体系表面活性及动态表面张力研究[J]. 轻工学报,2016,31(5):51-57.

中图分类号:O647.2 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.5.009

文章编号:2096-1553(2016)05-0051-07

十二烷基硫酸钠与非离子表面活性剂 AEO₉/6501 复配体系表面活性及动态表面张力研究

Study on surface active and dynamic surface tension of K₁₂ and AEO₉/6501 complex systems

李刚森,蔡立芳,王培义,陈帅,王瑞娟

LI Gang-sen, CAI Li-fang, WANG Pei-yi, CHEN Shuai, WANG Rui-juan

郑州轻工业学院 材料与化学工程学院,河南 郑州 450001

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

关键词:

十二烷基硫酸钠; 脂肪醇聚氧乙烯醚 9; 椰子油脂肪酸二乙醇酰胺; 协同效应; 动态表面张力

Key words:

sodium dodecyl sulfate (K₁₂); primary alcohol ethoxylate (AEO₉); coconutt diethanol amide (6501); synergistic effects; dynamic surface tension

摘要:将十二烷基硫酸钠(K₁₂)分别与脂肪醇聚氧乙烯醚 9(AEO₉)和椰子油脂肪酸二乙醇酰胺(6501)这两种非离子表面活性剂按不同质量比复配,研究所得表面活性剂复配体系的临界胶束浓度(*cmc*)、表面张力(γ)和动态表面张力(DST)。结果表明:当 K₁₂-AEO₉ 和 K₁₂-6501 复配体系质量比分别为 1:1 和 3:7 时,*cmc* 值最小,分别为 0.14 mmol·L⁻¹和 0.30 mmol·L⁻¹,此时体系协同效应最好;当 K₁₂-AEO₉ 复配体系质量比为 1:1 时,平衡时间 *t*^{*} 最小(1.42 s),表面张力降低速率 *R*_{1/2} 最大(14.47 mN·m⁻¹·s⁻¹),此时体系动态表面活性最好;当 K₁₂-6501 复配体系质量比为 3:7 时,*R*_{1/2} 最大(14.25 mN·m⁻¹·s⁻¹),此时体系更易于达到介平衡态,动态表面活性最好。其规律是:随表面活性剂浓度的增加,两种复配体系在水表面达到吸附平衡的时间减小,表面张力降低速率增加。

收稿日期:2016-03-09

基金项目:河南省高等学校重点科研项目(15A150028)

作者简介:李刚森(1980—),男,河南省杞县人,郑州轻工业学院讲师,主要研究方向为精细化学品合成及性能。

Abstract: The critical micelle concentration (*cmc*), equilibrium surface tension (γ) and dynamic surface tension (DST) of K_{12} -AEO₉ and K_{12} -6501 formulations were investigated. The best synergistic effect and minimal *cmc* could be observed that is *cmc* was 0.14 mmol · L⁻¹ and 0.30 monol · L⁻¹ when the mass ratio was 1 : 1 for K_{12} -AEO₉ and 3 : 7 for K_{12} -6501. When the mass ration of K_{12} and AEO₉ was 1 : 1, the balance time (t^*) was minimum (1.42 s), the surface tension reducing rate ($R_{1/2}$) reached maximum (14.47 mN · m⁻¹ · s⁻¹) and the binary system showed the best dynamic surface activity. As for K_{12} -6501, the best results were observed when the mass ratio was 3 : 7. The maximum $R_{1/2}$ (14.25 mN · m⁻¹ · s⁻¹) was obtained and the system was more easy to reach the equilibrium system of medium. The obtained experimental data showed that the two kinds of mixture adsorption equilibrium time on the water surface decreased and tension reducing rate of $R_{1/2}$ increased with the increasing of the surfactant concentration.

0 引言

表面活性剂复配往往会产生协同增效作用,表现出超过单一表面活性剂的功能,工业生产中常通过复配得到性能优良的表面活性剂产品,以降低经济成本.因此,研究表面活性剂的复配规律,有重要现实意义^[1-2].对于常规表面活性剂的复配研究已有较多文献报道^[3-9],包括对十二烷基硫酸钠(K_{12})复配体系的研究.如张群等^[10]研究了 K_{12} 与十二烷基磺基甜菜碱复配体系的表面性能,二者的质量比在7 : 3时有最佳协同效应.但这类研究多集中在复配体系处于平衡态时的相行为、临界胶束浓度(*cmc*)、乳化性和泡沫性等方面,对于复配体系水溶液动态表面张力(DST)的研究相对较少.DST作为表面活性剂的一个重要特性,在实际应用中比平衡态表面张力更具意义.因此,对表面活性剂DST的研究逐渐得到人们的广泛关注^[11-12].目前对于DST的研究大多集中于单一表面活性剂水体系,而在实际应用中,往往是两种或多种表面活性剂复配使用,因此对表面活性剂复配体系水溶液DST的研究很重要.本文拟将 K_{12} 分别与脂肪醇聚氧乙稀醚9(AEO₉)和椰子油脂肪酸二乙醇酰胺(6501)两种非离子表面活性剂复配,研究不同配比的复配体系的*cmc*和DST,以期为该复配体系的实际应用提供基础数据和理论

依据.

1 材料与方 法

1.1 试剂和仪器

K_{12} ,分析纯,国药集团化学试剂有限公司产;AEO₉,6501,均为化学纯,湖南丽臣实业股份有限公司产;BP2型动态表面张力仪,K100型自动界面张力仪,德国KRUSS公司产.

1.2 临界胶束浓度的测定

将表面活性剂配制成合适浓度,25℃恒温条件下,通过自动进样器将样品定量加入自动界面张力仪的样品池中,测定不同浓度下溶液的表面张力,绘制表面张力与浓度之间的关系曲线 $\gamma \sim \lg c$,转折点对应的横坐标即临界胶束浓度^[13].

1.3 动态表面张力的测定

取一定量已知浓度的复配体系水溶液加入动态表面张力仪的样品池中,在设定温度下恒温测定并绘制表面张力和表面寿命之间的关系曲线^[14].

2 结果与讨论

2.1 K_{12} -AEO₉复配体系

按照 K_{12} 与AEO₉质量比分别为0 : 1, 1 : 9, 2 : 8, 3 : 7, 4 : 6, 1 : 1, 6 : 4, 7 : 3, 8 : 2, 9 : 1, 1 : 0配制0.01 mol · L⁻¹的溶液,测定并绘制其 $\gamma - \lg c$ 图和DST曲线,计算复配

体系的 cmc 和 DST 参数.

2.1.1 K₁₂-AEO₉ 复配体系的表面张力 不同比例 K₁₂-AEO₉ 复配体系的表面张力与浓度的关系如图 1 所示. 不同配比 K₁₂-AEO₉ 复配体系的 cmc 及表面张力(γ_{cmc})数据见表 1.

从图 1 和表 1 可以看出, K₁₂ 与 AEO₉ 质量比为 1 : 1 时复配体系 cmc 最小, 小于单一的 K₁₂ 和 AEO₉ 的 cmc , 特别是远远小于单一的 K₁₂, 这主要是由于非离子表面活性剂 AEO₉ 分子在 K₁₂ 分子形成胶束时嵌入其中, 形成混合胶束, 使得 K₁₂ 分子带负电的亲水基之间电性斥力减弱, 体系更容易形成胶束, 所以复配体系 cmc 降低.

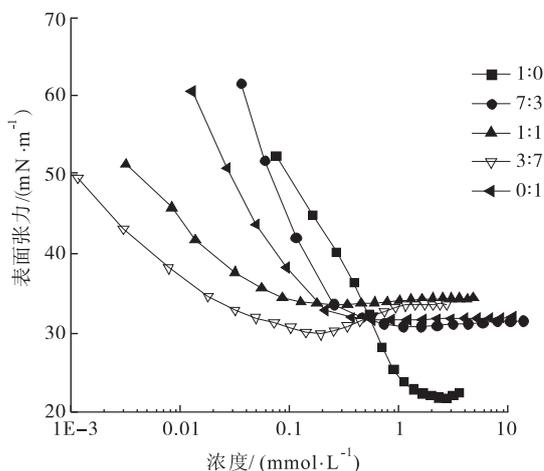


图 1 25 °C 时 K₁₂-AEO₉ 复配体系 $\gamma - \lg c$ 曲线

Fig. 1 $\gamma - \lg c$ curves of K₁₂-AEO₉ complex systems at 25 °C

表 1 25 °C 时 K₁₂-AEO₉ 复配体系表面性能

Table 1 Surface active of K₁₂-AEO₉ complex systems at 25 °C

K ₁₂ 与 AEO ₉ 质量比	$cmc / (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\gamma_{cmc} / (\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$
1 : 0	1.34	21.94
9 : 1	0.66	25.48
8 : 2	0.69	24.67
7 : 3	0.20	32.16
6 : 4	0.75	31.57
1 : 1	0.14	33.55
4 : 6	0.19	31.60
3 : 7	0.31	29.90
2 : 8	0.15	32.69
1 : 9	0.15	32.24
0 : 1	0.16	33.39

2.1.2 K₁₂-AEO₉ 复配体系的 DST 不同质量比 K₁₂-AEO₉ 复配体系浓度在 0.01 mol · L⁻¹ 时表面张力与泡沫表面寿命关系曲线如图 2 所示.

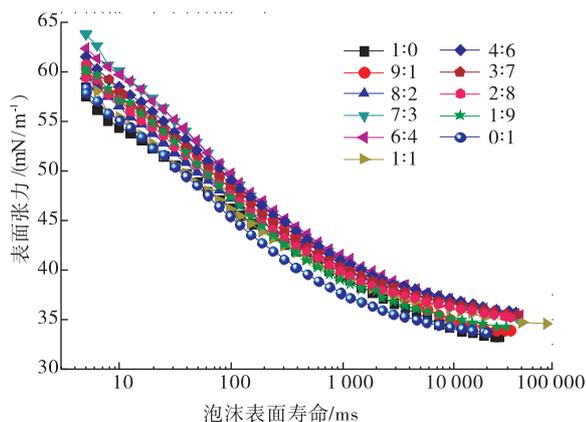


图 2 25 °C 时 K₁₂-AEO₉ 复配体系 $\gamma - \lg t$ 曲线

Fig. 2 $\gamma - \lg t$ curves of K₁₂-AEO₉ complex systems at 25 °C

图 2 中 DST 曲线可分为诱导区、表面张力快速下降区、介平衡区和平衡区 4 个区域^[15]. 前 3 个区域的表面张力与泡沫表面寿命符合下列经验方程:

$$\frac{\gamma_0 - \gamma_t}{\gamma_t - \gamma_m} = \left(\frac{t}{t^*} \right)^n \quad (1)$$

式中, γ_0 为溶剂的表面张力, γ_t 为 t 时刻溶液的表面张力, γ_m 为溶液在介平衡态的表面张力, 单位均为 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$; n, t^* 为常数, t^* 与时间单位相同, n 为无因次量. 对①式两边取对数, 可得

$$\lg \frac{\gamma_0 - \gamma_t}{\gamma_t - \gamma_m} = n (\lg t - \lg t^*) \quad (2)$$

令 $K = (\gamma_0 - \gamma_t) / (\gamma_t - \gamma_m)$, 以 $\lg K$ 对 $\lg t$ 作图, 得到如图 3 所示的曲线.

由图 3 中斜率和截距可得到 n 和 t^* 值. 介平衡区开始时间 t_m (s), 诱导区时间 t_i (s), 以及体系表面张力达到介平衡时表面张力一半时的表面张力下降速率 $R_{1/2} / (\text{mN} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$, 其计算公式如下:

$$\lg t_m = \lg t^* + 1/n \tag{3}$$

$$\lg t_i = \lg t^* - 1/n \tag{4}$$

$$R_{1/2} = (\gamma_0 - \gamma_m) / 2t^* \tag{5}$$

计算所得数值见表2.

表2中单独 AEO₉ 的 n 值最小,说明该表面活性剂在吸附初期从本体到面下层的扩散势垒最小,这主要是由于 AEO₉ 为混合物,其中有分子量较小的分子,分子在溶液中运动速度较快,更容易扩散.随着复配体系中 K₁₂ 的加入,越来越多的 AEO₉ 与 K₁₂ 发生相互作用,使其在水溶液中的扩散速率下降, n 值变大.当 K₁₂ 与

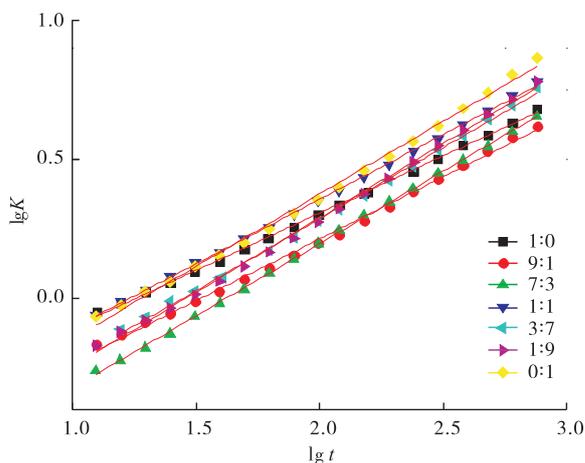


图3 25 °C 时不同质量比 K₁₂-AEO₉ 复配体系的 lgK - lg t 曲线

Fig. 3 lgK - lg t curves of K₁₂-AEO₉ complex systems at 25 °C

表2 25 °C 时 K₁₂-AEO₉ 复配体系 DST 参数

Table 2 The parameters obtained from the DST curves of K₁₂-AEO₉ complex systems at 25 °C

K ₁₂ 与 AEO ₉ 质量比	$\gamma_m / (\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$	n	t^* / s	t_m / s	t_i / s	$R_{1/2} / (\text{mN} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
1 : 0	33.37	1.52	1.41	6.41	0.31	13.98
9 : 1	34.01	1.64	1.56	6.35	0.38	12.43
7 : 3	35.18	1.60	1.64	6.92	0.39	11.47
1 : 1	34.61	1.38	1.32	4.81	0.36	14.47
3 : 7	35.52	1.59	1.48	6.30	0.35	12.59
1 : 9	34.27	1.46	1.52	7.36	0.31	12.35
0 : 1	33.75	1.32	1.49	8.53	0.26	13.10

AEO₉ 质量比为 1 : 1 时,特性时间 t^* 最小,说明在该比例下吸附后期表面活性剂从面下层到表面吸附层吸附势垒最大,这可能是在吸附后期,表面活性剂分子在溶液表面排列较紧密,导致溶液中表面活性剂很难再吸附到表面; $R_{1/2}$ 在该比例下最大,说明此时动态表面活性最好^[16].

图4给出了 K₁₂与 AEO₉ 质量比为 1 : 1 时不同浓度下体系的表面张力与泡沫表面寿命之间的关系.

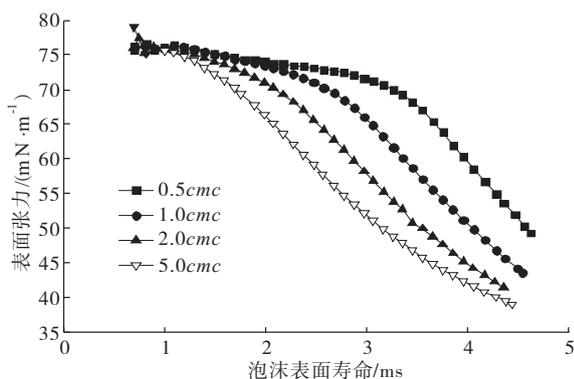


图4 25 °C 时不同浓度 K₁₂-AEO₉ 复配体系 $\gamma - \lg t$ 曲线

Fig. 4 $\gamma - \lg t$ curves of K₁₂-AEO₉ complex systems in different concentration at 25 °C

从图4可以看出,随着浓度的增大,诱导区时间 t_i 越小,说明随着浓度的增加,表面活性剂分子从体相向表面扩散的速度增大,DST 更容易达到介平衡区,当水溶液中表面活性剂浓度达到 5 cmc 时,体系表面张力达到平衡时间只需 4.5 ms.

2.2 K₁₂-6501 复配体系

按照 K₁₂ 与 6501 质量比分别为 0 : 1, 1 : 9, 3 : 7, 1 : 1, 7 : 3, 9 : 1, 1 : 0 配制 0.01 mol · L⁻¹ 的溶液,测定其 $\gamma - \lg c$ 和 DST 曲线,并计算复配体系 cmc 及 DST 参数.

2.2.1 K₁₂-6501 复配体系的表面张力 不同质量比的 K₁₂-6501 复配体系在 0.01 mol · L⁻¹

时的表面张力与浓度的关系曲线如图 5 所示. 由图 5 可以得到不同质量比复配体系的 cmc 和该浓度下体系水溶液的表面张力 γ_{cmc} , 结果见表 3.

从图 5 和表 3 可以看出,不同质量比复配体系的 cmc 相差不大,都小于 K_{12} 的 cmc ,当 K_{12} 与 6501 质量比为 3 : 7 时体系的 cmc 最小,为 $0.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. 但 K_{12} 的 γ_{cmc} 为 $21.94 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$,比 K_{12} -6501 任意比例复配体系的 γ_{cmc} 都小.

2.2.2 K_{12} -6501 复配体系的 DST 不同质量比 K_{12} -6501 复配体系浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的 DST 曲线如图 6 所示.

由图 6 通过式①②计算得到 $\lg K$ 与 $\lg t$ 的

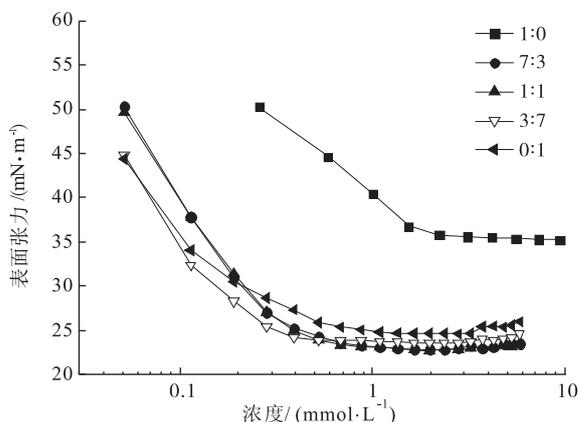


图 5 25 °C 时 K_{12} -6501 复配体系 $\gamma - \lg c$ 曲线

Fig. 5 $\gamma - \lg c$ curves of K_{12} -6501 complex systems at 25 °C

表 3 25 °C 时 K_{12} -6501 复配体系化学参数

Table 3 The parameters obtained from the dynamic surface curves of K_{12} -6501 complex systems at 25 °C

K_{12} 与 6501 质量比	$cmc / (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\gamma_{cmc} / (\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$
1 : 0	1.34	21.94
9 : 1	0.66	23.18
7 : 3	0.54	22.85
1 : 1	0.39	22.75
3 : 7	0.30	23.60
1 : 9	0.42	24.31
0 : 1	0.53	24.61

关系如图 7 所示. 由图 6 和图 7 通过式③④⑤计算得到的 K_{12} -6501 复配体系在 25 °C, $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的 DST 参数如表 4 所示.

由图 7 和表 4 可知,6501 的 n 值最小,说明未复配的 6501 分子在水体系中最容易扩散; K_{12} 的 t^* 最小,说明未复配时 K_{12} 表面活性剂分子在吸附后期从体系内部到表面层的吸附势垒最大,难于吸附到表面层;而体系配比为 3 : 7 时的 $R_{1/2}$ 最大,说明该比例下体系更易于达到介平衡,动态表面活性最高.

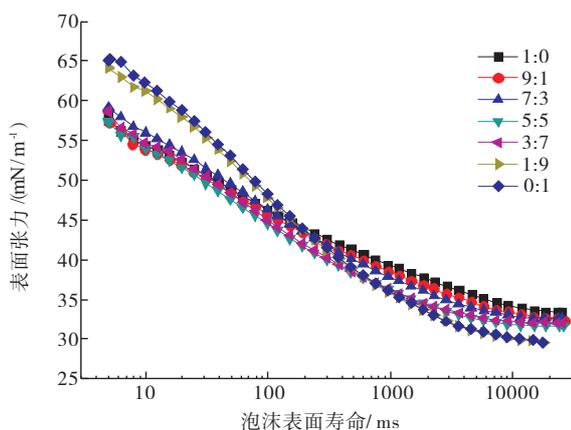


图 6 25 °C 时 K_{12} -6501 复配体系 $\gamma - \lg t$ 曲线

Fig. 6 $\gamma - \lg t$ curves of K_{12} -6501 complex systems at 25 °C

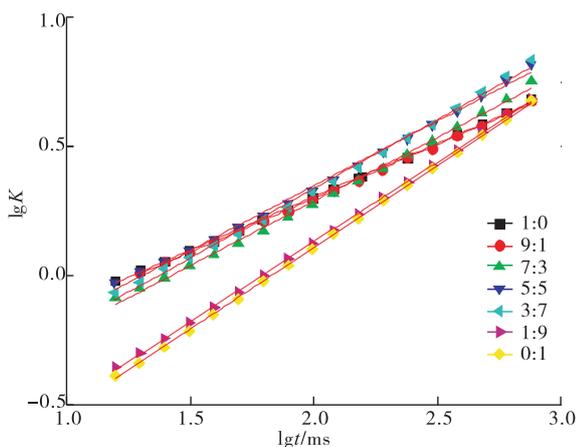


图 7 不同质量比 K_{12} -6501 复配体系的 $\lg K - \lg t$

Fig. 7 $\lg K - \lg t$ curves of K_{12} -6501 complex systems at 25 °C

表4 K_{12} -6501 复配体系 DST 参数Table 4 The parameters obtained from the dynamic surface curves of K_{12} -6501 complex systems

K_{12} 与6501 质量比	γ_m ($mN \cdot m^{-1}$)	n	t^* /s	t_m /s	t_i /s	$R_{1/2}$ /($mN \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$)
1 : 0	33.37	1.52	1.41	6.41	0.31	13.98
9 : 1	32.38	1.61	1.46	6.10	0.35	13.84
7 : 3	32.68	1.36	1.52	8.26	0.28	13.20
1 : 1	31.68	1.38	1.46	8.82	0.24	14.08
3 : 7	32.05	1.35	1.43	7.87	0.26	14.25
1 : 9	29.62	1.39	1.75	10.43	0.29	12.33
0 : 1	29.62	1.31	1.79	10.38	0.30	12.06

图8为 K_{12} 与6501质量比为3:7时不同浓度下体系的表面张力与泡沫表面寿命之间的关系曲线。从图8中可以看出随着浓度的增大,诱导区时间 t_i 越长。浓度越大,相同表面寿命时体系的表面张力越小,DST达到介平衡区的时间越短,动态表面活性越高。

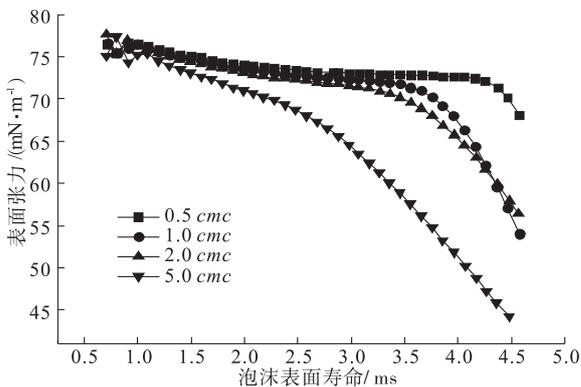


图8 25 °C时不同浓度 K_{12} 与6501质量比为3:7的 $\gamma - \lg t$ 曲线

Fig. 8 3:7 $\gamma - \lg t$ curves of K_{12} -6501 mass ratio in different concentration at 25 °C

3 结论

本文分别研究了 K_{12} 和 AEO_9 及 K_{12} 与6501两种复配表面活性剂体系在不同质量比下的平衡态表面张力及DST,得到以下结论:

1)当 K_{12} 与 AEO_9 质量比为1:1时,体系协同效应最好,此时 cmc 最小,达到

0.14 $mmol \cdot L^{-1}$;当 K_{12} -6501的质量比为3:7时,体系的 cmc 最小,为0.30 $mmol \cdot L^{-1}$,此时协同增效最明显。

2)当 K_{12} 与 AEO_9 质量比为1:1时 t^* 最小, $R_{1/2}$ 最大,此时动态表面活性最好;当 K_{12} 与6501质量比为3:7时, $R_{1/2}$ 最大,说明该配比下体系更易于达到介平衡态,动态表面活性最高。

3)随复配体系表面活性剂浓度的增加,体系在水表面达到吸附平衡时间缩短,表面张力降低速率 $R_{1/2}$ 增加。

参考文献:

- [1] 方云. 两性离子表面活性剂[M]. 北京:中国轻工业出版社,2001.
- [2] 张春霞,李和平,杨放怀. 混合表面活性剂对乙苯的增溶作用[J]. 郑州轻工业学院学报,2011,26(1):47.
- [3] MARÍA M, AMALIA R, GRACIANI M D M, et al. Conductometric, surface tension, and kinetic studies in mixed SDS-Tween 20 and SDS-SB3-12 micellar solutions [J]. Langmuir, 2005, 20(25):10858.
- [4] 齐丽云,钟明伟,方云,等. α -癸基甜菜碱两性表面活性剂复配行为研究[J]. 日用化学工业,2009,39(1):1.
- [5] 韩志国,杨秀全,刘勇. 糖苷类表面活性剂与双癸基二甲基氯化铵复配体系的物化性能及相行为[J]. 精细化工,2015,32(5):517.
- [6] 高伟,孟庆阳,杨黎明,等. 十六烷基三甲基溴化铵和3种十二烷基阴离子表面活性剂复配驱油体系的性能[J]. 上海大学学报(自然科学版),2010,16(5):547.
- [7] 张海霞,刘国霞,金志杰,等. 烷基糖苷-十二烷基甜菜碱复配性能及无机盐的影响[J]. 化学通报,2014,77(1):77.
- [8] 傅明连,郑炳云,陈彰旭,等. 两性/阴离子表

- 面活性剂复配体系性能研究[J]. 应用化工, 2010,39(1):27.
- [9] 冯思思,陈洪,叶仲斌,等. 两性表面活性剂与疏水缔合聚合物的相互作用[J]. 应用化工, 2015,44(1):87.
- [10] 张群,裴梅山,张瑾,等. 十二烷基硫酸钠与两性表面活性剂复配体系表面性能及影响因素[J]. 日用化学工业,2006,36(2):69.
- [11] 张谦,孙永强,智丽飞,等. 蓖麻油酸甲酯乙氧基化物水溶液的动态表面张力[J]. 应用化学,2015,32(6):689.
- [12] GAO Y, YANG X. Equilibrium and dynamic surface properties of sulfosuccinate surfactants [J]. Journal of Surfactants & Detergents,2014, 17(6):1117.
- [13] 朱海林,胡志勇,王建龙,等. 烷基二苄醚双季铵盐的合成及在水溶液中的聚集行为[J]. 精细化工,2013,30(12):1374.
- [14] ZHI L, LI Q, LI Y, et al. Adsorption and aggregation properties of novel star-shaped glucosamide-type cationic surfactants in aqueous solution [J]. Colloid Polymer Science,2014,292(5):1.
- [15] 王晓春,张磊,宫清涛,等. 不同结构烷基苯磺酸钠水溶液的泡沫性能及动态表面张力[J]. 高等学校化学学报,2007,28(11):2118.
- [16] 陈正国,潘守伟,高庆,等. 不同分子量的聚缩水甘油苯基醚磺酸钠的合成及表面性能[J]. 应用化学,2007,24(7):810.

