

文章编号:1674-2869(2015)05-0001-05

# 磷矿浮选药剂研究进展

阮耀阳<sup>1</sup>,肖春桥<sup>2</sup>,张泽强<sup>3</sup>,罗惠华<sup>3</sup>,周 芳<sup>2</sup>,池汝安<sup>2\*</sup>

1.中南大学资源加工与生物工程学院,湖南 长沙 410083;

2.武汉工程大学化工与制药学院,湖北 武汉 430074;

3. 武汉工程大学资源与土木工程学院,湖北 武汉 430074

**摘 要:**我国磷矿资源丰富,但大多为中低品位沉积型磷块岩,选别难度大. 浮选是磷矿选矿中主要的分选方法,浮选药剂对浮选指标有着至关重要的影响. 浮选药剂按照所起作用不同分为调整剂、捕收剂、起泡剂三类. 结合近年文献资料分析,发现传统捕收剂存在溶解性差、选择性不强等缺点,提出利用不同药剂分子间协同作用及提高药剂的活性,采用复配及合成方法研发高效低毒、水溶性好、选择性强的抑制剂和捕收剂是实现我国难选性磷矿中与脉石矿物分离的有效途径.

**关键词:**磷矿;选矿;抑制剂;捕收剂

**中图分类号:**TD923+.1

**文献标识码:**A

**doi:**10. 3969/j. issn. 1674-2869. 2015. 05. 001

## 0 引 言

磷矿主要用于制造磷肥应用于农业,部分用于生产黄磷、赤磷、磷酸及磷酸盐化合物等. 我国磷矿资源储量大、分布相对集中,但矿石以中低品位沉积型磷块岩为主,富矿资源少且采选难度较大. 磷矿作为不可再生资源已成为我国重要的战略性资源之一,合理开发利用国内现有磷矿资源尤为必要. 浮选是难选磷矿最理想且行之有效的选别手段,随着研究的不断深入,浮选工艺技术已趋于成熟,因此针对我国中低品位难选胶磷矿进行分选,高效浮选药剂的研发便成为现今研究的热门课题.

## 1 磷矿浮选药剂类型

浮选药剂对精矿指标有着至关重要影响,在磷矿浮选时常用的药剂大体可分为调整剂、捕收剂和起泡剂 3 类.

### 1.1 调整剂

为了提高磷矿浮选过程的选择性,加强捕收剂与目的矿物的作用,在浮选过程中通常使用一定量的调整剂. 常用的磷矿调整剂根据药剂的作用性质可分为介质值调整剂和抑制剂.

#### 1.1.1 介质调整剂 矿物浮选时,矿浆 pH 值影响

着矿物颗粒表面的电性及荷电程度,并直接决定最终浮选指标的优劣,根据矿物的界面电现象,石英矿物的零电点为 1.3~3.7,磷矿物的零电点为 4~7<sup>[1]</sup>,因此不同 pH 值下,两种矿物的表面电位的性质不同,合理控制浮选矿浆酸碱度十分重要.

**a. 碳酸钠.** 磷矿浮选常用碳酸钠作介质调整剂. 碳酸钠对矿浆 pH 值有缓冲作用,能更好的稳定其酸碱度,且可通过沉淀消除矿浆中钙镁等有害离子,以降低有害离子对脂肪酸类药剂的消耗. 碳酸钠常与硅酸钠等配合使用以调整抑制作用的强度. 此外碳酸钠也是良好的分散剂,防止矿浆中细泥的团聚,提高浮选过程的选择性.

**b. 氢氧化钠.** 氢氧化钠作为碱性调整剂在实际浮选中得到广泛应用,但目前磷矿选矿中较少得到运用. 通常情况下,使用碳酸钠作为介质调整剂时,用量相对较多,一般可达 5~8 kg/t,药剂成本相对较高. 罗惠华<sup>[2]</sup>将碳酸钠与氢氧化钠按比例 3:1 混合使用,以实际磷矿为考察对象,得到的联合介质调整剂用量为 4.0 kg/t 时选矿指标为:精矿品位 18.58%、回收率 91.64%,优于单独使用碳酸钠用量为 6~7 kg/t 时选矿指标.

**1.1.2 抑制剂** 抑制剂是增强物料亲水性、降低矿物可浮性的一种药剂,其抑制机理可分为两类:

收稿日期:2015-05-08

基金项目:教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-11-0965);国家自然科学基金(51404171);湖北省教育厅重点项目(D20141504);武汉市科技晨光计划(2014070404010218);湖北省科技支撑计划项目(对外科技合作类)(2014BHE011)

作者简介:阮耀阳(1987-),男,湖北通山人,博士研究生. 研究方向:矿物浮选与浮选药剂.

\* 通讯作者:池汝安(1959-),男,福建宁化人,教授,博士,博士研究生导师.研究方向:矿物加工、分离工程.

一是作用在矿物表面上形成亲水性薄膜,阻止捕收剂在矿物表面吸附,如水玻璃抑制石英;二是溶去矿物表面上吸附的捕收剂薄膜或溶去捕收剂作用的活性膜,使得捕收剂难以吸附在矿物表面上,如硫化钠抑制方铅矿。浮选中所使用抑制剂按作用矿物种类的不同可分为硅酸盐抑制剂、碳酸盐抑制剂及磷酸盐抑制剂 3 种。

**a. 硅酸盐抑制剂.** 水玻璃是氧化矿浮选中常用的一种抑制剂,能够有效抑制硅酸盐矿物和铝硅酸盐矿物,同时水玻璃也是良好的分散剂。改性淀粉对石英也具有一定的抑制作用,不同改性淀粉对其抑制作用大小依次为:羧甲基纤维素>羧甲基淀粉>氧化淀粉>阳离子淀粉<sup>[3]</sup>。

**b. 碳酸盐抑制剂.** 由羟基苯磺酸或萘磺酸与甲醛或其它醛类进行缩合反应,得到的合成单宁用作碳酸盐抑制剂应用在选矿领域,目前有 S-217、S-804、S-711、S-808 等。表 1 中数据为某地磷块岩的浮选试验指标,结果表明,合成单宁对此类磷脉石具有良好的抑制作用<sup>[4]</sup>。

**c. 磷酸盐抑制剂.** 国内磷酸盐矿物抑制剂的研究主要为硫酸、磷酸及磷酸盐。周军<sup>[5]</sup>采用单一反浮选流程对云南会泽高镁中低品位胶磷矿进行试验研究,在浮选过程中以硫酸作为介质调整剂和抑制剂(不添加磷酸等其他抑制剂),得到精矿五氧化二磷品位为 30.09%,回收率为 86.53%,脱镁率为 88.13%。

罗惠华<sup>[6]</sup>等采用反浮选工艺处理某高镁胶磷矿,试验对比两种抑制剂 PT-4 与磷酸的抑制性能,结果表明前者的分选效果较好,获得精矿指标为:五氧化二磷品位 34.52%,回收率 97.71%,实现了目的矿物与脉石矿物的有效分选的同时减少了

表 1 合成单宁 S-217、S-711、S-804、S-808 浮选试验结果  
Table 1 Flotation experimental results using syntannin S-217, S-711, S-804, S-808

抑制剂名称及用量/ (g/t)	试样名称	产率/ %	品位/ %	回收率/ %
S-217	精矿	53.89	22.52	89.40
333	尾矿	46.11	3.12	10.60
S-711	精矿	59.86	20.99	92.25
505	尾矿	40.14	2.62	7.75
S-804	精矿	56.75	21.59	93.39
1100	尾矿	43.25	2.00	6.61
S-808	精矿	59.74	20.77	94.43
1000	尾矿	40.26	1.82	5.57
未使用	精矿	54.00	16.76	68.46
合成单宁	尾矿	46.00	9.08	31.54

浮选药剂成本。

钟康年<sup>[7]</sup>等在白云石在浮选过程中发现,在酸性介质中,聚磷酸、双磷酸在低浓度时具有较好的选择性抑制作用。

## 1.2 捕收剂

**1.2.1 阴离子捕收剂** 作为磷矿浮选中最常用的阴离子型捕收剂,脂肪酸类药剂存在如下特点:一方面,脂肪酸捕收能力强,但选择性较差;另一方面脂肪酸及其皂类在常温下水溶性较差,且不易分散,往往需要对矿浆进行加温处理才能达到较好的分选效果,进而增加了能耗,提高了生产成本。因此针对传统脂肪酸捕收剂的特性,目前国内研究主要对其进行复配和改性。

周贤<sup>[8]</sup>等以油酸为原料,经酯化、磺化及中和反应制得脂肪酸甲酯磺酸钠,浮选宜昌磷矿时其选择性及抗硬水能力比油酸钠更强。

黄齐茂<sup>[9-11]</sup>等以大豆油、工业菜籽油、棉籽油为原料,经氯化、酯化等反应得到  $\alpha$  氯代脂肪酸类捕收剂,其浮选性能较未改性脂肪酸均得到明显改善。

**1.2.2 阳离子捕收剂** 目前国内外研究开发并得到实际应用的胺类阳离子捕收剂种类很多,其中包括脂肪胺、多胺、酰胺、醚胺、缩合胺及季铵盐等。醚胺与一般的脂肪族胺类捕收剂不同的是在胺的烷基上引入一个醚基,使得醚胺在矿浆中易于弥散。醚胺类捕收剂对硅酸盐矿物的捕收能力强,通常用于反浮选工艺脱硅。R. M. 帕皮里、王皓用胺、醚胺和缩合胺等浮选铁英岩,试验结果表明,醚胺是最有效的硅酸盐矿物捕收剂<sup>[12]</sup>。

然而阳离子型捕收剂在使用过程中普遍存在泡沫量大、消泡难问题,给后续处理带来不便;再者矿泥的存在或物料粒度较细时,分选效果较差。因此在生产上极大限制了阳离子捕收剂的应用。

**1.2.3 两性捕收剂** 两性捕收剂是指分子中同时带有阴离子官能团和阳离子官能团的异极性有机化合物。在酸性溶液中显阳离子性质,在碱性溶液中显阴离子性质,在等电点时,分子呈电中性。常见的类型可分为:氨基酸型、氨基磺酸盐型、氨基磷酸型、氨基酯基型及酰胺基羧基型等<sup>[13-14]</sup>。

许时对巴西亚库比拉加磷灰石矿(品位为 5% 左右)采用两性捕收剂浮选,取得了较好的分选指标,试验结果如表 2 所示<sup>[15]</sup>。

**1.2.4 非离子型捕收剂** 此类表面活性剂种类主要为烃类油及酯类。美国佛罗里达州磷矿厂曾采用燃料油作辅助捕收剂,由于磷灰石的天然可浮性较一般,所以此类捕收剂在浮选过程中消耗量较大。

表 2 两性捕收剂浮选试验结果  
Table 2 Flotation experimental results using  
amphoteric collectors

捕收剂名称	产率/ %	品位/ %	回收率/ %	抑制剂/ (g/t)
1 号两性捕收剂	23.79	23.86	97.90	古尔胶衍生物 60
2 号两性捕收剂	33.27	18.27	97.85	古尔胶衍生物 60
1 号两性捕收剂	27.77	21.81	97.11	淀粉 60
妥尔油	36.39	15.21	90.23	淀粉 40

尽管如此,烃类油仍然当前可作为增效剂,与其他离子型捕收剂复配使用。

1.2.5 组合捕收剂 罗惠华<sup>[16]</sup>以碘值 135 的棉油脂肪酸作为原料通过与酰胺药剂进行酰胺化然后在合成的药剂中复配一定量的烷基酚聚氧乙烯醚表面活性剂获得一种新型磷矿选矿捕收剂。以贵州磷矿为试验对象,采用常温正反浮选工艺获得五氧化二磷为 30.12%精矿产率为 71.20%回收率为 92.90%的选矿指标。

谢百勤<sup>[17]</sup>选用合适的脂肪酸捕收剂按一定的配比进行试验,从原矿品位为 19.20%的钟祥磷矿中获得了精矿品位为 30.51%,回收率 80.13%的良好选矿指标。

罗惠华<sup>[18]</sup>以贵州瓮福白岩磷矿为试验对象,考察了表面活性剂吐温-80、烷基酚聚氧乙烯醚、脂肪酸甲酯  $\alpha$  磺酸钠盐等对改性脂肪酸类捕收剂 H-2 的增效作用,浮选结果表明,通过添加表面活性剂,可提高捕收剂对磷酸盐矿物的选择性,其中复配烷基酚聚氧乙烯醚为 H-2 的 13%时,分选效果最佳。

### 1.3 起泡剂

在浮选过程中,为了形成大小与强度适当的稳定气泡,需要向矿浆中添加一定量起泡剂<sup>[19]</sup>。由于脂肪酸类捕收剂同时具有一定的气泡性能,所以使用这类捕收剂时,一般不加或少加起泡剂;若浮选时采用不具气泡性或起泡性差的捕收剂,则需添加起泡剂以达到更佳的浮选效果。常用的起泡剂为松油及其制品 2 号油。

## 2 磷矿浮选药剂发展趋势

### 2.1 药剂合成改进

当磷矿捕收剂分子中含有两个以上极性基时,浮选效果往往比传统阴阳离子捕收剂好,其原因在于:**a.** 引入的活性基团增强了药剂活性,降低了表面张力;**b.**  $\alpha$  位引入亲水极性基后,药剂水溶性有所提高,从而实现磷矿常温甚至低温浮选;**c.** 当

$\alpha$  位引入较大的取代基后,产生的空间位阻效应有效防止了捕收剂之间氢键缔合,相应地增加了矿浆中药剂的有效浓度;**d.** 在  $\alpha$  位引入  $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $>\text{C}=\text{O}$  等基团时,提高捕收剂的螯合能力。

### 2.2 高效两性捕收剂的研发

两性捕收剂在磷矿浮选应用上亦有较大的推广价值,其原因如下:**a.** 由于两性捕收剂分子具有较高的偶极矩,因而其生成的盐稳定、溶解度低;**b.** 可根据实际需要调整矿浆酸碱度,使其具有阳离子或阴离子捕收剂的性质;**c.** 有良好的水溶性和抗低温性<sup>[20]</sup>。因此研发此类捕收剂对磷矿常温甚至低温浮选脱硅、降低选矿成本具有重大的现实意义。

### 2.3 不同浮选药剂组合使用

我国中低品位胶磷矿矿石组成较为复杂、嵌布粒度细,若使有用矿物单体解离则必须细磨,但细磨势必导致矿浆泥化,从而恶化浮选过程。不同浮选药剂组合使用可以一定程度上改善分选效果,有用矿物颗粒表面物化性质不均匀性,不同浮选药剂在其表面存在活性区,有助于目的矿物吸附药剂而使得表面疏水化。

## 3 结 语

**a.**国内主要为沉积型中低品位胶磷矿,属难选性矿石,通过浮选是实现精矿品位富集的最主要手段,而浮选指标的优劣很大程度上依赖于浮选药剂的使用好坏。因此研发高效、低毒、耐低温、水溶性好的药剂成为现今磷矿选矿领域研究的热点。

**b.**利用不同浮选药剂之间的协同效应,将药剂复配使用是实现有用矿物得到有效分选的可靠途径。

## 致 谢

论文研究工作获得了国家自然科学基金、湖北省教育厅重点项目、教育部新世纪优秀人才支持计划、武汉市科技晨光计划、湖北省科技支撑计划的资助,谨此表示感谢。

### 参考文献:

- [1] 罗惠华,陈婷婷,陈慧. 宜昌中品位胶磷矿双反浮选试验研究[J]. 化工矿物与加工, 2010(1): 4-5.  
LUO Hui-hua, CHEN Ting-ting, CHEN Hui. Research on two-stage reverse flotation test of Middle-grade Phosphate ores from Yichang Mining Area [J]. Industrial Minerals & Processing, 2010 (1): 4-5. (in

- Chinese)
- [2] 罗惠华, 饶欢欢, 杨婕, 等. 胶磷矿浮选中碱性联合调整剂[J]. 武汉工程大学学报, 2014, 36(5): 20-23.  
LUO Hui-hua, RAO Huan-huan, YANG Jie, et al. Alkaline mixed-regulators in collophanite beneficiation [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2014, 36(5): 20-23. (in Chinese)
- [3] 刘安. 胶磷矿浮选中改性淀粉抑制机理研究 [D]. 武汉: 武汉工程大学, 2012.  
LIU An. Research on the mechanisms of modified starch on phosphorus flotation[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2012. (in Chinese)
- [4] 朱玉霜, 朱建光. 浮选药剂的化学原理 [M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1996, 216-217.  
ZHU Yu-shuang, ZHU Jian-guang. Chemical mechanisms of flotation reagents[M]. Changsa: Central South University Press, 1996, 216-217. (in Chinese)
- [5] 周军, 杨婕, 罗惠华, 等. 云南会泽高镁中低品位胶磷矿单一反浮选 [J]. 武汉工程大学学报, 2013, 35(11): 23-26.  
ZHOU Jun, YANG Jie, LUO Hui-hua, et al. Single reverse flotation of mid-low grade phosphate ores with high magnesium of Huize in Yunnan[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2013, 35(11): 23-26. (in Chinese)
- [6] 罗惠华, 李成秀, 陈慧, 等. 胶磷矿反浮选抑制剂 PT-4 与磷酸抑制性能对比研究[J]. 化工矿物与加工, 2013(3): 1-3.  
LUO Hui-hua, LI Cheng-xiu, CHEN Hui, et al. Research of suppression capability of reverse flotation depressor PT-4 and phosphoric acid on collophanite[J]. Industrial Minerals & Processing, 2013 (3): 1-3. (in Chinese)
- [7] 钟康年, 韩英, 谢恒星. 磷灰石与白云石的浮选分离 [J]. 有色金属, 1994, 46(2): 31-37.  
ZHONG Kang-nian, HAN Ying, XIE Heng-xing. Separation of apatite and dolomite [J]. Nonferrous Metals, 1994, 46(2): 31-37. (in Chinese)
- [8] 周贤, 张泽强, 池汝安. 脂肪酸甲酯磺酸钠的合成及其磷矿浮选性能评价[J]. 化工矿物与加工, 2010(1): 1-3.  
ZHOU Xian, ZHANG Ze-qiang, CHI Ru-an. Synthesis of MES and evaluation of flotation properties in application to phosphate ore [J]. Industrial Minerals & Processing, 2010(1): 1-3. (in Chinese)
- [9] 黄齐茂, 邓成斌, 向平, 等.  $\alpha$ -氯代脂肪酸柠檬酸单酯捕收剂合成及应用研究[J]. 矿冶工程, 2010, 30(2): 31-33.  
HUANG Qi-mao, DENG Cheng-bin, XIANG Ping, et al. Synthesis and application of  $\alpha$ -chloro fatty acid monoester of citric acid as a phosphate ore collector[J]. Mining and Metallurgy Engineering, 2010, 30 (2): 31-33. (in Chinese)
- [10] 黄齐茂, 马雄伟, 黄晶晶, 等. 新型表面活性剂的合成及其浮选应用[J]. 有色金属: 选矿部分, 2010(5): 33-35.  
HUANG Qi-mao, MA Xiong-wei, HUANG Jing-jing, et al. Synthesis and flotation application of a novel surfactant[J]. Nonferrous Metals: Mineral Processing Section, 2010(5): 33-35. (in Chinese)
- [11] 黄齐茂, 邓成斌, 潘志权, 等. 新型  $\alpha$ -取代脂肪酸衍生物类磷矿浮选捕收剂 (I) [J]. 武汉工程大学学报, 2008, 30(2): 15-17.  
HUANG Qi-mao, DENG Cheng-bin, PAN Zhi-quan, et al. Novel collector of  $\alpha$ -substituted fatty acid ester collector for phosphate ore[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2008, 30(2): 15-17. (in Chinese)
- [12] R. M. 帕皮里, 王皓. 铁矿石的阳离子浮选: 胺的性质和行为[J]. 国外金属矿选矿, 2001(8): 27-30.  
R. M. Papiri, WANG Hao. Cationic flotation of iron ore: properties and actions of amine[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 2001(8): 27-30. (in Chinese)
- [13] 田建利, 肖国光, 黄光耀, 等. 两性浮选捕收剂合成研究进展[J]. 湖南有色金属, 2012, 28(1): 13-16.  
TIAN Jian-li, XIAO Guo-guang, HUANG Guang-yao, et al. Research advance on synthesis of amphoteric flotation collectors[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2012, 28(1): 13-16. (in Chinese)
- [14] 刘鸿儒, 夏鹏飞, 朱建光. 两性捕收剂的合成[J]. 湖南化工, 1991(2): 29-32.  
LIU Hong-ru, XIA Peng-fei, ZHU Jian-guang. Synthesis of amphoteric collectors [J]. Fine Chemical Intermediates, 1991(2): 29-32. (in Chinese)
- [15] 许时. 磷灰石浮选新药剂[J]. 化工矿山技术, 1987, 16(2): 59.  
XU Shi. Novel flotation reagents for apatite[J]. Industrial Minerals & Processing, 1987, 16(2): 59. (in Chinese)
- [16] 罗惠华, 汤家焰, 李成秀, 等. 中低品位胶磷矿新型捕收剂的浮选性能[J]. 武汉工程大学学报, 2013, 35(9): 39-42.  
LUO Hui-hua, TANG Jia-yan, LI Cheng-xiu, et al. Flotation performance of new collector on low and medium grade collophanite[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2013, 35(9): 39-42. (in Chinese)
- [17] 谢百勤, 罗惠华. 钟祥磷矿选矿中不同捕收剂的浮选性能研究[J]. 化工矿物与加工, 2010(8): 1-3.

- XIE Bai-qin, LUO Hui-hua. Flotation performance of different collectors in flotation of phosphate rock in Zhongxiang [J]. Industrial Minerals & Processing, 2010(8): 1-3. (in Chinese)
- [18] 罗惠华, 汤家焰, 李成秀, 等. 不同表面活性剂对改性脂肪酸捕收剂的增效作用[J]. 武汉工程大学学报, 2013, 35(3): 30-32.
- LUO Hui-hua, TANG Jia-yan, LI Cheng-xiu, et al. Synergistic effect of surfactants on modified fatty acid collector [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2013, 35(3): 30-32. (in Chinese)
- [19] 谢广元. 选矿学[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2001: 452-454.
- XIE Guang-yuan. Theory of beneficiation[M]. Xuzhou: China University of Mining and Technology Press, 2001: 452-454. (in Chinese)
- [20] 骆兆军, 钱鑫, 王文潜. 磷矿捕收剂的发展动向[J]. 云南冶金, 1999, 28(2): 18-20.
- LUO Zhao-jun, QIAN Xin, WANG Wen-qian. Development trends of flotation collectors for phosphorus ores[J]. Yunnan Metallurgy, 1999, 28(2): 18-20. (in Chinese)

## Review of flotation reagent for phosphate

**RUAN Yao-yang<sup>1</sup>, XIAO Chun-qiao<sup>2</sup>, ZHANG Ze-qiang<sup>3</sup>, LUO Hui-hua<sup>3</sup>, ZHOU Fang<sup>2</sup>, CHI Ru-an<sup>2</sup>**

1. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

3. School of Resource and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

**Abstract:** Phosphate resources are abundant in our country, but most of them belong to middle-low grade sedimentary phosphate rock and separation of them is difficult. Flotation is the most widely used separation method, and reagent is of great importance to separation of phosphate. Regulators, collectors and frothers are classified based on their function in flotation process. The research progress of flotation reagents was reviewed combined with literatures in recent years, and the traditional collectors with poor solubility and weak selectivity were analyzed. We suggest that the novel collectors and depressants with good solubility, strong selectivity, high efficiency and low toxicity can be obtained by compound and chemical synthesis based on the improvement of synergistic effect and reagent activity. It provides us an effective horizon to realize the flotation separation of refractory phosphate rock from gangue minerals.

**Keywords:** phosphate; beneficiation; depressant; collector

本文编辑: 龚晓宁

文章编号:1674-2869(2015)05-0006-05

## X-43 活化铁闪锌矿的优化试验

谢 贤<sup>1,2,3</sup>, 童 雄<sup>1,2,3</sup>, 侯 凯<sup>1,2,3</sup>, 王 晓<sup>1,2,3</sup>, 韩 彬<sup>1,2,3</sup>, 杨子轩<sup>1,2,3</sup>

1. 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093;

2. 昆明理工大学国土资源工程学院, 云南 昆明 650093;

3. 云南省金属矿尾矿资源二次利用工程研究中心, 云南 昆明 650093

**摘 要:** 采用硫酸铜作为活化剂进行闪锌矿和铁闪锌矿活化浮选一直存在着活化效率低、选择性差等问题, 且活化过程一般需要在 pH>11 的高碱条件下进行, 严重影响伴生银、锗和铟等稀贵金属的回收率。为提高活化剂的选择性, 降低矿浆 pH, 提高伴生稀贵金属的回收率, 急需寻找一种新型高效活化剂。活化剂 X-43 是一种硫化锌矿物的高效活化剂, 可替代硫酸铜活化硫化锌矿物, 并具有选择性活化的特性。通过对云南文山都龙锌锡铜难选多金属矿进行优化药剂制度和工艺流程的试验研究, 结果表明, 与传统的活化剂硫酸铜相比, 新型活化剂 X-43 能显著提高锌精矿中品位和回收率, 锌精矿中锌的品位提高 3.62 百分点, 回收率提高 3.91 百分点, 并对硫化铁矿物具有一定的抑制效果。

**关键词:** 新型活化剂; 多金属矿; 选择性活化; 铁闪锌矿

**中图分类号:** TD923

**文献标识码:** A

**doi:** 10. 3969/j. issn. 1674-2869. 2015. 05. 002

## 0 引 言

铁闪锌矿和闪锌矿的常规活化剂硫酸铜往往存在活化效率和选择性不高等问题<sup>[1-3]</sup>, 锌硫分离常需在高 pH 值(11~13.5)条件下进行, 高碱条件会严重影响铟、银、镉等稀贵金属的综合回收, 并对选锌尾矿的脱硫选锡等作业产生不利影响。

新型活化剂 X-43 对闪锌矿和铁闪锌矿的活化效率高, 可在低碱度(pH=8.5~10)条件下, 实现多金属矿中 Cu-Zn 和 Zn-S 等的高效分离。研究结果表明, 对文山都龙矿区锌锡铜多金属矿、蒙自白牛厂铅锌锡多金属矿、内蒙古山金矿业难选铅锌多金属矿, 使用新型活化剂 X-43 替代硫酸铜, 可显著提高主金属锌及其共伴生稀贵金属的回收率, 石灰用量大幅度地降低, 降低企业的生产成本<sup>[4-5]</sup>。

云南文山都龙低品位锌锡铜多金属矿的矿石性质特殊, 现场生产的铜精矿、锌精矿品质较差, 共伴生稀贵金属回收效果有待改善。本文针对云南文山都龙矿区锌锡铜复杂多金属矿, 在

对现场的生产工艺流程及存在的问题进行全面的分析后, 采用新型活化剂 X-43 代替硫酸铜, 显著提高了锌精矿的品位和锌回收率。

## 1 原矿性质

矿样取自云南文山都龙锡矿, 主要有价元素为锌、铜、锡、铁和硫, 伴生稀贵金属铟、银和镉等。金属矿物主要为黄铜矿、铁闪锌矿、锡石、磁铁矿、黄铁矿和磁黄铁矿, 非金属矿物主要为绿泥石、云母、石英和滑石等。矿石中铁闪锌矿的粒度多在 0.006~0.4 mm 之间, 并主要呈它形粒状、板状产出, 部分与磁黄铁矿连生, 部分呈乳滴状包裹于黄铜矿、磁黄铁矿中, 且许多细小的铁闪锌矿颗粒分散于脉石与其他矿物之间及裂隙中, 在浮选中难以回收; 粒度小于 0.01 mm 的黄铜矿, 多呈半棱角状、片状包裹于铁闪锌矿中, 粒度在 0.02~0.06 mm 的黄铜矿常与云母、磁黄铁矿连生。铜、锌矿物致密共生, 嵌布粒度细, 且含量较低, 选别困难, 易导致精矿品质不高。原矿化学多元素分析结果见表 1, 原矿铜、锌物相分析见表 2。

表 1 主要化学成分分析结果

Table 1 Chemical composition of the sample

w/%

Cu	Zn	Sn	TFe	Pb	S	Cd	P	As	Au(10 <sup>-6</sup> )	Ag(10 <sup>-6</sup> )	In(10 <sup>-6</sup> )	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
0.167	3.88	0.44	22.86	0.048	11.04	0.013	0.028	0.30	<0.01	4.50	91.50	22.24	4.96	3.07	4.62	1.03	0.07

收稿日期: 2015-5-5

**基金项目:** 国家自然科学基金面上项目(51174103); 云南省应用基础研究计划项目重点项目(2014FA027); 云南省教育厅科学研究基金一般项目(2014Y085); 云南省校人才培养项目(KKSY201221138)

**作者简介:** 谢 贤(1981-), 男, 湖南怀化人, 讲师, 博士。研究方向: 有色金属分选理论与工艺。

表 2 铜、锌的物相分析结果					
Table 2 Chemical phase analysis of Cu and Zn					w/%
铜物相	硫酸盐	游离氧化铜	结合氧化铜	硫化物及其它	总铜
w/%	0.001	0.005	0.004	0.157	0.167
分布率/%	0.46	2.89	2.41	94.24	100
锌物相	异极矿 矽锌矿	水锌矿 菱锌矿	硫化锌	锌铁尖晶石 及其它	总锌
w/%	0.055	0.028	3.557	0.24	3.88
分布率/%	1.41	0.71	91.67	6.21	100

2 存在的问题及解决方案

由于有价金属含量低,矿物致密共生,选别作业前磨矿细度较细,铜粗选磨矿细度达到了-0.074mm 80%. 选厂生产铜精矿中铜的回收率只有 35%~45%,贵金属银品位为 250 g/t 左右,回收率仅为 20%左右;铜精矿含锌量较高,达到 7%~12%;锌精矿的品位和回收率指标较好,可达到 43%~45%和 86%~88%.

由于矿石硫含量高,硫酸铜活化铁闪锌矿的同时,黄铁矿也被活化了,需要加入石灰在高碱性(pH>11)条件下进行抑制,石灰用量达 3~5 kg/t. 高碱性条件会导致浮选矿浆流速变慢,管道易堵塞,选锡摇床结垢,伴生的稀贵金属回收率低等问题<sup>[6]</sup>.

铜锌精矿品质不高,结合原矿石性质及生产现场情况<sup>[7]</sup>,导致以上问题的主要原因为:①原矿中铜品位仅为 0.167%,且铜锌矿物致密共生,嵌布粒度细,难以实现有效地分离,造成铜精矿含锌较高,严重影响了铜精矿的品质,且造成了锌的损失;②相比于闪锌矿,铁闪锌矿含铁量增加,晶格参数增大,天然可浮性降低,高碱条件下,常规活化剂硫酸铜不能选择性活化铁闪锌矿,导致铜离子活化后的硫铁矿难以抑制,造成锌精矿中硫化铁矿物含量高,锌品位低;③高碱条件不利于伴生稀贵金属的回收<sup>[4]</sup>.

工艺优化前,铜锌选别工艺流程和药剂制度为:石灰调浆后,采用混合捕收剂优先浮铜,一粗-两扫-四精后获得铜精矿;铜尾矿用硫酸铜活化后选锌,一粗-四扫-三精后获得锌精矿,尾矿脱硫、脱铁便于选锡.

优化试验前铜、锌矿物浮选精矿的品位、回收率指标分别见表 3、表 4.

由表 3 和表 4 可知,铜精矿、锌精矿品位较低,铜精矿锌含量较高,锌精矿伴生金属回收率低.

针对以上的问题,提出了以下解决方案:

①增加选铜粗精矿再磨作业,增加铜矿物的

表 3 浮选铜精矿指标					
Table 3 The chemical analysis results of flotation concentration on copper minerals					%
品位			回收率		
铜	锌	银(10 <sup>-6</sup> )	铜	锌	银
13.89	10.78	194.20	42.78	1.43	22.20

表 4 浮选锌精矿指标							
Table 4 The chemical analysis results of flotation concentration on zinc minerals							%
品位				回收率			
锌	银(10 <sup>-6</sup> )	镉(10 <sup>-6</sup> )	铜(10 <sup>-6</sup> )	锌	银	镉	铜
45.26	13.76	1 422.00	671.15	87.17	22.85	81.74	54.81

解离度,为铜-硫、铜-锌创造条件.

②由于铜品位低,嵌布粒度细,选别困难,采用 BK-320、Z-200、乙黄药、丁铵黑药等捕收剂进行捕收剂种类筛选试验,挑选适宜的捕收剂,加快浮选速度,提高金属回收率<sup>[8]</sup>;

③采用 X-43、X-41、硫酸铜等进行活化剂种类筛选试验,挑选出适宜的活化剂,实现锌矿物在低碱性条件下的高效活化和选别<sup>[7-8]</sup>.

3 试验结果与分析

3.1 选铜优化试验研究

3.1.1 选铜捕收剂种类试验 生产现场铜捕收剂原为混合捕收剂(丁黄药:乙黄药:乙硫氮:丁铵黑药按 4:3:2:1),药剂制度复杂,捕收剂选择性差,导致铜精矿品位较低,含锌较高. 经过筛选、优化后,确定选择性好、捕收力强的药剂进行对比试验. 试验流程见图 1,结果见表 5.

由表 5 可知,采用乙黄药+Z-200 对提高精矿铜品位最为有利,但铜回收率仅有 52.30%; BK-320+丁铵黑药,虽然铜的回收率高,达到 69.98%,但是锌的损失率最大;采用 BK-320+Z-200,铜的回收率好,达到 68.61%,且锌损失率较小. 综合考虑,选铜捕收剂确定为选择性好、捕收能力强的 BK-320+Z-200.

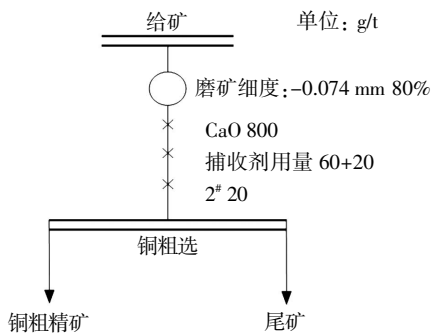


图 1 选铜捕收剂种类试验流程图

Fig.1 The flowsheet of collectors types on copper minerals

表 5 铜捕收剂种类试验结果

Table 5 The results of collectors on copper minerals %

捕收剂 种类	产品	产率	品位		回收率	
			Cu	Zn	Cu	Zn
乙黄药+ 丁胺黑药	铜粗精矿	7.53	1.41	9.86	63.58	19.14
	尾矿	92.47	0.07	3.39	36.42	80.86
	原矿	100.00	0.17	3.88	100.00	100.00
乙黄药+ Z-200	铜粗精矿	3.48	2.51	13.77	52.30	12.35
	尾矿	96.52	0.08	3.52	47.70	87.65
	原矿	100.00	0.17	3.88	100.00	100.00
BK-320+ 丁胺黑药	铜粗精矿	8.53	1.37	10.06	69.98	22.12
	尾矿	91.47	0.05	3.30	30.02	77.88
	原矿	100.00	0.17	3.88	100.00	100.00
BK-320+ Z-200	铜粗精矿	7.69	1.49	8.32	68.61	16.49
	尾矿	92.31	0.06	3.49	31.39	82.92
	原矿	100.00	0.17	3.88	100.00	100.00

3.1.2 选铜粗精矿再磨试验 铜矿物嵌布粒度很细, 粒度小于 0.01 mm 的部分多包含于铁闪锌矿中; 铜精矿粒度筛析表明, 部分铜矿物解离不够充分, 导致铜精矿品位低, 或者是随铁闪锌矿被抑制损失在锌精矿中. 因此, 在铜粗选后, 对铜粗精矿进行了再磨, 以实现黄铜矿、铁闪锌矿和磁黄铁矿等矿物基本单体解离, 提高铜精矿品位. 选铜粗精矿再磨试验流程见图 2, 试验结果见表 6.

由表 6 可知, 选铜粗精矿再磨后, 铜精矿品位随着磨矿细度增加而提高, 且锌在铜精矿的损失率也在逐步减少. 综合考虑品位、回收率指标以及磨矿成本, 选铜粗精矿再磨的磨矿细度确定为-0.037 mm 占 75%.

3.2 选锌优化试验研究

为了提高锌精矿的品位和回收率, 课题组开发了新型高效活化剂 X-41 和 X-43, 它们适用于多金属硫化矿中含铁闪锌矿的分选. 为了考察活化剂对铁闪锌矿的活化效果, 进行了 CuSO<sub>4</sub>、X-41 和 X-43 的活化剂种类试验, 试验流程见图 3, 结果

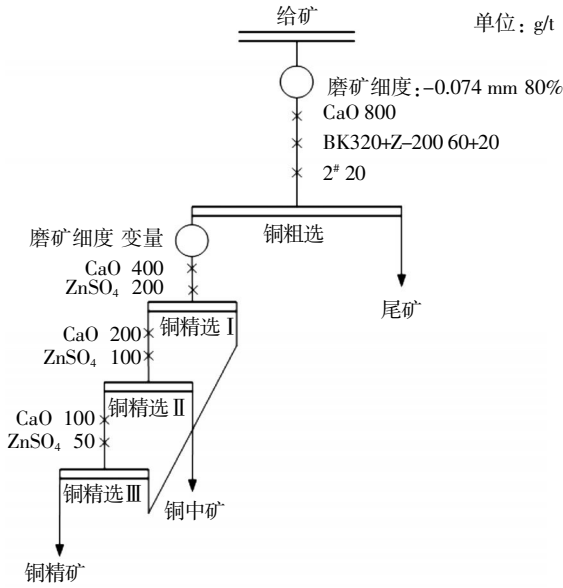


图 2 选铜粗精矿再磨试验流程图

Fig.2 The flowsheet of regrinding on rougher copper concentrate

表 6 选铜粗精矿再磨试验结果

Table 6 The results of regrinding on rougher copper concentrate %

磨矿细度 (-0.037 mm)	产品	产率	品位		回收率	
			Cu	Zn	Cu	Zn
30%	铜精矿	0.25	15.53	10.45	23.25	0.67
	铜中矿	7.49	1.02	8.83	45.75	17.05
	尾矿	92.26	0.06	3.46	31.00	82.28
	原矿	100.00	0.17	3.88	100.00	100.00
60%	铜精矿	0.20	17.34	8.14	20.77	0.42
	铜中矿	7.51	1.06	8.73	47.67	16.90
	尾矿	92.29	0.06	3.48	31.57	82.68
	原矿	100.00	0.17	3.88	100.00	100.00
75%	铜精矿	0.16	20.28	6.14	19.43	0.25
	铜中矿	7.54	1.09	8.79	49.21	17.08
	尾矿	92.30	0.06	3.47	31.36	82.67
	原矿	100.00	0.17	3.88	100.00	100.00

见表 7.

由表 7 可知, 使用 X-43, 锌精矿品位和回收率分别为 20.01% 和 70.02%, 锌粗精矿品位最高, 回收率较优, X-43 的活化效果优于 X-41 和硫酸铜.

3.3 闭路试验

通过以上选铜优化试验、选锌优化试验, 结合生产现场的工艺流程及药剂制度, 进行闭路试验, 试验流程见图 4, 结果见表 8.

由表 8 试验结果可知, 优化流程以及药剂制度后可得到品位和回收率分别为 20.24% 和 51.20% 的铜精矿, 品位和回收率分别为 48.88% 和 91.08% 的锌精矿, 试验指标优异.



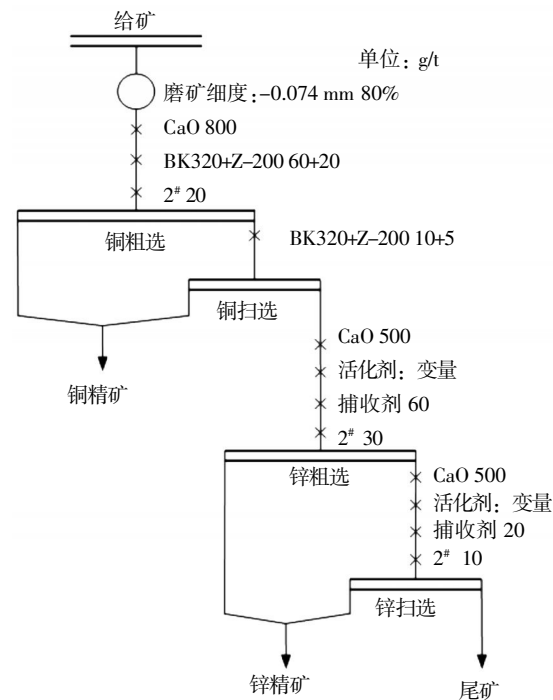


图 3 锌活化剂种类试验流程图

Fig.3 The flowsheet of of Zn activators on marmitite minerals

表 7 锌活化剂种类试验结果

Table 7 The experiment results of Zn activators on marmitite minerals

活化剂	产品	产率	品位		回收率	
			Cu	Zn	Cu	Zn
CuSO <sub>4</sub>	铜精矿	11.01	1.10	7.98	72.52	22.64
	锌精矿	28.24	0.12	15.64	20.29	67.64
	尾矿	60.75	0.02	0.62	7.19	9.72
	给矿	100.00	0.17	3.88	100.00	100.00
X-43	铜精矿	11.07	1.10	8.01	72.92	22.85
	锌精矿	22.85	0.14	20.01	19.16	70.02
	尾矿	66.08	0.02	0.42	7.93	7.13
	给矿	100.00	0.17	3.88	100.00	100.00
X-41	铜精矿	11.15	1.08	7.92	72.11	22.76
	锌精矿	24.02	0.14	19.04	20.14	70.04
	尾矿	64.83	0.02	0.43	7.76	7.20
	给矿	100.00	0.17	3.88	100.00	100.00

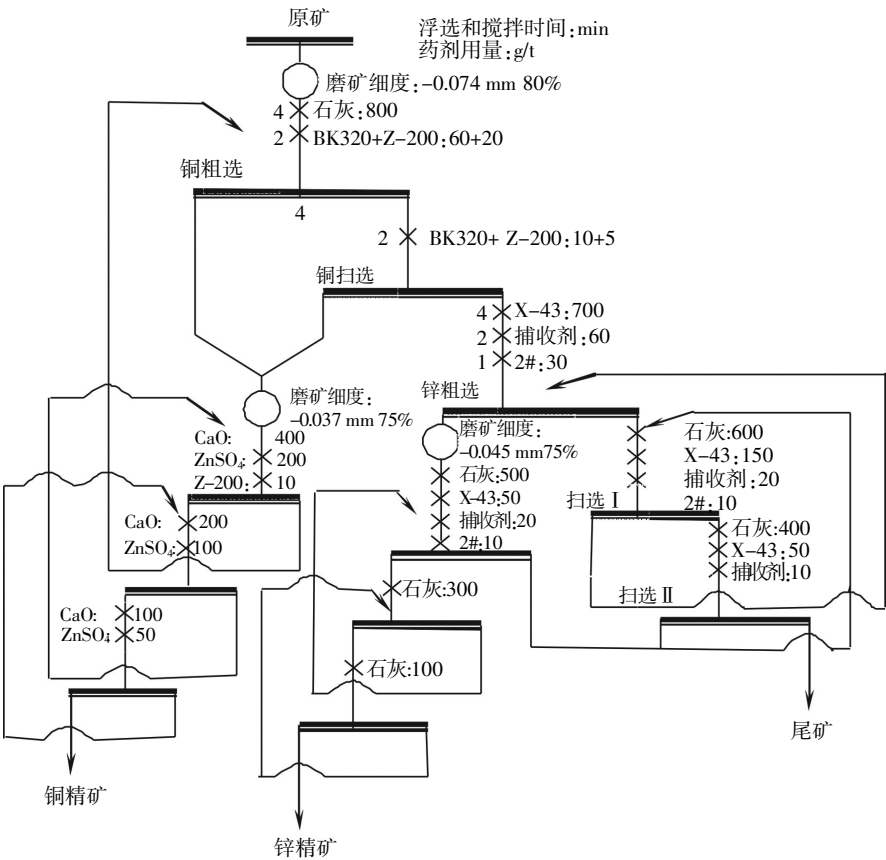


图 4 闭路试验流程图

Fig.4 The flowsheet of closed circuit flotation

表 8 闭路试验结果

Table 8 The experiment results of closed circuit flotation %

产品	产率	Cu 品位	Zn 品位	Cu 回收率	Zn 回收率
铜精矿	0.43	20.24	5.84	51.20	0.65
锌精矿	7.23	0.95	48.88	40.40	91.08
尾矿	92.34	0.02	0.35	8.40	8.27
给矿	100.00	0.17	3.88	100.00	100.00

### 3.4 产品分析

优化工艺流程及药剂制度后,闭路浮选铜、锌精矿指标分别见表 9 和表 10.

表 9 浮选铜精矿指标

Table 9 The chemical analysis results of copper minerals %

品位			回收率		
铜	锌	银(10 <sup>-6</sup> )	铜	锌	银
20.24	5.84	312.70	51.20	0.65	29.88

表 10 浮选锌精矿指标

Table 10 The chemical analysis results of zinc minerals %

项目	品位				回收率			
	锌	银(10 <sup>-6</sup> )	镉(10 <sup>-6</sup> )	铟(10 <sup>-6</sup> )	锌	银	镉	铟
结果	48.88	15.14	1 561.00	742.36	91.08	24.32	86.82	58.66

铜锌精矿产品分析结果表明,优化工艺流程与药剂制度后,铜精矿和锌精矿品位分别提高了 6.35 和 3.62 个百分点;铜精矿中铜、银的回收率分别提高了 8.42 和 7.03 个百分点;锌精矿中锌、铟、银和镉的回收率分别提高了 3.91、1.47、5.08 和 3.85 个百分点.

