

文章编号:1674-2869(2015)08-0001-05

# 帷幕注浆工程质量模糊综合评价模型

李元松<sup>1</sup>, 吴春华<sup>2</sup>, 段鑫<sup>1</sup>, 李洋<sup>1</sup>, 董开源<sup>2</sup>

1. 武汉工程大学资源土木工程学院, 湖北 武汉 430074;

2. 黄石市矿山安全检测检验所, 湖北 黄石 435000

**摘要:**帷幕注浆工程质量验收指标与工作过程具有模糊性与不确定性, 现有的单因素评价或多因素混合评价都难以给出定量结论, 提出运用模糊综合评价方法。基于模糊决策理论, 尝试将帷幕注浆工程质量的影响因素进行分类并量化, 根据专家经验与影响因子的特点, 选用对应的隶属函数, 应用层次分析法确定权重系数, 建立帷幕注浆工程质量的定量评价模型, 并将该模型用于大冶矿带3个典型岩溶矿床帷幕注浆堵水工程的质量评价与鉴定, 结果与抽水试验和后期运营状态具有高度的一致性。

**关键词:**岩溶矿床; 地下水防治; 帷幕注浆; 工程质量; 评价模型

中图分类号: TU 443

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2015.08.001

## 0 引言

帷幕注浆堵水方法因其既能有效堵水, 又能保护地下水资源、防止地面塌陷等地质环境灾害, 符合国家安全、环保、可持续发展战略, 应用越来越广泛, 尤其是深埋矿产资源的开发。我国大多数富水岩溶矿床的开采, 均或多或少使用了帷幕注浆技术进行地下涌水的封堵与阻隔<sup>[1-4]</sup>。然而, 帷幕注浆工程具有典型的隐蔽工程特点, 其工程施工质量检查和效果评价一直是困扰工程界的难题, 现有的单因素评价或多因素混合评价都难以给出定量结论<sup>[5-7]</sup>。笔者认为, 工程质量的好坏具有一定的模糊性, 影响工程质量的因素也具有模糊性。模糊数学可以不考虑这些因素的作用过程, 而根据已有工程质量评估的专家经验, 量化各影响因素的权重, 通过模糊运算得出定量评价结果。本文试图应用模糊综合评价理论, 结合多个溶岩矿山帷幕堵水工程质量检测评定实践, 建立帷幕注浆工程质量综合评价模型, 以供类似注浆工程质量检测鉴定时参考。

## 1 模糊综合评价基本理论

### 1.1 基本步骤

**a. 构造影响因素集**  $X = \{x_1, x_2, \dots, x_m\}$ , 评语集  $Y = \{y_1, y_2, \dots, y_n\}$ 。对集  $X$  中的因素  $x_i (i=1, 2, \dots, m)$  做单因素评判, 确定  $x_i$  对  $y_j (j=1, 2, \dots, n)$  的隶属度  $r_{ij}$ , 由此得出第  $i$  个因素  $x_i$  的单因素评判集  $r_i = (r_{i1},$

$r_{i2}, \dots, r_{in})$ 。

**b. 确定隶属函数。**根据工程经验, 确定相应的隶属度计算方法及相应公式。

**c. 根据隶属函数构建模糊评判矩阵  $R$ 。**

$$R = \begin{bmatrix} r_{11} & r_{12} & \cdots & r_{1n} \\ r_{21} & r_{22} & \cdots & r_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ r_{m1} & r_{m2} & \cdots & r_{mn} \end{bmatrix}$$

$R$  为论域  $X$  到论域  $Y$  的一个模糊关系,  $r_{ij}$  表示因素对抉择等级  $y_j$  的隶属度。

**d. 确定权重向量  $W$**  主要有层次分析法(AHP)和统计方法<sup>[8-9]</sup>。记为  $W = \{w_1, w_2, \dots, w_n\}$ ,  $\sum_{i=1}^n w_i = 1$ ,  $w_i \geq 0$ 。本文采用第一种方法, 根据判断矩阵, 求出  $R$  的最大特征根所对应的特征向量, 即权重向量  $W^{[10]}$ 。

**e. 一致性检验。**由矩阵  $R$  求出的  $W$  是否合理, 还需按式(1)进行随机一致性检验。

$$CR = CI / RI \quad (1)$$

式(1)中:  $CR$  为一致性比率;  $CI$  为一致性指标; 由式(2)计算:

$$CI = \frac{1}{m-1} (\lambda_{\max} - m) \quad (2)$$

其中:  $\lambda_{\max}$  为判断矩阵的最大特征根, 其值按式(3)计算:

$$\lambda_{\max} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \frac{(RA)_i}{a_i} \quad (3)$$

收稿日期: 2015-04-30

作者简介: 李元松(1964-), 男, 湖北应城人, 教授, 博士。研究方向: 岩土工程领域的教学与研究工作。

式(3)中,  $m$  为  $R$  的阶数,  $RI$  为  $R$  的平均随机一致性指标, 由随机试验确定,  $RI$  取值见表 1<sup>[11]</sup>.

表 1 层次分析法的平均随机一致性指标值  
Table 1 Mean random consistency index of AHP

$M$	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$RI$	0.58	0.90	1.12	1.24	1.32	1.41	1.45	1.49	1.51

当  $CR < 0.1$  时, 即认为  $R$  的一致性良好, 说明权数分配是合理的; 否则, 就需重构  $R$ , 直至取得一致性为止.

f. 进行模糊综合评判. 考虑权值分配, 则综合评判模型为:

$$\begin{aligned} \underline{B} &= \underline{W} \cdot \underline{R} = \{b_1, b_2, \dots, b_n\} \\ b_j &= (w_1 \otimes r_{1j}) * (w_2 \otimes r_{2j}) * \dots * (w_m \otimes r_{mj}), (j=1, 2, \dots, n) \end{aligned} \quad (4)$$

式(4)中  $\otimes$  为模糊“与”运算,  $*$  为模糊“或”运算.  $B$  称为评语集  $Y$  上的模糊子集,  $b_j (j=1, 2, \dots, n)$  为等级对  $y_j$  综合评判所得模糊子集  $B$  的隶属度.

## 1.2 模糊合成运算模型

模糊合成运算理论方法很多, 实际应用经常采用如下几种模型.

### a. $M(\wedge, V)$ 模型.

在模型  $M(\otimes, *)$  中用取小运算  $\wedge$  代替  $\otimes$ , 用取大运算  $V$  代替  $*$ , 则

$$b_j = \bigvee_{i=1}^m (w_i \wedge r_{ij}) = \max [\min (w_1, r_{1j}), \min (w_2, r_{2j}), \dots, \min (w_m, r_{mj})], (j=1, 2, \dots, n) \quad (5)$$

这种模型的特点是运算简单, 不足方面是只考虑了主因素, 忽略次要信息.

### b. $M(\cdot, V)$ 模型.

即用乘法  $\cdot$  代替  $\otimes$ , 用取大运算  $V$  代替  $*$ , 则

$$b_j = \bigvee_{i=1}^m (w_i r_{ij}) = \max (w_1 r_{1j}, w_2 r_{2j}, \dots, w_m r_{mj}), (j=1, 2, \dots, n) \quad (6)$$

这是  $M(\wedge, V)$  模型的改进型, 它与  $M(\wedge, V)$  的区别是用乘法代替“ $\wedge$ ”, 其优点是它兼顾了所有因素, 乘法运算不丢失信息.

### c. $M(\wedge, \otimes)$ 模型.

$$b_j = \otimes_{i=1}^m (w_i \wedge r_{ij}) = \min [1, \sum_{i=1}^m \min (w_i r_{ij})], (j=1, 2, \dots, n) \quad (7)$$

与  $M(\wedge, V)$  接近, 但比  $M(\wedge, V)$  更为精细, 由此得到的评判结果在一定程度上反映了非主要指标.

### d. $M(\cdot, \oplus)$ 模型.

即用乘法  $\cdot$  代替  $\otimes$ , 用算子  $\oplus$  代替  $*$ , 则

$$b_j = \oplus_{i=1}^m w_i r_{ij} = \min (1, \sum_{i=1}^m w_i r_{ij}), (j=1, 2, \dots, n) \quad (8)$$

该模型的特点是以权重大小均衡兼顾所有因素, 体现出整体综合特性.

### e. 模型 $V-M(\cdot, +)$

即用普通实数乘法  $\cdot$  代替  $\otimes$ , 用有界算子  $+$  代替  $*$ , 则

$$b_j = \sum_{i=1}^m w_i r_{ij}, (j=1, 2, \dots, n) \quad (9)$$

运算时  $w_i$  必须归一化. 该模型的特点是既考虑了所有因素的影响, 同时保留了单因素评判的全部信息.

## 2 帷幕工程质量评价模型

### 2.1 评价因子的选择

影响帷幕注浆工程质量的因素众多, 包括水文地质因素、设计因素、注浆材料、施工工艺和施工管理等. 如果不加区分, 问题就变得相当复杂. 只有抓住主要矛盾, 放下次要因素, 问题才得以简化. 据此, 选择工程质量评估中常见且有效的因素作为评价因子:

a. 质量保证资料的完整性. 根据相关质量检验标准, 资料的完整程度分为三个等级, 评定标准:

- 1) 所用材料质量检验结果;
- 2) 材料配比和试验数据;
- 3) 隐蔽工程施工的详细记录;
- 4) 质量控制指标的试验记录及试验报告;
- 5) 施工过程中异常情况记录及其影响分析;
- 6) 发生质量事故, 经处理后, 达到设计要求的认可证明材料等.

上述 1-6 项完整者为 I 级, 优; 1-2 项不完整者为 II 级, 合格; 缺项或 3 项及以上资料不全者划为 III 级, 不合格.

### b. 帷幕设计参数.

- 1) 帷幕轴线地址;
- 2) 帷幕型式;
- 3) 幕墙厚度;
- 4) 扩散半径;
- 5) 钻孔间距.

上述 1-5 项符合设计要求者为 I 级, 优; 1 项不符合设计要求者为 II 级, 合格; 2 项及以上不符合设计要求者为 III 级, 不合格.

### c. 注浆施工.

单孔质量: 1) 钻孔质量; 2) 注浆材料、配比及浓度变换; 3) 注浆压力; 4) 结束标准. 其中 4 项均符合设计要求者为 I 级; 1 项及以上不符合设计要求者为 II 级.

整体质量: 90% 钻孔质量为 I 级者, 优良, 80%

钻孔质量为 I 级者评为合格,否则不合格。

#### d. 压水试验.

检查孔压水试验:1) 透水率  $\leq 3 \text{ lu}$  为 I 级; 2) 透水率  $3 \sim 5 \text{ lu}$  为 II 级; 3) 透水率  $> 5 \text{ lu}$  为 III 级。

90% 以上的压水段为 I 级者为优良; 80% 压水段为 I 级者, 或 90% 以上压水段为 II 级或以上者为合格, 否则不合格。

e. 钻孔岩芯 R.Q.D 值 R.Q.D 值大于 75% 为 I 级; 50%~75% 为 II 级; 30%~50% 为 III 级; 小于 30% 为 IV 级。

所有检查钻孔 R.Q.D 值, 评为 I 级超过总数 90% 的为优良; 70% 为 I 级者, 或 80% 以上钻孔 R.Q.D 值为 II 级者为合格, 否则不合格。

#### f. 结石体质量.

1) 结石体抗压强度  $\geq 10 \text{ MPa}$  为 I 级, 否则为 II 级; 2) 渗透系数  $\leq 10^{-7} \text{ m/d}$  为 I 级, 否则为 II 级。

90% 结石体为 I 级者判为优良, 80% 结石体为 I 级者判为合格, 否则不合格。

#### g. CT 检测试验.

1) 无大的断层、破碎带未被充填为 I 级; 否则为 II 级。

2) 无大的溶洞、或主径流带未被充填密实者为 I 级; 否则为 II 级。

上述两项均为 I 级者定为 I 级, 优良, 1 项评为 I 级者, 定合格, 否则不合格。

#### h. 抽水试验.

1) 堵水率达到设计要求者定为 I 级, 否则定为 II 级。

2) 抽水试验达到稳定流条件者定为 I 级, 否则定为 II 级。

上述两项均为 I 级者定为 I 级, 优良; 1 项评为 I 级者定为合格, 否则不合格。

#### i. 水位观测.

1) 水位变化无异常者定为 I 级, 否则定为 II 级。

2) 幕内外落差显著者定为 I 级, 否则定为 II 级。

上述两项均为 I 级者定为 I 级, 优; 1 项评为 I 级者定为合格, 否则不合格。

因此, 选取上述 9 种因素作为评价因子, 建立评价因子模糊集合:

$$X = \{x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, x_7, x_8, x_9\}$$

工程质量分为优良、合格、不合格 3 个等级, 建立模糊集合:

$$Y = \{y_1, y_2, y_3\}$$

## 2.2 隶属度的确定

对于离散型变量隶属度的取值, 目前还没有普遍认可的确定方法, 主要根据专家经验, 结合工程情况评定, 可参考表 2 取值。

表 2 注浆工程质量相关因素隶属度

Table 2 Membership degree of factors related to grouting

评价因子	状态类别	隶属度 $\mu$		
		优良	合格	不合格
质量	I	0.7	0.25	0.05
保证	II	0.2	0.6	0.2
资料	III	0.0	0.2	0.8
帷幕设计	I	0.3	0.7	0.0
	II	0.0	0.5	0.5
帷幕施工	I	0.5	0.45	0.05
	II	0.15	0.6	0.25
检查孔压水试验	I	0.5	0.4	0.1
	II	0.2	0.4	0.4
结石体质量	I	0.5	0.4	0.2
	II	0.3	0.6	0.1
R.Q.D 值	I	0.5	0.4	0.1
	II	0.4	0.5	0.1
CT 检测	III	0.1	0.3	0.6
	I	0.5	0.4	0.1
抽水试验	II	0.0	0.5	0.5
	I	0.4	0.45	0.15
水位观测	II	0.0	0.5	0.5
	I	0.5	0.4	0.1

## 2.3 权重的确定

确定评价因素的权重有多种方法. 由于工程环境的复杂性和模糊性, 用数学模型确定评价因素的权重较为困难, 有时对工程地质、水文条件和帷幕所处的环境地质条件与施工技术条件分析不足而过分地依赖数学模型, 确定的权重可能不尽合理, 相反, 根据专家的经验判断, 其结论更为可靠. 本文评价主要 AHP 法确定权重, 是多位专家的经验判断结合数学模型, 通过运算确定权重, 是一种较为合理、可行的分析方法. 它强调人的思维判断在决策中的作用, 通过一定的模式规范决策思维过程, 适用于定性与定量因素相结合的工程决策问题. 帷幕注浆工程质量评价的层次分析法确定权重的矩阵打分见表 3.

## 2.4 综合评价模型

依据上述模糊综合评价理论, 结合多个帷幕注浆专家的工程经验, 得出如下帷幕注浆工程的评价参数与评价步骤:

表 3 评价因子矩阵打分表  
Table 3 Evaluation factor matrix

评价因子	资料	帷幕设计	施工	压水	结石体质量	R.Q.D 值	CT 检测	抽水	水位观测	$A_i$	一致性检验
资料	1	1/5	1/8	1/7	1/2	1/4	1/3	1/9	1/6	0.023	
帷幕设计	5/1	1	5/8	5/7	5/2	5/4	5/3	5/9	5/6	0.112	
施工	8/1	8/5	1	8/7	8/2	8/4	8/3	8/9	8/6	0.180	
压水	7/1	7/5	7/8	1	7/2	7/4	7/3	7/9	7/6	0.158	$CI=0.01$
结石体质量	2/1	2/5	2/8	2/7	1	2/4	2/3	2/9	2/6	0.045	$RI=1.45$
R.Q.D 值	4/1	4/5	4/8	4/7	4/2	1	4/3	4/9	4/6	0.089	$CR=CI/RI=0.0069<0.01$
CT 检测	3/1	4/5	3/8	3/7	3/2	3/4	1	3/9	3/6	0.068	满足
抽水	9/1	9/5	9/8	9/7	9/2	9/4	9/3	1	9/6	0.189	
水位观测	6/1	6/5	6/8	6/7	6/2	6/4	6/3	6/9	1	0.135	

- a.评语集={优良,合格,不合格};

b.因子集={资料,帷幕设计,施工质量,压水试验,结石体质量,R.Q.D 值,CT 检测,抽水试验,水位观测};

c.权重集合  $A=\{0.023,0.112,0.180,0.158,0.045,0.089,0.068,0.189,0.135\}$ ;

d.确定因素的隶属度,建立评判矩阵  $R$ ;

e.进行模糊运算,得出评判集  $B=A \cdot R$
- f.根据最大隶属度准则对帷幕注浆工程质量进行模糊综合评判.
- ### 3 工程应用

作者有幸参与了湖北大冶矿带几个典型岩溶矿床帷幕注浆工程质量验收评价,详细信息将另文介绍,收集到的数据按上述方法进行整理,结果如表 4 所示.

表 4 几个典型砂卡岩矿床帷幕注浆工程质量数据

Table 4 Grouting curtain engineering quality information of typical Karst water-filled deposits

评价因子	资料	帷幕设计	施工质量	压水试验	结石体质量	R.Q.D 值	CT 检测	抽水	水位观测
大红山	I 级	I 级	I 级	I 级	II 级	I 级	II 级	I 级	I 级
鲤泥湖	I 级	I 级	I 级	I 级	II 级	I 级	II 级	II 级	II 级
大志山	I 级	I 级	II 级	II 级	I 级	II 级	II 级	I 级	I 级

根据表 4 和表 2 选取评价因子的隶属度,形成的关系矩阵分别为:

$$R_1 = \begin{bmatrix} 0.7 & 0.25 & 0.05 \\ 0.3 & 0.7 & 0.0 \\ 0.50 & 0.45 & 0.05 \\ 0.5 & 0.4 & 0.1 \\ 0.3 & 0.6 & 0.1 \\ 0.5 & 0.4 & 0.1 \\ 0.0 & 0.5 & 0.5 \\ 0.4 & 0.45 & 0.15 \\ 0.5 & 0.4 & 0.1 \end{bmatrix}$$
$$R_2 = \begin{bmatrix} 0.7 & 0.25 & 0.05 \\ 0.3 & 0.7 & 0.0 \\ 0.5 & 0.45 & 0.05 \\ 0.5 & 0.4 & 0.1 \\ 0.3 & 0.6 & 0.1 \\ 0.5 & 0.4 & 0.1 \\ 0.0 & 0.5 & 0.5 \\ 0.0 & 0.5 & 0.5 \\ 0.0 & 0.5 & 0.5 \end{bmatrix}$$

$$R_3 = \begin{bmatrix} 0.7 & 0.25 & 0.05 \\ 0.3 & 0.7 & 0.0 \\ 0.15 & 0.6 & 0.25 \\ 0.2 & 0.4 & 0.4 \\ 0.4 & 0.5 & 0.1 \\ 0.0 & 0.5 & 0.5 \\ 0.0 & 0.5 & 0.5 \\ 0.5 & 0.4 & 0.1 \\ 0.5 & 0.4 & 0.1 \end{bmatrix}$$

按上述模型  $V$  计算质量评价集  $B$  分别为:

大红山: $B_1=(0.419,0.464,0.115)$ ;鲤泥湖: $B_2=(0.277,0.487,0.235)$ ;大志山: $B_3=(0.288,0.486,0.225)$ .

由最大隶属度准则,可以判断上述 3 个矿山帷幕注浆工程质量均为合格,相对而言,优良+合格的偏移值,大红山矿=0.883,鲤泥湖=0.764,大志山矿=0.774,大红山矿注浆效果更好. 根据后期的生产排水量,3 个矿山的平均帷幕堵水率分别达到 75%,71%和 72.5%,说明采用模糊评价模型能较为客观地反映注浆工程的整体质量和综合效果.

## 4 结 语

a. 模糊综合评价模型既能考虑专家的工程经验,又能通过数学推演给出定量结论,比较适合帷幕注浆工程这类涉及因素众多,难以定量分析的质量验收评价与鉴定问题,3个岩溶矿山大型帷幕注浆工程质量评价鉴定的实践表明,模糊综合评价模型是成功的。

b. 对于工程中经常出现的离散型变量,目前仍没有合适的方法确定其隶属度,专家确定法依赖专家的经验与判断力,需进一步的理论研究。

## 致 谢

感谢大志山矿业公司、鲤泥湖矿业公司、大红山矿业公司及中南基础工程公司提供项目经费支持及宝贵的原始资料!