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:苏日建,孙汉锋,甘勇,等. 测量中模数转换分辨率的信息熵计算[J]. 轻工学报, 2016,31(5):58-62.

中图分类号:TP274 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.5.010

文章编号:2096-1553(2016)05-0058-05

测量中模数转换分辨率的信息熵计算

Information entropy calculation of resolution for analog-to-digital converter in measurement

苏日建,孙汉锋,甘勇,李灿林,张秋闻

SU Ri-jian, SUN Han-feng, GAN Yong, LI Can-lin, ZHANG Qiu-wen

关键词:

信息熵;模数转换;分辨率;平均法则;信噪比

郑州轻工业学院 计算机与通信工程学院,河南 郑州 450001

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

Key words:

information entropy; analog-to-digital converter; resolution; average rule; signal noise rate

摘要:针对测量仪器数据采集与处理过程中模数转换器件所需分辨率的不确定性,提出了通过信源的信息熵平均法则计算模数转换器件分辨率的方法:利用大数定律,论证了在测量信息论中信息熵的平均法则,进而推导出在测量系统的数据采集部分设计中模数转换器件所需信噪比与模数转换位数之间的关系——器件的位数越高,对应的分辨率越高,获取测量信息就越多,而这些均与相应的信息熵有对应的计算关系.应用实例验证了该方法的合理性.

收稿日期:2015-05-20

基金项目:国家自然科学基金项目(61374014,61302118,U1404623)

作者简介:苏日建(1970—),男,山东省日照市人,郑州轻工业学院副教授,博士,主要研究方向为嵌入式系统、智能信息处理.

Abstract: A calculation method of analog-to-digital converter resolution based on the the average rule of information entropy was proposed according to the uncertainty of acquisition in the data acquisition and processing system of measurement instruments. The average rule of information entropy was demonstrated by the law of large numbers in probability theory, and the relationship between signal noise rate of analog-to-digital converter and analog-to-digital converter digit was analyzed. The higher signal noise rate of analog-to-digital converter, the higher the resolution of analog-to-digital converter and the more the information acquired. There was corresponding calculation relationship between them and the corresponding information entropy. The experiment proved the rationality of the method.

0 引言

在现代测量技术中,测量的物理量能否被有效采集和处理非常重要,而模数转换器件则是数据采集系统的核心器件^[1].模数转换器件的一个重要技术指标是分辨率(Resolution),是与转换精度相关的指标,其外在表现就是输出的数字量的二进制位数.从编码的角度看,它又是描述物理量精确度的指标^[2].通常情况下,数模转换器件的位数越多,对应的分辨率就越高,测量的结果相对就越准确.而在实际测量过程中,由于技术和成本等条件的限制,模数转换器件的分辨率不可能也没有必要做到无限多位,如何根据实际需要确定测量过程所需的分辨率便成为影响测量结果的关键步骤.在以往的工程实践中,通常是设计者根据经验选择模数转换器件的位数,缺乏相应的理论依据.信息熵作为现代通信理论的基础,不仅仅适用于通信信号的描述,也有研究者尝试将其用于测量信息的描述.C. H. Chen 等^[2]从能量谱角度给出了信息熵与分辨率的对应关系.M. S. Hughes 等^[1-5]基于热动力学方程,对比了基于熵的测量信息波形与基于能量的功率谱,并尝试找出其共性.H. Schmid 等^[6]利用最大熵分布描述了模数转换器的非线性精度边界.然而,目前尚未有针对模数转换精度的信息描述.鉴于此,本文拟提出一种计算方法,利用信息熵的平均法则推导出测量仪器在数据采集和处理设计过程中模数转换器件所需分辨率,以期从测量信息论

的角度对数据采集和处理系统的设计给出理论指导.

1 信息熵基本原理

随机试验中随机事件每次出现的结果不同,但是每一事件多次重复试验出现的频率却趋于稳定,并且结果的平均值也接近某个确定的值,称为平均法则,即大数定律^[7].在信息论中,对于独立同分布的随机变量序列,当序列数趋向无穷时,序列联合概率倒数的对数平均值依概率趋近其信息熵,即信息熵的平均法则^[8].文献[9-12]论述了不同类型信源信息熵的平均法则在编码方面的应用.在测量仪器中,对某一物理量的测量,通常都是通过传感器感知到所要测量的信号,然后再通过放大、滤波等信号调理电路,将信号调整至模数转换电路的输入范围,经模数转换后得到相应的数字信号,再通过数字信号处理等步骤,最后得到所需的相应量^[13],以数值或其他约定的形式显示出来.

信息熵作为信源总体信息测度的确定量,表示的是信源所发出符号提供的平均信息量,即信源中每一符号在信源概率空间的统计平均值.信源 X 的信息熵用 $H(X)$ 表示,其数学模型为

$$H(X) = - \sum_{x_i \in X} p(x_i) \log p(x_i)$$

其中, x_i 为表示信源 X 的随机变量的可能取值, $p(x_i)$ 为其概率.由信息熵的数学模型可知,信息熵为非负值,说明无论在何种情况下,信源总

是能够提供一定的信息量.

2 信息熵的平均法则

对于离散随机变量 ζ , 如果其分布服从

$$\begin{pmatrix} x_1 & x_2 & \cdots & x_n \\ p_1 & p_2 & \cdots & p_n \end{pmatrix} \quad (1)$$

且令 $x_i = \log \frac{1}{p_i} (i = 1, 2, \dots, n)$, 则信息熵可视为随机变量 ζ 的数学期望, 即

$$H(\xi) = E\xi \quad (2)$$

如果 $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$ 是相互独立的随机变量序列, 则其数学期望 $E\xi_1 = a_1, E\xi_2 = a_2, \dots, E\xi_n = a_n$; 方差 $D\xi_1 = l_1, D\xi_2 = l_2, \dots, D\xi_n = l_n$, 并且对于 $D\xi_i < l, i = 1, 2, \dots, n, l$ 与 i 无关, 对任意的 $\varepsilon > 0$, 有

$$D\left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \xi_i\right) = \frac{1}{n^2} \sum_{i=1}^n D\xi_i < \frac{1}{n^2} \quad (3)$$

$$E\left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \xi_i\right) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n E\xi_i$$

而对于 ξ_i 存在

$$P(|\xi_i - E\xi_i| \geq \varepsilon) = \sum_{|x_i - E\xi_i| \geq \varepsilon} P(\xi_i = x_k) \quad (4)$$

因为 $1 \geq |\xi_i - E\xi_i| \geq \varepsilon > 0$, 所以 $(\xi_i - E\xi_i)^2 \leq \varepsilon^2$, 则

$$\sum_{|x_i - E\xi_i| \geq \varepsilon} P(\xi_i = x_k) \leq \sum_{|x_i - E\xi_i| \geq \varepsilon} \frac{(x_k - E\xi_i)^2}{\varepsilon^2} p_k \quad (5)$$

显而易见

$$\sum_{|x_i - E\xi_i| \geq \varepsilon} \frac{(x_k - E\xi_i)^2}{\varepsilon^2} p_k \leq \sum_k \frac{(x_k - E\xi_i)^2}{\varepsilon^2} p_k \quad (6)$$

而 $\sum_k (x_k - E\xi_i)^2 p_k$ 正是 ξ_i 的方差 $D\xi_i$, 综合

④—⑥ 式可得

$$P(|\xi_i - E\xi_i| \geq \varepsilon) \leq \frac{D\xi_i}{\varepsilon^2}$$

那么

$$P(|\xi_i - E\xi_i| < \varepsilon) \geq 1 - \frac{D\xi_i}{\varepsilon^2}$$

于是在公式 ③ 的条件约束下, 有

$$P\left(\left|\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \xi_i - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n E\xi_i\right| < \varepsilon\right) \geq 1 - \frac{l}{n\varepsilon^2}$$

又由于任何事件的概率都 ≤ 1 , 联合上式有

$$1 \geq P\left(\left|\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \xi_i - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n E\xi_i\right| < \varepsilon\right) \geq 1 - \frac{l}{n\varepsilon^2}$$

由此可得

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P\left(\left|\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \xi_i - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n E\xi_i\right| < \varepsilon\right) = 1$$

即当 n 趋向无穷时, 随机变量序列 ξ_i 的算术平均值依概率趋于其数学期望的平均值. 当 $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$ 为独立且服从 ① 式的同分布随机变量序列时, 上式可记作

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P\left(\left|\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \xi_i - E\xi\right| < \varepsilon\right) = 1$$

其中, $E\xi$ 为序列中随机变量的期望. 令 $\xi_i = \log \frac{1}{p_i} (i = 1, 2, \dots, n)$, 由上式可得

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P\left(\left|\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \log \frac{1}{p_i} - E\xi\right| < \varepsilon\right)$$

根据对数的运算公式可得

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \log \frac{1}{p_i} = -\frac{1}{n} \log \prod_{i=1}^n p_i$$

又由于 $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$ 相互独立, 则

$$-\frac{1}{n} \log \prod_{i=1}^n p_i = -\frac{1}{n} \log P(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n)$$

故可推导出

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P\left(\left|\frac{1}{n} \log P(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) - E\xi\right| < \varepsilon\right) \quad (7)$$

最后由式 ②⑦ 可得

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P\left(\left|\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \xi_i - H(\xi)\right| < \varepsilon\right) = 1 \quad (8)$$

因此, 如果 $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$ 为独立且服从 ① 式概率分布的独立同分布随机变量序列, 当 n 趋向无穷时, $\frac{1}{n} \log P(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n)$ 依概率趋于信息熵 $H(\xi)$, 即 $\frac{1}{n} \log P(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) \xrightarrow{p} H(\xi)$.

3 模数转换分辨率的计算

对于服从①式概率分布的独立同分布随机变量序列 $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$, 可通过信息熵的大数定律来获取对这些序列的最短描述, 进而推导出模数转换器件所需的最小位数. 设 U 为序列 $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$ 能够提供的信息全集, 集合 A 为测量所关注的测量信息集; A^c 为信息全集中不属于 A 的元素, 即为测量过程中对应有用测量信息的噪声, 信息全集与测量信息集的关系见图 1.

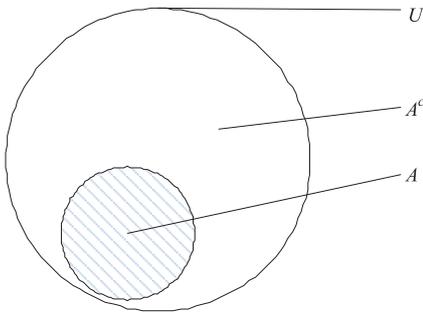


图 1 信息全集与测量信息集的关系

Fig. 1 The relationship diagram between the information collected and the measurement information collected

根据⑧式, 定义 A 为满足

$$(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) \in U$$

$$2^{-n(H(\xi) - \varepsilon)} \geq P(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) \geq 2^{-n(H(\xi) + \varepsilon)} \quad (9)$$

的序列集合, 并定义 $|A|$ 为集合 A 中元素数量.

由于 U 是随机变量序列的信息全集, 由其概率空间的完备性可知 $\sum_{\xi \in U} P(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) = 1$.

由于 A 是 U 的子集, 所以

$$\sum_{\xi \in A} P(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) \leq \sum_{\xi \in U} P(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n)$$

又根据⑨式, 得

$$\sum_{\xi \in A} 2^{-n(H(\xi) + \varepsilon)} \leq \sum_{\xi \in U} P(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n)$$

而上式的左端等于 $2^{-n(H(\xi) + \varepsilon)} |A|$, 所以可以

得出 $2^{-n(H(\xi) + \varepsilon)} |A| \leq 1$, 即

$$|A| \leq 2^{n(H(\xi) + \varepsilon)} \quad (10)$$

由⑧式亦可知, $n \rightarrow \infty$ 时, $(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) \in A$ 的概率亦趋于 1, 因此, 对于任意正数 δ 存在 n_0 , 当 $n > n_0$ 时, 有

$$\Pr \left\{ \left| -\frac{1}{n} \log P(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) - H(\xi) \right| < \varepsilon \right\} > 1 - \delta$$

如令 $\delta = \varepsilon$, 则

$$\Pr \{A\} > 1 - \varepsilon \quad (11)$$

要实现对信息全集 U 中所需测量的信息集 A 的全部获取, 只要对信息全集进行有效的描述即可. 对 A 的最短编码的有效描述, 实质就是数模转换器件对应的最低分辨率, 也就是可以取得相应输出数字量的最低位数. 设 $r(\xi^n)$ 代表描述 A 的编码长度, 则其数学期望为

$$E(r(\xi^n)) = \sum_A p(\xi) r(\xi^n)$$

而对应的噪声集为

$$E(r(\xi^n)) = \sum_{A^c} p(\xi) r(\xi^n)$$

因此, 可以得到相应的信噪比为

$$SNR = \frac{\sum_{\xi \in A} p(\xi) r(\xi^n)}{\sum_{\xi \in A^c} p(\xi) r(\xi^n)} \quad (12)$$

又根据⑩式可知, 测量信息集 A 所需的编码长度 $r(\xi^n) \leq n(H(\xi) + \varepsilon)$, 噪声集 A^c 的编码长度可以定义为 $r(\xi^n) \leq (n \log |U| + 1)$, 于是得到

$$E(r(\xi^n)) \leq \sum_{\xi \in A} p(\xi) (n(H(\xi) + \varepsilon) + 1) + \sum_{\xi \in A^c} p(\xi) (n \log |U| + 1)$$

上式取 $n(H(\xi) + \varepsilon) + 1$, 是为了保证长度最小并取大于 1 的整数位, 又根据式⑪有

$$\sum_{\xi \in A} p(\xi) (n(H(\xi) + \varepsilon) + 1) \leq n(H(\xi) + \varepsilon) + 1 \quad (13)$$

而噪声集的编码长度

$$\sum_{\xi \in A^c} p(\xi) (n \log |U| + 1) \leq \varepsilon (n \log |U| + 1) \quad (14)$$

由联合式 ⑬⑭ 推导出

$$E(r(\xi^n)) \leq n(H(\xi) + \delta)$$

其中, $\xi = \varepsilon + \varepsilon \log |U| + (1 + \varepsilon)/n$. 只要 ε 和 n 选取得合适, δ 可以任意小, 由此可以得出 A 编码最小长度为 $nH(\xi)$, 也就是至少要使用分辨率为 $nH(\xi)$ 的模数转换器才可以完成输出代码表示. 由上面一系列的推导、计算可以看出, 模数转换的分辨率可以通过对离散信源的信息熵的计算来确定.

4 应用实例

在某测量系统中, 设模数转换器件的输入为连续随机变量 X , 输出的数字量为对称于原点的等间距分布的离散随机变量 $Y = \{s_1, s_2, \dots, s_N\}$, N 为均值为 0, 方差为 $\sigma_n^2/2$ 的高斯白噪声. 根据公式 ⑫ 即可得到图 2 所示的模数转换位数 (Bit)、信噪比和测量信息之间的关系.

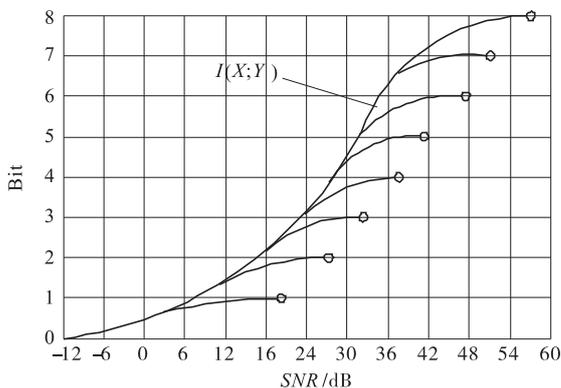


图 2 模数转换位数、信噪比及测量信息关系图
Fig. 2 The relationship diagram of analog-to-digital converter digit, the signal noise rate and measurement information

从图 2 可知, 在模数转换过程中获取的测量信息与模数转换器的分辨率及输入信噪比均有关系, 信噪比越大, 且使用的模数转换器位数越多, 则获取的测量信息也越多; 当测量系统的信噪比较高时, 只有采用足够高的模数转换位数才能保证获取的测量信息足够多.

5 结论

本文以大数定律为基础, 推导出测量信息熵的平均法则, 并利用该法则来进行测量设备数据采集系统中模数转换器分辨率的计算. 从实例的计算结果可以看出, 器件的位数越高, 对应的分辨率越高, 获取的测量信息就越多. 通过本文提出的计算方法可以进行设计前的理论预估, 使得原来靠经验进行器件选择的工作, 在理论上以信息熵的形式给出了依据, 对实际工程设计具有指导意义.

参考文献:

- [1] RODRIGUEZ-NAVARRO D, LAZARO-GALILEA J L, BRAVO-MUNOZ I, et al. Analysis and calibration of sources of electronic error in PSD sensor response [J]. *Sensors*, 2016, 16 (5): 619.
- [2] CHEN C H, HE T, ZHANG Y, et al. Incremental analog-to-digital converters for high-resolution energy-efficient sensor interfaces [J]. *IEEE Journal on Emerging and Selected Topics in Circuits and Systems*, 2015, 5(4):612.
- [3] KIERANS A S, BENNETT G L, MUSSI T C, et al. Characterization of malignancy of adnexal lesions using ADC entropy: Comparison with mean ADC and qualitative DWI assessment [J]. *Journal of Magnetic Resonance Imaging*, 2013, 37(1):164.
- [4] HUGHES M S. Analysis Of digitized waveforms using Shannon Entropy [J]. *Journal of the Acoustical Society of America*, 1993, 93 (2): 892.
- [5] HUGHES M S, MCCARTHY J E, BRUIL-LARD P J, et al. Entropy vs. energy waveform processing: A comparison based on the heat equation [J]. *Entropy*, 2015, 17(6):3518.



引用格式:李学伟,孔力,苏日建,等.低噪声放大器的熵率分析与方法研究[J].轻工学报,2016,31(5):63-68.

中图分类号:TP274;P631.8⁺13 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.5.011

文章编号:2096-1553(2016)05-0063-06

低噪声放大器的熵率分析与方法研究

The analysis of the entropy rate and method research for the low noise amplifier

李学伟¹,孔力¹,苏日建²,马双宝¹

LI Xue-wei¹,KONG Li¹,SU Ri-jian²,MA Shuang-bao¹

1. 华中科技大学 自动化学院,湖北 武汉 430074;

2. 郑州轻工业学院 计算机与通信工程学院,河南 郑州 450001

1. School of Automation, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;

2. College of Computer and Information Sciences, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China

关键词:

线性网络;熵;低噪声放大器

Key words:

linear network; entropy; low noise amplifier

摘要:在熵域内对线性网络进行分析,推导证明了线性网络输入熵与输出熵之间的关系,并给出线性放大器的熵模型,借助线性网络的处理尽最大程度的消除感知信息中的噪声熵,从而提高信源的分辨率.工程实例验证了低噪声放大器中各级的噪声系数对系统总噪声系数和信息量的贡献不同,等效噪声系数越低,多级放大系统的互信息量就越大.

收稿日期:2015-12-23

基金项目:国家自然科学基金项目(61374014)

作者简介:李学伟(1984—),男,河南省卫辉市人,华中科技大学博士研究生,主要研究方向为基于熵的信息测量理论和核磁共振测井方法.

Abstract: It was proved that the linear relationship between input and output entropy, and the entropy model of linear amplifier was given in the entropy domain. The noise entropy of sensor information could be eliminated by the process of the linear network to the greatest extent, so as to improve the resolution of the information source. The engineering example showed the contribution between the system noise coefficient and amount of information were different for all levels noise coefficient in low noise amplifier. The lower the equivalent noise coefficient, the greater the mutual information in the multi-stage amplification system.

0 引言

在信息测量系统中,感知单元的作用是最大程度地获取被测对象的信息熵,但感知单元输出的信号很微弱,分辨率也不高,且含有大量噪声,很难从中提取出信源的信息熵.由文献[1-2]可知,信息测量系统是一个熵减的系统,信源熵是否达到被测对象的最大熵,直接决定了测量质量:一方面是感知单元与信源之间的匹配,另一方面是如何将微弱的信源熵处理成能够直接度量的信源熵.

不少学者对测量系统中线性网络的设计与处理进行了研究. R. Vallée^[3]总结了差分线性系统中输入信息熵与输出信息熵之间的关系. A. H. Zhang^[4]提出基于支持向量回归调节熵函数的方法以实现小功率放大器性能评价,该方法具有收敛速度快、存储空间小等特点. C. E. Shannon^[5]提出滤波器线性网络的熵运算公式. A. Beghdadi 等^[6]设计了基于熵的非线性滤波器. E. Capriotti 等^[7]设计了基于熵的滤波算法,大大提高了同类蛋白质特征识别的灵敏度和全局搜索精度. S. C. Zhu 等^[8]将熵概念引入到降阶滤波器设计中,实现了卡尔曼滤波的准确计算,并提高了灵敏度. J. S. Goldstein 等^[9]基于信息论的思想,设计了多阶维纳滤波器. L. Scharf 等^[10]结合滤波问题和信息熵的特性,设计了一种最大熵和最小误差熵的滤波方法.但这些研究主要集中在将信息熵的概念应用于线性网络的优化处理,或者仅仅在信息熵的层面去讨论线性网络,很难将“信息获取最大化”原则贯穿

于应用设计中.鉴于此,本文拟在熵域内对线性网络进行分析,研究熵率经过线性网络的变化规律,以期总结出噪声系数与信息量之间的关系,为低噪声放大器的设计提供理论参考.

1 信息测量基础

在实际信息测量系统中,许多初始信源的输出往往都是时间连续、取值连续的模拟信号,因此将代表信息不确定性的测度称为连续熵,下面给出其定义.

定义1 对于连续样本空间取值的随机变量 X ,当 X 服从单维概率分布密度函数 $p(x)$ 时, $p(x)$ 连续且满足 $\int_{-\infty}^{+\infty} p(x) dx = 1$,连续熵 $h(X)$ 定义为

$$h(X) = - \int_{-\infty}^{+\infty} p(x) \log p(x) dx$$

定义2 假设信源 X 的连续熵为 $h(X)$,且其平均功率为 P ,则与它具有相同熵的高斯连续信源的平均功率定义为熵功率 σ_X^2 ,其与熵 $h(X)$ 之间满足

$$\sigma_X^2 = \frac{1}{2\pi e} e^{2h(X)}$$

且满足 $\sigma_X^2 \leq P$.

定义3 熵率是指一个随机源(一个持续产生随机变量的随机过程)产生的随时间变化的平均不确定性.设随机过程产生随机变量 X 满足概率分布 $p(x, t)$,其中 t 为时间变量,概率分布连续且满足 $\int_{-\infty}^{+\infty} p(x, t) dx = 1$,则熵率 $h(X, t)$ 定义为

$$h(X, t) = - \int_X p(x, t) \log p(x, t) dx$$

对于平稳随机过程而言,熵率 $h(X, t)$ 与平均符号熵率等价. 根据平均互信息的定义式,平均互信息率 $I_t(X; Y)$ 定义为

$$I_t(X; Y) = h(X, t) - h(X|Y, t)$$

定理 1 设均值矢量为 0 的 N 维独立高斯连续随机矢量 \mathbf{X}^N 的信息熵为 $h(\mathbf{X}^N)$, 功率谱密度函数为 $S_X(e^{j\omega})$, 则它们之间满足

$$h(\mathbf{X}^N) = \frac{N}{2} \ln(2\pi e) + \frac{N}{4\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \ln S_X(\omega) d\omega$$

证明 设 N 维高斯连续随机矢量 \mathbf{X}^N 的概率密度为

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^N |\mathbf{R}|}} \exp \left[-\frac{1}{2} x \mathbf{R}^{-1} x^T \right]$$

其中 \mathbf{R} 为 N 阶协方差矩阵, 且满足埃尔米特 Toeplitz 矩阵, 即

$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} r_0 & r_1 & r_2 & \cdots & r_{N-1} \\ r_1 & r_0 & r_1 & & \\ r_2 & r_1 & r_0 & & \\ \vdots & & & \ddots & \\ r_{N-1} & & & & r_0 \end{bmatrix}$$

其中 $r_{i,j} = r_{|i-j|}$, $i, j = 0, 1, \dots, N-1$.