## 4 结 语

a. 选铜作业优化铜捕收剂,增加铜粗精矿再磨,选锌作业采用新型活化剂 X-43 替代硫酸铜,能实现文山都龙矿区难选多金属硫化矿中铜锌的高效分离,铜精矿和锌精矿品位分别提高了 6.35 和 3.62 个百分点.

b. 文山都龙矿区锌锡铜难选多金属硫化矿原矿有价元素品位较低,进行优化试验研究,可得到品位和回收率分别为 20.24%和 51.20%的铜精矿,含银 312.70 g/t;品位和回收率分别为 48.88%和 91.08%的锌精矿,含铟 742.36 g/t.

c.X-43 能选择性地活化文山都龙矿区铁闪锌矿,可在低碱条件下实现锌-硫的高效分离,实现锌精矿及共伴生铟等稀贵金属的高效富集,选别指标优于硫酸铜.

## 致 谢

国家自然科学基金面上项目(51174103)、云南省应用基础研究计划项目重点项目(2014FA027)、云南省教育厅科学研究基金一般项目(2014Y085)、云南省校人才培养项目(KKSY201221138)为本论文研究提供了资金资助,在此表示衷心的感谢!

## 参考文献

- [1] 余润兰,邱冠周,胡岳华,等.Cu<sup>2+</sup>活化铁闪锌矿的电化学[J]. 金属矿山,2004(2):35-37,40.  
YU Run-lan, QIU Guan-zhou, HU Yue-hua, et al. Electrochemistry of copper activation of marmatite[J]. Metal Mine, 2004(2): 35-37, 40.(in Chinese)
- [2] 陈家模. 多金属硫化矿浮选分离[M]. 贵阳:贵州科技出版社,2001.  
CHEN Jia-mo. Flotation separation of multi metal sulfide ore[M]. Guiyang: Guizhou Science and Technology Press.(in Chinese)
- [3] 龚明光.泡沫浮选[M],北京:冶金工业出版社,2007.  
GONG Ming-guang. Foam Flotation[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007.(in Chinese)
- [4] 童雄,周庆华,何剑,等.铁闪锌矿的选矿研究概况[J]. 金属矿山,2006(6):8-12.  
TONG Xiong, ZHOU Qing-hua, HE Jian, et al. Research on mineral processing of marmatite ore [J]. Metal Mine, 2006(6): 8-12.(in Chinese)
- [5] TONG Xiong, SONG Shao-xian, HE Jian, et al. Activation of high-iron marmatite in froth flotation by ammoniacal copper(II) solution[J]. Minerals Engineering, 2007(20):259-263.
- [6] SUN Wei, SU Jian-fang, ZHANG Gang, et al. Separation of sulfide lead-zinc-silver ore under low alkalinity condition[J]. J Cent South Univ, 2012(19):2307-2315.
- [7] 谢贤.难选铁闪锌矿多金属矿石的浮选试验与机理探讨[D]. 昆明:昆明理工大学,2011.  
XIE Xian. Investigate on flotation and mechanism of refractory marmatite polymetallic ore [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology,2011 (in Chinese).
- [8] 童雄,刘四清,周庆华,等.含铟高铁闪锌矿的活化[J]. 有色金属,2007, 59(1): 91-93.  
TONG Xiong, LIU Si-qing, ZHOU Qing-hua, et al. Activation of sphalerite with high content of iron and indium[J]. Nonferrous Metals, 2007, 59(1): 91-93 . (in Chinese)

(下转第 17 页)

文章编号:1674-2869(2015)05-0011-07

# 含硫低品位锡尾矿的综合利用

吕昊子,童 雄\*,谢 贤,杨 波,韩 彬

昆明理工大学国土资源工程学院,云南 昆明 650093

**摘 要:**某低品位锡尾矿中锡和硫的品位分别为 0.27% 和 5.07%,具有综合回收价值,锡和硫在-0.025 mm 粒级的分布率分别为 61.64% 和 76.74%,综合回收难度较大. 试验结果表明,摇床和磁选均没有显著地选别效果,浮选则可以较好地达到选别的目的;选别工艺上,可先使用浮选预先脱硫,脱硫后进一步选别锡;相对于摇床,浮选能更有效地回收锡;硫化矿的存在会显著影响锡的选别,较为彻底的脱硫可改善锡的浮选指标;使用三段浮选脱硫工艺,硫的脱除率可达 90% 以上;脱硫的过程中会损失部分的锡,可通过对硫粗精矿再磨后,完成锡和硫的进一步分离;通过浮选闭路流程,最终可获得硫品位和回收率分别为 42.71% 和 89.84% 的硫精矿,以及锡品位和回收率分别为 3.16% 和 60.37% 的锡精矿.

**关键词:**含硫;锡尾矿;摇床;磁选;浮选

**中图分类号:**TD923

**文献标识码:**A

**doi:**10. 3969/j. issn. 1674-2869. 2015. 05. 003

## 0 引 言

我国锡资源储量居世界第一位,同时,锡尾矿的堆存量也十分巨大<sup>[1-2]</sup>. 伴随连年大规模的开发和生产,锡资源日益贫化,锡矿入选品位越来越低,国内部分矿的锡品位接近甚至低于老尾矿. 因此,将老尾矿作为接替资源进行二次开发,已引起人们的高度重视.

我国锡尾矿中有价金属的种类和含量较多、潜在价值巨大. 例如,云锡公司现有尾矿库 30 多个,尾矿堆存量在 2 亿吨以上,其锡含量约为 0.18%;其铁含量也十分丰富,铁的金属量是锡的 100 多倍;另外,还含有一定量的铜、银、铅、锌、砷、铋等有用元素,综合利用价值很大;按照目前的生产能力,堆积的尾矿可供云锡公司生产 25 年以上<sup>[3-5]</sup>. 广西南丹在大厂、车河和芒场三地也堆积了几千万吨尾矿,由于多数选厂的选别指标较低,尾矿中微细粒级有价矿物的流失严重,尚有锡、锑、砷、铅、锌和硫等多种有价元素可供回收;仅大厂选厂的尾矿锡金属量就达 10 万吨,锌锑金属量达 50 万吨,铅锑金属达 12 万吨,另外,还有磁黄铁矿、黄铁矿和毒砂等多种硫化矿可供回收<sup>[6-7]</sup>. 湖南柿竹园多金属矿有“世界有色金属博物馆”之称,但在早期该矿不生产锡,有价共伴生矿物的综合回收也很不理

想,以往的攻关研究的重点为降低钨精矿中的锡含量,很少研究难选锡资源综合利用,数十万吨金属量的锡矿物流入了尾矿库<sup>[8-10]</sup>.

在矿产资源日益贫化的今天,我国锡尾矿具有巨大的综合利用潜力,为保障锡工业的持续发展,有必要对我国锡尾矿中有价金属的回收进行客观的分析和研究,并积极采取相应的对策予以回收<sup>[11-12]</sup>. 与世界其它地区的类似尾矿相比,我国锡尾矿的锡品位低、嵌布粒度细、伴生的矿物种类多、共伴生关系复杂,综合回收的难度较大<sup>[13-14]</sup>. 本论文主要针对某低品位含硫锡尾矿,进行了再选锡和硫的试验研究,并给出了相应的选别建议.

## 1 尾矿性质研究

对该锡尾矿进行了化学多元素分析和筛分粒度分析,结果分别见表 1 和表 2.

表 1 锡尾矿化学多元素分析结果

Table 1 Chemical characterization of the tin tailings w/%

Sn	Zn	Fe	S	P	SiO <sub>2</sub>
0.27	0.58	19.33	5.07	0.08	32.12

由表 1 可知,该锡尾矿锡和硫的品位分别为 0.27% 和 5.07%,是主要的有价元素;铁的品位为 19.33%,但硫的含量偏高,为 5.07%,因此,不考虑回

收稿日期:2015-05-05

基金项目:国家自然科学基金优先资助领域重点项目群项目(U0937602);云南省应用基础研究计划项目重点项目(2014FA027)

作者简介:吕昊子(1990-),男,湖北黄冈人,博士研究生. 研究方向:矿产资源的综合利用. \* 通信联系人

收铁元素;SiO<sub>2</sub> 含量为 32.12%,为主要的脉石元素.

由表 2 可知,该锡尾矿的细粒级含量较高,-0.025 mm 粒级的产率达 49.30%,-0.037 mm 粒级的产率则达 67.43%;锡和硫的粒度分布特征相近,随粒度的降低,锡和硫的品位不断上升,-0.025 mm 粒级锡和硫的分布律分别为 76.74%和 61.64%,-0.037 mm 粒级锡和硫的分布律则分别为 86.81%和 79.20%.

表 2 锡尾矿筛分粒度分析

Table 2 Size composition of leaching residue and distribution rate of tin and sulfur

粒度/mm	产率/%	锡品位/%	锡分布率/%	锡累计分布率/%	硫品位/%	硫分布率/%	硫累计分布率/%
+0.074	3.20	0.10	1.19	1.19	1.34	0.85	0.85
+0.074-0.045	14.17	0.10	5.25	6.43	2.56	7.15	8.00
+0.045-0.037	15.20	0.12	6.76	13.19	4.27	12.80	20.80
+0.037-0.025	18.13	0.15	10.07	23.26	4.91	17.56	38.36
-0.025	49.30	0.42	76.74	100.00	6.34	61.64	100.00
锡尾矿	100.00	0.27	100.00	-	5.07	100.00	-

2 试验研究与分析

2.1 摇床试验

使用 LY-900×400 型摇床选别该锡尾矿,试验结果见表 3.

由表 3 可知,摇床精矿中锡的品位和回收率分别为 0.79%和 30.61%、硫的品位和回收率分别为 21.66%和 41.65%,说明摇床对锡和硫有一定的富集作用,硫相对得到了更多富集;为保证锡精矿的品质,应进行预先脱硫的作业;摇床尾矿中锡的损失率达 43.57%,故摇床不宜作锡矿物再选的粗选工艺.

表 3 摇床试验结果

Table 3 Separation results of shaking table %

产品	产率	锡品位	锡回收率	硫品位	硫回收率
精矿	9.75	0.79	30.61	21.66	41.65
中矿	46.40	0.14	25.82	1.72	15.74
尾矿	43.85	0.25	43.57	4.93	42.60
给矿	100.00	0.25	100.00	5.07	100.00

2.2 磁选试验

使用 XCGS-Φ50 型磁选管对该锡尾矿进行了选别,磁选管磁场强度控制在 2 900 Oe,试验结果见表 4.

表 4 磁选管试验结果

Table 4 Separation results of magnetic tube %

产品	产率	锡品位	锡回收率	硫品位	硫回收率	铁品位	铁回收率
精矿	4.15	0.120	1.89	30.19	25.80	56.33	12.18
尾矿	95.85	0.270	98.11	3.76	74.20	17.58	87.82
给矿	100.00	0.264	100.00	4.86	100.00	19.19	100.00

由表 4 可知,在磁选精矿中,锡并未得到富集,硫和铁则得到了富集;磁选精矿的硫品位为30.19%,说明磁选精矿中存在大量的含硫磁性矿物,这部分矿物极有可能是磁黄铁矿;磁选精矿的铁品位为 56.33%,但硫含量高,无法作为铁精矿产品.

2.3 脱硫试验

根据之前试验的结论,对原矿进行了脱硫的浮选探索试验<sup>[15-16]</sup>,试验条件如下:

第一组:一段浮选,丁黄药用量 120 g/t、作用时间 3 min,二号油 65 g/t、作用时间 1 min,刮泡时间 3.5 min;

第二组:一段浮选,Y89 用量 120 g/t、作用时

间 3 min,二号油 65 g/t、作用时间 1 min,刮泡时间 3.5 min;

第三组:一段浮选,硫酸铜用量 200 g/t、作用时间 4 min,丁黄药用量 120 g/t、作用时间 3 min,二号油 65 g/t、作用时间 1 min,刮泡时间 3.5 min;

第四组:一段浮选,矿浆 pH 调至 6,丁黄药用量 120 g/t、作用时间 3 min,二号油 65 g/t、作用时间 1 min,刮泡时间 3.5 min;

第五组:一段浮选,硫酸铜用量 200 g/t、作用时间 4 min,丁黄药用量 120 g/t、作用时间 3 min,二号油 65 g/t、作用时间 1 min,刮泡时间 6 min. 具体的试验结果见表 5.

表 5 脱硫浮选试验结果

Table 5 Separation results of desulfurization flotation %						
组别	产品	产率	锡品位	锡回收率	硫品位	硫回收率
第一组	精矿	8.35	0.098	2.99	29.34	48.66
	尾矿	91.65	0.290	97.01	2.82	51.34
	给矿	100.00	0.274	100.00	5.03	100.00
第二组	精矿	9.00	0.110	3.62	28.85	52.90
	尾矿	91.00	0.290	96.4	2.54	47.10
	给矿	100.00	0.274	100.00	4.91	100.00
第三组	精矿	9.50	0.096	3.36	29.30	55.46
	尾矿	90.50	0.290	96.64	2.47	44.54
	给矿	100.00	0.272	100.00	5.02	100.00
第四组	精矿	9.25	0.11	3.49	28.11	51.76
	尾矿	90.75	0.31	96.51	2.67	48.24
	给矿	100.00	0.292	100.00	5.02	100.00
第五组	精矿	11.45	0.100	4.00	28.42	65.57
	尾矿	88.55	0.310	96.00	1.93	34.43
	给矿	100.00	0.286	100.00	4.96	100.00

由表 5 可知,通过一段浮选脱硫,硫精矿中硫的回收率可达 50%以上,锡的损失率不超过 4%;对比第一组和第二组的试验结果可知,Y89 相对丁黄药具有更强的捕收性;对比第二组和第三组的试验结果可知,在添加 CuSO<sub>4</sub> 作活化剂后,丁黄药选别指标优于 Y89,因此后续将采用更廉价的 CuSO<sub>4</sub> 和丁黄药的药剂组合;对比第一组和第四组的试验结果可知,矿浆 pH 值对浮选脱硫的影响较大,适当调节 pH 值是必要的;对比第三组和第五组的试验结果可知,通过延长浮选时间,硫的回收率提高了 7.71%,而硫品位仅降低了 0.88%。

2.3 选锡试验

鉴于一段脱硫工艺中硫精矿的回收率并不高,所以提高了脱硫的段数.在锡尾矿脱硫后,主要的有价值元素为锡,锡常见的回收工艺有重选和浮选.因此,进行了浮选脱硫-摇床选锡和浮选脱硫-浮选选锡<sup>[17]</sup>的试验研究,具体的工艺流程见图 1 和图 2,试验结果见表 6.

由表 6 可知,使用摇床可得到锡品位和回收率分别为 1.74%和 21.92%的锡精矿,但锡精矿的硫品位高达 15.19%,说明使用两段脱硫工艺,硫的依然残留较多,需进一步提高硫的脱除率;浮选组可得到锡品位和回收率分别为 1.39%和 35.26%的锡精矿,而浮选锡精矿的硫品位为 6.64%,浮选指标优于摇床;浮选尾矿锡的损失率为 56.10%,可考虑多段浮选提高锡的回收率.

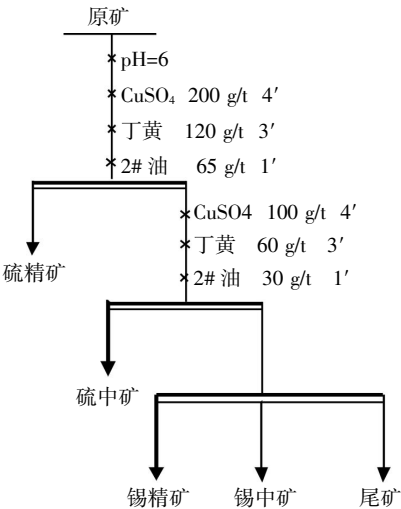


图 1 浮选脱硫-摇床选锡

Fig.1 Flow chart of flotation desulfurization and tin beneficiation by shaking table

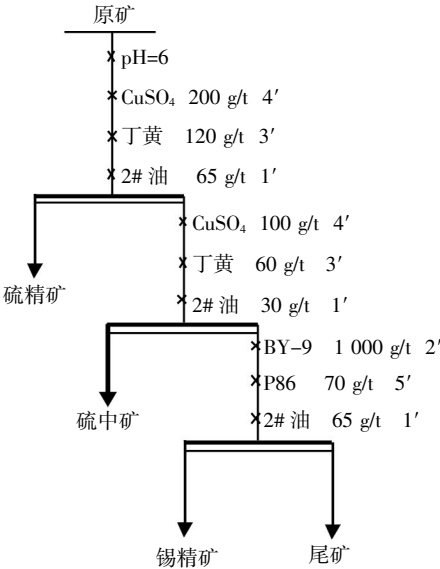


图 2 浮选脱硫-浮选选锡

Fig.2 Flow chart of flotation desulfurization and tin beneficiation by flotation

表 6 选锡探索试验结果

Table 6 Exploring results of tin beneficiation %						
组别	产品	产率	锡品位	锡回收率	硫品位	硫回收率
摇床组	硫精矿	12.40	0.19	9.57	19.60	50.28
	硫中矿	6.30	0.23	5.89	16.09	20.97
	锡精矿	3.10	1.74	21.92	15.19	9.74
	锡中矿	47.95	0.17	33.12	0.73	7.24
	尾矿	30.25	0.24	29.50	1.88	11.77
	给矿	100.00	0.25	100.00	4.83	100.00
浮选组	硫精矿	9.20	0.12	4.00	26.81	51.39
	硫中矿	6.40	0.20	4.64	18.06	24.08
	锡精矿	7.00	1.39	35.26	6.64	9.68
	尾矿	77.40	0.20	56.10	0.92	14.84
	给矿	100.00	0.28	100.00	4.799	100.00

2.4 多段浮锡探索

两段脱硫的效果不佳,采用三段脱硫工艺处理该尾矿,多段浮锡工艺则可探索锡的极限回收率.因此,设计和进行了三段脱硫五段浮锡的试验研究,试验流程和结果分别见图 3 和表 7.

由表 7 可知,可得到锡品位和回收率分别为 1.32%和 45.97%的锡精矿,锡精矿中硫的品位仅为 2.13%;在锡品位基本不变的前提下,锡的回收率

有较大幅度的提升,说明较为彻底的脱硫可改善锡的浮选;锡中矿 1 和锡中矿 2 中锡的品位均高于原矿,而锡中矿 3 和锡中矿 4 中锡的品位均低于原矿,表明三段浮锡工艺即可达到回收锡的目的;锡精矿、锡中矿 1 和锡中矿 2 合并,共计锡的回收率为 71.76%;硫精矿、硫中矿 1 和硫中矿 2 合并,共计锡的回收率为 19.05%,这可能是由于部分锡矿物未解离,可通过对硫粗精矿再磨后完成锡硫的进一步分离.

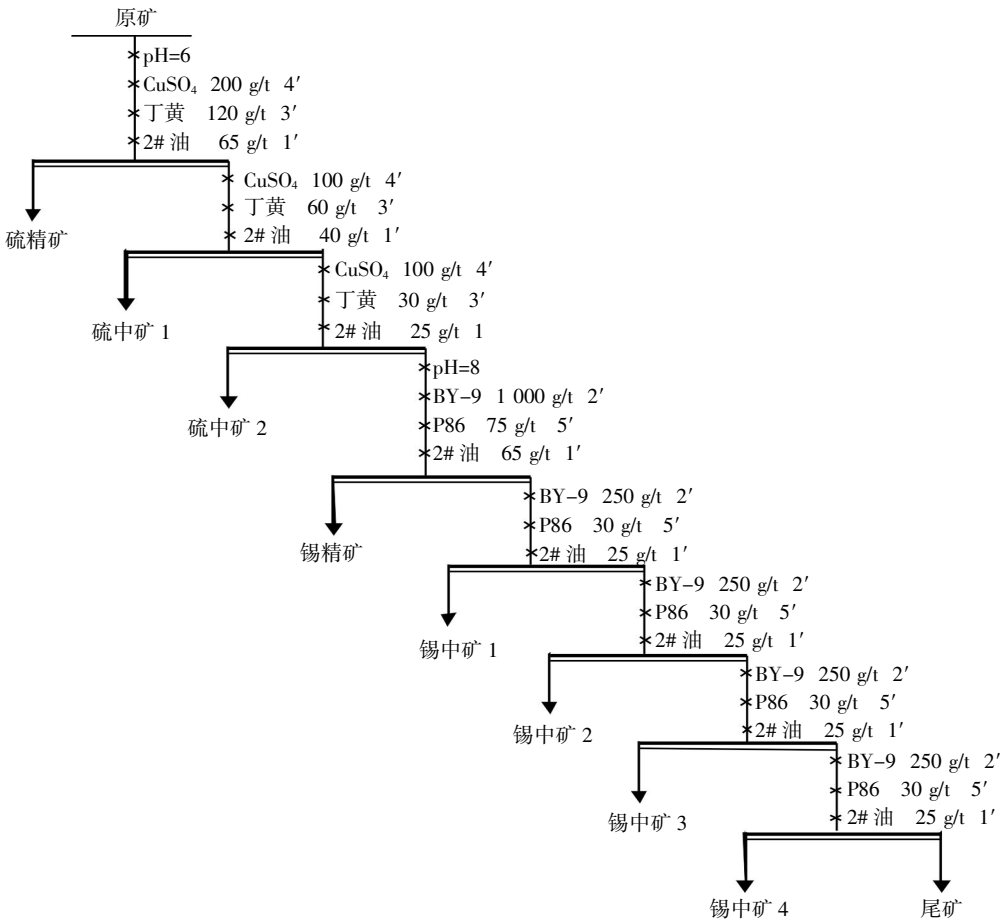


图 3 多段浮选流程

Fig. 3 Flow chart of multistage flotation

表 7 多段浮选试验结果

Table 7 Separation results of multistage flotation %

产品	产率	锡品位	锡回收率	硫品位	硫回收率
硫精矿	19.88	0.19	14.02	19.98	81.03
硫中矿 1	2.50	0.24	2.23	11.27	5.75
硫中矿 2	2.60	0.29	2.80	6.54	3.47
锡精矿	9.38	1.32	45.97	2.13	4.08
锡中矿 1	5.52	0.50	10.25	1.52	1.71
锡中矿 2	4.26	0.35	5.54	1.26	1.10
锡中矿 3	4.02	0.25	3.73	0.90	0.74
锡中矿 4	4.40	0.16	2.61	0.54	0.48
尾矿	47.44	0.07	12.86	0.17	1.65
给矿	100.00	0.269	100.00	4.90	100.00

2.5 浮选闭路试验

通过以上的试验研究,进行了如图 4 的浮选闭路试验,试验结果见表 8.

表 8 闭路试验结果

Table 8 Separation results of closed circuit flotation %

产品	产率	锡品位	锡回收率	硫品位	硫回收率
硫精矿	10.64	0.11	4.13	42.71	89.84
锡精矿	5.42	3.16	60.37	1.12	1.20
尾矿	83.94	0.12	35.50	0.54	8.96
给矿	100.00	0.28	100.00	5.06	100.00

由表 8 可知,通过闭路浮选试验,可获得硫品位和回收率分别为 42.71%和 89.84%的硫精矿,

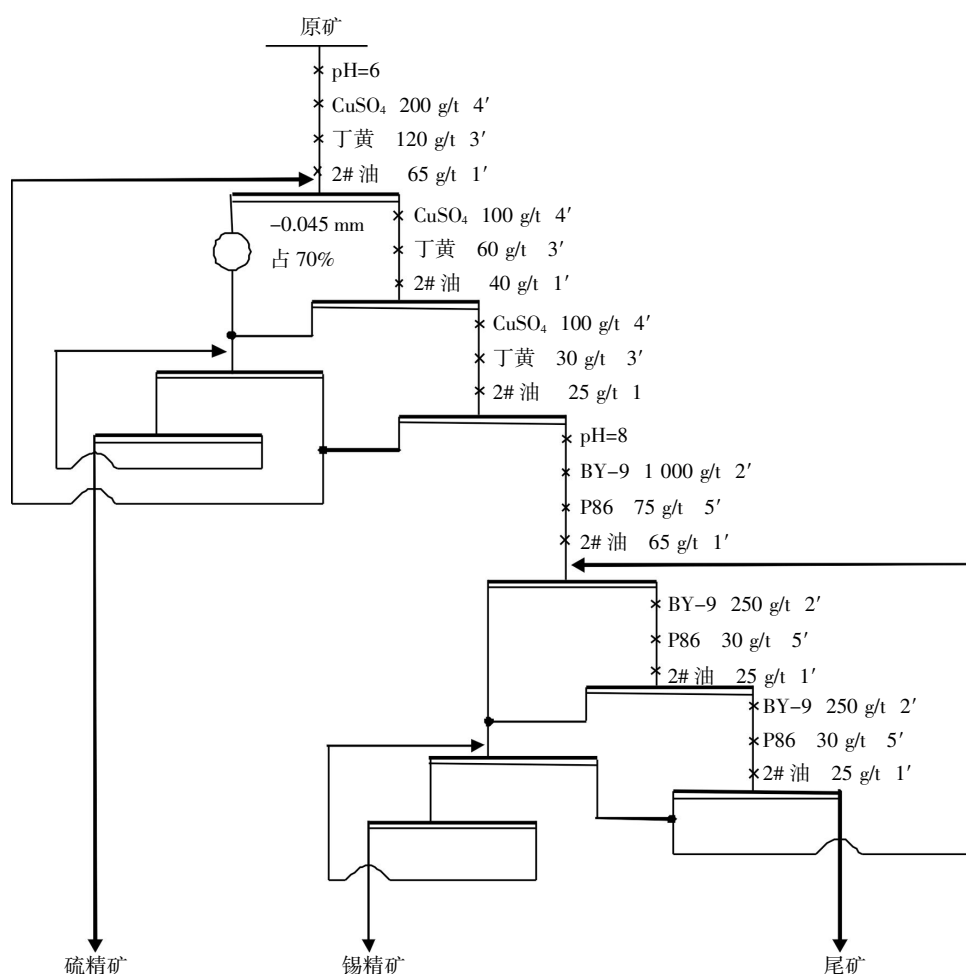


图4 浮选闭路流程

Fig. 4 Flow chart of closed circuit flotation.

以及锡品位和回收率分别为 3.16% 和 60.37% 的锡精矿。

### 3 结 语

通过试验研究可得出以下结论和建议:

a. 该锡尾矿中锡和硫的品位分别为 0.27% 和 5.07%, 是主要的有价元素;  $\text{SiO}_2$  为主要的脉石元素, 含量为 32.12%;

b. 该锡尾矿的细粒级含量较高,  $-0.025 \text{ mm}$  粒级的产率为 49.30%, 锡和硫的粒度分布特征相近, 多分布于细粒级中,  $-0.025 \text{ mm}$  粒级锡和硫的分布律分别为 76.74% 和 61.64%;

c. 采用摇床重选和磁选选别该锡尾矿, 不能获得合格的精矿产品, 重选的结果表明, 硫化矿的存在会影响锡矿的选别, 磁选结果表明, 该锡尾矿可能含有大量的磁黄铁矿;

d. 适当调节 pH, 并使用  $\text{CuSO}_4$  作活化剂和丁黄药作捕收剂的浮选药剂组合, 可有效地选别出硫, 使用三段浮选脱硫工艺, 硫的脱除率可达 90% 以上;

e. 浮选能更有效地回收锡, 较为彻底的脱硫可

改善锡的浮选, 开路试验可选别出锡品位和回收率分别为 1.32% 和 45.97% 的锡粗精矿;

f. 脱硫的过程中会损失部分的锡, 这可能是由于锡矿物未充分解离, 可通过对硫粗精矿再磨后完成锡硫的进一步分离;

g. 通过浮选闭路试验, 最终可获得硫品位和回收率分别为 42.71% 和 89.84% 的硫精矿, 以及锡品位和回收率分别为 3.16% 和 60.37% 的锡精矿;

h. 选完锡、硫后, 可进一步考察尾矿中的铁元素的可选性。

### 致 谢

国家自然科学基金优先资助领域重点项目群项目 (U0937602) 及云南省应用基础研究计划项目重点项目 (2014FA027) 为本研究提供了资金资助, 在此表示衷心的感谢!

### 参考文献:

- [1] 孙虎, 王建平, 王玉峰, 等. 我国锡矿开发利用现状及可持续发展建议[J]. 资源与产业. 2012, 14(4): 58-62.

- SUN Hu, WANG Jian-ping, WANG Yu-feng, et al. Status and suggestions of sustainable development to China's tin ores [J]. Resources & Industries. 2012, 14 (4): 58-62.(in Chinese)
- [2] 杨学善,秦德先,张洪,等. 我国锡矿资源形势分析及可持续发展对策探讨 [J]. 矿产综合利用. 2005(5): 17-21.
- YANG Xue-shan, QIN De-xian, ZHANG Hong, et al. Analysis of China's tin resources conditions and strategy for sustainable development of its tin industry [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2005 (5): 17-21.(in Chinese)
- [3] 童雄,周永诚,吕晋芳,等. 焙烧-凝聚-磁选工艺回收云锡脉锡型尾矿中的锡和铁[J]. 中国有色金属学报, 2011(7): 1696-1704.
- TONG Xiong, ZHOU Yong-cheng, LV Jin-fang, et al. Recovering tin and iron from veintin tailings in Yunnan tin group by roasting-cohesion-magnetic separation technology[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011(7): 1696-1704.(in Chinese)
- [4] 张军. 从云锡尾矿中回收锡铁的新工艺研究[J]. 材料研究与应用. 2012, 6(2): 142-145.
- ZHANG Jun. The utilization of new technology about recovery tin and iron from tailings of Yunnan Tin Corporation[J]. Materials Research and Application, 2012, 6(2): 142-145.(in Chinese)
- [5] 刘益萍. 浅析云锡老尾矿中锡石的工艺矿物学特征 [J]. 中国矿业, 2012, 21(9): 84-87, 90.
- LIU Yi-ping. A Study of process mineralogy of cassiterite in old tailings of Yunnan Tin[J]. China Mining Magazine, 2012, 21(9): 84-87, 90.(in Chinese)
- [6] 杨明广,苏维龙,黎君欢. 大厂矿区尾矿资源化综合利用研究与实践 [J]. 矿冶工程, 2012, 32 (增刊): 268-270.
- YANG Ming-Guang, SU Wei-long, LI Jun-huan. Research and practice of comprehensive utilization of tailings in Dachang Mining Area[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2012, 32 (suppl): 268-270. (in Chinese)
- [7] 邓坤,胡振光. 广西南丹矿产资源及可持续发展探讨 [J]. 矿产与地质, 2010, 24(6): 552-556.
- DENG Kun, HU Zhen-guan. Discussion on sustainable development of mineral resources in Nandan, Guangxi [J]. Mineral Resources and Geology, 2010, 24 (6): 552-556.(in Chinese)
- [8] 刘悟辉,徐文炘,戴塔根,等. 湖南柿竹园钨锡多金属矿田野鸡尾矿床同位素地球化学研究[J]. 岩石学报, 2006, 22(10): 2517-2524.
- LIU Wu-hui, XU Wen-xin, DAI Ta-gen, et al. Isotope geochemistry of the Yejiwei deposit in the Shizhuyuan W-Sn ore field in Hunan province [J]. Acta Petrologica Sinica, 2006, 22(10): 2517-2524.(in Chinese)
- [9] 刘桢颖,毕献武,武丽艳,等. 柿竹园千吨尾矿库尾矿中锡的赋存状态研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2009, 28(4): 344-348.
- LIU Ya-ying, BI Xian-wu, WU Li-yan, et al. Occurrence of tin in a thousand tons tailing dam in Shizhuyuan[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2009, 28(4): 344-348.(in Chinese)
- [10] 黄伟生. 柿竹园钨钼铋尾矿回收萤石可选性试验研究[J]. 湖南有色金属, 2013, 29(6): 17-20.
- HANG Wei-sheng. The separability research of recovery of fluorite from Shizhuyuan Tungsten-molybdenum-bismuth Tailings[J]. Hunan Nonferrous Metals. 2013, 29(6): 17-20.(in Chinese)
- [11] 叶国华,童雄,路璐. 从锡尾矿中回收有价金属的进展及相关建议[J]. 金属矿山, 2010(6): 9-13.
- YE Guo-hua, TONG Xiong, LU Lu. Progress and propositions on recovery of valuable metals from tin tailings[J]. Metal Mine, 2010(6): 9-13.(in Chinese)
- [12] 周永诚. 氧化型脉锡尾矿锡铁综合回收的新工艺与机理研究[D]. 昆明:昆明理工大学, 2014: 170.
- Zhou Yong-cheng. Study on new technology and mechanism of oxidized iron tin tin veins tailings comprehensive recovery[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2014: 170.(in Chinese)
- [13] 肖军辉,冯启明,樊珊萍,等. 玻利维亚铜、钨、锡多金属尾矿的综合利用[J]. 中国有色金属学报, 2013 (10): 2949-2961.
- XIAO Jun-hui, FENG Qi-ming, FAN Shan-ping, et al. Comprehensive utilization of copper, tungsten and tin polymetallic tailings in Bolivia[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013 (10): 2949-2961. (in Chinese)
- [14] 尚衍波. 从玻利维亚某锡石尾矿中回收有价元素的研究[J]. 现代矿业, 2010(11): 23-25, 31.
- SHANG Yan-bo. Research on valuable elements recovery from a cassiterite tailings of Bolivia[J]. Modern Mining, 2010(11): 23-25, 31.(in Chinese)
- [15] 覃伟暖,黄伟忠,磨学诗,等. 高锡多金属硫铁矿回收工艺改造及生产实践[J]. 有色金属:选矿部分, 2014(4): 40-43.
- QIN Wei-nuan, HUANG Wei-zhong, MO Xue-shi, et al. Technological upgrading and production practice on the recovery of a high tin polymetallic pyrite ore [J]. Nonferrous Metals Mieral Processing Section, 2014(4): 40-43.(in Chinese)
- [16] 黄水鹏,覃文庆,张婷. 某锡石多金属硫化矿脱硫试



验的研究[J]. 有色金属:选矿部分, 2014(5):39-42.

HUANG Shui-peng, QIN Wen-qing, ZHANG Ting.

Study on the desulfurization of polymetallic sulphide

ore containing cassiterite[J]. Nonferrous Metals Mieral

Processing Section, 2014(5): 39-42.(in Chinese)

## Comprehensive utilization of low grade sulfur-bearing tin-tailings

*LYU Hao-zi, TONG Xiong, XIE Xian, YANG Bo, HAN Bin*

Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

**Abstract:** The grades of tin and sulfur are 0.27% and 5.07% in a low grade tin tailings. In size fraction of less 0.025 mm, the distributing ratios of tin and sulfur are 61.64% and 76.74%, respectively, so comprehensive utilization of tin and sulfur is extremely difficult. The results show that the separation results of shaking table and magnetic do not reach the satisfactory effect, but flotation can separate the tin tailings more effectively; base on separation flow, firstly, we use flotation to desulfurization, then separate tin after desulfurization finished; flotation is better than shaking table to beneficiate tin; because sulfide minerals can adversely affect beneficiation of tin, separation results of tin flotation is improved by more thoroughly desulfurization; through three sections of flotation desulfurization, the rate of sulfur removal is exceeding 90%; because a part of tin is lost in sulfur rough concentrate, we need to regrind sulfur rough concentrate for further separating tin and sulfur. Finally, through closed circuit flotation, we get the sulfur concentrate with sulfur grade of 42.71% and recovery of 89.84% and the tin concentrate with tin grade of 3.16% and recovery of 60.37%.

**Keywords:** sulfur-bearing; tin tailings; shaking table; magnetic separation; flotation

本文编辑: 龚晓宁

(上接第 10 页)

## Optimal test of marmatite with new activator X-43

*XIE Xian<sup>1,2,3</sup>, TONG Xiong<sup>1,2,3</sup>, HOU Kai<sup>1,2,3</sup>, WANG Xiao<sup>1,2,3</sup>, HAN Bing<sup>1,2,3</sup>, YANG Zi-xuan<sup>1,2,3</sup>*

1. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming 650093, China;

2. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

3. Yunnan Province Engineering Research Center for Reutilization of Metal Tailings Resources, Kunming 650093, China

**Abstract:** Flotation of sphalerite and marmatite has some problems with copper sulfate as activator, such as low activation efficiency and poor selectivity, and the activation of sphalerite and marmatite at a high pH decreases the recovery of precious metal associated with sphalerite and marmatite. To improve the efficiency and the selectivity of activation processes and lower the pH value of pulp, a novel activator is necessary for activation of sphalerite and marmatite. X-43 is a kind of activator for Zinc Sulphide Ores. It can replace the conventional activator copper sulfate to active the zinc sulfide minerals, and its selectivity is good. Based on the optimal tests of the refractory Zn-Sn-Cu polymetallic sulphide ores in Dulong Mine, the results show that X-43 activates the refractory marmatite effectively, and depresses the iron containing sulphide ores to some extent compared with copper sulfate; the grade and the recovery of Zinc in Zinc concentrate increase 3.62% and 3.91% respectively.

**Keywords:** new activator; polymetallic ore; selective activation; marmatite

本文编辑: 龚晓宁

文章编号:1674-2869(2015)05-0018-05

# 某铜矿伴生金银综合回收试验

田祎兰,王立刚,李成必,刘万峰

北京矿冶研究总院矿物加工科学与技术国家重点实验室,北京 102628

**摘 要:**某铜矿石含铜 0.49%,硫 11.46%,金、银分别为 0.64 g/t 和 17.89 g/t。根据矿石中铜、金、银的赋存状态,采用浮选工艺流程综合回收铜、金和银。结果表明:采用铜硫混合浮选流程,可获得含铜 18.99%,回收率为 84.10%的铜精矿,铜精矿中金银回收率分别为 48.17%和 35.84%;采用铜硫等可浮浮选流程,可获得含铜 19.41%,回收率为 83.85%的铜精矿,铜精矿中金银回收率分别为 44.97%和 32.65%。铜硫混合浮选流程可对铜、金、银较好的综合回收,流程易于控制,生产便于管理。

**关键词:**综合回收;混合浮选;等可浮浮选

**中图分类号:**TB35

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2015.05.004

## 0 引 言

伴生金银在我国金银储量中占有重要地位,我国伴生金银分别占总储量的 28%和 74%。金通常与黄铁矿、黄铜矿和磁黄铁矿等硫化矿物伴生。银大多与铜、铅、锌等硫化矿物伴生<sup>[1]</sup>。对含金银多金属硫化矿的回收中,单体粗粒金多采用重选法单独回收,中细粒金一般随硫化物富集回收。在铜硫矿浮选分离中金银则富集在铜精矿产品中得以综合回收<sup>[2]</sup>。

铜硫矿石主要采用浮选分离工艺,流程有优先浮选、混合浮选-铜硫分离浮选、等可浮浮选、阶段磨矿-阶段选别、泥-砂分选等工艺流程<sup>[3-5]</sup>。不同性质的矿石要充分利用铜硫矿物解离特性和可

浮性差异,采用相适应的工艺流程。

该矿为铜硫金银多金属矿,铜品位为 0.49%,硫品位 11.46%,铜低硫高。针对该矿,采用铜硫混合浮选-铜硫分离(简称混合浮选)和铜硫等可浮(简称等可浮)浮选流程进行铜、金和银的综合回收试验研究。

## 1 矿石性质

### 1.1 矿石主要化学成分分析

该矿石构造类型主要有斑杂状、条带状、脉状和浸染状构造。矿石主要化学成分见表 1,铜品位 0.49%,锌品位为 0.35%,其他有色金属元素的含量都较低,硫品位 11.46%,金银含量分别为 0.64 g/t 和 17.89 g/t。

表 1 矿石主要化学成分

Table 1 Chemical composition of the ore

化学成分	Cu	Pb	Zn	Fe	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	As	C
w/%	0.49	0.064	0.35	11.38	0.26	0.15	11.46	0.15	0.08
化学成分	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Au	Ag	
w/%	53.60	10.07	0.36	0.38	4.10	0.26	0.64	17.89	

注: Au、Ag 含量单位为 g/t,下同。

### 1.2 矿石的化学物相

#### 1.2.1 矿石中铜化学物相

表 2 为矿石中铜化学物相。矿石中铜的氧化率低,绝大多数铜都赋存在硫化物中。

表 2 铜的化学物相

Table 2 Copper chemical phase of the ore

元素存在的相	自由氧化铜	硫化铜	其他铜	总量
铜 w/%	0.02	0.46	0.01	0.49
占有率/%	4.08	93.88	2.04	100.00

注:“其他铜”指脉石矿物中包裹的微细粒铜矿物中铜。

收稿日期:2015-05-05

基金项目:“十二五”国家科技支撑计划重点项目(2012BAB01B03)

作者简介:田祎兰(1980-),女,河南南阳人,高级工程师,博士。研究方向:矿物加工工艺。

1.2.2 矿石中金化学物相

矿石中金化学物相列于表 3.

表 3 金的化学物相

Table 3 Gold chemical phase of the ore

元素存在的相	单体及裸露金	硫化物中金	其他金	总量
金含量/(g/t)	0.22	0.40	0.04	0.66
占有率/%	33.33	60.61	6.06	100.00

注:“其他金”指脉石矿物中的包裹金.

1.2.3 矿石中银化学物相

矿石中银的化学物相列于表 4.

表 4 矿石中银的化学物相分析

Table 4 Silver chemical phase of the ore

元素存在的相	硫化银	硫化物中银	其他银	总量
银含量/(g/t)	11.66	5.95	0.58	18.19
占有率/%	64.10	32.71	3.19	100.00

注:“硫化物中银”指硫化物中包裹的极细粒银矿物中银;“其他银”指脉石矿物中的银.

1.3 矿石主要矿物组成及相对含量

矿石中金属矿物主要有黄铁矿、黄铜矿、砷黝铜矿、磁铁矿、闪锌矿、黄锡矿、方铅矿、硫铋铜矿、辉铋矿、斑铜矿、钛铁矿、黑钨矿、磁黄铁矿等,贵金属矿物有银金矿和碲银矿;脉石矿物有石英、长石、云母、方解石、楣石、磷灰石、锆石等. 矿物组成及其相对含量列于表 5.

表 6 矿石中主要金属矿物嵌布粒度

Table 6 Granularity composition of major metallic minerals in the ore

粒度/mm	黄铜矿 w/%		砷黝铜矿 w/%		铜矿物集合体 w/%		黄铁矿 w/%	
	含量	累计	含量	累计	含量	累计	含量	累计
+1.168							0.59	0.59
-1.168+0.833							2.29	2.88
-0.833+0.589			2.54	2.54	1.27	1.27	5.62	8.50
-0.589+0.417	3.73	3.73	1.79	4.33	4.48	5.75	17.80	26.31
-0.417+0.295	6.60	10.33	3.81	8.14	8.24	13.99	19.64	45.95
-0.295+0.208	8.55	18.88	10.96	19.10	10.95	24.94	15.18	61.13
-0.208+0.147	11.22	30.10	15.23	34.33	14.59	39.53	15.53	76.66
-0.147+0.104	9.35	39.45	7.19	41.52	8.76	48.29	3.96	80.62
-0.104+0.074	18.15	57.60	13.65	55.17	15.38	63.67	9.71	90.33
-0.074+0.043	15.06	72.66	15.51	70.68	14.57	78.24	5.29	95.62
-0.043+0.020	18.74	91.40	20.68	91.36	15.68	93.92	3.93	99.55
-0.020+0.015	3.66	95.06	3.76	95.12	2.67	96.59	0.28	99.83
-0.015+0.010	2.89	97.95	3.72	98.84	2.29	98.88	0.13	99.96
-0.010	2.05	100.00	1.16	100.00	1.12	100.00	0.04	100.00

1.5 矿石中铜、金的赋存状态及影响选矿指标的工艺矿物学因素

矿石中绝大多数的铜赋存在黄铜矿和砷黝铜矿等铜矿物中,矿石选别的目的矿物以黄铜矿和砷

表 5 矿物组成及其相对含量

Table 5 Mineral composition and relative content of the ore

矿物名称	w/%	矿物名称	w/%
银金矿	痕量	石英	36.50
碲银矿		长石	14.50
黄铜矿	0.62	云母	22.80
砷黝铜矿	0.58	方解石	0.67
黄铁矿	22.36	磷灰石	0.82
方铅矿	0.07	金红石	
闪锌矿	0.46	楣石	0.42
磁铁矿	0.20	锆石	
		其他矿物	

从表 5 中可以看出:矿石中黄铁矿的含量最高,达 22.36%,其次是砷黝铜矿和黄铜矿,合计为 1.20%,硫矿物与铜矿物的矿物含量比为 18.63.

1.4 矿石中主要金属矿物的粒度分布

采用线段法测量了矿石中黄铜矿、砷黝铜矿、铜矿物集合体(黄铜矿和砷黝铜矿)以及黄铁矿的粒度,见表 6. 嵌布粒度从粗到细顺序为黄铁矿、砷黝铜矿和黄铜矿的集合体、黄铜矿、砷黝铜矿. 在 +0.074 mm 粒级中,黄铁矿、黄铜矿和砷黝铜矿集合体、黄铜矿、砷黝铜矿占有率分别为 90.33%, 63.67%, 57.60%和 55.17%,在 -0.010 mm 粒级中上述金属矿物的分布率都较低.

黝铜矿为主,它们的矿物相对含量、嵌布特征、粒度分布及其在磨矿产品中的解离情况都是影响铜回收的重要矿物学因素. 从矿石中黄铜矿和砷黝铜矿的共生关系来看,大多数黄铜矿与砷黝铜矿密

切共生,不利于它们间的单体解离,这决定了浮选时黄铜矿和砷黝铜矿不能实现单独分选,故浮选铜精矿中应以一起富集黄铜矿和砷黝铜矿为主,且铜精矿中含砷比较高;铜矿物的粒度及单体解离度分析结果表明,由于矿石中铜矿物嵌布粒度相对较粗,微细粒铜矿物很少,磨矿中大部分铜矿物易于单体解离,利于选矿. 由于矿石中铜矿物的相对含量较黄铁矿低得多,虽然铜矿物与黄铁矿的共生关系不是很复杂,磨矿时与黄铁矿连生的铜矿物含量比较少,但因黄铁矿的矿物含量高,浮选时应重视单体黄铁矿的富集对铜精矿品位的影响;矿石中贵金属矿物银金矿和碲银矿与砷黝铜矿的共生关系比较密切,强化对砷黝铜矿的浮选回收有利于提高金的选矿回收率.