## 参考文献:

- [1] 高建军,祝瑞勤,徐大宽.岩溶充水矿床帷幕注浆堵水技术研究[J].水文地质工程地质,2007(5):123-127.  
GAO Jianjun,ZHU Ruiqin,XU Dakuan. Re-discussion on plugging technique with curtain grouting in karst water filled ore deposits [J]. Hydrogeology&Engineering Geology, 2007(5):123-127.(in chinese)
- [2] 祝世平,王伏春,曾夏生.大红山矿帷幕注浆治水工程及其评价[J].金属矿山,2007(9):79-83.  
ZHU Shiping, WANG Fuchun, ZENG Xiasheng. Groundwater blockage by grouting curtain in Dahongshan mine and its evaluation[J].Metal Mine,2007(9):79-83.(in Chinese)
- [3] 韩贵雷,于同超,刘殿凤,等. 矿山帷幕注浆方案研究及堵水效果综合分析[J].矿业研究与开发,2010, 30(3):95-98.  
HAN Guilei,YU Tongchao,LIU Dianfeng,et al. Study on curtain grouting scheme and comprehensive analysis on its water plugging effect in zhongguan ironmine [J]. Mining R&D,2010,30(6):95-98.(in Chinese)
- [4] 陈静,王军. 岩溶矿区帷幕注浆截流效果的抽水试验法评价[J].采矿技术,2008,8(6):53-55.  
CHEN Jing, WANG Jun.The effect evaluation of water prevention after curtain grouting engineering in karst mine area using pumping test[J]. Mining Technology, 2008, 8(6): 53-55.(in Chinese)
- [5] 杨米加,陈明雄,贺永年. 注浆理论的研究现状与发展方向[J].岩石力学与工程学报,2001,20(6):839-841.  
YANG Mijia,CHEN Minxiong,HE Yongnian. Current research state of grouting technology and its development direction in future [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering,2001,20 (6):839-841.(in Chinese)
- [6] 张志沛,刘旭,徐汉民,等. 煤矿采空区注浆工程质量检测的试验研究 [J]. 岩土工程学报,2005, 27 (5): 604-606.  
ZHANG Zhipei, LIU Xu, XU Hanmin. Experimental studies on grouting quality examination of gob of coalmine[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2005, 27 (5):604-606. (in Chinese)
- [7] 李术才,张霄. 地下工程涌突水注浆止水浆液扩散机制和封堵方法研究 [J]. 岩石力学与工程学报,2011, 30(12): 2378-2395.  
LI Shucai,ZHANG Xiao. Research on mechanism of grout diffusion of dynamic grouting and plugging method in water inrush of underground engineering[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2011, 30(12): 2378-2395.(in Chinese)
- [8] 张国立,张辉,孔倩.模糊数学基础及应用[M].北京:化学工业出版社,2011:9.  
ZHANG Guli, ZHONG Hui,KONG Qian.Fuzzy mathematics foundation and its application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011:9.(in Chinese)
- [9] 李元松,陈文峰,李新平.基于模糊神经网络的边坡稳定性评价方法[J].武汉理工大学学报,2013, 35(1): 113-118.  
LI Yuansong,CHEN Wenfeng,LI Xinping.Satbility assessment of rock slope based on Fuzzy neural network [J].Journal of Wuhan University of Technology,2013, 35(1):113-118.(in Chinese)
- [10] 吴茂民. 边坡失稳灾害的模糊综合评估技术及其应用[D].福州:福州大学,2005.  
WU Maomin.Fuzzy synthetic assessment on disaster of slope instability and its application [D]. Fuzhou : Fuzhou University,2005.(in Chinese)
- [11] 黄建文,李建林,周宜红.基于 AHP 的模糊评判法在边坡稳定性评价中的应用[J].岩石力学与工程学报,2007,7 (增刊):2627-2632.  
HUANG Jianwen,LI Jianlin,ZHOU Yihong.Application of Fuzzy analysis based on AHP to slope stability evaluation[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering,2007,7(suopl.):2627-2632.(in Chinese)

文章编号:1674-2869(2015)08-0006-07

# 大志山注浆帷幕防治水工程大型抽水试验

李元松<sup>1</sup>, 吴春华<sup>2</sup>, 段鑫<sup>1</sup>, 李洋<sup>1</sup>, 董开源<sup>2</sup>

1. 武汉工程大学资源土木工程学院, 湖北 武汉 430074;

2. 黄石市矿山安全检测检验所, 湖北 黄石 435000

**摘要:** 矿山帷幕注浆防治水工程具有典型隐蔽工程的特点, 其施工质量检查鉴定和堵水效果评价一直没有可依照和遵循的标准, 现有的单因素评价或多因素混合评价都难以给出定量结论, 大型抽水试验是目前最为直接且有效的方法, 但因工程复杂费用昂贵, 很少使用。本文基于 Dupuit 稳定井流基本原理, 在充分调查、分析矿区生产现状、水文地质条件、帷幕勘察、设计、施工资料的基础之上, 设计并成功实施一大型抽水试验, 使用单井抽水多个观测孔计算公式求解注浆后复合岩体的等效渗透系数, 采用拟“大井法”对矿井深部的涌水量进行预测, 其成果直接用于大志山帷幕注浆工程的质量检测与评价鉴定, 取得较为满意的效果。

**关键词:** 岩溶矿床; 地下水防治; 帷幕注浆; 稳定井流; 抽水试验

中图分类号: TU 443

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2015.08.002

## 0 引言

随着矿产资源的开发逐渐向深部发展, 帷幕注浆堵水方法越来越多受到广泛的应用。我国大多数富水岩溶矿床的开采, 均或多或少使用了帷幕注浆技术进行地下涌水的封堵与阻隔<sup>[1-4]</sup>。然而, 帷幕注浆工程具有典型的隐蔽工程特点, 其工程施工质量检查和效果评价仍然没有可依照与遵循的标准。利用既有主井进行抽水试验是目前检验帷幕注浆效果较为直接且有效的方法, 根据抽水试验取得的综合成果, 可采用地下水动力学法或涌水量曲线方程法预测矿坑涌水量、判定帷幕堵水率, 并利用幕内外水位观测孔水位动态资料, 预测地下水位降落漏斗扩展情况及地面岩溶塌陷可能的扩展范围<sup>[5-7]</sup>。

本文根据大冶市大志山注浆帷幕防治水工程的特点, 结合多个溶岩矿山帷幕堵水工程质量检测评定实践, 设计并实施大型主井抽水试验。系统分析试验工程背景、过程及成果, 以供类似注浆工程质量检测鉴定时参考。

## 1 工程背景

### 1.1 矿山基本情况

大冶市大志山矿区为一典型的矽卡岩型岩溶富水矿床, 矿体产于接触带外矽卡岩中, 其产状基

本与接触带一致。矿区水文地质条件复杂, 曾进行过开采, 因突水淹井而停产。之前矿山完成基建工程: **a.** 主井掘砌安装工程总深 501 m; **b.** 风井掘到 -300 m 标高, 总深 350 m; **c.** -300 m 中段已掘石门平巷 125 m 及沿脉平巷 360 m, 主井与风井贯通; **d.** -350 m 中段掘石门平巷 135 m, 沿脉巷 180 m, 水泵房及水仓形成 21 312 m<sup>3</sup>/d 的排水能力, 已投入使用; **e.** -400 m 中段已掘石门平巷 135 m, 沿脉平巷 140 m, 并有天井与 -350 m 中段联通; **f.** -450 m 中段掘石门平巷 165 m, 沿脉巷 160 m, 水泵房及水仓开掘安装完成并投入使用, 形成 16 281 m<sup>3</sup>/d 的排水能力; 有与天井与 -400 m 中段贯通。为开采利用铜资源, 矿山决定恢复开采, 经防治水技术研究, 决定实施帷幕注浆, 并于 2014 年 11 月底全部竣工。

根据“安全第一, 预防为主, 综合治理”的安全生产方针, 判断帷幕构筑后井下开采是否安全, 检验注浆帷幕的连续性和整体截流能力, 明确是否具备安全验收条件, 为此设计并实施本次抽水试验。

### 1.2 矿区水文地质条件

矿区北部以碳酸盐含水层同数条构造断裂以及坑道组成了一个导水和积水的网络, 给矿体开采造成了重大隐患, 南部以岩浆岩体形成了隔水边界。矿区水文地质条件属复杂类型岩溶充水矿床。

**a.** 含水层: 1) 第四系残坡积粘土夹碎石含水

收稿日期: 2015-04-30

作者简介: 李元松 (1964-), 男, 湖北应城人, 博士, 教授。研究方向: 岩土工程领域的教学与研究。

层;冲积、洪积粉质粘土夹砂石孔隙含水层;2)下三叠系大冶灰岩、嘉陵江灰岩岩溶裂隙含水层;3)下二叠系茅口灰岩溶洞裂隙含水层,为矿区内主要含水层,受构造断裂带的影响,发育深度达到-500 m,平均渗透系数 2.886 9 m/d;4)下二叠系栖霞灰岩中等富水溶洞裂隙含水层;5)石炭系黄龙、船山灰岩中等富水溶洞裂隙含水层。

**b.隔水层.** 1)石英闪长岩隔水层,分布在矽卡岩下盘;2)志留系砂页岩隔水层. 由于分布规模的局限性,仅具局部隔水作用。

**c.构造含水带.** 1)断裂含水带,矿区内断裂构造以 NWW 一组较为发育,其中较大断裂 F1 断层涌水量达 25 L/s;F2 断层涌水量 11.46~14.03 L/s;F4 断层起关键的导水作用,发育深度大,连通性好,将地表水体和浅层地下水紧密连通起来,向矿坑补给;F5 推测断层:自水南湾村西缘沿河谷北西向延展;F6 推测断层:放水时水位有明显反映,为推测导水断层;2)接触含水带,茅口灰岩和大冶灰岩与阳新侵入体之边缘相石英闪长岩相接触,形成矿区构造接触带. 富水性仅次于大理岩溶洞裂隙含水层,坑道中揭露涌水量 1.0~10 L/s。

**d.水文地质边界条件.** 矿区南侧已被阳新闪长岩体侵吞,东起叶家庄,西至曹家湾方向分布,基本阻隔了南面的基岩地下水. 帷幕线两端勘察孔均进入该闪长岩隔水边界;志留系页岩分布于矿区北部,受构造挤压及风化作用影响,浅部岩石风化破碎,距矿坑 1 km 范围内基本没有完整的隔水体存在,矿区北东部为敞开边界。

**e.地下水天然补给、径流与排泄.** 天然条件下,分布在低山丘陵地带的裸露灰岩,为本区地下水的主要补给区,南北方向展布的水南湾河谷是地下水径流区,北部的大冶湖盆低地是地下水排泄区。

**f.采区充水因素.** 1)矿坑充水主要来自二叠系茅口灰岩溶洞裂隙含水层;2)接触构造的充水,由蚀变石英闪长岩、蚀变大理岩、矽卡岩组成,受构造作用影响,裂隙发育,岩心破碎,地下水沿构造裂隙流出;3)矿区断层的存在,特别是断层与矿体斜交,是引起本矿床充水主要因素之一;4)越流与地表水对矿坑的充水,冲洪积亚粘土夹砂砾石含水层,主要分布在矿区东部水南湾河床一带。

**g.帷幕轴线岩层特征.** 帷幕轴线上岩溶发育规律与岩石透水率见表 1。

### 1.3 帷幕设计参数

**a.帷幕型式:**平面封闭式,剖面半封底式;

**b.帷幕长度:**1 616.8 m;

表 1 帷幕轴线岩溶发育规律与岩石透水率

Table1 Karst development law and rock permeable rate on grouting curtain axis

分布标高/m	岩溶率/%	透水率加权平均/lu
-100 以上	2.47	16.157
-100~-300	0.86	6.627
-300~-500	2.29	3.700
-500 以下	0.86	≤3.000

**c.帷幕深度(帷幕底边界标高):**幕底深度沿轴线呈 V 字型,幕底最深-568.25 m。

**d.帷幕高度:**幕墙起始标高为+18.46 m,幕底最深标高-568.25 m,帷幕高度介于 97.14~601.53 m 之间;

**e.帷幕厚度:**10 m;

**f.钻孔孔径:**开孔孔径 Φ130~150 mm,终孔孔径 Φ91 mm;

**g. 钻孔偏斜率:**终孔最大偏斜率≤孔深的 1.5%;

**h.钻孔间距:**10 m;

**i.注浆扩散半径:**7.1 m;

**j.帷幕渗透系数:**目标值≤0.09 m/d。

### 1.4 帷幕施工

**a.注浆材料:**采用水泥尾砂浆、水泥粘土浆和水泥尾砂粘土浆。

**b.浆液配制:**浆液配制采用集中制浆站搅拌配制,用泵经过输浆管道送到各注浆孔的二次搅拌桶,再用注浆泵向钻孔内注浆。

**c.注浆方式:**采用孔口封闭,孔内循环,自上而下分段注浆. 为保证注浆质量,加快施工进度,采用 φ42 钻杆作为射浆管,射浆管的下置深度进入受注段底部距孔底 0.5~5.0 m,注浆过程的观测和记录采用灌浆自动记录仪。

**d.分段高度:**注浆段长原则上为 30 m,在溶洞发育区,注浆段长 5~10 m. 在遇到大于 1 m 的溶洞时,停钻注浆。

**e.压水试验.** 试验采用孔口封闭或孔内胶塞止水封闭,单点式压水,压力表安装在孔口,试验压力取灌浆压力的 80%。

**f.注浆压力:**注浆终压采用静水压力的 1.5~2.0 倍。

## 2 抽水试验

### 2.1 试验方案

本次抽水试验采用既有主井抽水,矿山原进行

过开采,形成一定的空区,原有采空区有一定的静储量.抽水试验的目的是通过试验求得矿井各阶段的涌水量,抽水试验设计要分出静储量与动涌水量,与相关抽水试验规范的条件不完全一致.解决这一问题有两种方法:控制循环时间法与控制水位法.考虑大志山矿井抽水降深大(-350 m),水中泥砂含量高,试验条件困难,本次试验采用控制水位法.即假定某一降深段单位时间的涌水量为常数 $q$ ,控制井筒水位在一定范围内进行抽水、恢复水位循环,经过若干循环后,达到每一循环的抽水量与循环时间趋于相同时,视为稳定.

## 2.2 试验步骤

抽水试验步骤如下:

- a.一次抽水至-350 m 水平,停机,记录时间,抽水量;
- b.水位恢复至-300 m,开机,记录时间,水位降至-350 m 水平,停机,记录时间,抽水量;
- c.水位恢复至-300 m 时,开机,记录时间,水位降至-350 m 水平,停机,记录时间,抽水量;
- d.如此循环,直到每一循环单位时间抽水量连续 5 次相差不到 5% 时,视为渗流稳定,可停止抽水.
- e.恢复水位至-252 m 水平,按上述步骤进行第二降深段抽水试验.

抽水试验各时段的流量观测,主井与观测孔水位观测同步进行,试验期安排专职人员进行地表塌陷,主要建(构)物的变形观测与巡查.

## 2.3 仪器设备及试验过程

2014 年度 10 月 30 日 10:00 开始坑内试抽水,主井采用两台深水潜水泵,型号分别为 HNQB1300-550/470 和 HNQB560-270/460.采用电测水位计观测水位,TDS-100F1 超声波流量计计量.平均每天排水约 12 000  $\text{m}^3$ ,日均降深约 2 m,至 12 月 27 日凌晨 4 点水位降至-350 m.随后停机恢复水位至-300 m,27 日凌晨 5 点开始正式循环抽水试验.经 5 个循环,单位时间的涌水量基本稳定,折算日排水量约 9 200  $\text{m}^3/\text{d}$ ,随后停机恢复水位至-252 m,至 28 日上午 10 点开始第二降深段抽水试验,经 6 个循环,单位时间的涌水量基本稳定,至 12 年 30 日上午 8 时两阶段抽水试验圆满结束.

## 3 试验结果分析

### a.抽水量-循环-时间关系

将抽水试验结果整理,绘制抽水量-循环-历时曲线如图 1 所示.

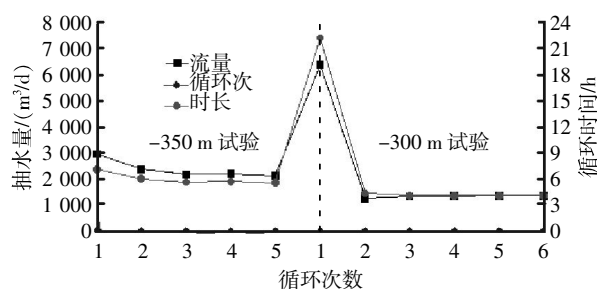


图 1 抽水量-时程曲线

Fig.1 Water output-time history curve

从图 1 中可以看出,两降深段曲线相似,均从第二循环后近似于平行水平轴的直线,抽水量与循环时间趋于平稳,符合设计稳定流试验要求.-350 降深段循环 5.5 h,抽水量约 2 115  $\text{m}^3$ ,折算成日排水量为 9 257  $\text{m}^3/\text{d}$ ;-300 降深段循环时间 4.05 h,抽水量为 1 360  $\text{m}^3$ ,折算成日排水量为 8 047  $\text{m}^3/\text{d}$ .

### b.观测孔的降深

将抽水试验过程中各观测点水位观测数据,整理绘制降深-历时曲线如图 2 所示.从图 2 中可以看出,从 10 月 30 日开始至 12 月 30 日止,帷幕内外侧观测孔水位变化特点不同,幕内观测孔(观 9,观 11)降深较大,与主井水位联动性明显.幕外各观测孔(观 1,观 3,观 4,观 6,观 7,观 13)水位降深小,且与主井水位联动性差.

### c. $Q-S, q-s$ 曲线

对于稳定流抽水试验,除及时绘制出  $Q-t$  和  $s-t$  曲线外,尚需绘制出  $Q-s$  和  $q-s$  关系曲线( $q$  为单位降深涌水量). $Q-s, q-s$  曲线可帮助了解抽水试验进行是否正常.常见的  $Q-s$  和  $q-s$  曲线类型如图 3 和图 4 所示.图 3 中:

- 1)曲线 I 表示承压井流;
- 2)曲线 II 表示潜水或承压转无压井流;
- 3)曲线 III 表示从某一降深值起,涌水量随降深的加大而增加很少;
- 4)曲线 IV 表示补给衰竭或水流受阻,随  $s$  加大  $Q$  反而减少;
- 5)曲线 V 表示涌水量随降深增加而加速增大,异常.

由于各种原因,试验只进行两个降深,根据本次抽水试验结果,结合先前-160 m 的涌水记录,绘制  $Q-S$  曲线与  $q-s$  曲线如图 5 和图 6.从图 5 可以看出,试验  $Q-S$  比较符合图 3 中曲线 II-潜水或承压转无压井流的特征,这与事先设计的抽水试验特征相符.对比图 4 和图 6,可以看出本次试验所得  $q-s$  曲线符合曲线 II 的特征.



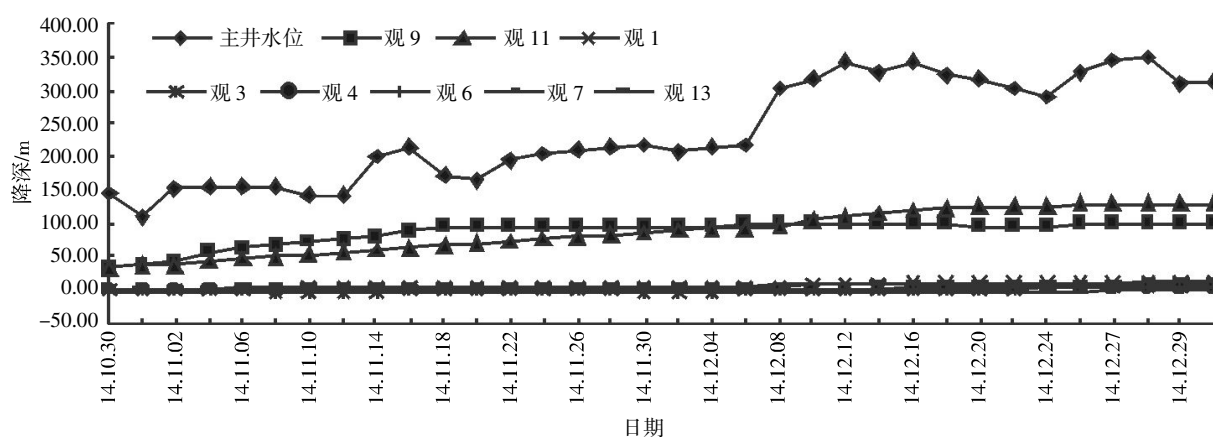
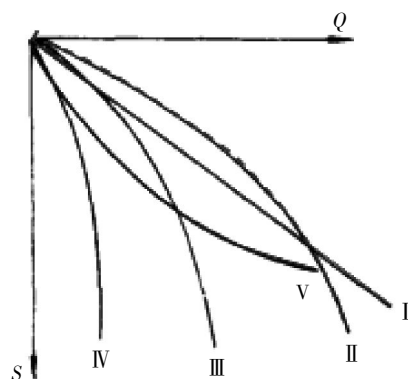
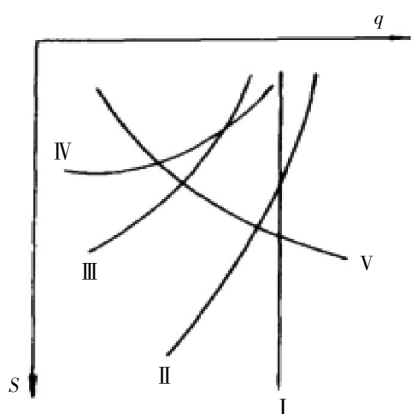
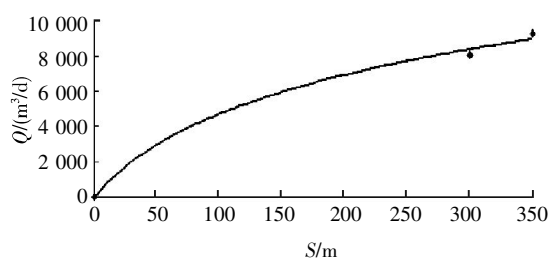
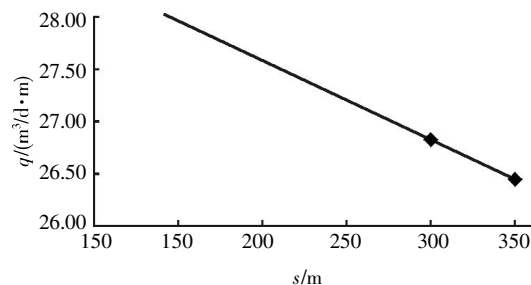


图 2 主井与部分观测孔降深-历时曲线

Fig.2 Main shaft and the observation hole drawdown-time curve

图 3 常见抽水试验的  $Q-S$  曲线类型Fig.3  $Q-S$  curve in common type of pumping test图 4 常见抽水试验的  $q-s$  曲线类型Fig.4  $q-s$  curve common type of pumping test图 5 本次抽水试验的  $Q-S$  曲线Fig.5  $Q-S$  curve in this pumping test图 6 本次抽水试验的  $q-s$  曲线Fig.6  $q-s$  curve in this pumping test

## 4 涌水量计算

目前,矿山帷幕注浆施工后分阶段涌水量预测还没有统一的理论计算方法,也无相应规范可以参照.实际工程中往往以水文地质学中关于均质水体的渗透理论为基础进行计算,然后根据工程经验进行适当修正.常用的方法有曲线方程法、大井法、相似比拟法和数值模拟法.本次采用大井法进行深部两阶段的涌水量预测.

据矿区水文地质条件,矿区北边为大理岩含水层分布区,南边为闪长岩隔水岩体,可近似看作为一直线隔水边界.第四系土层上部有一层粘土,为隔水层.粘土下部为洪积粉质粘土夹砂石孔隙含水层,渗透系数采用承压潜水非完整井公式,如图 7 所示.