根据连续信源熵的定义, 有

$$h(\mathbf{X}^N) = E_x \{ \log [p(x)]^{-1} \} = E_x \left\{ \frac{1}{2} \ln(2\pi)^N |\mathbf{R}| + \frac{1}{2} x \mathbf{R}^{-1} x^T \right\}$$

其中, $x \mathbf{R}^{-1} x^T$ 为矩阵 \mathbf{R}^{-1} 的二次型, 根据矩阵二次型迹的性质得

$$h(\mathbf{X}^N) = \frac{1}{2} \ln(2\pi)^N |\mathbf{R}| + \frac{1}{2} \text{tr}(\mathbf{R}^{-1} \mathbf{R}) =$$

$$\frac{1}{2} \ln(2\pi)^N |\mathbf{R}| + \frac{1}{2} \ln e^N = \frac{1}{2} \ln(2\pi e)^N |\mathbf{R}|$$

通过以上计算可以求得随机矢量 \mathbf{X}^N 的熵率为

$$h(X) = \frac{1}{N} h(\mathbf{X}^N) = \frac{1}{2N} \ln(2\pi e)^N |\mathbf{R}| =$$

$$\frac{1}{2} \ln(2\pi e) |\mathbf{R}|^{1/N}$$

即信源的熵功率为

$$P_X = \lim_{N \rightarrow \infty} |\mathbf{R}|^{1/N} \quad (1)$$

依据 Toeplitz 分布定理, 对于任意函数 $f(\cdot)$, 有

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} f(\lambda_i) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(S(e^{j\omega})) d\omega$$

令 $f(\cdot) = \ln(\cdot)$, 得

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} \ln(\lambda_i) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \ln(S(e^{j\omega})) d\omega$$

根据 $\sum_{i=0}^{N-1} \ln(\lambda_i) = \ln(\lambda_0) + \ln(\lambda_1) + \cdots +$

$$\ln(\lambda_{N-1}) = \ln \prod_{i=0}^{N-1} \lambda_i, \text{ 得}$$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left[\ln \prod_{i=0}^{N-1} \lambda_i \right]^{1/N} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \ln(S(e^{j\omega})) d\omega \quad (2)$$

其中, $S(e^{j\omega})$ 表示功率谱密度函数, λ_i 为协方差矩阵 \mathbf{R} 的特征值, 根据矩阵特征值性质有

$$|\mathbf{R}| = \prod_{i=0}^{N-1} \lambda_i$$

根据式 (1)(2) 得

$$P_X = \exp \left[\frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \ln(S_X(e^{j\omega})) d\omega \right]$$

即 N 维独立随机矢量 \mathbf{X}^N 的熵为

$$h(\mathbf{X}^N) = \frac{N}{2} \ln(2\pi e P_X) =$$

$$\frac{N}{2} \ln(2\pi e) + \frac{N}{4\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \ln(S_X(e^{j\omega})) d\omega$$

证毕.

2 线性网络信息熵分析

定理 3 线性网络熵定理: N 维独立随机矢量 \mathbf{X}^N , 经过传递函数为 $K(\omega)$ 的线性网络后, 输出熵为

$$h(\mathbf{Y}^N) = h(\mathbf{X}^N) + \frac{1}{4\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \log |K(\omega)|^2 d\omega$$

证明 线性网络的信息熵模型如图 1 所示. 根据定理 1 可知

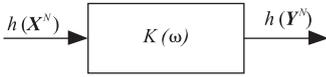


图1 线性网络的信息熵模型

Fig.1 The information entropy model of the linear network

$$P_X = \exp\left[\frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \ln(S_X(e^{j\omega})) d\omega\right]$$

又因为线性网络的输入功率谱密度与输出功率谱密度存在关系式

$$S_Y(e^{j\omega}) = |K(\omega)|^2 S_X(e^{j\omega}) \quad (3)$$

则

$$P_Y = \lim_{N \rightarrow \infty} |R|^{\frac{1}{N}} = \exp\left[\frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \ln(S_Y(e^{j\omega})) d\omega\right]$$

将式(3)带入上式得

$$P_Y = \exp\left[\frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \ln(S_X(e^{j\omega}) |K(\omega)|^2) d\omega\right] =$$

$$P_X \cdot \exp\left[\frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \ln |K(\omega)|^2 d\omega\right]$$

因此,可以求得随机矢量 Y^N 的信息熵为

$$h(Y^N) =$$

$$\frac{1}{2} \ln(2\pi e)^N + \frac{1}{2} \ln |P_Y| = \frac{1}{2} \ln(2\pi e)^N +$$

$$\frac{1}{2} \ln\left\{P_X \cdot \exp\left[\frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \ln |K(\omega)|^2 d\omega\right]\right\} =$$

$$\frac{N}{2} \ln(2\pi e) + \frac{1}{2} \ln P_X + \frac{1}{4\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \ln |K(\omega)|^2 d\omega$$

最终得

$$h(Y^N) = h(X^N) + \frac{1}{4\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \ln |K(\omega)|^2 d\omega$$

证毕.

3 放大器的熵模型

对于高斯分布信源,其熵功率即等于信源的方差,且高斯分布具有最大相对熵. N 维独立高斯分布信源的熵为

$$h(X) = \frac{1}{2} \ln(2\pi e P_X) = \frac{1}{2} \ln(2\pi e \sigma_x^2)$$

其中 $P_X = \sigma_x^2$ 代表随机变量的熵功率.

令线性网络传递函数 $K(\omega)$ 的信息熵 $h(K) = \frac{1}{2} \ln \sigma_k^2$, 其中 σ_k^2 代表线性网络贡献的熵功率.

当 $|K(\omega)|^2 \geq 1$ 时,线性网络等效为典型的放大环节. 此时,输出熵 $h(Y) = h(X) + h(K)$, 其熵集合表示如图 2a) 所示.

在放大环节中,属于熵率增加类型,其等效熵运算模型如图 2b) 所示. 则放大环节获取的信息量为

$$I(X; Y) = h(Y) - h(K) = h(X) =$$

$$\frac{1}{2} \ln(2\pi e \sigma_x^2) =$$

$$\frac{1}{2} \ln(2\pi e \sigma_y^2) - \frac{1}{2} \ln(\sigma_k^2)$$

即

$$\frac{1}{2} \ln(2\pi e \sigma_x^2) = \frac{1}{2} \ln(2\pi e \frac{\sigma_y^2}{\sigma_k^2})$$

可以得到输入熵功率 σ_x^2 和输出熵功率 σ_y^2 的关系式为 $\sigma_y^2 = \sigma_x^2 \cdot \sigma_k^2$.

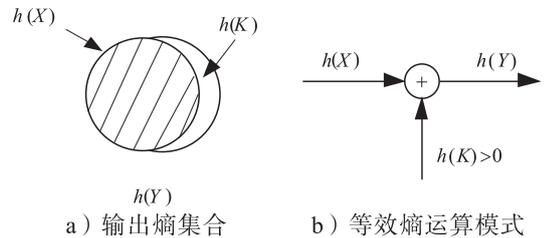


图2 放大环节的熵运算模型

Fig.2 The entropy calculation model of amplification

4 应用示例

在核磁共振测井仪中,由于回波信号非常微弱(纳伏级),信噪比低,因此设计一款低噪声放大滤波器,从被噪声淹没的信号中提取回波信息成为关键. 在实际工作中通常用噪声系数 F 作为衡量噪声质量的指标,本文从信息层面上对级联放大系统噪声系数进行分析和描

述. 线性放大系统等效熵模型如图 3 所示, 其中 $K_p = K_1 K_2 K_3$ 为系统的总增益.

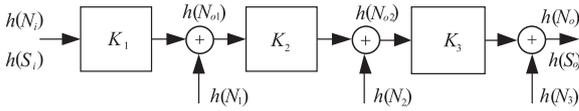


图 3 线性放大系统等效熵模型

Fig. 3 The equivalent entropy model of linear amplification system

首先, 依据 Friis 定义, 噪声系数等于输入级信噪比除以输出级信噪比, 有

$$F = \frac{\frac{P_{si}}{P_{ni}}}{\frac{P_{so}}{P_{no}}} = \frac{P_{no}}{K_p P_{ni}}$$

其中, 系统输出端总的噪声功率 $P_{no} = K_1 K_2 K_3 P_{ni} + K_2 K_3 P_{n_1} + K_3 P_{n_2} + P_{n_3}$, P_{ni} 为系统输入端噪声功率; $P_{n_1}, P_{n_2}, P_{n_3}$ 分别为各级内部等效噪声功率(作用在各级输出端), 系统的总增益 $K_p = \frac{P_{so}}{P_{si}}$, 带入得

$$F = 1 + \frac{P_{n_1}}{K_1 P_{ni}} + \frac{P_{n_2}}{K_1 K_2 P_{ni}} + \frac{P_{n_3}}{K_1 K_2 K_3 P_{ni}} \quad (4)$$

令第一级噪声系数为

$$F_1 = \frac{P_{n_1 o}}{K_1 P_{ni}} = 1 + \frac{P_{n_1}}{K_1 P_{ni}} \Rightarrow \frac{P_{n_1}}{K_1 P_{ni}} = F_1 - 1 \quad (5)$$

令第二级噪声系数为

$$F_2 = \frac{P_{n_2 o}}{K_2 P_{ni}} = 1 + \frac{P_{n_2}}{K_2 P_{ni}} \Rightarrow \frac{P_{n_2}}{K_2 P_{ni}} = F_2 - 1 \quad (6)$$

令第三级噪声系数为

$$\frac{P_{n_3}}{K_3 P_{ni}} = F_3 - 1 \quad (7)$$

分别将式 (5) — (7) 带入式 (4) 得

$$F = 1 + (F_1 - 1) + \frac{(F_2 - 1)}{K_1} + \frac{(F_3 - 1)}{K_1 K_2} = F_1 + \frac{(F_2 - 1)}{K_1} + \frac{(F_3 - 1)}{K_1 K_2}$$

其次, 线性放大系统熵模型的简化形式如

图 4 所示.

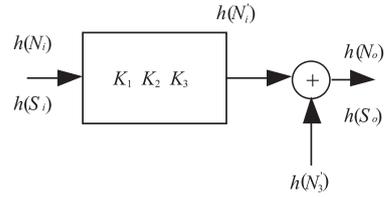


图 4 线性放大系统简化熵模型

Fig. 4 The simplified entropy model of linear amplification system

系统输出总噪声熵为

$$h(N_o) = \frac{1}{2} \ln 2\pi e P_{no}$$

系统每一级引入的等效噪声熵为

$$h(N'_3) = \frac{1}{2} \ln 2\pi e P'_n$$

其中 $P'_n = K_2 K_3 P_{n_1} + K_3 P_{n_2} + P_{n_3}$. 则系统噪声信息量为

$$I(N_i; N_o) = h(N_o) - h(N'_3) = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{P_{no}}{P'_n} \right) =$$

$$\frac{1}{2} \ln \left(1 + \frac{K_1 K_2 K_3 P_{ni}}{K_2 K_3 P_{n_1} + K_3 P_{n_2} + P_{n_3}} \right) = \frac{1}{2} \ln \left(1 + \frac{1}{\frac{P_{n_1}}{K_1 P_{ni}} + \frac{P_{n_2}}{K_1 K_2 P_{ni}} + \frac{P_{n_3}}{K_1 K_2 K_3 P_{ni}}} \right)$$

分别将式 (5) — (7) 带入上式得

$$I(N_i; N_o) = \frac{1}{2} \ln \left[1 + \frac{1}{(F_1 - 1) + \frac{F_2 - 1}{K_1} + \frac{F_3 - 1}{K_1 K_2}} \right]$$

当 $F_1 \geq 1, K_1, K_2 \gg 1$ 时, 上式有

$$I(N_i; N_o) \approx \frac{1}{2} \ln \left(1 + \frac{1}{F_1 - 1} \right)$$

最后, 令 $P_{ni} = P_{si}$ 作为输入信息功率, 则得多级放大系统的互信息量为

$$I(S_i; S_o) = \frac{1}{2} \ln \left(1 + \frac{K_1 K_2 K_3 P_{si}}{K_2 K_3 P_{n_1} + K_3 P_{n_2} + P_{n_3}} \right) = \frac{1}{2} \ln \left(1 + \frac{1}{\frac{P_{n_1}}{K_1 P_{si}} + \frac{P_{n_2}}{K_1 K_2 P_{si}} + \frac{P_{n_3}}{K_1 K_2 K_3 P_{si}}} \right)$$

当 $F_1 \geq 1, K_1, K_2 \gg 1$ 时,有

$$I(S_i; S_o) \approx \frac{1}{2} \ln \left(1 + \frac{K_1 P_{si}}{P_{n_1}} \right)$$

以上推导计算表明:

1) 各级的噪声系数对系统总噪声系数和信息量的贡献不同,第一级贡献最大。

2) 为了使第一级的噪声系数减小到最低,须对信源与放大系统进行噪声匹配。

3) 因为 $F \geq 1$, 进行归零化处理, 令 $F' = F - 1$ 为等效噪声系数, $0 < F' < \infty$, 则有

$$I(S_i; S_o) = \frac{1}{2} \ln \left[1 + \frac{1}{F'_1 + \frac{F'_2}{K_1} + \frac{F'_3}{K_1 K_2}} \right] = \frac{1}{2} \ln \left(1 + \frac{1}{F'_1} \right)$$

等效噪声系数 F' 对信息传输性能的影响见图5。由图5可见,当等效噪声系数越低时,多级放大系统的互信息量就越大。

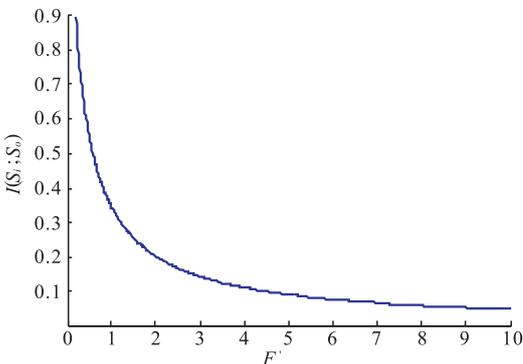


图5 噪声系数与信息量的关系

Fig. 5 The relationship between noise coefficient and the amount of information

5 结语

本文在连续信源熵的基础上,推导证明线性网络输入熵与输出熵之间的关系,并总结线性网络的典型环节如放大器的熵模型,结合应用在核磁共振测井中的低噪声前置放大器模块,验证了低噪声放大器中噪声系数和获取信息量之间的关系,为低噪声放大器的设计提供指导和帮助。

参考文献:

- [1] 苏日建. 信息测量系统及其若干问题的研究[D]. 武汉:华中科技大学,2010.
- [2] 马双宝. 基于熵的信息测量系统建模方法研究[D]. 武汉:华中科技大学,2013.
- [3] VALLÉE R. Information entropy and state observation of a dynamical system [C] // Uncertainty in Knowledge-Based Systems, Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 1987: 403.
- [4] ZHANG A H. Research on amplifier performance evaluation based on support vector regression adjustable entropy function [J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2011, 32(2): 295.
- [5] SHANNON C E. A mathematical theory of communication [J]. The Bell System Technical Journal, 1948, 27(3): 379.
- [6] BEGHADADI A, KHELLAF A. A noise-filtering method using a local information measure [J]. IEEE Transactions on Image Processing, 1997, 6(6): 879.
- [7] CAPRIOTTI E, FARISELLI P I, CASADIO R. A Shannon entropy-based filter detects high-quality profile-profile alignments in searches for remote homologues [J]. Proteins, 2004, 54(2): 351.
- [8] ZHU S C, WU Y N, MUMFORD D. Filters, random fields and maximum entropy (FRAME): Towards a unified theory for texture modeling [J]. International Journal of Computer Vision, 1998, 27(2): 107.
- [9] GOLDSTEIN J S, REED I S, SCHARF L L. A multistage representation of the Wiener filter based on orthogonal projections [J]. IEEE Transactions on Information Theory, 1998, 44(7): 2943.
- [10] SCHARF L, Thomas J K. Wiener filters in canonical coordinates for transform coding, filtering, and quantizing [J]. IEEE Transactions on Signal Processing, 1998, 46(3): 647.



引用格式:袁培,付云飞,郝亚萍,等.基于 Sierpinski carpet 模型的多孔介质迂曲度计算[J].轻工学报,2016,31(5):69-74.

中图分类号:O351 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.5.012

文章编号:2096-1553(2016)05-0069-06

基于 Sierpinski carpet 模型的多孔介质迂曲度计算

Calculation of tortuosity porous media based on Sierpinski carpet model

袁培,付云飞,郝亚萍,王建军,吕彦力

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

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

关键词:

多孔介质;迂曲度;分形;孔隙率;最小孔隙;分形维数

Key words:

porous media;
tortuosity; fractal;
porosity; smallest
pores; fractal dimension

摘要:基于精确自相似 Sierpinski carpet 分形模型,通过求解控制体的迂曲度分布函数,研究了平均迂曲度与孔隙率、最小孔隙特征长度和分形维数的函数关系。结果表明:迂曲度与孔隙率服从 $\overline{\Gamma}_n = \frac{3}{2} - \frac{1}{2}\varphi$ 的计算规律;最小孔隙特征长度、分形维数、欧几里得空间维数共同决定了物体内部空间的复杂程度;多孔介质内部流线迂曲度随孔隙率增大而减小,随最小孔隙特征长度、分形维数的减小而增大。

收稿日期:2015-09-21 修回日期:2016-03-06

基金项目:国家自然科学基金项目(51476148,21446011);郑州市科技攻关项目(141PPTGG418)

作者简介:袁培(1982—),男,河南省南阳市人,郑州轻工业学院讲师,博士,主要研究方向为工程热物理。

Abstract: Based on the exact self-similar fractal Sierpinski carpet model, it has been studied that the functional relationship of average tortuosity and porosity, and the functional relationship average tortuosity and minimum pore characteristic length and the fractal dimension by solving the distribution function of tortuosity of the control body. The results showed the tortuosity and porosity calculation obey the rule of $\overline{\Gamma}_n = \frac{3}{2} - \frac{1}{2}\varphi$; the minimum pore characteristic length, the fractal dimension and Euclidean space dimension determine the complexity of the internal space of object; the tortuosity of porous media flow lines decreases with the increasing of the internal porosity and increases with the decreasing of the smallest pores characteristic length and pore fractal dimension.

0 引言

在农产品干燥机理的研究中,流体在生物物质多孔介质中的运输特性,如渗透性、扩散性和导热性受到广泛的关注^[1-7],多孔介质内部流线的迂曲度是影响这些运输特性的重要参数。目前,获取多孔介质材料内部的迂曲度通常采用实验测量、数值模拟和理论分析三种方法。A. M. Attia 等^[8-10]通过实验手段得出迂曲度经验关联式。P. Sen 等^[10]通过实验手段测得流体流过球形颗粒沉淀物流线的迂曲度,并得出经验关联式。但这些关联式受实验周期较长、实验装置复杂等条件限制,应用范围有限。

近年来,随计算机计算能力的提高,一些学者采用数值模拟的方法来研究多孔介质内部流线迂曲度。其中 A. Koponen 等^[11-12]采用自动格子气(LG)法总结了不同适用范围的经验关联式,得出二维多孔介质中牛顿不可压缩流体缓慢流动的迂曲度关联式。但这些关联式由于均存在物理意义不明晰的经验常数和极端孔隙率下不符合物理常识等问题,使这些关联式在应用时受到限制。

一些文献通过理论分析方法获得简单几何结构多孔介质内部流线的迂曲度,其中文献[13-17]分别通过分析的方法得出了各自模型下的流线迂曲度。但这种方法只能对简单、规则的几何结构求解,并且在极端孔隙率情况下,会出现结果与实验结果偏差较大的情况。

针对以上问题,许多学者根据多孔介质孔隙尺度和表面分布特性服从分形标度律等规律并基于自相似分形图形方法,提出了多孔介质迂曲度的计算公式^[18-19],其中, J. H. Li 等^[20]基于精确自相似分形图形得出多孔介质迂曲度计算公式,为研究多孔介质内部流线迂曲度提供了新的途径。

由于自然界中存在大量与 Sierpinski carpet 模型有相似结构的现象,本文拟基于精确自相似的 Sierpinski carpet 模型,考虑分形维数与孔隙的影响,给出包含更多信息的一般迂曲度计算式,并分析孔隙率、分形维数和最小孔隙等因素对迂曲度的影响,以期多孔介质中流线迂曲度的计算提供一条新的途径。

1 流线迂曲度的分段计算

迂曲度通常定义为^[21]

$$\Gamma = L_t/L_e \quad (1)$$

其中, L_t 为流体流线的实际长度, L_e 为沿宏观压力方向上的直线长度或特征长度。

流线迂曲度的分段计算示意图如图 1 所示。将 L_e 分为 n 段,长度分别为 $L_{e1}, L_{e2}, \dots, L_{en}$, 每段对应流线长度为 $L_{t1}, L_{t2}, \dots, L_{tn}$, 可知

$$L_e = \sum_{i=1}^n L_{ei} \quad (2)$$

$$L_t = \sum_{i=1}^n L_{ti} \quad (3)$$

将式 ②③ 带入式 ① 可得

$$\Gamma = \frac{\sum_{i=1}^n L_{ti}}{\sum_{i=1}^n L_{ei}} \quad (4)$$

由式 ① 可得每段流线的迂曲度为

$$\Gamma_i = L_{ti}/L_{ei} \quad (5)$$

令 $K_i = L_{ei}/L_e$, 将式 ⑤ 带入式 ④ 可得

$$\Gamma = \sum_{i=1}^n K_i \Gamma_i \quad (6)$$

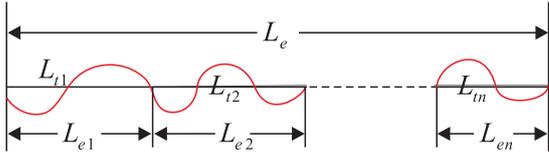


图 1 流线迂曲度的分段计算示意图

Fig. 1 Schematic plot of flow lines tortuosity piecewise calculation

2 基于 Sierpinski carpet 模型多孔介质迂曲度

2.1 Sierpinski carpet 生长过程

二维 Sierpinski carpet 生成过程如图 2 所示. 由图 2 根据自相似性可知, 第 $n+1$ 阶 Sierpinski carpet 的生成过程, 可以看作围绕边长为 $L/3$ 的中心骨架放置 6 个缩小 3 倍的第 n 阶图形(下文默认 Sierpinski carpet 边长为 1).