矿石中金的品位为 0.64 g/t,属于伴生的贵金属元素. 矿石中最粗的银金矿仅为 0.025 mm,细者不及 0.001 mm,说明银金矿的嵌布粒度是比较细的;在浮选时大部分银金矿只能随着载体矿物一起富集而富集. 矿石中黄铁矿的矿物含量高,但无

论在人工重砂还是浮选硫精矿中均未发现金粒,可以推测黄铁矿中的金是不可见金. 通过提取黄铁矿纯矿物后进行选择性溶解试验,证实提纯后黄铁矿纯矿物中含金为 1.34 g/t;依据黄铁矿的矿物相对含量来测算,黄铁矿中载金为 0.30 g/t,占矿石含金总量的 46.88%.

2 选矿试验研究

根据工艺矿物学研究结果,分别采用铜硫混合浮选和铜硫等可浮浮选方案进行了铜矿石中伴生金银综合回收的试验研究.

2.1 混合浮选流程试验

混合浮选流程中,选用的捕收剂捕收能力较强,也利于铜硫分离. 本文中选取 BK302 作为铜硫混合浮选的捕收剂,BK302 为北京矿冶研究总院自主研发的新型高效捕收剂. 混合浮选流程为:一粗-两扫-粗精矿再磨分离-两次精扫选-三次精选(见图 1). 结果列于表 7.

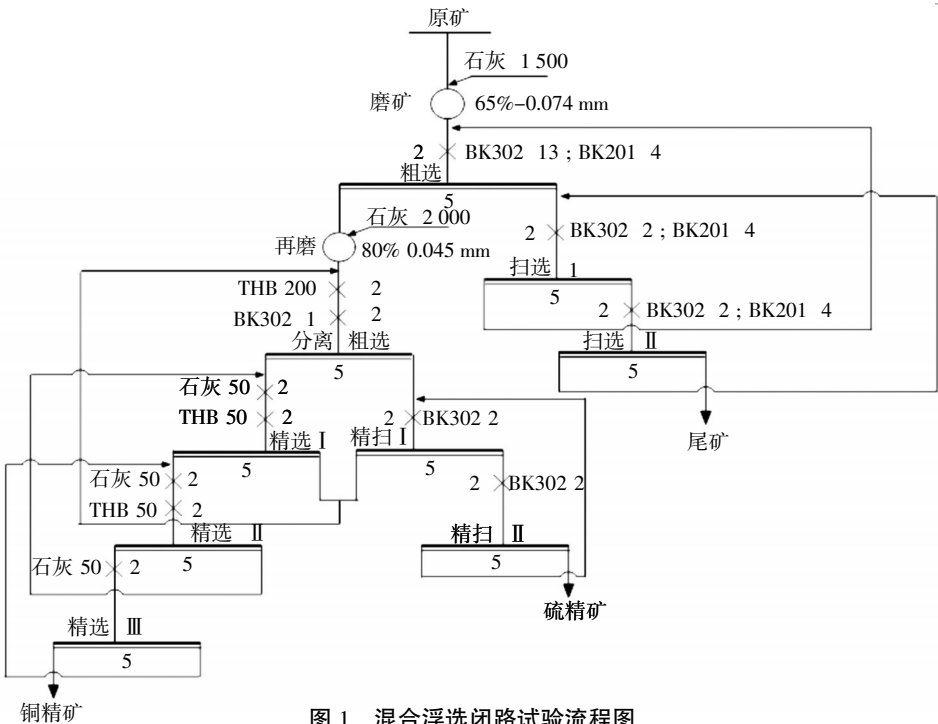


图 1 混合浮选闭路试验流程图  
Fig.1 Flowsheet of bulk flotation locked-cycle test

表 7 混合浮选闭路试验结果  
Table 7 Result of bulk flotation locked-cycle test

产品	产率/%	品位/%		品位/(g/t)		回收率/%			
		Cu	S	Au	Ag	Cu	S	Au	Ag
铜精矿	2.17	18.99	34.47	13.32	256.49	84.10	6.86	48.17	35.84
硫精矿	23.97	0.19	40.45	1.03	28.50	9.29	88.87	41.15	43.99
尾矿	73.86	0.04	0.63	0.09	4.24	6.61	4.27	10.68	20.17
原矿	100.00	0.49	10.91	0.60	15.53	100.00	100.00	100.00	100.00

2.2 等可浮浮选流程试验

等可浮浮选流程先富集铜和可浮性好的硫,浮选尾矿再次选硫. 等可浮浮选流程采用北京矿冶研究总院自主研发的药剂 BK312 为捕收剂,其

具有较好的捕收性和选择性. 等可浮浮选流程为:两粗—一扫、粗精矿再磨分离—两次精扫选—三次精选、尾矿—一粗—一扫—两次精选选硫. 等可浮浮选闭路流程图见图 2,试验结果列于表 8.

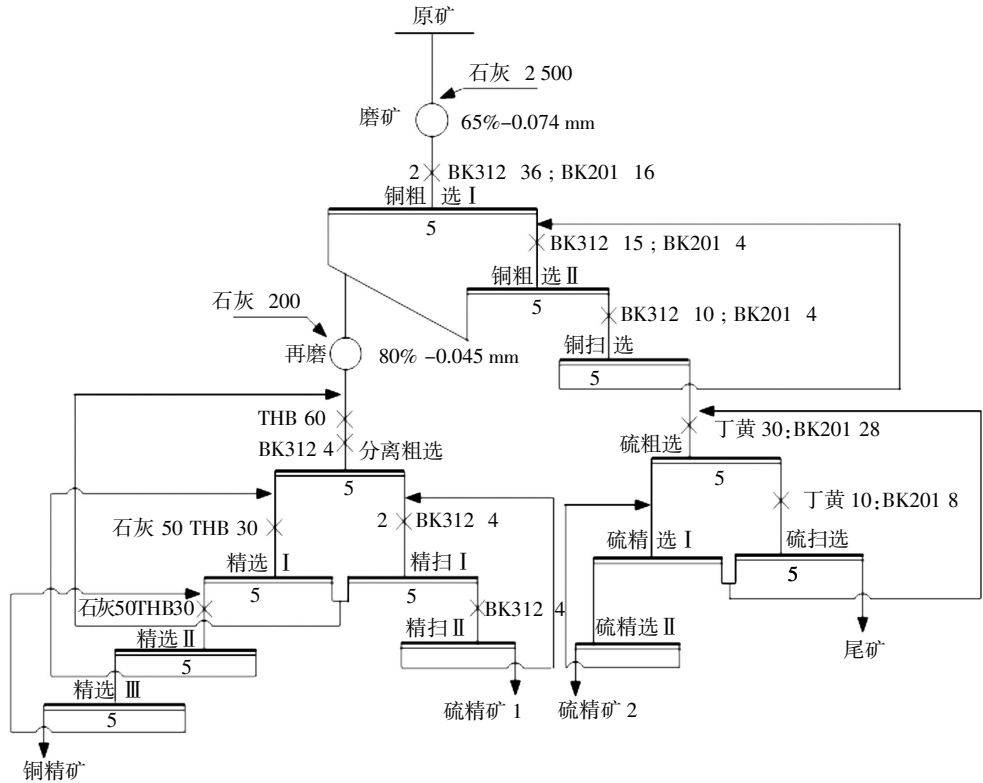


图 2 铜硫等可浮浮选闭路试验流程图

Fig.2 Flowsheet of iso-flotability locked-cycle test

表 8 铜硫等可浮浮选闭路试验结果

Table 8 Result of iso-flotability locked-cycle test

产品	产率/%	品位/%		品位/(g/t)		回收率/%			
		Cu	S	Au	Ag	Cu	S	Au	Ag
铜精矿	2.16	19.41	33.21	13.95	245.00	83.85	6.45	44.97	32.65
硫精矿 1	9.85	0.24	36.16	1.26	39.48	4.73	32.00	18.52	23.99
硫精矿 2	16.14	0.18	41.25	1.28	30.32	5.81	59.82	30.83	30.19
尾矿	71.85	0.035	0.27	0.05	2.97	5.61	1.73	5.68	13.17
原矿	100.00	0.50	11.13	0.67	16.21	100.00	100.00	100.00	100.00

3 结 语

a.采用铜硫混合浮选流程,可获得含铜18.99%,回收率为 84.10%的铜精矿,铜精矿中金银回收率分别为 48.17%和 35.84%. 此流程铜、金、银均可获得较高的回收率. 流程较为简单,方便控制. 粗选石灰量添加较少,便于金银上浮. 粗精矿产率较大,再磨作业负荷大. 铜硫分离时采用大量石灰和 THB 组合抑制硫,可在较低 pH 条件下较好地抑制硫.

b.采用铜硫等可浮浮选流程,可获得含铜19.41%,回收率为 83.85%的铜精矿,铜精矿中金回收率为

44.97%;银回收率为 32.65%. 浮选尾矿中硫回收率仅为 1.73%. 此流程可获得较高品位的铜精矿,较高回收率的硫精矿. 但铜、金、银回收率略低. 流程结构较为复杂,粗选石灰添加量较大,不利于金银上浮. 粗精矿产率小,再磨作业负荷小. 铜硫分离时采用少量的石灰与 THB 组合抑制硫,利于金银富集在铜精矿中.

c.针对该矿石,铜硫混合浮选流程对铜、金、银可获得较好的综合回收. 流程易于控制,生产便于操作管理.

## 致 谢

试验研究过程中,北京矿冶研究总院硫化矿项目组给予了大力的帮助与支持,对此表示衷心感谢.

## 参考文献:

- [1] 李崇德,孙传尧. 铜硫浮选分离的研究进展[J]. 国外金属矿选矿, 2000(8):2-7.  
LI Chong-de, SUN Chuan-yao. The research development of copper sulfur flotation separation[J]. Metallic ore Dressing Abroad, 2000(8):2-7.(in Chinese)
- [2] 张艳娇,郭保万,管永诗,等. 含金多金属硫化矿铜铅分离的研究[J]. 矿产保护与利用, 2000, 2(1):27-30.  
HANG Yan-jiao, GUO Bao-wan, GUAN Yong-shi, et al. A study on Cu-Pb separation of a gold-containing poly-metallic sulfide ore [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2000, 2 (1):27-30.(in Chinese)
- [3] 吴多吉,童雄,罗溪梅. 强化铜-硫浮选分离的研究进展[J]. 矿冶, 2010, 19(2):9-14.  
WU Duo-ji, TONG Xiong, LUO Xi-mei. Researches advance on copper sulfur flotation separation [J]. Mining & Metallurgy, 2010, 19(2):9-14.(in Chinese)
- [4] 赵福刚. 铜矿的选矿技术进展[J]. 铜业工程, 2006(4):13-18.  
ZHAO Fu-gang. Upgrading of metallurgical technology in copper mines[J]. Copper Engineering, 2006(4):13-18.(in Chinese)
- [5] 陈金中,王立刚,李成必,等. 铜矿山老尾矿综合回收铜金银浮选技术研究[J]. 有色金属:选矿部分, 2011(3):1-4.  
CHEN Jin-zhong, WANG Li-gang, LI Cheng-bi, et al. Technological research on the comprehensive recovery of copper-gold-silver from old tailings in a copper mine[J]. Nonferrous Metals, 2011(3):1-4.(in Chinese)

## Comprehensive recovery of copper ore associated with gold and silver

*TIAN Yi-lan, WANG Li-gang, LI Cheng-bi, LIU Wan-feng*

State Key Laboratory of Mineral Processing, Beijing General Research Institute of Mining & Metallurgy, Beijing 102628, China

**Abstract:** A copper ore contains 0.49% copper, 11.46% sulfur, 0.64 g/t gold and 17.89 g/t silver respectively. Based on the characteristic of copper, gold and silver, floatation test was conducted to recover copper and gold comprehensively. We get copper concentrate with copper recovery of 84.10% and grade of 18.99% copper by bulk flotation of copper and sulfur, in which the recovery of gold and silver is 48.17% and 35.84% respectively. We get a copper concentrate with copper recovery of 83.85% and grade of 19.41% copper by iso-flotability flowsheet of copper and sulfur, in which the recovery of gold and silver is 44.97% and 32.65% respectively. The bulk flotation of copper and sulfur is beneficial to recover copper, gold and silver, and the flowsheet is easy to control and manage in production.

**Keywords:** comprehensive recovery; bulk flotation; iso-flotation

本文编辑: 龚晓宁

文章编号:1674-2869(2015)05-0023-05

# 移动荷载作用下曲线箱梁剪力滞效应

卢海林, 南子俊, 张 伟

武汉工程大学资源与土木工程学院, 湖北 武汉 430074

**摘 要:** 采用大型通用有限元软件 ANSYS 分析了移动荷载作用下曲线箱梁的剪力滞效应. 分别设置了 3 种不同大小的移动荷载和 3 个不同的作用位置, 研究了荷载移动到曲线箱梁  $L/2$  跨时该截面的剪力滞效应分布情况. 结果表明: 荷载沿箱梁中心线移动时, 截面内外侧剪力滞效应分布不均匀; 荷载沿外侧腹板移动时, 外侧腹板处正剪力滞现象明显, 内侧腹板以及翼缘板上负剪力滞现象明显; 荷载沿内侧腹板移动时, 内侧腹板处正剪力滞现象明显, 外侧腹板以及翼缘板上负剪力滞现象明显. 移动荷载大小的改变, 对曲线箱梁剪力滞效应的分布情况影响较小. 但随着移动荷载的加大, 局部剪力滞效应会少量地增大.

**关键词:** 曲线箱梁; 剪力滞; 移动荷载; 有限元

**中图分类号:** U448.42

**文献标识码:** A

**doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2015.05.005

## 0 引 言

在公路立交及城市道路和桥梁工程中, 曲线箱梁桥是实现各方向交通连接的必要手段. 曲线箱梁桥正常作用时箱梁中存在着剪力滞效应. 对曲线箱梁剪力滞效应的研究, 一直以来都是桥梁专家所关心的问题. 已有的研究成果多数是静载作用下的剪力滞效应, 包括集中荷载和均布荷载作用下曲线箱梁剪力滞效应<sup>[1-2]</sup>. 但实际工程中, 桥梁结构绝大部分是受动荷载作用的. 因此, 开展动荷载作用下箱梁剪力滞效应的研究是十分有必要的. 陈鸿鸣等<sup>[3]</sup>根据箱梁剪力滞过去的研究, 总结了当前箱梁剪力研究的主要方向, 包括几何和材料的非线性效应、荷载作用形式等. 刘健新等<sup>[4]</sup>用变分原理推导了考虑剪力滞效应的箱梁强迫振动时的微分方程、边界条件, 建立了方程解的差分格式, 得出了薄壁箱梁强迫振动剪力滞效应分析的理论方法. 徐勋<sup>[5]</sup>等利用有限元分析了扁平曲线箱梁考虑剪力滞效应和剪切变形影响的静动力特性, 特别地对移动荷载作用下结构的弯扭耦合振动特性进行了研究. 长沙理工大学的蔡汶珊<sup>[6]</sup>建立了曲线箱梁的动力分析模型, 验证了一种双脊骨有限元模型的可靠性, 并分析了地震作用下曲线箱梁的剪力滞效应. 武汉工程大学的卢海林<sup>[7]</sup>利用大型通用有限元软件 ANSYS 建立了悬臂曲线箱梁模型, 并分析了移动荷载速度对曲线箱梁剪力滞效应的

影响. Hugo C 等<sup>[8]</sup>通过大量的现场检测, 研究了在行车荷载作用下某曲线箱梁桥的自振特性. 本文利用有限元软件 ANSYS, 选取不同大小的移动荷载在不同位置移动到跨中截面时, 分析跨中截面上剪力滞分布规律.

## 1 模型的建立

### 1.1 模型尺寸

模型尺寸来源于文献[1], 为一采用以有机玻璃加工而成的曲线箱梁模型. 模型截面形状和尺寸如图 1 所示, 模型空间形态示意如图 2 所示, 图中中心线全长  $L=1.047$  m, 曲率半径  $r=2$  m, 圆心角角度  $\theta=30^\circ$ . 有机玻璃板厚为 8 mm, 上、下顶板宽分别为 400 mm 和 192 mm, 腹板高  $h=100$  mm. 有机玻璃材料弹性模量为  $E=3\ 000$  MPa, 泊松比  $\mu=0.385$ , 密度  $d_{\text{ens}}=1\ 180$  kg/m<sup>3</sup>.

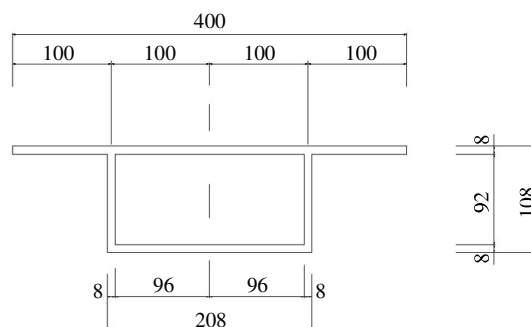


图 1 箱梁横截面尺寸(mm)

Fig.1 Dimensions of box girder cross-section(mm)

收稿日期:2015-03-23

基金项目:国家自然科学基金(51378404);武汉工程大学研究生教育创新基金(CX2013115)

作者简介:卢海林(1965-),男,湖南安乡人,教授,博士.研究方向:桥梁结构分析、建筑结构检测与加固.

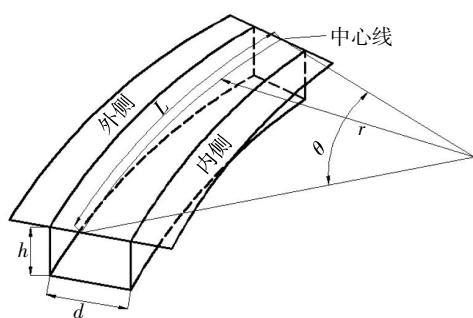


图 2 箱梁空间示意图

Fig.2 Space diagram of box girder

### 1.2 选择荷载

进入 ANSYS 瞬态分析,在节点上施加瞬间作用以模拟移动荷载,荷载步采用阶跃荷载<sup>[9]</sup>,使移动荷载中心由箱梁一端沿箱梁中心线匀速移动至另一端,完成加载过程,并进行数据采集分析。

根据文献[7]的荷载总量使用,为了使模型上剪力滞效果更加明显,分别采用总量为  $G_1=200\text{ N}$ 、 $G_2=400\text{ N}$ 、 $G_3=600\text{ N}$  均匀分布在 4 个集中力 ( $F_1$ 、 $F_2$ 、 $F_3$ 、 $F_4$ ) 上的移动荷载以模拟实际车辆荷载,分前后两排间距 10 cm 沿着顶板与腹板交接处以 1 m/s 的速度移动如图 3 所示。随后将 3 组移动荷载分别向内外两侧横向各偏移一次,偏移距离为 10 cm(在有限元软件中大约为 5 个划分网格的距离),沿着外侧和内侧的腹板移动如图 4 所示,共得到移动荷载分别偏向内侧、沿箱梁中心线和偏向外侧移动时的九组数据,具体工况设计如表 1 所示。

表 1 移动荷载加载工况

Table1 Moving load work condition

横截面位置	$G_1=200\text{ N}$	$G_2=400\text{ N}$	$G_3=600\text{ N}$
偏向外侧	工况一	工况四	工况七
沿交接线	工况二	工况五	工况八
偏向内侧	工况三	工况六	工况九

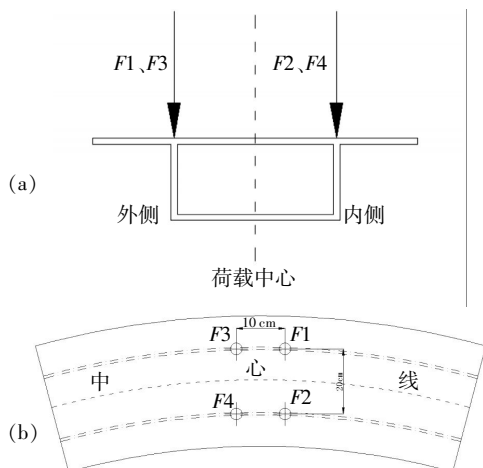


图 3 荷载中心沿箱梁中心线移动

Fig.3 Load center moving along box girder midline

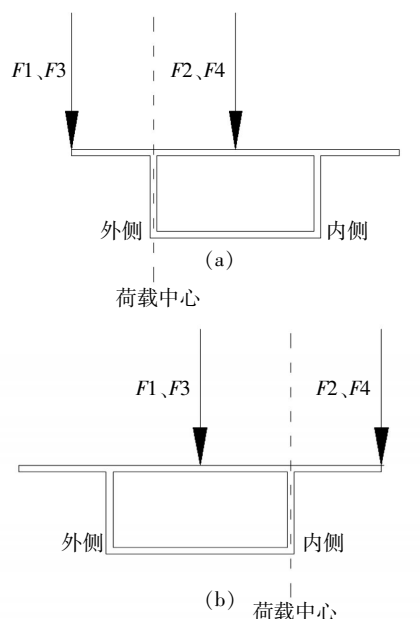


图 4 荷载中心分别沿外侧和内侧腹板移动

Fig.4 Load center moving along both inside and outside web

### 1.3 有限元模型

箱梁模型有限元模型如图 5 所示。由于梁单元不能完全满足计算精度的需求,而采用三位实体单元建模时其节点数较多较为繁杂,综合来看壳单元最为符合<sup>[10]</sup>。因此,该箱梁有限元模型采用单元类型为四节点 shell63 单元,模型结构一共划分为 1 664 个单元,1 696 个节点。约束条件采用文献[10]中的简支约束条件。

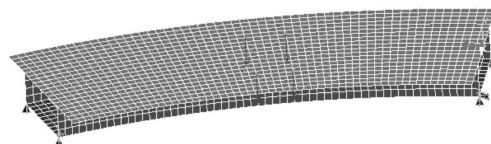


图 5 箱梁有限元模型

Fig.5 Finite element model of box girder

## 2 数值结果及分析

### 2.1 移动荷载作用下箱梁跨中截面顶板和底板剪力滞系数

当荷载移动完毕时,进入后处理,若记整个运动时间为  $T$ 、荷载步为  $N$ ,将荷载加载时间调至  $T/2$  或将荷载步调至  $N/2$  时,移动荷载重心刚好经过跨中  $L/2$  截面处,此时该截面上的作用影响效果最大<sup>[11]</sup>,因此选择跨中截面为研究对象。为了研究其剪力滞效应,取出该截面上的顶板与底板节点号,读取应力数据换算为剪力滞系数后,进行整理分析,分别得出各个工况下截面剪力滞系数曲线分布比较如图 6~图 17 所示(数据横轴正数为曲线



箱梁横截面内侧),并列出顶板主要节点处的剪力滞系数值如表 2 所示.

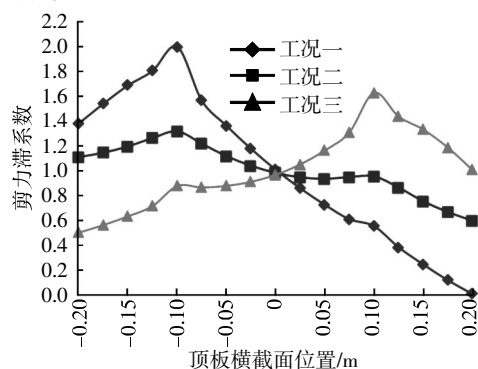


图 6  $G=200\text{ N}$  时箱梁顶板  $L/2$  截面剪力滞系数

Fig.6 The shear lag coefficient of mid-section of box girder at top when  $G=200\text{ N}$

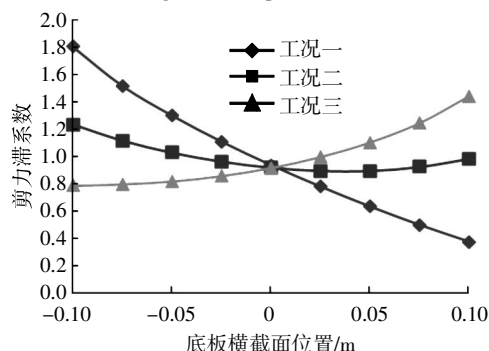


图 7  $G=200\text{ N}$  时箱梁底板  $L/2$  截面剪力滞系数

Fig.7 The shear lag coefficient of mid-section of box girder at bottom when  $G=200\text{ N}$

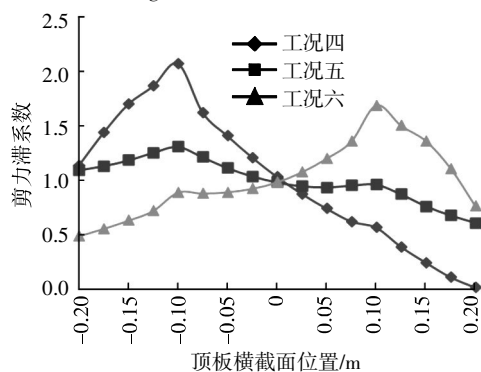


图 8  $G=400\text{ N}$  时箱梁顶板  $L/2$  截面剪力滞系数

Fig.8 The shear lag coefficient of mid-section of box girder at top when  $G=400\text{ N}$

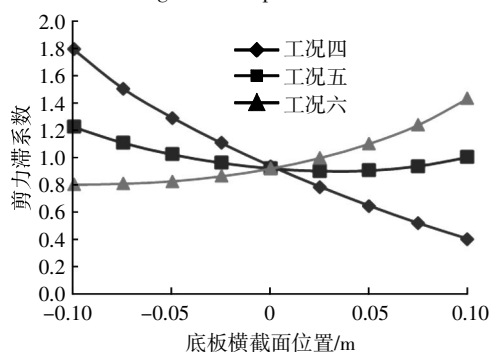


图 9  $G=400\text{ N}$  时箱梁底板  $L/2$  截面剪力滞系数

Fig.9 The shear lag coefficient of mid-section of box girder at bottom when  $G=400\text{ N}$

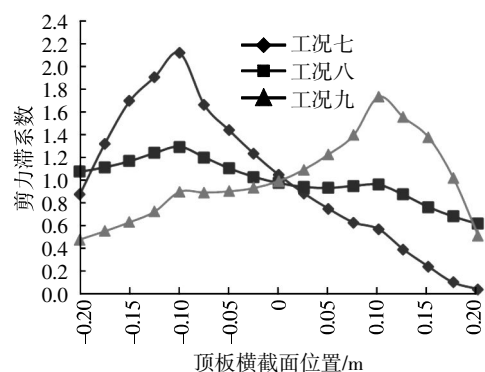


图 10  $G=600\text{ N}$  时箱梁顶板  $L/2$  截面剪力滞系数

Fig.10 The shear lag coefficient of mid-section of box girder at top when  $G=600\text{ N}$

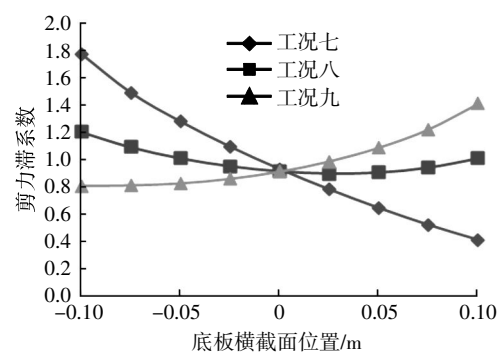


图 11  $G=600\text{ N}$  时箱梁底板  $L/2$  截面剪力滞系数

Fig.11 The shear lag coefficient of mid-section of box girder at bottom when  $G=600\text{ N}$

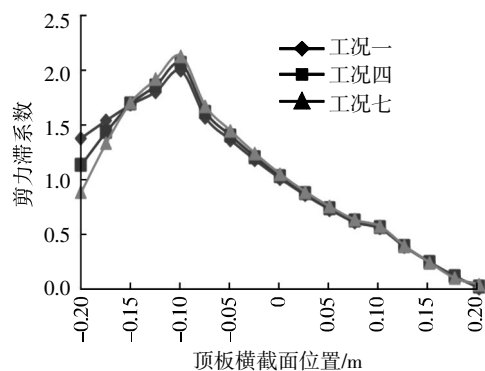


图 12 不同荷载沿外侧腹板移动时顶板  $L/2$  截面剪力滞系数

Fig.12 The shear lag coefficient of mid-section of box girder at top under the different load moving along outside web

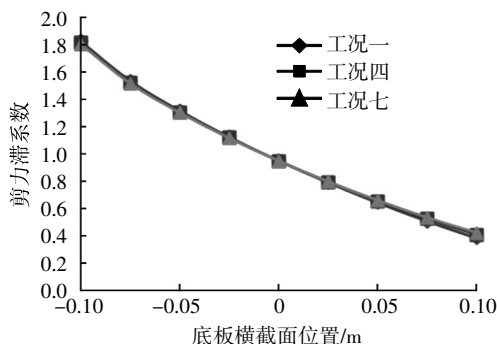


图 13 不同荷载沿外侧腹板移动时底板  $L/2$  截面剪力滞系数

Fig.13 The shear lag coefficient of mid-section of box girder at bottom under the different load moving along outside web

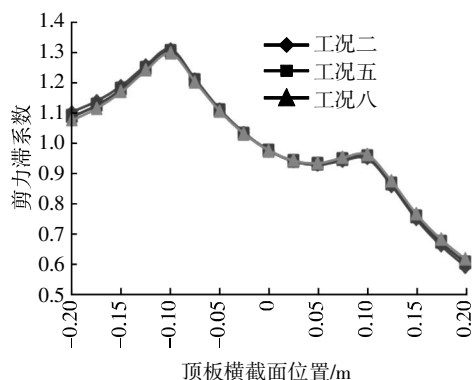


图 14 不同荷载沿中心线移动时顶板  $L/2$  截面剪力滞系数

Fig.14 The shear lag coefficient of mid-section of box girder at top under the different load moving along center line

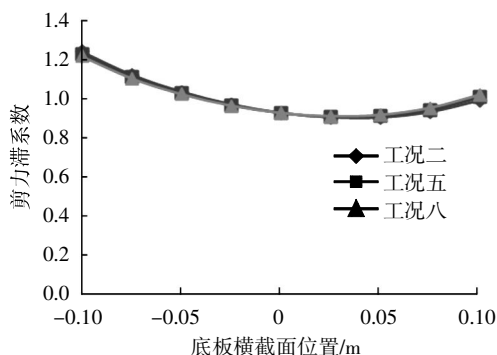


图 15 不同荷载沿中心线移动时顶板  $L/2$  截面剪力滞系数

Fig.15 The shear lag coefficient of mid-section of box girder at bottom under the different load moving along center line

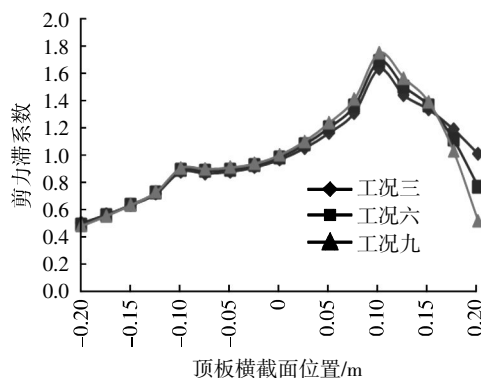


图 16 不同荷载沿内侧腹板移动时顶板  $L/2$  截面剪力滞系数

Fig.16 The shear lag coefficient of mid-section of box girder at top under the different load moving along inside web

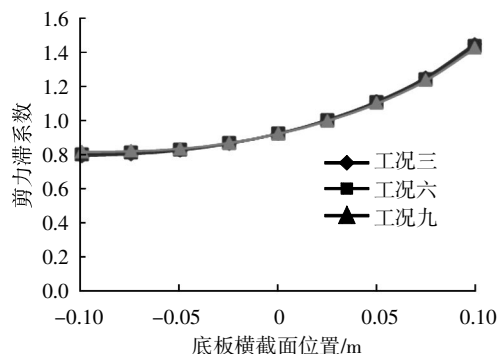


图 17 不同荷载沿内侧腹板移动时底板  $L/2$  截面剪力滞系数

Fig.17 The shear lag coefficient of mid-section of box girder at bottom under the different load moving along inside web

## 2.2 数据分析

从图 6~图 17 中很容易看出, 由于该模型是曲线箱梁, 所以数据呈现明显的非对称性, 荷载作用在哪一侧, 哪一侧的剪力滞效应就会越明显, 并且从图表中可以归纳得出以下结论:

a. 无论荷载大小多少, 荷载作用在 3 种不同的位置时曲线箱梁顶板剪力滞效应曲线的分布规律近似, 均在腹板与顶板的交接处达到一个极大值, 呈现近似 M 的形状。

b. 从图 6、图 8 和图 10 中看出, 当荷载沿箱梁中心以及外侧腹板移动时, 外侧顶板上出现正剪力滞现象, 内侧顶板上出现负剪力滞现象, 荷载沿外侧腹板移动时剪力滞效应更为明显; 当荷载沿内侧腹板移动时, 内侧顶板上出现正剪力滞现象, 外侧顶板上出现负剪力滞现象。

c. 从图 12 和图 14 中看出, 当荷载沿箱梁中线以及外侧腹板移动时, 外侧翼缘的端部随着荷载的加大, 剪力滞系数呈减小趋势, 在内侧翼缘端部均非常小; 从图 16 中看出, 荷载沿内侧腹板移动时, 内外侧翼缘端部剪力滞现象同外侧。

d. 从表 2 中的各工况下重要节点剪力滞系数值可以看出, 剪力滞效应与荷载大小没有特定的单调关系, 各处数值近似, 表明在模型上任意位置, 荷载大小对其剪力滞效应的数值影响程度不大。但当荷载加大时, 荷载偏心作用情况下, 剪力滞系数分化较大, 在腹板与顶板交接处越来越大, 而在翼缘端部越来越小。

e. 荷载作用在 3 种不同位置对曲线箱梁底板剪力滞分布有明显影响: 从图 13 中看出, 当荷载沿外侧腹板移动时, 底板上剪力滞规律由外到内越来越小; 图 15 中, 当荷载沿箱梁中线移动时, 底板上剪力滞规律呈现开口向上的抛物线趋势; 图 17 中, 当荷载沿内侧腹板移动时, 底板上剪力滞规律由外到内越来越大。其剪力滞数值亦同顶板, 与荷载大小无明显联系, 基本近似。

## 3 结 语

本文主要采用有限元软件 ANSYS 进行研究分析了 3 种不同大小的移动荷载在结构上改变横向作用位置时, 移动到曲线箱梁跨中  $L/2$  处时该截面的剪力滞效应分布规律。分析结果表明: 当荷载沿箱梁中线移动时, 内外侧剪力滞效应分布不均。由于偏心距较大, 使得偏向外侧的顶板剪力滞效应更为明显。荷载沿两侧腹板作用时, 截面上的剪力滞效应分化较为严重。荷载作用的一侧反应明显, 在

表 2 各个工况下顶板主要节点剪力滞系数值

Table 2 Shear lag coefficient of main roof node in each work condition

	-0.2	-0.1	0	0.1	0.2
工况一	1.380 549 4	2.000 751 7	1.007 828 7	0.550 847 5	0.002 572 1
工况二	1.106 921	1.315 268	0.979 262	0.951 280 8	0.591 812 5
工况三	0.498 123 7	0.875 328 1	0.965 362 8	1.628 231 1	1.005 047
工况四	1.134 496 6	2.071 776 4	1.030 726 2	0.564 595 9	0.014 494 4
工况五	1.092 405	1.308 193	0.979 263	0.958 858	0.605 387
工况六	0.486 749 3	0.887 503 9	0.981 852 7	1.688 102 5	0.760 966 5
工况七	0.882 342 3	2.138 714 4	1.050 957 7	0.571 048	0.036 718 5
工况八	1.079 679	1.302 156	0.979 316	0.965 33	0.617 314
工况九	0.477 867 9	0.901 793 7	0.998 141 7	1.746 841 5	0.511 354 7

靠近腹板的顶板上呈现较大正剪力滞现象,而在另一侧腹板以及翼缘板上呈现负剪力滞现象.此外,不同大小的荷载作用在结构上任意位置时,随着荷载的加大,使得顶板上受力在顶板与腹板处较为集中,呈现局部应力集中现象,使得局部剪力滞效应增大,但对整体剪力滞规律的变化影响较小.

致 谢

本研究得到国家自然科学基金委员会和武汉工程大学的资助,在此表示感谢!

参考文献:

[1] 卢海林. 预应力混凝土曲线箱梁剪力滞效应理论分析与试验分析[D]. 天津:天津大学,2005.  
LU Hai-lin. Theoretical analysis and experimental study on shear-lag effect of prestress concrete curved box beam [D]. Tianjin: Tianjin University, 2005. (in Chinese)

[2] FABRIZIO Gara, GRAZIANO Leoni, LUIGINO Dezi. A beam finite element including shear lag effect for the time-dependent analysis of steel-concrete composite decks[J].Engineering Structures,2009,31:1888-1902.

[3] 陈鸿鸣,乔静宇. 混凝土箱梁剪力滞研究现状与发展[J]. 结构工程师,2011,27(1):161-166.  
CHEN Hong-ming, QIAO Jing-yu. State of the art about shear lag effect of concrete box girder bridges[J]. Structural Engineering,2011,27(1):161-166. (in Chinese)

[4] 刘健新,马麟,胡庆安.薄壁箱梁振动时的剪力滞效应[J].郑州大学学报,2008,29(3):122-128.  
LIU Jian-xin, MA Lin, HU Qing-an. The research of analysis method of shear lag's effect on forced vibration of thin-wall box-girder[J]. Journal of Zhengzhou University, 2008, 29(3): 122-128. (in Chinese)

[5] 徐勋,卫星,刘德军,等.扁平曲线箱梁静动力分析[J].

公路交通科技,2007,24(12):60-65.

XU Xun, WEI Xing, LIU De-jun,et al. Analysis for static and dynamic characteristics of flat curved box beam[J]. Journal of Highway and Transportation Research and Development,2007,24(12):60-65. (in Chinese)

[6] 蔡汶珊. 薄壁曲线箱梁剪力滞数值计算与实验研究[D]. 长沙:长沙理工大学,2010.  
CAI Wen-shan. Numerical calculate and experimental research about shear lag effect of curved thin wall box girders[D]. Changsha: Changsha University of Science & Technology, 2010. (in Chinese)

[7] 卢海林,张伟,颜昌雄. 移动荷载速度对悬臂曲线箱梁剪力滞效应的影响[J]. 武汉工程大学学报,2014,36(3):18-21.  
LU Hai-lin, ZHANG Wei, YAN Chang-xiong. Moving load speed on shear lag effect of cantilever curved box girder[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2014,36(3):18-21. (in Chinese)

[8] HUGO C Gomeza,PAUL J Fanning,MARIA Q Fenga, et al. Testing and long-term monitoring of a curved concrete box girder bridge[J]. Engineering Structure, 2011(33):2861-2869.

[9] 王新敏. ANSYS 工程结构数值分析[M]. 北京:人民交通出版社,2007.  
WANG Xin-min. ANSYS numerical analysis of engineering structural[M]. Beijing: China Communications Press, 2007. (in Chinese)

[10] 李洪. 曲线连续箱梁桥梁剪力滞效应分析及实用计算[D]. 北京:北京交通大学,2010.  
LI Hong. Analysis of the shear lag effect in curved continuous box-girder bridge and the research on practical calculating method[D].Beijing:Beijing Jiaotong University,2010. (in Chinese)

[11] 赵云安,王炎. 车辆荷载作用下连续箱梁桥梁剪力滞效应分析[J]. 铁道建筑,2013(2):9-11.

文章编号:1674-2869(2015)05-0028-07

# 沥青混合料抗反射裂缝试验参数的优化

胡小弟,袁 成,白 桃\*

武汉工程大学资源与土木工程学院,湖北 武汉 430074

**摘 要:** Overlay Tester(OT)是美国德州交通研究所(TTI)新开发的、用来评价沥青混合料抗反射裂缝性能的试验方法.它有效地模拟了沥青路面反射裂缝的基本特性,通过施加周期荷载并以荷载循环次数来评价沥青混合料的抗反射裂缝性能;其试验参数包括试件厚度 38 mm、初始裂缝宽度 2 mm、加载频率 0.1 Hz、最大拉伸位移 0.625 mm 等.目前的试验方法中,这些试验参数并没有经过有效的对比分析和评估,而是根据经验武断地选取.结合我国沥青路面实际情况,通过对 OT 的各个试验参数进行对比试验,分析了各个试验参数的不同取值对试验结果所产生的影响,最终对该试验方法的基本试验参数做出了优化.试验结果表明:试件的厚度可以采用 40 mm,加载频率采用 0.2 Hz,初始裂缝宽度参考德州交通部规定值为 2 mm;对于最大拉伸位移,应当结合当地的温度情况、路面结构和材料类型,进行分析计算选取.

**关键词:** Overlay Tester;沥青路面;试验参数

**中国分类号:** U 414

**文献标识码:** A

**doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2015.05.006

## 0 引 言

我国公路建设发展迅猛,半刚性基层被广泛的使用.而在半刚性沥青路面结构中,反射裂缝是最常见的病害之一<sup>[1]</sup>.尽管目前对反射裂缝扩展的理论研究比较深入,研究成果也比较丰富,但是相关的试验评价手段和评价方法还比较滞后,导致对反射裂缝的有效防治方法仍处于探索阶段.

Overlay Tester<sup>[2]</sup>是一种新开发的、能较好的模拟沥青路面抗反射裂缝的特性,并可以用来评价沥青混合料的抗反射裂缝性能的试验方法.这种实验方法最初由 Germann 和 Lytton 等设计,其目的是评价土工合成材料对于沥青混合料抗反射裂缝性能的影响.2006 年,由 Zhou 和 Scullion 对该设备进行改进,用来评价沥青混合料的抗反射裂缝性能,并获得了良好的效果<sup>[3]</sup>.该试验方法主要是通过特定尺寸的试件上施加循环拉/压力来模拟路面产生裂缝并扩展的情况,并用荷载周期数来评价沥青混合料的抗裂性能.相对来说,这种实验方法更接近沥青路面反射裂缝的扩展特性,而且试验简单,耗时短,具有一定的推广价值.

尽管该试验方法已经在美国德克萨斯州得到了实际应用并有相应的试验规程<sup>[4]</sup>,但它还没有得到美国 ASTM 规范的正式认可,处于评估阶段;另

一方面,该试验部分试验参数,如试件尺寸、初始裂缝宽度、最大拉伸位移、加载频率和试件失稳判定依据等等,还有待进一步的探讨与确定<sup>[5-7]</sup>.本文针这种情况,在大量实验并结合我国高等级沥青路面实际情况的基础上,评价各个参数的取值标准,并对此进行系列优化.

## 1 原材料试验

### 1.1 基质沥青

本试验所用到的沥青胶结料为 70# 道路石油沥青,通过在实验室对其进行最基本的性能检测试验,最终得到其性能检测指标,如表 1 所示.

表 1 沥青基本性能

Table 1 Asphalt basic performance

试验指标	单位	技术要求	试验结果	结论
针入度(25℃,5s,100g)	0.1mm	60~80	69.2	合格
软化点 TR&B	℃	≥46	49.02	合格
15℃延度	cm	≥100	>100	合格
TFOT 后残留延度(10℃)	cm	≥6	129.67	合格

注:TFOT 为沥青薄膜加热试验

### 1.2 集 料

本试验研究所用的粗、细集料均取自于湖北省孝感市大悟县某采石场,通过检测,其性能检测

收稿日期:2015-04-10

基金项目:国家自然科学基金项目(51278389);湖北省交通运输厅科技项目(2013-731-2-5)

作者简介:胡小弟(1971-),男,湖南常德人,教授,博士.研究方向:道路工程.\*通信联系人

指标结果见表 2,可知粗细集料的各项性能均符合 规范<sup>[8]</sup>要求.

表 2 粗集料技术性能指标

Table 2 Coarse aggregate technical performance indicators

试验指标	单位	技术要求	试验结果	结论	试验方法
石料压碎值	%	不大于 26	20.4	合格	T0316
洛杉矶磨耗损失	%	不大于 28	25.33	合格	T0317
表观相对密度	-	不小于 2.60	2.86	合格	T0304
吸水率	%	不大于 2.0	0.58	合格	T0304
针片状颗粒含量	%	不大于 15	5.0	合格	T0312
水洗法<0.075 mm 颗粒含量	%	不大于 1	0.93	合格	T0310

表 3 细集料技术性能指标

Table 3 Fine aggregate technical performance indicators

试验指标	单位	技术要求	试验结果	结论	试验方法
表观相对密度	%	不小于 2.50	2.78	合格	T0328
含泥量(小于 0.075 mm 的含量)	%	不大于 3	1.7	合格	T0333
棱角性(流动时间)	s	不小于 30	31.4	合格	T0345

2 沥青混合料的配合比设计

2.1 矿料的级配组成设计

本试验研究选定 AC-13 和 AC-20 两种沥青混合料,其组成设计方法参考规范<sup>[8]</sup>,所采用级配为各级配颗粒组成范围的中值,如图 1、图 2 所示.