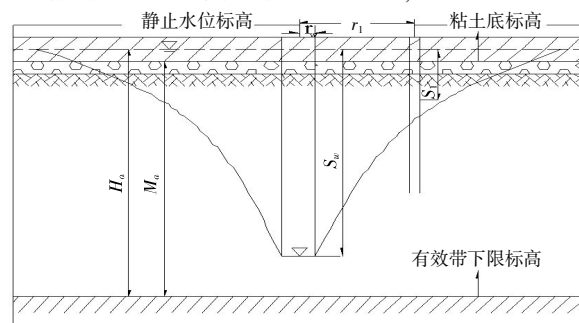


图 7 承压潜水非完整井计算示意图

Fig.7 Computing sketch of partially penetrating well in phreatic aquifer under pressure

a.等效渗透系数计算

$$K=\frac{0.732Q(\lg r_1-\lg r_0)}{(2H_a-S_w-S_1)\times(S_w-S_1)\times\beta} \quad (1)$$

式(1)中: $Q$ —涌水量( $\text{m}^3/\text{d}$ ); $K$ 为渗透系数( $\text{m}/\text{d}$ ); $S_w$ 为主井的水位降深( $\text{m}$ ); $S_1$ 为观测孔的水位降深( $\text{m}$ ); $H_a$ 为静止水位至有效带下限的水柱高度( $\text{m}$ ); $r_0$ 为大井引用半径( $\text{m}$ ); $r_1$ 为主井距观测孔的距离( $\text{m}$ ); $\beta$ 为大理岩地下水进入矿坑范围与矿坑(大井)周长的比值。

计算参数的选择与确定:

1)静止地下水位标高:取抽水试验前静止水位标高 18.46 m。

2)含水层厚度( $H_a$ ):有效带下限取钻孔揭露的溶洞,综合考虑取-500 m,故含水层总厚度( $H_a$ )为 518.46 m;

3)大井引用半径  $r_0$ :大井引用半径  $r_0$ :分别取-300 m,-350 m 等水位线圈定的范围折算出大井引用半径  $r_0$  分别为 20 m 和 25 m。钻孔剖面揭露的粉质粘土最低点标高为 0.66 m;

4) $\beta$  大理岩地下水进入矿坑范围与矿坑大井周长的比值(近似直线隔水边界)为 0.5。

将上述参数与实测结果代入公式(1),计算-300 m 水平和-350 水平的等效渗透系数,其结果如表 2 所示。

表 2 -300/-350 水平等效渗透系数  $K$  值计算表

Table 2 Equivalent permeability coefficient  $K$  value calculation at -300/-350 level

序号	$Q/(\text{m}^3/\text{d})$	$r_1/\text{m}$	$r_0/\text{m}$	$H_a/\text{m}$	$S_w/\text{m}$	$S_1/\text{m}$	$K/(\text{m}/\text{d})$
观1	8 047/9 257	634.95	20/25	518.46	312.46/362.56	6.16/7.36	0.080/0.080
观 3	8 047/9 257	613.59	20/25	518.46	312.46/362.5	0.08/0.81	0.077/0.077
观 4	8 047/9 257	849.12	20/25	518.46	312.46/362.5	0.62/1.02	0.085/0.085
观 5	8 047/9 257	624.85	20/25	518.46	312.46/362.5	0.31/0.71	0.078/0.078
观 6	8 047/9 257	943.86	20/25	518.46	312.46/362.5	0.08/0.48	0.087/0.087
观 9	8 047/9 257	452.43	20/25	518.46	312.46/362.5	99.40/99.9	0.120/0.112
观 11	8 047/9 257	335.77	20/25	518.46	312.46/362.5	108.44/110.9	0.115/0.108
观 12	8 047/9 257	485.97	20/25	518.46	312.46/362.5	4.18/5.18	0.074/0.073
观 13	8 047/9 257	558.99	20/25	518.46	312.46/362.5	6.89/7.28	0.078/0.077
等效渗透系数为:0.088/0.087 m/d							

预测中段-400 m 和-450 m 的等效渗透系数按线性插值法近似计算,分别为 0.086 m/d 和 0.085 m/d。

b.涌水量计算

为了说明帷幕注浆以后,幕内矿坑排水量与帷幕注浆前比较其堵水效果、堵水率,采用大井法估算-400 m(标高)和-450 m 的涌水量,仍采用承压-潜水非完整井涌水量计算公式:

$$Q=1.366K[(2H_a-M_a)M_a-h_a^2]/(\lg R_0-\lg r_0)\beta \quad (2)$$

式(2)中:

$M_a$ 为含水层顶板至有效带下限的厚度( $\text{m}$ );

$h_a$ 为动水位至有效带下限的水柱高度( $\text{m}$ );

其余参数同式(1)。

根据矿山水文地质确定的参数与实测水位降深代入式(2),计算结果如表 3 所示。

表 3 地下水动力学法矿坑涌水量计算结果表

Table 3 Calculation result of mine water inflow by groundwater dynamics method

项目	-300	-350 m	-400 m	-450
渗透系数 $K/(\text{m}/\text{d})$	0.088	0.087	0.086	0.085
水位降深 $S/\text{m}$	312.4	362.56	412.4	462.4
引用(大井)半径 $r_0/\text{m}$	20	25	50	70
引用影响半径 $R_0/\text{m}$	1 100	1 150	1 250	1 400
静水位高度 $H_a/\text{m}$	518.46	518.46	518.46	518.46
含水层厚度 $M_a/\text{m}$	500.66	500.66	500.66	500.66
动水位高度 $h_a/\text{m}$	206.06	155.9	106.06	56.06
计算涌水量 $Q/(\text{m}^3/\text{d})$	7806	8 826	10 808	11 840
* 综合影响系数	1.38	1.38	1.35	1.35
预测涌水量 $Q/(\text{m}^3/\text{d})$	10 772	12 180	14 591	15 984

\*注:表中综合影响系数是根据大冶地区经验,参考《勘察报告》的成果确定。

根据表 3 计算结果,可算出矿坑水位降至相应中段的堵水率,见表 4.

表 4 分中段堵水率表

Table 4 Water plugging rate in typical level

项目	-300 m	-350 m	-400 m	-450 m
帷幕施工前 $Q/(m^3/d)$	45 357	46 123	52 380	58 639
帷幕施工后 $Q/(m^3/d)$	11 105	12 775	14 591	15 984
堵水率/%	75.5	72.3	72.1	72.7

从以上分析计算可知,帷幕堵水率均超过70%的设计目标,最高达到 75.5%,最低也达到 72.1%,从而判定注浆效果明显,达到设计要求.

## 5 结 语

a.主井抽水试验规模大,涉及环节多,成本高,管理复杂.本次试验方案既遵循了相关规范规程,取得数据科学有效,又考虑了矿山的实际情况,因地制宜,切实可行,达到试验目的.

b.抽水试验与“大井法”计算结果表明,大志山矿-300、-350、-400 和-450 四个中段的堵水率分别为 75.5%、72.3%、72.1%和 72.7%.

## 致 谢

感谢大冶市大志山矿业有限公司提供项目经费支持,同时感谢中南基础工程公司的全力配合.

## 参考文献:

- [1] 高建军,祝瑞勤,徐大宽.岩溶充水矿床帷幕注浆堵水技术研究[J].水文地质工程地质,2007,34(5):123-127.  
GAO Jianjun, ZHU Ruiqin, XU Dakuan. Re-discussion on plugging technique with curtain grouting in karst water-filled ore deposits[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2007, 34(5): 123-127. (in Chinese)
- [2] 祝世平,王伏春,曾夏生.大红山矿帷幕注浆治水工程及其评价[J].金属矿山,2007(9):79-83.  
ZHU Shiping, WANG Fuchun, ZENG Xiasheng. Groundwater blockage by grouting curtain in dahongshan mine and its evaluation[J]. Metal Mine, 2007(9): 79-83. (in Chinese)
- [3] 韩贵雷,于同超,刘殿凤,等.矿山帷幕注浆方案研究及堵水效果综合分析[J].矿业研究与开发,2010,30(3):95-98.  
HAN Guilei, YU Tongchao, LIU Dianfeng, et al. Study on curtain grouting scheme and comprehensive analysis on its water plugging effect in Zhongguan iron mine [J]. Mining R&D, 2010, 30(3): 95-98. (in Chinese)
- [4] 陈静,王军.岩溶矿区帷幕注浆截流效果的抽水试验法评价[J].采矿技术,2008,8(6):53-55.  
CHEN Jing, WANG Jun. The effect evaluation of water prevention after curtain grouting engineering in karst mine area using pumping test [J]. Mining Technology, 2008, 8(6): 53-55. (in Chinese)
- [5] 康凤新,魏东,张新文,等.大型抽水试验的水文地质意义[J].水文地质工程地质,2005(5):27-30.  
KANG Fengxin, WEI Dong, ZHANG Xinwen, et al. Hydrogeological functions of a large pumping test [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2005(5): 27-30. (in Chinese)
- [6] 薛禹群,吴吉春.地下水动力学[M].3版.北京:地质出版社,2010.  
XUE Y Q, WU J C. Groundwater dynamics [M]. 3rd ed. Beijing: The Geological Publishing House, 2010. (in Chinese)
- [7] 雷国辉,葛国昌,雷国刚,等.承压完整井非稳定流抽水试验的观测时间要求 [J]. 水文地质工程地质, 2009, 36(1): 40-42.  
LEI G H, GE G C, LEI G G, et al. Requirement of survey time of unsteady flow pumping test of complete bearing [J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2009, 36(1): 40-42. (in Chinese)

## Steady-flow pumping test of groundwater blockage by grouting curtain in Dazhishan mine

*LI Yuan-song*<sup>1</sup>, *WU Chun-hai*<sup>2</sup>, *DUAN Xin*<sup>1</sup>, *LI Yang*<sup>1</sup>, *DONG Kai-yuang*<sup>2</sup>

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

2.Huangshi Institute of Mine Safety Inspection, Wuhan 435000, China

**Abstract:** The grouting curtain, with the typical characteristics of underground engineering, has no specific standard to inspect its construction quality and evaluate the effect of grouting, and the quantitative conclusion is difficult to be given by single factor or multiple factors combination, so the large pumping test, which is rarely be implemented in practice because of its expensive and complicated characteristics, could be the most direct and effective method. Based on the basic principle of Dupuit's steady well flow, a large pumping test was designed and completed after the sufficient investigation and analysis of production status, hydrogeological conditions and grouting curtain document of investigation, design and construction about Dazhishan mine. In the test, the equivalent permeability coefficient of composite rock body after grouting curtain was solved by using single well pumping-multiple observation hole calculation formula, and the amount of water in deep was forecasted using "virtual large diameter well" method, which was used in quality evaluation and appraisal in grouting curtain water plugging engineering in Dazhishan mine, and the results are satisfactory.

**Keywords:** Karst water-filled deposit; groundwater blockage; grouting curtain; steady-flow; pumping test

本文编辑: 龚晓宁

---

(上接第 5 页)

## Fuzzy comprehensive evaluation model of grouting curtain engineering quality

*LI Yuan-song*<sup>1</sup>, *WU Chun-hai*<sup>2</sup>, *DUAN Xin*<sup>1</sup>, *LI Yang*<sup>1</sup>, *DONG Kai-yuang*<sup>2</sup>

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

2.Huangshi Institute of Mine Safety Inspection, Huangshi 435000, China

**Abstract:** It is difficult to get the quantitative conclusion by the single factor evaluation and the multi-factor synthetic evaluation because the check indexes of curtain grouting engineering quality and the work processes have the characteristics of ambiguity and uncertainty. The method of fuzzy comprehensive evaluation was proposed. Based on fuzzy decision theory, factors influencing the quality of the curtain grouting engineering and water plugging effect evaluation were classified by analytic hierarchy process method to determine the weight coefficient, then a quantitative evaluation model of the curtain grouting engineering quality was built, which was used in evaluation and appraisal of quality in Daye ore with multiple typical karst deposit curtain grouting water plugging engineering, and the results are satisfactory.

**Keywords:** Karst water-filled deposit; groundwater blockage; grouting curtain; engineering quality; assessment model

本文编辑: 龚晓宁

文章编号:1674-2869(2015)08-0013-07

# 改进层次分析法在滑坡稳定性评价中的应用

杨 阳<sup>1</sup>,尚文猛<sup>2</sup>,肖超超<sup>2</sup>,张冬冬<sup>3</sup>

1. 武汉工程大学资源与土木工程学院, 湖北 武汉 430074;

2. 上海勘测设计研究院, 上海 453500; 3. 中国地质大学(武汉)研究生院, 湖北 武汉 430074

**摘 要:**为了提高滑坡稳定性评价结果的合理性和可靠性,在确定滑坡稳定性影响因素集的基础上,将模糊互补一致性判断矩阵引入层次分析法并扩展到模糊环境中,得到改进层次分析法,运用其建立了基于半定量-半定性指标的滑坡稳定性评价模型.以达县虎盘山滑坡为例,利用该评价模型对暴雨加地震、暴雨和自然工况下的滑坡稳定性进行了分析,并将上述评价方法与传统刚体极限平衡法进行比较.结果表明:在暴雨加地震和暴雨条件下,坡体均处于不稳定状态,必须采取必要的工程措施对滑坡进行防治;在自然工况条件下,坡体则处于稳定状态,无需采取防治措施.

**关键词:**改进层次分析法;模糊综合评价法;稳定性评价

中图分类号:P642.22

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2015.08.003

## 0 引 言

20 世纪以来随着人类工程活动不断加剧,滑坡、崩塌、泥石流等地质灾害也接踵而至.其中滑坡作为最重要的地质灾害类型之一,影响其稳定性的因素众多而复杂,长久以来滑坡稳定性分析成为一个难以妥善解决的难题.目前广泛运用的评价方法主要有传统的经验分析方法、解析法以及数值模拟法等,但是以上各种方法都存在其局限性.例如经验分析法过度依赖于主观经验;解析法受限于难以建立与复杂工况条件相符的模型和与之对应的目标函数;而数值模拟方法,最为核心的是边坡的力学强度参数的选取,边坡内部岩土体结构的复杂性以及空间对内部强度变化影响较大,导致力学强度参数获取较为困难.

鉴于此,许多学者提出采用各因素对斜坡稳定性影响程度的相对量化,于是权向量确定成为该方法的关键.直到 20 世纪 70 年代,由美国著名运筹学家萨蒂教授提出了层次分析法 (Analytical Hierarchy Process, 简称 AHP 法),它是一种综合定量计算与定性分析、能够有效解决资源分配的重要方法,适应了该类问题的需要.本文运用在模糊环境下的改进层次分析法,以达县虎盘山滑坡为工程背景,建立了基于半定量—半定性指标的滑坡稳定性评估体系,并将最终评价结果与传统方法的结果,证明二者具有良好的一致性.

## 1 改进层次分析法

层次分析法(AHP)的主要特点是在深入分析决策问题的本质、各级影响因素及其内在联系的基础上,系统化、数学化整个决策过程,在进行多因素和多目标选优排序等方面得到了较多的应用.但由于传统的专家打分通过因素两两比较得到的结果,带有了人为判断的片面性,往往不一定与客观事实相符,在传统的层次分析法运用过程中,主观性太强是一个致命弱点<sup>[1]</sup>.

为了克服这一问题,本文将模糊互补一致性判断矩阵引入层次分析法扩展到模糊环境中,得到改进层次分析法,同时介绍了模糊互补判断矩阵的构造方法及权重、判断矩阵相容性和一致性检验的方面可行的判断公式,并把它应用于滑坡稳定性评价.改进层次分析法同萨蒂所提出的 AHP 相比,二者不同点在于<sup>[2]</sup>:

a.在 AHP 中判断矩阵主要是通过元素的两两比较直接来构造,而在改进层次分析法中构造模糊一致判断矩阵;

b.由一般判断矩阵求各元素相对重要性权重方法与由模糊一致判断矩阵的权重的求解方法不同.

### 1.1 模糊互补判断矩阵的构造

要构造模糊互补判断矩阵<sup>[3]</sup>,首先给出有关的定义:

定义 1 设矩阵  $R=(r_{ij})_{n \times n}$ ,若有:

收稿日期:2015-03-15

作者简介:杨 阳(1992-),女,湖北当阳人,在读研究生.研究方向:工程地质.

$0 \leq r_{ij} \leq 1, (i=1, 2, \dots, n; j=1, 2, \dots, n)$

则称矩阵  $R$  为模糊矩阵.

定义 2 设模糊矩阵  $R=(r_{ij})_{n \times n}$ , 若有:

①  $r_{ii}=0.5, i=1, 2, \dots, n$ ;

②  $r_{ij}+r_{ji}=1, i=1, 2, \dots, n$

则称矩阵  $R$  为模糊互补矩阵.

定义 3 设模糊互补矩阵  $R=(r_{ij})_{n \times n}$ , 对于  $\forall i, j, k$  若有:

$r_{ij}=r_{ik}-r_{jk}+0.5$ , 则称模糊矩阵  $R$  是模糊互补一致性矩阵.

在改进层次分析法中, 通过比较一个因素相对于另一个因素的重要程度得到模糊判断矩阵, 一般是采用表 1 所示的 0.1~0.9 数量标度<sup>[4]</sup>.

表 1 0.1~0.9 数量标度

Table 1 The number of 0.1~0.9 scale

标度	意义
0.5	元素 $a_i$ 与元素 $a_j$ 同等重要
0.6	元素 $a_i$ 比元素 $a_j$ 稍重要
0.7	元素 $a_i$ 比元素 $a_j$ 明显重要
0.8	元素 $a_i$ 比元素 $a_j$ 重要得多
0.9	元素 $a_i$ 比元素 $a_j$ 极端重要
0.1, 0.2, 0.3, 0.4	若元素 $a_i$ 与元素 $a_j$ 比较得到判断 $r_{ji}$ , 则 $a_j$ 与元素 $a_i$ 比较得到判断 $r_{ij}=1-r_{ji}$

对因素  $a_1, a_2, \dots, a_n$  重要性相互进行比较, 可得到如下模糊互补判断矩阵:

$$R = \begin{bmatrix} r_{11} & r_{12} & \cdots & r_{1n} \\ r_{21} & r_{22} & \cdots & r_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ r_{n1} & r_{n2} & \cdots & r_{nn} \end{bmatrix}$$

## 1.2 模糊互补判断矩阵的权重公式

定义 4 设模糊互补矩阵  $R=(r_{ij})_{n \times n}$  对于  $\forall i, j, k$ , 若有

$$r_{ij}=r_{ik}-r_{jk}+0.5$$

则称模糊矩阵  $R$  是模糊互补一致性矩阵.

徐泽水等<sup>[5]</sup>给出了另一种求解模糊互补矩阵权重的简便公式.

对模糊互补矩阵  $A=(a_{ij})_{n \times n}$  按行求和  $b_i = \sum_{k=1}^n a_{ik}, (i=1, 2, \dots, n)$ , 并进行如下数学代换  $r_{ij} = \frac{b_i - b_j}{2(n-1)} + 0.5$  得到模糊一致性矩阵  $R=(r_{ij})_{n \times n}$ , 对矩阵  $R$  采用行和归一化得到权重向量

$$W=(w_1, w_2, \dots, w_n)^T$$

$$\text{满足 } w_i = \frac{\sum_{j=1}^n a_{ij} + \frac{n}{2} - 1}{n(n-1)}, (i=1, 2, \dots, n) \quad (1)$$

该方法与定义 4 中的基本公式相比从很大程度上简化了计算过程, 便于实际分析.

## 1.3 模糊互补判断矩阵的一致性检验方法

由式(1)可知权重向量, 但还需要验证其合理性. 下面是一些用模糊判断矩阵的相容性来检验其一致性原则的常用方法<sup>[6]</sup>.

定义 4 令全体阶模糊互补判断矩阵构成的集合为  $G_n$ . 设  $A=(a_{ij})_{n \times n}$  和  $B=(b_{ij})_{n \times n}$ , 用范数  $A-B = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n |a_{ij} - b_{ij}|$  表示  $A, B$  之间的距离, 记为  $\rho(A, B) = A - B$ .

定义 5 设  $A=(a_{ij})_{n \times n}$  和  $B=(b_{ij})_{n \times n} \in G_n$ , 称  $A, B$  是完全相容的; 特别地, 若  $\rho(A, B)=0$ , 即  $\forall i, j \in (i=1, 2, \dots, n)$ , 有  $a_{ij}=b_{ij}$ .

定义 6 设  $A, B \in G_n$ , 则为  $A$  和  $B$  的相容性指标.

定义 7 设  $W=(w_1, w_2, \dots, w_n)^T$  为模糊判断矩阵  $A$  的权重向量, 其中  $\sum_{i=1}^n w_i=1, w_i \geq 0 (i=1, 2, \dots, n)$ ,

令  $w_i = \frac{w_i}{w_i + w_j} (\forall i, j=1, 2, \dots, n)$ , 则称  $n$  阶矩阵  $W^* = (w_{ij})_{n \times n}$  为模糊判断矩阵  $A$  的特征矩阵.

于是  $I(A, W^*) = \frac{1}{n^2} \rho(A, W^*)$  称为  $A$  的一致性指标. 若  $I(A, W^*)=0$ , 则  $A$  为模糊一致性判断矩阵; 若  $I(A, W^*) \leq 0.1$ , 则称  $A$  为一致性可接受的.

在一般实际问题中, 都是由多个 [设  $k$  个,  $k=(1, 2, \dots, m)$ ] 专家通过对因素重要性相互作出比较, 而得到一组模糊互补判断矩阵  $A_k=(a_{ij}^{(k)})_{n \times n}, k=1, 2, \dots, m$  分别求到权重向量  $W^k=(w_1^{(k)}, w_2^{(k)}, \dots, w_n^{(k)})$ ,  $k=1, 2, \dots, m$  在这种情况下, 检验模糊互补判断矩阵的一致性, 主要包括检验  $m$  个矩阵  $A_k$  的可接受一致性和判断矩阵间的可接受相容性, 即要同时满足:

$$I(A_k, W^k) \leq 0.1, k \neq 1, k, l=1, 2, \dots, m$$

$$I(A_k, W_l) \leq 0.1, k \neq 1, k, l=1, 2, \dots, m$$

已经证明, 综合判断矩阵一致性取决于组成的各个模糊互补判断矩阵是否是一致可接受的. 若满足上述两个条件, 则可以把  $m$  个权重的均值作为实际权重, 其表达式为:

$$W=(w_1, w_2, \dots, w_n)^T, \quad (2)$$

$$\text{式(2)中: } w_i = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m w_i^{(k)} = 1, 2, \dots, n$$

2 改进层次分析法评价模型的建立

2.1 确定因素集

因素集  $U$  是指影响评判对象的各种因素组成的集合.

主因素集  $U=\{U_1, U_2, U_3, U_4, U_5\}$

其中,  $U_1$  为地质条件;  $U_2$  为地形地貌;  $U_3$  为气象水文条件;  $U_4$  为植被条件;  $U_5$  为人类活动.

$U_1=\{u_1, u_2, u_3\}$ ;  $U_2=\{u_4, u_5, u_6\}$ ;  $U_3=\{u_7, u_8, u_9\}$ ;

$U_4=\{u_{10}\}$ ;  $U_5=\{u_{11}, u_{12}\}$  子因素集

其中,  $u_1$  为地层岩性;  $u_2$  为地质构造;  $u_3$  为地震烈度;  $u_4$  为坡度;  $u_5$  为坡向;  $u_6$  为坡面形态;  $u_7$  为降雨强度;  $u_8$  为岩土层透水性;  $u_9$  为地下水埋深;  $u_{10}$  为植被指数;  $u_{11}$  为人类活动强度;  $u_{12}$  为非合理开挖程度.

本文采用的滑坡稳定性评价因素体系如图 1 所示<sup>[4,7-8]</sup>:

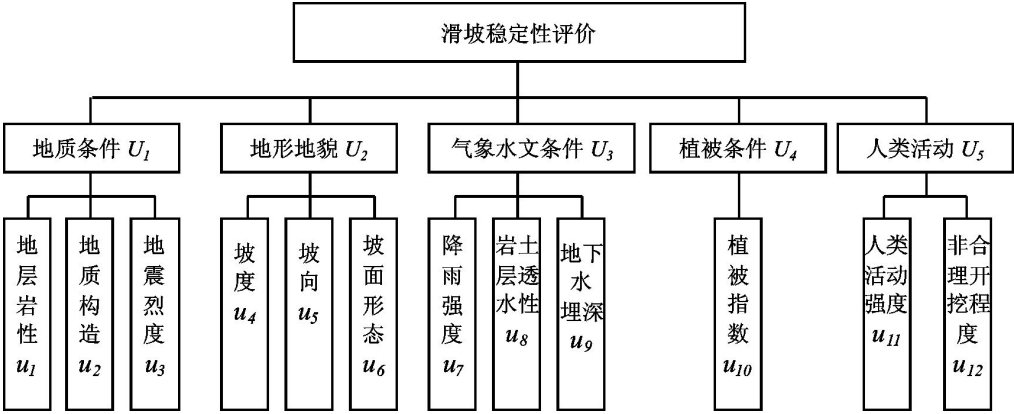


图 1 滑坡稳定性评价因素体系

Fig.1 The landslide stability evaluation index system

2.2 建立评判集

评价集  $V$  是指以评判对象可能出现的各种评判结果为元素组成的集合.

按照《建设用地地质灾害危险性评估技术要求》(国土资源部)的规定,本文选择由 5 个评价等级组成的一个评价集以便于更精确地对滑坡稳定性进行评价,即  $V=\{V_1, V_2, V_3, V_4, V_5\}$ . 具体评判等级的含义详见表 2<sup>[9]</sup>.