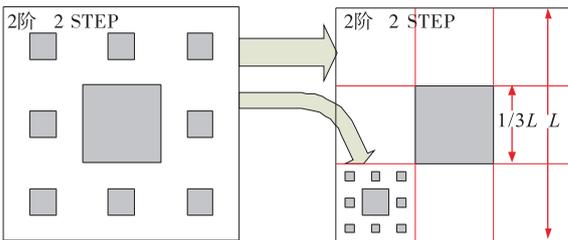


图 2 二维 Sierpinski carpet 生成过程

Fig. 2 Generative process of two-dimensional Sierpinski carpet

2.2 Sierpinski carpet 内部流线迂曲度推导与分析

在不考虑流动边界层厚度的情况下, Sierpinski carpet 多孔介质的中流线如图 3 所示. 由图 3 可知, 第 $n+1$ 阶 Sierpinski carpet 迂曲度

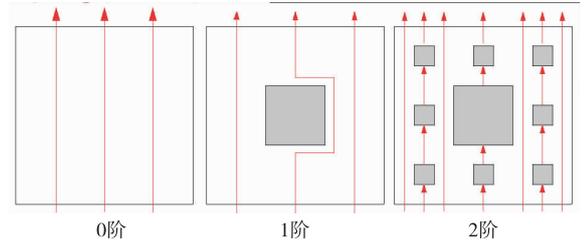


图 3 二维 Sierpinski carpet 流线示意图

Fig. 3 Schematic plot of streamline of two-dimensional Sierpinski carpet

Γ_{n+1} 可由 Γ_n 经式 ⑥ 表示为

$$\Gamma_{n+1} = \begin{cases} \Gamma_n(3x+1) & -\frac{1}{2} \leq x < -\frac{1}{6} \\ \frac{2}{3}\Gamma_n(3x) + \frac{1}{3}g(x) & -\frac{1}{6} \leq x \leq \frac{1}{6} \\ \Gamma_n(3x-1) & \frac{1}{6} < x \leq \frac{1}{2} \end{cases}$$

其中, $\Gamma_0, g(x)$ 服从以下分布:

$$\begin{cases} \Gamma_0 = 1 & -\frac{1}{2} \leq x \leq \frac{1}{2} \\ g(x) = -6|x| + 2 & -\frac{1}{6} \leq x \leq \frac{1}{6} \end{cases}$$

对 $\Gamma_0, g(x)$ 计算可得 $\overline{\Gamma_0} = \int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} dx = 1$,

$$\overline{g(x)} = \int_{-\frac{1}{6}}^{\frac{1}{6}} g(x) dx = \frac{1}{2}.$$

记 $\overline{\Gamma_{n+1}} = \int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \Gamma_{n+1}(x) dx$ 为 $n+1$ 阶

Sierpinski carpet 的平均迂曲度, 对 $\overline{\Gamma_{n+1}}$ 计算得

$$\overline{\Gamma_{n+1}} = \frac{8}{9} \overline{\Gamma_{n+1}} + \frac{1}{3} \overline{g(x)} \quad (7)$$

式 ⑦ 经运算可得

$$\overline{\Gamma_n} = \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \left(\frac{8}{9} \right)^n \quad (8)$$

同时, 可方便地计算得到 n 阶 Sierpinski carpet 的孔隙率为

$$\varphi = \left(\frac{8}{9} \right)^n \quad (9)$$

将式 ⑨ 带入式 ⑧ 得

$$\overline{\Gamma_n} = \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \varphi \quad (10)$$

从式⑩可以看出, Sierpinski carpet 迂曲度随孔隙率增加而减小。

图4将式⑩与其他若干个迂曲度计算公式进行了对比, 可以看出, 式⑩在高孔隙率(0.75 < φ < 1)下可很好地符合其他迂曲度计算公式. 这是因为, 低孔隙率意味着控制体内含有大量结构尺寸较小的颗粒或骨架, 这时流动边界层的厚度、湍流等流动现象的特征长度相较最小孔隙特征长度已经不可忽略, 致使式⑩的偏差较大。

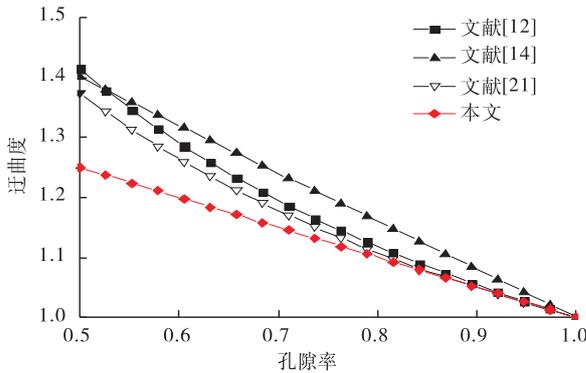


图4 若干迂曲度计算公式对比
Fig.4 Comparisons among the calculative equations of tortuosity

3 迂曲度与最小孔隙特征长度和分形维数关系分析

文献[22]给出了描述和计算分形维数的公式

$$D_f = \ln N(\varepsilon) / \ln(1/\varepsilon) \quad \text{⑪}$$

式中, D_f 为分形维数, $N(\varepsilon)$ 为一个物体的质量、体积、面积或曲线长度, ε 为测量的长度。

通过计算可得 Sierpinski carpet 的分形维数为 $D_f = \log_3 8$, 则在 Sierpinski carpet 中孔隙率

$$\varphi = \varepsilon^{d_E} N(\varepsilon) \quad \text{⑫}$$

式中, d_E 为欧几里得空间维数。

将式⑪代入式⑫得

$$\varphi = \varepsilon^{d_E - D_f} \quad \text{⑬}$$

在 Sierpinski carpet 中, 最小孔隙特征长度 $\lambda_{\min} = \varepsilon$, 式⑬可变为

$$\varphi = \lambda_{\min}^{d_E - D_f} \quad \text{⑭}$$

将式⑭代入式⑩可得

$$\overline{\Gamma}_n = \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \lambda_{\min}^{d_E - D_f} \quad \text{⑮}$$

分析公式⑮可知: 最小孔隙特征长度、分形维数、欧几里得空间维数共同决定了物体内部空间的复杂程度。

图5为式⑮的曲面图. 由图5可以看出, 基于 Sierpinski carpet 模型的多孔介质内部流线迂曲度, 随最小孔隙特征长度的减小而增大, 流线迂曲度越大, 多孔介质内部的孔隙越复杂. 在极端条件下, 当最小孔隙特征长度为0时, 内部流线迂曲度为1.5, 此时控制体被颗粒或骨架填满, 流体不能从控制体内部流过, 只能沿着控制体边界绕流到控制体另一侧, 而1.5正是流体沿正方形边界流动的平均迂曲度; 当最小孔隙特征长度为1时, 内部流线迂曲度为1, 控制体内部没有颗粒或骨架阻碍流体流动, 流体沿直线流过控制体。

以分形维数作为变量时, 随分形维数的减小, 多孔介质内部流线迂曲度增大, 孔隙所占的

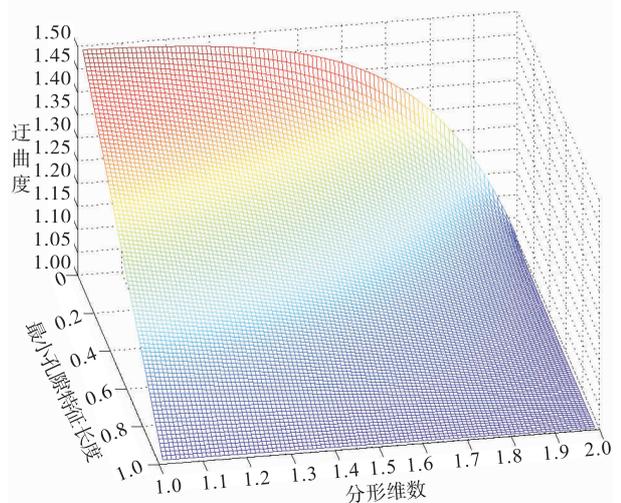


图5 式⑮曲面图

Fig.5 Surface plots of equation ⑮

面积减小,控制体内的颗粒或骨架越多,内部流线所经路径越长.在极端情况下,孔隙占满了整个控制体积,这时的流线迂曲度为 1,流体可沿直线流过控制体;当分形维数为 1 时($D_f = d_E - 1$),意味着整个控制体被颗粒或骨架充满,流线迂曲度为 1.5,也就是说流体沿控制体边缘绕流到控制体另一侧,而 1.5 正是流体沿正方形边界流动的平均迂曲度.

4 结论

本文基于精确自相似 Sierpinski carpet 模型推导出具有明确意义的多孔介质内部流线迂曲度一般计算式,研究了平均迂曲度与孔隙率、最小孔隙特征长度和分形维数的关系,结论如下.

1) 迂曲度与孔隙率服从 $\overline{\Gamma}_n = \frac{3}{2} - \frac{1}{2}\varphi$ 的计算规律,多孔介质内部流线迂曲度随孔隙率增加而减小.当孔隙率为 1 时,流线平均迂曲度为 1,流体沿直线流过控制体;当孔隙率为 0 时,流线平均迂曲度为 1.5,控制体为实体.

2) 最小孔隙特征长度、分形维数、欧几里得空间维数共同决定了物体内部空间的复杂程度,内部流线迂曲度随最小孔隙特征长度、分形维数的减小而增大.

参考文献:

- [1] MASIS-MELENDÉZ F, DEEPAGODA T K K C, De JONGE L W, et al. Gas diffusion-derived tortuosity governs saturated hydraulic conductivity in sandy soils [J]. *Journal of Hydrology*, 2014, 512: 388.
- [2] IWANEK M, KRUKOWSKI I, WIDOMSKI M, et al. Effect of the van Genuchten model tortuosity parameter on hydraulic conductivity calculations [M] // PAWLOWSKI A, PAWLOWSKI L, DUDZINSKA M R. *Environmental Engineering* III, Boca Raton: CRC Press, 2010: 447 - 454.
- [3] YANG C, NAKAYAMA A. A synthesis of tortuosity and dispersion in effective thermal conductivity of porous media [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2010, 53 (15/16): 3222.
- [4] MOLDRUP P, DEEPAGODA T K K C, HAMAMOTO S, et al. Structure-dependent water-induced linear reduction model for predicting gas diffusivity and tortuosity in repacked and intact soil [J]. *Vadose Zone Journal*, 2013, 12(3): 1.
- [5] BONILLA M R, BHATIA S K. Diffusion in pore networks: effective self-diffusivity and the concept of tortuosity [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(7): 3343.
- [6] DEEPAGODA T K K C, MOLDRUP P, SCHJONNING P, et al. Variable pore connectivity model linking gas diffusivity and air-phase tortuosity to soil matric potential [J]. *Vadose Zone Journal*, 2012, 11(1): 120.
- [7] CECEN A, WARGO E A, HANNA A C, et al. 3-D microstructure analysis of fuel cell materials: spatial distributions of tortuosity, void size and diffusivity [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159(3): 299.
- [8] ATTIA A M. Effects of petrophysical rock properties on tortuosity factor [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2005, 48 (3): 185.
- [9] BOUDREAU B P. The diffusive tortuosity of fine-grained unlithified sediments [J]. *Geochimica ET Cosmochimica Acta*, 1996, 60(16): 3139.
- [10] SEN P, SCALA C, COHEN M. A self-similar model for sedimentary rocks with application to the dielectric constant of fused glass beads [J]. *Geophysics*, 1981, 46(5): 781.
- [11] KOPONEN A, KATAJA M, TIMONEN J. Tortuous flow in porous media [J]. *Physical Review*

- E, 1996, 54(1): 406.
- [12] KOPONEN A, KATAJA M, TIMONEN J. Permeability and effective porosity of porous media [J]. *Physical Review E*, 1997, 56(3): 3319.
- [13] Westhuizen J, Du Plessis J P. Quantification of unidirectional fiber bed permeability [J]. *Journal of Composite Materials*, 1994, 28(7): 619.
- [14] YU B M, LI J H. A geometry model for tortuosity of flow path in porous media [J]. *Chinese Physics Letters*, 2004, 21(8): 1569.
- [15] WU M J, YU B M, ZHANG B, et al. A geometry model for tortuosity of streamtubes in porous media with spherical particles [J]. *Chinese Physics Letters*, 2005, 22(6): 1464.
- [16] YUN M, YU B, XU P, et al. Geometrical models for tortuosity of streamlines in three-dimensional porous media [J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2006, 84(3): 301.
- [17] KOU J L, TANG X M, ZHANG H Y, et al. Tortuosity for streamlines in porous media [J]. *Chinese Physics B*, 2012, 21(4): 364.
- [18] 郁伯铭. 多孔介质输运性质的分形分析研究进展 [J]. *力学进展*, 2003(3): 333.
- [19] 陈永平, 施明恒. 基于分形理论的多孔介质导热系数研究 [J]. *工程热物理学报*, 1999(5): 608.
- [20] LI J H, YU B M. Tortuosity of flow paths through a Sierpinski Carpet [J]. *Chinese Physics Letters*, 2011, 28(3): 1.
- [21] DULLIEN F. Porous media: fluid transport and pore structure [M]. New York: Academic Press, 1979.
- [22] MANDELBROT B B. The fractal geometry of nature [M]. New York: W H Freeman and Company, 1982.

(上接第 62 页)

- [6] SCHMID H, SIGEL S, PASTRE M, et al. An internally non-linear ADC for a Sigma Delta accelerometer loop [C] // *Proceedings of 2010 IEEE International Symposium on Circuits and Systems*, Piscataway: IEEE, 2010: 2155.
- [7] 王隽骧, 严士健, 刘秀芳. 概率论基础 [M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [8] COVER T M, THOMAS J A. Elements of information theory [M]. New York: Wiley-Interscience, 1991.
- [9] BREIMAN L. The individual ergodic theorems of information theory [J]. *Ann Math Stat*, 1957, 28: 809.
- [10] MOY S C. Generalization of Shannon-McMillan theorem [J]. *Pacific Journal of Mathematics*, 1961(11): 705.
- [11] KIEFFER J C. A simple proof of the Moy-Perez generalization of the Shannon-McMillan theorem [J]. *Pacific J Math*, 1974, 51: 203.
- [12] OREY S. On the Shannon-Perez-Moy theorem [J]. *Contemp Math*, 1985, 41: 319.
- [13] 孙传友. 现代检测技术及仪表 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2006.



引用格式:王刚,何世权.立式升降式止回阀的流道优化设计与流阻分析[J].轻工学报,2016,31(5):75-82.

中图分类号:TH134 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.5.013

文章编号:2096-1553(2016)05-0075-08

立式升降式止回阀的流道优化设计与流阻分析

Optimal design and fluid resistance analysis of flow channel of vertical lift check valve

王刚,何世权

WANG Gang, HE Shi-quan

关键词:

立式升降式止回阀;
流道优化设计;流阻
分析

南京工业大学 机械与动力工程学院,江苏 南京 211816

College of Mechanical and Power Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 211816, China

Key words:

vertical lift check valve;
flow channel optical
design; fluid resistance
analysis

摘要:对立式升降式止回阀流道型线进行优化设计,采用 Granville 双参数平方多项式回转体流线型对阀瓣型线进行设计,选用 Granville 尾部型线对导流体型线进行设计.通过解析计算法、数值模拟法和试验验证对优化设计的新流道进行流阻分析,结果表明:新流道的流阻系数比原有流道下降约 47%,且压力分布均匀、梯度小,具有优良的流场特性.

收稿日期:2016-03-16

作者简介:王刚(1988—),男,山东省邹城市人,南京工业大学硕士研究生,主要研究方向为特种阀门开发.

通信作者:何世权(1966—),男,安徽省肥东县人,南京工业大学教授,博士,主要研究方向为化工过程机械、阀门与流体密封和流体机械.

Abstract: Lines plans of flow channel of vertical lift check valve were optimal designed. The lines plan of disc was designed on the basis of Granville double parameters square polynomial. The lines plan of guide shell was designed on the basis of Granville tail curve. According to the analysis of new flow channel by analysis method, numerical simulation and experimental verification, flow resistance coefficient of new flow channel was lower than before by about 47% and pressure distribution was uniform and gradient was tiny as well. It had good channel feature.

0 引言

社会的发展始终离不开能源,进入现代社会,可再生能源日渐枯竭,节能技术越来越受到重视.对于管道系统来说,节能主要体现在降低压力损失上;而对于阀门来说,降低阀门流阻系数是一种较为有效可行的节能方法^[1-2].

一般来说,降低立式升降式止回阀的流阻系数,可以通过对阀门内部流道优化来实现.阀门内部流道由阀瓣、导流体和阀体内壁构成(见图1).所以,止回阀流道的优化设计可以分为三部分,包括阀瓣型线设计、导流体型线设计和阀体内壁型线设计.

阀门流道的型线设计非常繁琐复杂,目前还没有一种通用的而且足够精确的方法.实际上,当阀瓣完全开启时,阀瓣和导流体组成了一个回转体.在工程应用中,流线型回转体具有优良的流场特性,而且几何形状简单.而流线型回转体的型线设计对于降低流体阻力、改善流场

特性直接而有效,并且不需附加额外的部件,相比其他的改进方法更具优势^[3].本文拟对立式升降式止回阀流道进行优化设计,并进行流阻分析,以期提出一种新的设计思路,供业界参考.

1 阀瓣型线设计

立式升降式止回阀的阀瓣和导流体结构紧凑,由其闭合而组成的型线是一种没有平行中体的回转体型线^[4].可以将其型线分为入流段(即阀瓣)和出流段(即导流体)两部分.

1.1 量纲转换

设阀瓣和导流体闭合后的总长度为 L ,入流段长为 L_H ,出流段长为 L_T ,最大直径为 D .取坐标原点位于阀瓣底端, Y 轴沿阀瓣和导流体的轴线向上, X 轴垂直于 Y 轴向右,回转体型线坐标系见图2. (X, Y) 表示线型上某一点的坐标.通过转换关系式①②对有量纲坐标 X, Y 进行转换,转换后的坐标以 (x, y) 表示.

入流段:

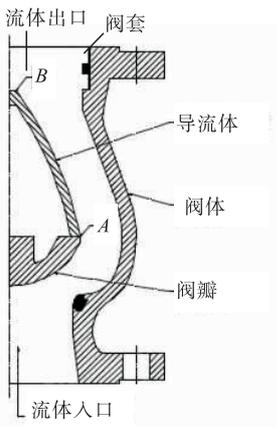


图1 立式升降式止回阀内部流道

Fig.1 The flow channel of vertical lift check valve

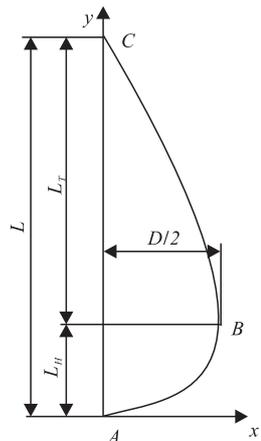


图2 回转体型线坐标系

Fig.2 The coordinate of the curve of solid of revolution

$$\begin{cases} y = Y/L_H \\ x = 2X/D \end{cases} \quad (1)$$

出流段:

$$\begin{cases} y = (L - Y)/(L - L_H) = \frac{L - Y}{L_T} \\ x = 2X/D \end{cases} \quad (2)$$

1.2 阀瓣的数学线型

理论上,任何曲线都可以被多项式近似描述,但若要取得足够的精度,则需要多阶的多项式,计算非常复杂繁琐. P. S. Granville^[5]通过长期的努力,提出了将线性方程分段表示的理论,可以将回转体线型分段建立多项式,通过边界条件将各段连接起来.

阀瓣的线型选择 Granville 圆头回转体线型双参数平方多项式,即

$$x^2 = f(y) = r_0 R(y) + k_{s1} K_{s1}(y) + Q(y) \quad (3)$$

其中

$$R(y) = 2y(y - 1)^4$$

$$K_{s1}(y) = \frac{1}{3}y^2(y - 1)^3$$

$$Q(y) = 1 - (y - 1)^4(4y + 1)$$

式中, r_0 是数学线型在 $y = 0$ 处的曲率半径; k_{s1} 是数学线型在 $y = 1$ 处的曲率变化率;函数 $Q(y)$ 是主函数,函数 $R(y)$ 是 r_0 的影响函数, $K_{s1}(y)$ 是 k_{s1} 的影响函数.

把各个影响函数代入主函数,整理后可得

$$x^2 = 2r_0y(y - 1)^4 + \frac{1}{3}k_{s1}y^2(y - 1)^3 +$$

$$1 - (4y + 1)(y - 1)^4 = f(y, r_0, k_{s1})$$

1.3 边界条件

1) 零值条件:函数 $f(y, r_0, k_{s1})$ 的值不能小于0,否则无意义,所以

$$x^2 = f(y, r_0, k_{s1}) \geq 0 \quad 0 \leq y \leq 1 \quad (4)$$

仅从上式无法求解 r_0 和 k_{s1} 关于 y 的取值范围.可以借助几何包络线来求 r_0 和 k_{s1} 的取值范围.

2) 单位值条件:由于无量纲化的限制, x 的

值在 $0 \leq y \leq 1$ 的区间内不能大于1,否则无意义.在单位值条件下的约束

$$\begin{cases} x^2 = f(y, r_0, k_{s1}) = 1 \\ \frac{\partial [f(y, r_0, k_{s1}) - 1]}{\partial y} = 0 \end{cases} \quad (5)$$

3) 极值条件:若型线上 x 在 $0 < y < 1$ 区间内存在极小值或者极大值,是不利于降低流阻系数的.

$$\begin{cases} \frac{dx}{dy} = f'(y, r_0, k_{s1}) = 0 \\ \frac{\partial^2 [f(y, r_0, k_{s1}) - 1]}{\partial y^2} = 0 \end{cases} \quad (6)$$

4) 拐点条件:若型线存在拐点,容易引起边界层脱落,不利于降低流阻,故型线不能有拐点.无拐点的包络方程为

$$\begin{cases} x'' = 0 \\ x''' = 0 \end{cases} \quad \text{或} \quad \begin{cases} 2ff'' - f'^2 = 0 \\ f'' = 0 \end{cases} \quad (7)$$

对于方程组(7),由于式中含有 r_0 和 k_{s1} 的乘积项,难以运用传统的解析方法求得 r_0 和 k_{s1} 的参数方程.可以借助数值方法计算,在(0,1)区间内取不同的值 y_i ,求解其对应的 r_{0i} 和 k_{s1i} ,把得出的多对 r_{0i} 和 k_{s1i} 作成曲线,就能获得拐点包络线.

基于零值条件、单位值条件、极值条件和拐点条件,借助方程组(4)~(7),在(0,1)区间内,可以作出4条包络线,其交集为 r_0 和 k_{s1} 的取值范围,见图3.

1.4 型线方程的确定

根据止回阀阀瓣的厚度要求,厚度计算公

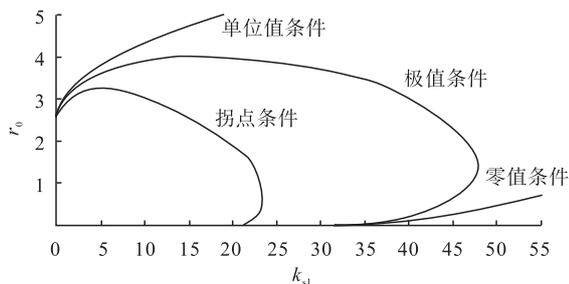


图3 r_0 和 k_{s1} 的取值范围

Fig. 3 Value range of parameters r_0 and k_{s1}

式^[6]为

$$S_B = D_{MP} \sqrt{\frac{KP}{[\sigma_w]}} + C$$

式中, D_{MP} 为密封面平均直径/mm; P 为设计压力/MPa; 结构特征系数 $K=0.3$; $[\sigma_w]$ 为材料的许用弯应力/MPa; C 为厚度的附加量/mm.

阀瓣厚度应满足要求, 则 $L_H > S_B$, 为了保证阀瓣的顺利启闭, 要求其型线不能过于尖锐, 应使 $L_H < D/2$, 参照 GB/T 12233—2006 标准的要求计算后得 $S_B = 14.625$ mm, 所以有 14.625 mm $< L_H < D/2$. 综合考虑止回阀的启闭特性、阀瓣尺寸和流阻特性等多方面因素, 最终确定型线方程的各个参数为: $r_0 = 1.1$ mm, $k_{s1} = 9.5$, $L_H = 43$ mm, 代入式③得

$$x^2 = 1.1R(y) + 9.5K_{s1}(y) + Q(y)$$

将 $Y = Y/L_H$, $x = 2X/D$, $L_H = 43$ mm, $D = 100$ mm 代入上式, 整理得出回转体阀瓣型线的数学表达式为

$$X = 50[(0.0233Y - 1)^3 \cdot (0.019 - 0.0007Y^2 + 1) + 1]^{1/2}$$

2 导流体型线设计

2.1 导流体的数学线型

导流体坐标系见图 2. 导流体型线采用 Granville 尾部方程^[7], 线型方程如下:

$$\frac{X(y)}{L} = \frac{1}{2f_r} [S_i^2 F_1(y) + \left(\frac{1-y_m}{y_m}\right)^2 K_1 F_2(y) + G(y)]^{1/2}$$

其中

$$y = \frac{L-Y}{L_T}$$

$$F_1(y) = -y^2(y-1)^3$$

$$F_2(y) = -y^3(y-1)^2$$

$$G(y) = y^3(6y^2 - 15y + 10)$$

式中, 长细比 $f_r = \frac{L}{D}$; 尾部线型无因次斜率

$S_i = [-2(1-y_m)f_r] \frac{dXL}{dY}$; 最大半径处无因次轴

间值 $y_m = \frac{L_H}{L}$; 最大半径处无因次曲率 $K_1 =$

$$(-2y_m^2 f_r) \frac{d^2 X(L_H)}{dY^2} L.$$

2.2 物理边界条件

对于导流体的流线型回转体型线, 其物理边界条件为

$$X(L_H) = D/2$$

$$X'(L_H) = 0$$

$$X''(L_H) = K'_1$$

$$X(L) = 0$$

$$X'(L) = S'_i$$

式中, K'_1 为最大半径处有量纲曲率, S'_i 为尾部线型有量纲斜率.

2.3 型线方程的确定

由于导流体型线与阀瓣型线相接处为最大半径处, 而此处的曲率 K'_1 为 0, 所以 Granville 尾部方程中 $F_2(y)$ 可以消去, 简化后的方程为

$$\frac{X(y)}{D/2} = \sqrt{S_i^2 F_1(y) + G(y)} \quad (8)$$

基于本文选定的某厂家生产的止回阀, 综合考虑, 最终参数选择为 $\alpha = 18^\circ$, $L_T = 145$ mm, 则 $S_i = 1.4$.