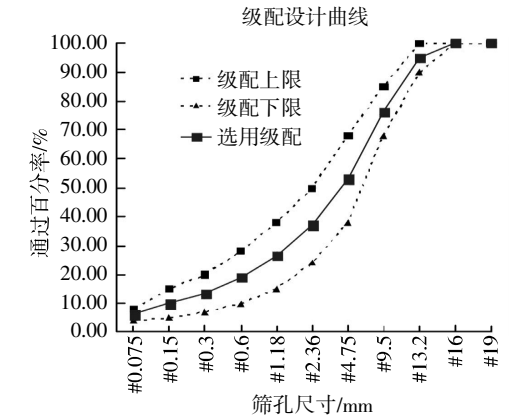


图 1 AC-13 级配设计曲线

Fig.1 AC-13 gradation design curve

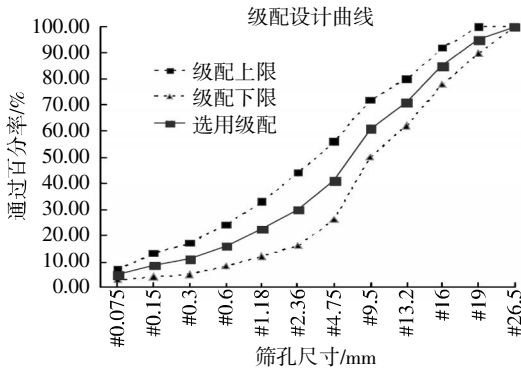


图 2 AC-20 级配设计曲线

Fig.2 AC-20 gradation design curve

2.2 沥青混合料最佳油石比的确定

通过在实验室进行沥青混合料的 Superpave 配合比设计,试验过程参考文献<sup>[9]</sup>,最终确定 AC-13 和 AC-20 的最佳油石比,见表 4.

表 4 沥青混合料油石比

Table 4 Asphalt whetstone ratio

类型	所用沥青	最佳油石比/%
AC-13 沥青混合料	70#	4.0
AC-20 沥青混合料	70#	3.4

3 试验结果与分析

前面提到过,目前已有的裂缝性能测试方法,其试验结果的可重复性均有待提高;而且,这些测试方法的测试结果与实验设备的工作状态也有很大的关系.为了避免由于设备不稳定造成的测试误差,在进行大批量的 OT 试验之前,需要对 OT 试验设备本身进行检验.美国德克萨斯州交通部目前规定的 OT 试验规程中,试验参数试件厚度、初始裂缝宽度、加载频率和拉伸位移分别取值为 38 mm、2 mm、0.1 Hz 和 0.625 mm.在本节内容当中,需要直接按照该试验规程中所定的试验参数,对两种沥青混合料的 OT 试件进行抗反射裂缝试验,分析比较测试结果,检验试验设备的稳定性.

在实验室分别制备沥青混合料 AC-13 和 AC-20 的试件各 3 个.将准备好的试件分别进行 OT 试验,试验结果如表 5 所示.可以看出,两组试验数据的 COV 值(变异系数)均小于 25%,试验结

果相对稳定,说明本文使用的 Overlay Tester 试验设备是稳定可靠的。

表 5 设备稳定性

Table 5 Equipment stability

沥青混合料类型	试件厚度/mm	拉伸频率/Hz	拉伸位移/mm	初始裂缝宽度/mm	测试结果/循环次数				试验结果的变异系数/%
					1	2	3	平均值	
AC-13	38	0.1	0.625	2	74	55	53	61	19.1
AC-20	38	0.1	0.625	2	16	18	25	20	24.0

### 3.1 试件尺寸的评价与优化

试件尺寸包括长度、宽度和厚度。其中试件的长度和宽度对试验结果的影响并不大,且长度和宽度取决于旋转压实成型尺寸。但试件的厚度会从很大程度上影响着试件的抗反射裂缝性能试验结果,一般来说,试件厚度越大,其抗反射裂缝扩展的性能越好。美国德州交通部推荐的试件尺寸为 150 mm(长)×75 mm(宽)×38 mm(高)。而高度 38 mm 即 0.15 inch,仅仅是根据经验并易记来决

定,并没有经过科学的论证或对比试验。本节内容中,将保持其他试验参数不变,探讨不同的试件厚度(38 mm、40 mm、45 mm)对测试结果的影响。

在实验室分别制作沥青混合料 AC-13 和 AC-20 的试件各 9 个。将制备好的 OT 试件分别进行抗反射裂缝性能试验,试验结果如表 6 所示。图 3 反映出了不同试件厚度的情况下,每个荷载周期的最大拉力值与荷载周期数的关系。

表 6 试件厚度的优化

Table 6 Optimizing the specimen thickness

沥青混合料类型	试件厚度/mm	拉伸频率/Hz	拉伸位移/mm	初始裂缝宽度/mm	测试结果/循环次数				试验结果的变异系数/%
					1	2	3	平均值	
AC-13	38	0.1	0.625	2	74	55	53	61	19.1
AC-20					16	18	25	20	24.0
AC-13	40	0.1	0.625	2	51	82	69	67	23.1
AC-20					26	16	21	21	23.8
AC-13	45	0.1	0.625	2	86	69	99	85	17.8
AC-20					40	25	29	31	24.8

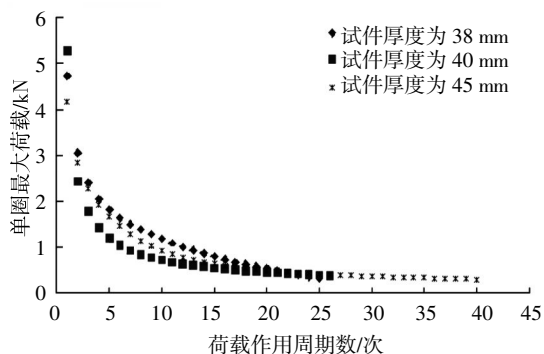


图 3 不同厚度情况下的试验曲线

Fig.3 Testing curve in different thicknesses

从表 6 中可以看出,厚度为 45 mm 的试件,其抗反射裂缝性能明显优于另外两种厚度试件的性能;38 mm 和 40 mm 厚度的试件,它们的测试结果较接近,且试验结果稳定,变异系数都在可接受的范围之内。另一方面,图 3 显示出,在不同试件厚度的条件下,荷载周期最大拉应力值与周期数的

关系趋势十分相近,说明各组试验的数据结果具有可靠性。考虑到我国实际路面结构中,40 mm 是一般热拌沥青混合料的最小厚度,本文推荐 40 mm 作为 OT 试验的试件厚度。试件尺寸的宽度和长度,由于它们对试验结果的影响不明显,考虑到试件成型的便利性,维持不变。

### 3.2 初始裂缝宽度的评价与优化

初始裂缝宽度是指两块粘贴板最初的间距,模拟的是半刚性基层沥青路面基层的接(裂)缝。目前美国德州规范规定的初始裂缝宽度是人为的选取为 2 mm,并没有合理的依据和解释。实际上,初始裂缝宽度,模拟的是旧路或者基层上,已经出现的裂缝的宽度。就我国而言,反射裂缝是沥青路面的一大病害,而且反射裂缝主要是由于旧的水泥板或者半刚性基层的接(裂)缝引起的。因此,可以先对 0 mm、2 mm、4 mm、6 mm 等假定的裂缝初始宽度试验结果进行对比分析,并探讨初始裂缝宽度的

不同选取,对试验结果稳定性的影响. 如果初始裂缝宽度的不同选取,对试验结果影响并不大,就参考德州交通部规范规定值为 2 mm;反之,则根据现有路面最常见裂缝宽度来合理地选择初始裂缝

宽度.

在实验室分别制作混合料 AC-13 和 AC-20 的试件各 12 个,将制备好的 OT 试件分别进行抗反射裂缝性能试验,试验结果表 7 所示. 图 4 反映

表 7 初始裂缝宽度的优化

Table 7 Optimizing of the gap opening

沥青混合料类型	试件厚度 /mm	拉伸频率 /Hz	拉伸位移 /mm	初始裂缝宽度 /mm	测试结果/循环次数				试验结果的变异 系数/%
					1	2	3	平均值	
AC-13	38	0.1	0.625	0	20	25	31	25	21.7
AC-20					24	17	25	22	19.8
AC-13	38	0.1	0.625	2	74	55	53	61	19.1
AC-20					16	18	25	20	24.0
AC-13	38	0.1	0.625	4	19	17	22	19	13.0
AC-20					16	13	16	15	11.5
AC-13	38	0.1	0.625	6	40	61	42	48	24.3
AC-20					32	30	32	31	3.7

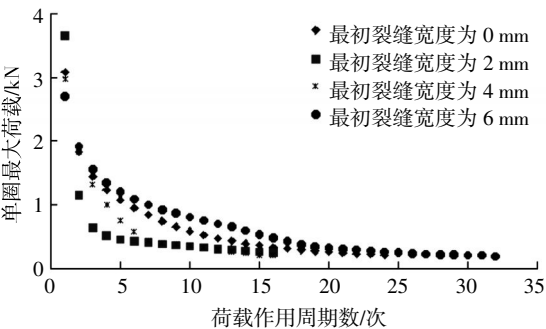


图 4 不同初始裂缝宽度情况下的试验曲线  
Fig.4 Testing curve in different gap openings

出了载不同初始裂缝宽度的情况下,每个荷载周期的最大拉力值与荷载周期数的关系.

从表 7 可以看出,不同的裂缝初始宽度条件下,试验结果并没有很明显的差别,并且两组混合料试件的试验结果的稳定性都比较好. 另一方面,图 4 显示出,在不同初始裂缝宽度的条件下,荷载周期最大拉应力值与周期数的关系趋势十分相

近,说明各组试验的数据结果具有可靠性. 因此,初始裂缝宽度的选取可以参考德州交通部的推荐值为 2 mm.

3.3 加载频率的评价与优化

加载频率是指试验过程中对试件加载的快慢速度. 频率越大,加载的速度越快,每个循环周期的时间越短. OT 试验本身是采用加速试件破坏的方式,来快速测定沥青混合料的抗反射裂缝性能. 美国德州交通部采用的是 10 秒 1 个周期,是通过不同频率的试验结合其稳定性,并考虑每个试验持续时间决定的. 本节内容中,将研究 3 种不同加载频率对试验结果稳定性的影响,选取的 3 种加载频率分别为 0.2 Hz、0.1 Hz 和 0.05 Hz.

在实验室分别制备沥青混合料 AC-13 和 AC-20 的试件各 9 个. 将这些试件分别进行抗反射裂缝性能试验,试验结果如表 8 所示. 图 5 反映出了在不同加载频率的情况下,每个荷载周期的最大拉力值与荷载周期数的关系.

表 8 加载频率的优化

Table 8 Optimizing of the loading frequency

沥青混合料类型	试件厚度 /mm	拉伸频率 /Hz	拉伸位移 /mm	初始裂缝宽度 /mm	测试结果/循环次数				试验结果的变异 系数/%
					1	2	3	平均值	
AC-13	38	0.2	0.625	2	28	21	19	23	20.8
AC-20					31	22	28	27	17.0
AC-13	38	0.1	0.625	2	74	55	53	61	19.1
AC-20					16	18	25	20	24.0
AC-13	38	0.05	0.625	2	22	36	28	29	24.5
AC-20					58	48	35	47	24.5

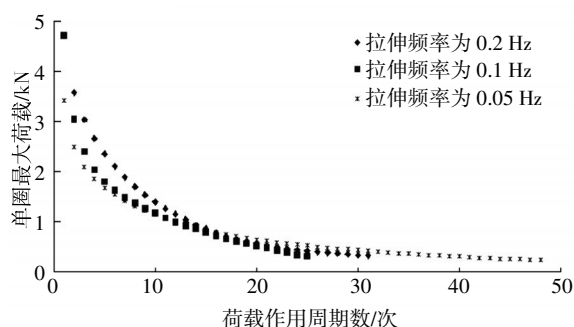


图 5 不同加载频率情况下的试验曲线

Fig 5 Testing curve in different loading frequencies

从表 8 中可以看出,试验过程中加载频率的不同,对试件的测试结果影响并不大,并且试验结果都相对比较稳定;另一方面,图 5 显示出,在不同加载频率的条件下,荷载周期?最大拉应力值与周期数的关系趋势十分相近,说明各组试验的数据结果具有可靠性.考虑到试验过程的合理性、省时性,本文推荐将试验的加载频率定为 0.2 Hz,也就是 5 s/周期.

### 3.4 最大拉伸位移的评价与优化

最大拉伸位移是指试验过程中每个循环周期里,拉伸试件的最大距离,它的大小将会直接影响试件的测试结果.一般来说,拉伸位移越大,在试件底部所产生的应力就越大,试件被破坏的也就越快.美国德州规范规定的最大拉伸位移为 0.025 inch,即 0.625 mm.在相关的报告中,研究人员对最大拉伸位移的选取,并没有给出合理的理论依据.考虑到在实际半刚性基层沥青路面结构中,基层和面层两者之间因为温缩现象而产生位移差,本节将对 OT 试验基本参数中最大拉伸位移开展进一步的探讨和优化.

研究表明,用于基层的水泥混凝土和用于沥青面层的沥青混合料都是感温性材料,温度的变化会导致其进行热胀冷缩.合理的选取 OT 试验中最大拉伸位移,需要了解沥青路面材料的温缩特性,并计算出水泥稳定碎石基层和沥青面层的产生收缩差.

沥青路面因温差所产生的水平线性收缩量  $\Delta L$  与其本身的收缩系数、温差和研究对象的线性长度有关.康海贵、郑元勋等<sup>[10]</sup>通过在沥青路面各个层次埋设 NZWD 型温度传感器对沥青路面温度进行实测,根据大量的数据研究了沥青路面温度场在整个昼夜的分布规律,并得出了依据气温预估路面任意深度处温度的预估公式:  $T = 1.1181 T_a - 0.2258 h + 4.1076$ ,该式中的  $T$ 、 $T_a$ 、 $h$  距路表某深度的沥青温度、空气温度和路面结构层距路表的深度;张艳聪等在其研究中指出,不同集料类型的水泥混凝土的线膨胀系数(CTE)分布在  $4.76 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  和  $12.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  之间,其中石灰岩型混凝土的膨胀系数为  $9.01 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ,且水泥混凝土在不同的温度区间其膨胀量基本相同;而沥青混凝土的温度收缩系数随沥青的种类、稠度、老化稠度及矿料级配而变化,其收缩系数大约是常见半刚性基层收缩系数的 2.5 倍.

不同的地区,其气温差也有很大的区别.以武汉地区为例,全年范围内,昼夜温差大部分处于  $10^{\circ}\text{C}$  左右.另外,我国大部分的路用水泥混凝土都属于石灰岩型混凝土,且水泥混凝土面板沿行车方向的长度一般是 5 m.通过计算,得出水泥面板的收缩量  $\Delta L_1$  为 0.504 mm,沥青面层的收缩量  $\Delta L_2$  为 1.26 mm,两者的收缩差  $\Delta L$  为 0.756 mm,约 0.8 mm.

通过计算水泥稳定碎石基层和沥青面层的收缩差,得出符合我国武汉地区道路与环境情况的,具有代表性的拉伸位移约为 0.8 mm.另外,在本节内容中,将比较在 3 种不同的最大拉伸位移(0.3 mm、0.625 mm、0.8 mm)的条件下,试验结果的稳定性情况.

在实验室分别制备混合料 AC-13 和 AC-20 的试件各 9 个.将准备好的试件分别进行抗反射裂缝性能试验,试验结果如表 9 所示.图 6 反映出了在不同最大拉伸位移的情况下,每个荷载周期的最大拉力值与荷载周期数的关系.

表 9 最大拉伸位移的优化

Table 9 Optimizing of the maximum tensile displacement

沥青混合料类型	试件厚度/ mm	拉伸频率/ Hz	拉伸位移/ mm	初始裂缝宽度/ mm	测试结果/循环次数				试验结果的变异 系数/%
					1	2	3	平均值	
AC-13	38	0.1	0.3	2	996	620	1 000	872	25.0
AC-20					192	149	121	154	23.2
AC-13	38	0.1	0.625	2	74	55	53	61	19.1
AC-20					16	18	25	20	24.0
AC-13	38	0.1	0.8	2	6	5	6	6	10.2
AC-20					5	6	6	6	10.2



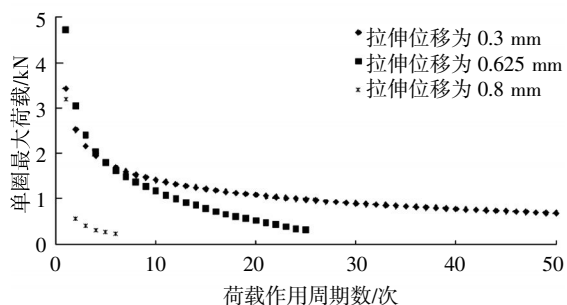


图6 不同最大拉伸位移情况下的试验曲线

Fig 6 Testing curve in different maximum tensile displacements

从表9中可以看出,最大拉伸位移的不同,试验结果也有很大的变化,但试验结果的稳定性都在能接受的范围之内( $COV \leq 25\%$ ). 另一方面,图6显示出,在不同最大拉伸位移的条件下,荷载周期最大拉应力值与周期数的关系趋势十分相近,说明各组试验的数据结果具有可靠性. 因此,本文建议,对于OT试验的最大拉伸位移,可以结合当地的温差情况以及路面结构中基层、面层的材料类型,进行分析计算选取,比如武汉地区的最大拉伸位移可以确定为0.8 mm.

## 4 结 语

本文采用了我国常用的两种沥青混合料AC-13和AC-20,用来评估Overlay Tester的试验参数. 在充分考虑试件成型、试验耗时以及实际路面收缩量值特性的基础上,结合我国沥青路面特点,本文分析比较了各试验参数的变化对试验结果的影响,得出的主要结论如下:

**a.**本文使用的Overlay Tester试验设备是稳定可靠的.

**b.**厚度为45 mm的试件,其抗反射裂缝性能明显优于另外两种厚度试件的性能;38 mm和40 mm厚度的试件,它们的测试结果比较接近,且试验结果稳定. 考虑到我国实际路面结构中,40 mm是一般热拌沥青混合料的最小厚度,本文推荐40 mm作为OT试验的试件厚度,试件尺寸的宽度和长度,由于它们对试验结果的影响不明显,考虑到试件成型的便利性,维持不变.

**c.**初始裂缝宽度的不同选取(0 mm、2 mm、4 mm和6 mm)对两组混合料试件的抗反射裂缝性能影响并不大,且试验结果的稳定性都比较好. 本文建议参考美国德州规范所规定的初始裂缝宽度为2 mm.

**d.**试验过程中加载频率不同选取(0.2 Hz、0.1 Hz、0.05 Hz),对试验结果的稳定性影响并不

大. 考虑到试验过程的合理性、省时性,本文推荐采用0.2 Hz的加载频率,即5 s/周期.

**e.**最大拉伸位移的不同,试验结果会有很大的变化,但试验结果的稳定性都在可接受的范围之内. 本文建议,对于OT试验的最大拉伸位移的选取,应该结合当地的温差情况以及路面结构中基层、面层的材料类型,计算出基层和面层之间的温缩差. 以武汉地区为例,最大拉伸位移可以确定为0.8 mm.

## 致 谢

本研究得到国家自然科学基金委员会、湖北省交通厅的资助,在此表示衷心感谢!

## 参考文献:

- [1] VON Holdt C, SCULLION T. Methods of reducing joint reflection cracking: Field performance studies [R]. Technical Research Report, FHWA/TX-06/0-4517-3, 2005.
- [2] ZHOU Fu-jie, Scullion. Overlay Tester: A rapid performance related crack resistance test [R]. FHWA/TX-05/0-4467-2. Texas Transportation Institute, College Station, 2005.
- [3] CLEVELAND G S, LYTTON R L, BUTTON J W. Reinforcing benefits of geosynthetic materials in asphalt concrete overlays using pseudo strain damage theory [C]. TRB CD, 2003.
- [4] Tex-248-F. Test Procedure for Overlay Test[S].
- [5] ZHOU Fu-jie, HU Sheng, TOM Scullion. Development and verification of the overlay tester based fatigue cracking prediction approach[R]. Report No. Report 9-1502-01-8, Texas Transportation Institute, The Texas A&M University System College Station, Texas, September 2006.
- [6] HU Xiao-di, ZHOU Fu-jie, TOM Scullion. Pilot implementation of the overlay tester and double-blade saw [R]. Texas Transportation Institute: The Texas A&M University System College Station, Texas, December 2007.
- [7] Walubita L F, Faruk A N M, Das G, et al. The Overlay Tester: A sensitivity study to improve of repeatability and minimize variability in the ot test results [R]. Technical Research Report FHWA/TX-12/0-6607-2. Texas Transportation Institute, 2012.
- [8] 中华人民共和国交通部. JTG F40-2004 公路沥青路面施工规范[S]. 北京:人民交通出版社,2004.
- [9] 贾渝,曹荣吉,李本京. 高性能沥青路面(Superpave)基础参考手册 [M]. 北京:人民交通出版社,2005 (5):78-100.

- JIA Yu, CAO Rong-ji, LI Ben-jing. Superpave fundamentals reference manual[M]. Beijing: China Communications Press, 2005 (5):78-100.(in Chinese)
- [10] 康海贵,郑元勋,蔡迎春. 实测沥青路面温度场分布规律的回归分析 [J]. 中国公路学报,2007,20(6):13-18.
- KANG Hai-gui, ZHENG Yuan-xun, CAI Ying-chun, et al. Regression analysis of actual measurement of temperature field distribution rules of asphalt pavement [J]. China Journal of Highway and Transport, 2007,20(6):13-18. (in Chinese)

## Optimizing basic test parameters for reflective crack evaluation in asphalt mixtures

*HU Xiao-di, YUAN Cheng, Bai Tao*

School of Resource and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

**Abstract:** The Overlay Tester (OT) is a recently developed test method at the Texas Transportation Institute (TTI) that is used to evaluate and characterize the reflective cracking resistance potential of asphalt mixtures. The OT loading configuration and test conditions can effectively simulate the basic characteristics of reflective cracking in the asphalt pavement by applying cyclic loading and using the number of repetitive load cycles to evaluate and quantify the reflective cracking performance of asphalt mixtures. The basic OT loading parameters include specimen thickness of 38 mm, gap opening of 2 mm, loading frequency of 0.1 Hz, maximum tensile displacement of 0.625 mm and so on. These OT test parameters were derived and selected based on the experience, but no sensitivity evaluation has been conducted. In consideration of the different conditions and pavements in China, this laboratory study was undertaken to assess the influence of varying the OT test parameters on the cracking performance of the Chinese asphalt mixtures. An extensive laboratory testing was completed, including a comprehensive sensitivity evaluation of the basic OT test parameter. For optimization of the reflective cracking performance, the corresponding study results indicate that the optimum OT specimen thickness should be 40 mm, and the optimum loading frequency should be 0.2 Hz, while the recommended TTI gap opening of 2 mm is found to be satisfactory; the maximum tensile displacement should be selected and calculated according to the Chinese local temperature conditions, pavement structure and material type.

**Keywords:** Overlay Tester; asphalt mixtures; parameters

本文编辑: 龚晓宁

# 软土试样力学指标的扰动损伤评价

郭瑶涵,吴能森\*,徐 青,刘湘锴,林智雄

福建农林大学交通与土木工程学院,福建 福州 350002

**摘 要:**为研究钻探取样、运输及试样制备等环节对软土力学指标的扰动影响,开展了以下研究工作:首先,基于土的损伤评价理论,假设饱和软土粘聚力与结构强度成正比关系,提出损伤变量计算公式及其应用方法;然后以福州沿海软土为例,通过一系列固结试验及三轴试验,获得扰动土样及重塑土样的强度指标、压缩性指标,利用图解法推求得原位土的压缩性指标和结构强度,并藉此计算得到扰动土样损伤变量,进而对软土试样的扰动损伤进行量化分析和评价,主要结论如下:饱和软土的内摩擦角几乎不受扰动损伤影响,上述理论假设及依此建立的公式成立;对采用薄壁取土器取样,运输搬运环节采取了必要的保护措施,且严格按规范操作的试样,其损伤变量达 20%以上,土样的压缩性增大约 10%,粘聚力、结构强度、地基承载力下降 10%左右;土样的宏观力学指标弱化不太显著,由此产生的工程设计计算结果偏差尚可接受;倘若取样、运输搬运及试验操作环节不够严谨,则试样的损伤影响必将相应放大,值得重视。

**关键词:**结构性软土;复合体损伤模型;固结试验;三轴试验;损伤变量

**中图分类号:** TU411

**文献标识码:** A

**doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2015.05.007

## 0 引 言

软土在我国沿海地区、内河两岸和湖泊地区广泛分布<sup>[1]</sup>,软土不仅具有天然含水量大、天然孔隙比大、压缩性高、抗剪强度及承载能力低等特点,而且具有显著的结构性<sup>[2-4]</sup>。当前对软土结构性的研究主要针对固结应变过程和施工环节,如文献[3-6]。事实上,软土在钻探取样、运输及试样制备等环节,即便小心翼翼,也难免因扰动引起其结构性的改变,导致试验土样(扰动土样)的力学指标不能完全真实地反映原位土的力学性状,进而影响工程计算结果。不妨把软土的这种结构性状改变称为土样损伤,土样损伤的程度及其对计算结果的影响有多大值得研究。

以采用薄壁取土器钻取的福州沿海软土为例,通过扰动、重塑土样的固结试验和固结不排水三轴试验,在获得软土扰动及重塑土样的强度指标、压缩性指标及结构强度基础上,运用土的损伤评价理论对福州软土的土样损伤进行量化分析。

## 1 土的损伤评价理论

根据沈珠江的复合体损伤理论<sup>[7-8]</sup>,其简化后

的双弹簧模型如式(1)<sup>[9]</sup>:

$$S=(1-\omega)S_i+\omega S_d \quad (1)$$

式(1)中: $S$ 为土体的力学指标; $S_i$ 为原状土的指标; $S_d$ 为损伤土的指标; $\omega$ 为损伤变量。

复合体损伤理论基本出发点是将结构性土体视为由原状土与损伤土组成,二者如同两个并联的弹簧共同分担荷载,式(1)中的损伤变量 $\omega$ 代表损伤土在复合体中所占比例,为此 $\omega$ 的大小可以反映土体的损伤程度。

施建勇等<sup>[5]</sup>在研究软土扰动损伤时,依据式(1)将扰动土的力学参数表示为:

$$S_\omega=(1-\omega)S_0+\omega S_d \quad (2)$$

式(2)中: $S_\omega$ 为扰动土力学指标; $S_0$ 为原位土力学指标; $S_d$ 为重塑土力学指标。

根据饱和软土粘聚力与结构强度相关性的研究,软土的内摩擦角不受土体结构性变化的影响<sup>[10]</sup>,故可假设:

$$\frac{P_0}{P_\omega}=\frac{c_0}{c_\omega} \quad (3)$$

式(3)中: $P_0$ 为原位土的结构强度(kPa); $P_\omega$ 为扰动土的结构强度(kPa); $c_0$ 为原位土的粘聚力(kPa); $c_\omega$ 为扰动土的粘聚力(kPa)。

收稿日期:2015-03-17

基金项目:福建农林大学高水平大学建设重点项目(113-612014018);福建农林大学创新(培育)团队建设项目(Pytd12006);福建省自然科学基金项目(2007J0357)

作者简介:郭瑶涵(1989-),女,福建福州人,硕士研究生。研究方向:道路与桥涵。\*通信联系人

综合式(2)、(3)可得:

$$\omega = \frac{c_0 - c_w}{c_0 - c_d} \quad (4)$$

利用扰动土样固结试验的  $e-\log P$  曲线,可确定  $P_w$  和  $P_0$ ;通过扰动土样固结不排水三轴试验,可得到  $c_w$ ,从而由式(3)求得  $c_0$ . 通过重塑土样固结不排水三轴试验,可得到重塑土样的粘聚力  $c_d$ ,则利用公式(4)求得土样的损伤变量  $\omega$ ,进而评价钻探取样、运输及试样制备等实验环节对软土所造成的损伤影响.

## 2 试验研究

### 2.1 试验土样及制备

本试验土样取自福州市连江县可门经济区工业园 ZK8 钻孔,深度为 3.2~3.8 m 淤泥层内. 该淤泥层所取土样呈深灰色,流塑,饱和,属于滨海相

淤积成因软土,成分以粘粒为主,切面光滑,韧性低,摇晃反应慢,干强度中等. 土样的基本物理性指标为:密度  $1.603 \text{ g/cm}^3$ ,含水率 64.8%,孔隙比 1.786,塑限 30.31%,液限 50.84%.

将由薄壁取土器经现场运回的土样视为“原状”土样,在“原状”土样上直接制取的试样称为扰动试样;取一定量的“原状”土样,风干后取足量均匀捣碎,测定风干土样含水率. 然后按照含水率一致原则计算加水量,将水与风干土样掺和搅匀制备重塑试样<sup>[11-12]</sup>.

分别制备 3 个扰动试样和 3 个重塑试样进行固结试验,试样直径 61.8 mm,高 20 mm;分别制备 3 组扰动土样和 3 组重塑土样进行固结不排水三轴试验,每组 3 个试样,共 18 个试样,试样直径 39.1 mm,高 80 mm. 各试样编号见表 1.

表 1 试样编号

Table 1 Sample number

试样编号	扰动试样				重塑试样	
固结试验	01	02	03	04	05	06
	01-100	02-100	03-100	04-100	05-100	06-100
三轴试验	01-200	02-200	03-200	04-200	05-200	06-200
	01-300	02-300	03-300	04-300	05-300	06-300

### 2.2 试验方法

采用 GZQ-1 气压固结仪进行固结试验,加压等级分别为 50、100、200、400、800 kPa. 施加每一级压力后 24 h 测定试样高度变化,当每间隔 1 h 变形小于 0.01 mm 时,作为稳定读数,依此逐级加荷至试验结束. 其中扰动试样在加压至 200 kPa 时进行一次卸荷回弹后再压. 采用 SLB-1 型应力应变控制式三轴剪切渗透试验仪进行固结不排水三轴试验,固结过程中始终开启排水阀,分别控制在围压 100、200、300 kPa 下进行固结,直至体积读数稳定或保持不变时停止;剪切过程中关闭排水阀并保持围压不变,按 0.400 %/min 剪切速率增加轴向压力,直至轴向应变值达到 16%时结束.

### 2.3 试验结果

**2.3.1 试验曲线** 扰动土样和重塑土样的固结试验  $e-\log P$  曲线分别如图 1、图 2 所示,扰动土样和重塑土样的固结不排水三轴试验应力应变曲线如图 3、图 4 所示,扰动土样和重塑土样的应力圆及抗剪强度线如图 5、图 6 所示.

**2.3.2 土样力学指标** 由上述固结试验、三轴试验可直接求得各试验土样的压缩性和抗剪强度指标. 利用扰动土样的  $e-\log P$  曲线,可找出各扰动土

样的结构强度;根据文献[13],可在各扰动土样的  $e-\log P$  曲线上通过图解推求得原位土的压缩曲线和结构强度(图 1). 经求平均值后,各试样及所推求原位土的力学指标见表 2,其中原位土粘聚力通过式(3)计算得到.

## 3 土样损伤评价

首先从表 2 得知:扰动土粘聚力  $c_w=7.0 \text{ kPa}$ 、内摩擦角  $\varphi_w=1.9^\circ$ ;重塑土粘聚力  $c_d=4.5 \text{ kPa}$ 、 $\varphi_d=2.0^\circ$ . 可见,扰动土和重塑土不同的结构损伤程度主要体现在粘聚力的变化上,而内摩擦角变化很小,可忽略不计,因此上述关于饱和软土粘聚力与结构强度相关性的假设是适宜的,由此假设推导得到的公式(3)和(4)是适用的.

根据式(4)计算得到扰动土的损伤变量  $\omega=0.242$ ,这表明:就取样区福州连江可门经济区(大官坂片东区)而言,实验土样因取样、运输及试验操作等扰动因素引起的结构性损伤而形成的损伤土,占整个土样 24.2%.

据表 2,土样损伤对土体力学性质的影响具体表现为:压缩系数增大 10%,压缩指数增大 10.6%,粘聚力降低 10.3%,结构强度降低 10.7%.

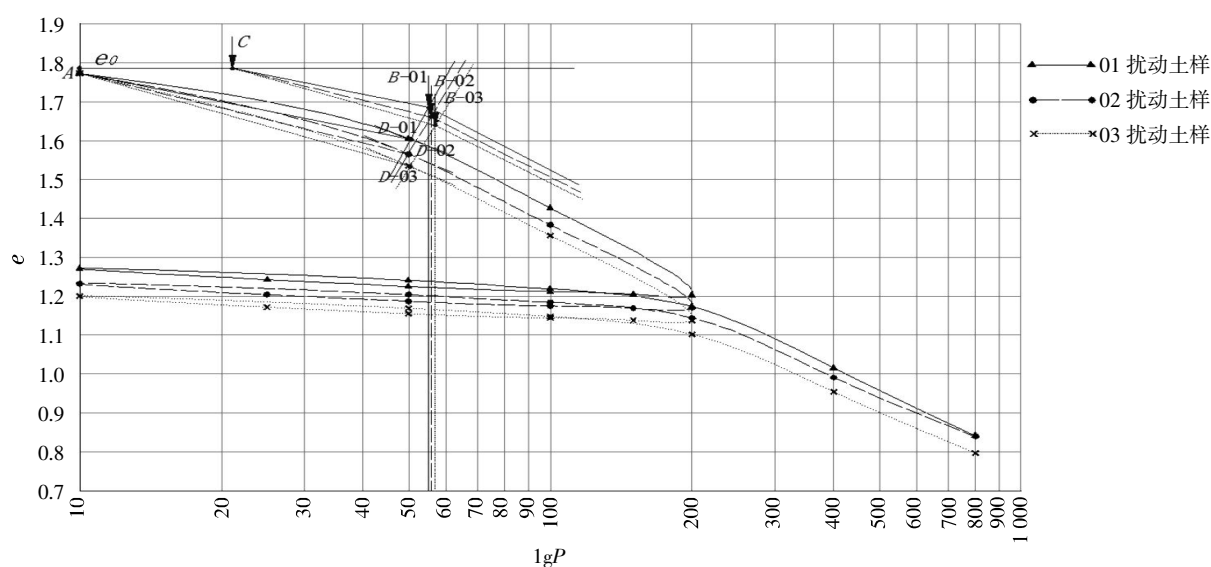


图1 扰动土样曲线及强度图解

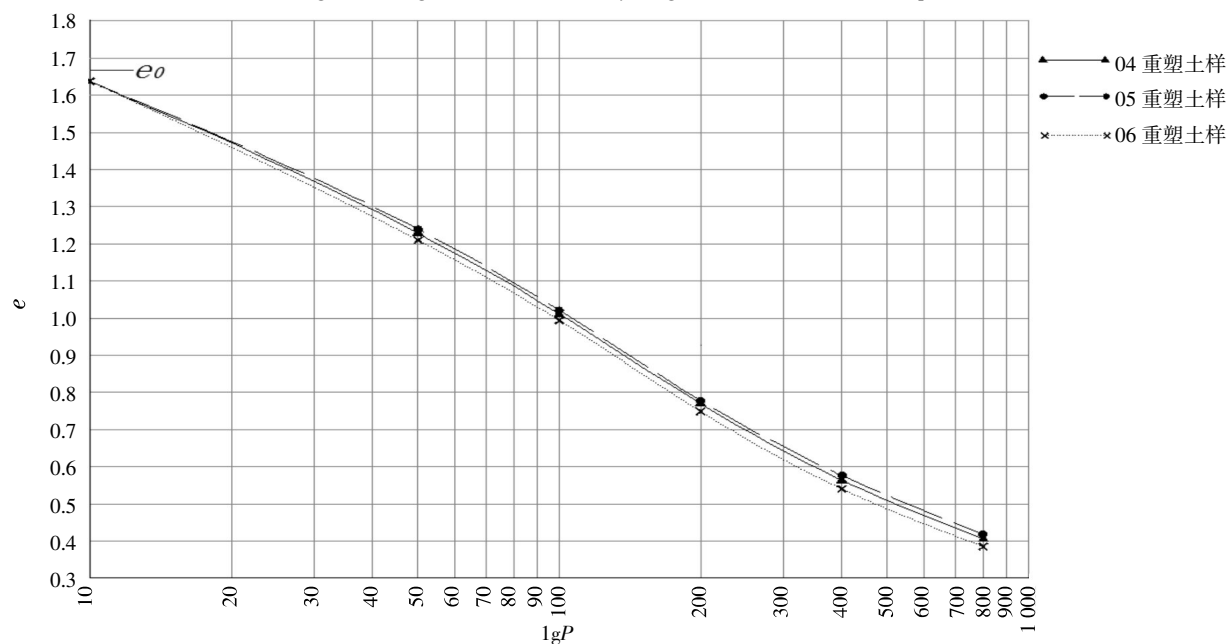
Fig. 1 e-logP curve and intensity diagram of disturbed soil sample<sup>[13]</sup>

图2 重塑土样曲线

Fig.2 e-logP curve of remolded soil sample

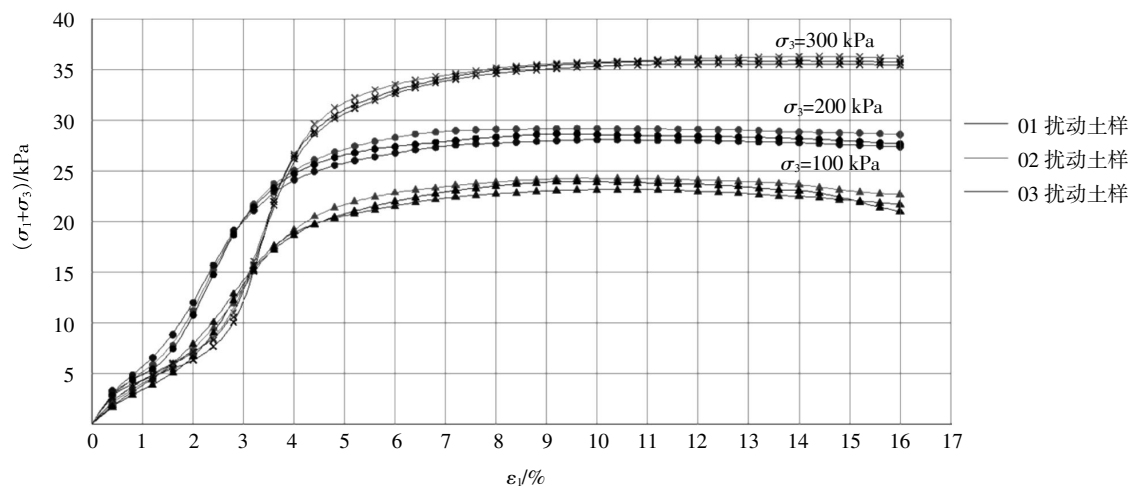


图3 扰动土样应力-应变曲线

Fig. 3 The stress-strain curve of disturbed soil sample

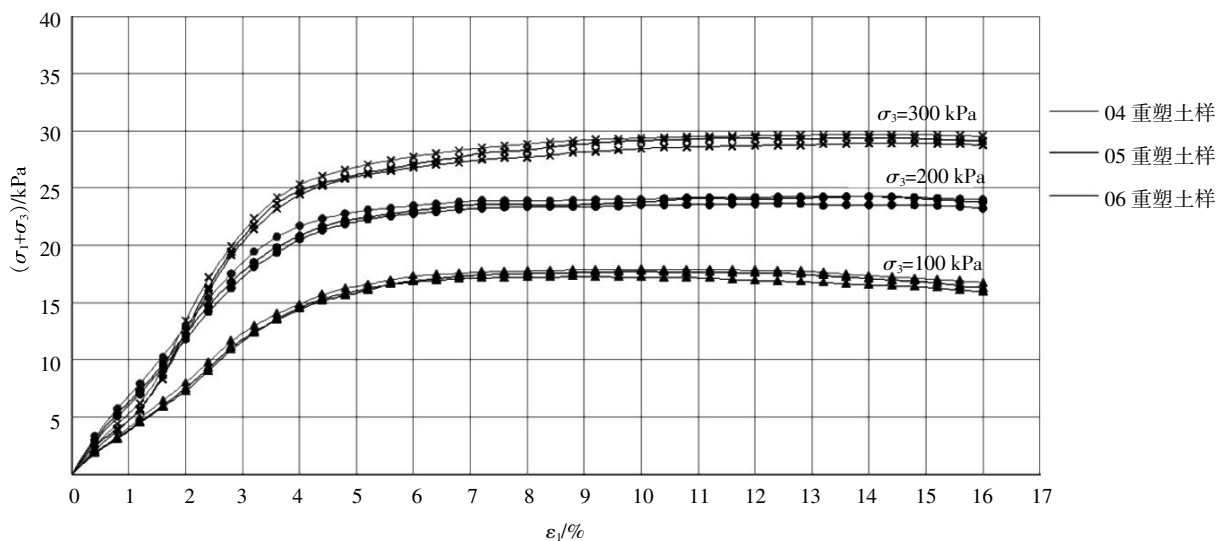


图 4 重塑土样应力-应变曲线

Fig. 4 The stress-strain curve of remolded soil sample

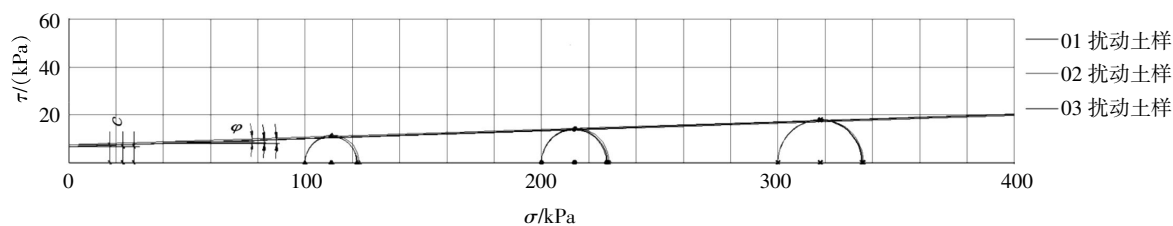


图 5 扰动土样的应力圆及强度线

Fig. 5 The circle of stress and strength line of disturbed soil sample

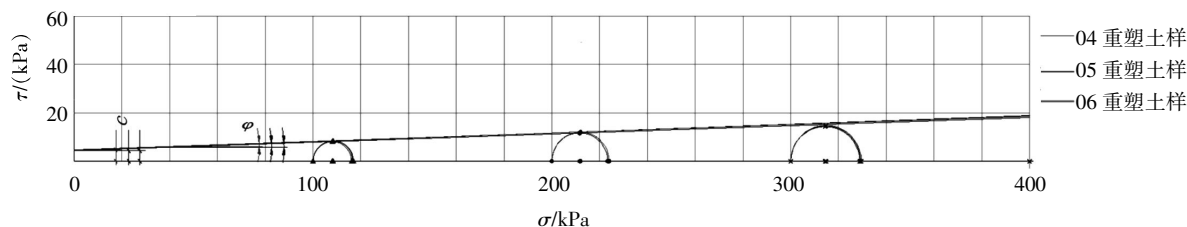


图 6 重塑土样的应力圆及强度线

Fig. 6 The circle of stress and strength line of remolded soil sample

表 2 土样力学指标

Table 2 Mechanics indexes of soil samples

土样类型	压缩系数 $a_{1-2}/\text{MPa}^{-1}$	压缩指数 $C_c/\text{kPa}$	粘聚力 $c/\text{kPa}$	内摩擦角 $\varphi/(\circ)$	结构强度 $P/\text{kPa}$
原位土	2.0	0.66	7.8	—	56.0
扰动土	2.2	0.73	7.0	1.9	50.0
重塑土	2.5	0.83	4.5	2.0	—

土样损伤对地基承载力的影响如下：地基承载力特征值  $f_a$  的规范<sup>[14]</sup>计算公式为

$$f_a = M_b \gamma b + M_d \gamma_m d + M_c c_k \quad (5)$$

其中承载力系数  $M_b, M_d, M_c$  按内摩擦角标准值  $\varphi_k = 2^\circ$  查表 ( $M_b = 0.03, M_d = 1.12, M_c = 3.32$ ), 粘聚力标准值  $c_k$  取表 2 数值计算; 取  $b = 6 \text{ m}, d = 0 \text{ m}$ , 则由式(5)得到: 原位土  $f_a = 26.9 \text{ kPa}$ , 扰动土  $f_a = 24.2 \text{ kPa}$ . 地基承载力特征值亦降低 10%.

## 4 结 语

a. 福州沿海地区软土结构性强, 因取样、运输及试验操作等扰动因素会引起土样发生结构性损伤, 使土性有所弱化. 研究表明: 根据复合体损伤理论, 上述扰动因素形成的损伤土(重塑土)在复合体中所占比例达 20% 以上(本例为 24.2%), 导致土样的压缩性增大约 10%, 粘聚力、结构强度、地

基承载力下降 10%左右。

**b.** 就扰动形成的损伤土(重塑土)比例而言,还是有些可观的,但因原状软土本身压缩性指标高而强度指标低,且内摩擦角几乎不受影响,因此视为复合体的扰动土的宏观力学指标弱化不太显著,由此产生的工程设计计算结果偏于安全,其偏差值(亦 10%左右)尚可接受。

**c.** 对结构性软土,务必采用薄壁取土器钻取试样,运输搬运环节需要采取必要的保护措施,并严格按照试验标准规范操作,否则上述的损伤变量必加大,土的宏观力学指标弱化比例及由此引起的计算结果偏差必大于 10%,乃至严重偏离实际。

## 致 谢

本研究得到福建农林大学、福建省自然科学基金委的资助,中土集团福州勘察设计院有限公司和福建农林大学交通与土木工程学院分别给予取样、运输及试验工作的大力支持,特此表示衷心感谢!