表 2 滑坡稳定性评判集

Table 2 The landslide stability evaluation set

评价集	极端稳	稳定	欠稳定	不稳定	极端不稳
$V$	定 $V_1$	$V_2$	$V_3$	$V_4$	定 $V_5$
分数 $S$	$\geq 90$	75	55	35	$\leq 20$

2.3 确定隶属度

要确定隶属度<sup>[10-12]</sup>,具体到滑坡的稳定性来说,也即是各种影响因依据表 2 给出的稳定性评判集,各因素统一采用三角形和梯形分布函数,计算公式如下:

$$\text{绝对稳定: } V_1(x) = \begin{cases} 0 & 0 \leq x < 0.8 \\ 10x-8 & 0.8 \leq x < 0.9 \\ 1 & 0.9 \leq x < 1 \end{cases}$$

$$\text{稳定: } V_2(x) = \begin{cases} 0 & 0 \leq x < 0.6 \\ 10x-6 & 0.6 \leq x < 0.7 \\ 1 & 0.7 \leq x < 0.8 \\ 9-10x & 0.8 \leq x < 0.9 \\ 0 & 0.9 \leq x < 1 \end{cases}$$

$$\text{欠稳定: } V_3(x) = \begin{cases} 0 & 0 \leq x < 0.4 \\ 10x-4 & 0.4 \leq x < 0.5 \\ 1 & 0.5 \leq x < 0.6 \\ 7-10x & 0.6 \leq x < 0.7 \\ 0 & 0.7 \leq x < 1 \end{cases}$$

$$\text{不稳定: } V_4(x) = \begin{cases} 0 & 0 \leq x < 0.2 \\ 10x-3 & 0.2 \leq x < 0.3 \\ 1 & 0.3 \leq x < 0.4 \\ 5-10x & 0.5 \leq x < 0.5 \\ 0 & 0.5 \leq x \leq 1 \end{cases}$$

$$\text{极端不稳定: } V_5(x) = \begin{cases} 0 & 0 \leq x < 0.2 \\ 3-10x & 0.2 \leq x < 0.3 \\ 1 & 0.3 \leq x < 1 \end{cases}$$

其中  $V_1(x), V_2(x), V_3(x), V_4(x), V_5(x)$  为隶属度函数;  $x$  为评价因素的取值.

2.4 构造模糊关系矩阵

根据上两节中确定的各隶属度函数和评价因素,从而计算各评价因素对稳定性等级的隶属度,

得到模糊关系矩阵. 一级评价模糊矩阵  $R=(r_{ij})_{n \times 5}$

其中,  $r_{ij}$  为  $i$  因素对于评价等级的  $V_i$  的隶属度;  $n$  为评价因素个数.

二级评价模糊矩阵  $B$  由一级评价模糊矩阵经过模糊变换得到.

## 2.5 模糊综合评判

采用模糊算子  $M(\cdot, \oplus)$  对一级综合评价模糊矩阵进行变换, 则一级综合评价为

$$B_i = W_i \times R \quad (3)$$

式(3)中,  $W_i$  为子因素集的权重向量.

把得到的矩阵  $B$  作为二级综合评判模糊矩阵, 进行二级模糊变换

$$A = W \times B \quad (4)$$

式(4)中,  $W$  为主因素集的权重向量.

最后依据最大隶属度原则, 评判滑坡所属的稳定性等级.

## 3 工程实例

### 3.1 工程概况

达县地处亚热带湿润季风气候区, 区内四季分明, 气候温和, 平均气温  $16 \sim 17^\circ\text{C}$ , 最高气温  $41.2^\circ\text{C}$ , 最低气温  $-4.5^\circ\text{C}$ . 近年的年平均降水量为  $1075 \sim 1260\text{ mm}$ , 年最大降水量为  $2732.3\text{ mm}$  (1983 年), 最小降水量为  $594.5\text{ mm}$  (1969 年), 降水强度大, 暴雨时有发生, 是许多地质灾害的诱发因素. 勘察场地位于构造剥蚀中低山丘陵地貌区, 地势西高东低. 地下水类型主要是松散岩类裂隙水和基岩裂隙水, 补给方式主要有大气降水、地表水体入渗及周边区域基岩裂隙水. 研究区位于税家场背斜北倾覆端北东翼, 岩体构造裂隙不发育, 地表主要以风化裂隙为主, 无大规模裂隙密集带通过. 根据有关地震资料记载, 达州地区地震震级小, 地震基本烈度为 VI 度, 属弱震区.

据工程地质测绘及钻探揭露, 场地内地层自上而下分布为人工填土层 (Q4ml)、第四系全新统残坡积层 (Q4el+dl), 侏罗系上统蓬莱镇组 (J3P) 泥岩组成. 滑坡主要位于 5~6 级台阶, 总体宽约  $145\text{ m}$ , 纵长约  $45 \sim 50\text{ m}$ . 后缘位于六级台阶后缘, 地面高程  $324\text{ m}$ , 前缘位于五级台阶坡底, 高程. 底部人工开挖陡坡坡脚, 高程约  $312\text{ m}$ , 前后缘高差约  $12\text{ m}$ . 滑体物质成分主要为松散至稍密状的人工填土、粉质粘土层组成, 土体平均厚度  $3.5\text{ m}$ . 滑床前后缘为软塑状的残坡积粉质粘土, 中段为软化的强风化泥岩. 潜在滑动面的位置为前后缘位于土体的中下部, 中段接近基覆界面.

### 3.2 运用模糊互补判断矩阵计算评价因素的权重

根据图 1 中所给出的滑坡稳定评价因素体系, 运用表 1 中  $0.1 \sim 0.9$  标度法分别建立各子因素对主因素及各主因素对滑坡稳定性的判断矩阵, 再据此计算各评价因素的权重.

为了减小人为误差, 本文中是由 6 位专业领域专家依据表 1 对模糊互补判断矩阵打分的方法分别对各影响因素作两两相互比较得到的, 并将权重的均值作为最终权重的取值. 由于篇幅所限, 下面以两个子因素  $u_1, u_2, u_3$  对主因素  $U_1$  的模糊互补判断矩阵为例来具体说明计算方法:

设专家 1, 2 给出的判断矩阵分别为

$$A_1 = \begin{bmatrix} 0.5 & 0.7 & 0.6 \\ 0.3 & 0.5 & 0.6 \\ 0.4 & 0.4 & 0.5 \end{bmatrix}$$

$$A_2 = \begin{bmatrix} 0.5 & 0.6 & 0.6 \\ 0.4 & 0.5 & 0.5 \\ 0.4 & 0.5 & 0.5 \end{bmatrix}$$

根据式(1)计算得到权重向量分别为

$$W_1 = (0.383, 0.317, 0.300)$$

$$W_2 = (0.366, 0.317, 0.317)$$

根据定义 7,  $A_1, A_2$  的特征矩阵分别为

$$W_1^* = \begin{bmatrix} 0.5 & 0.547 & 0.561 \\ 0.453 & 0.5 & 0.514 \\ 0.439 & 0.486 & 0.5 \end{bmatrix}$$

$$W_2^* = \begin{bmatrix} 0.5 & 0.536 & 0.536 \\ 0.464 & 0.5 & 0.5 \\ 0.464 & 0.5 & 0.5 \end{bmatrix}$$

根据定义 4 和定义 6, 得

$$I(A_2, W_2^*) = 0.02844 < 0.1,$$

$$I(A_1, W_1^*) = 0.06178 < 0.1.$$

所以模糊互补判断矩阵  $A_1, A_2$  是一致可接受的, 权重向量  $W_1, W_2$  也是合理的.

根据式(2), 权重向量  $W$  可平均  $W_1, W_2$  得到,

$$W = \frac{1}{2}(W_1 + W_2) = (0.375, 0.317, 0.308)$$

当多位专家参与评判矩阵打分时, 可采用上述方法来计算各评价因素的权重, 具体见表 3.

### 3.3 评判因素取值及隶属度计算

根据达县虎盘山滑坡实际情况对各评价元素取得基础数据, 同时根据改进层次分析法的计算要求转化为计算数据. 为了验证该研究方法的准确性, 选择在 3 种不同工况下进行分析来分别进行计算. 表 3 给出的是滑坡在暴雨+地震工况 (工况 I) 下的数据, 在暴雨工况 (工况 II) 下需将地震数据改



为 1.00,在天然工况(工况Ⅲ)下需将地震数据改为 1.00,同时还需将降雨强度改为 0.75. 根据各评判因素的计算数据及隶属度函数,可以确定相应的隶属度取值,见表 4.

表 3 各影响因素权重及计算数据  
Table 3 The weight of each evaluation index and computation data

主因素	权重	子因素	权重	数据来源	计算数据
地质条件	0.302	地层岩性	0.416	土力学实验测定	0.47
		地质构造	0.308	达州市 1:50 000 地质图	0.68
		地震烈度	0.276	地形图	0.55
地形地貌	0.209	坡度	0.496	现场实测	0.44
		坡向	0.275	现场实测	0.69
		坡面形态	0.229	现场实测	0.67
气象水文条件	0.338	年降雨量	0.344	历史气象资料	0.29
		岩土层透水性	0.337	岩土体渗透性测试	0.45
		地下水埋深	0.319	地下水环境背景图	0.42
植被条件	0.065	植被指数	1.000	卫星航片资料	0.82
人类活动	0.086	人类活动强度	0.583	现场调查	0.43
		非合理开挖程度	0.417	现场调查	0.68

表 4 各影响因素隶属度  
Table 4 The membership degree of each influence index

主因素	子因素	极端稳定	稳定	危险	极端危险
地质条件	地层岩性	0	0	0.3	0
	地质构造	0	0.8	0	0
	地震烈度	0	0	0	0
地形地貌	坡度	0	0	0.6	0
	坡向	0	0.9	0	0
	坡面形态	0	0.7	0	0
气象水文条件	年降雨量	0	0	0.9	0.1
	岩土层透水性	0	0	0.5	0
	地下水埋深	0	0	0.8	0
植被条件	植被指数	0.2	0.8	0	0
人类活动	人类活动强度	0	0	0.7	0
	非合理开挖程度	0	0.8	0	0

3.4 滑坡稳定性综合评价

根据式(3),分别对地质条件、地形地貌、气候水文条件、植被条件、人类活动主因素中的子因素进行一级综合评价:

地质条件一级综合评价:

$$B_1=W_1 \times R_1=(0.416 \ 0.308 \ 0.276) \times \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0.7 & 0.3 & 0 \\ 0 & 0.8 & 0.2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}=(0 \ 0.246 \ 0.629 \ 0.125 \ 0)$$

地形地貌一级综合评价:

$$B_2=W_2 \times R_2=(0.496 \ 0.275 \ 0.229) \times \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0.4 & 0.6 & 0 \\ 0 & 0.9 & 0.1 & 0 & 0 \\ 0 & 0.7 & 0.3 & 0 & 0 \end{bmatrix}=(0 \ 0.408 \ 0.294 \ 0.298 \ 0)$$

气象水文条件一级综合评价:

$$B_3=W_3 \times R_3=(0.344 \ 0.337 \ 0.319) \times \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0.9 & 0.1 \\ 0 & 0 & 0.5 & 0.5 & 0 \\ 0 & 0 & 0.2 & 0.8 & 0 \end{bmatrix}=(0 \ 0 \ 0.232 \ 0.734 \ 0.034)$$

植被条件一级综合评价:

$$B_4=W_4 \times R_4=\{1\} \times (0.2 \ 0.8 \ 0 \ 0 \ 0)=(0.2 \ 0.8 \ 0 \ 0 \ 0)$$

人类活动一级综合评价:

$$B_5=W_5 \times R_5=(0.583 \ 0.417) \times \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0.3 & 0.7 & 0 \\ 0 & 0.8 & 0.2 & 0 & 0 \end{bmatrix}=(0 \ 0.334 \ 0.258 \ 0.408 \ 0)$$

由此根据式(4),得到二级综合评价:

$$A=W \times B=(0.302 \ 0.209 \ 0.338 \ 0.065 \ 0.086) \times$$

$$\begin{bmatrix} 0 & 0.246 & 0.629 & 0.125 & 0 \\ 0 & 0.408 & 0.294 & 0.298 & 0 \\ 0 & 0 & 0.232 & 0.734 & 0.034 \\ 0.2 & 0.8 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.334 & 0.258 & 0.408 & 0 \end{bmatrix} =$$

$$(0.013 \quad 0.240 \quad 0.352 \quad 0.384 \quad 0.011)$$

最大隶属度与滑坡稳定性等级  $V_4$  相对应,故依据最大隶属度原则,可知滑坡在暴雨+地震工况下处于不稳定状态。

同理可以在天然工况和暴雨工况下对滑坡稳定性进行二级综合评价:

天然工况:

$$A=(0.096 \quad 0.240 \quad 0.269 \quad 0.384 \quad 0.011)$$

暴雨工况:

$$A=(0.096 \quad 0.357 \quad 0.267 \quad 0.279 \quad 0.011)$$

因此,滑坡在暴雨工况下处于不稳定状态,在天然工况下处于稳定状态。

为了验证该研究方法的准确性,将运用传统刚体极限平衡法计算结果与上述达县虎盘山滑坡稳定性的评价结果进行对比分析(见表5)。已知滑坡安全系数为1.25,结合滑坡稳定性评价集,可知该模型同传统刚体极限平衡法在3种不同工况下滑坡稳定性的判别结果具有较好的一致性,且与实际情况相符。对于暴雨+地震(工况Ⅰ)和暴雨(工况Ⅱ)条件下,坡体均处于不稳定状态,必须采取必要的工程措施进行防治。对于工况Ⅲ(自然工况)条件下,坡体则处于稳定状态,无需采取额外措施。

表5 与刚体极限平衡法对比分析

Table 5 Comparative analysis of the rigid limit equilibrium method

计算方法	工况Ⅰ	工况Ⅱ	工况Ⅲ
稳定性综合评价等级(本文方法)	不稳定	不稳定	稳定
稳定性系数(刚体极限平衡法)	0.894	0.963	1.272

注:FS<1 不稳定,1≤FS<1.05 欠稳,1.05≤FS<1.05 基本稳定,FS≥1.25 稳定。

## 4 结 语

a. 达县虎盘山滑坡的稳定性受到多种复杂因素的影响,运用传统方法计算时,对勘察质量和勘察成本要求都较高,且计算模型自身具有局限性。本文方法建立在正确筛选影响滑坡稳定性的重要因素组成评价因素体系基础上,从而使滑坡稳定性评价建立在易获得的部分定量、部分定性的指标之上。

b. 运用0.1~0.9标度法得到模糊互补判断矩阵,进而计算各评判因素的权重向量,能够有效地减少传统专家打分所带有的主观性。同时将改进层析分析法(AHP)与模糊评价方法相结合,使用梯形分布函数来计算评判因素对稳定性等级的隶属度,最后进行多级综合评价。根据巨大隶属度原则得到滑坡所属的稳定性等级。

c. 通过将层次分析法得到的计算结果与工程勘察中滑坡的实际情况相比较,二者具有较好的一致性。从而证明了该方法的合理性同时该评价方法简单易于掌握,研究结果对解决滑坡治理的实际问题具有一定的应用价值。

## 致 谢

感谢中国地质大学(武汉)工程学院任垒硕士在本文层次分析中给予的指导和帮助,同时也对向本文提供工程案例及监测数据的上海勘测设计研究院地质所相关成员表示感谢。

## 参考文献:

- [1] 张卫中,陈从新,张敬东.改进的AHP及其在地灾易发程度分区中的实践[J].土木建筑与环境工程,2009,31(2):85-89.  
ZHANG Wei-zhong, CHEN Cong-xin, ZHANG Jing-dong. Improved AHP assessment model and its practice in geological hazard susceptibility zoning[J]. Journal of Civil, Architectural & Environmental Engineering, 2009, 31(2): 85-89. (in Chinese)
- [2] Parameshw Aramr, Srinvasans S, Punniy Amoothy M, et al. Integrating fuzzy analytical hierarchy process and data envelopment analysis for performance management in automobile repair shops[J]. European Journal of Industrial Engineering, 2009, 3(4): 450-467.
- [3] 陶余会.如何构造模糊层次分析法中模糊一致判断矩阵[J].四川师范学院学报,2002,23(3):281-285.  
TAO Yu-hui. How to make fuzzy consistent judgement matrix of the FAHP[J]. Journal of Sichuan Teachers College, 2002, 23(3): 281. (in Chinese)
- [4] 樊晓一,乔建平,陈永波.层析分析法在典型滑坡危险度评价中的应用[J].自然灾害学报,2004,13(1):72-76.  
FAN Xiao-yi, QIAO Jian-ping, CHEN Yong-bo. Application of analytic hierarchy process in assessment of typical landslide danger degree[J]. Journal of Natural Disasters, 2004, 13(1): 72-76. (in Chinese)
- [5] 徐泽水.模糊互补判断矩阵排序的一种算法[J].系统工程学报,2001,16(4):311-314.

- XU Ze-shui. Algorithm for priority of fuzzy complementary judgement matrix [J]. Journal of Systems Engineering, 2001,16(4):311-314.(in Chinese)
- [6] 徐泽水. 模糊互补判断矩阵的相容性及一致性研究[J].解放军理工大学学报,2003,3(2):94-97.
- XU Ze-shui. Research on compatibility and consistency of fuzzy complementary judgement matrices[J]. Journal of PLA University of Science and Technology, 2003,3(2):94-97. (in Chinese)
- [7] 黄锦林,赵吉国,张婷,等.基于层次分析法库岸高速滑坡危险度评价[J].自然灾害学报,2011,20(5):95-99.
- HUANG Jin-lin, ZHAO Ji-guo, ZHANG Ting. AHP-based hazard degree assessment of high-speed landslide of reservoir bank [J]. Journal of Natural Disasters, 2011,20(5):95-99.(in Chinese)
- [8] 张彩香,张兆年.模糊综合评价法在水质评价中的应用[J].三峡大学学报:自然科学版,2002,24(5):426-428.
- ZHANG Cai-xiang, ZHANG Zhao-nian. Application of fuzzy comprehensive evaluation in water quality assessment[J]. Journal of China Three Gorges University: Natural Sciences, 2002,24(5):426-428.(in Chinese)
- [9] 刘莉,余宏明,程江涛.层次分析-模糊综合评价法在滑坡工程中的应用[J].三峡大学学报:自然科学版,2008,30(2):43-47.
- LIU Li, YU Hongming, CHENG Jiangtao. Application of analytic hierarchy process -fuzzy comprehensive evaluation method to landslide engineering [J]. Journal of China Three Gorges University: Natural Sciences, 2008,30(2):43-47. (in Chinese)
- [10] 解传银.基于权重模型的滑坡灾害敏感性评价[J].中南大学学报:自然科学版,2011,42(16):1772-1779.
- XIE Chuan-yin. Landslides hazard susceptibility evaluation based on weighting model [J]. Journal of Central South University: Natural Sciences, 2011,42(16):1772-1779. (in Chinese)
- [11] 彭祖赠,孙韞玉.模糊数学及其应用[M].武汉:武汉大学出版社,2007.
- PENG Zu-zeng, SUN Yun-yu. Fuzzy mathematics and its application[M]. Wuhan: Wuhan University Press, 2007. (in Chinese)
- [12] 杨策.基于改进 AHP 的 FCE 法在地质灾害预警中的应用[D].长春:长春工业大学,2010.
- YANG Ce. Application of geological disaster warning based on improved AHP and PCE [D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2010. (in Chinese)

## Application of landslide stability evaluation based on improved analytic hierarchy process

**YANG Yang<sup>1</sup>, SHANG Wen-meng<sup>2</sup>, XIAO Chao-chao<sup>2</sup>, ZHANG Dong-dong<sup>3</sup>**

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

2. Shanghai Investigation and Design Institute, Shanghai 453500, China;

3.Graduate School, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

**Abstract:** To improve the rationality and reliability of stability evaluation results, on the basis of determining landslide stability influence index set, the consistency of fuzzy complementary judgment matrix analytic was applied into hierarchy process and extended into fuzzy environment, the improved analytic hierarchy process was finally developed. Then a stability evaluation model based on semi-quantitative and semi-qualitative indexes was established by using this method. Taking Hupan mountain landslide located in Daxian as a case, the evaluation system was applied to analyze the landslide stability under the conditions of heavy rain and earthquake, heavy rain only and natural condition and the result was compared with that of the traditional rigid limit equilibrium method. The results show that under the condition of heavy rain and earthquake or heavy rain only, the slope is unstable and the necessary engineering measures must be taken to prevent and control landslide; under the natural condition, the slope stays stable.

**Keywords:** improved analytic hierarchy process; fuzzy comprehensive evaluation; stability evaluation.

本文编辑:龚晓宁

文章编号:1674-2869(2015)08-0020-06

# 道路交通通行能力均衡性研究

张军华<sup>1</sup>, 黄凤婵<sup>2</sup>, 黄敏<sup>3\*</sup>

1.湖北建科科技集团市政三院,湖北 武汉 430070;2.武汉工程科技学院经济与管理学院,湖北 武汉 430070;3.武汉工程大学资源与土木工程学院,湖北 武汉 430074

**摘要:**我国道路交通存在着过度设计和过低设计两个主要问题,导致道路通行能力与实际交通量不匹配。针对现有通行能力和交通量之间的矛盾,提出了道路通行能力均衡的概念,建立了道路通行能力均衡的模型。通过分析研究武汉市周庄路项目案例,比较了该项目的规划方案和优化方案,并采用 VISSIM 交通仿真,用实际数据和计算结果证实了计算结果与仿真结果相符合,验证了系统均衡性模型的可行性和优越性,进一步说明了均衡性模型能有效地应用在道路交通设计中。

**关键词:**道路通行能力;均衡性;交通设计

**中图分类号:** D631

**文献标识码:** A

**doi:** 10. 3969/j. issn. 1674-2869. 2015. 08. 004

## 0 引言

近年来,交通问题已成为世界各大城市关注问题之一。我国主要的交通问题之一为道路通行能力的过低设计和过度设计,造成其与交通量的不匹配。

本文通过研究城市道路的通行能力,分析相关影响因素,在此基础上提出道路通行能力均衡性,并对通行能力均衡性建模,得出通行能力与交通量的关系,从而指导和完善道路交通设计。

## 1 影响道路通行能力的因素

为了使得交通系统通行能力达到均衡状态,城市道路网规划阶段、城市道路设计阶段、建设后评估阶段等各个阶段均需考虑通行能力的调整。

**a. 车道宽度.** 在道路宽度影响通行能力方面,国内外文献的实际观测均认为,道路的通行能力随着车道宽度数值的增大而增大,当车道宽度达某一数值时,其通行能力能达到理论上的最大值。我国规定车道宽度是 3.75 m,其中车道宽度为 3.5 m 时,修正系数为 0.96<sup>[1-2]</sup>。通常在设计道路中采用 3.75 m。

**b. 纵坡度、视距.** 纵坡越大,车速下降越快,通行能力也随之降低。视距不足时,行车要求无法满足,车速降低,通行能力也随之降低。

**c. 道路等级.** 道路等级越高,车速越快,相互干

扰越大,机动车道设计通行能力道路分类等级折减系数越小,如表 1 所示<sup>[3]</sup>。

表 1 机动车道设计通行能力道路分类等级折减系数

Table 1 The reduction factor of road classification for the design traffic capacity of motorway

道路分类等级	快速路	主干道	次干道	支路
折减系数	0.75	0.80	0.85	0.90

**d. 车道位置.** 机动车道设计通行能力车道位置折减系数,按自中线向外以此取值 1.0、0.8、0.65、0.5。

**e. 交叉口影响.** 交叉口按照《城市道路交叉口设计规程》<sup>[4]</sup>的划分,主要有 A、B、C 三大类,对应有不同的交通组织方式。流向分布增加,每一流向的车型分布增加,通行能力会随之降低。通常交叉口间距越大,对通行能力影响越小。受上游沿途平面交叉口影响,进入路段的通行能力的折减系数取值 0.40~0.70。进入路段为干道路段时取其高值,为支路路段时取其低值;沿途上游路段上的平面交叉口间距大时取高值,间距小时取低值<sup>[3]</sup>。

**f. 驾驶员的视觉系统.** 随着道路情况复杂度的增加,即交通量的增加,驾驶员要接收更多的交通信息,从而延长了反应时间,进而对通行能力造成一定的折减<sup>[5]</sup>。

**g. 车流方向分布.** 车流方向分布对通行能力的影响主要是因交叉口的存在而产生,等同于交叉口

收稿日期:2015-03

作者简介:张军华(1982-),男,湖北荆州人,工程师,硕士。研究方向:道路交通工程。\* 通信联系人。

间距对通行能力的影响.