代入式⑧可得

$$X(y) = 50 \sqrt{1.96 F_1(y) + G(y)}$$

将各影响函数代入上式, 整理后得到回转体导流体型线表达式为

$$X = 50 \left\{ -1.96 \left(\frac{188-Y}{145} \right)^2 \left(\frac{188-Y}{145} - 1 \right)^3 + \left(\frac{188-Y}{145} \right)^3 \left[6 \left(\frac{188-Y}{145} \right)^2 - 15 \frac{188-Y}{145} + 10 \right] \right\}^{1/2}$$

3 阀体内壁型线设计

对于流道内每一个截面, 为了确保流通顺畅, 应使流道的流通面积不小于管道的通径面积, 即

$$\pi(R_1^2 - R_2^2) \geq \pi R^2 \quad (9)$$

式中, R_1 为阀体内壁的半径, R_2 为阀瓣与导流体上的半径, R 为阀门公称半径。

由式(9)可以推得 $R_1 \geq \sqrt{R_2^2 + R^2}$ 。取 $R_1 = \sqrt{1.1R_2^2 + R^2}$, 其中 $R = D/2 = 50$ mm。阀体内壁型线与阀瓣完全关闭时的型线、一段平行中体和导流体型线存在如下对应关系:

$$R_1 = \sqrt{1.1R_2^2 + R^2} = \sqrt{1.1R_2^2 + 2500}$$

根据阀瓣行程, 平行中体长度为 10 mm。另外, 阀套的头部位置通常为流道最小通流面积处, 根据本文选取的某厂家生产的止回阀的结构特点, 为保证阀体腔内部件的安装, 设计时应使阀体出口端半径大于阀套、阀瓣、导流体的最大半径^[8], 阀体出口侧流道半径为 52 mm, 与阀体腔内圆弧过渡。计算得出阀体内壁型线的坐标。

综合阀瓣、导流体和阀体内壁型线的坐标, 作出立式升降式止回阀流道型线坐标的总表, 见表 1。表 1 中, Y 为 y 轴坐标, X_2 为阀瓣和导流体型线的 x 坐标值, X_1 为阀体内壁的 x 坐标值。

将数据提取到 AutoCAD 中, 即可作出整个流道的型线图。设计出的流道型线尺寸见图 4a), 图 4b) 为原流道与新流道型线的对比图, 可见, 新的流道型线更为光滑, 尾部倾角减小, 有利于降低流体阻力, 防止边界层脱落。

4 流道阻力分析

4.1 流阻系数的解析计算

1) 回转体表面上的压力

设阀瓣表面上某一点的液体介质流速在 x, y 轴方向上的分量分别为 v_x 和 v_y , 根据液体流速与流函数的关系^[9]

$$\begin{cases} \frac{\partial \Psi}{\partial x} = -v_y \\ \frac{\partial \Psi}{\partial y} = v_x \end{cases} \quad (10)$$

可以通过下式求得该点的液体介质流速为

$$v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2} \quad (11)$$

回转体表面上某一点的压力公式^[10]为

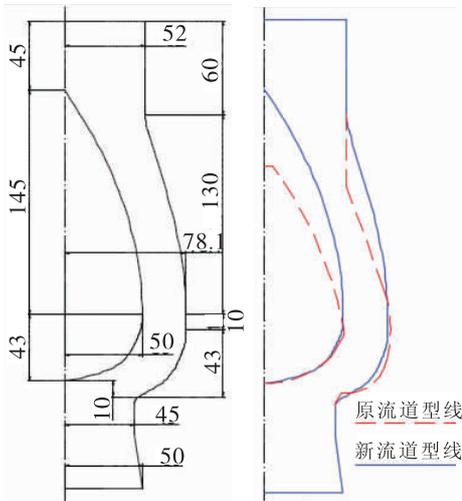
$$p = p_1 + \lambda(\rho v_0^2/2) \quad (12)$$

表 1 流道型线坐标总表

Table 1 Coordinate of flow channel

mm

坐标	坐标值								
Y	-10	-8	-6	-4	-2	0	2	4	6
X_2	无	无	无	无	无	0.00	10.68	18.92	25.22
X_1	50.00	51.62	54.91	58.44	61.61	64.25	66.39	68.12	69.54
Y	8	10	12	14	16	18	20	22	24
X_2	30.00	33.63	36.40	38.55	40.27	41.70	42.95	44.07	45.12
X_1	70.74	71.81	72.78	73.70	74.56	75.36	76.10	76.74	77.26
Y	26	28	30	32	34	36	38	40	42
X_2	46.09	46.99	47.80	48.51	49.09	49.52	49.81	49.95	50.00
X_1	77.66	77.92	78.06	78.10	78.10	78.10	78.10	78.10	78.10
Y	43	53	63	73	83	93	103	113	123
X_2	50.00	49.76	49.05	47.86	46.20	44.05	41.44	38.35	34.78
X_1	78.10	77.88	77.23	76.15	74.65	72.77	70.52	67.95	65.13
Y	133	143	153	163	173	183	188	203	—
X_2	30.74	26.22	21.22	15.76	9.81	3.39	0.00	无	—
X_1	62.13	59.08	56.11	53.46	52.00	52.00	52.00	52.00	—



a) 通道尺寸 b) 原流道型线与新流道型线对比

图4 流道型线图/mm

Fig. 4 Lines plan of flow channel/mm

式中, p_1 为外界压力/MPa, ρ 为介质密度/($g \cdot mm^{-3}$); v_0 为来流速度/($m \cdot s^{-1}$), 压力系数

$$\lambda = 1 - v^2/v_0^2 \quad (13)$$

将⑬式代入⑫, 则回转体表面上某一点的压力公式变为

$$p = p_1 + \frac{\rho}{2}(v_0^2 - v^2) \quad (14)$$

利用式⑩⑪和⑭即可求出回转体表面上任一点的压力。

2) 阀门的阻力系数

不可压缩液体介质通过阀门的压降公式^[11]为

$$\Delta p = \zeta \frac{v^2}{2g} \cdot 10\rho \quad (15)$$

式中, ζ 为阀门的阻力系数, g 为重力加速度 ($9.81 m \cdot s^{-2}$), ρ 为介质密度/($g \cdot mm^{-3}$)。

由式⑮可以推导出阻力系数

$$\zeta = \Delta p \frac{g}{5\rho v^2} \quad (16)$$

利用式⑩⑪和⑭求出回转体尾部表面上一点的压力, 与入口流体压力相减, 即可求得 Δp , 然后依据式⑯求得止回阀的流阻系数。

3) 计算结果

使用解析计算方法, 对优化后的流道, 在入口流体压力为 0.1 MPa, 入口速度为 1.2 m/s, 阀瓣完全开启的情况下, 求出其流阻系数 $\zeta = 0.52$ 。

4.2 对新流道的数值模拟

使用 ICEM 软件, 对设计完成的新流道进行网格划分, 然后导入 Fluent 软件中, 选择湍流模型为标准 $k-\varepsilon$ 模型, 标准壁面函数; 流道内介质为 20 °C 水; 阀门入口为速度入口边界, $v_{入口} = 1.2 m/s$, 阀门出口为自由出流边界; 采用 SIMPLE 算法求解速度和压力的耦合方程。

求解后对结果进行后处理, 得到改进后的流道在阀瓣完全开启时的压力云图(见图 5)。可以看出, 重新设计的流道内压力分布均匀。

对重新设计的流道在不同入口介质流速的条件下进行模拟, 以获得新流道在不同入口介质流速下的压力降, 见表 2。由表 2 可以看出, 随着入口介质流速的增大, 阀门入口与出口之间的压降会随之上升。

根据模拟得出阀门出入口之间的压差, 利用式⑯求得流阻系数 ζ 为 0.54。比解析法计算

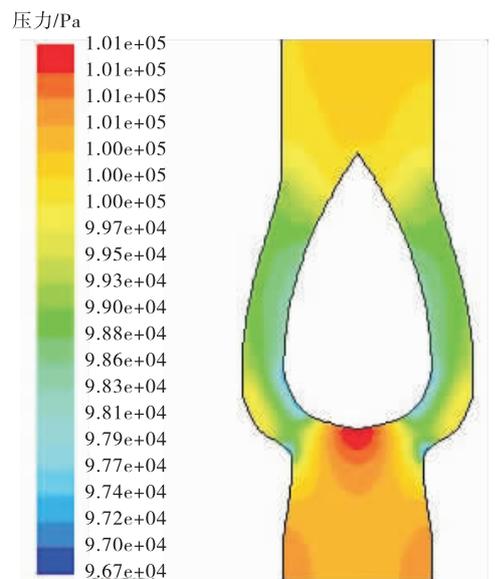


图5 改进后的流道在阀瓣完全开启时的压力云图

Fig. 5 Contours of pressure in flow channel when disc fully opens

表2 不同入口介质流速下的压降

Table 2 Pressure drop of various medium velocity

入口介质流速/($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	入口处压强/Pa	压降/Pa
0.6	1×10^5	114.47
1.2	1×10^5	390.29
1.5	1×10^5	592.27
2	1×10^5	999.59
3	1×10^5	2 106.05
4	1×10^5	3 581.78

得出的流阻系数略大,推究其原因为:用软件作出的型线与理论型线存在误差,并且不如理论型线平滑,导致求得的流阻系数比理论流阻系数略大。

为了分析阀瓣和导流体表面压力变化规律,作出阀瓣和导流体表面压力分布曲线,如图6,图7所示。

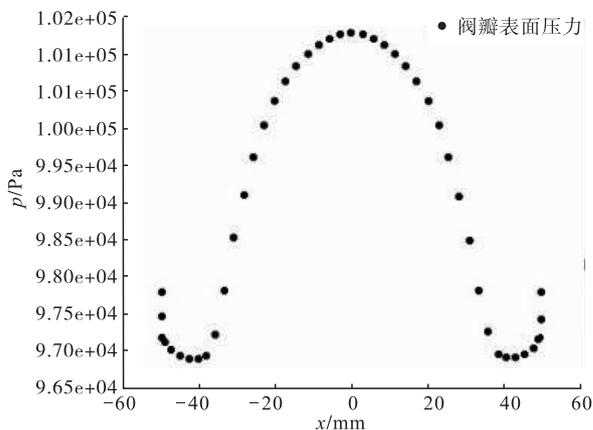


图6 阀瓣表面压力分布

Fig. 6 Surface pressure distribution of disc

由图6可以看出,阀瓣表面压力分布曲线较为平缓,阀瓣顶端压力最大,压力值达到最大后,分布呈抛物线形状下降;在接近尾段时,下降放缓,压力达到最小值,随后压力开始小幅上升,与后段(导流体)在连接处表面压力一致。

由图7可以看出,导流体表面压力分布平缓,压力分布在阀瓣型线与导流体型线连接处呈最小值,之后以类似余弦曲线形状逐渐上升,在导流体尾端处达到最大值之后逐步下降。

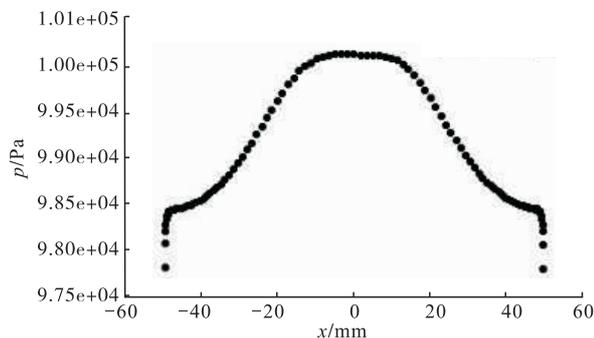


图7 导流体表面压力分布

Fig. 7 Surface pressure distribution of guide shell

4.3 试验验证

按照 JB/T 5296—1991 标准^[12],分别对改进前后的止回阀选用介质为 20 °C 水进行流阻试验,得出数据见表3.重新设计的流道的流阻系数,比原有流道的流阻系数下降了约 47%.试验结果与解析计算结果和模拟结果基本一致。

表3 改进前后的阀门流阻

Table 3 Flow resistance of original and improved valve

流道	入口流速 / ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	流量 / ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	压差 / Pa	流阻系数
改进前	1.2	33.91	754.49	1.05
改进后	1.2	33.91	395.21	0.55

以上分析表明,重新设计的流道流阻明显下降,且压力梯度小,有效延长了边界层,具有优良的流场特性。

5 结论

本文采用 Granville 双参数平方多项式圆头回转体流线型对阀瓣型线进行设计,选用 Granville 尾部型线对导流体型线进行设计;根据边界条件解出型线方程的影响参数,确定型线方程的表达式,然后依据阀体内壁型线与阀瓣和导流体型线的关系,求得阀体内壁型线的具体坐标。

通过解析计算法、数值模拟法和试验验证分析了新流道的流阻,结果表明,新流道的流阻系数比原有流道下降约 47%,且压力分布均

匀、梯度小,具有优良的流场特性.

本文为止回阀腔内阀瓣和导流体型线的设计提供了一种新的思路,供同行参考.

参考文献:

[1] 李德禹. 阀门节能的重要途径——降低流阻系数[J]. 流体机械,1984(1):54.

[2] 张文栋. 论如何降低流阻系数加强阀门的节能作用[J]. 科技传播,2010(16):106.

[3] 杜月中, 闵健, 郭字洲. 流线型回转体外形设计综述与线型拟合[J]. 声学技术,2004,23(2):93.

[4] 李新汶,张宁,董根金,等. 回转体进流段型线参数化设计及其表面压力计算[J]. 舰船科学技术,2011,8(8):6.

[5] GRANVILLE P S. Geometrical characteristics of streamlined shapes [J]. Journal of Ship

Research,1969,13(4):12.

[6] 朱培元. 止回阀设计技术及图册[M]. 北京:机械工业出版社,2013.

[7] 马捷. 水下热滑翔机推进[M]. 上海:上海交通大学出版社,2013.

[8] 申燕飞,许明恒,郭海保. 梭式止回阀的结构设计与三维建模[J]. 中国工程机械学报,2005,1(1):33.

[9] 朱仁庆,杨松林,王志东. 船舶流体力学[M]. 北京:国防工业出版社,2015.

[10] 张宇文. 鱼雷总体设计原理与方法[M]. 西安:西北工业大学出版社,1998.

[11] 陆培文. 阀门制造工艺入门与精通[M]. 北京:机械工业出版社,2010.

[12] 中华人民共和国机械电子工业部. 通用阀门流量系数和流阻系数的试验方法:JB/T 5296—1991[S]. 北京:机械工业出版社,1991.



引用格式:吕恒志,尚姝钰.4 100 mm 宽厚板精轧机导卫装置的改造与优化设计[J].轻工学报, 2016,31(5):83-86.

中图分类号:TH132 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.5.014

文章编号:2096-1553(2016)05-0083-04

4 100 mm 宽厚板精轧机导卫装置的改造与优化设计

Rebuilt and optimal design of the guide device for the finishing mill with the 4 100 mm wide thick plate

吕恒志,尚姝钰

LYU Heng-zhi, SHANG Shu-yu

平顶山工业职业技术学院 机械工程学院,河南 平顶山 467001

School of Mechanical Engineering, Pingdingshan Industrial College of Technology, Pingdingshan 467001, China

关键词:

宽厚板精轧机;导卫装置;扣手;导向块

Key words:

wide thick plate finishing mill; guide device; hand clasp; guide pad

摘要:针对4100 mm 宽厚板精轧机导卫装置在使用中常出现导向块损坏、扣手磨损等问题.通过对导卫的细节结构和配合特征进行分析,提出一种优化方案:将精轧机的导卫扣手由整体式更改为分体式,在导卫两侧增加螺栓孔,依靠双头螺栓将导向槽固定在导卫装置上,配合牌坊上的导向块实现上下运动,使原有的凹凸配合形式相反使用,从而实现导向结构的设计改造.改造后的精轧机导卫装置结构更加合理,提高了运行的平稳性,节约了检修时间,提高了生产效率.

收稿日期:2016-07-09

作者简介:吕恒志(1983—),女,河南省平顶山市人,平顶山工业职业技术学院讲师,主要研究方向为机械电气.

Abstract: In order to solve the problems such as the damage of clasp hands and guide block in the use of the finishing mill with the 4 100 mm wide thick plate, an optimal resolution is proposed by checking the detailed structural and matching features of the guide device. The proposed measures were that the clasp hands of the guide device were redesigned from integral type into split type, adding bolt holes on the both sides of guide devices, fixing guide grooves to guide devices by stud bolts in accompany with the guide blocks of memorial archway, so as to achieve the antithetic use of the original convex and concave combining form. The structures of the clasp hands and guiding were rebuilt. The effect of the reformed guide device was more reasonable in the aspects of improving running stability, saving maintenance time, and increasing production efficiency.

0 引言

精轧机是成品轧机,是热轧带钢生产的核心部分.近年来,轧机在设计、研究和制造方面取得了很大进展,带材冷轧机、厚板轧机、高速线材轧机、H型材料轧机和连轧管机组等性能更加完善,并出现了轧制速度高达115 m/s的线材轧机、全连续式带材冷轧机、5 500 mm宽厚板轧机和连续式H型钢轧机等一系列先进设备.轧机用的原料单重增大,液压AGC,板形控制,电子计算机程序控制和测试手段越来越完善,轧制产品的品种不断扩大.一些适用于连续铸轧、控制轧制的新轧制方法,以及适应新的产品质量要求和提高经济效益的各种特殊结构的轧机都在发展中.现代精轧机发展的趋势是连续化、自动化、专业化,产品质量高、消耗低.导卫装置是轧机的重要部件,为了使轧件按照规定的位置、方向和所需要的状态准确地进出孔型,避免轧件缠辊、轧件被刮切和挤钢,并保证工人和设备安全,轧辊前后都要安装导卫装置.导卫装置包括导卫板、导板盒、固定横梁、导管、扭转导板、扭转辊及正反围盘等.目前,国内轧机导卫装置基本上采用扣手与工作辊刮板配合样式,导向部分分为两种:一种是牌坊上为凸型滑道,一种是牌坊上为凹形滑道.由于钢板频繁冲击常使导向块产生不同程度的损坏,因此导卫装置的结构与改良一直是行业的研究重点.

徐淑梅^[1]研究了宽厚板轧机除鳞导卫装置的结构特点、改进及完善.周珍妮等^[2]分析了济

钢1 700 mm热轧厂原生产工艺及其存在的主要问题,阐述了改造方案和参数.王哲等^[3]介绍了某1 800 mm炉卷精轧机导卫装置的结构特点.张元奇^[4]指出了热轧中厚板粗、精轧机上导卫装置的主要结构形式和特点、一般设计原则、设计步骤和设计时的注意事项等.黄文初^[5]设计应用了可调组合式滑动进口导卫装置,并对其进行了修复改进.郭林^[6]借助铸造仿真凝固模拟软件,通过减少冒口、合理设置冒口放置位置,采用顺序凝固原则,设计出新的轧钢机机架铸造工艺方案.吴进等^[7]从工艺生产的角度对轧线导卫和过渡装置进行研究,不断改进设备并优化工艺参数,逐步改进卷形、避免轧制某钢种的废钢并改善了带钢表面质量.孟海等^[8]根据导卫装置调节系统使用情况,针对存在的问题提出了改进方案.

本文拟针对4 100 mm宽厚板精轧机导卫装置在工作过程中易出现的故障,通过对导卫装置的细节结构和配合特征进行分析,提出一种将精轧机的导卫扣手由整体式改为分体式的优化方案,以提高使用效果.

1 导卫装置的结构及存在的问题

1.1 现有结构

精轧机原有的导向装置是将导向块固定在导卫上,导向槽及滑板镶嵌在牌坊上,从而实现导卫的导向块在牌坊上的导向槽内上下运动,具体结构参见图1和图2.导卫装置扣手在轧钢时一直与上工作辊刮板处于贴合状态,导卫

装置随着上工作辊的升降而升降。

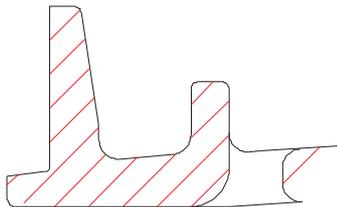


图1 改造前的导卫装置扣手结构图

Fig. 1 The structure of clasp hands of the guide device before transformation

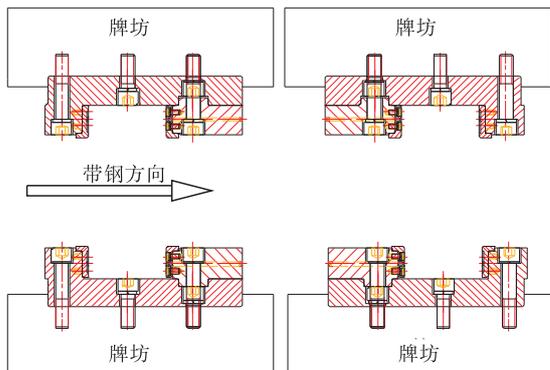


图2 改造前的前后导卫装置导向块装配图

Fig. 2 The assembly of front and back guide block of the guide device before transformation

1.2 运行中存在的问题

当精轧机运行一段时间后,其导卫装置的缺陷凸显:导向块容易因频繁冲击而损坏,扣手与工作辊刮板因为长期配合而磨损严重。

针对这种状况,在检修期间需要不断地对导卫扣手进行补焊,对导向部分检查加固。但是补焊和加工的精度相差较大,接触率大大降低,加固也只是临时措施,仍会不同程度地影响到导卫配合精度,甚至出现导卫脱离配合自由上升的状况。

随着精轧机继续运行,还可能出现导卫扣手与工作辊刮板脱开的现象,需要再次更换精轧机前后导卫的导向块。但是在调试、试车的过程中,若导卫扣手与工作辊刮板再次脱开,并且脱开以后导卫装置上升过高,在上工作辊下落的过程中,导卫装置将刮板压断,将精轧机机后

导卫装置南侧提升缸憋爆,就会造成意料之外的设备事故。此时只能将精轧机导卫装置扣手完全割掉,放弃导卫装置的部分功能。抢修过程也造成大量时间和能源的浪费。

综合分析发现,精轧机现在的导卫扣手在轧钢时一直与上工作辊刮板处于贴合状态,导卫装置随着上工作辊的升降而升降。扣手因长期受力及窜辊时的磨损,易造成扣手变薄、变形,且导卫装置现有结构的扣手修复难度较大,每次均须在导卫装置下机后才能整体送修。

现有的精轧机的导向部分是将导向块固定在导卫上,导向槽及滑板镶嵌在牌坊上,从而实现导向块在牌坊上的导向槽内上下运动。缺点在于导向滑板和导向槽磨损时,必须将导卫整体移出,才能更换滑板和导向槽,为此须耗费大量的人力、物力和时间。

2 导卫装置的改造与优化

为使导卫装置易出现磨损和故障的部位便于快速更换和检修并恢复精轧机导卫扣手功能,以保障正常生产,研究确定精轧机导卫装置改造方案主要包含扣手改造和导向改造,改造后的部分结构如图3,图4所示。

2.1 扣手改造

精轧机的导卫扣手由整体式更改为分体式,扣手在4 110 mm长度上分为两截,用20条M30×190内六角螺栓把合到导卫上,定位方式采用键定位,限制扣手的上下自由度,在扣手损坏时可以单独更换活动的部分。

2.2 导向改造

导向结构更改采用的方案为:在导卫装置两侧增加螺栓孔,依靠双头螺栓将导向槽固定在导卫装置上,配合牌坊上的导向块实现上下运动,使原有的凸凹配合形式相反使用。

2.3 改造优化技术

改造加工导卫装置具体的技术细节如下。

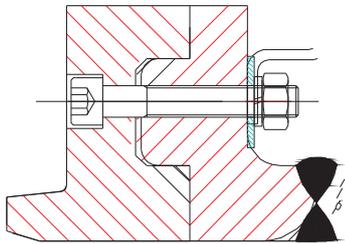


图3 改造后的导卫装置扣手结构图

Fig. 3 The structure of clasp hands of the guide device after transformation

3 结语

本文分析了4 100 mm宽厚板精扎机导卫装置的结构和运行中的问题,对扣手和导向进行了改造、优化。改造后,运行平稳,日常维护、点检非常方便,延长了导卫装置的维护和使用周期,提高了导卫装置的安全系数,保证了生产的稳定运行;同时,也大大降低了工人的劳动强度,检修过程中存在的污染、浪费问题也得到了很好的解决。改造、优化后的导卫装置具有很好的经济效益和实用价值。本文的思路可为同类产品的技术改造提供参考。

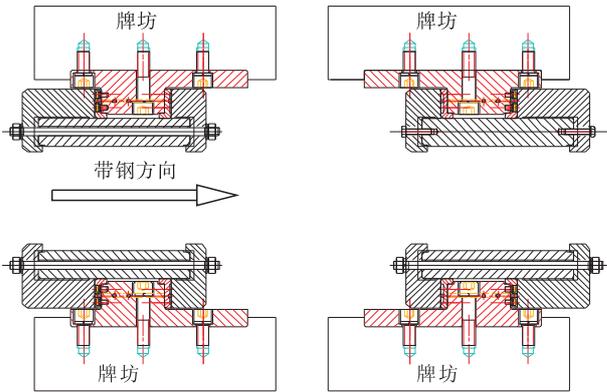


图4 改造后的前后导卫装置导向块装配图

Fig. 4 The assembly of front and back guide block of the guide device after transformation

参考文献:

1)加工结束以后,在加工车间进行套装,发现超差的地方立即返工,测量滑板和导向块之间的间隙。2)利用压缩空气吹扫导向块干油润滑油路,在清理油路的同时,确认油路畅通。3)检修期间拆除旧的导卫装置,在安装新的导向块之前,测量牌坊的相关尺寸。导向块安装导卫以后,测量导向块前后、左右的间距,确保满足设计要求。4)在导卫装置改造优化上,注重每个易磨损和易损坏的细节,比如扣手导向角度的优化、扣手与刮板配合间隙的优化、导卫装置与刮板之间封水效果的优化等。

2.4 应用效果

改造后的导卫装置更具合理性和可操作性,与宝钢、南钢、湘钢等同行业的导卫装置相比,封水效果相当,减少了钢板直接撞击几率,

[1] 徐淑梅. 宽厚板轧机除磷导卫装置[J]. 科技创新与应用, 2013(8):98.
 [2] 周珍妮, 胡昌宗. 济钢1 700 mm 热轧带钢厂技术改造[J]. 轧钢, 2013(8):32.
 [3] 王哲, 高德忠. 1 800 mm 炉卷精轧机导卫装置[J]. 一重技术, 2012(2):6.
 [4] 张元奇. 中厚板轧机集成式导卫装置[J]. 一重技术, 2011(12):5.
 [5] 黄文初. 无孔型轧制导卫设计[J]. 中国冶金, 2011(7):44.
 [6] 郭林. 轧钢机机架铸造工艺分析[J]. 金属加工(热加工), 2010(12):68.
 [7] 吴进, 周云松, 蔡延肇, 等. 热轧导卫和过渡装置存在的问题及改进[J]. 武钢技术, 2009(2):30.
 [8] 孟海, 彭海滨. 导卫装置调节系统的设计改进[J]. 金属材料与冶金工程, 2007(3):36.