## 参考文献:

- [1] 吴能森,朱德良.地基与基础[M].北京:中国建材工业出版社,2012:317-319.  
WU Neng-sen,ZHU De-liang.Ground and foundation [M].Beijing:China Building Materials Press,2012:317-319.(in Chinese)
- [2] 徐定.福州软土地区上浅基的岩土工程问题[J].岩土力学,1993,14(3):73-80.  
XU Ding.The Geotechnical problems of the shallow foundation in the soft soil area of Fuzhou[J]. Rock and Soil Mechanics,1993,14(3):73-80.(in Chinese)
- [3] 马正文,周春梅.京沪高铁软土地基物理力学参数的选取方法[J].武汉工程大学学报,2011,33(1):18-22.  
MA Zheng-wen,ZHOU Chun-mei.Discussion on selection of physical and mechanical parameters for Jing-Hu high speed railway soft foundations[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology,2011,33(1):35-38.(in Chinese)
- [4] 孙红,赵锡宏.结构性软土的损伤及其对地基沉降的影响[J].岩土力学,1999,20(1):19-21.  
SUN Hong,ZHAO Xi-hong.Damage of structured soft soil and influence on settlement[J]. Rock and Soil Mechanics,1999,20(1):19-21.(in Chinese)
- [5] 施建勇,赵维炳.砂井施工对软粘土扰动的研究[J].河海大学学报:自然科学版,1997,25(2):30-33.  
SHI Jian-yong,ZHAO Wei-bing.Effect of sand drainage construction on soft clay disturbance[J]. Journal of Hohai University:Natural Science,1997,25(2):30-33.(in Chinese)
- [6] 丁绿芳,郭志平,赵维炳.真空预压加固软基时土体的损伤[J].河海大学学报:自然科学版,2002,30(4):57-60.  
DING Lu-fang,GUO Zhi-ping,ZHAO Wei-bing.Damage to soft soil under vacuum preloading[J]. Journal of Hohai University:Natural Science,2002,30(4):57-60.(in Chinese)
- [7] 沈珠江.结构性粘土的弹塑性损伤模型[J].岩土工程学报,1993,15(3):21-28.  
SHEN Zhu-jiang.An elasto-plastic damage model for cemented clays[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering,1993,15(3):21-28.(in Chinese)
- [8] 沈珠江.理论土力学[M].北京:中国水利水电出版社,2000:73-74.  
SHEN Zhu-jiang.Theory of soil mechanics[M]. Beijing:China Water & Power Press,2000:73-74.(in Chinese)
- [9] 沈珠江.结构性粘土的非线性损伤力学模型[J].水利水运科学研究,1993,9(3):247-255.  
SHEN Zhu-jiang.A nonlinear damage model for structured Clay[J]. Hydro-Science and Engineering,1993,9(3):247-255.(in Chinese)
- [10] 吴能森,侯伟生,赵尘.土的结构损伤与损伤模型问题探讨[J].福建工程学院学报,2005,3(1):21-23.  
WU Neng-sen,HOU Wei-sheng,ZHAO Chen.Probing into problems of the structure damage of soil and the damage model[J]. Journal of Fujian University of Technology,2005,3(1):21-23.(in Chinese)
- [11] 水利部南京水利科学研究所.GB/T 50123-1999 土工试验方法标准[S].北京:中国计划出版社,1999  
Hydraulic Research Institute. GB/T 50123-1999 Standard for soil test method[S]. Beijing:China Planning Press,1999.(in Chinese)
- [12] 吴能森,赖榕洲,邹文平,等.含水率对花岗岩残积土邓肯-张模型参数影响[J].武汉工程大学学报,2013,35(9):18-22.  
WU Neng-sen,LAI Rong-zhou,ZOU Wen-ping,et al. Influence of moisture content on parameters of Duncan-Chang model for granite residual soil[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology,2013,35(9):18-22.(in Chinese)
- [13] 王立忠,李玲玲,丁利,等.温州煤场软土结构性试验研究[J].土木工程学报,2002,35(1):88-92,106.  
WANG Li-zhong,LI Ling-ling,DING Li,et al.Experimental study on the structure property of soft clay[J]. Journal of Civil Engineering,2002,35(1):88-92,106.(in Chinese)

- [14] 中华人民共和国建设部.GB50007-2011 建筑地基基础设计规范[S].北京:中国建筑工业出版社,2011.  
Ministry of Construction of the People's Republic of China.GB50007-2011 Code for design of building foundation[S]. Beijing:China Architecture & Building Press.(in Chinese)

## Disturbance damage evaluation of mechanical parameters of soft soil sample

*GUO Yao-han, WU Neng-sen, XU Qing, LIU Xiang-kai, LIN Zhi-xiong*

College of Transportation and Civil Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China

**Abstract:** To study the disturbed effect of the mechanical indexes of soft soil in the course of drilling, transport, sample preparation and other steps, firstly, based on the theory of soil damage assessment, the assumption of cohesive force proportional to the structural strength for saturated soft soil was supposed which derives the damage variable formula and its application method. Secondly, a series of consolidation tests and three triaxle tests were conducted for Fuzhou coastal disturbed and remolded soft soil samples, and their strength and compressibility index were obtained, then the compression index and the structural strength of undisturbed soil were ascertained by using graphic method, thereby the disturbed soil sample's damage variable was calculated. Based on above works, the damage effects of soft soil sample were analyzed and evaluated quantitatively, and the results show that the internal friction angle of saturated soft soil is almost not affected by the influence of disturbance damage, so the above theoretical assumption and accordingly the established formula are valid; the damage variable is more than 20% and the compression of soil samples increases about 10%; the cohesion, structural strength and the foundation bearing capacity decrease about 10%. It is necessary to take protective measures in transport process and operate strictly according to the standards in tests. the weakness macro-mechanics indexes of soft soil sample is not obvious, so the difference between calculation results can be accepted in engineering practice; if the sampling, transport and test operation link is not rigorous, the sample damage effect will be corresponding amplification, which is worthy of attention.

**Keywords:** structured soft clay; structure damage; the complex damage model; consolidation test; triaxial test; damage variable.

本文编辑: 龚晓宁



文章编号:1674-2869(2015)05-0041-05

# SI-2 树脂对镍离子的静态吸附动力学

金 虹,余训民\*,关洪亮

武汉工程大学化学与环境工程学院,湖北 武汉 430074

**摘 要:**为了研究电镀废水中镍的去除方法,采用离子交换树脂法吸附镍离子.首先对 SI-2 树脂的结构进行能谱分析和红外表征,然后探讨 pH、初始浓度、温度和时间对镍离子吸附量的影响,在此基础上研究 SI-2 树脂对镍离子的等温吸附动力学特性.结果表明,SI-2 树脂是无机硅胶型树脂,交联反应发生在树脂中的羟基上;pH=5 时吸附最佳,树脂的最大吸附容量为 3 000 mg/g;吸附过程中吉布斯自由能为-24.21 kJ/mol,说明吸附过程是自发进行的;SI-2 树脂对镍离子的吸附符合 Langmuir 和 Freundlich 模型;吸附过程符合拟二级动力学方程,吸附活化能为 1.532 kJ/mol.液膜扩散和颗粒内扩散是整个吸附过程的主要速率控制步骤.

**关键词:**离子交换;等温吸附;吸附速率常数;吸附活化能

**中图分类号:**TQ028.3

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2015.05.008

## 0 引 言

目前,金属镍的需求在全球范围内明显增加<sup>[1-2]</sup>.电镀废水中含有大量重金属离子,如铜、镍、锌、铬、铁等,这些重金属废水的排放,不仅造成环境污染,也造成了贵重金属的流失.在这种情况下,必须对金属离子进行回收.

李玲<sup>[3]</sup>等人研究了亚氨基二乙酸树脂对镍和镁的吸附性能及吸附模型,发现树脂吸附性能好,对镍的吸附既不符合 Langmuir 模型也不符合 Freundlich 模型.肖先念<sup>[4]</sup>等人用 R502 螯合树脂对硫酸溶液中高含量 Ni<sup>2+</sup>进行吸附,结果表明,该树脂对 Ni<sup>2+</sup>最高吸附量为 26 mg/g.杨金杯<sup>[5]</sup>等人采用 001×14.5 离子交换树脂吸附镍(Ⅱ),结果表明,树脂吸附镍(Ⅱ)过程符合 Langmuir 等温吸附方程,并符合拟二级动力学模型.

本文自配含镍离子溶液,单独研究 SI-2 树脂对镍离子的吸附,重点考察了树脂对镍离子的吸附动力学特性.

## 1 实 验

### 1.1 仪器与试剂

火焰原子吸收分光光度计:TAS-990,天津市普瑞斯仪器有限公司;红外光谱仪:WQF-410,上海力晶科学仪器有限公司;X 射线光电子能谱仪:

ESCALAB 250XiXPS,北极中西远大科技有限公司;恒温水浴振荡器:SHA-C,金坛市科兴仪器厂;真空干燥箱:DZF-6020,巩义市予华仪器有限责任公司;电子天平:BSA-CW,赛多利斯科学仪器有限公司;精密 PH 计:PHS-3C,上海精密仪器有限公司.

盐酸:AR;氢氧化钠:AR;金属镍粉:纯度≥99.9%,天津市科密欧化学试剂有限公司;SI-2 树脂:洛阳鼎力环保科技有限公司.

### 1.2 试验方法

1.2.1 镍离子浓度的测定 镍的测定采用火焰原子吸收分光光度法 GB11912-89.

1.2.2 吸附树脂的预处理 吸附树脂用去离子水充分浸泡,然后用 1 mol/L 的盐酸和 1 mol/L 的氢氧化钠溶液浸洗,再用去离子水洗至中性.树脂外观为黄色不透明球状颗粒.

1.2.3 吸附动力学试验 在锥形瓶中放入 0.5 g 树脂,加 40 mL 浓度一定的 Ni<sup>2+</sup>溶液,分别在 293、303、313 K 温度条件下,于一定时间测定溶液吸光度<sup>[6]</sup>.树脂吸附量计算如式(1).

$$Q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

式(1)中  $C_0$  是初始质量浓度(mg/mL); $C_e$  为平衡质量浓度(mg/mL); $V$  为溶液体积(mL); $m$  为 SI-2 干树脂质量(g); $Q$  为平衡吸附量(mg/g).

收稿日期:2015-03-25

基金项目:武汉工程大学研究生教育创新基金(CX2013108)

作者简介:金 虹(1988-),女,湖北襄阳人,硕士研究生.研究方向:废物资源化利用.\*通信联系人

## 2 结果与讨论

### 2.1 能谱分析

采用能谱仪 (EDS, Energy Dispersive Spectrometer) 测定 SI-2 树脂中元素的种类及含量, 结果如图 1 所示。

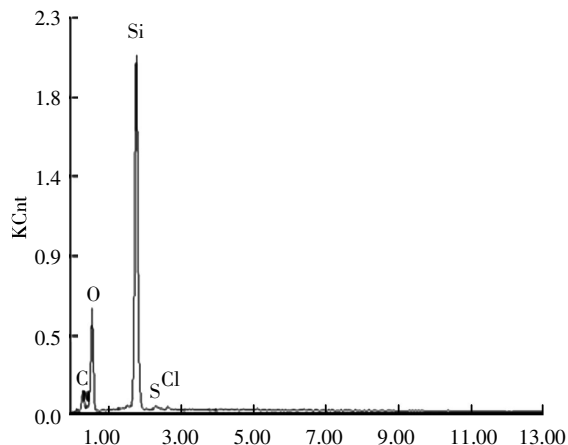


图 1 树脂的主要化学成分质量分数/%

Fig.1 The main chemical ingredient of resin

由检测结果可知, Si 的质量分数为 21.72%, 与公司提供的树脂技术指标一致, 是无机硅胶型树脂。

### 2.2 树脂的红外表征

采用 WQF-410 红外光谱仪对吸附  $\text{Ni}^{2+}$  前后的 SI-2 树脂进行红外光谱分析, 结果如图 2 所示。在  $3451\text{ cm}^{-1}$  附近出现 OH 伸缩振动吸收峰, 在  $1636\text{ cm}^{-1}$  附近出现  $\text{C}=\text{C}$  伸缩振动吸收峰, 在  $1098\text{ cm}^{-1}$  附近出现 OH 伸缩振动吸收峰, 在  $464\text{ cm}^{-1}$  附近出现 Si—O 伸缩振动吸收峰, 说明羟基参加了吸附反应。

### 2.3 pH 对吸附效果的影响

在锥形瓶中加入 0.5 g 树脂, 加 40 mL 0.5 mg/mL 的镍溶液, 调整溶液 pH 值分别为 0.5、1、2、3、4、5、6, 在常温  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  下进行吸附, 结果如图 3 所示。

由图 3 可知, 溶液初始 pH 由 0.5 增加至 1 时, 树脂的吸附量明显增加, 当 pH 继续增加至 5 时, 树脂的吸附量达到最高值为  $33.04\text{ mg/g}$ 。因此, SI-2 树脂对  $\text{Ni}^{2+}$  的最佳吸附 pH 为 5。

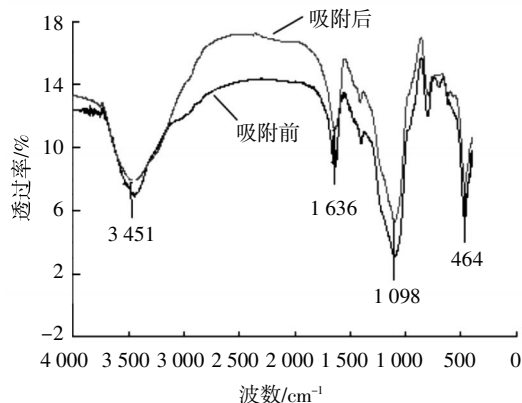


图 2 树脂吸附  $\text{Ni}^{2+}$  前后的红外光谱图

Fig.2 IR spectrum of resin fore-and-aft adsorptions

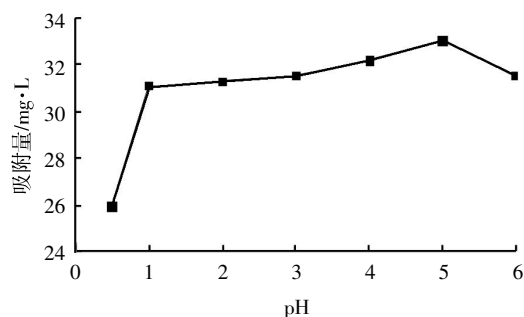


图 3 pH 对吸附效果的影响

Fig.3 Influence of pH on the adsorption effect

### 2.4 温度对 $\text{Ni}^{2+}$ 吸附率的影响

在溶液 pH 值为 5, 不同温度条件下, 测得 SI-2 树脂对  $\text{Ni}^{2+}$  的吸附率  $\eta$  (表 1)。考察不同温度下每克干树脂对  $\text{Ni}^{2+}$  吸附量与  $\text{Ni}^{2+}$  浓度之比  $D=Q_e/C_e$ , 以  $\lg D$  对  $10^3 \times 1/T$  作图, 如图 4 所示。

吸附符合温度系数法公式:

$\lg D = -\Delta H / (2.303 RT) + \Delta S / (2.303 R)$  斜率和截距求得  $\Delta H = 3.39\text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta S = 73.05\text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ 。再由  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  98 K 时  $\Delta G = -24.21\text{ kJ/mol}$ 。  $\Delta G < 0$ , 说明吸附是正向自发进行的。

### 2.5 等温吸附特征

在树脂用量为 0.5, pH 值为 5 条件下, 改变温度, 测定溶液中平衡质量浓度与吸附量的关系, 并用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型对数据进行拟合 (图 5、表 2 和表 3)。

表 1 温度对  $\text{Ni}^{2+}$  吸附率  $\eta$  的影响

Table1 Influence of different temperatures on adsorption rate of  $\text{Ni}^{2+}$

$t/^{\circ}\text{C}$	10	15	20	25	30	35	40
$\eta/\%$	88.04	88.13	88.34	88.62	89.21	89.60	90.0
$C_e/(\text{mg/L})$	1.13	1.11	1.09	1.06	1.03	1.02	1.01
$Q_e/(\text{mg/g})$	1749.21	1760.34	1772.92	1785.8	1799.5	1809.3	1819.56
$D/(\text{L/g})$	1547.96	1585.86	1626.51	1684.72	1713.81	1756.60	1801.58

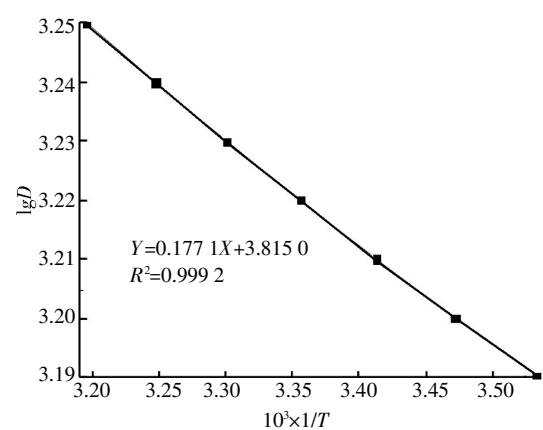


图 4 lgD 与 10<sup>3</sup>×1/T 的关系

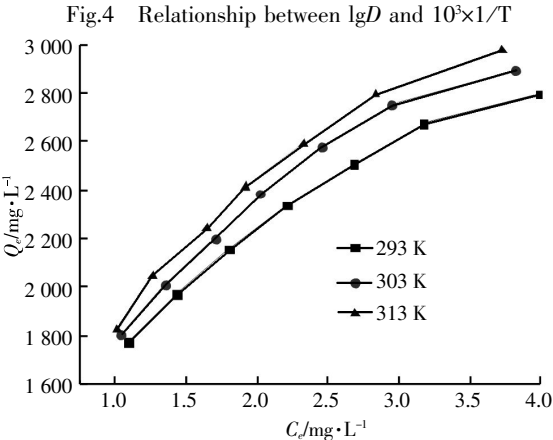


图 5 等温吸附曲线

Fig.5 Adsorption isotherms

由图 5 可知,随着温度的升高,树脂对 Ni<sup>2+</sup>平衡吸附量(Q<sub>e</sub>)也有所增加. 温度从 293 K 上升到 313 K,树脂对 Ni<sup>2+</sup>吸附量由 2 796.83 mg/g 增至 2 978.45 mg/g. 说明树脂对 Ni<sup>2+</sup>的吸附是吸热过程.

从表 2 和表 3 可以看出,SI-2 树脂对 Ni<sup>2+</sup>的吸附符合 Langmuir 方程和 Freundlich 方程,Langmuir 方程描述更佳. *n*>1,说明树脂对 Ni<sup>2+</sup>的吸附过程容易进行.

表 2 Langmuir 等温吸附参数

Table 2 Parameters of Langmuir isotherms

温度/K	Langmuir 等温吸附			
	拟合方程	<i>Q<sub>m</sub></i> /(mg/g)	<i>b</i>	<i>R</i> <sup>2</sup>
293	<i>y</i> =0.000 25 <i>x</i> +0.000 30	4 000	0.83	<i>R</i> <sup>2</sup> =0.999 02
303	<i>y</i> =0.000 26 <i>x</i> +0.000 31	3 846.15	0.84	<i>R</i> <sup>2</sup> =0.998 31
313	<i>y</i> =0.000 27 <i>x</i> +0.000 33	3 703.70	0.82	<i>R</i> <sup>2</sup> =0.998 74

表 3 Freundlich 等温吸附参数

Table3 Parameters of Freundlich isotherms

温度/K	Langmuir 等温吸附			
	拟合方程	<i>n</i>	<i>K<sub>f</sub></i>	<i>R</i> <sup>2</sup>
293	<i>y</i> =0.362 7 <i>x</i> +7.46	2.76	15.80	<i>R</i> <sup>2</sup> =0.992 9
303	<i>y</i> =0.376 8 <i>x</i> +7.50	2.65	14.15	<i>R</i> <sup>2</sup> =0.988 1
313	<i>y</i> =0.381 5 <i>x</i> +7.52	2.62	13.74	<i>R</i> <sup>2</sup> =0.989 7

2.6 吸附动力学

不同时间条件下,树脂对 Ni<sup>2+</sup>的吸附容量的变化数据如图 6 所示. 开始阶段 Ni<sup>2+</sup>吸附量急剧增加,随后吸附速率逐渐减缓,2 h 后基本达到平衡.

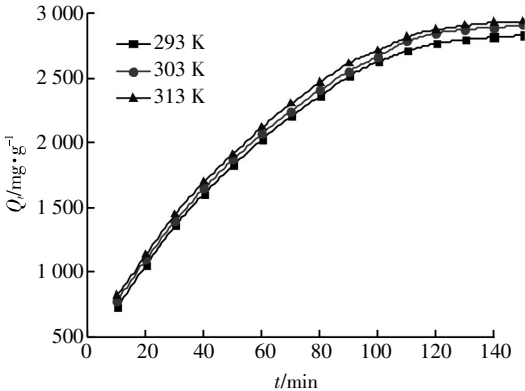


图 6 吸附动力学曲线

Fig.6 Curves of adsorption kinetics

2.6.1 速率拟合方程 将图 6 的数据分别使用一级吸附速率方程、二级动力学方程、液膜扩散方程

表 4 不同动力学方程的拟合结果

Table 4 Fitting results of different kinetic equations

动力学方程	<i>T</i> /K	动力学参数		
一级吸附速率方程 $\log(Q_e-Q_i)=\log Q_e-(K_1/2.303)t$	293	<i>K</i> <sub>1</sub> =0.020 3	<i>Q<sub>e</sub></i> =3 008.8	<i>R</i> <sup>2</sup> =0.991 7
	303	<i>K</i> <sub>1</sub> =0.023 7	<i>Q<sub>e</sub></i> =3 442.7	<i>R</i> <sup>2</sup> =0.986 3
	313	<i>K</i> <sub>1</sub> =0.025 1	<i>Q<sub>e</sub></i> =3 519.6	<i>R</i> <sup>2</sup> =0.986 7
二级动力学方程 $t/Q_i=1/(K_2Q_e^2)+t/Q_e$	293	<i>K</i> <sub>2</sub> =6.7×10 <sup>-6</sup>	<i>Q<sub>e</sub></i> =2 913.3	<i>R</i> <sup>2</sup> =0.992 0
	303	<i>K</i> <sub>2</sub> =6.9×10 <sup>-6</sup>	<i>Q<sub>e</sub></i> =3 003.5	<i>R</i> <sup>2</sup> =0.991 1
	313	<i>K</i> <sub>2</sub> =7.3×10 <sup>-6</sup>	<i>Q<sub>e</sub></i> =3 063.6	<i>R</i> <sup>2</sup> =0.991 7
液膜扩散方程 $-\ln(1-F)=K_3t(F=Q_i/Q_e)$	293	<i>K</i> <sub>3</sub> =0.020 2	<i>Q<sub>e</sub></i> =2 500.1	<i>R</i> <sup>2</sup> =0.991 7
	303	<i>K</i> <sub>3</sub> =0.023 8	<i>Q<sub>e</sub></i> =3 105.7	<i>R</i> <sup>2</sup> =0.986 3
	313	<i>K</i> <sub>3</sub> =0.025 2	<i>Q<sub>e</sub></i> =3 204.5	<i>R</i> <sup>2</sup> =0.986 7
颗粒内扩散方程 $Q_i=K_p t^{0.5}+C$	293	<i>K<sub>p</sub></i> =245.58	<i>C</i> =52.81	<i>R</i> <sup>2</sup> =0.975 4
	303	<i>K<sub>p</sub></i> =250.13	<i>C</i> =67.82	<i>R</i> <sup>2</sup> =0.979 7
	313	<i>K<sub>p</sub></i> =248.58	<i>C</i> =124.36	<i>R</i> <sup>2</sup> =0.976 2

及颗粒内扩散方程<sup>[7]</sup>进行拟合,结果见图 7(a、b、c、d). 由此计算出各方程的动力学参数见表 4. 表中: $K_1$  为一级速率常数 ( $\text{min}^{-1}$ ); $K_2$  为二级速率常数( $\text{g}/\text{mg}\cdot\text{min}$ ); $K_3$  为液膜扩散速率常数( $\text{min}^{-1}$ ); $K_p$  内扩散速率常数, $C$  为常数.

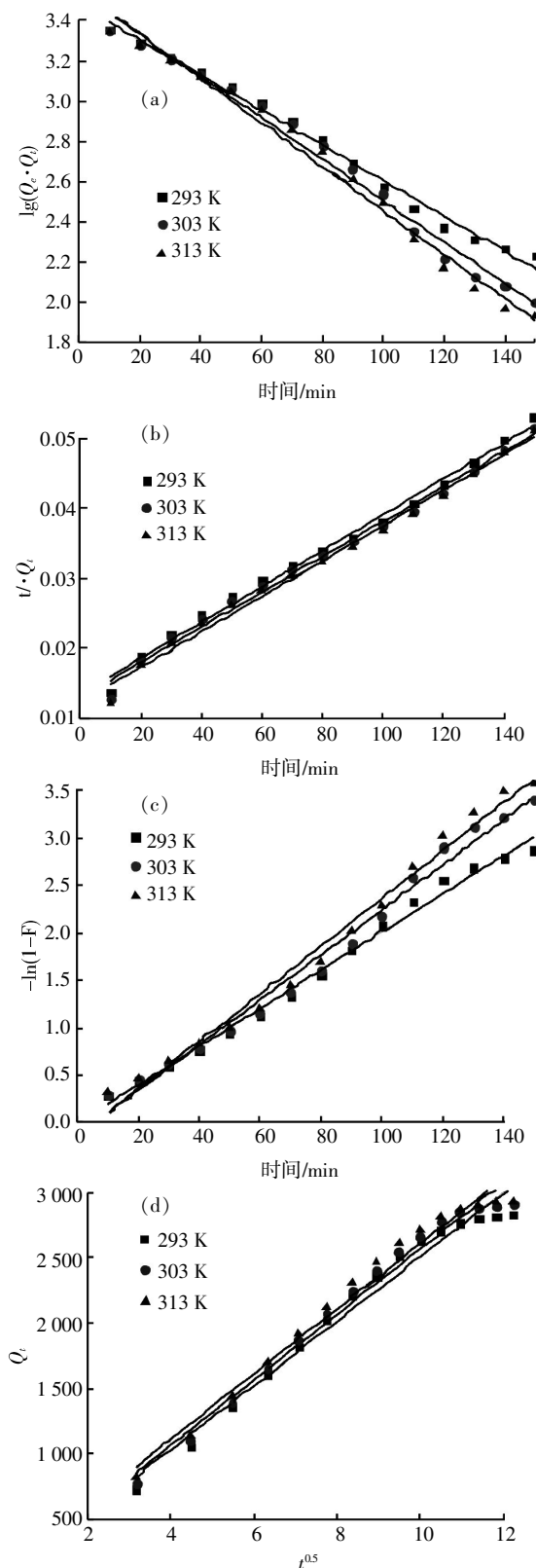


图 7 不同动力学方程的拟合曲线

Fig.7 Fitting curves of different kinetic equations

由表 4 可知,二级吸附动力学方程最适合描述  $\text{Ni}^{2+}$  在 SI-2 树脂上的吸附过程,因其拟合线性相关性最高( $R^2>0.99$ ),计算得到的  $\text{Ni}^{2+}$  平衡吸附量也与事实更相符.

图 7(c)和(d)显示液膜扩散方程和颗粒内扩散方程的拟合曲线均未通过原点,说明整个吸附过程是多步控制,主要受液膜扩散和颗粒内扩散控制<sup>[8]</sup>.

2.6.2 表观吸附活化能 根据阿伦尼乌斯公式:

$$\lg k = \frac{E_a}{RT} + \lg A$$

整理表 4 中二级动力学的数据,以  $\ln k_2$  为  $Y$  轴,  $1/T$  为  $X$  轴作图可得图 8.

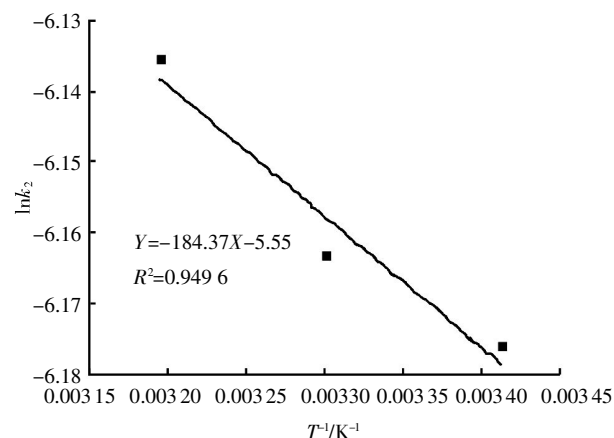


图 8  $\ln k_2$  与  $1/T$  的关系

Fig.8 Relationship between  $\ln k_2$  and  $1/T$

图 8 中直线的斜率  $-E_a/R = -184.37$ ,  $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ . 由此可求得吸附表观活化能  $E_a = 1.532 \text{ kJ}/\text{mol}$ , 指前因子  $A$  为 0.003 9.

### 3 结 语

a.  $\text{Ni}^{2+}$  在 SI-2 树脂上的最佳吸附 pH 是 5, 饱和吸附量为  $3\,000 \text{ mg}/\text{g}$ . 吸附过程的热力学参数  $\Delta H > 0$  和  $\Delta G > 0$ , 表明此过程为吸热过程并且自发进行.

b. 树脂的吸附过程符合 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型,前者能更好地描述 SI-2 树脂对  $\text{Ni}^{2+}$  的吸附效果.

c. SI-2 树脂对  $\text{Ni}^{2+}$  的吸附符合二级动力学方程,主要速率控制步骤是液膜扩散和颗粒内扩散,吸附表观活化能  $E_a$  为  $1.532 \text{ kJ}/\text{mol}$ , 吸附容易进行.

### 致 谢

武汉工程大学测试中心及课题组的老师、同学给予了配合和支持,在此向他们表示衷心的感谢!

## 参考文献:

- [1] 那丹妮,王高尚.我国未来镍需求趋势预测及供应构想[J].中国国土资源经济,2010,23(6):17-19.  
NA Dan-ni, WANG Gao-shang. Forecasting the future trends of china's nickel demand and supply concept[J]. Natural Resource Economics of China, 2010, 23 (6): 17-19. (in Chinese)
- [2] 江源,侯梦溪.全球镍资源供需研究[J].有色矿冶,2008,24(2):55-57.  
JIANG Yuan, HOU Meng-xi. The study of global nickel supply and demand[J]. Non-ferrous Mining and Metallurgy, 2008, 24(2): 55-57. (in Chinese)
- [3] 李玲,黄松涛,温建康,等.亚氨基二乙酸树脂对镍和镁离子的吸附性能研究[J].金属矿山,2008(5):44-48.  
LI Ling, HUANG Song -tao, WEN Jian -kang, et al. Study on adsorption of iminodiacetic acid resin for nickel and magnesium ions from solution [J]. Metal Mine, 2008(5): 44-48. (in Chinese)
- [4] 肖先念,刘杰,黄少斌,等.R502螯合树脂吸附硫酸根溶液中高含量镍离子研究[J].水处理技术,2011,37(4):45-48.  
XIAO Xian-nian, LIU Jie, HUANG Shao-bin, et al. Adsorption research of high concentration nickel contained in sulfate solution by using chelating resin R502 [J]. Technology of Water Treatment, 2011, 37 (4): 45-48. (in Chinese)
- [5] 杨金杯,陈玉成,余美琼,等.001×14.5离子交换树脂对镍(Ⅱ)的吸附[J].环境工程学报,2013,7(8):3019-3023.  
YANG Jin-bei, CHEN Yu-cheng, YU Mei-qiong, et al. Adsorption of Ni(Ⅱ) by ion exchange resin(001×14.5) [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, 7(8): 3019-3023. (in Chinese)
- [6] 党明岩,郭洪敏,谭艳坤,等.复配壳聚糖树脂对Cu<sup>2+</sup>的等温吸附及吸附动力学研究[J].功能材料,2012,19(43):2616-2618.  
DANG Ming -yan, GUO Hong -min, TAN Yan -kun, et al. Adsorption equilibrium and kinetics of Cu<sup>2+</sup> on complex chitosan resin[J]. Functional Materials, 2012, 19 (43): 2616-2618. (in Chinese)
- [7] 北川浩,铃木谦一郎.吸附的基础与设计[M].北京:化学工业出版社,1983:48-50.  
BEI Chuan-hao, LIN Mu qian yi-lang. The basis of adsorption and design[M]. Bei-jing: Chemical Industry Press, 1983: 48-50. (in Chinese)
- [8] 李稳宏,唐璇,李新生,等.黄姜黄色素在大孔树脂上的吸附动力学研究[J].离子交换与吸附,2008,24(6):526-534.  
LI Wen -hong, TANG Xuan, LI Xin -sheng, et al. Adsorption kinetics of dioscorea zingiberensis yellow pigment on the macroporous resins[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2008, 24(6): 526-534. (in Chinese)

## Static adsorption kinetics of nickel ions on SI-2 resin

JIN Hong, YU Xun-min, GUAN Hong-liang

School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

**Abstract:** To remove nickel from the electroplating waste water, the adsorption of nickel ions with ion exchange resin was investigated. First, the structure of SI-2 resin was characterized by energy disperse spectroscopy and infrared spectroscopy. Then the effects of pH, initial concentration, temperature and time on the adsorption of nickel ions were discussed and the isothermal adsorption and adsorption kinetics were studied. The results show that SI-2 resin is inorganic silicon and the reaction of crosslinking is on the hydroxyl of the resin; the maximum adsorption capacity of SI-2 resin is 3 000 mg/g when pH is 5; the gibbs free energy in the course of adsorption is -24.21 kJ/mol, which demonstrates that the adsorption of nickel ions is a spontaneous adsorption process; the adsorption isotherm of nickel ions on the resin fits the model of Langmuir and Freundlich; the adsorption kinetics fits the pseudo-second-order equation well, and the activation energy is 1.532 kJ/mol. The adsorption process is controlled by film diffusion and intra particle diffusion.

**Keywords:** ion exchange; isothermal adsorption; adsorption rate constant; adsorption activation energy

本文编辑:龚晓宁

文章编号:1674-2869(2015)05-0046-05

# 高效污染质分离器处理四氯化碳废水的净化工艺

金 焰<sup>1</sup>,杜险峰<sup>2</sup>,田凌霄<sup>2</sup>,汪 志<sup>2</sup>

1.黄石市环境保护监测站,湖北 黄石 435000;

2.武汉工程大学化学与环境工程学院,湖北 武汉 430074

**摘 要:**针对某化工厂冷却剂生产过程中所产生的四氯化碳废水(四氯化碳质量浓度为 495.46  $\mu\text{g/L}$ ),采用了萃取和高效污染质分离器的一体化工艺进行实验研究,确定了高效污染质分离器包括厌氧处理和好氧处理,探讨了降解时间、温度、初始 pH、葡萄糖浓度等因素对厌氧阶段和好氧阶段的影响。结果表明:在四氯化碳废水/厌氧污泥水为 1:2,厌氧降解时间为 5 d,反应温度为 33  $^{\circ}\text{C}$ ,反应初始 pH 为 7.0,葡萄糖质量浓度为 20 g/L 的条件下,厌氧处理效果最好,四氯化碳降解率达 80.1%。在厌氧污泥出水/好氧污泥水为 6:15,好氧的降解时间为 2 d,反应温度为 30  $^{\circ}\text{C}$ ,反应初始 pH 为 4.5、葡萄糖浓度为 15 g/L 的条件下,好氧处理效果最好,四氯化碳的降解率为 42.4%。经过上述处理,四氯化碳的质量浓度为 0.346  $\mu\text{g/L}$ ,可达到《污水综合排放标准》(GB8978-1996)一级标准 0.03 mg/L 的要求。

**关键词:**四氯化碳降解率;高效污染质分离器;厌氧;好氧

中图分类号:X703.1

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2015.05.009

## 0 引 言

高效污染质分离器是一种处理废水的专用设备,它可以处理无机物、有机物及水中悬浮物,适合于处理高浓度的有机和无机的废水,处理效率高的一种设备。国内污染质分离器的应用情况主要包括处理石灰软化水<sup>[1]</sup>、处理低浊度水<sup>[2]</sup>、硫酸分离器<sup>[3]</sup>、油水分离器<sup>[4]</sup>和控制城市雨水<sup>[5]</sup>。本实验将其运用在处理四氯化碳废水中,为国内四氯化碳的处理方法提供了小试参考依据。

四氯化碳废水的来源主要是制造二氯二氟甲烷和三氯氟甲烷制冷剂、灭火剂、干洗剂的废水排放物。对于人类来说,四氯化碳往往是致癌、致畸、致突变物质。某些四氯化碳已经在我国部分城市的饮用水中检测出来<sup>[6]</sup>。

本文以四氯化碳废水为研究对象,研究了污染质分离器在厌氧阶段和好氧阶段对四氯化碳去除效果,分析了不同厌氧和好氧降解的各因素对四氯化碳降解的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

1.1.1 废水来源 废水来自某化工厂生产冷却剂系列产品过程,废水的外观呈浅蓝色,无刺激性

气味,四氯化碳高达 495.46  $\mu\text{g/L}$ 。经污染质分离器处理的废水是该废水经萃取处理后的,废水萃取后的四氯化碳的质量浓度为 3  $\mu\text{g/L}$ 。

1.1.2 实验试剂 重铬酸钾  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ;浓硫酸  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;七水硫酸亚铁  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;氢氧化钠  $\text{NaOH}$ ;浓盐酸  $\text{HCl}$ ;酒精  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 。所用试剂均为分析纯。

### 1.2 实验流程

1.2.1 污泥培养和驯化 厌氧污泥取自武汉工程大学高效污染质分离器中反冲洗池,将厌氧污泥放在塑料瓶中培养,再向其中加入一定量的萃取后的四氯化碳废水进行驯化;好氧污泥取自武汉大学湖底污泥,通过向其中加入培养废水来曝气进行培养,接着投加四氯化碳废水进行驯化。

1.2.2 厌氧降解阶段 将经过萃取处理后的废水与厌氧污泥按一定比例放入厌氧塑料瓶中,并加入适量葡萄糖溶液。将反应塑料瓶中的空气压出并盖紧瓶盖,放入自制恒温箱中。在后续好氧段工艺参数一定的情况下用实验得出厌氧段的最佳工艺参数。

1.2.3 好氧降解阶段 在厌氧段确定最佳工艺参数之后调整好氧段的工艺参数。

### 1.3 检测方法

为了在实验过程中衡量不同工艺参数时的处理效果,选用四氯化碳浓度来表征。根据《水质挥

收稿日期:2015-04-17

作者简介:金 焰(1963-),男,湖北黄石人,高级工程师。研究方向:环境科学。

发性卤代烃的测定顶空气相色谱法》(HJ 620-2011) 委托武汉工程大学分析测试中心采用顶空气相色谱法(内标法)对水中的四氯化碳的浓度进行测定。

四氯化碳测定的色谱条件:OV-17 石英毛细管色谱柱 0.53 mm×15 mm,检测室 230 ℃,柱温 60 ℃,气化室 200 ℃,柱流量:1.2 mL/min,载气为高纯氮气,进样量 10 μL,尾吹:50 mL/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 污染质分离器中厌氧处理对四氯化碳去除率的影响

学者吴鹏<sup>[7]</sup>已经探讨了厌氧反应同好氧反应联合处理四氯化碳废水时,萃取后的四氯化碳废水体积与厌氧污泥的体积比为 1:2 时为“厌氧+好氧”联合处理装置的最佳处理比例,因此本实验的厌氧实验中所用的萃取后四氯化碳废水与厌氧污泥水的体积比确定为 1:2。经厌氧处理后,四氯化碳质量浓度为 0.6 μg/L。

2.2.1 降解时间对厌氧污泥降解四氯化碳的影响 设置溶液的 pH 为 6.0、葡萄糖质量浓度 15 g/L、四氯化碳的初始浓度 3 μg/L,实验时间为 1~7 d。

图 1 为降解时间对四氯化碳降解率的影响,从图 1 得出,随着降解时间的延长,CCl<sub>4</sub> 的降解率呈现先增加,后达到平衡,当降解时间达到 5 d 时,降解率达到最大。这是因为刚开始,厌氧微生物正在进入调整期,产生可以分解四氯化碳的酶,此时微生物的生长状态并不活跃,过了一段时间,微生物适应了环境,此时迅速生长。因此选择厌氧反应的时间为 5 d。

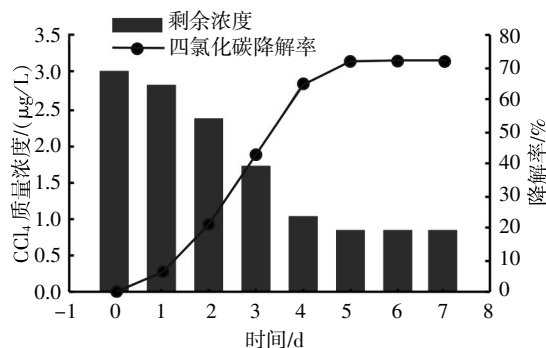


图 1 降解时间对四氯化碳降解率的影响

Fig.1 Effect of degradation time on carbon tetrachloride degradation

2.2.2 厌氧反应的温度对四氯化碳降解率的影响 设置溶液的 pH 为 6.0,四氯化碳的初始浓度 3 μg/L,葡萄糖质量浓度 15 g/L,设置不同温度,保温培养 5 d。

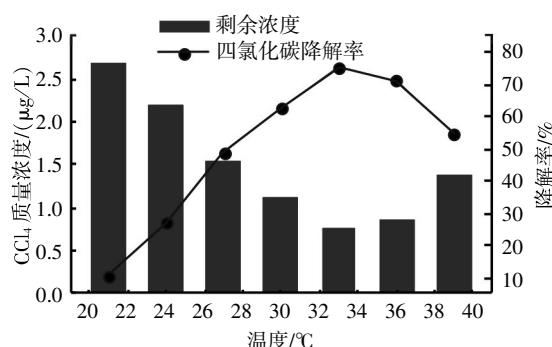


图 2 温度对四氯化碳降解率的影响

Fig.2 Effect of degradation temperature on carbon tetrachloride degradation

从图 2 得出,随着温度的增加,CCl<sub>4</sub> 的降解率逐渐升高,当超过 33 ℃时,CCl<sub>4</sub> 的降解率反而下降。这是因为微生物对温度有一个合适的适应范围,温度逐渐升高时,微生物体内的酶开始活跃起来,过高时,部分酶钝化。因此,厌氧反应的最适温度为 33 ℃。

2.2.3 厌氧反应的初始 pH 对四氯化碳降解率的影响 调节混合溶液的 pH 在 2.5~9.0 范围,设置四氯化碳的初始质量浓度 3 μg/L,葡萄糖质量浓度 15 g/L,设置温度为 33 ℃,培养 5 d。

图 3 为初始 pH 对四氯化碳降解率的影响,由图 3 得出,随着溶液初始 pH 值的增加,四氯化碳的降解率逐渐上升,当 pH 的超过 7.0,降解率反而下降。这是因为在初始 pH 值很低的情况下,微生物的活动受到抑制,当 pH 的值达到 7.0 时,细胞能很好地进行新陈代谢,当 pH 的值继续变大时,细胞的生长速率变缓。因此厌氧微生物降解四氯化碳的最适 pH 为 7.0。

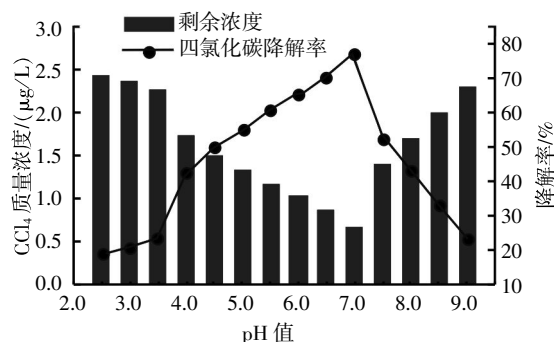


图 3 初始 pH 对四氯化碳降解率的影响

Fig.3 Effect of initial pH on carbon tetrachloride degradation

2.2.4 葡萄糖浓度对四氯化碳降解率的影响 调节溶液的 pH 为 7.0,四氯化碳的初始质量浓度为 3 μg/L,设定 8 个葡萄糖的浓度梯度,设置温度为 33 ℃,培养 5 d。

图 4 为不同葡萄糖浓度下的四氯化碳降解

率,由图 4 得出,随着葡萄糖浓度的增加,四氯化碳的降解率不断增加,当质量浓度超过 20~30 g/L 时,降解率逐渐变低.这是因为开始,葡萄糖的加入为微生物的生长提供了碳源,之后细胞两侧的渗透压增大,细胞无法正常生长.因此,葡萄糖浓度的最佳单因素降解条件为 20 g/L.

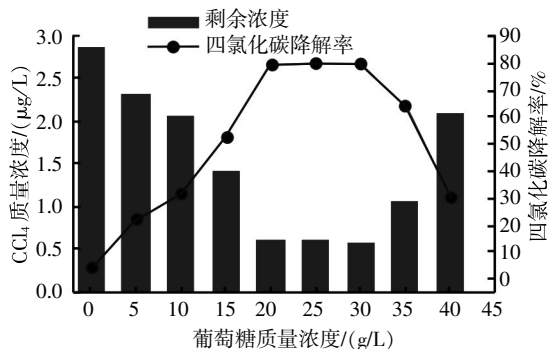


图 4 不同葡萄糖浓度下的四氯化碳降解率

Fig.4 Carbon tetrachloride degradation rates in different glucose concentration

## 2.2 污染质分离器中好氧处理对四氯化碳去除率的影响

### 2.2.1 好氧降解时间对四氯化碳降解率的影响

调节溶液的 pH 为 4.5, 葡萄糖的初始质量浓度为 15 g/L, 四氯化碳的初始质量浓度为 0.6 μg/L, 培养时间范围为 0.5~2.5 d.

图 5 为不同时间内四氯化碳的降解率,从图 5 得出,随着时间的延长,四氯化碳的降解率逐渐升高,当时间为 2 d 时,降解率曲线趋于平缓,此时的降解率达到最大.这是因为刚开始,好氧微生物正在进入调整期,产生可以分解四氯化碳的酶,此时微生物的生长状态并不活跃,过了一段时间,微生物适应了环境,此时迅速生长.因此降解的时间最佳为 2 d.

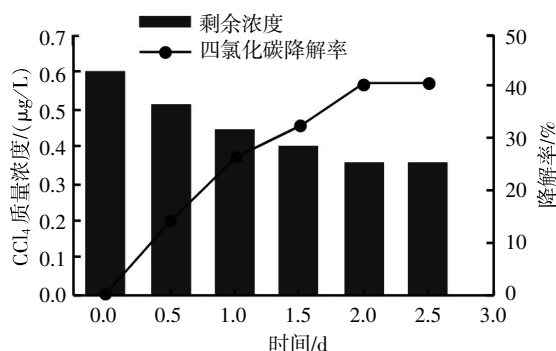


图 5 不同时间内四氯化碳的降解率

Fig.5 Effect of degradation time on carbon tetrachloride degradation

### 2.2.2 厌氧处理出水与好氧污泥水体积比对四氯化碳降解率的影响

加入不同比例的厌氧处理后出水与好氧污泥水,调节溶液的 pH 为 4.5,葡萄

糖的初始质量浓度为 15 g/L, 四氯化碳的初始质量浓度为 0.6 μg/L, 设定温度为 30 ℃, 培养 2 d.