**h.车速管理.**设计车速越高,道路通行能力越大,可等同于机动车道设计通行能力道路分类等级折减系数.

**i.步行管理.**人行道越多,人流量越大,道路通行能力越低;另外是否设置行人信号灯也会影响道路的通行能力.

通过以上影响因素的比较分析,主要研究道路设计阶段,对于可能通行能力的折减系数的取值; $K_1$ (道路等级、车道位置、交叉口影响)、 $K_2$ (驾驶员的视觉系统)、 $K_3$ (行人过街的折减系数).设计中应从提高通行能力折减系数的角度提高道路通行能力,如改变上游交叉口控制形式、取消行人过街等.

2 均衡性理念概述

针对目前交通组织优化存在的两大主要交通问题及相关影响因素分析,本论文提出衡量交通组织优化合理性的理论,即通行能力均衡性理论,用以衡量交通组织优化是否合理.通行能力均衡性总模型如下:

$$\alpha_1 Q < C < \alpha_2 Q \tag{1}$$

式(1)中: $C$ 为设计通行能力(pcu/h); $Q$ 为交通量(pcu/h); $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ 为通行能力均衡性系数.

$$\beta_1 C < C_i < \beta_2 C \tag{2}$$

式(2)中: $C_i$ 为任意断面设计通行能力(pcu/h); $C$ 为设计通行能力(pcu/h); $\beta_1$ 、 $\beta_2$ 为通行能力均衡性系数.

当某一条道路的任意断面或节点满足公式(1)和公式(2)时,即可认为该条道路符合道路通行能力均衡性理论.

3 均衡性模型的建立

3.1 路段均衡性模型

路段通行能力均衡性模型如下:

$$\alpha_1 Q < C_{\text{路段}} < \alpha_2 Q \tag{3}$$

式(3)中: $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ 为均衡性系数.其中, $\alpha_1$ 取值

为 0.8、 $\alpha_2$ 取值为 2. ( $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ 暂按饱和度进行推算,饱和度按道路服务水平评价指标<sup>[1]</sup>中的取值范围为:0.35~0.9,详见表 2.该均衡性系数的具体取值需通过大量的试验研究确定).

$$C_{\text{路段}} = C_0 \times K_1 \times K_2 \times K_3 \times v/c \tag{4}$$

$$\alpha_1 Q < C_0 \times K_1 \times K_2 \times K_3 \times v/c < \alpha_2 Q \tag{5}$$

式(4)(5)中: $C_0$ 为基本通行能力(pcu/h); $K_1$ 、 $K_2$ 、 $K_3$ 为折减系数.其中, $K_1$ 为道路条件折减系数, $K_2$ 为交通条件折减系数, $K_3$ 为交通管理条件折减系数; $v/c$ 为对应于某一服务水平下的饱和度; $Q$ 为交通量(pcu/h); $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ 为通行能力均衡性系数,其取值同式(3).

应特别指出的是,以往通行能力相关研究中,均没有充分考虑各种影响条件,或者忽略了有着复杂影响的某些条件.本文认为影响道路通行能力的因素包括道路条件、交通条件、交通管理条件三部分,在目前的道路通行能力分析中,不应忽略任何一个影响条件,特别是交通管理条件.

$$\beta_1 C < C_i < \beta_2 C \tag{6}$$

式(6)中: $C_i$ 为任意路段设计通行能力(pcu/h); $C$ 为设计通行能力(pcu/h); $\beta_1$ 、 $\beta_2$ 为通行能力均衡性系数.其中, $\beta_1$ 取值为 0.8、 $\beta_2$ 取值为 1.2. [ $\beta_1$ 、 $\beta_2$ 暂按交叉口间距(表 3)进行推算,具体均衡性系数的取值则需要通过大量的试验研究确定].

表 2 道路服务水平评价指标

Table 2 The evaluation index of the road service level

服务等级	饱和度( $v/c$ )	运行状况
A	$v/c \leq 0.35$	极少延误的畅行车流
B	$0.35 < v/c \leq 0.55$	稍有延误的稳定车流
C	$0.55 < v/c \leq 0.75$	有较大延误的稳定车流
D	$0.75 < v/c \leq 0.90$	有很大延误的稳定车流
E	$0.90 < v/c \leq 1.0$	拥挤的不稳定车流
F	$v/c > 1.0$	强制车流或堵塞车流

3.2 交叉口

交叉口通行能力均衡性模型如式(7).

$$\alpha_1 Q < C_{\text{交叉口}} < \alpha_2 Q \tag{7}$$

表 3 各级道路平面交叉口合理间距

Table 3 The reasonable distance of plane intersection for various road

m

交叉口等级	一	二	三	四	五
一	800~1200	400~600	200~300		
二	400~600	400~600	200~300	100~150	
三	200~300	200~300	200~300	100~150	75~100
四			100~150	75~100	75~100
五			75~100	75~100	75~100

式(7)中: $\alpha_1, \alpha_2$  为均衡性系数. 其中,  $\alpha_1$  取值 0.6,  $\alpha_2$  取值 0.9. [ $\alpha_1, \alpha_2$  暂按饱和度进行推算, 饱和度按交叉口服务水平评价指标评分标准 (表 4)<sup>[6]</sup> 中的取值范围为: 0.6~0.9].

表 4 平面交叉口服务水平评价指标评分标准

Table 4 The scoring criteria of service level evaluation index for plane intersection

服务等级	饱和度( $v/c$ )	运行状况
A	$v/c \leq 0.6$	交通比较通畅, 较为满意
B	$0.6 < v/c \leq 0.8$	略需一些等待, 基本满意
C	$0.8 < v/c \leq 0.9$	虽有一定阻断, 但可接受
D	$0.9 < v/c \leq 1.0$	明显的交通拥堵

目前关于交叉口通行能力的计算公式比较明确, 本文采用《城市道路设计规范》中通行能力的计算方法, 公式如下:

$$\alpha_1 Q_j < C_j < \alpha_2 Q_j \quad (8)$$

式(8)中:  $C_j$  为任意方向  $j$  的通行能力 (pcu/h);  $Q_j$  为任意方向  $j$  的交通量 (pcu/h);  $\alpha_1, \alpha_2$  为均衡性系数, 其取值同式(7).

$$C_{\text{交叉口}} = \sum_i C_i \quad (9)$$

$$\alpha_1 Q < \sum_i C_i < \alpha_2 Q \quad (10)$$

式(10)中:  $C_i$  为车道  $i$  的通行能力 (pcu/h);  $Q$  为交通量 (pcu/h);  $\alpha_1, \alpha_2$  为均衡性系数. 其中,  $\alpha_1$  取值 0.6,  $\alpha_2$  取值 0.9.

该方法可用于城市道路网规划、工程可行性研究、城市道路设计、建设后评估等方面提供更为科学的理论依据. 当  $C < \alpha_1 Q$ , 设计通行能力小于  $\alpha_1$  倍设计交通量为过低设计; 当  $C > \alpha_2 Q$ , 设计通行能力大于  $\alpha_2$  倍设计交通量为过度设计. 在实际设计中可有效避免过度设计和过低设计.

## 4 研究案例

上述均衡性模型通过周庄路项目实例来进行分析研究. 周庄路位于武汉市未来科技城, 未来科技城位于东湖新技术开发区东部高新大道南北沿线, 总体规划面积为 66.8 km<sup>2</sup>, 约占东湖新技术开发区面积的 1/8.

### 4.1 方案设计

上大路与城市主干道高新大道之间的距离为 143 m, 上大路路幅宽度为 30 m, 高新大道路幅宽度为 65 m, 规划方案上大路与周庄路交叉口采用简单平面交叉型式, 考虑上大路交叉口与高新大道交叉口之间距离很小, 影响路段通行能力, 优化

方案将上大路与周庄路交叉口改为右进右出交叉口, 左转车辆在高新大道交叉口处实现左转.

本文实例对交叉口的设计方案进行对比, 找出更有利于增加路段及交叉口通行能力的方案, 对比方案将上大路由简单交叉口型式改为右进右出交叉口型式, 避免了左转交通和直行交通之间的冲突, 由于从空间上对左转车流和直行车流进行了分离, 不存在左转车流与直行车流之间的冲突, 并且取消了交叉口信号灯控制, 不存在等待时间.

上大路交叉口通过渠化交通岛分离了不同方向的交通, 使得本交叉口的不同方向交通流尽可能分离. 通过方案的改进, 总体上降低了两个交叉口的交通组织复杂程度, 降低了交叉口冲突点和冲突面积. 通过优化方案设计, 是该交叉口的交通特点趋向于道路基本路段的交通状况.

左转交通在高新大道交叉口实现左转, 由于高新大道为城市主干道, 考虑各个方向的交通量, 本交叉口交通控制信号为四相位, 南北向(周庄路方向)有专用左转相位, 较好的减小了由上大路左转交通带来的压力. 原规划方案和优化方案的设计分别如图 1 和 2 所示.

### 4.2 路段均衡性模型

#### 4.2.1 规划方案

$$C_{\text{规划}} = C_0 \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \beta_1 \gamma_1 = [1690 \times 0.85 \times 0.5 \times (1 + 0.8 + 0.65 + 0.5) + 1690 \times 0.85 \times 0.4 \times (1 + 0.8 + 0.65)] \times 0.954 = 3363 (\text{pcu/h})$$

$$C_{\text{路段}} = C_{\text{规划}} v/c = 3363 \times 0.75 = 2522 (\text{pcu/h})$$

其中,  $C_0$  为基本通行能力 (pcu/h), 按设计车速为 50 km/h 对应的基本通行能力计算<sup>[2]</sup>;

$\alpha_1$  为机动车道设计通行能力道路分类等级折减系数, 按快速路取值 0.75; 主干道取值 0.8; 次干道取值 0.85; 支路取值 0.9, 此处取值 0.8.

$\alpha_2$  为机动车道设计通行能力车道位置折减系数, 按自中线向外以此取值 1.0、0.8、0.65、0.5, 此处取值 0.5.

$\alpha_3$  为进入路段的通行能力受上游沿途平面交叉口影响的折减系数, 取值 0.40~0.70, 进入路段为干道路段时取高值, 为支路路段时取低值; 沿途上游路段上的平面交叉口间距大时取高值, 间距小时取低值, 此处取值 0.65.

$\beta_1$  为驾驶员的视觉系统折减系数, 取值 0.954<sup>[11]</sup>.

$\gamma_1$  为行人过街的折减系数, 本段无行人过街, 折减系数为 1.

$v/c$  为饱和度, 此处取值 0.75.

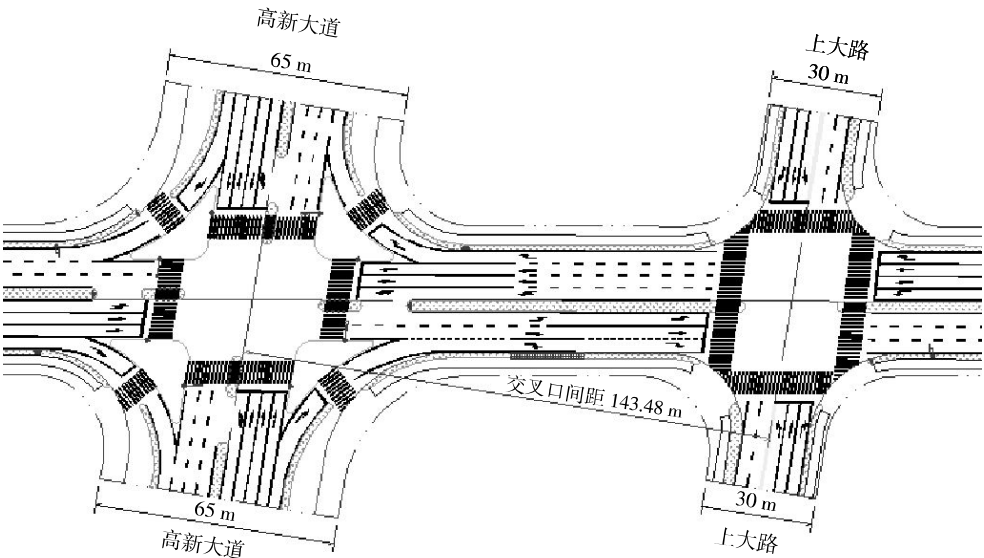


图 1 平面交叉口规划方案  
Fig.1 The planed scheme of plane intersection

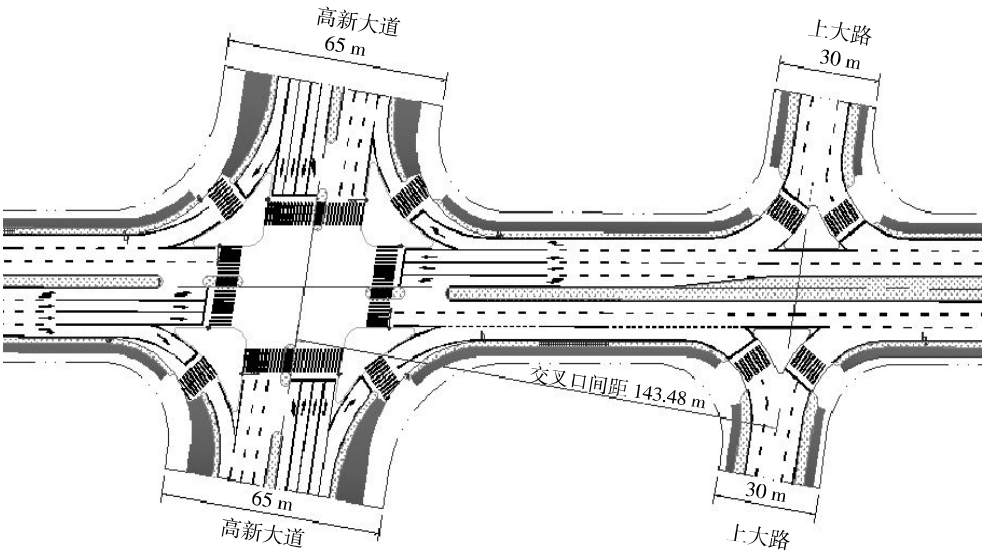


图 2 右进右出平面交叉(优化方案)  
Fig.2 The right in and right out of the plane cross (optimization scheme)

4.2.2 优化方案 优化方案路段可能通行能力为:

$$C_{\text{优化}}=C_0\alpha_1\alpha_2\alpha_3\beta_1\gamma_1=[1\ 690\times0.85\times0.7\times(1+0.8+0.65+0.5)+1\ 690\times0.85\times0.4\times(1+0.8+0.65)]\times0.954=4\ 173(\text{pcu/h})$$

$$C_{\text{路段}}=C_{\text{优化}}v/c=4\ 173\times0.75=3\ 130(\text{pcu/h})$$

4.3 VISSIM 交通仿真

对高新大道—上大路路段 2025 年进行 VIS-SIM 交通仿真,得到结果如表 5~8、图 3~6 所示.

从表 5~8、图 3~6 数据可以看出:规划方案中,高新大道—上大路双向行驶时间分别为 75 和 80,优化方案中,高新大道—上大路双向行驶时间

表 5 交叉口(高新大道—上大路)排队长度表(规划方案)

Table 5 The queue length table of the intersection (Gaoxin-avenue to Shangda-road) (planed scheme)

交叉口 节点	高新大道交叉口				上大路交叉口			
	东进口	西进口	南进口	北进口	东进口	西进口	南进口	北进口
平均长度/m	28	25	54	39	19	18	23	42
最大长度/m	45	49	86	58	39	37	54	82
停车次数	13	12	16	18	15	13	18	14

表 6 周庄路(高新大道-上大路)行程延误时间表(规划方案)

Table 6 The travel delaying time table of the Zhouzhuang-road (Gaoxin-avenue to Shangda-road) (planed scheme)

路段	行程时间/s	行车平均延误/s	平均停车次数
高新大道-上大路	75	53	0.54
上大路-高新大道	80	58	0.47

分别为 62 和 59,在行程时间上,优化方案优于规划方案. 规划方案中,高新大道交叉口的南进口道平均排队长度为 54,北进口道平均排队长度为39;优化方案中,高新大道交叉口的南进口道平均排队长度为 34,北进口道平均排队长度为 23,在排队长度上,优化方案优于规划方案. 规划方案中,高新

大道—上大路平均延误时间为 53,上大路—高新大道平均延误时间为 58;优化方案中,高新大道—上大路平均延误时间为 35,上大路—高新大道平均延误时间为 32,优化方案延误时间较少.

4.4 仿真结果分析

在优化方案中,上大路交叉口采用右进右出方案后,没有排队车辆,车流在该交叉口通畅无阻. 上大路交叉口的车辆左转分别要通过在高新大道或者神墩二路掉头实现,增加了车辆的行程,会对高新大道和神墩二路交叉口的交通造成影响,但是由于减少了车流冲突点,降低了路段总体通行时间,该路段平均延误时间减少,行程时间短,两路口排队车辆数少,综合结果优于规划方案.

表 7 交叉口(高新大道-上大路)排队长度表(优化方案)

Table 7 The queue length table of the intersection (Gaoxin-avenue to Shangda-road) (optimization scheme)

交叉口 节点	高新大道交叉口				上大路交叉口			
	东进口	西进口	南进口	北进口	东进口	西进口	南进口	北进口
平均排队长度/m	26	23	34	23	0	0	0	0
最大排队长度/m	34	31	57	33	0	0	0	0
排队车辆中停车次数	19	16	21	17	0	0	0	0

表 8 周庄路(高新大道-上大路)行程延误时间表(优化方案)

Table 8 The t ravel delaying time table of the Zhouzhuang-road (Gaoxin-avenue to Shangda-road) (optimization scheme)

路段	行程时间/s	行车平均延误/s	平均停车次数
周庄路	高新大道-上大路	62	35
	上大路-高新大道	59	32

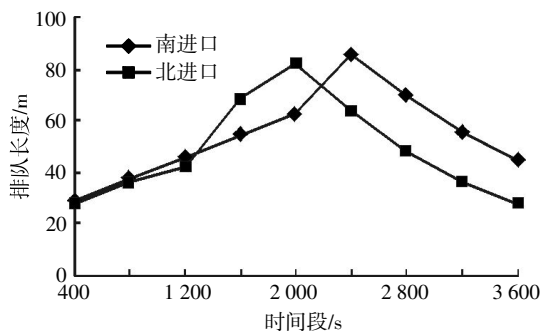


图 3 高新大道南北进口排队长度(规划方案)

Fig.3 The queue length of Gaoxin Avenue southern entrance, Shangda road north entrance (planed scheme)

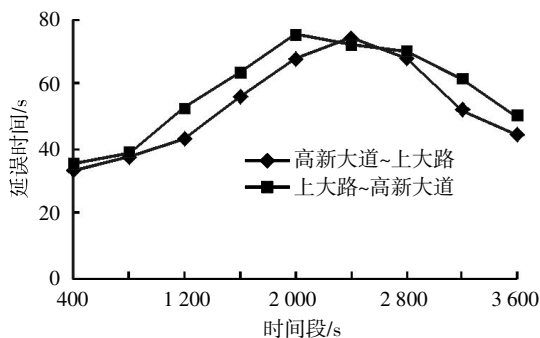


图 4 行车延误时间(规划方案)

Fig.4 The travel delaying time (planed scheme)

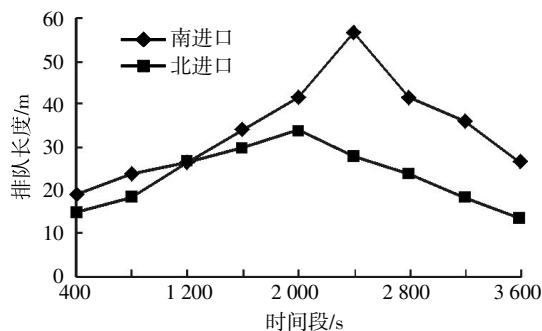


图 5 高新大道南北进口排队长度(优化方案)

Fig.5 The queue length of the south-north entrance for Gaoxin-avenue (optimization scheme)

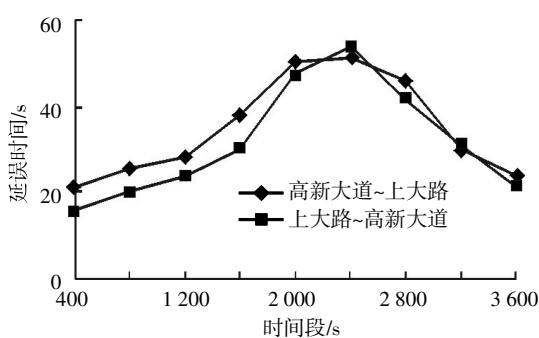


图 6 行车延误时间(优化方案)

Fig.6 The travel delaying time (optimization scheme)



## 5 结 语

从以上表格数据可以看出:优化方案在行程时间、在排队长度上优于规划方案,且优化方案延误时间较少.系统通行能力均衡性模型计算结果与仿真结果相符合,验证了系统均衡性模型的有效性和实用性.均衡性模型能有效地应用在设计道路中.

### 参考文献:

- [1] 徐吉谦.交通工程总论[M].北京:人民交通出版社,2001.  
XU Ji-qian. General theory of traffic engineering[M]. Beijing:China Communications Press,2001. (in Chinese)
- [2] 中华人民共和国住房和城乡建设部. CJJ37-2012,城市道路设计规范[S].北京:中国建筑工业出版社,2012.
- [3] 武汉市建设委员会. WJG203-2006,武汉市城市道路平面交叉口规划、设计、管理技术规定[S]. [2015-5-22]<http://wenku.baidu.com/view/5bcff9c04028915f804dc2fd.html>
- [4] 中华人民共和国住房和城乡建设部. CJJ152-2010,城市道路交叉口设计规程[S].北京:中国建筑工业出版社,2010.
- [5] 褚建萍.典型城市信号交叉口通行能力及交通仿真分析[D].西安:长安大学,2009.  
ZHU Jian-ping. Analysis of typical city signalized intersection capacity and traffic simulation[D]. Xian: Chang'an University, 2009. (in Chinese)
- [6] 江欣国,倪立.城市道路交叉口评价指标体系探讨[J].城市轨道交通研究,1999(4):38-42.  
JIANG Xin-guo, NI Li. Study on city road intersection evaluation index system[J]. Urban Mass Transit, 1999 (4):38-42. (in Chinese)

## Balance of road traffic capacity

*ZHANG Jun-hua<sup>1</sup>, HUANG Feng-chan<sup>2</sup>, HUANG Min<sup>3</sup>*

1. The Municipal Third Branch of Hubei Jianke Technology Group Company, Wuhan 430070, China;
2. School of Economics and Management, Wuhan University of Engineering Science, Wuhan 430070, China;
3. School of Resource and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

**Abstract:** Over-high design and over-low design are two main problems in national road traffic, which results in the traffic capacity not matching the traffic volume. Aiming at the contradiction between the existing traffic capacity and the traffic volume, we put forward the concept of road traffic capacity balance and further established the model of road traffic capacity balance. We compared the planed scheme with optimization scheme in the case of Zhouzhuang Road project in Wuhan city, and proved the feasibility and superiority for the concept of balance model by adopting the VISSIM traffic simulation which tests the conformance between the calculation result and the simulation result with the actual data and calculated results. Therefore, we conclude that the balance model can be effectively applied in the road traffic design.