引用格式:马平,武丰龙,田二林. 便携式 H 桥电路板 ICT 与 FCT 一体检测系统[J]. 轻工学报,2016,31(5):87-92.

中图分类号:TP273 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.5.015

文章编号:2096-1553(2016)05-0087-06

便携式 H 桥电路板 ICT 与 FCT 一体检测系统

Portable H-bridge circuit board ICT & FCT integrated detection system

马平¹,武丰龙²,田二林³

MA Ping¹,WU Feng-long²,TIAN Er-lin³

1. 郑州轻工业学院 电气信息工程学院,河南 郑州 450002;

2. 郑州轻工业学院 软件学院,河南 郑州 450001;

3. 郑州轻工业学院 计算机与通信工程学院,河南 郑州 450001

1. College of Electric Information Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China;

2. Software Engineering College, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;

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

关键词:

电动助力转向系统;H
桥电路板;在线测试
仪;功能测试

Key words:

electric power steering
system; H-bridge circuit
board; in-circuit tester;
functional test

摘要:针对传统方法在检测汽车电动助力转向系统中的 H 桥电路板性能时,存在检测效率低、故障点定位困难和返厂维修不便等问题,运用嵌入式技术和数据库技术,设计并实现了一套集在线测试(ICT)与功能测试(FCT)于一体的便携式检测系统。测试使用表明,该系统具有检测效率高、故障点定位准确、可脱离上位机独立运行和携带方便等优点,不仅适用于批量 H 桥电路板的性能检测,还适用于各种环境下的 H 桥电路板故障件的维修。

收稿日期:2016-02-12

基金项目:国家自然科学基金项目(60974005,81501548,61502436);河南省科技攻关项目(142102210078,152102210357)

作者简介:马平(1964—),女,河南省驻马店市人,郑州轻工业学院实验师,主要研究方向为电子电路新技术。

Abstract: To deal with the deficiency of low detection efficiency, the difficulty of locating fault and returning the H-bridge circuit board to the manufacturer for repair in the conventional method used to detect the H-bridge circuit board in electric power steering system, a portable detection system was developed which integrated the in-circuit tester (ICT) and function test (FCT) based on the combination of the embedded and database technology. The intensive experiments demonstrated that this system had the advantage of high detection efficiency, accurate fault location and was independent of upper computer and convenient to carry around. The present method was not only applicable for detecting batch H-bridge circuit boards, but also good for maintaining the H-bridge circuit board fault parts under various environments.

0 引言

电动助力转向 EPS (Electric Power Steering) 系统是将最新电力电子技术和高性能电机控制技术相结合的车用转向系统,可使汽车的经济性、动力性和机动性大大提高^[1-5]。特别是其具有的节能降耗特性,很符合当今技术发展和环境保护的要求,正逐步应用于各型汽车的生产过程中。

在汽车 EPS 系统中,电机驱动电路(H桥)中驱动电机的转动方向及扭矩大小,对 EPS 产品性能起决定性作用。作为汽车级的电子产品,H桥的性能不仅影响驾驶员的驾驶感觉,更关系到驾驶员的生命和财产安全。因此 H 桥电路板在装配到 EPS 之前,必须进行严格测试,在线测试 (ICT) 和功能测试 (FCT) 就是必不可少的测试环节。ICT 主要检测 H 桥电路板贴装质量,及时发现焊接问题^[7]; FCT 主要判断其性能是否符合出厂指标的要求。

目前在 H 桥电路板的检测中,通常将 ICT 和 FCT 分别进行,通过上位机控制检测系统进行监测操作,一方面效率较低,另一方面必须提供运行监测系统的独立上位机,检测条件受限。针对这种情况,本文拟将 ICT 和 FCT 功能集于一身,并脱离上位机独立运行,在实现系统便携性的同时提高检测效率。

1 系统设计分析

1.1 H 桥电路工作原理

为实现电机正、反两个方向的转动,H 桥电

路一般由 4 个 N 沟道的 VMOS 管构成,如图 1 所示。电路中电流方向可通过 4 个 VMOS 管的通断进行控制,具体实现为: Q_1 和 Q_3 导通、 Q_2 和 Q_4 截止时,电机电流从左往右流; Q_2 和 Q_4 导通、 Q_1 和 Q_3 截止时,电机电流从右往左流。这样即可实现对电机正、反两个方向的转动控制。电机的助力大小可通过改变输入 PWM 信号的占空比,即改变 VMOS 管的通断时间比例来实现^[6-8]。图 1 中 R_5 为电流传感器,负载电流经电流传感器变为电压信号,采样这个电压信号经过放大后进行 A/D 转换。当负载电流超过系统允许最大值时,控制器会转入限流保护模式以防止系统过载损坏,负载电流反馈信号也可以作为电机助力大小的辅助控制参数。

1.2 H 桥检测系统设计分析

本系统的主要任务是完成对 EPS 控制器 H 桥电路的 ICT 和 FCT 检测,其中 ICT 能够检测 H 桥电路板上所有的电阻、电容、二极管、FET 和 IC 芯片等元件贴装质量,检测 H 桥电路板是否存在线路短路、断路、缺件、错件、零件不良等问题; FCT 能够给 H 桥电路板提供模拟的运行环境(如激励和负载),使其工作于各种设计状态,从而获取各个状态的参数,以验证电路运行是否正常。该检测系统还能在 H 桥电路板出现故障时明确显示出故障点位置及可能存在的原因,为故障件的维修和故障的排除提供技术支持,从而提高不良品检修效率。

除此之外,为了便于产品质量的追踪,还需要开发基于数据库的过程控制程序和上位

机软件. 过程控制程序可在脱离上位机的模式下完成检测进程控制,并对检测数据进行分析判定,上位机软件实现检测数据的存储、查询和统计.

2 系统设计方案

由系统设计分析可知,若要完成H桥电路板的ICT和FCT检测,至少需要测试治具、检测板卡和上位机三部分,考虑到系统可扩展性、便携性及检测系统可脱机运行等要求,本系统的设计组成又增加了主机部分,系统组成如图2所示.上位机软件通过网口可连接多台主机,

对每台主机发送的数据进行管理;每个检测板卡在主机的控制下完成命令的收发和数据采集,主机可以脱离上位机完成检测,也可以在上位机在线时检测;测试治具主要由程控电动针床和其他机械结构组成,完成测试电路与被测点的连接.

检测板卡是本检测系统的硬件核心,其组成结构如图3所示.

要完成上述复杂、精密的运算,需要一款性能优异的微控制器芯片,本系统选用C8051F040单片机.该单片机内部资源丰富,包含16通道12位A/D和2个12位DAC,5个16位

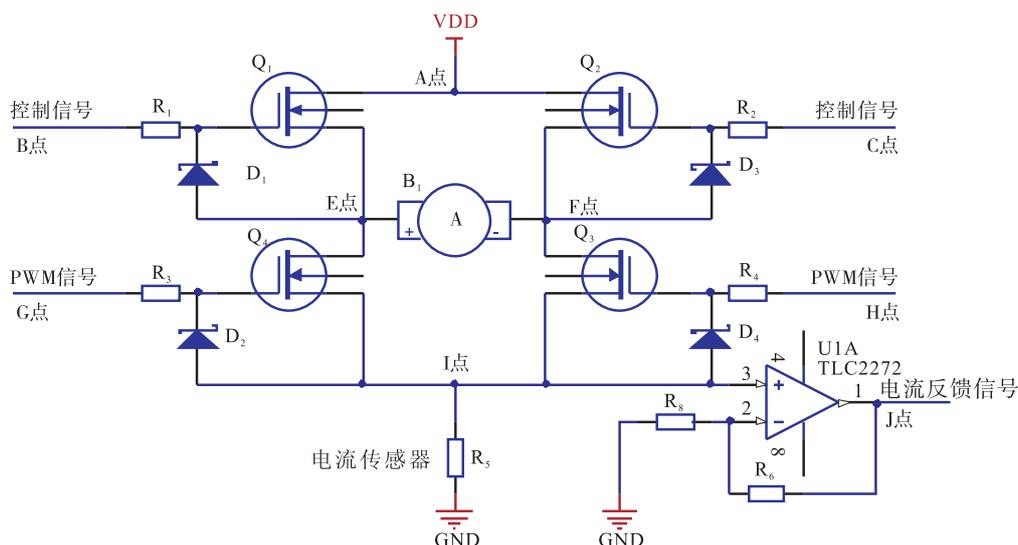


图1 H桥工作原理图

Fig. 1 The operating principle of the H-bridge

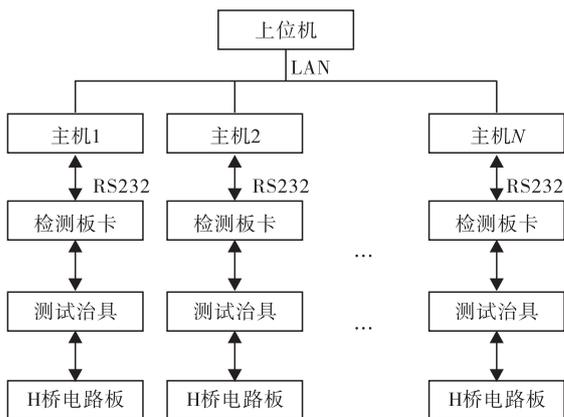


图2 H桥检测系统组成图

Fig. 2 The detection system of the H-bridge

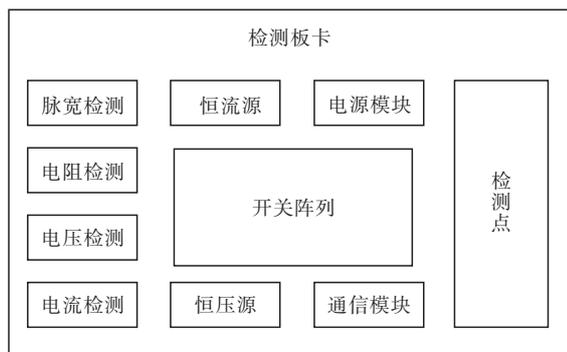


图3 检测板卡组成结构图

Fig. 3 The composition structure of the test circuit board

定时器,6个捕捉/比较模块,而且还具有SPI, I²C和UART接口等资源. H桥性能检测系统硬件结构如图4所示.

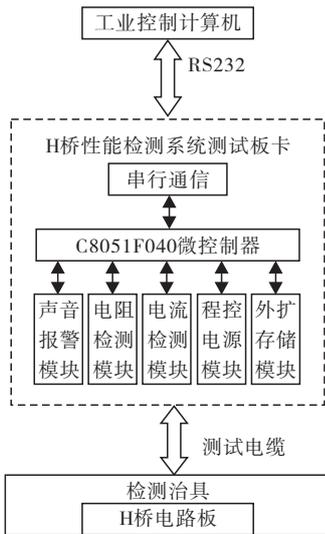


图4 H桥性能检测系统硬件结构图

Fig.4 Hardware structure of the H-bridge performance detection system

3 系统关键技术

3.1 电阻检测模块设计

常用的电阻测量方法有电阻分压法和恒电流法:电阻分压法结构简单,成本低廉,但测量精度不高;恒电流法精度较高但成本也较高.本

设计采用改进的电阻分压法来测量,通过单向逐次逼近的方法来保证电阻测量的精度.

本系统需要测量电气特性和驱动能力,即测试任意两点之间的电阻,并在控制信号和PWM信号下测试驱动电流,所以几乎每个检测点都需要在两种检测模式下工作,需要加载多种测试信号.以图5所示电阻测试模块电路图中B点为例,B点需要分别接通接地信号、测试电压信号和控制电压信号,故每个检测点需要使用程控多路开关连接测试信号^[8].

在图5中,程控电阻箱在程序控制下选择基准电阻,直至测得的电阻值符合精度要求为止;程控开关S₁主要用来接通各种控制信号,并默认悬空状态防止损坏检测系统;电压跟随器用于匹配测试电阻与单片机引脚之间的阻抗.电阻检测具体流程图如图6所示.

3.2 电流检测模块设计

假如图1中A至I点任意两点之间的电阻均在正常范围内,则基本排除存在焊接错误等故障的可能性,但该H桥电路板是否可靠工作,还需要测量其实际的驱动性能.具体实现为:通过程控电源模块接通12V电源,并通过测量J点的电压计算驱动电流.

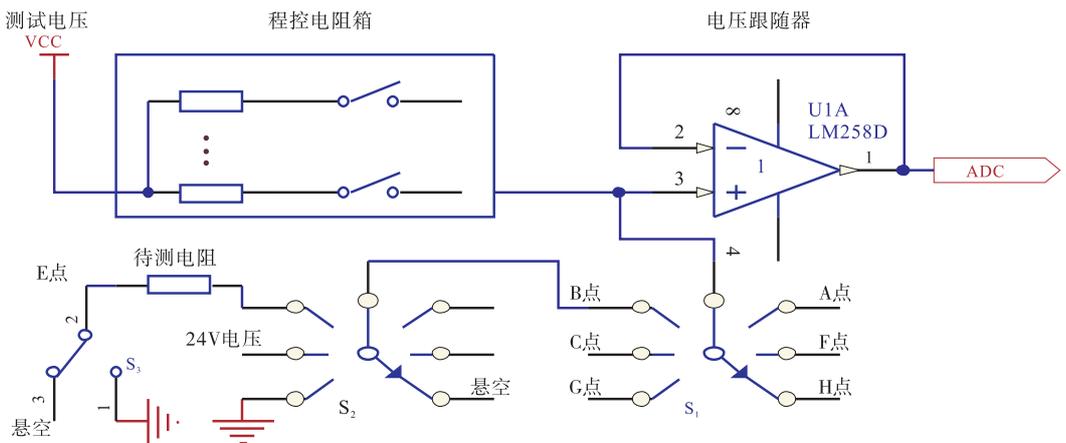


图5 电阻测试模块电路图

Fig.5 The circuit diagram of the resistance measuring

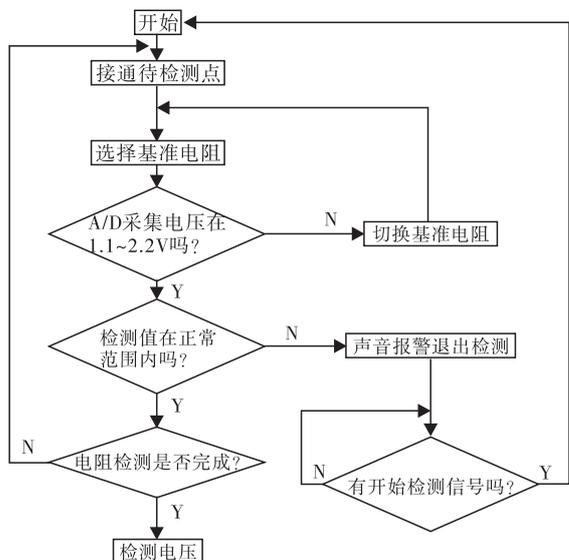


图6 电阻检测流程图

Fig. 6 The flowchart of the resistance measuring

本系统采用 $12\ \Omega$ 的电阻代替电机,若此时电流超过 $0.1\ \text{A}$,则说明H桥电路板存在故障.若电流正常,则在 Q_1 和 Q_3 的G极分别加载 $12\ \text{V}$ 和 $24\ \text{V}$ 的电压控制信号,使其导通;在 Q_2 和 Q_4 的G极加载 $0\ \text{V}$ 的电压控制信号,使 Q_2 和 Q_4 截止,此时测量J点的电压即可计算出正向驱动电流^[7].反向驱动电流的测量方法与之类似,不再详述.

电流检测流程图如图7所示.

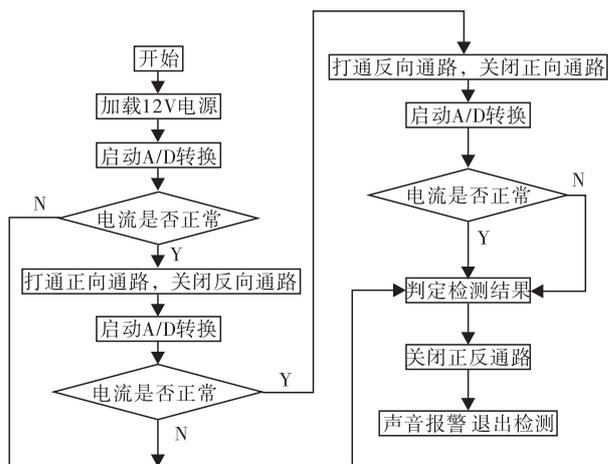


图7 电流检测流程图

Fig. 7 The flowchart of the current detection

3.3 保护措施

检测系统通常会面对多种类型的被测对象,如何保证检测系统自身的安全是需要首先解决的问题.本系统采用多种隔离保护电路,以实现检测系统的保护,如电压跟随器、光耦、射极跟随器、稳压管和限流电阻等元件的使用,有效地保证了检测系统的安全.其次,在软件算法中充分利用中断特点,监控极易发生故障的检测点,一旦发现危险,及时中断检测过程,以保护检测系统.

3.4 故障定位

在该检测系统中,对于不合格产品故障点的定位至关重要.本系统采用数据库技术,通过人为制造各种故障,测试每个检测点在该故障模式下的数据,将其作为一条故障记录存储进数据库.当检测出故障件时,通过逐条比对检测数据和故障记录数据,快速准确地找出故障点,并通过主机和上位机报告给技术人员,以便对故障件进行维修.

4 检测结果与分析

本系统主要技术指标如下:检测点数量24个,最大可扩展至32个;测试项目及其范围、精度指标见表1,其他测试包括二极管正反向压降测试、MOS管的开关测试和自动放电功能(测试前,双针或全板放电);整板测试时长60s.

为了验证系统检测的可靠性和数据的准确性,将手工仪器测量与检测系统自动测量相对比,并对每个检测项目选取3个检测点进行对比,从而得到检测系统的相对误差,检测数据见表2.

对每个项目中的1个检测点进行多次重复测量,从而计算出检测系统的重复误差,结果见表3.

从检测数据及误差可以看出,与现有同类系统相比^[6,8],该检测系统不仅可以完成ICT环节检测,还能完成FCT功能测试,且系统工作稳定可靠,检测数据准确,完全可以满足生产

表1 测试项、范围及精度指标

Table 1 The test parameters, range and accuracy indication

测试项	范围	精度/%
电压	-15 V ~ +30 V	±2
电流	1 mA ~ 40 A	±3
电阻	0.1 Ω ~ 20 MΩ	±5
电容	5 pF ~ 40 mF	±5
占空比	1% ~ 100%	±1

表2 检测数据对比

Table 2 The comparison of the detecting data

测试项	检测点	传统仪器测量	检测系统测量	相对误差/%
直流电压	检测点1	4.95 V	4.9 V	1.02
	检测点2	3.25 V	3.3 V	1.54
	检测点3	23.85 V	24.1 V	1.05
直流电流	检测点1	0.20 A	0.2 A	0
	检测点2	1.21 A	1.2 A	0.83
	检测点3	20.42 A	20.3 A	0.59
电阻	检测点1	1.05 Ω	1.03 Ω	2.00
	检测点2	100.25 kΩ	101.25 kΩ	1.00
	检测点3	20.02 MΩ	19.98 MΩ	1.00
电容	检测点1	66.30 pF	68.50 pF	3.30
	检测点2	1.02 μF	1.05 μF	3.00
	检测点3	47.87 μF	48.90 μF	2.16
占空比	检测点1	5%	5%	0.00
	检测点2	47%	46%	2.13
	检测点3	96%	97%	1.04

表3 检测系统重复误差

Table 3 The repetitive error

测试项	次数	测量结果	重复误差/%
直流电压	1	4.9 V	4.08
	2	5.0 V	
	3	4.8 V	
直流电流	1	1.22 A	1.65
	2	1.21 A	
	3	1.20 A	
电阻	1	10.30 kΩ	1.00
	2	9.93 kΩ	
	3	9.97 kΩ	
电容	1	66.3 pF	2.53
	2	67.2 pF	
	3	68.0 pF	
占空比	1	47%	2.11
	2	47%	
	3	48%	
频率	1	10.1 Hz	1.00
	2	10.2 Hz	
	3	10.1 Hz	

企业技术要求。

然而,检测数据中仍然存在着相对误差和重复误差,其原因:一是仪器设备自身带来的精度误差;二是检测系统存在的测量误差;三是外围环境的干扰、电路串扰和温湿度影响等。

5 结论

本文设计的 H 桥电路板 ICT 与 FCT 一体化检测系统实现了对 H 桥电路板的 ICT 和 FCT 一体化检测功能,提高了单板检测效率。在产品出现故障时能快速、准确地定位故障点,为后续维修提供技术支持,其便携式优点使其能适用于多种维修环境,从而降低了维修成本,同时又使其可脱离上位机独立运行在各种环境下,具有广泛的适用环境。河南省新乡市某公司的应用试验表明,本系统基本满足了所需检测要求。

参考文献:

- [1] 何泽刚,申荣卫,谢康,等. 直流无刷电动机的汽车电动助力转向系统控制策略研究[J]. 现代制造工程,2015(2):57.
- [2] KURISHIGE M, FUKUSUMI K, INOUE N, et al. A new electric current control strategy for EPS motors[J]. Sae Transactions, 2001(1):4.
- [3] 黄鹏. 汽车电动助力转向控制系统研究[J]. 企业技术开发,2015,34(2):1.
- [4] 张建威,辛世界,曲宝军. 电动助力转向系统的控制策略研究与仿真[J]. 机床与液压, 2016(6):96.
- [5] 顾施张,孙跃东,周萍. 电动助力转向系统性能仿真研究[J]. 电子科技,2016(1):165.
- [6] 廖明栋,范缜煜,董福庆. 基于 DSP 的直流伺服电机驱动电路研究与分析[J]. 国外电子测量技术,2013(8):77.
- [7] 鹿鹏程. 汽车 EPS 控制算法研究与实现[D]. 重庆:重庆大学,2012.
- [8] 田二林,李祖贺. 基于 C8051F040 单片机的 H 桥性能检测系统设计[J]. 郑州轻工业学院学报,2009,24(4):99.



引用格式:尹社会,皮小力.新三维非线性系统的动力学特性及其电路实现[J].轻工学报,2016,31(5):93-97.

中图分类号:O241.84;O29;O242.1 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.5.016

文章编号:2096-1553(2016)05-0093-05

新三维非线性系统的动力学特性及其电路实现

Dynamics characteristics and circuit simulation of a novel 3D chaotic system

关键词:
三维非线性混沌系
统;动力学特性;
Poincaré 映射;电路
仿真

尹社会,皮小力
YIN She-hui,PI Xiao-li

河南工业职业技术学院 基础科学教学部,河南 南阳 473000
Department of Basic Science, He'nan Polytechnic Institute, Nanyang 473000, China

Key words:
three dimensional non-
linear chaotic system;
dynamic characteristics;
Poincaré mapping;
circuit simulation

摘要:针对一个新的三维非线性混沌系统的数学微分模型,通过构建基于 Matlab/Simulink 的数值计算模型,研究了系统的 Lyapunov 指数和 Lyapunov 维数、Poincaré 映射、初值敏感性时序图等主要动力学特性;基于 Multisim 搭建了该系统的模拟自激振荡电路.仿真结果表明,具体参数下的电路实验结果与数值计算具有一致性,证实了系统混沌吸引子的存在和物理上的可实现性.

收稿日期:2016-01-10

基金项目:河南省科技发展计划项目(142300410416);南阳市科技发展计划项目(2013GG048)

作者简介:尹社会(1979—),男,河南省沈丘县人,河南工业职业技术学院讲师,主要研究方向为非线性动力学.

Abstract: Some of the dynamic characteristics of a novel three dimensional nonlinear chaotic system were further investigated by numerical simulation based on Matlab/Simulink software, such as Lyapunov exponents and Lyapunov dimension, Poincaré mapping and initial sensitivity et al. And the realization of the circuit simulation of the system was given based on Multisim software. The experiments showed that the two methods were consistent, then confirmed that the chaotic attractor existed and the chaotic system could be realized.

0 引言

混沌理论是非线性科学的一个重要方向,近几十年来,不论是从低维到高维,还是从离散到连续,混沌系统和超混沌系统都大量出现在各种文献中.混沌状态是发生在确定性系统中的一种伪随机行为,这是一种内在随机性驱动的行为,本质上区别于外在随机性行为,其优势促使混沌理论的工程应用在近些年得到快速发展.自从美国著名气象学家 E. N. Lorenz^[1]于1960年代在数值实验中偶然发现蝴蝶状混沌吸引子以来,不同类型的混沌吸引子相继被发现和研究.1999年,G. R. Chen等^[2]在混沌系统反控制中发现了一个与 Lorenz 系统不拓扑等价的新混沌吸引子——Chen 系统;2002年,J. H. Lü等^[3]发现了不同于上述两种混沌吸引子的过渡(临界)混沌系统——Lü 系统;2004年,C. X. Liu等^[4]也提出了与 Lorenz 系统相似的 Liu 系统,随后的几年里他们又提出了若干新的混沌和超混沌系统,并证明了这些系统的分数阶混沌吸引子依然存在^[5-7];2004年,G. H. Tigan^[8]发现了 T 系统并进行了详细的研究和分析;2009年,唐良瑞等^[9]发现了一类新混沌系统并进行了电路仿真;2012年,高智中等^[10]发现了一类新超混沌系统并得到了模拟电路实现;2013年,张转周等^[11]构造了一类新的三维二次混沌系统,并对其进行了部分基本动力学分析,但没有进行电路实现的验证.