图 6 为同废水与好氧污泥水体积比对四氯化碳降解率的影响,从图 6 得出,随着厌氧处理出水/好氧污泥水的增加,好氧微生物对四氯化碳的降解率逐渐降低.当厌氧出水/好氧污泥水为 6:15 时,降解率仍然保持较高的降解率,当超过这个比例后,降解率陡然下滑,这是因为单位体积的好氧微生物处理的有机负荷越高,好氧微生物对四氯化碳的降解率逐渐降低.因此,选择最佳的 6:15 为厌氧污泥出水与好氧污泥水体积比.

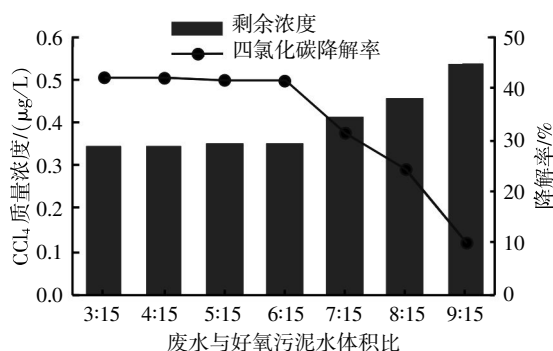


图 6 不同废水与好氧污泥水体积比对四氯化碳降解率的影响

Fig.6 Effect of different proportion on carbon tetrachloride degradation

### 2.2.3 好氧反应的温度对四氯化碳降解率的影响

调节溶液的 pH 为 4.5, 葡萄糖的初始质量浓度为 15 g/L, 初始质量浓度为 0.6 μg/L, 控制不同培养温度培养 2 d.

图 7 为温度对四氯化碳降解率的影响,从图 7 得出,随着温度的升高,四氯化碳的降解率逐渐升高,当温度为 30 ℃时,四氯化碳的降解率达到最大,继续升高温度,降解率逐渐下降.这是因为微生物对温度有一个合适的适应范围,温度逐渐升高时,微生物体内的酶开始活跃起来,过高时,部分酶钝化.因此,此种反应条件下的最适温度为 30 ℃.

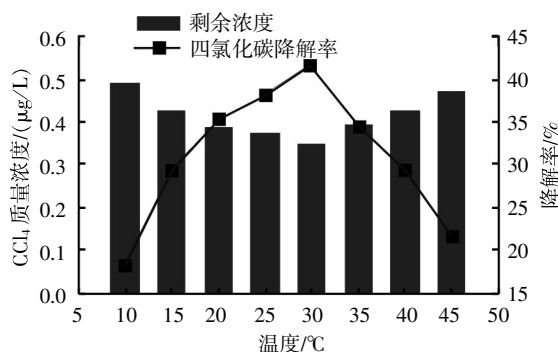


图 7 温度对四氯化碳降解率的影响

Fig.7 Effect of different temprature on carbon tetrachloride degradation



2.2.4 好氧反应的初始 pH 对四氯化碳降解率的影响 葡萄糖的初始质量浓度为 30 g/L,初始质量浓度为 0.6  $\mu\text{g/L}$ ,设置温度为 30  $^{\circ}\text{C}$ ,控制初始 pH,培养 2 天.测定初始 pH 对四氯化碳降解率的影响,见图 8.

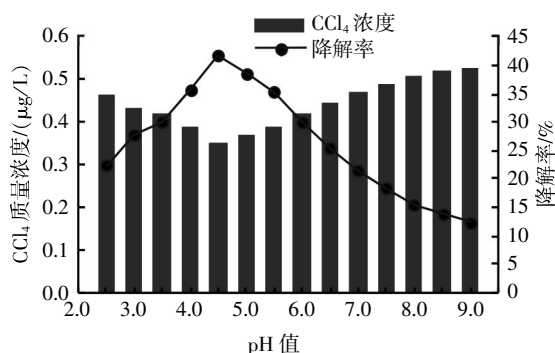


图 8 初始 pH 对四氯化碳降解率的影响

Fig.8 Effect of initial pH on carbon tetrachloride degradation rate finally

随着 pH 的增加,四氯化碳的降解率呈现先增加后下降的趋势,当 pH 为 4.5 时,四氯化碳的降解率最高.这是因为在较低的 pH 的情况下,微生物无法正常地生长繁殖,当 pH 较高时,微生物的活性受到抑制,微生物无法正常的进行增殖,因此,微生物的最适 pH 为 4.5.

2.2.5 葡萄糖的浓度对四氯化碳降解的影响 加入厌氧处理后出水与好氧污泥水的比例为 6:15,调节溶液的 pH 为 4.5,设置不同的葡萄糖初始浓度,四氯化碳的初始质量浓度为 0.6  $\mu\text{g/L}$ ,培养 2 d.测定葡萄糖的浓度对四氯化碳降解的影响,见图 9.

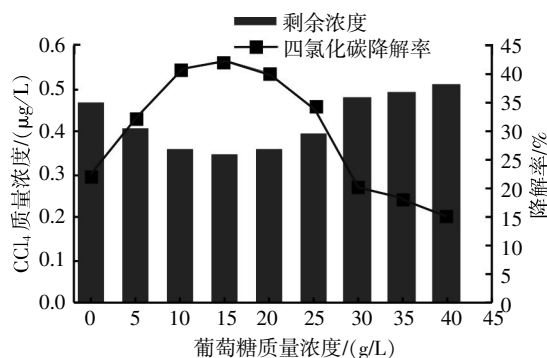


图 9 不同葡萄糖浓度下的四氯化碳最终降解率

Fig.9 Carbon tetrachloride degradation rates in different glucose concentration

从图 9 得出,随着葡萄糖浓度的增大,四氯化碳的降解率逐渐升高,当葡萄糖的质量浓度达到 15 g/L 时,四氯化碳的降解率达到最大,继续增加葡萄糖的浓度时,降解率逐渐变小.这是因为开始,葡萄糖的加入为微生物的生长提供了碳源,之

后细胞两侧的渗透压增大,细胞无法正常生长.因此,好氧处理的葡萄糖最佳质量浓度为 15 g/L.

### 3 结 语

综上所述,确定污染质分离器中的厌氧最佳处理条件为:四氯化碳废水/厌氧污泥水为 1:2,厌氧的降解时间为 5 d,厌氧反应的温度为 33  $^{\circ}\text{C}$ ,厌氧反应的初始 pH 为 7.0、葡萄糖浓度为 20 g/L,四氯化碳降解率为 80.1%,经过厌氧处理后,四氯化碳质量浓度为 0.6  $\mu\text{g/L}$ .污染质分离器中的好氧的最佳处理条件为:好氧降解的时间为 2 d,厌氧处理出水与好氧污泥比 6:15,好氧反应的温度 30  $^{\circ}\text{C}$ ,好氧反应的初始 pH 4.5,葡萄糖的浓度 15 g/L,四氯化碳的降解率为 42.4%,经过好氧处理后,四氯化碳的质量浓度为 0.346  $\mu\text{g/L}$ .

### 致 谢

感谢武汉工程大学化学与环境工程学院张莉老师对此研究的精心指导;感谢已毕业的刘胜利师兄对本研究的小试基础研究,对我们后续工作具有启发意义!

### 参考文献:

- [1] 金兆鑫. WH 型高效悬浮物分离器处理石灰软化污水的效果[J].环境科学研究,1992,25(5):62-63.  
JIN Zhao-xin. Treatment of lime softening sewage by WH-efficiency suspended solids separator[J]. Research of Environmental Sciences, 1992, 25 (5): 62-63. (in Chinese)
- [2] 邓绍坡,裴宗平,韩宝平,等.某市南郊水源地土壤四氯化碳污染特征[J].环境污染与防治,2007,29(1):67-69.  
DENG Shao-po, PEI Zong-ping, HAN Bao-ping, et al. Soil contamination by carbon tetrachloride in south suburb source of a city[J]. Environmental Pollution & Control, 2007, 29(1): 67-69. (in Chinese)
- [3] 卢金锁,于健,黄廷林,等. 高效固液分离器处理低浊水研究[J].水处理技术,2010,36(9):101-105.  
LU Jin-suo, YU Jian, HUANG Ting-lin, et al. Exploratory study on efficient solid-liquid separator treating low turbidity water[J]. Technology of Water Treatment, 2010, 36(9): 101-105. (in Chinese)
- [4] 刘景军,于晓多,蒋汉锋,等. 开发硫铵分离器治理环境污染[J].化工设备与管道,2006,43(1):16-17.  
LIU Jing-jun, YU Xiao-duo, JIANG Han-feng, et al. Development of sulfur and ammonium separator to tackle environment pollution[J]. Process Equipment &

- Piping, 2006, 43(1): 16–17. (in Chinese)
- [5] 韩洪升, 夏楠, 彭元, 等. 新型油水分离器提高含油污水处理效率的实验研究 [J]. 科学技术与工程, 2011, 11(23): 5533–5537.
- HAN Hong-sheng, XIA Nan, PENG Yuan, et al. Experiment study of new-type oil-water separator improving the efficiency of oily wastewater treatment [J]. Science Technology and Engineering, 2011, 11(23): 5533–5537. (in Chinese)
- [6] 潘振学, 易利芳. 旋流分离器在控制城市雨水径流污染中的可行性研究 [J]. 科技视界, 2012, 9(27): 352–353.
- PAN Zheng-xue, YI Li-fang. Feasibility Study on cyclone separator in control of urban runoff pollution [J]. Science & Technology Vision, 2012, 9(27): 352–353. (in Chinese)
- [7] 吴鹏. 氯代有机污染物的物化-生化协同净化作用及其机理的研究 [D]. 武汉: 武汉工程大学, 2013.
- WU Peng. Study on the effects and mechanism of the degradation of chlorinated organic compounds in the sewage by chemical-biological treatment [D]. Wuhan: 2013. (in Chinese)

## Purification process of carbon tetrachloride in wastewater by efficient pollutant separator

JIN Yan<sup>1</sup>, DU Xian-feng<sup>2</sup>, TIAN Ling-xiao<sup>2</sup>, WANG Zhi<sup>2</sup>

1. Environmental Monitoring Station in Huangshi, Huangshi 435000, China;

2. School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

**Abstract:** To explore a new way of treating wastewater containing carbon tetrachloride, the wastewater produced during the production process of coolant was used to study. The integrated process including extraction and efficient pollutant separator was adopted, and the efficient pollutant separator includes anaerobic treatment and aerobic treatment. Different factors, such as time, temperature, pH and so on, were probed in anaerobic treatment and aerobic treatment. The results show that anaerobic treatment works best as degradation rate of carbon tetrachloride is 80.1% at degradation time of 5 d, temperature is 33 °C, initial pH of 7.0 and the concentration of glucose of 20 g/L. And aerobic treatment works best as degradation rate of carbon tetrachloride is 42.4% when the ratio of anaerobic sludge water and aerobic sludge water of 6:15, degradation time of 2 d, temperature of 30 °C, initial pH of 4.5 and the concentration of glucose of 15 g/L. After that, the concentration of carbon tetrachloride is 0.346 µg/L.

**Keywords:** degradation rate of carbon tetrachloride; efficient pollutant separator; anaerobic; aerobic

本文编辑: 龚晓宁

文章编号:1674-2869(2015)05-0051-04

# 甲基橙修饰石墨烯的制备及电容性能

杨 文,陆 慧,张 芳,谢岁岁,杜飞鹏\*

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074

**摘 要:**为了改善石墨烯的分散性和提高石墨烯的比电容,采用非共价键表面修饰方法,在氧化石墨烯还原过程中加入甲基橙,利用甲基橙与石墨烯的  $\pi$ - $\pi$  相互作用,将甲基橙接枝在石墨烯的表面,成功地制备了甲基橙接枝石墨烯.采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)、场发射扫描电子显微镜(FESEM)及电化学工作站,对改性石墨烯的组成、结构及电化学性能进行了测试.FTIR 测试证实了甲基橙成功地接枝到石墨烯的表面,FESEM 显示改性石墨烯片层剥离比较好;水溶性测试显示与未改性的石墨烯相比,甲基橙改性的石墨烯在水中具有良好的分散性.电化学循环伏安法显示改性石墨烯作为电极材料具有良好的电容倍率特性,而且恒电流充放电测试也显示了当电流密度为 0.15 A/g 时,改性石墨烯的比电容达到 101 F/g.

**关键词:**电极材料;表面改性;电化学;超级电容器

中图分类号:O633

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2015.05.010

## 0 引 言

石墨烯为一个碳原子厚度的二维材料,在光、电、磁等领域具有广阔的应用前景<sup>[1-3]</sup>.但是其易于团聚的缺点,限制了它的应用前景.当前,很多研究人员采用化学修饰的方法,对石墨烯的表面进行改性,减弱石墨烯的片与片之间的团聚趋势.石墨烯的表面修饰方法有共价接枝修饰及非共价接枝修饰的方法<sup>[4-6]</sup>.共价接枝改性主要是利用石墨烯的边界或表面上的活性基团(如羧基、羟基、环氧基等)和缺陷(卡宾碳原子),将具有特定功能的小分子和高分子选择性接枝在石墨烯的表面,既改善了石墨烯的加工性(如分散性和溶解性),又获得了具有光、电、磁等特殊功能的改性石墨烯,但是共价修饰会破坏石墨烯的本征结构,并改变石墨烯优异的物理化学性质.非共价修饰主要是利用石墨烯的大比表面积或离域  $\pi$  键,将具有  $\pi$  键或没有  $\pi$  键的小分子或高分子接枝到石墨烯的表面,其中具有大  $\pi$  共轭结构的物质能与石墨烯  $\pi$ - $\pi$  相互作用,形成稳定的分散体系,从而发挥石墨烯的优异性能.

本论文将价廉易得的甲基橙分子修饰到石墨烯的表面,一方面利用甲基橙的  $\pi$  键与石墨烯相互作用,将甲基橙修饰在石墨烯的表面,另一方面利用甲基橙的离子键,增强石墨烯的溶解性和加工性.甲基橙的修饰不仅剥离了石墨烯片层,使其不易团

聚,更保持了其自身优异的性能不被劣化.

## 1 实验部分

### 1.1 氧化石墨(GO)制备

首先,将 500 mg 天然石墨、250 mg 硝酸钾、1.5 g 高锰酸钾和 100 mL 浓硫酸一起加到冰浴中的圆底烧瓶中,搅拌 2 h 后在室温条件下恒温 30 min;再向其中缓慢加入 200 mL  $H_2O$ ,并升温至 98℃恒温 15 min;然后用温水稀释至 600 mL,在搅拌下向其中加入 100 mL 的  $H_2O_2$ (质量分数 5%),并趁热过滤,紧接着用质量分数为 5%的盐酸溶液洗涤,将过滤后的黄褐色泥状固体在真空干燥箱中 60℃干燥,得到 GO.

### 1.2 甲基橙接枝石墨烯(MO/GR)的制备

取 0.17 g GO 超声分散于 100 mL 的  $H_2O$  中,待分散均匀后,升高分散液的温度至 60℃,再向其中加入 0.85 g 甲基橙,并搅拌 24 h.然后,向甲基橙/氧化石墨烯的溶液中加入 3.0 g  $NaBH_4$ ,在 98℃油浴下冷凝回流 24 h;反应完成后,趁热抽滤,并用蒸馏水多次洗涤直至滤液呈无色时为止;最后,将固体在真空烘箱中 60℃干燥 24 h,得到 MO/GR.

作为对照试验,我们对氧化石墨烯直接还原制备未修饰的石墨烯(GR),制备过程和上述过程类似,只是步骤中没有加入甲基橙.

收稿日期:2015-03-02

基金项目:国家自然科学基金(51373126);武汉工程大学科学研究基金(K201464)

作者简介:杨 文(1989-),女,湖北随州人,硕士研究生.研究方向:功能高分子材料.\* 通信联系人

### 1.3 表征

红外光谱采用 Nicolet 傅立叶红外光谱仪 (Nicolet 5700) 测试; 样品形貌 Sirion 场发射扫描电子显微镜 (Sirion 200) 及 JEOL 透射电子显微镜 (JEOL 2100) 进行观察. 电化学性能采用 CHI660D 电化学工作站进行测试. 将一定质量的 MO/GR 负载在玻碳电极上, 电解质为浓度为  $1 \text{ mol/dm}^3$  的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液, 采用三电极方式并用循环伏安法 (CV) 及计时电位法 (CP) 进行测试. CV 的扫描速率分别为 200、100、50、20  $\text{mV/s}$ , 电势范围在 0~1 V 之间. CP 的最大电势为 1.0 V, 最小电势为 0 V, 电流密度分别为 0.15、0.25、0.4、0.5  $\text{A/g}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 石墨烯的改性

尽管甲基橙 (MO) 含有磺酸基团, 但是由于结构中含有偶氮苯单元, 强的苯环之间的  $\pi-\pi$  作用, 导致该物质微溶于冷水. 但是, 需要注意的是 MO 易溶于热水. 而氧化石墨烯尽管含有大量的含氧基团, 共轭结构不如石墨烯多, 但 GO 片的离域  $\pi$  键仍然占有相当多的比例. 因此, 可以利用 MO 与 GO 的  $\pi-\pi$  相互作用, 在 GO 还原为 GR 过程中, 将 MO 接枝到石墨烯的表面, 避免石墨烯的团聚, 得到剥离的单层或者层数较少的石墨烯.

在我们以前的报道中, GR 对红外光谱吸收严重, 因此在整个红外光谱图中, GR 几乎没有明显的伸缩振动峰出现<sup>[7-8]</sup>. 图 1 为 MO/GR 的红外光谱. 图中  $1110 \text{ cm}^{-1}$  处强而宽的吸收峰是磺酸根 ( $-\text{SO}_3^-$ ) 的伸缩振动峰;  $1384 \text{ cm}^{-1}$  处为叔胺的伸缩振动峰;  $1578 \text{ cm}^{-1}$  以及  $3143 \text{ cm}^{-1}$  等为苯环的骨架振动峰;  $2930 \text{ cm}^{-1}$  处为  $-\text{CH}_3$  中 C—H 的伸缩振动峰;  $1657 \text{ cm}^{-1}$  显示为  $-\text{N}=\text{N}-$  键的伸缩振动峰. 因此, 红外光谱分析证实了甲基橙与石墨烯确实通过  $\pi-\pi$  相互作用而接枝在石墨烯的表面, 实现了对石墨烯的表面改性.

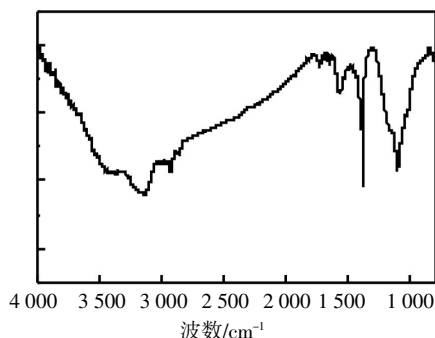


图 1 甲基橙/石墨烯的红外光谱图

Fig.1 FTIR spectra of MO/GR

对 MO/GR 的形貌采用 SEM 和 TEM 观察. 如图 2 所示, SEM 观察到在 MO 的作用下, GR 呈很薄的片层结构, 其维度大概在几微米到  $10 \mu\text{m}$  的范围内. 而且 MO/GR 片的表面呈现一定的皱褶, 片的边缘有一定的卷曲形状. 而 TEM 图片显示改性石墨烯片层几乎透明, 这也说明了石墨烯非常薄, 可能是单层或几层的石墨烯结构, 石墨烯层数的确定需要进一步做拉曼测试而确定. 而 TEM 图也显示出石墨烯呈现一些皱褶结构. 这些皱褶实际上是由石墨被强氧化后, 石墨单原子层结构被破坏而造成的缺陷.

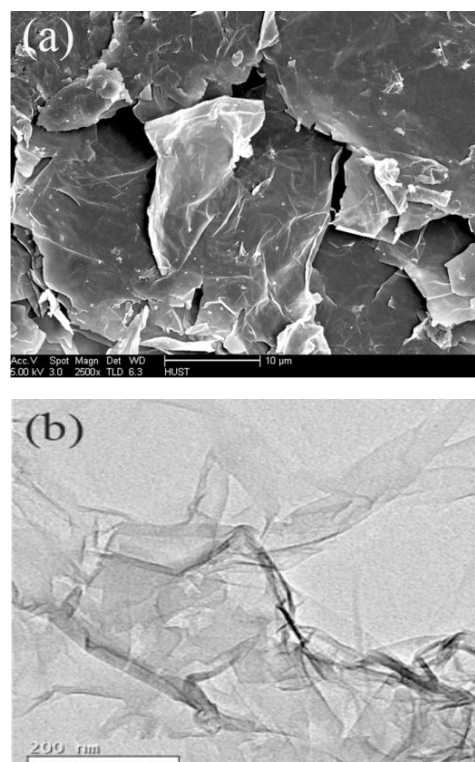


图 2 MO/GR 的 SEM 照片 (a) 及 TEM 照片 (b)

Fig.2 SEM image (a) and TEM image (b) of MO/GR

将氧化石墨烯 (GO)、石墨烯 (GR) 及甲基橙/石墨烯 (MO/GR) 分散到  $\text{H}_2\text{O}$  中形成  $0.5 \text{ mg/mL}$  的悬浮液, 分散均匀后再静置 24 h, 观察 3 种粉体材料在  $\text{H}_2\text{O}$  中的溶解性. 如图 3 所示, 从图 3(a) 中可以看出氧化石墨烯经过超声分散后在水中能形成稳定的分散液, 该分散液呈橙黄色, 且在离心管的底部并没有发现沉淀析出. 该结果表明, GO 含有的大量羟基和羧酸根赋予 GO 良好的水溶性, 而水的溶剂化作用使 GO 易于在水溶液中剥离成单片或层数较少的片层结构. 从图 3(b) 中可以看到, 石墨烯悬浮液经超声分散再静置 24 h 后, 肉眼可见一些大的颗粒物悬浮在水中, 且容器底部也能发现一些黑色的沉淀物存在. 这主要是由于未改性的石墨

烯的片与片之间存在较大的范德华力,该作用力迫使石墨烯聚集在一起形成团聚的颗粒物,较重的聚集体克服浮力作用而沉入水底.图3(c)为MO/GR的黑褐色悬浮液,可以观察到MO/GR在水中具有良好的分散性,静置24 h后也没有沉淀析出.因此,MO的修饰,使GR的片与片之间存在较大的排斥力,避免了石墨烯的团聚,增强了石墨烯在水溶液中的分散性.

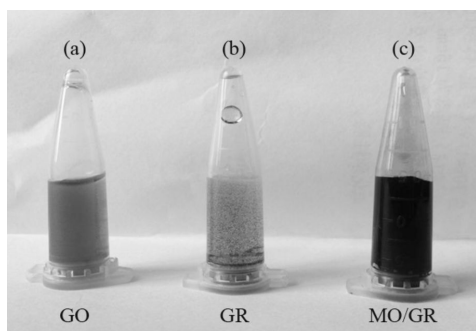


图3 氧化石墨烯、石墨烯及甲基橙/石墨烯的溶解性

Fig.3 The water-solubility of GO, GR, and MO/GR

## 2.2 电化学测试

图4为MO/GR在不同扫速下的CV曲线.由CV曲线可以观察到曲线的整体形状随扫速增大而变化比较小,这说明了MO/GR作为超级电容器电极材料具有良好的电荷传导性能和电容特性,且电容倍率特性较好.另外,从CV曲线所包含的面积大小初步可以看出,扫速越小,MO/GR电极材料电容越大,扫速越大,MO/GR电极材料电容越小.这主要是因为,扫速增大,电荷不能及时的从材料内部迁移到电极表面,导致电容变小,而慢的扫速能使电极内电荷传输比较充分,以致扫速慢的情况下电容比较大.而从图4可以看到,尽管随扫速增大,CV曲线的面积略有减小,但是变化并不太明显,这也说明在扫速为20~200 mV/s的范围内,MO/GR电极材料的电容保持率比较高.

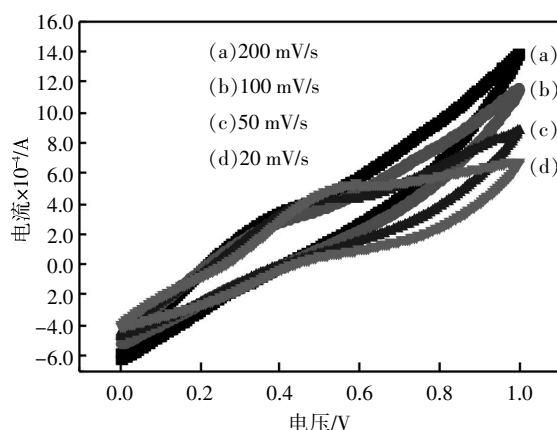


图4 MO/GR在不同扫速下的循环伏安曲线

Fig.4 CV curves of MO/GR at different scan rate

图5是MO/GR在不同电流密度时的计时电位曲线,电流密度分别为0.15、0.25、0.4、0.5 A/g.从图中可以看出,增大充放电的电流密度,充放电的时间变短.可以根据计时电位法,计算出不同电流密度条件下,MO/GR电极材料的比电容.计算公式如下:

$$C = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta V} \quad (1)$$

其中,C为比电容,I/m为电流密度, $\Delta t$ 为充电或放电所需时间, $\Delta V$ 为电势差.经计算,电流密度为0.15 A/g时,MO/GR的比电容为101 F/g,此时完成一次充放电需要的时间为345 s;电流密度为0.25 A/g时,MO/GR的比电容为80 F/g,完成一次充放电需要的时间为158 s.在以前的报道中,未改性石墨烯的比电容不超过90 F/g<sup>[7-8]</sup>.因此,MO改性有利于改善石墨烯表面与电解质的浸润性,改善了电荷的传输,从而改善了石墨烯的电容性质.但是,随着电流密度的增大,尽管充放电时间大大缩短,MO/GR的比电容值下降非常厉害,电流密度为0.4 A/g时,MO/GR的比电容为40 F/g,电流密度为0.5 A/g时,MO/GR的比电容为25 F/g.比电容下降的原因还是归因于电流密度增大而充放电时间缩短,导致电极材料内的电荷不能充分有效的迁移.当电流密度过大,可能只有靠近电极表面附近的电荷参与了充放电过程,而电极材料内部大部分的电荷来不及发生迁移.

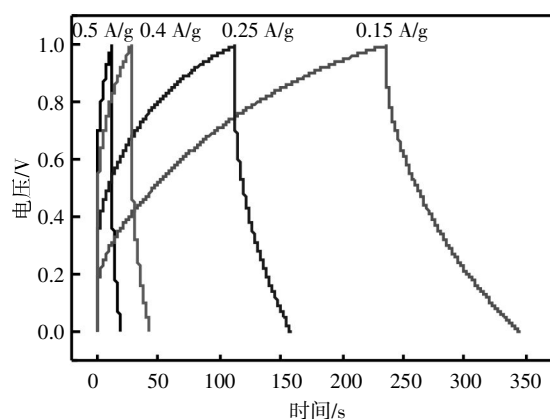


图5 MO/GR在不同电流密度下的计时电位曲线

Fig.5 CP curves of MO/GR at different current density

## 3 结语

利用 $\pi$ - $\pi$ 相互作用,成功的将MO接枝在GR的表面.MO的离子特性,赋予GR良好的水溶液分散性.而MO的接枝阻止了GR的团聚趋势,使GR呈单层或层数较少的结构.MO/GR作为超级电容器电极材料具有良好的电荷传导性能和电容特

性,且电容倍率特性较好,当充放电的电流密度为 0.15 A/g 时,MO/GR 电极材料的比电容为 101 F/g,在超级电容器领域具有较好的应用前景。

## 致 谢

感谢国家自然科学基金委员会及武汉工程大学的资助!

## 参考文献

- [1] 李亮,朱寒冰,喻丹,等. 甲基橙掺杂聚吡咯/氧化石墨烯复合材料[J]. 武汉工程大学学报, 2013, 35(5): 43-46.  
LI Liang, ZHU Han-bing, YU Dian, et al. Composites of polypyrrole/graphene oxide doped by methyl orange [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2013, 35(5): 43-46. (in Chinese)
- [2] 万其进,廖华玲,刘义,等. 石墨烯修饰电极同时测定邻苯二酚和对苯二酚[J]. 武汉工程大学学报, 2013, 35(2): 16-23.  
WAN Qi-jing, LIAO Hua-ling, LIU Yi, et al. Simultaneous determination of catechol and hydroquinone in graphene modified electrode[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2013, 35(2): 16-23. (in Chinese)
- [3] 李亮,胡军,班兴明,等. 石墨烯的制备及表征[J]. 武汉工程大学学报, 2014, 36(8): 46-50.  
LI Liang, HU Jun, BAN Xin-ming, et al. Preparation and characterization of graphene [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2014, 36(8): 46-50. (in Chinese)
- [4] POTTS J, DREYER D, BIELAWSKI C, et al. Graphene-based polymer nanocomposites [J], Polymer, 2011, 52(1): 5-25.
- [5] García-Valdez O, Ledezma-Rodríguez R, Saldívar-Guerra E, et al. Graphene oxide modification with graft polymers via nitroxide mediated radical polymerization [J]. Polymer, 2014, 55(10): 2347-2355.
- [6] BEKYAROVA E, SARKAR S, NIYOGI S, et al. Advances in the chemical modification of epitaxial graphene [J]. J Phys D, 2012, 45(15): 154009.
- [7] DU F, WANG J, TANG C, et al. Enhanced electrochemical capacitance of polyaniline/graphene hybrid nanosheets with graphene as templates [J]. Composites Part B, 2013, 53: 376-381.
- [8] DU F, WANG J, TANG C, et al. Water-soluble graphene grafted by poly (sodium 4-styrenesulfonate) for enhancement of electric capacitance [J]. Nanotechnology, 2012, 23: 475704.

## Preparation and capacitive properties of methyl orange modified graphene

*YANG Wen, LU Hui, ZHANG Fang, XIE Sui-sui, DU Fei-peng*

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

**Abstract:** To improve the dispersion of graphene and enhance specific capacitance of graphene, methyl orange(MO) was successfully grafted on the surface of graphene via strong  $\pi-\pi$  interaction between graphene and MO in reaction system during the reduction process of graphene oxide with non-covalent surface modification method. The composition, structure and electrochemical properties of the modified graphene were tested with infrared spectroscopy (FTIR), field emission scanning electron microscopy (FESEM) and electrochemical workstation. FTIR confirms that methyl orange successfully graft onto the surface of graphene, and FESEM shows the modified graphene exists in single layer or few layers. Water-solubility test shows the methyl orange modified graphene has better dispersion compared to the unmodified graphene in water. Cyclic voltammetry shows the modified graphene as electrode material has a good rate capability. And constant current charge-discharge test shows that the specific capacitance of modified graphene can reach 101 F/g when the current density is 0.15 A/g.

**Keywords:** electrode; surface modification; electrochemistry; supercapacitor

本文编辑: 龚晓宁

文章编号:1674-2869(2015)05-0055-05

# 聚偏氟乙烯-六氟丙烯多孔膜的制备和微结构

李 卫,李晶晶,张 芳,杜飞鹏\*

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074

**摘 要:**为了研究非溶剂对多孔膜微结构的影响,采用浸没沉淀相转化法,以 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂,以甲醇、乙醇、乙二醇或丙三醇为非溶剂,制备了聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)多孔膜。扫描电子显微镜显示,铸膜液中没有添加非溶剂时,由于 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)相对于水的扩散速度很快,导致多孔膜表面形成致密皮层,膜支撑层的孔结构为指状孔和海绵状孔相结合;而非溶剂甲醇和乙醇的添加,并没有明显改变多孔膜皮层的致密结构,支撑层仍然是指状孔和海绵状孔相结合;但是,多元醇的添加使制备的 PVDF-HFP 皮层和中间层具有较好的孔结构,孔隙率比较高。丙三醇添加到 PVDF-HFP 的制膜液中,使多孔膜的皮层形成了均匀的微孔结构,膜支撑层为拇指状大孔结构,孔隙率达到 81.3%。

**关键词:**聚偏氟乙烯-六氟丙烯;浸没沉淀相转化;多孔膜;微结构;孔隙率

中图分类号:0647;TQ028.8

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2015.05.011

## 0 引 言

聚合物多孔膜在燃料电池膜材料、水净化处理等领域具有潜在的应用前景<sup>[1-2]</sup>。聚合物微孔膜的制备工艺对其性能的影响非常大。因此,选择合适的制备工艺在高性能聚合物微孔膜的制备方面具有重要的研究意义。目前,制备聚合物微孔膜的方法主要有 3 种<sup>[3-9]</sup>:热致相分离法、浸没沉淀相转化法、熔融拉伸法。热致相分离法适用于在室温下难以找到合适溶剂的、结晶性能较好并带有氢键作用的聚合物。熔融拉伸法主要适用于高结晶度的难溶聚合物,但是对膜材料的选取有一定的限制,制备的孔隙率也比较低。浸没沉淀相转化法是指将聚合物溶液体系刮涂在衬托物上形成液膜后,迅速浸入非溶剂中,溶剂扩散进入凝固浴,非溶剂扩散入聚合物膜中,经过一段时间的溶剂和非溶剂之间的交换,聚合物液膜发生液-液相分离和固-液相分离从而形成微孔膜。此法生产工艺简单,无溶剂挥发,污染低且具有很强的工艺可调节性,因此被广泛应用在聚偏氟乙烯多孔膜的工业生产中。

聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)与聚偏氟乙烯(PVDF)相比,具有更低的结晶度,在溶剂中的溶胀性增加,制备出的膜材料具有更好的柔顺性,同时保持了优良的化学稳定性、抗污染性、耐辐射性、耐热性及机械性能<sup>[10]</sup>。因此,PVDF-HFP

被认为是一种非常理想的微孔膜材料,在电池隔膜、离子交换膜、水净化处理膜等领域具有广阔的应用前景。本文采用浸没沉淀相转化法,通过添加非溶剂,研究多孔膜的微结构和孔隙率的变化,从而获取合适的多孔膜制备条件。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器和试剂

PVDF-HFP(Kynar™ 2801)来自美国阿克玛公司。其他试剂均为分析纯,购自中国国药集团。形貌观察采用荷兰 FEI 公司的 Sirion 200 场发射扫描电子显微镜(SEM)。

### 1.2 多孔膜制备

称量一定质量的 PVDF-HFP 粉末,放入单口烧瓶中,取一定量的 N,N-二甲基甲酰胺(DMF),在 80 ℃下磁力搅拌 12 h,使粉料完全溶解,并形成透明澄清的高分子溶液(质量分数 10%)。再将制备好的 PVDF-HFP 溶液用刮刀在玻璃板上刮涂成具有一定厚度的 PVDF 液膜(200 μm),静置 2 min 后,迅速浸入到凝固浴(去离子水)中,待溶剂和非溶剂相互交换完成后,提出玻璃板自然冷却。得到的膜在去离子水中浸泡 24 h(期间换水 2 次)后,置于通风处自然晾干,再在真空干燥箱中抽真空室温干燥 6 h,得到多孔膜。

为了研究添加剂的影响,在上述铸膜液中分别

收稿日期:2015-03-25

基金项目:武汉工程大学科学研究基金(K201464)

作者简介:李 卫(1989-),男,湖北鄂州人,硕士研究生,研究方向:功能复合材料,\*通信联系人

添加质量与 PVDF-HFP 相等的甲醇、乙醇、乙二醇及丙三醇后,同样采用浸没沉淀相转化法制膜。

### 1.3 表 征

为了观察膜的断面以及表面结构,将干燥后的膜在液氮中冷冻脆断,得到新鲜的断面,再用导电胶将膜的正反表面或断面固定在试样台上,喷金后用 Sirion 200 型场发射扫描电子显微进行观察。

孔隙率采用干湿质量法测定,取一定面积的膜,测定膜厚度根据下列公式(1)进行计算<sup>[10]</sup>:

$$\rho = \frac{\Delta V_{\text{water}} - \Delta V_{\text{ethanol}}}{\Delta V_{\text{water}}} \times 100\% \quad (1)$$

其中, $\rho$  为孔隙率, $\Delta V_{\text{water}}$  是干膜浸入去离子水前后的体积差, $\Delta V_{\text{ethanol}}$  是干膜浸入乙醇前后的体积差。

## 2 结果与讨论

以 PVDF-HFP 的 DMF 溶液为铸膜液,以水作为凝固剂(浴),制备了 PVDF-HEP 多孔膜。在制备工艺中,由于 PVDF-HEP 的质量分数高达 10%,因此聚合物溶液为浓溶液,非溶剂或凝固液的浸入很容易加速聚合物的沉淀。采用 SEM 观察相分离后 PVDF-HEP 膜的上表面(皮层)及断面(支撑层)的形貌。如图 1 所示,多孔膜的上表面形成了比较致密的皮层结构,在该放大倍率下,几乎没有孔呈现。而 PVDF-HEP 膜断面的 SEM 图显示,膜支撑层结构为不对称性孔结构,靠近上表面的断面层为指状孔结构,且可以观察到指状孔为非连续的结构,并没有贯穿整个断面;而中部以下断面层均为海绵状孔结构,阻止了指状孔的贯穿。这种多孔膜结构的形成与溶剂及凝固剂有很大的关系。DMF 与水具有很好的亲和性,相转化过程中,DMF 向凝固浴中扩散速度远大于水向内部的扩散速度<sup>[11-12]</sup>。当铸膜液浸入到凝固液中,DMF 迅速扩散到水中,导致铸膜液表面高分子浓度进一步增大,使浓相聚合物迅速沉淀而形成了致密的皮层结构。该致密化的皮层却延缓了溶剂与水的进一步交换。因此仅少量水浸入铸膜液中,导致靠近表层附近迅速发生了固液分相而形成了指状孔结构。而对于断面中下部,由于 DMF 对聚合物的良好溶解性,因此聚合物相的固化时间延长,易于形成比较均匀的海绵状孔结构。所以,我们看到的是靠近表皮为指状孔结构,而中下部为海绵状孔结构。膜的表面结构决定着膜的整体性能,影响着膜通量及截留率。仅 DMF 作为溶剂得到的 PVDF-HEP 微孔膜皮层非常致密,将会减小膜通量及增大截留率。

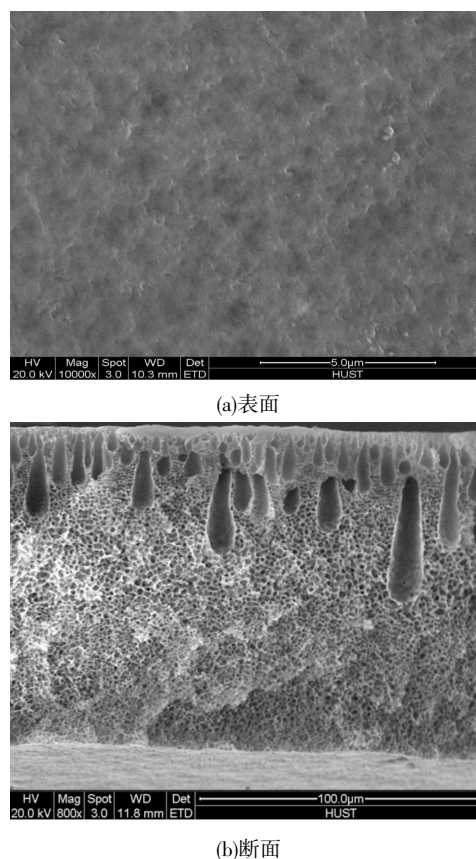


图 1 DMF 为溶剂制备的 PVDF-HEP 膜表面及断面的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of PVDF-HEP membrane prepared with DMF as solvent

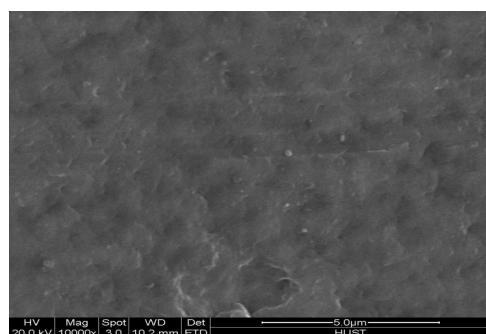
为了得到具有微孔的皮层,首先在铸膜液中分别添加甲醇和乙醇这两种一元醇,考察了微孔膜的微结构的影响。从 SEM 图中,均可以看出两种条件下形成的膜的表面均为致密的皮层。致密皮层的形成主要是 DMF 迅速进入凝固液中而导致铸膜液表面聚合物浓相快速沉淀。甲醇或乙醇与 DMF 的作用相对较弱,对 DMF 向水中的扩散制约比较小,DMF 相对于水的扩散速度仍然较快,因此铸膜液表面的溶剂由于扩散损失而造成了聚合物浓相发生液固分相。图 2(b)显示甲醇为添加剂时,膜的支撑层基本为指状孔,且大孔之间的隔膜为海绵状孔结构。因此,可以推测:由于甲醇对聚合物的凝胶作用,当 DMF/甲醇作溶剂时,铸膜液中的任意微区的组成已接近分相,当浸入凝固液中,少量水的进入迅速使聚合物稀相区之间的浓相包围圈受挤压断裂而使稀相之间相互融合并瞬时分相,形成大孔结构;而在大孔之间的浓相区,由于 DMF 对聚合物相具有强的稳定性,因此聚合物相的固化时间延长,形成了比较均匀的海绵状孔结构。图 2(d)显示,乙醇为添加剂时,支撑层靠近表面的区



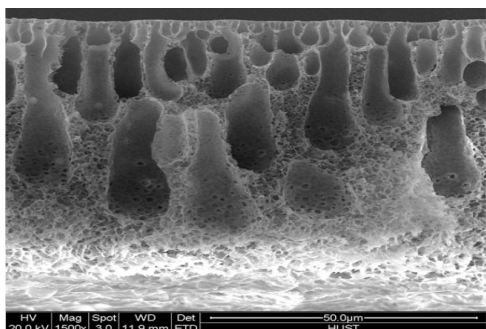
域为指状孔,而支撑层的中下部为海绵状孔,且指状孔的孔径要小于甲醇为添加剂的多孔膜的孔径.这种结构形成的原因还是由添加剂的影响造成的.乙醇对聚合物的凝胶作用要弱于甲醇,因此,铸膜液内部的相分离时间延长;尽管,少量水扩散进入

膜内造成表面附近的聚合物相迅速沉淀而呈指孔状,但是由于聚合物相的稳定而延迟分相,所以中下部为小孔,呈海绵状.

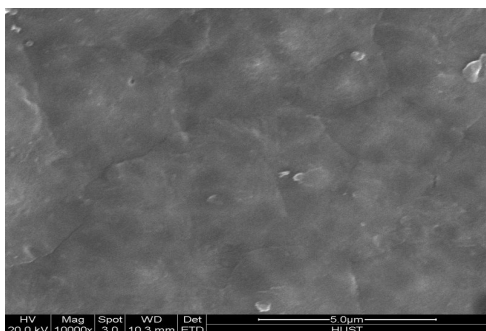
图 3 为多元醇作为添加剂的多孔膜的皮层及支撑层的 SEM 图.从图中可以看出,乙二醇为添加



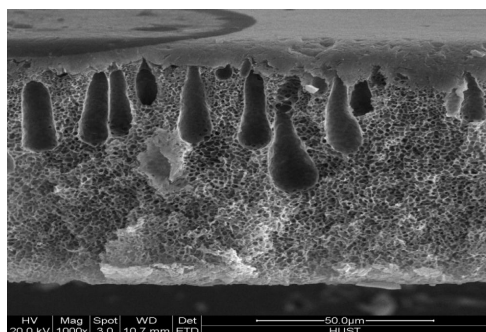
(a) 添加剂为甲醇的表面



(b) 添加剂为甲醇的断面



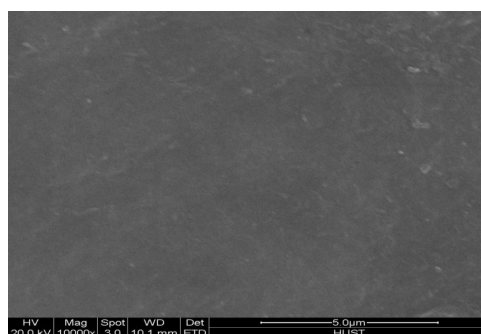
(c) 添加剂为乙醇的表面



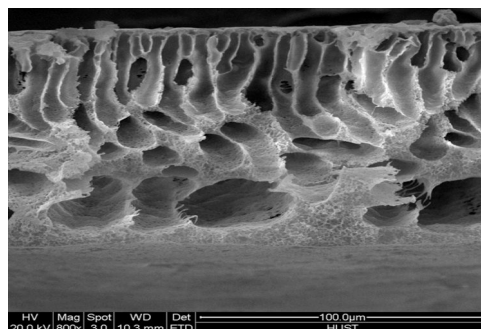
(d) 添加剂为乙醇的断面

图 2 甲醇和乙醇两种添加剂 PVDF-HEP 膜的 SEM 图

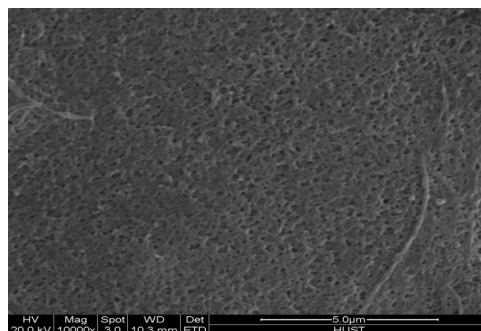
Fig. 2 SEM images of PVDF-HEP membrane prepared with DMF as solvent with methanol and ethanol as additive



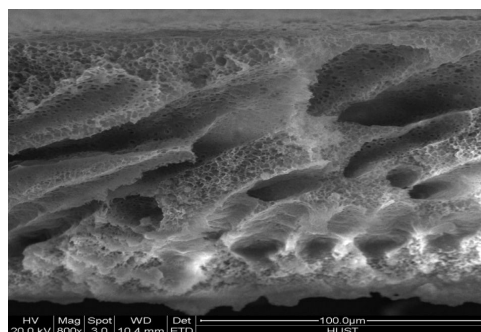
(a) 添加剂为乙二醇的表面



(b) 添加剂为乙二醇的断面



(c) 添加剂为丙三醇的表面



(d) 添加剂为丙三醇的断面

图 3 多元醇作添加剂的 PVDF-HEP 膜的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of PVDF-HEP membrane prepared with DMF as solvent with glycol and glycerol as additive

剂的膜皮层仍比较致密,主要还是由于 DMF 的快速扩散速度造成表面聚合物浓相迅速沉淀造成的.而支撑层呈现大孔结构,主要原因是由于乙二醇与 DMF 的相互作用抑制了 DMF 向凝固液中的扩散,导致相对更多的水向铸膜液中扩散,造成聚合物浓相崩溃、稀相长大,形成了大孔.以丙三醇为添加剂时,多孔膜的皮层呈现孔径比较均匀的孔状表面结构.而支撑层为大孔结构.与乙二醇相比,丙三醇与 DMF 的作用更强,对 DMF 的扩散抑制更厉害,导致铸膜液表面液固分相延迟,使得水持续地从皮层进入铸膜液中,这种持续的交换过程对皮层表面的破坏更为严重,因此皮层在丙三醇的作用下形成了比较均匀的孔.丙三醇对聚合物 DMF 溶液的凝胶作用较弱,因此铸膜液整体微区延迟分相.而皮层的延迟分相导致凝固液中更多的水进入铸膜液中;由于水的强凝胶剂作用,使靠近皮层的部分先形成大孔,随着水的不断进入,靠近皮层的大孔有足够的时间向整个膜纵向方向延伸,最终形成了贯穿性的大孔<sup>[13]</sup>.