**Keywords:** road traffic capacity; balance; traffic design

本文编辑:龚晓宁

文章编号:1674-2869(2015)08-0026-06

# 油码头环境风险分析及预防措施

陈伟亚<sup>1</sup>,张露萍<sup>2</sup>

1. 武汉工程大学资源与土木工程学院,湖北 武汉 430074;

2. 武汉工程大学化学与环境工程学院,湖北 武汉 430074

**摘 要:**针对武汉新港某油码头火灾爆炸、溢油等环境风险事故,采用事故树分析法,对油码头火灾爆炸、溢油事故进行了定性分析. 事故树采用布尔代数法确定最小径集和最小割集,并对事故原因进行结构重要度排序. 从油气隔离、控制明火、防雷防静电、码头设备质量管理、船舶交通安全管理、人员管理、装卸设备维护、装卸流程规范等方面提出了防范措施. 为有效预防油码头环境风险事故,应严格码头管理机制,贯彻实施相关法律法规和标准规范;优化码头准入机制,规范港口市场秩序;码头建设要满足防火距离和安全距离;制定完善的应急预案,配备相应的应急设施等.

**关键词:**油码头;火灾爆炸;溢油;事故树;防范措施

**中图分类号:**X507

**文献标识码:**A

**doi:**10. 3969/j. issn. 1674-2869. 2015. 08. 005

## 0 引 言

作为亚太地区的发展中国家,我国经济发展日新月异,从 1993 年我国成为原油净进口国开始,原油进口数量增长迅速. 2003 年我国已成为仅次于美国的世界第二大石油消费国,2015 年我国已超越美国成为全球最大原油进口国<sup>[1]</sup>. 随着原油需求不断增长,现有码头将无法满足不同所需运量,因此,充分有效地利用河岸线资源,逐渐增多大型油码头的建设,是我国近年来发展的趋势和必然结果. 这些油码头在建设运营过程中,存在一定的环境风险,油品泄漏事故一旦发生,必将对内河水环境造成严重危害,且泄漏事故与火灾爆炸、中毒等事故是紧密联系在一起的<sup>[2]</sup>. 发生泄漏事故后若遇到火源,极易酿成火灾爆炸事故,不仅对大气环境产生不良影响,而且可能会造成人员伤亡等损失.

因此,本文针对武汉新港某油码头,通过事故树分析法分析油码头发生火灾爆炸事故、溢油事故的主要原因,提出降低事故环境风险的一些防范措施和建议,并根据事故风险原因以期指导编制环境风险预案,可在事故发生时缩短应急反应时间,具有较强的实际指导意义,对同类码头环境风险防范工作也具有一定的借鉴意义.

## 1 武汉新港某油码头概况

武汉新港某油码头地处长江汉口河青山峡水道南岸,南面为长江河岸,北面为长江水域. 码头由西向东布置,现拥有两艘成品油趸船、四艘原油趸船和一艘备用趸船,两个工作趸船,两艘拖轮.

1#、2# 码头是成品油码头,3#~6# 是原油码头,1# 码头为 1 000 吨级码头,2# 码头为 3 000 吨级码头,3#~6# 码头均为 5 000 吨级码头. 6 个码头型式均为浮式码头. 油码头设计年吞吐能力为 420 万吨,油码头原油进厂能力为 80 万吨/年、成品油出厂量为 130 万吨/年. 油码头主要装卸油品:原油、汽油、煤油、柴油、石脑油、甲醇、重油、MTBE (甲基叔丁基醚)甲苯、二甲苯等.

经实地现场踏勘,码头上游有其公司取水口、下游沿长江分布有武湖水厂取水口、阳逻水厂取水口. 水环境保护目标详见表 1. 1 km 半径范围内大气环境保护目标见表 2.

由表 1 表 2 可知,码头附近的敏感目标较多,而近年来的突发性环境事件频发,若发生环境风险事故,公众的健康和环境安全都会受到严重影响,因此分析事故原因并采取针对性预防措施显得尤为重要.

收稿日期:2015-05-11

作者简介:陈伟亚(1959-),女,上海人,教授,硕士. 研究方向:环境工程、环境影响评价、循环经济.

表 1 水环境保护目标一览表  
Table 1 The water environment protection target table

保护目标名称	位置	码头与保护目标最近距离/m			供水区域
		二级水源保护区	一级水源保护区	取水口	
公司取水口	长江南岸	50	250	350	码头所属公司
武湖水厂	长江北岸	5 100	6 300	6 900	中心城区
阳逻水厂	长江北岸	8 200	9 400	10 000	中心城区

表 2 码头周边环境保护目标一览表  
Table 2 Environment protection target around the wharf table

序号	敏感目标	规模	与码头方位、最近距离
1	船厂生活区	2 500 户,约 6 250 人	东南 580 m
2	石化村(石化第一、第二生活区)	1 778 户,5 330 人	西南 220 m
3	石化第三生活区	1 100 户,3 042 人	南 210 m
4	向阳小区	308 户,924 人	东南 670 m
5	青山镇街居民	3 424 户,6 554 人	西南 590 m
6	石化医院	100 床位,200 人	南 285 m
7	青山中学	1 800 人	西南 495 m
8	青山船厂中学	1 500 人	东南 740 m

2 油码头事故风险识别及分析

根据油码头经营的危险货物物种,对照《剧毒化学品目录》(2002 年版)、《易制毒化学品管理条例》(国务院令第 445 号)和《监控化学品管理条例》(国务院令第 190 号)该码头无剧毒化学品、易制毒化学品和监控化学品。根据《国家安全监管总局关于公布首批重点监管的危险化学品名录的通知》(安监总管三[2011]95 号)和《国家安全监管总局关于公布第二批重点监管的危险化学品名录的通知》(安监总管三[2013]12 号),该码头原油、汽油、石脑油、甲醇、MTBE(甲基叔丁基醚)、甲苯为首批重点监管的危险化学品。

这些危险油品在装卸运输过程中,可能会因船舱密封不良、管线、阀门安装质量缺陷、管道破损等原因造成油品泄漏,泄漏及其挥发出的油气与空气形成爆炸性混合物,如遇火源(明火、静电或机械火花等),则可能发生火灾甚至爆炸事故<sup>[3]</sup>。

其次,据国内交通部统计,在 1973 至 2006 年这 33 年之间,我国沿海共发生大小船舶溢油事故 2 635 起,其中溢油 50 吨以上的重大船舶溢油事故 69 起,总溢油量 37 077 t,平均每年发生 2 起,平均每起污染事故溢油量 537 t。不仅使自然环境、生态资源受到损害,经济蒙受损失,而且严重危害人体健康。

由此可知,油码头环境风险主要为火灾爆炸事

故和溢油事故。

2.1 码头油品燃爆事故原因分析

事故树分析(FTA)起源于故障树分析法,是一种图形演绎法,是故障事件在一定条件下的逻辑推理方法。即从要分析的特定事故(顶上事件)开始,一级一级地分析其发生原因,直到找出事故的基本原因(基本事件)为止。

以武汉新港某油码头油品发生燃爆事故作为顶上事件,寻找导致油码头发生燃爆事故所有可能的原因,再用相应的事件符号和适当的逻辑门把它们从上到下分层连接起来,层层向下,直到最基本的原因事件,这样就构成一个事故树,其事故树分析见图 1。

2.1.1 求最小割集或最小径集 利用布尔代数对事故树结构经行简化,根据简化结果,发现该事故树最小割集较多(共计 120 个),计算较繁琐,因此计算事故树的最小径集。

以补事件代替原事件,将与门换成或门,或门换成与门,则故障树则转化为成功树,求成功树最小割集,对各基本事件求补,即为故障树的最小径集<sup>[4]</sup>。

根据简化结果,可以得出该事故树的最小径集有 11 个:

$$P_1 = \{X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6, X_7, X_8, X_9, X_{10}, X_{11}, X_{15}, X_{17}, X_{18}, X_{19}, X_{20}\}$$
$$P_2 = \{X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6, X_7, X_{12}, X_{13}, X_{14}, X_{15},$$

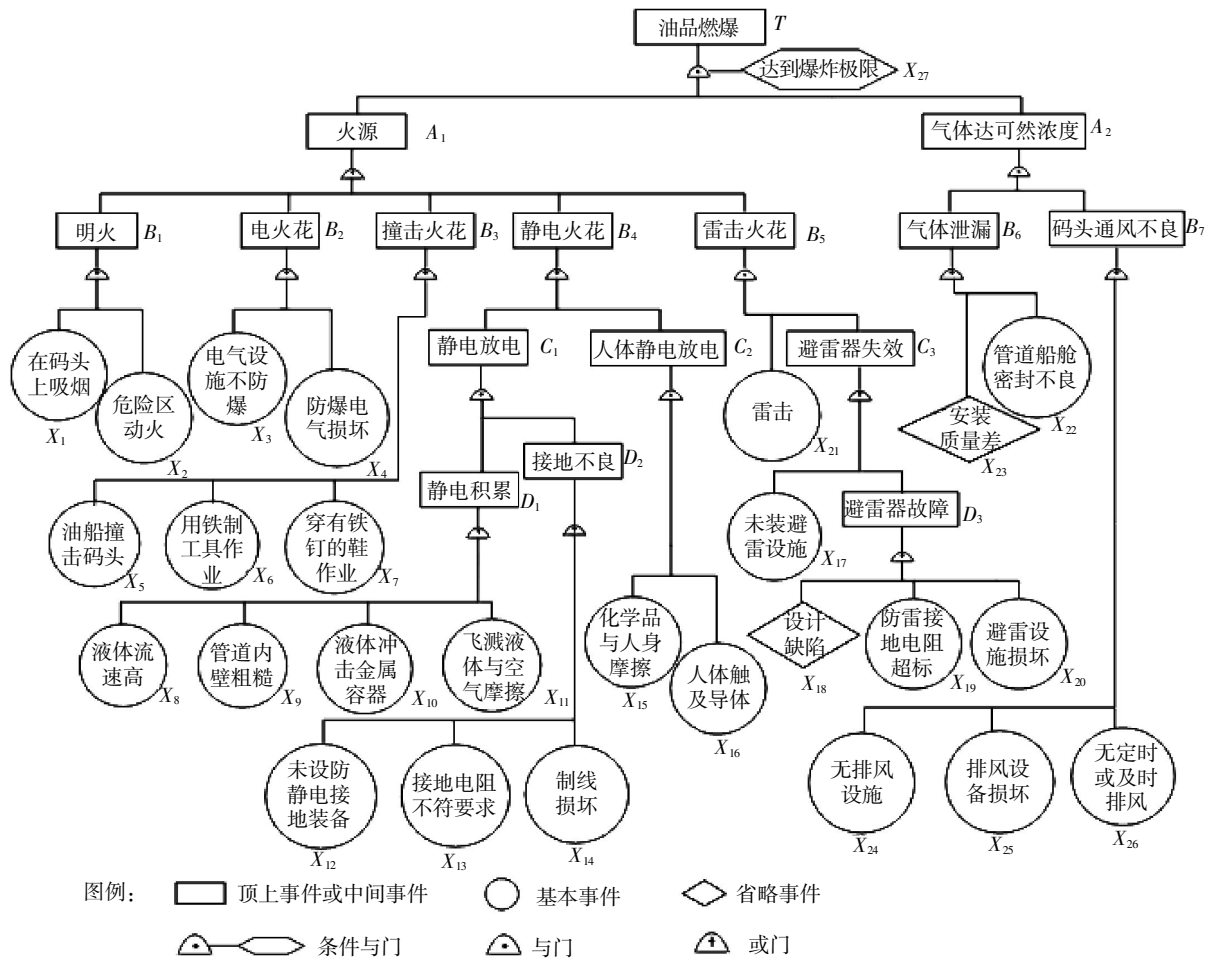


图 1 油码头燃爆事故树分析图

Fig. 1 Fault tree analysis of fire and explosion in petrol wharf

 $X_{17}, X_{18}, X_{19}, X_{20}\}$ 
 $P_3 = \{X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6, X_7, X_8, X_9, X_{10}, X_{11}, X_{16},$   
 $X_{17}, X_{18}, X_{19}, X_{20}\}$ 
 $P_4 = \{X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6, X_7, X_{12}, X_{13}, X_{14}, X_{16},$   
 $X_{17}, X_{18}, X_{19}, X_{20}\}$ 
 $P_5 = \{X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6, X_7, X_8, X_9, X_{10}, X_{11},$   
 $X_{15}, X_{21}\}$ 
 $P_6 = \{X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6, X_7, X_{12}, X_{13}, X_{14}, X_{15},$   
 $X_{21}\}$ 
 $P_7 = \{X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6, X_7, X_8, X_9, X_{10}, X_{11},$   
 $X_{16}, X_{21}\}$ 
 $P_8 = \{X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6, X_7, X_{12}, X_{13}, X_{14}, X_{16},$   
 $X_{21}\}$ 
 $P_9 = \{X_{22}, X_{23}\}$ 
 $P_{10} = \{X_{24}, X_{25}, X_{26}\}$ 
 $P_{11} = \{X_{27}\}$ 

2.1.2 结构重要度分析 通过对结构重要度计算,得到结构重要度顺序为:

$$I(27) > I(22) = I(23) > I(24) = I(25) = I(26) > I(1) = I(2) = I(3) = I(4) = I(5) = I(6) = I(7) > I(21) > I(12)$$

$$I(13) = I(14) > I(15) = I(16) > I(8) = I(9) = I(10) = I(11) > I(17) = I(18) = I(19) = I(20)$$

2.1.3 定性分析结论 根据上述事故树分析,导致油码头发生燃爆事故的基本事件有 27 个,事故发生的可能途径有 120 种之多,最小径集 11 个,事故不发生,有 11 种可能方案,只要卡断“与门”下的任何一个最小径集,就可以使顶上事件不发生,也就是说,上述 11 组事件中,任何一组最小径集不发生,则油码头就不会发生火灾爆炸事故,因此只要确保最小径集,预防码头火灾爆炸事故是完全可以做到的。

## 2.2 码头溢油事故原因分析

码头区域的管线、装卸臂、阀门及船舶等,在装卸、运输过程中均有可能发生油品泄漏事故<sup>[2]</sup>。选择溢油事故作为顶上事件,溢油事故的两个最直接原因分别是船舶事故、码头作业区事故,按这些原因自上而下追溯到各种能够引起油品泄漏的基本原因<sup>[5]</sup>,将各事件与其原因之间用逻辑门符号连接起来,即可得到事故树,其事故树分析见图 2(图例与图 1 一致)。

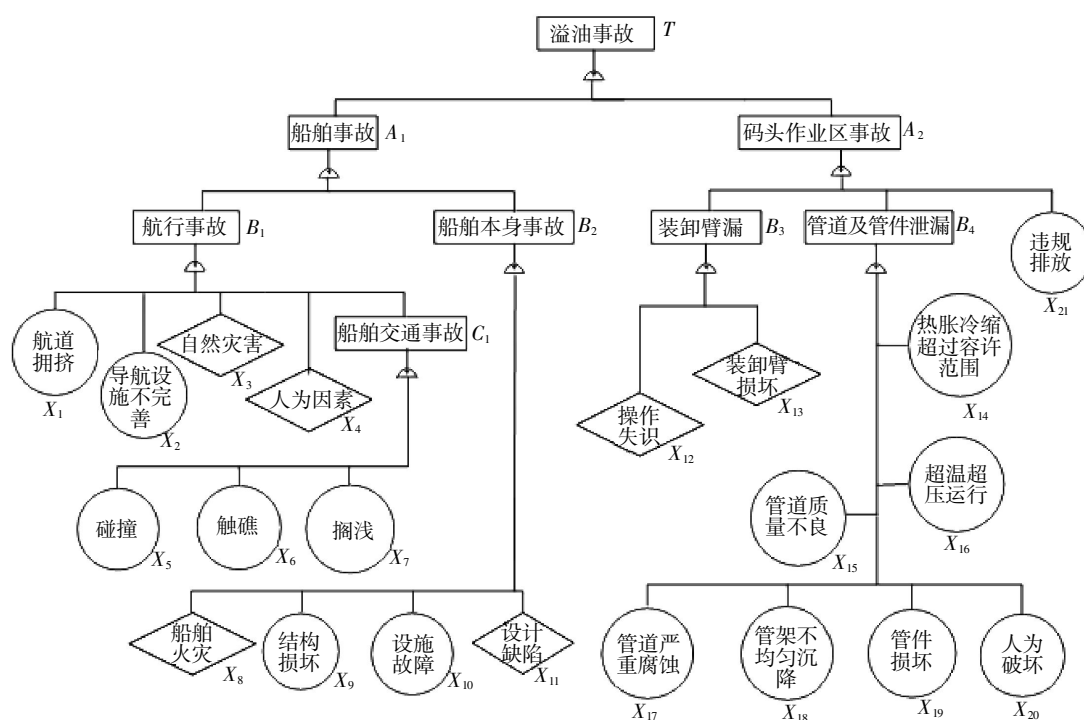


图 2 码头溢油事故树分析图

Fig. 2 Fault tree analysis of oil spill in petrol wharf

通过事故树分析可知,造成油码头溢油事故的基本事件有 21 个,可能途径也有 21 种,即每个基本事件都是溢油事故发生的重要条件. 只要确保 21 个最小割集中任何一个事件不发生,顶上事件(溢油事故)就不会发生.

### 3 码头事故风险预防措施

根据上述码头火灾爆炸事故、溢油事故原因分析,针对性地提出防止码头事故发生的预防措施并做好应急准备.

#### 3.1 火灾爆炸事故预防措施

根据事故树分析,采取以下措施:

- a. 为防止可燃气体达到可燃浓度,设置可燃气体检测报警仪;
- b. 严格控制火源,在油轮和码头上严禁吸烟和动用明火,严禁用铁制工具作业,如需动火,应按相关规定办理一级动火手续,做好防范措施;
- c. 按规定要求,选用符合要求的防爆电器,并采取可靠的防雷、防静电措施;
- d. 加强码头管线、阀门、泵、仪表等设备的安全及质量管理,并定期进行检查、保养和维修.

#### 3.2 溢油事故预防措施

由事故树分析,溢油到水体的可能途径有两种:一种是通过油船泄漏至水体;一种是通过管道、装卸臂或阀门等泄漏至水体,根据溢油到水体的途径

采取相应的预防措施.

##### 3.2.1 降低船舶事故风险的预防措施

a. 设置必要的安全保障设施. 严格执行海事部门有关船舶安全管理的各项规定,把好船舶使用准入关,并在码头前沿、船舶掉头区设置导助航等安全保障设施,以确保船舶航行安全.

b. 推进船舶交通管理系统建设. 推进 VTS 建设,对重点水域、重点船舶、重点时段实施有效监管,不仅可以有效地防止大型船舶发生搁浅、触礁或碰撞事故,还可以提高海上搜救行动效率,缩短事故应急反应时间<sup>[6]</sup>.

c. 建立健全船舶管理体系. 人为因素也是造成水体污染的一个重要因素,主要包括船长及船员、船东、营运人的责任心、习惯、业务素质、精神状态和健康程度等<sup>[7]</sup>.

因操作人员违反安全操作规程制度,检查不到位或没有安全意识、自我防范的警觉性差;缺乏团结协作精神,不能互相提醒;安全监督员形同虚设等因素造成的突发性溢油事故屡见不鲜,因此,建立健全船舶管理体系,包括各船长、船员必须持证上岗,加强技术培训、专业培训,提高职工的环保意识和责任心,以杜绝人为因素造成的突发性溢油事故发生.

##### 3.2.2 降低码头作业区预防措施

a. 码头装卸设备维护. 码头装卸工艺及设备

要符合《油码头安全技术基本要求》(GB16994-1997)有关规定,并适时加强管道巡检、保养及维修以确保其处于完好状态。

**b. 设置检测报警系统.**采用自动化控制系统,对管道运行状态进行监控分析,对码头可能产生泄漏的危险场区设仪器探头,同位素跟踪,及外观检查等监测手段。

**c. 规范码头装卸流程.**船舶靠泊后,核对货单,检查油船及趸船的安全状况,同时消防器材、围油栏等到位;装卸作业时,做到“四对两看三不装”即:对油品品种、对驳号、对容器合格证、对罐号、看船舶有无问题,看驳方装船是否正确,并由专人负责正常巡视,发现泄漏及时处理;装卸船作业结束时关好有关的阀门等设备。

**d. 避免不利天气作业.**为确保船舶安全,建议船舶在雷雨、台风、高温天气下停止装卸作业。即一旦遇到不利天气,码头应立即停止装卸作业,港口部门也应密切关注天气情况,等天气好转后再尽快为滞留船舶开通绿色通道。

**e. 建立健全管理机制.**设置先进的安全管理模式,积极推进 HSE 管理体系的建立和实施,全面提升安全、环保管理水平,建立安全生产长效机制。

## 4 指导编制环境风险预案

参照《国家突发环境事件应急预案》的事件分级,根据人员伤亡、经济损失、生态环境破坏、辐射污染和社会影响几个方面,将突发环境事件划分为特别重大突发环境事件(I级)、重大突发环境事件(II级)、较大突发环境事件(III级)和一般突发环境事件(IV级)4个等级并实行相应的预警级别。

对于已经出现的事,环境风险分析的目的在于查找原因,并采取针对性措施避免同类事故重演<sup>[8]</sup>。因此,我们可以根据码头事故发生的原因,来初步判定事故是属于 I 级、II 级、III 级还是 IV 级事件,当事故一旦发生,可以快速决定采取哪一级别的预警和应急预案,缩短反应时间,最大限度降低事故造成的影响。

根据码头溢油事故树(图 2),以码头溢油事故为例进行分析:

**a. 若船舶发生碰撞事故,**根据费伊扩散公式预测,在丰水期不采取措施时,到港船舶发生意外碰撞泄漏污染的最大扩散距离 120 km,将对下游武湖水厂、阳逻水厂一定范围距离内的水质产生严重的污染影响,超过 57 671 s 后,油膜将逐步消散。

根据《国家突发环境事件应急预案》的事件分

级,因环境污染造成城市主要水源地取水中断的污染事故属于特别重大突发环境事件(I级);因环境污染造成重要河流、湖泊、水库水域大面积污染事故属于重大突发环境事件(II级)。由此,我们可以知道由船舶发生碰撞导致的溢油事故一般为 I 级、II 级事故,这样,可以根据事故原因来指导编制不同级别的预案,事故一旦发生,立即启动相应级别预警和预案,如立即设置围油栏,通知下游武湖水厂、阳逻取水口停止供水等。

**b. 若油品管道发生泄漏,**根据管道泄漏原因,常见管道泄漏分为两种:一是由管道腐蚀穿孔、管道连接处焊缝破损等引起的中、小孔泄漏(孔径 1~150 mm);二是由人为或外力破坏等引起的较大孔洞泄漏或破裂(孔径 >150 mm)。根据泄漏原因可知,管道发生泄漏事故一般为 II 级、III 级事故,事故一旦发生,立即启动相应级别应急预案(II 级、III 级),如立即划定警戒区域,消防人员及器材应及时到位,迅速制订抢修方案等<sup>[9]</sup>。

## 5 建 议

风险分析研究最重要的着眼点应该是预防。为更好的避免事故发生,本文有以下建议:

**a. 严格码头管理机制,**贯彻实施相关法律法规和标准规范。

**b. 优化码头准入机制,**规范港口市场秩序,在产业结构调整上坚持优与新相结合,即鼓励大规模、新技术、防污和应急体系健全的企业从事油码头的运输和装卸,对于小规模、技术差、管理体系不健全的企业,应逐步实现淘汰。

**c. 码头发生的火灾以及爆炸等环境风险**很有可能导致周边码头的连锁反应,从而产生连带风险,为最大限度地降低项目的建设给周边其他码头带来的连带风险,在项目周边后来建设的企业码头、供水码头应严格按照《河港工程总体设计规范》JTJ212-2006 防火距离和安全距离要求建设。

**d. 制定完善的应急预案,**根据 JT/T451-2009《港口码头溢油应急设备配备要求》配备相应的应急设施、建立完善的应急组织指挥体系。

## 6 结 语

本文以武汉新港某油码头为例,对环境风险进行了研究和思考,提出了一些对策和建议,为同类码头编制应急预案提供参考依据,具有一定的实用性。环境风险分析是一个复杂的、开放性的系统,因此如何更好的预防与应急,还有待于在后续研究中

进一步修正和完善。

## 致谢

感谢武汉新港某油码头工作人员在本文收集资料时给予支持和帮助,同时也感谢本课题组成员的帮助和支持。

## 参考文献:

- [1] 程宇.大连港原油码头项目分析与评价[D].南京:南京理工大学,2010.  
CHENG Yu. Study on analysis and evaluation of crude oil wharf in Dalian port[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2010. (in Chinese)
- [2] 刘春萍,沈有兵,丁少鹏.港口工程船舶污染环境风险与评估[J].水运工程,2012(5):69-72.  
LIU Chun-ping, SHEN You-bing, DING Shao-peng. Marine environmental risk assessment of port engineering[J]. Port & Waterway Engineering, 2012(5): 69-72. (in Chinese)
- [3] 马世勇.基于事故树分析法的油品码头火灾爆炸事故原因分析[J].广东科技,2014(14):244-216.  
MA Shi-yong. Fault tree analysis of fire and explosion in petrol wharf[J]. Guangdong Science and Technology, 2014(14): 244-216. (in Chinese)
- [4] 张继明.运用故障树分析法对加油站火灾爆炸事故原因进行探析[J].消防技术与产品信息,2013(11):52-55.  
ZHAN Ji-ming. Fault tree analysis for analyzing the causes of fire and explosion in gas station[J]. Fire Technique and Products Information, 2013(11): 52-55. (in Chinese)
- [5] 陈荣昌.长江三峡库区突发性溢油事故环境风险及对策研究[J].工程研究—跨学科视野中的工程,2011,3(2):149-156.  
CHEN Rong-chang. Research on oil spill risk of the three gorges reservoir and its emergency countermeasure[J]. Journal of Engineering Studies, 2011, 3(2): 149-156. (in Chinese)
- [6] 臧娜.石化码头溢油风险评价实例研究[D].青岛:中国海洋大学,2009.  
ZANG Na. Study on oil spill risk assessment of petrochemical wharf based on an example[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2009. (in Chinese)
- [7] 李成福.海上溢油事故原因探析[J].中国水运,2011,11(4):15-16.  
LI Cheng-fu. Probe into the causes of marine oil spill[J]. China Waterway, 2011, 11(4): 15-16. (in Chinese)
- [8] 申瑞婷,胡宗敏,梁刚.港口船舶溢油环境风险评价方法研究[J].水运工程,2011(11):137-141.  
SHEN Rui-ting, HU Zong-min, LIANG Gang. Assessment of environmental risks in port's marine oil spill[J]. Port & Waterway Engineering, 2011(11): 137-141. (in Chinese)
- [9] 曾多礼.成品油管道泄漏的抢修方法[J].油气储运,1999,18(9):51-54.  
ZENG Duo-li. First-aid repairing the leaked oil product pipeline[J]. Oil and Gas Storage and Transportation, 1999, 18(9): 51-54. (in Chinese)

## Environmental risk of petrol wharf and its preventive measures

CHEN Wei-ya<sup>1</sup>, ZHANG Lu-ping<sup>2</sup>

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

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

**Abstract:** Aimed at the petrol wharf fire explosion and oil spill in Wuhan Newport, fault tree analysis was applied in qualitative analysis of petrol wharf fire explosion. The minimum cut sets and minimum path sets were worked out by Boolean algebra simplification method, and the structure importance of each basis events was given. The measures were proposed to effectively prevent the fire explosion and oil spill accidents of petrol wharf, from oil and gas isolation, controlling fire source, anti-lighting and electrostatic-proof, quality management on equipment, safety management on shipping transportation, personnel management, equipment maintenance, and standardizing process operation. We should strictly enforce management mechanism and implement the relevant laws, regulations and standards; optimize the terminal admittance mechanism and specify the order of port market; make the terminal construction meet the fire proof distance and safety distance; perfect emergency plan and equip with corresponding emergency facilities and so on.

**Keywords:** petrol wharf; fire and explosion; oil spill; fault tree; preventive measures

本文编辑: 龚晓宁

文章编号:1674-2869(2015)08-0032-05

# 反渗透膜的微结构分析

陈 喆,王 帅,张永静,付秋明,马志斌  
武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074

**摘 要:**为理解孔洞结构对反渗透膜分离性能的影响,对反渗透膜的孔洞大小及其分布特性进行了研究.实验采用东丽公司的反渗透膜 UTC70 和 UTC80 作为研究对象,利用扫描电镜分析了两种薄膜的断面形貌;采用正电子湮没  $\gamma$  能谱技术评价了样品中孔洞随深度的分布情况;利用正电子湮没寿命技术研究了反渗透膜致密层中的孔洞大小.实验结果发现:反渗透膜 UTC70 和 UTC80 均由较薄的表面致密层和较厚的疏松层组成;两种膜的疏松层厚度约为 45  $\mu\text{m}$ ,表面致密层的厚度均为 230 nm;薄膜 UTC80 致密层中的自由体积孔洞小于薄膜 UTC70 致密层内的自由体积孔洞.致密层中自由体积的不同应该是薄膜 UTC80 相比于薄膜 UTC70,具有更高的截留率、更低的水通量的原因.

**关键词:**纳滤膜;复合膜;自由体积;截留率;正电子湮没

**中图分类号:**TB34, TL84

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2015.08.006

## 0 引 言

近年来,膜法水处理技术已在海水淡化、污水处理、苦咸水的纯化、超纯水制备等领域得到了广泛应用<sup>[1-2]</sup>.制备具有更高水通量、更大截留率、更低操作压力的新一代反渗透膜是目前的研究重点之一.一般而言,分离膜好比一张滤网,滤网中的孔径能透过水分子而滤掉离子.故薄膜的微结构信息可为预测水处理膜的性能提供有力支持.微滤膜、纳滤膜中的这类微孔可以被气体吸附技术、扫描电镜、原子力显微镜等方法测量.然而,对于可实现分子级别分离的反渗透膜而言,其孔径小于 1 nm.而上述表征手段仅能对膜的表面形态以及较大的微孔进行研究,但对于纳米量级以下的微孔灵敏度不高.

正电子湮没谱学可以作为表征原子级孔洞的探针.当正电子入射到高分子样品后,可以从离化的原子或分子中获取一个电子,形成正电子素(Ps).Ps 会被束缚在材料中电子密度较低的区域,即自由体积孔洞.Ps 有两种:正负电子自旋平行的正-正电子素(o-Ps)和正负电子自旋反平行的仲-正电子素(p-Ps),o-Ps 和 p-Ps 生成的几率是 3:1.真空中,o-Ps 会发生三光子( $3\gamma$ )湮没,其本征寿命为 142 ns;p-Ps 会直接发生两光子( $2\gamma$ )湮没,其本

征寿命为 0.125 ns.然而,束缚在自由体积孔洞中的 o-Ps 在同自由体积孔洞内壁碰撞的时候,可在内壁交换一个自旋相反的电子,发生拾取湮没(pick-off annihilation),于是其寿命会从 142 ns 缩短为几个纳秒.同时,这也会令  $3\gamma$  湮没几率减小.孔洞越小,发生拾取湮没的几率越大,o-Ps 的寿命统计平均值会减小.实际上,自由体积半径( $<1\text{nm}$ )同 o-Ps 寿命关系符合 Tao-Eldrup 模型<sup>[3-4]</sup>.

$$\tau_s = 0.5 \left\{ 1 - \frac{R}{R_0} + \frac{1}{2\pi} \sin \left( \frac{2\pi R}{R_0} \right) \right\}^{-1} \quad (\text{ns}) \quad (1)$$

其中, $R_0=R+\Delta R$ , $\Delta R=0.166\text{ nm}$  是根据实验所得电子层厚度的经验常数.该模型在实验中得到了广泛的应用,并取得了丰硕的成果<sup>[5]</sup>.

传统的正电子湮没技术是基于放射源放射出正电子,这些正电子具有较高的动能.它们只有在与材料中的原子相互碰撞,能量降低到分子热运动水平,才会形成正电子素,或与电子发生湮没.一般而言,放射源释放出的正电子会从表面进入高分子材料体内的 1~2 mm 之后,完全损失能量后,才发生湮没.而反渗透膜大多为复合膜层,作为拦截离子的功能层一般很薄,只有几百个纳米厚.因此,传统的正电子湮没技术无法探测反渗透膜表层结构信息.

慢正电子束技术可以通过调节正电子的加速

收稿日期:2015-03-25

基金项目:国家自然科学基金(11205118)

作者简介:陈 喆(1981-),男,湖北云梦人,副教授,博士.研究方向:复合膜的表面与界面.



电压,控制绝大部分的正电子在样品的指定深度湮没,从而得到该区域的微结构信息,因此慢正电子束特别适用于薄膜材料的表征<sup>[6-7]</sup>. 对注入高分子材料的正电子而言,其平均注入深度随正电子注入能量的关系可以用式(2)计算:

$$z_m = \frac{40}{\rho} E^{1.6} \quad (2)$$

这里 $\rho$ 是材料密度,单位为 $\text{g}/\text{cm}^3$ ;  $E$ 是正电子注入能量,单位为 $\text{keV}$ <sup>[8]</sup>. 因此,对于密度为 $1 \text{ g}/\text{cm}^3$ 的材料而言,若加速电压为 $1 \text{ kV}$ ,正电子的平均注入深度约为 $40 \text{ nm}$ . 在本研究中,慢正电子束技术结合传统的 $\gamma$ 能谱仪及正电子寿命谱仪对两种商用复合膜的微结构进行了表征,并将其与复合膜性能之间的关系进行了讨论.

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

两种商用反渗透膜(UTC70 和 UTC80)及其基膜,购自日本东丽公司. 根据生产者提供的信息,基膜为约 $45 \mu\text{m}$ 的多孔的聚砜材料涂敷于无纺布层,而两种反渗透膜均为不同成分的聚酰胺材料涂敷于基膜,聚酰胺层厚度约 $200 \text{ nm}$ . 未涂敷聚酰胺层的基体材料也由东丽公司提供.

### 1.2 结构表征

利用扫描电镜(UHR-FE-SEM S-5000, Hitachi Ltd)检测了薄膜与基体的截面图. 测试前,样品表面喷铂.

利用日本产业技术综合研究所的基于放射源的慢正电子束的 $\gamma$ 能谱对材料不同深度的孔洞结构进行了表征.  $\text{Ps}$ 发生 $2\gamma$ 湮没时,湮没信号主要在 $511 \text{ keV}$ 的湮没峰中,但当 $\text{Ps}$ 发生 $3\gamma$ 湮没时,其湮没信号在远小于 $511 \text{ keV}$ 的能谱区域内. 故我们简单的利用 $365\sim 495 \text{ keV}$ 能窗中的计数(大部分事件来源于 $3\gamma$ 湮没)同 $503\sim 519 \text{ keV}$ 能窗中的计数(大部分事件来源于 $2\gamma$ 湮没)的比值,即 $3\gamma/2\gamma$ 比值来表征薄膜中的孔隙率.

利用日本产业技术综合研究所的基于直线加速器的慢正电子束设备对反渗透膜表面功能层的微结构进行了表征. 正电子入射能量固定在 $1 \text{ keV}$ ,该能量下,绝大部分正电子在薄膜的聚酰胺表层湮没.

## 2 结果与讨论

### 2.1 横截面形貌表征

3种样品 UTC70, UTC80 和基膜的横截面如

图1所示.

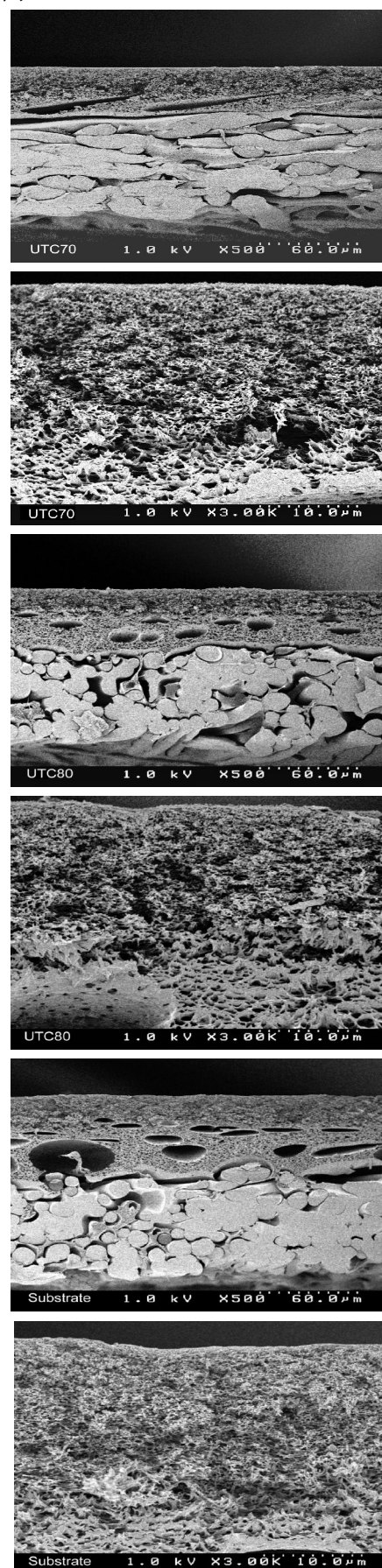


图1 UTC70, UTC80 及它们基膜的断面图片

Fig.1 SEM cross sections of UTC70, UTC80 and substrate

图中可看到聚砜层明显的疏松孔洞结构,聚砜层的厚度约为  $45\text{ }\mu\text{m}$ ,同生产商提供的信息一致.然而,表层的聚酰胺很难分辨出来,故 UTC70 和 UTC80 两种反渗透膜的 SEM 图片并不能提供二者之间的明显区别.

## 2.2 反渗透膜的层状结构

在真空中,  $\text{o-Ps}$  仅能发生  $3\gamma$  湮没. 当  $\text{o-Ps}$  被束缚在纳米尺寸的孔洞中,它在同孔壁碰撞,并有一定几率在孔壁获取一个电子发生拾取湮没并释放两个  $511\text{ keV}$  的  $\gamma$  光子(即  $2\gamma$  湮没). 而在两次碰撞之间,仅可能发生  $3\gamma$  湮没. 当孔洞尺寸变小,  $\text{o-Ps}$  与孔壁碰撞更频繁,于是  $3\gamma$  湮没事件减少. 因此,材料中更大的孔洞尺寸或者更多的孔洞数目均会导致更高的  $3\gamma/2\gamma$  比值. 我们可以通过调节正电子束的加速能量,来控制正电子在材料不同深度范围发生湮没. 故结合慢正电子束的  $3\gamma/2\gamma$  比值可以在无损状态下,分析薄膜不同深度处的微结构是致密或疏松.

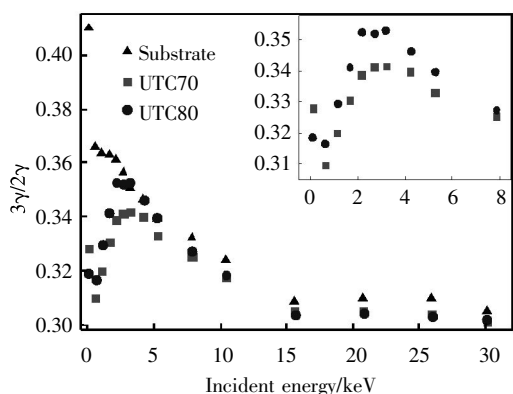


图 2 不同样品中  $3\gamma/2\gamma$  值随入射正电子能量的变化关系

Fig.2 The  $3\gamma/2\gamma$  ratio as a function of incident energy for different samples.

图 2 揭示了  $3\gamma/2\gamma$  比值随不同正电子加速能量增加的变化. 对于未涂敷表面功能层的基膜而言,当加速能量为  $80\text{ eV}$  时,  $3\gamma/2\gamma$  比值最大,这是由于在样品表面获取电子形成的大量  $\text{o-Ps}$  很容易重新从样品中逸出到真空中,然后发生  $3\gamma$  湮没;当加速能量增加,  $3\gamma/2\gamma$  比值迅速减小,  $\text{o-Ps}$  会在基体更深的部位形成,较少的  $\text{o-Ps}$  能够逃逸到真空中,大部分  $\text{o-Ps}$  会在基体中发生湮没. 同时,我们可以注意到当入射能量低于  $10\text{ keV}$ ,基体中呈现出较大的  $3\gamma/2\gamma$  比值,这表明基体在  $2\text{ }\mu\text{m}$  以内的表面具有大量的纳米级孔洞.  $3\gamma/2\gamma$  比值随正电子注入能量的增加而减小,可能是由于基体材料表面相对于内部具有更多或者更大的孔洞. 而根据图 1 中 SEM 的结果,在基体材料的表面微米级的

孔洞相对于内部,其孔径更小、数目更多. 故而,从基体表面到内部,孔洞越来越大,而数目越来越少,这大概就是  $3\gamma/2\gamma$  比值减小的原因.

对于两类反渗透膜(UTC70 和 UTC80)而言,随着正电子的加速能量从  $80\text{ eV}$  增加到  $0.6\text{ keV}$ ,  $3\gamma/2\gamma$  比值先降低到最小值;当增加正电子加速能量到约  $3\text{ keV}$ ,  $3\gamma/2\gamma$  比值随之升高,并在  $3\text{ keV}$  左右达到峰值;继续增加正电子注入能量,  $3\gamma/2\gamma$  比值随之逐渐降低. 当正电子注入能量为  $80\text{ eV}$  时,在反渗透膜表面形成的  $\text{o-Ps}$  会逸出到真空中并发生  $3\gamma$  自湮没. 当增加入射能量,  $\text{o-Ps}$  逸出到真空的几率减小,导致  $3\gamma/2\gamma$  比值降低. 当入射能量从  $0.6\text{ keV}$  增加到约  $3\text{ keV}$ ,  $3\gamma/2\gamma$  比值增加,这是由于部分正电子到达基体,在基体材料的孔洞中发生  $3\gamma$  湮没. 当入射能量大于  $3\text{ keV}$ ,绝大部分  $\text{o-Ps}$  都在基体中湮没,从而此时反渗透膜中  $3\gamma/2\gamma$  比值随能量的变化显现出同在基体材料中相同的特性. 因此,根据慢正电子束的  $\gamma$  能谱所得到的结果,我们可以判定,实验所测的反渗透膜 UTC70 和 UTC80 都是具有极薄的表面致密层和较疏松基体的层状结构. 表面致密层与疏松基体之间的界面对应的正电子注入能量约为  $3\text{ keV}$ ,根据方程(2)进行计算,在方程中代入聚酰胺材料密度  $1.1\text{ g/cm}^3$ ,可得到复合膜的表面层厚度约为  $230\text{ nm}$ . 该结果同生产商给出的参考结果一致. 我们可以根据正电子束的  $3\gamma/2\gamma$  比值随能量的变化来对这种复合膜表面致密层的厚度进行无损检测.

图 3 是  $\text{o-Ps}$  在反渗透膜不同部位中湮没的机理示意图. 当低能正电子入射到聚酰胺层后,形成  $\text{o-Ps}$ ,若  $\text{o-Ps}$  距表面较近(约几十个纳米),那么较易逸出薄膜表面,并在处于真空状态的样品腔中发生  $3\gamma$  湮没;若聚酰胺层无纳米级的大孔洞,那么不能逸出的  $\text{o-Ps}$  只能在聚酰胺层发生  $2\gamma$

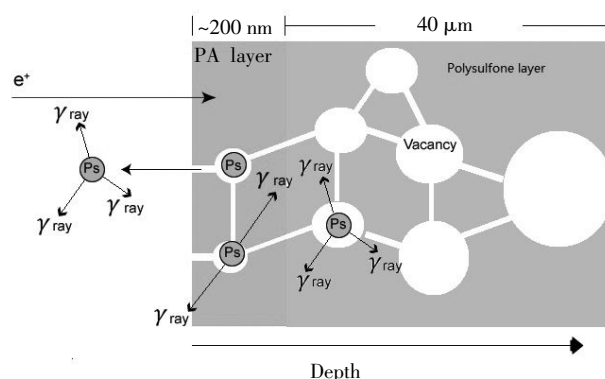


图 3  $\text{o-Ps}$  在复合膜中湮没的示意图

Fig.3 Schematic view of  $\text{o-Ps}$  annihilation in the composite membrane

湮没.当增加正电子入射能量,使之到达聚砜层,聚砜层靠表面的区域具有很多的纳米级孔洞,它们可令 o-Ps 发生  $3\gamma$  湮没.

### 2.3 膜的自由体积孔洞及膜性能

反渗透膜对溶质的截留性能一般通过电荷效应或者体积效应来解释<sup>[9-10]</sup>.中性分子在膜中的输运行为一般是由压力或浓度差作为驱动力.如果薄膜中的孔径足够小,那么离子在薄膜材料中的扩散会被抑制.实际上,反渗透膜的表面致密层即是作为滤网的功能,对薄膜的截留率有举足轻重的作用<sup>[11]</sup>.根据图 2 的结果,当注入能量为 1 keV 时,大部分正电子在薄膜的表面致密层湮没.表 1 列出了在注入能量为 1 keV 的条件下正电子的湮没寿命,相对应的自由体积孔洞大小由方程(1)计算得出.从结果中可以发现,UTC70 的表面致密层具有比 UTC80 更大的孔洞.

表 2 是本文所涉及的两种反渗透膜的分离性能.在反渗透膜性能测试中,UTC80 的截留率远高

于 UTC70 的截留率. Ferry 最早提出了溶剂穿过薄膜的输运过程同薄膜截面中孔洞的总面积相关<sup>[12]</sup>.之后, Renkin 通过引入流体同孔壁的相互作用,改进了其模型<sup>[13]</sup>.最终薄膜的离子截留率  $S_R$  可以用以下方程来表示:

$$S_R = [1 - 2(1 - \frac{a}{r})^2 + (1 - \frac{a}{r})^4] \times 100\% \quad (3)$$

其中  $r$  是薄膜中孔洞的平均半径,而  $a$  是溶质的半径.由上式可知,更小的薄膜孔洞会对应更大的截留率.换句话说,即表面致密层的孔洞能影响到膜的选择性,具更小自由体积孔洞的 UTC80 对于离子的输运将更为困难,即有更大的离子截留率.