本文分析的非线性自治混沌系统共有 7 项,含有 3 个参数,其中两个方程中各含有一个非线性乘积项 xz 和 xy ,并含有一个常数项 b .文

献[11]已经通过微分方程和非线性理论推导、计算机数值仿真、Lyapunov 指数谱、分岔图等手段研究了该系统的基本动力学行为,验证了系统的混沌特性.文献[12]对该系统进行了界估计,给出了系统的最终界估计表达式和轨线从吸引集外进入吸引集的速率估计式(全局指数吸引集),并给出了数值仿真模拟结果.但关于该系统的电路实现并未见报道.为验证系统的混沌特性,本文拟设计该混沌系统的硬件电路,并进行仿真实验,以证实该混沌系统电路的可实现性.

1 新混沌系统数值计算模型

一个新的三维二次非线性混沌系统的方程为^[9]:

$$\begin{cases} \dot{x} = a(y - x) \\ \dot{y} = xz - y \\ \dot{z} = b - xy - (a + c)z \end{cases} \quad (1)$$

其中, $(x, y, z)^T \in R^3$ 为状态变量; a, b, c 为系统实参数,且满足 $a > 0, b > 0, a + c > 0$.目前混沌系统的研究主要集中于一些已知特性的数值仿真,意在刻画混沌系统的初值敏感性及其对参数微小变动的敏感性,但是混沌系统一些隐含的性质却很难被发现.比如,在该系统中,初始值的选择不同将导致不同的动力学行为,实际上就是吸引子共存现象的一种情况.因此,揭示新混沌系统的复杂动力学行为,依然是目前该领域研究的热点和重点.

笔者利用数值计算软件 Matlab 中的 Simulink 模块搭建系统①的模型见图 1.

当 $a = b, b = 20, c = -4$,初值取 $x_0 = y_0 =$

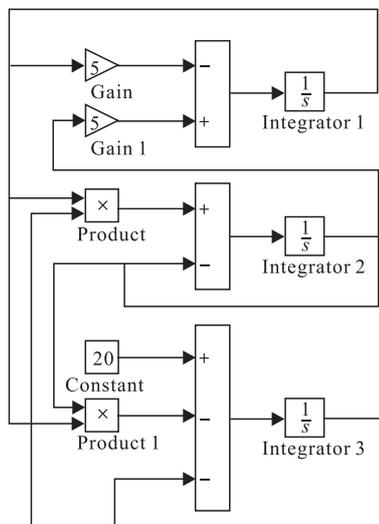


图1 系统①的 Matlab/Simulink 模型

Fig. 1 Matlab/Simulink model of system ①

$z_0 = 0.1$ 时,利用 Wolf 方法计算得到系统的3个 Lyapunov 指数分别为 $LE_1 = 0.4731$, $LE_2 = 0$, $LE_3 = -7.471$,其中最大 Lyapunov 指数大于0,意味着轨线上相邻点最终要分离,对应于轨线的局部不稳定因素;Lyapunov 指数小于0,意味着相邻点最终要靠拢成一点,对应于轨线的整体稳定因素.这两种因素导致局部发散和整体收缩,即不断来回拉伸和折叠,形成吸引子. Lyapunov 指数为0在形成混沌吸引子的机理上也有重要作用.因为系统虽然总是随时间在变化,但沿着时间这个方向,不存在拉伸和压缩的问题.因此存在一个正的 Lyapunov 指数,说明系统处于混沌状态.由 Yorke 公式,经简单计算可以得到 Lyapunov 维数 $D_L = 2.063$.其分数维进一步表明系统①存在混沌吸引子,其轨线的三维相图如图2所示,各个变量随时间演化的时序波形图如图3所示.

混沌系统的一个重要特征是,如果初值发生细微变化,系统的动力学行为会发生显著变化,这种现象表明混沌系统具有初值敏感性.从混沌机理上分析,对时间连续的非线性动力学系统要产生混沌吸引子,需要至少存在两种非线性运动模式,并在其间进行非周期性地转换,

即存在 Lyapunov 指数大于0和等于0,以及总和小于0的物理要求,这也正是扩张、发散运动和折叠、收缩运动的完美统一.图4所示为初值相差极小,取 $x_0 - x'_0 = 0.00001$ 的时序图形,即初值敏感时序图.由图4可以明显看出,在初始值相差极小的情况下,时间 t 不到30s就产生了明显的差别.

从图5所示 Poincaré 映射图可以看出系统处于什么状态,孤立的点表示周期性运动,而具有分形结构的点或密集点则表示系统处于混沌

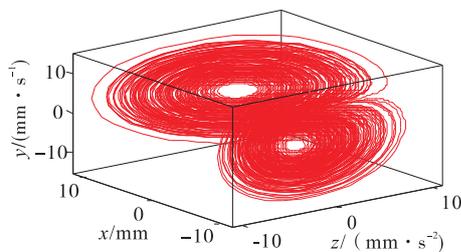


图2 系统①的轨线三维相图

Fig. 2 Phase portraits of system ①

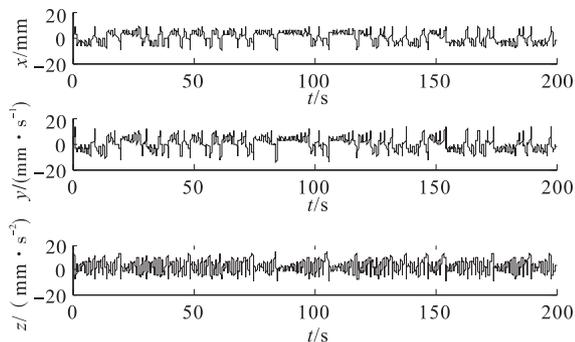


图3 变量随时间演化的时序波形图

Fig. 3 Time domain waveform diagram

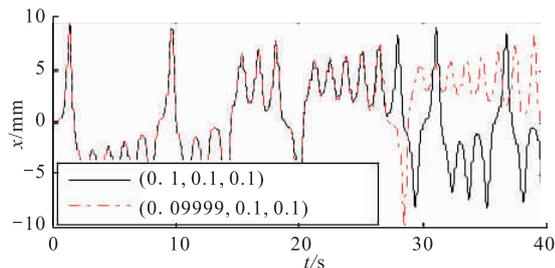


图4 初值敏感时序图

Fig. 4 Waveform diagram of sensitive to initial value

或超混沌状态. 由于混沌系统能够产生具有连续宽谱和伪随机特性的序列, 且能够被控制和同步, 因此利用宽谱和伪随机特性, 混沌序列在信息工程中的应用越来越广泛.

2 混沌电路的模块化构建与仿真

为了验证系统①的混沌特性, 基于 Multi-sim 平台, 运用模块化思想设计了一个模拟自激振荡电路, 如图 6 所示. 该电路由模块化的积分器、反相加法器、反相器和乘法器构成, 这些模块可以分别实现系统中的求导、加减、负号和乘积运算. 该自激振荡电路所采用的集成运算放大器为 TL082CD, 乘法器为 AD633 (图中采取电压增益为 10 V/V, 为了使电路简洁采取了常用的简化符号), 为了保证集成运算放大器正常工作, 将电源电压限定为 [-12V, +12V]. 由于原微分方程的解超出这一范围, 所以需要进行相应的变量比例压缩变换, 其变量比例压缩系数为 1/10. 为方便确定电路中的具体参数, 列出如下电路状态方程:

$$\begin{cases} \dot{x} = - \left(-\frac{1}{R_3 C_0 R_1} R_2 y + \frac{1}{R_4 C_0} x \right) \\ \dot{y} = - \left(-\frac{1}{10 R_5 C_1 R_{10}} R_{11} x z + \frac{x}{R_6 C_1} y \right) \\ \dot{z} = - \left(-2 \frac{1}{R_7 C_2} + \frac{1}{10 R_8 C_2} x y + \frac{1}{R_9 C_2} x \right) \end{cases}$$

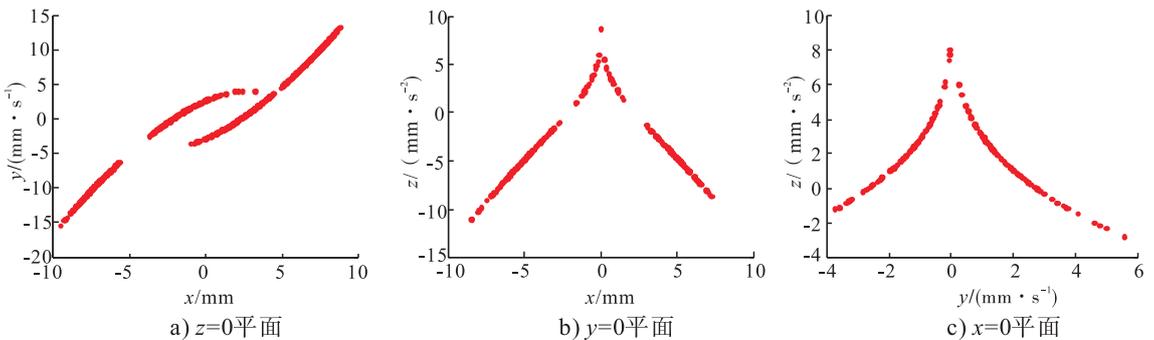


图 5 Poincaré 映射图
Fig. 5 Poincaré mapping diagram

取电路元件参数为

$$C_0 = C_1 = C_2 = 100 \text{ nF}$$

$$R_1 = R_2 = R_{10} = R_{11} = 10 \text{ k}\Omega$$

$$R_3 = R_4 = 20 \text{ k}\Omega$$

$$R_5 = R_6 = R_7 = R_8 = R_9 = 100 \text{ k}\Omega$$

在常数项取 $b = 0$, 即信号源为 -2 V 的条件下, 模拟相图如图 7 所示. 根据参数 b 的变化, 电路仿真实验中观测示波器上的相图与计算机数值模拟结果非常接近, 说明该模拟自激振荡电路是可行的. 但是由于计算机数值模拟对于参数 b 的变化范围较大, 在模拟电路中会超出电路元件线性变化范围, 出现失真的情况, 所以, 应结合实际电路元件在有限的范围内调节参数 b 的取值.

3 结语

本文基于一个新的三维二次混沌系统, 利用数值仿真方法分析了其部分动力学特性. 为了验证该系统的混沌行为, 设计了一个模块化模拟电子自激振荡电路并进行了 Multisim 仿真实验, 给出了具体参数下的电路实验相图, 实验结果与 Matlab 数值仿真结论基本一致. 由于该系统的数学结构相对简单, 且具有复杂的动力学特性, 可直接应用于模拟混沌序列的信息工程领域. 如果对其进行离散化处理, 也可应用于数字加密和通信中.

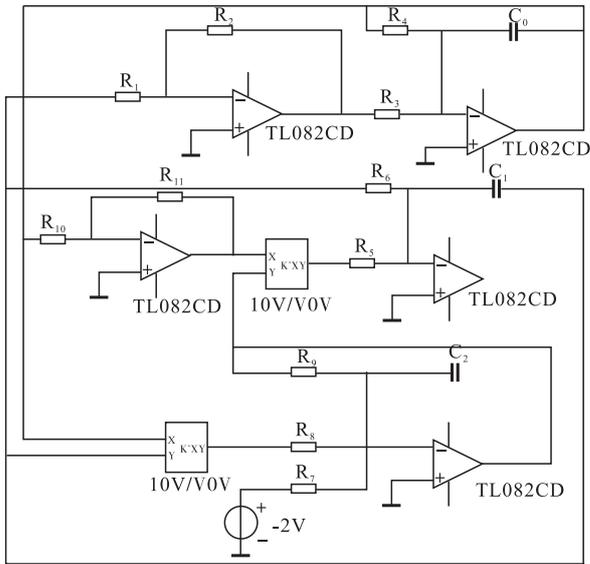
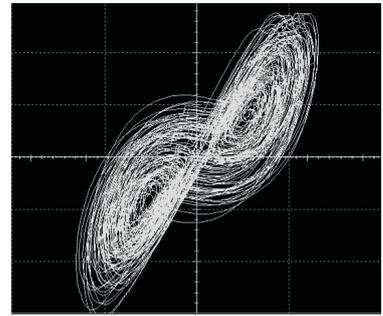
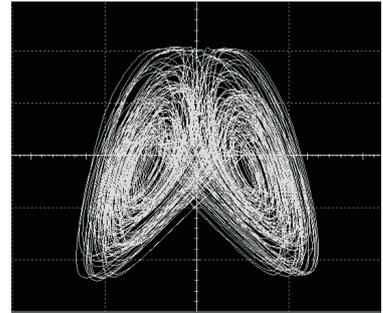


图6 模拟自激振荡电路原理图

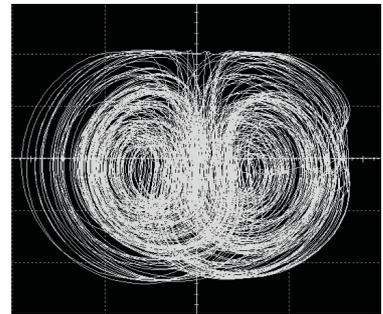
Fig. 6 Schematic circuit diagram of analog self-excited oscillation circuit



a)



b)



c)

图7 电路实验模拟相图

Fig. 7 Phase portrait of circuit simulation

参考文献:

- [1] LORENZ E N. Deterministic non-periodic flows [J]. J Atmos Sci, 1963, 20(2): 130.
- [2] CHEN G R, UETA T. Yet another chaotic attractor [J]. International Journal of Bifurcation and Chaos, 1999, 9(7): 1465.
- [3] LÜ J H, CHEN G R. A new chaotic attractor coined [J]. International Journal of Bifurcation and Chaos, 2002, 12(3): 659.
- [4] LIU C X, LIU T, LIU L, et al. A new chaotic attractor [J]. Chaos Solitons and Fractals, 2004(22): 1031.
- [5] LIU C X, LIU L, LIU T, et al. A new butterfly-shaped attractor of Lorenz-like system [J]. Chaos, Solitons and Fractals, 2006(28): 1197.
- [6] LIU C X, LIU L, LIU T. A novel three-dimensional autonomous chaos system [J]. Chaos, Solitons and Fractals, 2009(39): 1950.
- [7] LIU C X. A novel chaotic dynamical system [J]. Far East Journal of Dynamical Systems, 2006, 8(1): 51.
- [8] TIGAN G H. Analysis of a dynamical system derived from the Lorenz system [J]. Sci Bull

- Politehnica University of Timisoara, 2005, 50(64): 61.
- [9] 唐良瑞, 李静, 樊冰, 等. 新三维混沌系统及其电路仿真 [J]. 物理学报, 2009, 58(2): 785.
- [10] 高智中, 韩新风, 章毛连. 一个新的四维超混沌系统及其电路仿真 [J]. 东北师范大学学报: 自然科学版, 2012, 44(1): 77.
- [11] 张转周, 陕振沛, 刘衍民. 新三维非线性系统的动力学分析 [J]. 应用数学与力学, 2013, 34(12): 1321.
- [12] 尹社会, 李德雪, 张勇. 新三维非线性系统的全局动力学研究 [J]. 甘肃科学学报, 2015, 27(4): 87.



引用格式:董航,李姝媛,郭红霞. 基于谱聚类的 SHIBOR 非对称波动研究[J]. 轻工学报, 2016,31(5):98-104.

中图分类号:F222.3 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.5.017

文章编号:2096-1553(2016)05-0098-07

基于谱聚类的 SHIBOR 非对称波动研究

Research of SHIBOR's asymmetric volatility based on spectral clustering

董航,李姝媛,郭红霞

DONG Hang, LI Shu-yuan, GUO Hong-xia

关键词:

上海银行间同业拆放利率;归一化谱聚类算法;EGARCH 模型;非对称波动

武警工程大学 理学院,陕西 西安 710086

Faculty of Science, Engineering University of CAPF, Xi'an 710086, China

Key words:

SHIBOR; normalized spectral clustering algorithm; EGARCH model; asymmetric volatility

摘要:以 8 种上海银行间同业拆放利率(SHIBOR)的日结算数据为对象,采用多路归一化谱聚类算法对建模对象的代表性进行分析,同时界定长短期产品,然后针对流动性最高且独立性较好的隔夜利率,运用 EGARCH 模型对其进行建模,考察利率波动的非对称效应.结果表明:非预期正的利差抖动引起的波动上升大于同幅度非预期负的利差抖动引起的波动上升,SHIBOR 依据产品时限的不同,呈现出时限越长平稳性越好的特点.

收稿日期:2015-11-16

基金项目:陕西省教育厅人文社科研究计划项目(15JK1301)

作者简介:董航(1991—),男,山东省烟台市人,武警工程大学硕士研究生,主要研究方向为时间序列和机器学习.

通信作者:郭红霞(1968—),女,陕西省西安市人,武警工程大学教授,主要研究方向为随机过程和贝叶斯统计.

4种利率产品均偏右,根据极值理论,这8种产品的利差均超过0.15.从图1所示隔夜利率Q-Q图可以看出,SHIBOR利率产品有线状分布的特点,同时具有厚尾形态特征.在假设SHIBOR样本服从正态分布时,其JB-Value临界值为5.99(在显著性水平为5%条件下),远远小于实际JB值,所以,SHIBOR产品不服从正态分布.

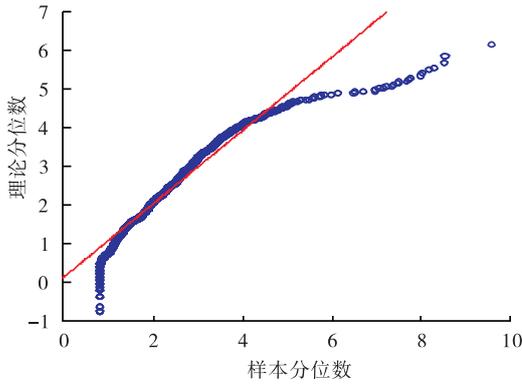


图1 隔夜利率Q-Q图

Fig. 1 Overnight interest rates Q-Q figure

2 多路归一化谱聚类算法

谱聚类是来源于图论的一种新的聚类算法,任意形状的图形都可以得到有效的划分,该算法在模式识别、机器学习、数据挖掘等领域已经得到广泛的应用^[1-8].谱聚类算法的基本原理是将样本数据集 $P = \{p_1, p_2, \dots, p_m\}$ 中的数据视为无向加权图 $G(V, S)$ 的顶点,同时将点 v_i 与 v_j 之间的相似性转化为 $G(V, S)$ 的加权边 $S(i, j)$,从而将样本数据集的聚类问题转化为图的最优划分问题.在图划分中,划分准则对划分结果有直接影响,常见的图划分准则有比例割集准则、最小割集准则、归一化割集准则、平均割集准则和最大最小割集准则等.归一化割集准则在理论分析与实际应用中优于其他4种图划分准则,郭崇慧等^[12]认为多路归一化割集准则好于递归归一化割集准则.图谱理论中将图 $G(V, S)$ 划分为 k 个不相交的子图 $V = V_1 \cup$

$V_2 \cup \dots \cup V_k$,其多路归一化目标函数定义为

$$MNcut(k) = \frac{cut(V_1, \bar{V}_1)}{assoc(V_1, V)} + \frac{cut(V_2, \bar{V}_2)}{assoc(V_2, V)} + \dots + \frac{cut(V_k, \bar{V}_k)}{assoc(V_k, V)} \quad (1)$$

其中, $cut(A, B) = \sum_{v_i \in A, v_j \in B} S(i, j)$, $assoc(A, V) = \sum_{v_i \in A, v_j \in V} S(i, j)$, $A, B \in V$.

郭崇慧等^[12]考虑基于多路归一化割集准则的图划分问题的连续松弛形式,将原命题转化为求解非对称规范Laplace矩阵 $L_{rw} = D^{-1} \cdot (D - S)$ 的谱分解问题, D 为度矩阵,多路归一化割集谱聚类算法步骤描述如下:

输入: $P = \{p_1, p_2, \dots, p_m\}$, 聚类数目 k ;

第1步:根据数据集 P 构造距离矩阵 $W_{m \times m}$;

第2步:根据 W 构造相似矩阵 $S_{m \times m}$, $0 \leq$

$S(i, j) \leq 1, i, j \in \{1, 2, \dots, m\}$;

第3步:计算矩阵 $L = D - S$,其中

$$D = diag(D_1, D_2, \dots, D_m),$$

$$D_i = \sum_{j=1}^m S(i, j), i = 1, \dots, m;$$

第4步:计算广义特征值问题 $Lx = \lambda Dx$ 的特征值 $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \dots \leq \lambda_m$ 和特征向量 x_1, x_2, \dots, x_m ;

第5步:令 $X \in R^{m \times k}$ 是以广义特征值问题 $Lx = \lambda Dx$ 的前 k 个单位正交特征向量 x_1, x_2, \dots, x_k 为列的矩阵,用 $y_i \in R^{1 \times k} (i = 1, \dots, m)$ 表示 X 的第 i 行;

第6步:用 k -means方法将 $\{y_i \in R^{1 \times k} | i = 1, \dots, m\}$ 聚成 k 个类,即 C_1, C_2, \dots, C_k ;

输出: k 个类 $\{V_1, V_2, \dots, V_k\}$,其中 $V_i = \{p_j | y_j \in C_i\}$.

从上可以看出,多路归一化割集谱聚类算法必须提前给出聚类数目.根据以往学者对SHIBOR的定性研究可知,其利率产品既可分为长期和短期两种,也可以分为长期、中期和短期三种,但是长短期的界限在以往文章中并未

给出明确的界定. 本文选择 2008 年 251 个交易日的数据为研究对象,通过 R 软件进行谱聚类算法分析,centers 的值为聚类个数,谱聚类算法分析结果见表 2.

为了更有效地研究 SHIBOR 的非对称波动,这里选择短期利率产品中流动性最好的隔夜利率作为建模对象,隔夜利率时间序列数据记为 rt_1 .

表 2 谱聚类算法分析结果

Table 2 The results of spectral clustering

项目	centers = 2		centers = 3		
聚类结果	隔夜利率、一周利率、 两周利率、一个月利率	三个月利率、半年利率、 九个月利率、一年利率	隔夜利率、一周利率、 两周利率	一个月 利率	三个月利率、半年利率、 九个月利率、一年利率
类内平方和	555.675 5	717.250 4	332.395 0	507.193 7	305.255 8

表 3 隔夜利率的自相关性和一阶差分自相关性

Table 3 Autocorrelation of overnight interest rates

阶数	自相关性			一阶差分自相关性		
	自相关系数	偏自相关系数	Q 统计量	自相关系数	偏自相关系数	Q 统计量
1	0.929	0.929	1 845.3	-0.162	-0.162	56.360
2	0.881	0.131	3 505.8	-0.005	-0.032	56.414
3	0.834	0.006	4 993.4	0.062	0.058	64.735
4	0.778	-0.086	6 288.2	-0.091	-0.074	82.549
5	0.734	0.046	7 443.7	-0.062	-0.091	90.905
6	0.700	0.066	8 494.0	0.000	-0.032	90.905
7	0.666	0.009	9 444.3	-0.069	-0.070	101.19
8	0.641	0.049	10 326.0	-0.057	-0.084	108.04
9	0.625	0.065	11 163.0	-0.011	-0.052	108.31
10	0.610	0.036	11 961.0	-0.018	-0.036	109.00

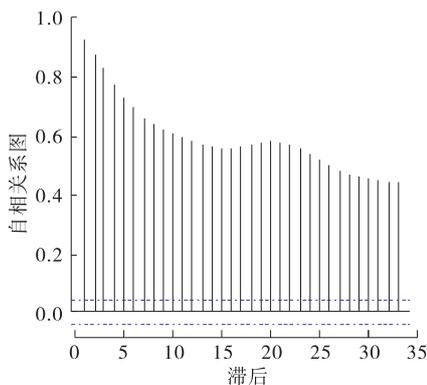


图 2 隔夜利率时间序列的相关图

Fig. 2 Relevant figure of overnight interest rates

3 自相关性和平稳性检验

目前,关于 SHIBOR 时间序列的研究方法有很多^[9-11],自相关性检验比较常用的方法有 Ljung-Box 检验和 Dickey-Fuller 检验两种. 本文运用 Ljung-Box 检验来测度 rt_1 的自相关性,计算结果见表 3, rt_1 的相关图见图 2,一阶差分后 rt_1 的相关图见图 3.

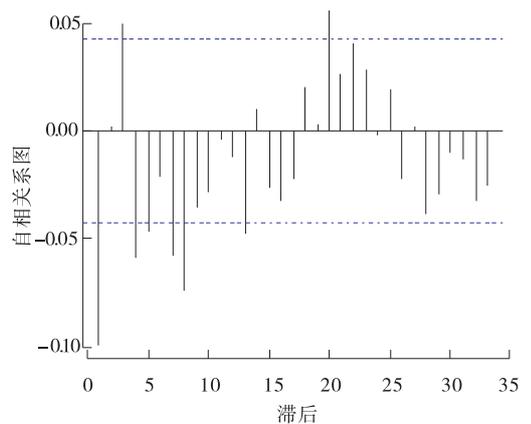


图 3 隔夜利率时间序列一阶差分后的相关图

Fig. 3 Overnight interest rates after the first order difference correlation diagram

由图2和图3可以看出,SHIBOR短期产品时间序列之后36期时仍然呈现显著的自相关,自相关系数(AC值)仍然高于0.4.同时,从一阶差分来看,滞后10期时的AC值为-0.018,自相关较弱;一阶差分与隔夜利率Q值为109.00和11961.0.可见,SHIBOR临界值远小于SHIBOR实际统计量值,这说明SHIBOR产品时间序列存在很强的自相关性.

对于时间序列的平稳性检验,本文采取单位根检验法.检验结果显示,SHIBOR隔夜利率产品在2.92%的显著性水平下是不平稳的,显著性水平低于5%,故拒绝该时间序列为不平稳时间序列原假设,所以该序列是平稳的.