比较纯溶剂和加了添加剂的溶剂所获得的多孔膜的孔隙率,发现 DMF/乙醇和纯 DMF 制备的多孔膜,孔隙率低于 50%;DMF/乙二醇制备的多孔膜孔隙率为 67.7%,DMF/丙三醇制备的多孔膜孔隙率为 81.3%.随着添加剂由一元醇向三元醇变化,多孔膜支撑层有海绵状孔向贯穿性大孔结构转变,且皮层由致密向均匀的多孔结构转变,因此 DMF/丙三醇制备的多孔膜孔隙率比较高,有利于应用时传质过程的顺利进行.

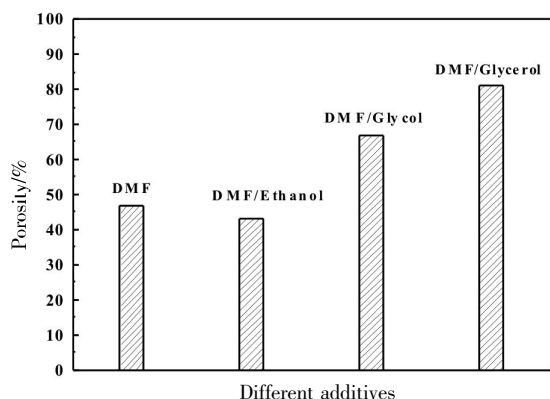


图 4 不同添加剂对 PVDF-HFP 膜的孔隙率影响

Fig. 4 the effect of different additives on the porosity of PVDF-HFP membranes

### 3 结 语

利用浸没沉淀相转化法,向 DMF 溶剂中加入不同的醇类有机溶剂制备了聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)多孔膜.添加多元醇制备的多孔

膜支撑层更容易形成大孔结构;且当添加剂为丙三醇时,多孔膜的皮层不再是致密的表层结构,而是孔径分布均匀的多孔皮层,支撑层呈贯穿性的大孔结构,这种多孔皮层和贯穿性大孔结合的多孔膜具有较高的孔隙率,达到 81.3%.因此,丙三醇添加到 PVDF-HEP 的 DMF 制膜液中,制备出的多孔膜,在燃料电池膜材料、水净化处理等领域具有潜在的应用前景.

### 致 谢

感谢武汉工程大学对本研究的资助!

### 参考文献:

- [1] 王为国,徐红军,王存文,等.超滤法处理酚醛树脂生产废水[J].武汉工程大学学报,2013,35(10):6-10.  
WANG W, XU H, WANG C, et al. Application of ultrafiltration membrane for phenolic resin wastewater treatment [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2013, 35(10): 6-10.(in Chinese)
- [2] 汪艳,胡惠敏.聚乙烯醇改性聚丙烯微孔膜的性能[J].武汉工程大学学报,2014,36(5):38-41.  
WANG Y, HU H. Surface modification of polypropylene microporous membrane by coating polyvinyl alcohol[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2014, 36(5): 38-41.(in Chinese)
- [3] 王纯,肖长发,黄庆林.聚对苯二甲酰对苯二胺多孔膜的制备及表征[J].高分子材料科学与工程,2014,30(12):149-154.  
WANG C, XIAO C, Huang Q. Fabrication and Characterization of Poly (p-Phenylene Terephthamide) Porous Membranes [J]. Polymer materials science and engineering, 2014, 30(12): 149-154.(in Chinese)
- [4] 刘敏,覃王,刘瑞来,等.热致相分离法制备聚乳酸多孔膜[J].高分子材料科学与工程,2014,30(5):159-162.  
LIU M, QIN W, LIU R, et al. Porous poly (L-Lactic Acid) films prepared by thermally induced phase separation[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2014, 30(5): 159-162.(in Chinese)
- [5] 左丹英,徐又一,邹汉涛.PVDF 体系浸没沉淀相转化的两步成膜机理的探讨[J].膜科学与技术,2009,29(1):29-35.  
ZUO D, XU Y, ZOU H. Research on two-steps formation mechanism of PVDF membrane by immersion precipitation[J]. Membrane Science and Technology, 2009, 29(1):29-35. (in Chinese)
- [6] 左丹英,徐又一,曾秋霞,等.浸没沉淀相转化法制

- 备结晶性聚合物微孔膜的研究进展[J]. 化学通报, 2008, 5: 336-342.
- ZUO D, XU Y, ZENG Q, et al. Progress of crystalline polymer membrane prepared by immersion precipitation phase inversion [J]. Chemistry, 2008, 5: 336-342.(in Chinese)
- [7] 田立, 张云, 汪朝晖, 等. 铸膜液中高分子量 PVP 含量对 PVDF 膜的影响[J]. 化工新型材料, 2014, 42(12): 185-188.
- TIAN L, ZHANG Y, WANG Z, et al. Influence of macromolecular PVP composition in casting solution on the formation of PVDF membranes[J]. New Chemical Materials, 2014, 42(12):185-188.(in Chinese)
- [8] BOTTINO A, CAMERA-Rodab G, Capannellic G, et al. The formation of microporous polyvinylidene difluoride membranes by phase separation [J]. Journal of Membrane Science, 1991, 57(1): 1-20.
- [9] LI X, WANG Y, LU X, et al. Morphology changes of polyvinylidene fluoride membrane under different phase separation mechanisms[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 320 (1-2): 477-482.
- [10] MIAO R, LIU B, ZHU Z, et al. PVDF-HFP-based porous polymer electrolyte membranes for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2008, 184: 420-426.
- [11] 左丹英, 徐卫林, 徐又一. 溶剂对 PVDF 铸膜液相转化和微孔膜皮-亚两层结构的不同影响[J]. 高分子学报, 2008, 6: 522-528.
- ZUO D, XU W, XU Y. Different influences of solvents on PVDF casting solution phase inversion and membrane skin-sublayer structure[J]. Acta Polymerica Sinica, 2008, 6: 522-528.
- [12] 赵晓勇, 曾一鸣, 施艳芳, 等. 相转化法制备超滤和微滤膜的孔结构控制[J]. 功能高分子学报, 2002, 15(4): 487-495.
- ZHAO X, ZENG Y, SHI Y, et al. Control of the pore structure of ultrafiltration and microfiltration membranes produced by phase inversion method[J]. Journal of Functional Polymers, 2002, 15 (4): 487-495. (in Chinese)
- [13] 左丹英, 曾友国, 徐又一. 浸没凝胶相转化制备聚合物膜的孔结构及其形成机理[J]. 高分子通报, 2008, 4: 29-35.
- ZUO D, ZENG Y, XU Y. Formation mechanism and morphology of pore in polymer membrane produced by immersion precipitation method [J]. Polymer Bulletin, 2008, 4: 29-35.(in Chinese)

## Preparation and microstructure of Poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)porous membrane

LI Wei, LI Jing-jing, Zhang Fang, DU Fei-peng

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

**Abstract:** To investigate the effect of additives on the microstructure of membrane, porous membrane of Poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) was prepared with N, N-dimethylformamide (DMF) as solvent and methanol, ethanol, ethylene glycol or glycerol as additives via immersion precipitation phase transformation method. Scanning electron microscope shows that the dense cortex is formed with only DMF as solvent and both finger holes and cavernous holes are formed in the support layer because of the solvent's fast diffusion rate. When methanol or ethanol was added, the dense cortex still exists and support layer remains the combination of finger holes and cavernous holes. The pores structure of cortex and support layer can be optimized via adding polyol into PVDF-HFP solution. After glycerol was added into the polymer solution, the formed PVDF-HFP membranes have large size pores of finger holes in the support layer structure and uniform micropores in dense cortex, and their porosity reached 81.3%. The addition of polyol can increase the size of pores and improve the porosity.

**Keywords:** Poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene); immersion precipitation phase transformation method; porous membrane; microstructure; porosity

本文编辑: 龚晓宁

文章编号:1674-2869(2015)05-0060-05

# 聚乙烯醇/丙烯酰胺耐温耐盐调剖剂的合成与表征

徐黎刚,杨 隽\*,闫 霜,姚 棋,潘小杰,王 芬  
武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074

**摘 要:**为了提高丙烯酰胺类调剖剂的耐温耐盐性,以丙烯酰胺(AM)、聚乙烯醇(PVA)和 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)为主剂、过硫酸铵(APS)为引发剂、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(BIS)为交联剂,采用水溶液聚合法制备凝胶调剖剂,并研究其耐温耐盐性能.结果表明,所用 AM 质量分数为 5%,AMPS 质量分数为 0.5%,PVA 质量分数为 2%,引发剂 APS 质量分数为 0.05%,交联剂 BIS 质量分数为 0.003%时,调剖剂表现出最好的耐温耐盐性;该调剖剂在温度为 130 ℃、粗盐浓度为 250 g/L 的条件下仍能保持较好的性能,可应用于高温高盐油藏的堵水调剖.

**关键词:**调剖剂;丙烯酰胺;聚乙烯醇

**中图分类号:**TQ31

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2015.05.012

## 0 引 言

随着油田的不断开采,油层非均质性愈加严重,加之注入水的长期冲刷形成水流优势通道导致注水井吸水剖面不均、水驱效果不佳、油井含水率升高等问题,严重影响石油开采效率及产率.为了调整注水井吸水剖面,提高水驱效果及采油效率,需要采用调剖堵水技术对油井进行处理<sup>[1-2]</sup>.

凝胶调剖堵水剂是目前应用十分广泛的一类调剖堵水剂<sup>[3]</sup>.严永刚<sup>[4]</sup>采用聚丙烯酰胺和钠基土,以铬盐为交联剂,制备的调剖剂具有较高的强度以及良好的封堵性能;Xin<sup>[5]</sup>采用聚丙烯酰胺、1,3,4,6-四羟甲基甘脲和交联剂柠檬酸铝制备凝胶调剖剂,可以通过改变柠檬酸铝的用量调节成胶时间.Aalaie<sup>[6]</sup>以醋酸铬作为交联剂,以部分水解丙烯酰胺与羧甲基纤维素制备出凝胶调剖剂,当羧甲基纤维素含量为 50%时,该调剖剂的弹性模量增大了 2 倍以上,在氯化钠、氯化钙以及地层水中的膨胀率随着纤维素含量的增加略有降低.丙烯酰胺类调剖剂在调剖堵水方面应用的非常广泛,但其耐温耐盐性能并不理想,且采用的交联剂多为苯酚、甲醛或一些铬盐等,对环境均会造成较大的污染.

本文采用对环境影响小且交联效率高的 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(BIS)作为交联剂,过硫酸铵作为引发剂,丙烯酰胺(AM)作为主剂进行共聚,通过 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)来引

入具有很好抗盐性的磺酸基团,并加入聚乙烯醇(PVA)来制备聚合物凝胶调剖剂.该调剖剂对环境影响小,稳定性好,且耐温耐盐性能满足国内高温高盐油田的要求.

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料及仪器

丙烯酰胺(AM),分析纯,天津市凯通化学试剂有限公司;2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS),分析纯,潍坊泉鑫化工有限公司;过硫酸铵(APS),分析纯,天津市凯通化学试剂有限公司;N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(BIS),分析纯,天津市百化化工有限公司;聚乙烯醇(PVA,平均聚合度 1 700,醇解度 88%),分析纯,成都市科龙化工试剂厂;粗盐,工业级,淮安市同波海水晶有限公司.

电子分析天平,AL204,海垒固仪器有限公司;集热式恒温加热搅拌器,DF-101S,上海东玺制冷仪器设备有限公司;真空干燥箱,DZF-6020,上海新苗医疗器械有限公司;数字旋转粘度计,NDJ-8S,上海舜宇恒平科学仪器有限公司.

### 1.2 实验方法

**1.2.1 PVA 溶液的配制** 称取一定量的 PVA 置于三口烧瓶中,加入 30 mL 蒸馏水,升温至 90 ℃并匀速搅拌,待 PVA 完全溶解后,保温 90 ℃.

**1.2.2 聚合物凝胶的制备** 称取 5 g AM 置于三口烧瓶中,加入 70 mL 蒸馏水,再称取一定量的 BIS、AMPS 加入其中,搅拌溶解并加热到 60 ℃,在 N<sub>2</sub>

收稿日期:2015-03-10

作者简介:徐黎刚(1991-),男,湖北应城人,硕士研究生.研究方向:高分子合成与改性.\*通信联系人

氛围下,加入 APS 反应 30 min 后加入 PVA 溶液,并在 90 ℃下反应直至得到聚合物凝胶。

**1.2.3 聚合物凝胶的提纯** 用大量蒸馏水浸泡聚合物凝胶,除去残留未反应部分,然后用乙醇浸泡聚合物凝胶,并烘干至恒重。再将其置于索氏抽提器中用丙酮抽提后,真空干燥至恒重即得纯的聚合物凝胶。

### 1.3 表征测试

**1.3.1 红外光谱表征** 使用 Impact420 型傅里叶显微红外光谱仪对 PVA 以及提纯后的凝胶产品进行红外测试。

**1.3.2 聚合物凝胶黏度测试** 使用 NDJ-8S 数字旋转粘度计对聚合物凝胶进行黏度测试。

**1.3.3 聚合物凝胶耐盐性测试** 取一定量的聚合物凝胶,测试其在粗盐质量浓度为 50、100、150、200、250 g/L 环境下的黏度。

**1.3.4 聚合物凝胶耐温性测试** 将聚合物凝胶置于烧杯中,密封后并置于真空干燥箱中,测试其在 90、100、110、120、130 ℃温度下凝胶的黏度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱分析

聚合物凝胶的红外谱图见图 1。

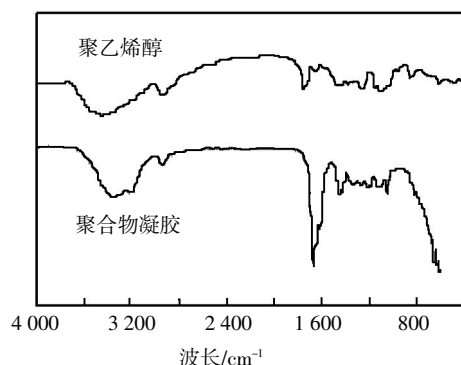


图1 PVA 和 PVA/AM/AMPS 聚合物凝胶红外谱图

Fig.1 IR spectra of PVA and PVA/AM/AMPS polymer gel

由图 1 可知,聚合物凝胶含有 PVA 在  $3347\text{ cm}^{-1}$  处出现 O—H 及其氢键的特征吸收峰、AM 中 C=O 在  $1659\text{ cm}^{-1}$  处的特征吸收峰以及  $1100\text{ cm}^{-1}$  处出现磺酸基团 O=S=O 的伸缩振动峰;在  $1454\text{ cm}^{-1}$  处出现两个弱峰,这是由于 PVA 中一部分—OH 基团产生的自由基与丙烯酰胺产生接枝反应;  $1186\text{ cm}^{-1}$  处出现 C—O—C 的伸缩振动峰,说明 PVA 在受到引发后发生了自交联<sup>[7]</sup>;对比 PVA 和聚合物凝胶的谱图可以发现, PVA 在  $1094\text{ cm}^{-1}$  处的 C—O 伸缩振动峰移动至  $1041\text{ cm}^{-1}$  处,主要是因为 PVA 与 AMPS 及 AM 之间形成了氢键<sup>[8]</sup>;

因此证明,成功制得 PVA/AM/AMPS 凝胶调剖剂。

### 2.2 各单体用量对凝胶体系黏度的影响

**2.2.1 交联剂用量对凝胶体系黏度的影响** 交联剂用量对聚合物凝胶体系黏度的影响如图 2 所示。

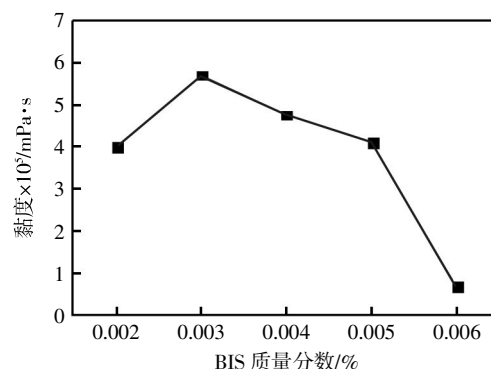


图2 交联剂用量对凝胶体系黏度的影响

Fig.2 Effect of crosslinking agent amount on the viscosity of gel

由图 2 可知,随着交联剂质量分数的增加,体系的黏度呈现先增加后减小的趋势,当交联剂质量分数达到 0.003% 时,体系的黏度达到最大值。这主要是因为:交联剂用量较小时,交联密度小,线形分子之间不能完全形成网状结构,而导致黏度低;随着交联剂的用量增加,聚合物凝胶黏度增大。但是,当交联剂用量过多时,聚合物凝胶体系过度交联而使凝胶体系不稳定,甚至脱水,导致体系黏度降低。

**2.2.2 引发剂用量对凝胶体系黏度的影响** 引发剂用量对聚合物凝胶体系黏度的影响如图 3 所示。

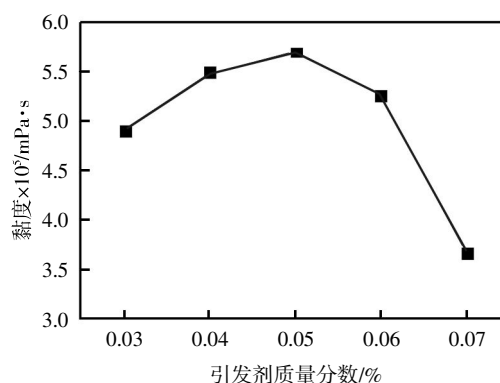


图3 引发剂用量对凝胶体系黏度的影响

Fig.3 Effect of initiator amount on the viscosity of gel

由图 3 可知,随着引发剂用量的增加,体系黏度先增大后减小,当引发剂质量分数为 0.05% 时达到最大值。当引发剂用量少时,引发剂分解所形成的活性自由基少,反应速率慢且反应并不完全,生成的聚合物交联密度低,体系黏度小;随着引发剂用量的增加,分子链之间的交联点增多,交联密度增大,体系黏度越来越大;引发剂用量过多,形成的自由基浓度过高,虽然可以提高反应速率,但是

同样会使链终止速率增大.同时,也会导致单体与单体、交联剂与交联剂之间的均聚增多,对体系的交联产生不利的影响,导致聚合物黏度下降.

### 2.2.3 AMPS 用量对凝胶体系黏度的影响

AMPS 用量对聚合物凝胶体系黏度的影响如图 4 所示.

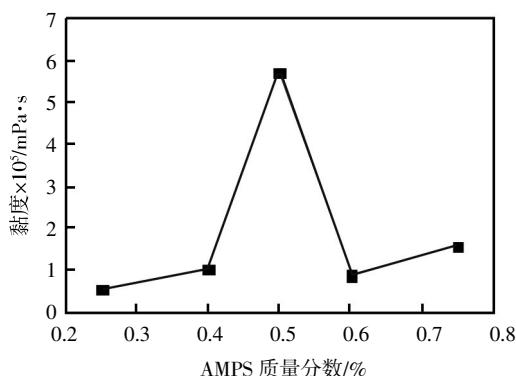


图 4 AMPS 用量对凝胶体系黏度的影响

Fig.4 Effect of AMPS amount on the viscosity of gel

由图 4 可知,当 AMPS 用量为 0.5% 时凝胶体系黏度达到最大值.这主要是因为:AMPS 单体上除了酰胺基团以外,还带有两个甲基和阴离子磺酸基团.当 AMPS 用量较小时,其引入的阴离子基团会使分子链因为静电斥力的作用而伸展,使凝胶体系黏度增大.但当 AMPS 用量过多时,导致静电斥力越来越大,同时由于 AMPS 较大的侧基位阻,增加了反应的困难<sup>[9-10]</sup>.

2.2.4 PVA 用量对凝胶体系黏度的影响 PVA 用量对凝胶体系黏度的影响如图 5 所示.

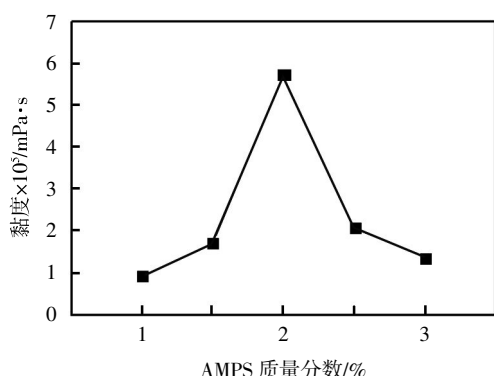


图 5 PVA 用量对凝胶体系黏度的影响

Fig.5 Effect of PVA amount on the viscosity of gel

由图 5 可知,当 PVA 用量低时,凝胶体系黏度较低.随着 PVA 用量增加,聚合物组分浓度增加,同时 PVA 之间还能形成氢键,使凝胶黏度增大.当 PVA 过量时,部分 PVA 会溶解在体系中,导致体系黏度降低.

### 2.3 粗盐浓度对凝胶体系黏度的影响

筛选出最佳实验配方所得的凝胶进行耐盐性测试,测试结果如图 6 所示.

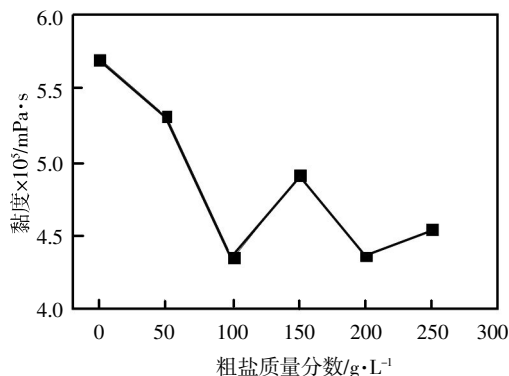


图 6 凝胶体系耐盐测试

Fig.6 Salt tolerance testing of gel system

由图 6 可知,随着粗盐使用量的增加,凝胶体系的黏度会出现波动,但是总体呈现降低趋势.这是因为粗盐的加入会破坏分子链间的氢键,导致凝胶黏度降低.同时,粗盐的加入还会在一定程度上导致聚合物网络失水,分子链间距降低,内摩擦力增大,黏度会有一定程度增加.

### 2.4 温度对凝胶体系黏度的影响

选取在最佳条件下所制备的凝胶进行耐温性能的测试,测试结果如图 7 所示.

由图 7 可知,随着温度的升高,凝胶体系黏度逐渐降低.温度升高使聚合物内能增加,分子热运动加剧,分子间距增大,内摩擦力减弱,导致凝胶体系黏度降低.同时,当温度逐渐升高,部分聚合物分子链以及分子链之间的氢键被破坏,分子间作用力减小.但是由于交联网状结构的限制,在 130 ℃ 时,凝胶体系仍具有较好的黏度和强度.

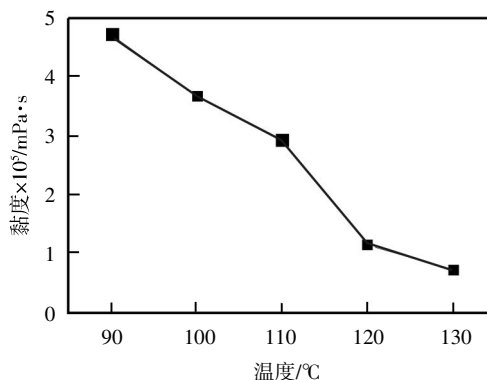


图 7 凝胶体系耐温测试

Fig.7 Temperature resistance testing of gel system

## 3 结 语

为了提高丙烯酸胺类调剂剂的耐温耐盐性,

以 AM, AMPS, PVA 为原料制备聚合物凝胶, 最佳配方为: AM 质量分数为 5%, AMPS 质量分数为 0.5%, PVA 质量分数为 2%, 引发剂质量分数为 0.05%, 交联剂 BIS 质量分数为 0.003%, 预聚合温度为 60 ℃, PVA 加入时间为反应开始 30 min. 此凝胶调剖体系能耐 130 ℃ 高温, 在粗盐质量浓度为 250 g/L 的条件下仍能保持较好的性能, 具有较好的耐温耐盐性.

## 致 谢

感谢实验室所有人员对本课题实验的帮助和建议!

## 参考文献:

- [1] 黄德胜, 齐宁, 姜慧, 等. 高温油藏深部复合调剖技术研究[J]. 西安石油大学学报: 自然科学版, 2014, 29(3): 68-72.  
HUANG De-sheng, QI Ning, JIANG Hui, et al. Study on deep composite profile control technology of high-temperature reservoir[J]. Journal of Xi'an Shiyou University: Natural Science Edition, 2014, 29(3): 68-72. (in Chinese)
- [2] 熊春明, 唐孝芬. 国内外堵水调剖技术最新进展及发展趋势[J]. 石油勘探与开发, 2007, 34(1): 83-88.  
XIONG Chun-ming, TANG Xiao-fen. Technologies of water shut-off and profile control: An overview [J]. Petroleum Exploration and Development, 2007, 34(1): 83-88. (in Chinese)
- [3] 贾虎, 蒲万芬. 有机凝胶控水及堵水技术研究[J]. 西安石油大学学报: 自然科学版, 2013, 35(6): 141-152.  
JIA Hu, PU Wan-fen. Research on water control and water shutoff technologies of organic-gel[J]. Journal of Xi'an Shiyou University: Natural Science Edition, 2013, 35(6): 141-152. (in Chinese)
- [4] 严永刚, 孙华慧, 周亚清, 等. 注水井调剖用网络互穿凝胶的研制[J]. 化学工程师, 2011, 191(8): 52-55.  
YAN Yong-gang, SUN Hua-hui, ZHOU Ya-qing, et al. Study of stereonet interpenetrating gel for profile in injection wells[J]. Chemical Engineer, 2011, 191(8): 52-55. (in Chinese)
- [5] XIN H, CHEN H, WANG X, et al. Fabrication of the weak gel based on hydrolyzed polyacrylamide crosslinked by inorganic-organic mixed crosslinker[J]. Journal of Polymer Research, 2013, 20(12): 1-7.
- [6] AALAIE J, VASHEGHAN F E, RAHMATPOUR A, et al. Gelation rheology and water absorption behavior of semi-interpenetrating polymer networks of polyacrylamide and carboxymethyl cellulose [J]. Journal of Macromolecular Science, Part B, 2013, 52(4): 604-613.
- [7] 林建明, 唐群委, 吴季怀. 高强度 PAM/PVA 互穿网络水凝胶的合成[J]. 华侨大学学报: 自然科学版, 2010, 31(1): 41-48.  
LIN Jian-ming, TANG Qun-wei, WU Ji-huai. Two step synthesis of a high mechanical strength polyacrylamide/poly(vinyl alcohol) interpenetrating network hydrogel [J]. Journal of Huaqiao University: Natural Science, 2010, 31(1): 41-48. (in Chinese)
- [8] 袁丛辉, 余娜, 林松柏, 等. PVA-PAMPS-PAA 三元互穿网络型水凝胶的合成及其性能研究 [J]. 高分子学报, 2009, 3: 249-256.  
YUAN Cong-hui, YU Na, LIN Song-bai, et al. Synthesis and properties of PVA-PAMPS-PAA T-IPN hydrogels[J]. Acta Polymerica Sinica, 2009, 3: 249-256. (in Chinese)
- [9] JULIO V, FARUK C, THOMAS M. Laboratory Evaluation of high-temperature conformance polymer systems [R]. SPE, 2003, 80904.
- [10] 杨凤艳, 刘昆元, 韩淑珍, 等. 反相悬浮法合成超高分子量 AM/AA/AMPS 及盐的共聚物[J]. 北京化工大学学报, 2003, 30(2): 5-9.  
YANG Feng-yan, LIU Kun-yuan, HAN Shu-zhen, et al. Synthesis of super high molecular weight Co-polymer of AM/AA/AMPS and its salt by inverse suspension polymerization[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2003, 30(2): 5-9. (in Chinese)

## Synthesis and characterization of temperature resistant and salt tolerant profile control agent based on polyvinyl alcohol and acrylamide

*XU Li-gang, YANG Jun, YAN Shuang, YAO Qi, PAN Xiao-jie, WANG Fen*

School of Material Science and Technology, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

**Abstract:** To improve the temperature resistance and salt tolerance of profile control agent based on acrylamide, the polymer gel profile control agent was prepared by aqueous solution polymerization using acrylamide(AM), polyvinyl alcohol(PVA) and 2-acrylamide-2-methyl propane sulfonic acid(AMPS) as main agents, Ammonium persulphate(APS) as a initiator, N,N'-methylene-bis-acrylamide(BIS) as a cross-linking agent. The profile control agent exhibits the best temperature resistance and salt tolerance when the mass fractions of AM, AMPS, PVA, initiator APS and cross-linking agent BIS are 5%, 0.5%, 2%, 0.05% and 0.003% respectively; the profile control agent still keeps a good performance at temperature of 130°C and salt concentration of 250 g/L, so we can use it to water shutoff and profile control in high temperature and high salinity reservoir.

**Keywords:** profile control agent; acrylamide; polyvinyl alcohol

---

(上接第 27 页)

ZHAO Yun-an, WANG Yan. Analysis of the shear lag effect in curved continuous box-girder bridge un-

der the vehicle load[J]. Railway Engineering, 2013, (2):9-11. (in Chinese)

## Shear lag effect of curved box-girder under moving load

*LU Hai-lin, NAN Zi-jun, ZHANG Wei*

School of Resource and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

**Abstract:** Large general-purpose software ANSYS was adopted to analyze the shear lag effect of curved box-girder under the moving load. Three different sizes of moving loads and three different positions were set to investigate the distribution of shear lag effect of the cross-section when the loads moved to the mid-span of curved box-girder. The results show that the distribution of shear lag effect of both inside and outside section is uneven when the loads move along the box-girder midline; the phenomenon of positive shear lag is obvious at the outside web, the phenomenon of negative shear lag is obvious at the inside web and flange plate when the loads move along the outside web; the phenomenon of positive shear lag is obvious at the inside web, the phenomenon of negative shear lag is obvious at the web and flange plate when the loads move along the inside web. The change of the size of moving load has influences on the distribution of shear lag effect of curved box-girder. But the partial shear lag effect increases slightly with the increase of moving load.

**Keywords:** curved box girder; shear lag; moving load; finite element

本文编辑: 龚晓宁



# 纸币清分系统中光电图像实时采集方法

邹连英, 李 辉, 周 莹, 余尚仁

武汉工程大学电气信息学院, 湖北 武汉 430205

**摘 要:** 纸币图像实时采集是纸币清分系统自动化工作的首要任务. 利用现场可编程门阵列并行控制技术, 实现了纸币图像光电转换、模数转换、数据缓存等功能, 为纸币清分系统实现真伪辨别、纸币分类、残币识别、冠字号提取等功能提供实时清晰的纸币图像数据. 选用三段式多光源接触式图像传感器采集纸币的光感电压信号, 经过模数转换电路, 每行三段数据同时拼接成一行, 每张纸币采集 500 行, 组成一幅完整的纸币图像送到高速存储器进行缓存. 经仿真分析与实验板验证, 采用本系统进行纸币图像采集可以实现 1 min 采集约 1 382 张纸币图像, 具有很好的实时采集效果.

**关键词:** 纸币清分; 接触式图像传感器; 实时采集; 现场可编程门阵列

**中图分类号:** TP391.4

**文献标识码:** A

**doi:** 10. 3969/j. issn. 1674-2869. 2015. 05. 013

## 0 引 言

随着制造技术的飞速发展, 假币的制作水平越来越高, 并且更加频繁的出现在市面上. 为应对日新月异的假币制作技术, 纸币的防伪特征数也在不断的增加. 早期的验钞机只能辨别纸币的部分防伪特征, 并仅辨别纸币的真伪, 不能记录所识别的纸币更多信息. 纸币清分系统不仅能实现纸币真伪的辨别, 同时拥有纸币分类、残币识别、纸币冠字号提取等功能<sup>[1]</sup>. 纸币图像实时采集是纸币清分系统自动化工作的首要任务.

本文选用高效的光电传感器采集纸币图像数据, 利用现场可编程门阵列(Field Programmable Gate Array, 以下简称:FPGA)控制技术实现红、蓝、绿三基色及红外、紫外光照射的纸币图像实时采集.

## 1 纸币清分系统架构

纸币清分系统的机械结构如图 1 所示. 纸币放入接钞位置时, 位置传感器产生系统处理启动脉冲信号, 系统从休眠状态进入数据采集处理状态<sup>[2]</sup>. 纸币进入采集检测部分, 接触式图像传感器(Contact Image Sensor, 以下简称:CIS)根据软件预设发出红色、蓝色、绿色或三基色混色光以及红外光、紫外光等对纸币进行光照, 光照纸币的反射光经光电转换变成电压信号, 经模拟/数字(Analog/Digital, 以下简称:A/D)转换芯片将电压模拟信号转换成数

字信号并送入 FPGA 控制芯片进行图像数据组合、重排与保存处理.

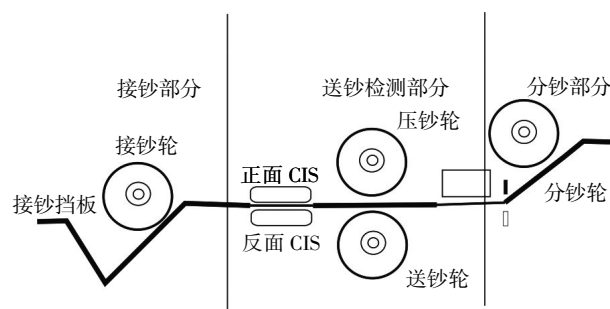


图 1 纸币清分系统的机械结构图

Fig.1 Mechanical structure diagram of banknote sorting system

FPGA 控制模块采集到的纸币图像数据保存到外部同步动态随机存储器(Synchronous Dynamic Random Access Memory, 以下简称:SDRAM)中, 清分系统的后续纸币图像处理工作由数字信号处理器(Digital Signal Processor, 以下简称:DSP)模块负责. FPGA 采集模块与 DSP 图像处理模块共用高速 SDRAM 存储器, 实现纸币图像数据的实时采集与高速处理. DSP 处理模块的分析结果控制纸币的识别与分钞部分的机械动作. 同时, 纸币的原始采集图像可通过通用串行总线(Universal Serial Bus, 以下简称:USB) 接口传送给上位机进行更详细复杂的数据处理与保存<sup>[3]</sup>.

因此, 纸币清分系统主要包括: CIS 传感器、A/D 转换器、FPGA 控制器、DSP 处理器、SDRAM 存储

收稿日期: 2015-4-30

基金项目: 湖北省教育厅科学技术研究项目(D20131505); 国家自然科学基金项目(61271363)

作者简介: 邹连英(1977-), 女, 湖北黄冈人, 副教授, 博士. 研究方向: FPGA 系统开发、嵌入式系统设计.

器、USB 传输控制等模块,模块之间的关系框图如图 2 所示.

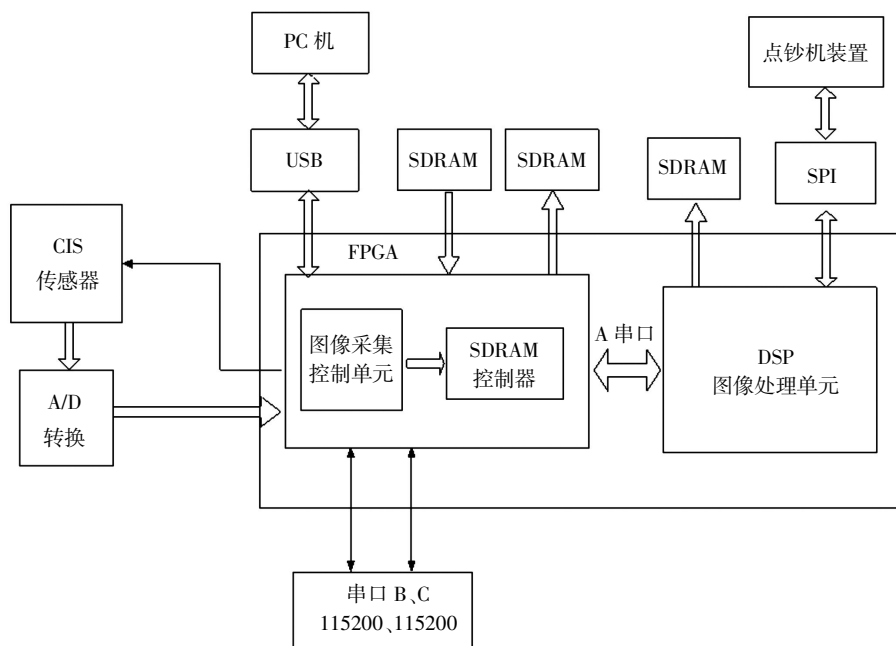


图 2 系统总体设计框图

Fig.2 The system architecture

## 2 光电 CIS 传感器控制

在纸币图像采集模块,选取合适的图像传感器十分重要. CIS 接触式图像光电传感器采用一体化的模组设计,将光源、传感器、放大器集成为一体,具有尺寸小、重量轻、结构紧凑、抗震性能好等特点<sup>[4]</sup>. CIS 光电传感器采用单一的+5 V 电源供电,功耗低,速度快.本文选用 SML2R183NUV 型三段式 CIS 传感器,其截面剖视图如图 3 所示.

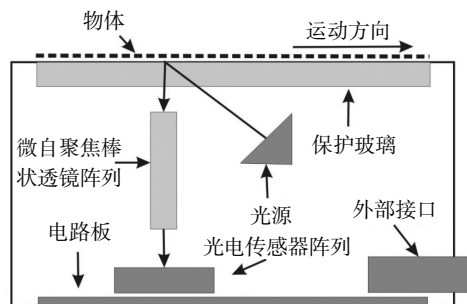


图 3 CIS 传感器截面剖视图

Fig.3 The cross section view of CIS sensor

SML2R183NUV 型 CIS 传感器由发光二极管 (Light Emitting Diode, 以下简称:LED) 光源阵列、微自聚焦棒状透镜阵列、光电传感器阵列及电路板、保护玻璃、接口、外壳等部分组成.LED 光源能产生红色、蓝色、绿色及三基色混色光和红外光与紫外光,充分满足纸币防伪特征提取的多种光源需求.

图 4 是 SML2R183NUV 型 CIS 传感器工作时序图.当纸币进入启动系统时,产生的系统唤醒脉冲信号可作为 CIS 开始工作的行启动控制 SI 信号.LEDr/g/b/ir/uv 分别为红、绿、蓝光以及红外、紫外光的电流驱动信号,由电流驱动芯片输出控制光源的亮灭. 本设计选用 SCT2007 芯片作为电流驱动芯片.当 SI 信号有效后,打开电流驱动芯片,产生指定的光源照射经过的纸币,被照射的纸币反射光经 CIS 传感器转换为电压信号 SIG1、SIG2、SIG3 输出.SIG1、SIG2、SIG3 三段是将纸币长度分成三段同时进行扫描,通过并行采集纸币的三个部分,实现图像数据的高速实时采集.

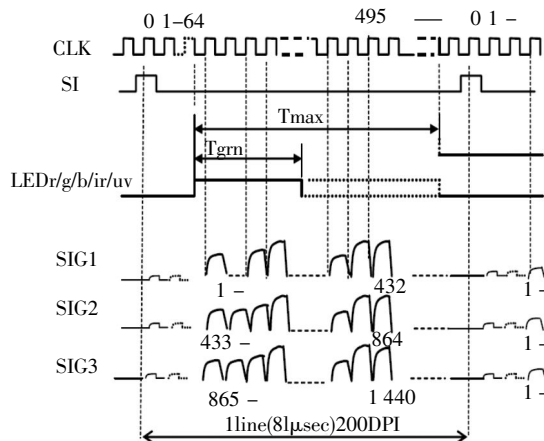


图 4 CIS 采集时序图

Fig.4 The acquisition timing diagram of CIS sensor

一旦行启动信号 SI 脉冲开始,三段并行信号都要等待 63 个时钟周期,信号从第 64 个时钟开始采集并转换成电压信号,第一段信号编号为 1-432,第二段信号编号为 433-864,第三段信号编号为 865-1440.因此,每行有效像素为 1440,前两段为 432 个有效像素,最后一段为 576 的有效像素.三段图像并行采集过程在 CLK 时钟信号的上升沿开始转换,在 CLK 时钟信号的下降沿形成较稳定的电压转换数据.

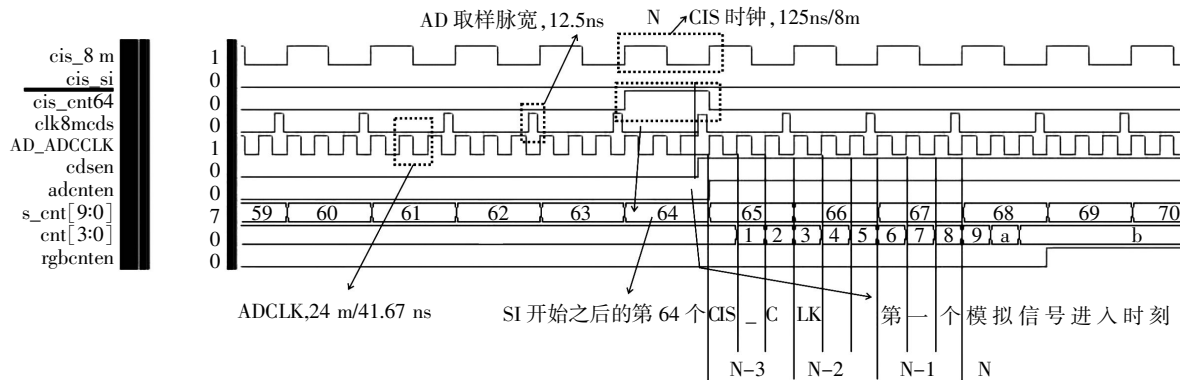


图 5 CIS 数据采集代码仿真波形

Fig.5 The simulation waveform of CIS data acquisition

信号在  $s\_cnt$  等于 65 时开始转换成电压信号.

### 3 多路 AD 转换接口控制

SML2R183NUV 型三段式 CIS 传感器采集转换的电压信号需要送到 A/D 转换电路进行模数转换,同时每行三段数据还需要进行数据拼接,重组成一幅正确完整的纸币图像进行缓存,便于后续数据处理算法进行一幅纸币图像数据的处理. SML2R183NUV 型 CIS 传感器的工作频率最高可达 8 MHz,且为三段式输出模式.因此, A/D 转换器的并行采样时钟必须支持 24 MHz 或更高的频率.

为实现图 4 的图像光电转换采集时序,需要 FPGA 提供精确的时钟节拍信号 CLK、行启动信号 SI 以及 SCT2007 电流驱动芯片控制信号. 这部分的逻辑设计关键是节拍的控制,可通过对时钟信号进行精确计数实现 SI、LED 信号的跳变时间. 图5 是 CIS 传感器的控制逻辑仿真时序图,图中  $s\_cnt$  信号用来精确计数  $cis\_8m$  的时钟节拍,当  $s\_cnt$  计数到 64 时,产生  $cdsen$  信号激活 SCT2007 电流驱动芯片开始工作,点亮指定光源.纸币反射光源的光

本系统选用 HOLTEK 公司的 HT82V26 芯片,最高工作时钟为 30 MHz,可以配置选择 3 通道 SHA 模式,性能方面完全满足 SML2R183NUV 型号传感器对图像采集的要求. 图 6 是 HT82V26 芯片的 3 通道 SHA 工作模式时序图. CIS 传感器转换的电压信号 SIG1/2/3 与 A/D 转换芯片的 VINR、VING、VINB 模拟信号输入相连. CDSCLK2 为 8 MHz 时钟信号,用来锁定模拟电压信号的电压稳定区间. ADCCLK 是转换后的数字信号参考时钟,频率是 24 MHz. 模拟电压信号经 A/D 转换后的数字信号分时从 D7~D0 端送入 FPGA 控制接口.