4 非对称波动模型的建立

4.1 ARCH效应检验

对于ARCH效应的检验^[13-16],本文使用拉格朗日乘法LM检验法.该方法是目前ARCH效应检验的通行方法.Engle拉格朗日乘法的回归模型可设定为

$$Y_t = X_t' \gamma + \varepsilon_t$$

其中,独立白噪声用随机误差项 ε_t 来表示,此时,标准化后的 $\varepsilon_t / \Psi_{t-1} \sim N(0, 1)$,各项系数 $a_1 = a_2 = \dots = 0$,增量 $h_t = \omega$ 为常数.假设 $a_i (i = 1, 2, \dots, q)$ 中有至少1个变量 $a_i (i = 1, 2, \dots, q) \neq 0$,满足上述条件后,该随机变量,即具有ARCH效应.于是,我们提出原假设:

$$H_0: a_1 = a_2 = \dots = 0$$

$$H_1: \exists a_i \neq 0, 1 \leq i \leq q$$

设 $a = [\omega, a_1, a_2, \dots, a_q]^T, \theta = [\gamma^T, \alpha^T]$,根据拉格朗日乘法LM检验法,可得到随机变量的统计量

$$LM = \left(\frac{\partial L(\theta)}{\partial a} \right)^T (I(a))^{-1} \left(\frac{\partial L(\theta)}{\partial a} \right)$$

其中, $I(a)$ 为似然函数取最大值时的信息矩阵, $L(\theta)$ 为对数似然函数.原假设 H_0 满足要

求时有统计量 LM 服从 $\chi^2(q)$ 分布,令 $LM = TR^2$,在显著性水平和自由度给定的条件下,如果 $LM > \chi^2(q)$ 成立,原假设 H_0 则不能成立,即可判定该变量具有ARCH效应;如果 $LM < \chi^2(q)$ 成立,原假设 H_0 成立,则该变量不具有ARCH效应.此处,假定变量观察值个数为 T ,可取残差 $\hat{\varepsilon}_t = Y_t - X_t' \hat{\gamma}, R^2$ 为 $\left(\frac{\hat{\varepsilon}_t^2}{\hat{\omega}} - 1 \right)$ 于 $(1, \hat{\varepsilon}_{t-1}^2, \dots, \hat{\varepsilon}_{t-q}^2)$ 处的拟合优度,而且 $\hat{\omega} = \frac{1}{T} \sum_{t=1}^T \hat{\varepsilon}_t^2$,成立.

按照拉格朗日乘法LM检验法,对SHIBOR隔夜利率进行ARCH效应检验,结果发现:SHIBOR时间序列的收益率服从ARMA(1,0)分布,当滞后24阶时,SHIBOR满足GRACH检验.另外,SHIBOR利率均值方程序列的一周产品序列和一个月产品序列分别服从ARMA(1,2)模型和ARIMA(1,1,2)模型检验,均值时间序列T检验结果见表4.

表4 均值时间序列T检验结果

Table 4 T test of mean time series

参数	ARMA(1,0) 统计系数	T 统计量	P 统计值
C	2.393 0	19.535 03	0.000 3
AR(1)	0.929 5	116.269 7	0.001 4

由表4可知各项指标均通过了0.05的显著性检验,再经过异方差的ARCH LM检验判断是否存在条件异方差过程.拉格朗日乘法LM检验结果如下:F统计量为271.253 3,P值($F(3, 2125)$)为0.001 9,obs*R-squared统计量为589.5 326,P值(卡方检验)为0.001 6.

此处P值为0,所以拒绝原假设,说明残差序列可能存在条件异方差效应.另外通过计算残差平方的自相关(AC)和偏自相关(PAC)系数,结果均显著不为0,而且Q统计量非常显著,所以可由此得出该残差序列存在明显的条件异方差效应的结论.

4.2 EGARCH(1,1) 模型的检验

EGARCH(1,1) 的均值函数为 ARMA(1, 1), 即

$$r = c + \varphi_1 r_{t-1} + \varphi_2 r_{t-2} + \mu_t + \theta_1 \mu_{t-1}$$

其中 μ 为均值. EGARCH(1,1) 的方差函数为

$$\ln(\sigma_t^2) = \omega + \beta \ln(\sigma_{t-1}^2) +$$

$$\alpha \left| \frac{u_{t-1}}{\sigma_{t-1}} - \sqrt{\frac{2}{\pi}} \right| + \gamma \frac{u_{t-1}}{\sigma_{t-1}}$$

其中, $\alpha, \beta, \gamma, \omega$ 为参数; u 为均值; σ 为方差. 在此设定 SHIBOR 收益率序列呈正态分布, 则 SHIBOR 隔夜利率的模型参数见表 5.

表 5 SHIBOR 隔夜利率的模型参数

Table 5 The model parameters of SHIBOR overnight interest rates

参数	EGARCH 统计系数	Z-STAR 统计值	P 统计值
C	0.009 499	11.634 25	0.004 3
$AR(-1)$	0.991 010	1 989.657	0.003 5
ω	-0.113 733	-117.647 2	0.000 3
α	0.131 733	59.071 35	0.006 7
γ	0.179 693	90.180 63	0.004 0
β	0.990 956	1 368.733	0.000 0

在这个模型的方差估计中, α 的估计值为 0.131 733, 非对称项 γ 的估计值为 0.179 693. 当 $u_{t-1} > 0$ 时, 该信息冲击对条件方差的对数有一个 $0.131 + 0.179 = 0.310$ 倍的冲击; 当 $u_{t-1} < 0$ 时, 该信息冲击对条件方差的对数带来 $0.131 - 0.179 = -0.048$ 倍的冲击.

4.3 信息冲击曲线

为了直观地展示非对称性的效果, 绘制信息冲击曲线见图 4.

由图 4 可以看出, 这条曲线在负冲击 (小于 0) 时比较平缓, 而在正冲击时则相对陡峭, 这表明正冲击造成的波动性变化大于负冲击.

5 结论

本文以上海银行间同业拆放利率 SHIBOR 为研究对象, 对 8 种 SHIBOR 利率产品的统计

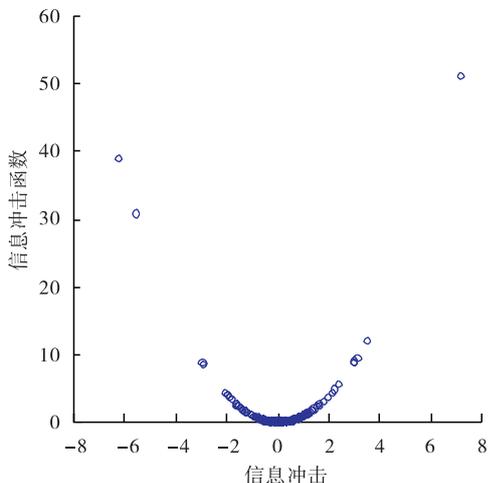


图 4 信息冲击曲线

Fig. 4 Information impact curve

特性进行了研究, 并且利用谱聚类算法从统计学层面对 SHIBOR 各期限产品进行了划分, 以 EGARCH 模型为研究方差特性的工具, 对金融市场 SHIBOR 隔夜利率的方差特性进行了实证研究, 得出以下结论.

1) 受 SHIBOR 利率各期限交易情况的制约, 隔夜利率、一周利率、两周利率、三个月利率这 4 种产品的波动呈现很强的相似性, 可以认为是短期产品; 同理, 一季度利率、半年利率、九个月利率、一年利率这 4 种为长期产品, 这种波动相似性与利率产品的流通性有很大的关系.

2) 基于正态假设的 EGARCH 模型通过了拉格朗日乘法 LM 检验, 存在 ARCH 效应.

3) SHIBOR 波动具有非对称性, 积极的市场情绪比消极的市场情绪更容易引发报价序列的波动, 也就是说, 非预期正的利差抖动引起的波动上升大于同幅度非预期负的利差抖动引起的波动上升, SHIBOR 依据产品时限的不同, 呈现出时限越长平稳性越好的特点.

参考文献:

- [1] 刘洪愧, 王治国, 邹恒甫. 货币政策对短期市场利率动态过程的影响——基于 SHIBOR 的

- 实证研究[J]. 当代经济科学, 2016(2):30.
- [2] 张春丽, 杨利雄, 李庆男. 傅里叶型平滑结构突变下 Dickey-Fuller 检验的功效——兼论 SHIBOR 的平稳性[J]. 统计与信息论坛, 2016(5):21.
- [3] 廖律超, 蒋新华, 邹复民, 等. 一种支持轨迹大数据潜在语义相关性挖掘的谱聚类方法[J]. 电子学报, 2015(5):956.
- [4] 张焱, 汤宝平, 邓蕾. 基于谱聚类初始化非负矩阵分解的机械故障诊断[J]. 仪器仪表学报, 2013(12):2806.
- [5] 张欣, 崔日明. 基于非对称随机波动模型的人民币汇率波动特征研究[J]. 国际金融研究, 2013(1):28.
- [6] 蒋天虹. 我国股票市场波动非对称效应的反转——基于 VS-GARCH 模型的实证研究[J]. 当代财经, 2008(2):65.
- [7] 高铁梅. 计量经济分析方法与建模[M]. 北京:清华大学出版社, 2009.
- [8] 苏木亚. 谱聚类方法研究及其在金融时间序列数据挖掘中的应用[D]. 大连:大连理工大学, 2011.
- [9] 李成, 马国校. VaR 模型在我国银行同业拆借市场中的应用研究[J]. 金融研究, 2007(5):62.
- [10] 曹志鹏, 韩保林. 中国银行间同业拆借市场利率波动模型研究[J]. 统计与信息论坛, 2008(12):59.
- [11] 于建忠, 刘湘成. Shibor 定价理论模型研究及其应用[J]. 金融研究, 2009(2):40.
- [12] 郭崇慧, 苏木亚. 基于独立成分分析的时间序列谱聚类方法[J]. 系统工程理论与实践, 2011(10):1921.
- [13] PEMBERTON J. Time Series Analysis with Applications in R[J]. Journal of Applied Statistics, 2011, 38(6):1311.
- [14] ENGLE R F, LILIEN D M, ROBINS R P. Estimating time-varying risk premia in the term structure: the ARCH-M model[J]. Econometrica, 1987(55):391.
- [15] HEMCHE O, JAWADI F, MALIKI S B, et al. On the study of contagion in the context of the subprime crisis: A dynamic conditional correlation - multivariate GARCH approach[J]. Economic Modelling, 2016, 52:292.
- [16] NARAYAN P K, LIU R, WESTERLUND J. A GARCH model for testing market efficiency[J]. Journal of International Financial Markets Institutions & Money, 2016, 41:121.



引用格式:岳毅蒙. 带约束的 Markov-modulated 风险模型最优分红和注资策略[J]. 轻工学报, 2016, 31(5): 105-108.

中图分类号: O211.6; F840 文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.2096-1553.2016.5.018

文章编号: 2096-1553(2016)05-0105-04

带约束的 Markov-modulated 风险模型最优分红和注资策略

Optimal dividends and capital injections strategy in a Markov-modulated risk model with restricted densities

关键词:

Markov-modulated 风险模型随机控制; HJB 方程; 注资策略; 分红策略

岳毅蒙

YUE Yi-meng

商洛学院 数学与计算机应用学院, 陕西 商洛 726000

School of Mathematics and Computer Application, Shangluo University, Shangluo 726000, China

Key words:

Markov-modulated risk model stochastic control; HJB equation; capital injection strategy; dividend strategy

摘要: 在考虑 Markov-modulated 风险模型分红约束和交易费用的基础上, 以股东的折现分红减去折现注资之差的期望值最大为目标, 讨论了模型的最优分红和注资策略问题. 由随机控制理论建立 HJB 方程, 得到相应的最优策略为 Threshold 策略.

收稿日期: 2015-07-10

基金项目: 陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2013JM1023); 陕西省教育科学“十二五”规划课题(SGH13406); 商洛学院科研项目(15SKY011)

作者简介: 岳毅蒙(1984—), 男, 陕西省富平县人, 商洛学院讲师, 硕士, 主要研究方向为金融数学和保险精算.

Abstract: Considering control of dividends and capital injections of the Markov-modulated risk model with restricted densities and transaction costs, with maximizing the discounted dividend payments minus the penalized discounted capital injections as the goal, the optimal dividends and capital injections strategy was discussed. By stochastic control theory and the Hamilton-Jacobi-Bellman equation, it was derived that the corresponding best strategy was Threshold strategy.

0 引言

Markov-modulated 风险模型是针对随机环境下的风险而建立的,是经典风险模型的推广. 很多文献从不同角度对此模型进行了讨论,文献[1-4]研究了马氏环境下风险模型的破产问题,文献[5-8]在原有基础上对模型进行了推广,讨论了带扩散、带收税、带投资、保费率交替变化的马氏调制风险模型. 文献[9-12]研究了马氏调制风险模型的最优分红、再保险等相关问题. 受以上文献启发,本文拟讨论带分红约束的 Markov-modulated 风险模型的最优分红和注资策略问题,以期保险公司的分红和注资提供相应的理论指导.

1 模型构建

定义 $\{J(t); t \geq 0\}$ 是一个齐次的、不可约的、周期的、具有有限状态空间 $S = \{1, 2, \dots, m\}$ 的外部马尔可夫过程,其密度矩阵 $Q_{ij} = (q_{ij})_{i,j=1}^m$,其中 $q_{ij} = -q_i = -\sum_{i \neq j} q_{ij}, i \in S$. 记其唯一平稳概率分布为 $\pi = (\pi_1, \pi_2, \dots, \pi_m)$,若记 $\{W_n\}_{n \geq 0}$ 表示环境过程发生第 n 次转移的时间 $\{W_0\} = 0$,则内嵌的马尔可夫链 $\{J_{W_n}\}_{n \geq 0}$ 的转移概率矩阵为

$$P = (P_{ij})_{i,j=1}^m$$

其中

$$p_{ij} = \begin{cases} \frac{q_{ij}}{q_i} & i \neq j \\ 0 & i = j \end{cases} \quad i, j \in S$$

则对于所有 $n \geq 0, s \in R_+$ 及 $i \in S$ 下式成立:

$$\mathcal{A}[W_{n+1} - W_n \leq s, J_{W_{n+1}} = j | J_{W_n} = i] =$$

$$(1 - e^{-qs})p_{ij}$$

给定 $J_t = i$, 对应的索赔次数 $\{N_t^i\}_{t \geq 0}$ 服从强度为 λ_i 的 Poisson 分布,分布函数为 G_i ,均值为 μ_i ,第 n 次索赔总额和到达时刻分别记为 Y_n 和 $T_n (Y_0 = 0, T_0 = 0)$,假设 $\{Y_n\}_{n \in N}$ 和 $\{T_n - T_{n-1}\}_{n \in N}$ 相互独立. 过程 $\{N_t\}_{t \geq 0}$ 被称为 Markov-modulated 泊松风险模型,它是一类特殊的 Cox 过程,可以看作参数受外部环境过程 $\{J(t); t \geq 0\}$ 控制的 Poisson 过程. 其中 $N_t = \sum_{i \in S} \int_0^t \mathbf{1}_{\{J_s = i\}} dN_s^i$.

设初始资金为 x , 相应的盈余过程可描述为

$$X_t = x + C_t - \sum_{n=1}^{N_t} Y_n \quad t \geq 0$$

其中, $C_t = \int_0^t c_{J_s} ds = \sum_{i \in S} \int_0^t \mathbf{1}_{\{J_s = i\}} c_i ds$.

假设所有随机变量和随机过程都是定义在概率空间 $(\Omega, F, \{F\}_{t \geq 0}, \mathcal{P})$, 其中 $\{F\}_{t \geq 0}$ 是由 $\{(X_t, J_t)\}_{t \geq 0}$ 产生的最小右连续滤子,则 $\{(X_t, J_t)\}_{t \geq 0}$ 是一个齐次逐段马尔科夫过程.

在原模型基础上引入策略 $\{(D_t, Z_t)\}$, 其中 $\{D_t\}$ 为从 0 时刻到 t 时刻的累积分红, $\{Z_t\}$ 为从 0 时刻到 t 时刻的累积注资. 一个策略若满足以下两个条件,则称为可行策略:

1) $\{D_t\}$ 是右连左极的,增的适应的过程,且满足 $D_{0-} = 0$;

2) $\{Z_t\}$ 是左连右极的,增的适应的过程,且满足 $Z_0 = 0$.

则盈余过程转化为

$$X_t^{(D,Z)} = X_t - D_t + Z_t \quad X_0^{(D,Z)} = x$$

策略 $(D, Z) = \{(D_t, Z_t)\}_{t \geq 0}$ 的值定义为

$$V^{D,Z}(x) = E_x \left[\beta \int_{0-}^{T^*} e^{-\delta t} dD_t - \varphi \int_{0-}^{T^*} e^{-\delta t} dZ \right]$$

其中,分红交易费用的比例因子 $\beta < 1$,折扣因子 $\delta > 0$,罚金因子 $\varphi > 1$. 我们的目标是最大化 $V^{D,Z}(x)$, 故定义值函数为 $V(x) = \sup_{(D,Z) \in \mathcal{S}(x,i)} V^{(D,Z)}(x,i)$.

这里我们考虑有约束的分红策略,即假设分红率为 U_t ,且 $D_t = \int_0^t U_s ds, 0 \leq U_t \leq u_0 < \infty$, U_t 表示策略 $\{U_t\}$,则

$$V^U(x,i) = E_{(x,i)} \left[\beta \int_0^\infty e^{-\delta t} U_t dt - \varphi \int_{0-}^\infty e^{-\delta t} dZ_t \right]$$

那么最大化值函数的目标即为 $V(x,i) = \sup_{U \in \mathcal{S}(x,i)} V^U(x,i)$.

2 值函数的性质与 HJB 方程

引理 1 对所有 $i \in S$,值函数 $V(x,i)$ 是凹的.

引理 2 在任意分红策略下,值函数的下界为 $-\varphi \bar{\lambda} \bar{\mu} / \delta$. 其中 $\bar{\lambda}$ 表示 $\max_{i \in S} \lambda_i, \bar{\mu}$ 表示 $\max_{i \in S} \mu_i$.

引理 3 对所有 $i \in S, V(\cdot, i)$ 上是有界的、增的、Lipschitz 连续的函数.

引理 4 矩阵 $\delta \mathbf{I} - \mathbf{Q}$ 是可逆的.

定理 1 对所有 $i \in S$,函数 $V(\cdot, i)$ 在 $[0, +\infty)$ 上几乎处处可微,由左右可导得到 HJB 方程:

$$\sup_{0 \leq u \leq u_0} \{ (c_i - u) V'(x,i) + \beta u - (\lambda_i + \delta) V(x,i) + \lambda_i \int_0^\infty V(x-y,i) dG_i(y) + \sum_{j \in S} q_{ij} V(x,j) \} = 0 \quad (1)$$

现今

$$u(x,i) = \begin{cases} 0 & \text{若 } V'(x) > \beta \\ \min[c_i, u_0] & \text{若 } V'(x) = \beta \\ u_0 & \text{若 } V'(x) < \beta \end{cases} \quad (2)$$

则受策略 $\{U_t\} = \{u(X_t^U, J_t)\}$ 控制的盈余过程转化为

$$X_t^U = x + \int_0^t (c_{J_s} - U_s) ds - \sum_{n=1}^{N_t} Y_n + Z_t = x + \int_0^t (c_{J_s} \mathbf{I}_{\{X_s^U < b_{J_s}\}} + (c_{J_s} - u_0) \mathbf{I}_{\{X_s^U \geq b_{J_s}\}}) ds - \sum_{n=1}^{N_t} Y_n + Z_t$$

3 最优策略

引理 5 对于 $i \in S$,令 $f(x,i)$ 是增的、有界的,是 HJB 方程的正解,则对任意一个可行策略 U ,过程

$$\{f(X_t^U, J_t) e^{-\delta t} - f(X_0^U, J_0) - \varphi \int_0^t e^{-\delta s} dZ_s - \int_0^t [(c_{J_s} - U_s) f'(X_s^U, J_s) - (\lambda_{J_s} + \delta) f(X_s^U, J_s) + \lambda_{J_s} \int_0^\infty f(X_s^U - y, J_s) dG_{J_s}(y) + \sum_{j \in S} q_{J_s} f(X_s^U, j)] e^{-\delta s} ds \}$$

是一个鞅.

定理 2 对于 $i \in S$,设 $f(x,i)$ 是增的、有界的,是 HJB 方程的正解,那么 $f(x,i) = V(x,i)$, 最优策略由 (2) 给出,为 Threshold 策略.

证明 因令 $f(x,i)$ 有界,假设 $f(x,i)$ 收敛到 $f(\infty, i) < \infty$,令 x_n 是一列点使得 $f'(x_n, i) \rightarrow 0$,令 $u_n = u(x_n, i)$. 从最优策略的定义可以假设 $u_n = u_0$. 令 $n \rightarrow \infty$,则 (1) 式变为

$$0 = (c_i - u_0) f'(x_n, i) + \lambda [f(x_n - y, i) dG_i(y) - f(x_n, i)] + \sum_{j \in S, j \neq i} q_{ij} f(x_n, j) + (q_{ij} - \delta) f(x_n, i) + \beta u_0 \xrightarrow{n \rightarrow \infty} \sum_{j \in S, j \neq i} q_{ij} f(\infty, j) + (q_{ij} - \delta) f(\infty, i) + \beta u_0$$

记 $f(\infty) = (f(\infty, 1) \cdots, f(\infty, m))^T$. 那么 $f(\infty)$ 是 $(\delta \mathbf{I} - \mathbf{Q}) f(\infty) = u_0 e$ 的一个解.

令由式 (2) 给出策略为 U^* ,则相应的 $Z^* = Z^{U^*}$,由引理 5 可得

$$\{f(X_t^U, J_t) e^{-\delta t} - f(x,i) + \beta \int_0^t e^{-\delta s} U_s^* ds - \varphi \int_0^t e^{-\delta s} dZ_s^* \}$$

是一个期望为 0 的鞅,所以

$$f(x, i) = E_{(x,i)} [f(X_t^{U^*}, J_t) e^{-\delta t} + \beta \int_0^t e^{-\delta s} U_s^* ds - \varphi \int_0^t e^{-\delta s} dZ_s^*]$$

又因 f 是有界的, 由有界收敛定理可知 $E_{(x,i)} [f(X_t^{U^*}, J_t) e^{-\delta t}] \rightarrow 0 (t \rightarrow \infty)$ 成立. 另其他项单调, 将积分与极限运算交换顺序, 得到 $f(x, i) = V^{U^*}(x, i)$, 对任意策略 U , 由 HJB 方程可知

$$f(x, i) \geq E_{(x,i)} [f(X_t^U, J_t) e^{-\delta t} + \beta \int_0^t e^{-\delta s} U_s ds - \varphi \int_0^t e^{-\delta s} dZ_s] \geq E_{(x,i)} [\beta \int_0^t e^{-\delta s} U_s ds - \varphi \int_0^t e^{-\delta s} dZ_s]$$

当 $t \rightarrow \infty$ 时, $f(x, i) \geq V^U(x, i)$, 即得 $f(x, i) = V(x, i)$.

综上所述, 如果在 t 时刻的环境过程的状态为 i , 则对股东而言最优策略是当盈余小于分红限 b 时, 不需要对其采取分红和注资; 当过程到达或超过了分红限 b 时, 则以最大分红率 u_0 对股东进行分红.

4 结语

本文针对 Markov-modulated 风险模型的最优分红和注资策略进行了研究, 考虑在分红约束和交易费用的情况下, 利用随机控制理论求解出最优策略为 Threshold 策略, 为相关理论的研究奠定了一定的理论基础.

参考文献:

[1] BAUERLE N. Some results about the expected ruin time in Markov-modulated risk models[J]. Insurance: Mathematics and Economics, 1996, 18:119.

[2] LU Y, LI S. On the probability of ruin in a Markov-modulated risk model [J]. Insurance: Mathematics and Economics, 2005, 37 (3): 522.

[3] ZHANG X. On the ruin problem in a Markov-modulated risk model [J]. Methodology and Computing in Applied Probability, 2008, 10 (2):225.

[4] ZHU J, YANG H. Ruin probabilities of a dual Markov-modulated risk model[J]. Communications in Statistics—Theory and Methods, 2008, 37(20):3298.

[5] LU Y, TSAI C C L. The expected discounted penalty at ruin for a Markov-modulated risk process perturbed by diffusion[J]. North American Actuarial Journal, 2007, 11(2):136.

[6] WEI J, YANG H, WANG R. On the Markov-modulated insurance risk model with tax [J]. Blätter der DGVM, 2010, 31(1):65.

[7] KÖTTER M, BÄUERLE N. The Markov-modulated Risk Model with Investment [M]. Springer Berlin Heidelberg, 2007:575.

[8] LI S P, BAI Z W, MA C Y, et al. Markov modulated risk model with alternative premium rate [J]. Journal of Systems Engineering, 2011, 26 (6):752.

[9] LI S, LU Y. Some optimal dividend problems in a markov-modulated risk model [J]. Insurance Mathematics and Economics, 2006, 39 (3): 423.

[10] WEI J, YANG H, WANG R. Optimal reinsurance and dividend strategies under the Markov-modulated insurance risk model [J]. Stochastic Analysis and Applications, 2010, 28(6):1078.

[11] LI S, LU Y. Moments of the dividend payments and related problems in a Markov-modulated risk model [J]. North American Actuarial Journal, 2007, 11(2):65.

[12] ANDRONOV A, GERTSBAKH I B. Signatures in Markov-modulated processes [J]. Stochastic Models, 2014, 30(1):1.