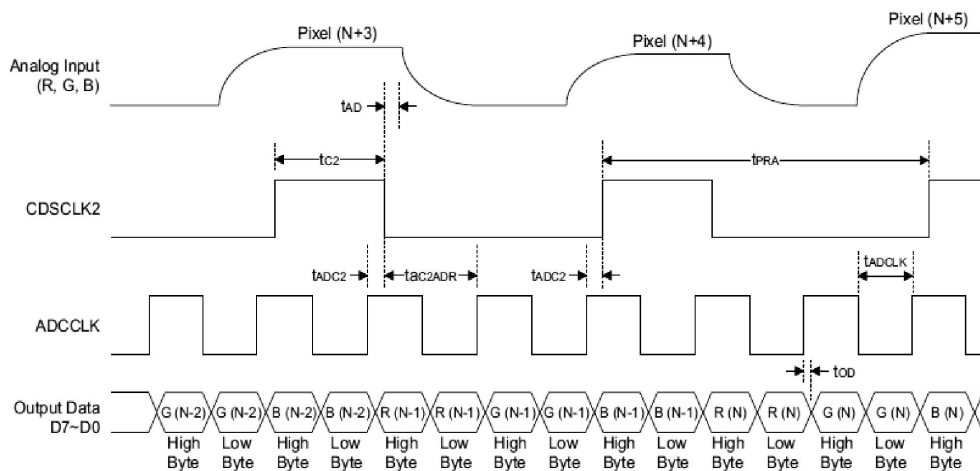


图 6 A/D 转换芯片的 3 通道 SHA 模式时序图

Fig.6 3-channel SHA mode timing diagram of A/D converter

这部分的控制逻辑主要是产生能锁定模拟电压信号的 CDSCLK2 时钟信号以及控制转换后数字数据节拍的 ADCCLK 信号. 这两个信号的跳变沿要严格按照图 6 所示的时序参数要求设计. 当第

一个模拟信号开始采集时, 一行纸币数据被分为 R、G、B 三段数据, 这三段数据同时被 A/D 采集进入并且转换为数字信号, 图 7 为三段数据按图 6 时序进行拼接的仿真.

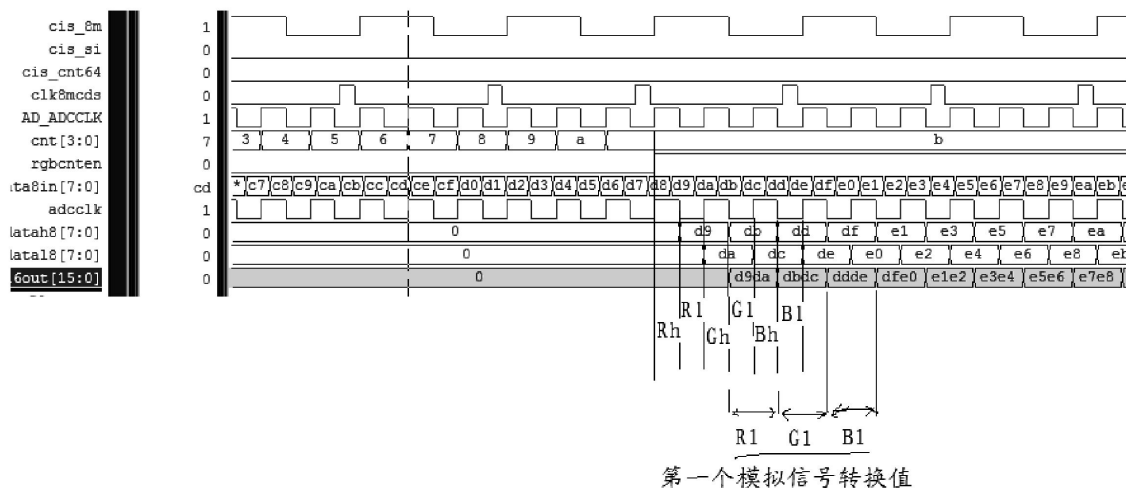


图 7 3 段 A/D 数据拼接时序仿真图

Fig.7 The joint timing simulation diagram of 3-section A/D data

FPGA 控制模块在完成了模数转换芯片控制的同时, 还需要进行数字信号的数据重组与缓存工作. 三段数据根据 CIS 分段长度分别为 432 字节、432 字节、576 字节, 在 FPGA 内部创建 3 个 SRAM 缓

冲区并行保存这三段数据. 在三段数据采集完成后再由 SDRAM 控制逻辑从 3 个 SRAM 缓冲区依次读出每段图像转换数据, 图 8 是 3 个 SRAM 分段数据拼接仿真图.

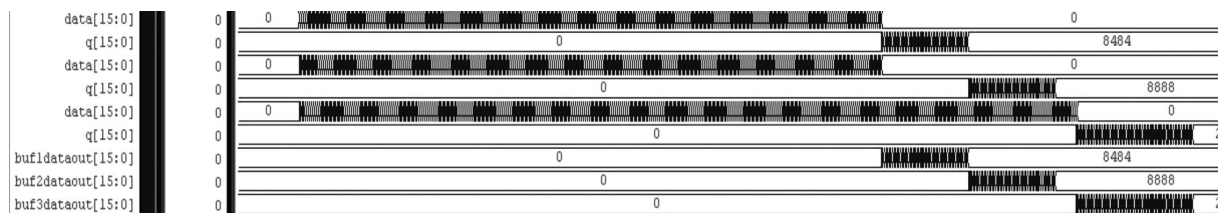


图 8 三段 SRAM 分段数据拼接仿真图

Fig.8 The joint timing simulation of 3-section data in SRAM

#### 4 纸币图像采集实时性分析

以第五套 100 元人民币为例, 每张纸币长 15.5 cm, 宽度 7.7 cm. 一张纸币图像采集每行 1 440 像素×500 行的数据. CIS 采集时序按图 4 实现.

一行 1 440 像素分为 432、432、576 三段, 采用并行采集方式, 每行正式光照转换在等待 64 个采样周期后开始, 每个像素在一个周期内完成光电转换. CIS 采集时钟频率为 8 MHz, 即周期为 0.125  $\mu$ s, 取最长一段所需采集时间作为一行的采集时间为:  $t_1 = 64 \times 0.125 \mu\text{s} + 576 \times 0.125 \mu\text{s} = 8 \mu\text{s} + 72 \mu\text{s} = 80 \mu\text{s}$ .

CIS 采集的每一个像素数据被 24 MHz 的 A/D 转换器同时进行模数转换, 并存放于 FPGA 内部的 SRAM 中, 因 A/D 转换速度刚好是 CIS 采集速度的 3 倍, 所以在 CIS 每个像素采集的同时可并行

进行 A/D 模数转换, 从图 6 可以看出转换延时只有 3 个 CIS 采样周期, 即  $3 \times 0.125 \mu\text{s} = 0.375 \mu\text{s}$ . 内部 SRAM 缓存数据由 100 MHz 的 SDRAM 控制器读走所需要的时间大约为  $0.01 \mu\text{s} \times 1 440 = 14.4 \mu\text{s}$ . 因此 CIS 采集之后每行数据的重组和缓存时间大约为  $0.375 \mu\text{s} + 14.4 \mu\text{s} = 14.775 \mu\text{s}$ .

由于本系统采用 FPGA 技术实现 CIS 采集控制、A/D 模数转换控制及 SDRAM 读写控制, 模块之间的数据以并行的方式进行传递, 每行数据的重组和缓存时间 14.775  $\mu$ s 可在 CIS 光照等待时间 8  $\mu$ s 中并行进行并将行等待适当延长, 这样一行 1 440 像素数据的采集、A/D 转换、重组、缓存时间为:  $t_2 = 14.775 \mu\text{s} + 72 \mu\text{s} = 86.775 \mu\text{s}$ .

一张纸币 500 行数据处理所需时间为  $t_3 = 86.775 \mu\text{s} \times 500 = 43 387.5 \mu\text{s} \approx 43.39 \text{ ms}$ . 1 min 能采

集处理的纸币数量为  $N=60\ 000\ \text{ms}/43.39\ \text{ms} \approx 1\ 382$  张。

因此,采用本系统进行纸币图像采集可以实现 1 min 采集约 1 382 张纸币图像,具有很好的实时采集效果。

## 5 结 语

采集方法在以 Cyclone II 系列的 EP2C35F484C8N 芯片为 FPGA 控制芯片实验板上进行了实物验证,可以采集到清晰的纸币图像数据。

本文选用高效的 CIS 光电传感器采集纸币图像数据,利用 FPGA 并行控制技术实现了纸币图像采集与缓存功能,为纸币清分系统实现纸币真伪的辨别、纸币分类、残币识别、纸币冠字号提取等功能提供实时清晰的纸币图像数据。

## 致 谢

国家自然科学基金委员会和湖北省教育厅为本研究提供资金资助,特此感谢!

## 参考文献:

[1] 马继刚. 新旧版第五套人民币防伪特征的比较研究

[J]. 中国人民公安大学学报:自然科学版,2006,12(1): 46-51.

MA Ji-gang. The security features comparison between new and old version of the fifth set of RMB[J]. Journal of Chinese People's Public Security University: Science and Technology, 2006,12(1):46-51.(in Chinese)

[2] 宋恩雨. 基于 CIS 传感器的纸币鉴伪与清分系统研究[D]. 青岛: 山东科技大学, 2007.

SONG En-yu. Study of paper currency discrimination and sort system based on CIS sensor[D]. Qingdao: Shandong University of Science and Technology, 2007. (in Chinese)

[3] 杨林楠, 李红刚, 张丽莲, 等. 基于 FPGA 的高速多路数据采集系统的设计[J]. 计算机工程, 2007, 33(7): 246-248.

YANG Lin-nan, LI Hong-gang, ZHANG Li-lian, et al. Design of high speed multichannel data gathering system based on FPGA[J]. Computer Engineering, 2007, 33(7):246-248.(in Chinese)

[4] 程开富. 接触式图像传感器的发展与应用[J]. 国外电子元器件, 2002, 20(6): 62-65.

CHENG Kai-fu. Development and application of contact image sensor[J]. International Electronic Elements, 2002, 20(6):62-65. (in Chinese)

# Real-time acquisition method of photoelectric images in banknote sorting system

ZOU Lian-ying, JI Hui, ZHOU Ying, YU Shang-ren

School of Electrical and Information Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

**Abstract:** The functions of banknote photoelectric conversion, analog to digital conversion and data cache were performed by field programmable gate array parallel technology. According to the collected images, banknote sorting system can realize authenticity recognition, banknote classification, worn coin distinguish and crown font extraction. The voltage signals of banknote's light-sensing image were acquired with a three-section and multi-source contact image sensor. After analog to digital conversion, three-section data were spliced into one line, and 500 lines were spliced into a image saved in cache. Through the simulation and the experimental verification of banknote image acquisition board, about 1 382 pieces of banknote images are achieved in a minute. It proved that this method has a good effect of real-time acquisition.

**Keywords:** banknote sorting system; contact image sensor; real-time acquisition; field programmable gate array

本文编辑: 苗 变

# 线性空间映射解析相量法

常翠芝

武汉工程大学电气信息学院,湖北 武汉 430205

**摘要:**从线性空间映射的角度对相量法进行解析,并结合香农观点解析了相量法的本质,分析了如何用复数来表征一个正弦曲线,指出了正弦空间和相量空间(复数空间)的一一映射关系,在此基础上通过相量变换,将复杂的正弦函数运算转化为简单的复数运算,简化了正弦电路的微分方程的求解和正弦函数的计算过程.教学实践证明,应用这种解析方法加深了学生对相量法和相关概念的理解程度;更重要的是理解这种空间变换不仅有助于掌握相量法这个数学算法,更在于对创造性思维的启发.

**关键词:**相量法;线性空间;映射

**中图分类号:**TM11

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2015.05.014

## 0 引言

相量法自 1893 年由德国人 C.P. 斯坦梅茨提出后,得到广泛应用.它的提出是电气发展史上的一个里程碑,巨大地推动了电路理论快速发展,对 19 世纪 80 至 90 年代交流电的普及起到了决定性作用,促使交流设备迅速商品化<sup>[1]</sup>.作为正弦交流线性电路与系统分析中的一个不可取代的算法,相量法已成为学习电类课程必须掌握的重要内容.它避免了繁琐的微分方程求解和时域中三角函数的计算,但是对于这个方法,很多教材阐述得不够详细,初学者很难理解其含义和本质,容易一知半解,从而导致一些概念混淆不清,字母符号使用混乱,故相量法一直是电类基础课教学的重点难点,那么如何让学生理解这一方法并灵活应用,并且从这一方法得到一些启发,是教学中应特别注意的问题.教学实践证明从线性空间和映射的角度来解析相量法,有助于学生掌握此方法并理解其与正弦函数的联系与区别.

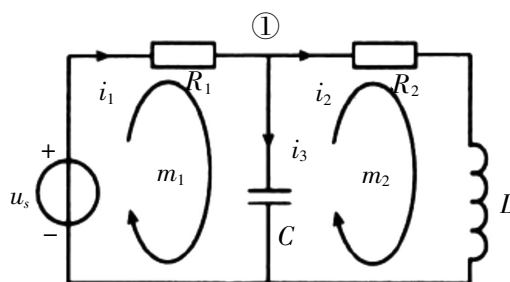
## 1 两个线性空间的映射

和直流电路相比,正弦交流电路最大的问题是繁复的计算.

### 1.1 问题的提出

在线性正弦交流电路中,基尔霍夫定律和复杂电路的基本分析方法仍然适用,所以分析起来和直流电路一样,结合元件的伏安关系列方程组是不难

的,但是计算或者求解并不轻松,因为电路的激励是正弦形式,涉及到正弦函数的加减甚至乘除计算,例如下面电路图:



对于节点①以电流  $i_1$ 、 $i_2$  和  $i_3$  为变量列写基尔霍夫电流定律 KCL 约束方程:  $-i_1+i_2+i_3=0$ .

若已知电流  $i_1(t)=5\cos(314t+60^\circ)$ ,  $i_2(t)=-10\sin(314t+60^\circ)$ .则

$$i_3(t)=i_1(t)-i_2(t). \quad (1)$$

同样地,若已知上图中电源  $u_s=10\sqrt{2}\sin(314t+30^\circ)$  V,  $i_1=2\sqrt{2}\sin(314t+90^\circ)$  A, 那么这个负载网络的等效电阻(阻抗)

$$z=u_s/i_1=? \quad (2)$$

还是以上图为例,在角频率  $\omega$  的正弦电源激励下,含有  $R$ 、 $L$ 、 $C$  的线性电路达到正弦稳态时各处的电压、电流响应称为正弦稳态响应.应用经典法在分析求解时,根据基尔霍夫定律——KCL、KVL 及电路的伏安关系,对网孔  $m_1$  和  $m_2$  列写 KVL 方程:

$$\begin{aligned} R_1 i_1 + \frac{1}{C} \int i_3 dt &= u_s \\ R_2 i_2 + L \frac{di_2}{dt} - \frac{1}{C} \int i_3 dt &= 0 \end{aligned} \quad (3)$$

结合 KCL 约束方程,根据线性电路的性质和线性微分方程解的一般形式,则电路的某一正弦稳态响应(如电容电压  $U_c(t)$ )为  $y(t)$ ,可以将各个待求量化为如下一般形式:

$$a_n \frac{d^n y}{dt^n} + a_{n-1} \frac{d^{n-1} y}{dt^{n-1}} + \cdots + a_1 \frac{dy}{dt} + a_0 y(t) = f(t). \quad (4)$$

式(4)中  $a_0, a_1, \dots, a_n$  与元件参数和电路结构有关,  $f(t)$  与电路正弦激励有关。

式(4)的特解  $y_s(t)$  即为电路变量  $y(t)$  的正弦稳态响应。求解  $y_s(t)$  的经典方法是用待定系数法,根据线性电路的正弦性质,即同一线性电路的各响应和激励的频率相同,一般设  $y_s(t) = B \sin(\omega t + \Phi)$  为与激励相同频率的正弦量,代入到式(4)中,通过运算得到  $y_s(t)$  [2]。

显然,当  $n < 3$  时利用待定系数法还是较容易求解的,但是对于  $n > 3$  的高阶微分方程,求解的计算过程就很繁复了,而且容易出错。

## 1.2 两个线性空间及其映射

无论是对式(1)直接进行正弦函数加减运算,还是求解式(2)的除法运算以及式(4)的微分方程求解,其计算都是繁杂的,这时就需要一种形式简单又行之有效的计算方法,而相量法很好地解决了这个问题。但是很多初学者并不理解相量法的数学内涵或者推理过程,在应用过程中错误百出。

对于相量法本质的理解,可以从香农的经典论文中的阐述“The fundamental problem of communication is that of reproducing at one point either exactly or approximately a message selected at another point”(意思是通信的基本问题就是把一处的信息精确地或者大致地在另外一处再现出来) [3-4] 得到启发,数学上把这种“再现”称为变换或映射。这是一种空间变换的思想。

正弦量的信息量由周期  $T$  (或者频率  $f$ )、有效值(或者最大值)及初相位三要素反映出来。在线性电路中,各响应的频率不变,即与激励的频率一致。对任意线性电路的分析求解,实际只有两个要素未知,则解一定可以在一个二元空间内表示。而复数刚好也是一个二维空间,根据线性空间定义,复数和正弦函数显然是线性空间,故符合线性空间的同构条件,即这两个空间是一一映射的 [5]。

两个线性空间的映射如图1中所示。在正弦空

间两个或者多个元素直接计算比较麻烦,那么利用空间映射的方法将参与运算的元素投影(映射)到复数空间分别得到唯一对应的像,在复数空间实现相关运算,这个运算过程与原空间(正弦空间)运算相比要简单得多,运算所得结果再反投影(反射)到正弦空间里。由于两个空间是一一映射,反射结果是唯一的,即在正弦空间的元素(原像)有且唯一,这正是要求解的结果。这样就避免了直接在正弦空间计算的复杂过程了。由此可见相量法的本质就是利用两个空间的映射关系实现在复数空间运算的方法,而相量就是表示正弦量的复数。

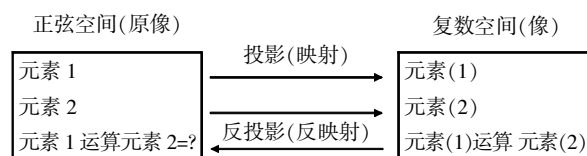


图1 两个线性空间的映射

Fig.1 Mapping between two linear space

在复数空间,复数的表示式有4种:代数式、三角函数式、指数式及极坐标式,这4种表示式根据欧拉公式可以相互转化,而在复平面上任一复数可与一有向线段——向量(矢量)对应,向量的长度对应正弦函数的最大值,向量与横轴的夹角与正弦函数的相位对应 [6-7]。

旋转的向量与正弦函数的对应关系如图2所示。图2可以直观的再现复数与正弦量的对应关系。将一在复平面上的一个长度为  $I_m$ 、初始位置与横轴(实轴)夹角为  $\theta$  按  $\omega$  角速度匀速旋转的有向线段——向量与最大值为  $I_m$ 、初相位是  $\theta$ 、角频率为  $\omega$  的正弦波在任意时刻一一对应,且旋转的向量在纵轴(虚轴)的投影为:  $I_m \sin(\omega t + \theta)$ , 包含了三个要素且正是正弦量的表达式。

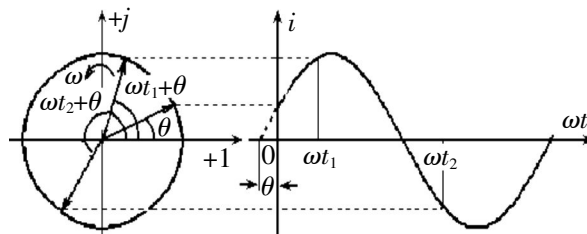


图2 旋转的向量与正弦函数的对应关系

Fig. 2 The corresponding relationship between the rotating vector and the sine function

当然  $\omega$  是已知量,在表达式中无需表示出来,也就不必参与运算,故只需作静态的向量运算,可取初始向量作运算,表征静态的向量在二维空间即可,如正弦量有效值二维空间可表示为  $\{I, \theta\}$ 。为了

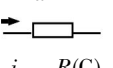
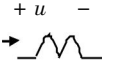
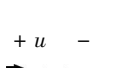
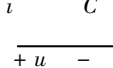
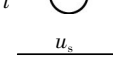
与中学所学的向量区分开来,这个与正弦量一一对应的特殊向量用相应的物理量的大写字母上面加一点来表示,并称之为相量.例如, $i(t)=\sqrt{2} I \sin(\omega t+\theta) \rightarrow j=I \angle \theta$  (有效值向量) 或  $i_m=I_m \angle \theta$  (最大值向量). 值得初学者注意的是,它们是不同的空间的对应关系,不能写成  $i(t)=j$  这样的等式.

## 2 复数空间的表示及运算

直流电路中介绍的各种对复杂线性电路的分析方法,在相量空间仍然适用.既然是在不同的空间表示,那么物理量的表示符号就不同,在时域(正弦)空间和复数(相量)空间,基尔霍夫定律和元件的伏安特性表示对应如表 1 所示.

表 1 两空间的关系式对比

Table 1 Contrast of formula in the two space

	时域表示	相量域表示	相量计算电路
电路定律	KCL KVL	$\sum i=0$ $\sum u=0$	$\sum j=0$ $\sum \dot{U}=0$
元件		$u=Ri$ $i=G u$	$\dot{U}_R=jR$ $\dot{I}_R=\dot{U}/G$
伏安特性		$u=L di/dt$ $i=\frac{1}{L} \int u dt$	$\dot{U}=jX_L \dot{I}$ $X_L=\omega L$
方程		$i=C \frac{du}{dt}$ $u=\frac{1}{C} \int i dt$	$\dot{U}=-jX_C \dot{I}$ $X_C=1/\omega C$
		$u=u_s$	$\dot{U}=\dot{U}_s$
		$i=i_s$	$\dot{I}=\dot{I}_s$

通过表 1 可以看出,在时域空间列写的微分方程,在向量域就变成代数方程了,前面的图例中,对应的相量空间方程为:

$$\begin{aligned}
 -i_1+i_2+i_3 &= 0 \\
 R_2 i_2+j\omega L i_2-\frac{1}{j\omega C} i_3 &= 0 \\
 R_1 i_1+\frac{1}{j\omega C} i_3 &= \dot{U}_s
 \end{aligned}$$

那么对相量空间列写的方程直接求解,求出的结果必然包含两要素,根据对应关系,再映射到时域,即求出瞬时值表达式.

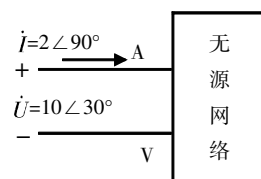
例如,已知正弦电流: $i_1(t)=2\sqrt{2} \sin(100\pi t+60^\circ)$  A,  $i_2(t)=3\sqrt{2} \sin(100\pi t+30^\circ)$  A, 试求  $i(t)=i_1(t)+i_2(t)$ .

在相量空间: $i_1(t)$ 、 $i_2(t)$  的有效值相量形式分别为  $j_1=2 \angle 60^\circ$  A、 $j_2=3 \angle 30^\circ$  A, 两相量之和

$$\begin{aligned}
 j &= j_1+j_2=(2 \angle 60^\circ+3 \angle 30^\circ) \text{ A} \\
 &=(1+j1.732+2.598+j1.5) \text{ A} \\
 &=(3.598+j3.232) \text{ A}=4.836 \angle 41.9^\circ \text{ A}
 \end{aligned}$$

故  $i(t)=4.836\sqrt{2} \sin(100\pi t+41.9^\circ)$  A

无源二端网络的等效阻抗也很好计算了,对式(2)求解则有  $Z=10 \angle 30^\circ/2 \angle 90^\circ=5 \angle -60^\circ \Omega$ .



特别值得注意的是,阻抗不是相量,而是普通的复数,即相量空间的两个相量之比(如电压相量与电流相量之比)不再是相量空间的相量,故其符号表示与相量符号不同.

## 3 结 语

相量法作为一种数学处理方法,其本质是不同的线性空间一一映射,文献[3]和文献[4]虽然也阐述了空间变换和映射,但是没有进一步说明两个空间实际是一一映射的关系.相量法对学生的要求是熟练掌握其运算规则,其实如果让学生理解其思想的本质,不仅有利于提高学生分析和解题的能力,更是对学生的思维提供一种创造性的启发,同时联想到拉普拉斯变换和 Z 变换,都是一种空间转换并设法在另一空间实现简单计算的数学算法,这对学生在以后的学习实践中提高解决问题的能力是一种极大的启示.

### 参考文献:

- [1] 张亮亮,雷银照.相量法历史上的三篇经典文献[J].电工技术学报,2013,28(1):94-96.  
ZHANG Liang-liang, LEI Yin-zhao. Three classical papers on the history of the phasor method [J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2013, 28(1): 94-96. (in Chinese)
- [2] 郭洪昌.相量法的产生与其科学性讨论[J].长春师范学院学报:自然科学版,2008,27(3):38-40.  
GUO Hong-chang. Discussion on the production of phasor method and its scientific nature [J]. Journal of



- Changchun Normal University: Natural Science, 2008, 27(3): 38–40. (in Chinese)
- [3] 陈希有, 盛贤君, 刘凤春. 相量与正弦量的数学变换原理[J]. 电气电子教学学报, 2007, 29(2): 36–39.  
CHEN Xi-you, SHENG Xian-jun, LIU Feng-chun. The math transformation principles between phasor and sinusoidal quantity[J]. Journal of Electrical & Electronic Education, 2007, 29(2): 36–39. (in Chinese)
- [4] 陆峰, 于舒娟, 周井泉. 基于空间变换的相量法分析[J]. 现代电子技术, 2009(15): 78–79, 82.
- LU Feng, YU Shu-juan, ZHOU Jing-quan. Analysis of phasor based on space transform[J]. Modern Electronics Technique, 2009(15): 78–79, 82. (in Chinese)
- [5] 杨明, 刘先忠. 矩阵论[M]. 2 版. 武汉: 华中科技大学出版社, 2005.
- [6] 黄元峰, 刘晓静, 高玉良. 电工电子技术[M]. 北京: 人民邮电出版社, 2011.
- [7] DORF R C, SVOBODA J A. Introduction to electric circuits [M]. 5th edition. Hoboken, New Jersey, UAS: John Wiley & Sons, Inc, 2001.

## Analyzing phasor method based on linear space mapping

*CHANG Cui-zhi*

School of Electrical and Information Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

**Abstract:** We analyzed the phasor method based on linear mapping space combining with the views of Shannon to reveal its essence, meanwhile we explored the way to characterize a sine curve with a complex number, and proposed the one-to-one mapping relation between the sinusoidal space and phasor space. The cumbersome sinusoidal calculation was converted into the simple complex calculation, which simplifies solving differential equation of sinusoidal circuit and sine function; teaching practice proves that this analytic method improves the students' understanding level to the phasor method and related concepts; more importantly, understanding the transformation between the two spaces not only helps the students master the phasor method as a mathematical algorithms, but also inspires their creative thinking.

**Keywords:** phasor method; linear space; mapping

本文编辑: 苗 变

文章编号:1674-2869(2015)05-0074-05

# 大数据下中文期刊论文被引分析

朱丽君<sup>1</sup>, 陈金芳<sup>2</sup>

1. 武汉工程大学图书馆, 湖北 武汉 430074;

2. 绿色化工过程教育部重点实验室(武汉工程大学), 湖北 武汉 430074

**摘 要:** 为了解中文期刊论文被引情况, 用文献计量学的方法对 2006~2014 年中国知网数据库收录的武汉工程大学期刊论文进行统计, 分别从年度被引分布、被引频次对比及《武汉工程大学学报》被引情况等方面进行了系统分析, 发现中文期刊论文被引率为 62.91%, 篇均被引频次 2.76 次。不同类型、不同学科领域被引用情况不同, 反映出武汉工程大学在相关领域研究中的影响力不断提升, 科研投入和人才引进战略逐渐收到实效。但自 2012 年以来, 被引率递减加大, 零被引篇数增多, 需要制定相应鼓励政策, 重视期刊论文被引率, 进一步提高论文质量。

**关键词:** 被引率; 被引频次; 期刊论文

**中图分类号:** G353.1

**文献标识码:** A

**doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2015.05.015

## 0 引 言

在期刊论文文献体系中, 论文之间并不是孤立存在的, 而是通过研究者之间相互交流、借鉴、参照、继承、质疑产生联系, 形成引文, 产生被引率。美国学者 Markusov<sup>[1]</sup>和 Smart 等<sup>[2]</sup>先后在 1973 年和 1981 年提出“被引率”这一概念。Van Campenhout<sup>[3]</sup>提出论文被引率与同行公认的其它指标高度相关。由此, 被引率渐渐成为论文质量高低的参照点, 并成为人们关注的重要参考标志。一般来说, 被引率是指该期刊前 5 年发表论文在统计当年被引论文篇数/该期刊前 5 年发表论文篇数。被引率反映了期刊论文被利用的情况, 被引率越大, 反映期刊论文的被利用率越高。同时反映着科技期刊所载论文的学术价值、资料价值和适用价值。

随着大数据时代的到来, 在数据处理的理念上发生了三大转变: 一是统计全部数据而不是抽样数据, 二是数据要及时有效而不是绝对精准, 三是更注重揭示相关关系而不是探究因果关系<sup>[4]</sup>。大数据的核心是预测, 即根据全面的数据预估未来事情的发展趋势<sup>[5]</sup>。基于此, 笔者以武汉工程大学发表的中文期刊论文被引数据为例, 探讨武汉工程大学中文期刊论文被引变化态势, 找寻提升被引率的对策。

## 1 统计说明及方法

自 2006 年 2 月更名为武汉工程大学后, 其论

文发文量稳步增长, 论文整体呈现出化工特色、多学科特色、时代特色和地域特色<sup>[6]</sup>。笔者对武汉工程大学 2006~2014 年所发表的中文期刊论文被引情况进行统计, 并分析被引年度分布、被引频次比较及《武汉工程大学学报》被引数据。

### 1.1 统计范围

本文的主要统计范围为 2006~2014 年发表于正式公开期刊上的以武汉工程大学为作者单位的所有中文期刊论文, 且会议论文和论文集不在统计范围之内。

### 1.2 数据来源

笔者以中国知网 (China National Knowledge Infrastructure, 简称: CNKI) 的中国学术期刊网络出版总库 (China Academic Journal Network Publishing Database, 简称: CAJD) 所收录的 2006~2014 年中文期刊论文为统计数据源。

### 1.3 统计方法

进入中国知网 <http://www.cnki.net/>, 选择资源总库下的中国学术期刊网络出版总库, 使用高级检索, 在时间限定中输入 2006~2014 年, 并在作者单位中输入“武汉工程大学”, 将检索结果依据“被引”进行排序统计。

### 1.4 统计时间

本文各种数据统计时间以 2015 年 3 月 12 日前的“中国知网”中国学术期刊网络出版总库的数据为例。

1.5 相关定义

通常被引率是按学科来区分,如果按单位区分可靠度就会降低.但本文是在大数据背景下统计,只作预测和趋势.因此本文在分析中用到的被引篇数、被引率和篇均被引频次等多个文献计量指标均指某时期数据,即被引率是指武汉工程大学某时期论文的被引篇数÷某时期论文总篇数×100%;篇均被引频次是指武汉工程大学某时期论文被引频次÷某时期论文总篇数.

2 统计结果分析

2.1 论文被引的年度分布

在 2006~2014 年间,武汉工程大学共发表中文期刊论文 9 321 篇,被引篇数 5 864 篇,被引率为 62.91%,被引频次为 25 752 次,篇均被引频次 2.76 次,如表 1 所示.由表 1 可知,论文总量在逐年稳步缓慢上升;被引篇数在 2010 年达到最高点的 870 篇后,从 2012 年开始加大了下降的幅度;被引频次也出现同样现象.

表 1 武汉工程大学论文被引年度分布表

Table 1 Annual citation distribution of papers published by Wuhan Institute of Technology

年份	论文篇数/篇	被引篇数/篇	被引率/%	被引频次/次	篇均被引频次/次
2006	722	584	80.89	3 718	5.15
2007	1 007	831	82.52	4 718	4.69
2008	926	762	82.29	4 420	4.77
2009	1 056	836	79.17	4 148	3.93
2010	1 113	870	78.17	3 591	3.23
2011	1 131	794	70.20	2 540	2.25
2012	1 069	637	59.59	1 697	1.59
2013	1 215	457	37.61	789	0.65
2014	1 082	93	8.60	131	0.12
合计	9 321	5 864	62.91	25 752	2.76

2.2 论文被引随时间变化情况

武汉工程大学中文期刊论文被引率为 62.91%,其中,2007 年论文被引率最高,2014 年论文被引率最低.随着论文发表后时间的推延,被引机会或被引频率均会增加,因此论文发表后时间长短不同,其论文被引率也不同,但这并不是绝对的.总体上是发表时间越久,被引率越高.发表时间越近的期刊论文被引用的机会越大,如表 2 所示.从表 2 中可以看出,在两个多月时间里,各年度论文被引篇数和被引频次均有变化.2007 年论文被引篇数增加了 5 篇,论文被引频次增加 145 次,而

2012 年论文被引篇数增加 44 篇,论文被引频次增加 232 次.从时间分布来看,并不是随着论文篇数的增加,其被引篇数也增长,2011 年论文总篇数达到 1 131 篇,但其被引篇数却只有 794 篇.对个体论文来说,其被引大多集中在发表后 5 年内,如果 5 年内没有被引用,则今后被引用的概率也不大<sup>[7]</sup>.一般来说,中文期刊自然科学基金论文发表后的前 4 年,是论文由零被引转向非零被引的关键时段<sup>[8]</sup>.另外,从《武汉工程大学学报》在 2007~2014 年间论文被引情况中也可以看出论文被引用多集中在发表后的 5 年内,如表 3 所示.

表 2 武汉工程大学论文被引短时变化表

Table 2 Citation changes in short term of papers published by Wuhan Institute of Technology

年份	论文篇数/篇	2015 年 1 月 5 日统计数		2015 年 3 月 12 日统计数	
		被引篇数/篇	被引频次/次	被引篇数/篇	被引频次/次
2007	1 007	826	4 573	831	4 718
2008	926	756	4 189	762	4 420
2009	1 056	821	3 899	836	4 148
2010	1 113	861	3 418	870	3 591
2011	1 131	757	2 258	794	2 540
2012	1 069	593	1 465	637	1 697
2013	1 215	377	570	457	789

表 3 《武汉工程大学学报》被引年度分布表

Table 3 Annual citation distribution of papers published by *Jorunal of Wuhan Institute of Technology*

年份	论文篇数/篇	被引篇数/篇	被引率/%	被引频次/次	篇均被引频次/次
2007	173	141	81.50	750	4.34
2008	211	177	83.89	1 012	4.80
2009	290	258	88.97	1 541	5.31
2010	335	290	86.57	1 461	4.36
2011	323	249	77.09	836	2.59
2012	209	151	72.25	333	1.59
2013	202	84	41.58	156	0.77
2014	183	25	13.66	34	0.19
总计	1 926	1 375	71.39	6 123	3.18

### 2.3 论文被引频次高低比较

不同的文献类型、引文窗口、期刊论文主题等都会对期刊论文的被引周期发生影响<sup>[9]</sup>。

笔者统计了 2006~2014 年间武汉工程大学中文期刊论文最高被引频次和最低被引频次,并统计了 2006~2014 年间《武汉工程大学学报》被引频次最高的前 10 篇论文,分别列于表 4 和表 5 中。

在 2006~2014 年度中,武汉工程大学中文期刊论文最高被引频次为 150 次,最低被引频次为 1 次。共有 5 864 篇论文被引用,其中有 1 738 篇论文仅被引用 1 次。2006 年最高被引频次为 150 次的论文为“国外主流写作理论对我国外语写作教学的启示”;2014 年最高被引频次为 8 次的论文是“MOOC 课程模式及其对高校的影响”。从年度最高

表 4 2006~2014 年度最高和最低被引频次对比列表

Table 4 Contrast between the highest and the lowest citation frequencies from 2006 to 2014

年份	最高被引 次数/次	论文题名	最低被引 数/次	最低被引 篇数/篇	零被引 篇数/篇
2006	150	国外主流写作理论对我国外语写作教学的启示	1	114	138
2007	55	超级电容器导电聚合物电极材料的研究进展	1	168	176
2008	95	煤矿安全监控系统的现状与发展趋势	1	129	164
2009	73	一种基于文件过滤驱动的 Windows 文件安全保护方案	1	207	220
2010	32	国外循环农业发展模式及启示	1	227	243
2011	26	房地产预警指标体系及综合预警方法研究	1	278	337
2012	19	考虑战略顾客行为时的供应链性能分析与协调	1	256	432
2013	10	MOOC 下的高职教育改革探索	1	285	758
2014	8	MOOC 课程模式及其对高校的影响	1	74	989

表 5 《武汉工程大学学报》被引频次最高的前 10 篇论文

Table 5 The top 10 papers of citation frequencies from *Journal of Wuhan Institute of Technology*

被引频次/次	题名	发表年份
37	上市公司内部控制信息披露质量实证研究	2009
36	武汉市大学生创业状况调查研究	2009
36	DC-DC 转换电路在光伏发电 MPPT 中的应用	2008
32	我国磷资源开发利用及趋势	2011
32	数字化校园建设中宿舍管理系统的设计与实现	2008
30	基于梁格法及板壳有限元法的立交桥空间分析	2008
29	基于虚拟化技术构建高校分布式云计算数据中心	2011
28	我国物流信息化状况及启示	2009
28	超声波辅助合成离子液体及其性能研究	2007
27	国外大学生职业发展与就业教育对我国高校的启示	2009

被引频次的这9篇论文内容特征看,多数是综述性论文,涉及外语教学、材料、煤矿安监、网络安全、循环农业、房地产预警、管理科学及教学改革等,其中MOOC网络学习模式尤其体现了当前的研究热点,也与我国乃至世界当前的技术发展有关。从表4中还可以看到,自2009年后,最低被引篇数均在200篇以上,零被引篇数也呈逐年上长趋势,但随着时间推移,这个动态数据会逐渐缩小的。

从《武汉工程大学学报》最高被引频次前10篇论文看,论文的发文时间也多集中在2008、2009和2011年间,其内容特点也多倾向于综述性或教学、就业相关。

### 3 结 语

a.统计结果表明,在2006~2014年,武汉工程大学发表的中文期刊论文被引率为62.91%。从年度被引率看,2007年最高,2014最低,2006~2011年被引率均高于平均被引率62.91%。2012年以后,被引率降为60%以下,而且每年递减较大,虽然发表时间越久,越有可能被引,被引率也就越高,但这并不是绝对的,比如2007年的被引率既高于2006年被引率,也高于2008年被引率。当然,不同学科,其被引率也不同。譬如,我国高被引科学家主要集中在化学、工程、材料科学领域<sup>[10]</sup>。文中的论文被引数据是年度平均值,只是代表了一种论文被引趋势,并不能明示具体学科的论文被引情况。

b.从期刊论文被引频次高低比较看,在2006~2014年共发文9321篇,其中被引用的5864篇,零被引用的3457篇。零被引用论文篇数占全部论文篇数37.09%。2004年英国学者Weale等<sup>[11]</sup>提出零被引率(non-cited rate)概念,作为一种期刊质量反向评价指标。杨利军等研究发现,零被引率与我国学者在写作时,参考文献偏向于引用非中文期刊类型的文献,而对中文期刊论文的引用不足有关<sup>[12]</sup>,这在某种程度上反映了国内目前缺乏科研自信的学术氛围,以为外文文献就是好文献,引用外文文献就能提高文章质量的盲从思维<sup>[13]</sup>,当然也与发文的时间周期、内容质量和研究热点有关。

1次引用频次的论文为1738篇,占被引篇数29.64%(近三分之一),占全部论文篇数18.65%。由此说明论文内容质量还需要进一步提高。

c.从年度最高被引频次看,最高被引频次的9篇论文既有共性又各有特色,其共性多呈现在论文的综述性质,其个性多与专业的普及性、发展性和时代的需求性有关,如外语教学、电极材料、煤矿

安全、网络安全、循环农业、房地产预警、企业管理等均体现了这些特性,尤其近来随着互联网发展而出现在MOOC网络学习模式,更是引起人们的广泛关注。因此,要想提高论文被引频次,在论文选题上应该首选紧跟时代热点,结合现实问题的综述性文章。

d.从《武汉工程大学学报》被引频次前10的论文来看,其多体现地域、单位特色及重点专业研究特色,被引论文发文的时间多在5年内,被引率保持逐年上升趋势。

e.虽然论文被引用客观地反映了其他作者对该文的认同,但不同类型的文章、不同学科领域,引用的情况也不一样。武汉工程大学被引用高的论文一方面反映出本校在相关领域研究中的影响力不断提升的事实,另一方面也反映本校近几年科研投入、人才引进、团队组建等方面所收到的实效。

f.不同学科领域、不同类型的文章,其引用的情况也不一样。在大规模数据背景下,对各个学科引用情况归一化处理后,平均来看引用得越多,说明关注度越高,在一定程度上也可以表明科研成果的水平越高。比如综述类文章引用率就比较高,人文科学引用往往比较少,且人文社科领域往往通过专著而非论文来体现学术水平<sup>[10]</sup>。从武汉工程大学年度最高被引频次论文和《武汉工程大学学报》最高被引频次前10篇论文来看,提高论文被引率的对策就是论文的内容要具有新颖性和时代性,研究要具备突破性,结论要具有数据证明性和区域行业通用性特点等,且类型多是“研究综述”、“发展趋势”等综述性的论文。另外,还需制定相应的被引率奖励政策,鼓励作者写出高质量的期刊论文。

### 致 谢

感谢武汉工程大学图书馆对本文的数据支持!

### 参考文献:

- [1] MARKUSOV V A. Comparative study of citation rates of Soviet scientific and technical publication[J]. Nauchno-Tekhnicheskaya Informatsiya Seriya, 1973(1):27-31.
- [2] SMART J C, ELTON C F. Structural characteristics and citation rates of education journals[J]. American Educational Research Journal, 1981, 18(4):399-413.
- [3] VAN CAMPENHOUT G, VAN CANEGHEM T. Article contribution and subsequent citation rates: evidence from European accounting review[J]. European Accounting Review, 2010, 19(4):837-855.
- [4] [英] 维克托·迈尔-舍恩伯格, 肯尼思·库克耶. 大数

- 据时代:生活、工作与思维的大变革[M]. 盛杨燕,周涛,译.杭州:浙江人民出版社,2013:17-18,94.
- [5] 柴英,马婧.大数据时代学术期刊功能的变革[J]. 编辑之友,2014(6):28-31.
- [6] 朱丽君. 学科发展对发文量的影响[J]. 武汉工程大学学报,2011,33(12):99-103.
- ZHU Li-jun. Influence of discipline development on the number of published paper[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2011, 33(12):99-103. (in Chinese)
- [7] 盖双双,张诗乐,刘雪立,等. 论文被引率在科技期刊评价中的地位 and 作用——基于 36 种 SCI 眼科学期刊问卷调查的实证研究[J]. 中国科技期刊研究, 2014, 25(1):39-43.
- GAI Shuang-shuang, ZHANG Shi-le, LIU Xue-li, et al. Roles of papers cited rate in scientific journal evaluation: empirical study based on the questionnaire of 36 ophthalmologic journals on the SCI database[J]. Chinese Journal of Scientific and Technical Periodicals, 2014, 25(1):39-43. (in Chinese)
- [8] 董建军. 中国知网收录的国家自然科学基金论文的被引情况分析[J]. 中国科技期刊研究, 2012, 23(5): 776-778.
- DONG Jian-jun. Citation analysis of papers sponsored by National Natural Science Foundation of China in CNKI[J]. Chinese Journal of Scientific and Technical Periodicals, 2012, 23(5):776-778. (in Chinese)
- [9] 董建军,盛丽娜,郑成铭,等. 期刊年被引论文率对期刊评价作用的探讨[J]. 中国科技期刊研究, 2014, 25(8):1000-1004.
- DONG Jian-jun, SHENG Li-na, ZHENG Cheng-ming, et al. Effect of cited paper rate per year on journal evaluation[J]. Chinese Journal of Scientific and Technical Periodicals, 2014, 25(8):1000-1004. (in Chinese)
- [10] 齐芳. 如何看待全球高被引用率排名——访中科院文献情报中心张晓林研究员[N]. 光明日报, 2014-8-18(6).
- [11] WEALE A R, BAILEY M, LEAR P A. The level of non-citation of articles within a journal as a measure of quality: a comparison to the impact factor[J]. BMC Medical Research Methodology, 2004(4):14-21.
- [12] 杨利军,万小渝. 引用习惯对我国期刊论文被引频次的影响分析——以情报学为例 [J]. 情报科学, 2012, 30(7):1093-1096.
- YANG Li-Jun, WAN Xiao-Yu. The impact of cite habits to the citations of journal articles in china: A case study of information science[J]. Information Science, 2012, 30(7):1093-1096. (in Chinese)
- [13] 孔朝霞, 陈璐. 引用习惯对中文期刊零被引率的影响分析——以《中国医学科学院学报》10 年载文为例[J]. 科技与出版, 2013, 32(6):126-129.

## Citation analysis on Chinese periodicals under big data

ZHU Li-jun<sup>1</sup>, CHEN Jin-fang<sup>2</sup>

1. Library, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Key Laboratory of Green Chemical Process (Wuhan Institute of Technology), Ministry of Education, Wuhan 430074, China

**Abstract:** The papers of Chinese periodicals of Wuhan Institute of Technology in CNKI from 2006 to 2014 were selected to study the citation situation, including annual cited rates distribution, citation frequencies and contrast on cited rates. The results show that the cited rate is 62.91% and the average cited frequency per paper is 2.76. This indicated an improvement of academic impact and a great effect of talent introduction and scientific research input of Wuhan Institute of Technology. However, cited rates have decreased and non-cited rates have increased since 2012, which calls for relevant policy-making, attaching great importance to cited rates and journal quality improvement.

**Keywords:** cited rates; citation frequency; periodicals

本文编辑: 苗 变