表 1 反渗透膜致密层中 o-Ps 的湮没寿命及对应孔洞半径

Table 1 o-Ps lifetime  $\tau_3$  and the corresponding free-volume hole radius

膜	o-Ps 寿命/ns	自由体积孔洞半径/ nm
UTC70	2.02	0.29
UTC80	1.73	0.26

表 2 东丽公司提供的反渗透膜的性能参数

Table 2 The performance data of RO membranes provided by the producer

膜	测试溶液	水通量/[ $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ ]	盐截留率/%	压力/MPa
UTC70	氯化钠盐溶液(0.2%)	1.0	99.7	1.55
UTC80	氯化钠盐溶液(3.5%)	0.8	99.8	5.5

## 3 结 语

利用扫描电镜和慢正电子束技术检测了两种商用反渗透膜(UTC70 和 UTC80)的微结构,实验发现,它们都具有类似的层状结构,在  $45 \mu\text{m}$  的疏松基体上覆盖有极薄的(约  $230 \text{ nm}$ )致密层. UTC70 致密层中的自由体积孔洞大于 UTC80 致密层中的自由体积孔洞,这导致了 UTC80 具有更高的截留率.慢正电子束可以作为一个有效的无损表征手段,分析复合膜在不同深度处相对疏松或致密的层状结构,无损地测量表面致密层厚度,并能检测指定深度区域的平均自由体积孔洞,为新型水处理膜的研发提供支持.

## 致 谢

感谢国家自然科学基金委员会、武汉工程大学、日本产业技术研究所的 Kobayashi Y 博士和 Ito K 博士对本项目的支持!

## 参考文献:

[1] 王林博,李庆新,李国华,等.关于膜组合工艺技术对

焦化废水的深度处理[J],武汉工程大学学报,2011,33(8):40-44.

WANG Lin-bo, LI Qing-xin, LI Guo-hua, et al. Advanced treatment of coking wastewater by UFNF technology[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2011, 33(8):40-44. (in Chinese)

[2] 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 Wei-guo, XU Hong-jun, WANG Cun-wen, 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)

[3] TAO S J. Positronium annihilation in molecular substances [J]. Journal of Chemical Physics, 1972, 56 (11):5499-5510.

[4] ELDRUP M, LIGHTBODY D, SHERWOOD JN. The temperature dependence of positron lifetimes in solid pivalic acid [J]. Chemical Physics, 1981, 63 (1-2): 51-58.

[5] 廖霞,张琼文,何汀,等.正电子湮没寿命谱技术应用于聚合物微观结构研究的进展[J],高分子材料科学与工程,2014,30(2):198-204.

[6] LO C, HUANG J, HUNG W, et al. Investigation on

- the variation in the fine structure of plasma-polymerized composite membrane by positron annihilation spectroscopy[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 337 (1-2), 297-303.
- [7] TUNG K L, JEAN YC, NANDA D, et al. A novel approach for highly proton conductive electrolyte membranes with improved methanol barrier properties: layer-by-layer assembly of salt containing polyelectrolytes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 343 (1-2): 147-156.
- [8] VEHANEN A, SAARINEN K, HAUTOJAEVI P, et al. Profiling multilayer structures with monoenergetic positrons [J]. *Physical Review B*, 1987, 35 (10): 4606-4610.
- [9] CHAUFER B, RABILLER-BAUDRY M, GUIHARD L, et al. Retention of ions in nanofiltration at various ionic strength[J]. *Desalination*, 1996, 104(1-2): 37-46.
- [10] SCHAEF J, VAN DER BRUGGEN B, VANDECAS-TEELE C, et al. Influence of ion size and charge in nanofiltration[J]. *Separation and Purification Technology*, 1998, 14(1-3): 155-162.
- [11] CHEN Z, ITO K, YANAGISHITA H, et al. Correlation study between free-volume holes and molecular separations of composite membranes for reverse osmosis processes by means of variable-energy positron annihilation techniques [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(37): 18055-18060.
- [12] FERRY JD. Ultrafilter membranes and ultrafiltration [J]. *Chemical Reviews*, 1936, 18(3): 373-455.
- [13] RENKIN E M. Filtration, diffusion, and molecular sieving through porous cellulose membranes[J]. *Journal of General Physiology*, 1954, 38, 225-243.

## Microstructure in reverse osmosis membranes

*CHEN Zhe, WANG Shuai, ZHANG Yong-jing, FU Qiu-min, MA Zhi-bin*

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

**Abstract:** To understand the influence of hole structure on the separation property of reverse osmosis membrane, the size and the depth profile of the free-volume holes were studied. We analyzed the cross-section morphology of two commercial reverse osmosis membranes (UTC70 and UTC80) provided by Toray, using the scan electron microscopy. The positron annihilation  $\gamma$  ray spectroscopy was used to characterize the depth profile of the holes, and the positron annihilation lifetime technique was applied to evaluate the mean sizes of the holes in the membranes. The results reveal that both of UTC70 and UTC80 consist of a surface dense layer (45  $\mu\text{m}$ ) and a beneath porous layer (230 nm), moreover, the free-volume holes in the dense layer of UTC80 are smaller than those in UTC70. We assume that the difference in hole size is the main reason that UTC80 exhibits higher salt rejection and lower water flux compared with UTC70.

**Keywords:** nanofiltration membrane; composite membrane; free-volume hole; rejection; positron annihilation.

本文编辑: 龚晓宁

文章编号:1674-2869(2015)08-0037-04

# 石墨烯与四氧化三铁复合材料的制备与性能

应 曙,汪 洋,柳景亚,李 亮\*

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074

**摘 要:**为了得到具有良好吸附性能的石墨烯与含铁氧化物的复合材料,在碱性条件下通过亚铁离子与氧化石墨烯的一步反应制备石墨烯与四氧化三铁复合材料.采用 X 射线衍射、扫描电子显微镜和热失重分析对该复合材料的结构与微观形貌进行表征,并研究了石墨烯与四氧化三铁复合材料对罗丹明 B 的吸附性能.实验结果表明,亚铁离子在碱性条件下生成的四氧化三铁纳米颗粒较均匀地分布在石墨烯表面,破坏了石墨烯原有的结晶结构.与单独的石墨烯或者四氧化三铁相比,复合材料对罗丹明 B 有良好的吸附性能.吸附染料的复合材料可以用磁铁从溶液中移出,有利于复合材料的回收与重复使用.研究其吸附动力学和吸附等温线发现,该复合材料吸附罗丹明 B 符合准二级动力学方程和 Langmuir 吸附模型.

**关键词:**复合材料;一步法;吸附

**中图分类号:** O633

**文献标识码:** A

**doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2015.08.007

## 0 引 言

随着纺织印染行业的快速发展,生产过程中使用的大量染料已成为水污染的主要来源之一<sup>[1]</sup>.对水中染料的吸附<sup>[2]</sup>与降解<sup>[3]</sup>受到了科学家及环保者越来越多的关注.目前主要利用生物炭材料做吸附剂<sup>[4]</sup>.石墨烯作为新型材料因其优异的性能,被广泛应用于各个方面,Yang 等人用微波法制备的石墨烯用于吸附亚甲基蓝<sup>[5]</sup>.但是粉末状的石墨烯不方便从吸附体系中分离回收.蒙脱土等与四氧化三铁复合的材料具有良好的吸附效果并且容易从废水中分离<sup>[6-7]</sup>.本文采用在碱性条件下通过亚铁离子与氧化石墨烯的一步反应制备石墨烯与四氧化三铁复合材料(G/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>),并研究了该复合材料对染料的吸附性能.

## 1 实验部分

### 1.1 原 料

FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 与氨水购买于上海国药.氧化石墨烯(GO)按照我们之前的报道制备<sup>[8]</sup>.

### 1.2 G/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合材料的制备

取 10 mL 质量浓度为 4 mg/mL 的氧化石墨烯(GO)溶液,用氨水调节 pH 到 11,加入 300 mg 的 FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O,在 80 ℃的水浴中搅拌反应 4 h.最

后将产物用蒸馏水离心洗涤,室温下真空干燥 12 h.

### 1.3 表征测试

用 X-射线粉末衍射仪(XRD)测试其晶体结构;用 JSM-5510LV (JEOL Co.) 型扫描电子显微镜(SEM)观察其微观形貌;热性能分析利用 Pyris 1 TGA 仪器在空气氛下从室温以 10 ℃/min 的加热速率升到 700 ℃;用罗丹明 B(RhB)溶液模拟废水,取 4 mg 的 G/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合材料置于 3 mL 的 RhB 溶液中,室温搅拌.对于吸附等温实验,当达到吸附平衡后,利用磁铁将 G/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合材料移出,用紫外光谱仪(北京普析)测试废水中剩余 RhB 的浓度.对于吸附动力学实验,每隔一段时间取出少量的废水溶液,利用紫外光谱仪(北京普析)测试取出废水中 RhB 的浓度. G/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合材料对于 RhB 的吸附量用式(1)计算:

$$Q_e = (C_0 - C_e)V/m \quad (1)$$

式(1)中  $Q_e$  是单位质量的吸附剂吸附 RhB 的量(mg·g<sup>-1</sup>),  $C_0$  和  $C_e$  分别是初始时刻与平衡时刻的 RhB 浓度,  $V$  是废水溶液体积,  $m$  是吸附剂的质量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 X-射线衍射(XRD) 测试

利用 XRD 对 G/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合材料进行了结构表

收稿日期:2015-05-11

基金项目:武汉工程大学第六届研究生教育创新基金(CX2014059);湖北省高等学校 2014 年省级大学生创新创业训练计划项目(201410490005)

作者简介:应 曙(1990-),男,安徽六安人,硕士研究生.研究方向:功能复合材料制备与应用.\*通信联系人

征,结果见图 1. 与标准卡片比对,在  $2\theta=30.3^\circ$ 、 $35.4^\circ$ 、 $43.3^\circ$ 、 $53.7^\circ$ 、 $56.9^\circ$ 和  $62.8^\circ$ 都是  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的特征峰,而且原先在  $2\theta=11^\circ$ 附近属于 GO 的特征峰<sup>[8]</sup>消失. 这表明在碱性条件下  $\text{Fe}^{2+}$ 生成了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  分布在石墨烯结构中,破坏了石墨烯原有的结晶结构. 因此石墨烯与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  共同存在于在复合材料中.

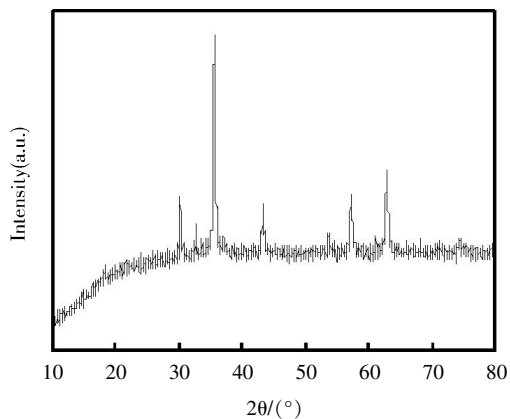


图 1 G/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合材料的 X 射线衍射图

Fig.1 XRD pattern of G/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites

## 2.2 SEM 表征测试

图 2 为 G/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合材料的 SEM 图. 可以看出,复合材料中石墨烯具有褶皱状. 但是与纯的石墨烯相比<sup>[8]</sup>,复合材料中石墨烯表面粗糙不平,在其表面附着了许多小颗粒. 这些小颗粒尺寸在 100~200 nm. 结合图 1 的 XRD 图,可知这些小颗粒是  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . 在碱性条件下,在复合材料的形成过程中,  $\text{Fe}^{2+}$ 与  $\text{Fe}^{3+}$ 被吸附到石墨烯表面,进而  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米小颗粒在石墨烯表面成核生长,从而得到  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒较均匀分布在石墨烯中的 G/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合材料.

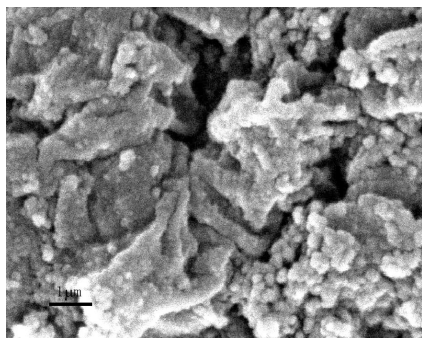


图 2 G/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合材料的扫描电镜照片

Fig.2 SEM image of G/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites

## 2.3 热性能分析

利用 TGA 对 G/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合材料的热性能进行了测试. 如图 3 所示,在温度 150 ℃以下的重量减少是复合材料表面吸附的少量水分从复合材料中

失去. 温度从 150 到 450 ℃之间的重量减少对应于石墨烯在空气氛下的热降解. 升温至 700 ℃时,剩余的组分就是含铁氧化物. 从图 3 可以推出复合材料中 G 与含铁氧化物的质量比约为 24:76. 按照投料比计算得到的复合材料中 G 与含铁氧化物的质量比理论值为 40:116, 热失重测试的实验值与理论值相近.

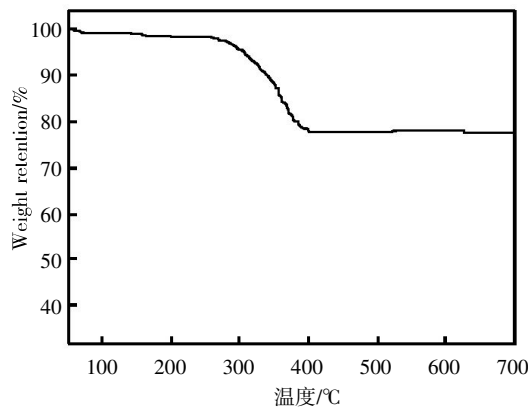


图 3 G/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合材料的热失重图

Fig.3 TGA curve of G/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites

## 2.4 吸附动力学研究

在 RhB 溶液中分别加入 G/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合材料, 单独的石墨烯或  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  后, 按一定时间间隔测量 RhB 的剩余浓度, 计算出对应时间的吸附量, 如图 4 所示. 很明显 G/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合材料对于 RhB 的吸附能力比单独的石墨烯或者  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  都要好. 为了更好地研究复合材料的吸附机理和吸附动力学, 一般有两种吸附动力学方程被使用, 准一级动力学方程和准二级动力学方程. 一般情况下, 准一级动力学方程在全部吸附时间范围内的相关性并不是很好, 通常只适用于吸附的初始阶段, 而准二级动力学方程是建立在整个吸附平衡时间范围内, 通常能更好地说明吸附机理.

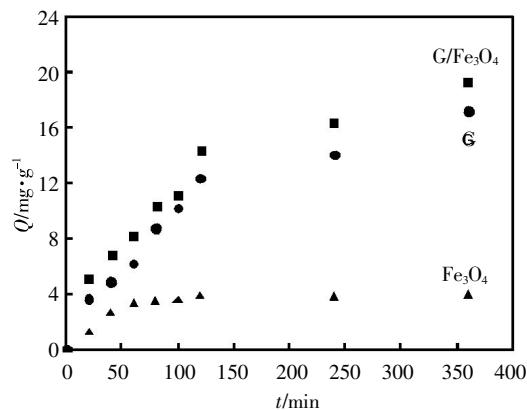


图 4 G/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合材料、石墨烯、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  对于 RhB 的吸附动力学曲线图

Fig.4 RhB adsorption kinetics curve of G/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites, graphene and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

在本研究中,进一步利用准二级动力学方程拟合复合材料对于 RhB 的吸附动力学. 准二级动力学方程见式(2)<sup>[9]</sup>:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_{eq}^2} + \frac{t}{Q_{eq}} \quad (2)$$

式(2)中  $Q_{eq}$  和  $Q_t$  分别指的是吸附剂的饱和吸附量和时间为  $t$  时的吸附量,  $k_2$  为准二级动力学常数. 用  $t/Q_t$  对  $t$  作图, 得到图 5. 计算得到相关系数  $R^2=0.990$ , 这表明利用准二级动力学模型可以很好地拟合 G/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合材料对于 RhB 的吸附动力学. 还可计算出的 G/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合材料对于 RhB 的平衡吸附量为 23.28 mg/g.

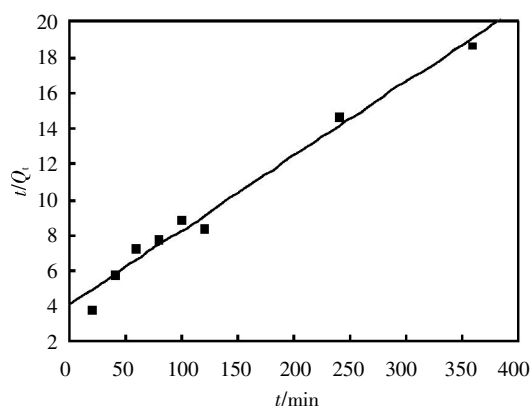


图 5 复合材料吸附 RhB 的准二级动力学方程模拟  
Fig.5 Pseudo second-order model of RhB adsorption by G/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites

## 2.5 吸附等温研究

配置 6 份浓度不同的 RhB 溶液, 加入 G/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合材料, 静置放置 15 h, 使吸附达到平衡. 如图 6 所示, 对于不同浓度的 RhB 溶液, G/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合材料对于 RhB 的平衡吸附量也不一样. 利用 Langmuir 模型来研究复合材料对于 RhB 的吸附等温线, 如等式(3)所示<sup>[9]</sup>.

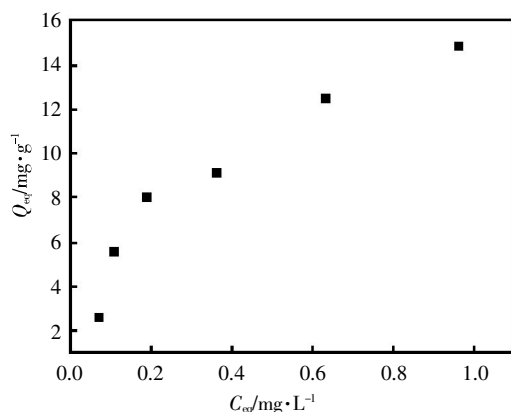


图 6 复合材料对于 RhB 的吸附等温线  
Fig.6 RhB adsorption isotherm curve of G/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites

$$\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{C_{eq}}{Q_{max}} + \frac{1}{Q_{max} K_L} \quad (3)$$

$Q_{eq}$  和  $C_{eq}$  分别是指吸附达到平衡时的吸附量和染料的浓度,  $Q_{max}$  是指对染料的最大吸附量,  $K_L$  是吸附常数. 吸附等温线是研究吸附剂与吸附质之间的相互作用. 用  $C_{eq}/Q_{eq}$  对  $C_{eq}$  作图, 得到图 7. 计算得到相关系数  $R^2=0.876$ , 表明复合材料对于 RhB 的吸附等温线适合 Langmuir 吸附模型, 这也表明 G/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 复合材料对于 RhB 的吸附是单分子层吸附. 还可以计算得到其平衡吸附量为 18.9 mg·g<sup>-1</sup>. 这与图 5 中实验得到的平衡吸附量相近.

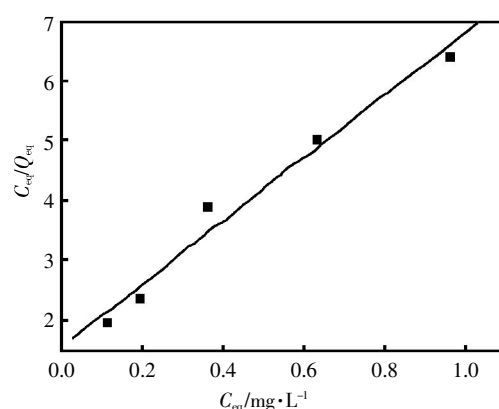


图 7 复合材料吸附 RhB 的 Langmuir 吸附模型  
Fig. 7 Langmuir RhB isothermal adsorption model of G/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites

## 3 结 语

通过一步法制备了石墨烯与四氧化三铁复合材料, 研究了石墨烯与四氧化三铁复合材料对罗丹明 B 的吸附性能. 实验表明在复合材料中四氧化三铁纳米颗粒较均匀地分布在石墨烯表面. 在研究吸附动力学和吸附等温线时, 该复合材料对于罗丹明 B 的吸附符合准二级动力学方程和 Langmuir 吸附模型. 此类易于分离回收的石墨烯与四氧化三铁复合材料将可用于染料废水处理领域.

## 致 谢

此研究得到武汉工程大学第六届研究生教育创新基金与湖北省大学生创新创业训练项目的资助, 特表感谢.

## 参考文献:

- [1] LIU L, ZHANG Y, HE Y, et al. Preparation of montmorillonite-pillared graphene oxide with increased single- and co-adsorption towards lead ions and methylene blue [J]. RSC Adv, 2015, 5(6): 3965–3973.

- [2] YAGUB M T, SEN T K, AFROZE S, et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review [J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2014, 209: 172–184.
- [3] ZHANG P, WANG Q, ZHANG J, et al. Preparation of amidoxime-modified polyacrylonitrile nanofibers immobilized with laccase for dye degradation [J]. *Fibers Polym*, 2014, 15(1): 30–34.
- [4] EKRAMI E, DADASHIAN F, ARAMI M. Adsorption of methylene blue by waste cotton activated carbon: equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies [J]. *Desalin Water Treatment*, 2015, 25(1): 1–11.
- [5] YANG B, GUO Y, ZHANG S, et al. Synthesis of graphene by microwave irradiation for dye adsorption [J]. *RSC Adv*, 2014, 4(110): 64771–64780.
- [6] AYAD M, SALAHUDDIN N, FAYED A, et al. Chemical design of a smart chitosan – polypyrrole – magnetite nanocomposite toward efficient water treatment [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16(39): 21812–21819.
- [7] ZHANG P, MO Z, HAN L, et al. Preparation and photocatalytic performance of magnetic TiO<sub>2</sub>/montmorillonite/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites [J]. *Indus Engin Chem Res*, 2014, 53(19): 8057–8061.
- [8] YANG X, TU Y, LI L, et al. Well-dispersed chitosan/graphene oxide nanocomposites [J]. *ACS App Interface Mater*, 2010, 2(6): 1707–1713.
- [9] KAMPALANONWAT P, SUPAPHOL P. Preparation and adsorption behavior of aminated electrospun polyacrylonitrile nanofiber mats for heavy metal ion removal [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2010, 2(12): 3619–3627.

## Preparation and properties of graphene/ferriferrous oxide composites

YING Shu, WANG Yang, LIU Jing-ya, LI Liang

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

**Abstract:** The composites of graphene and ferriferrous oxide were fabricated by a one-pot process via the reaction of ferrous ions and graphene oxide in alkaline condition. The structure and the property of graphene and ferriferrous oxide composites were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscope and thermogravimetric analysis. The experimental results show that ferrous ions are converted to ferriferrous oxide in alkaline condition; ferriferrous oxide nanoparticles are distributed uniformly on the graphene surface, which changes the crystalline structure of graphene oxide; the graphene and ferriferrous oxide composites can be used as an efficient adsorbent for the removal of rhodamine B in aqueous solution; moreover, it is easy to be removed from the waste solution by external magnet. The adsorption isotherms and kinetics are well described by the Langmuir and pseudo second-order models respectively.

**Keywords:** composites; one-step method; adsorption

本文编辑: 龚晓宁



文章编号:1674-2869(2015)08-0041-04

# 氢氧化铜/石墨烯复合材料的制备与表征

彭林峰,汪 洋,柳景亚,李 亮\*

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074

**摘 要:**为了减弱石墨烯纳米片的聚集并得到高性能的石墨烯基复合材料,先利用微波将氧化石墨烯还原为石墨烯,再与氢氧化铜进行复合得到氢氧化铜/石墨烯复合材料.用 X 射线衍射和扫描电子显微镜表征了复合材料的结构与微观形貌.结果表明氢氧化铜纳米颗粒均匀地分布在石墨烯表面,有效减弱了石墨烯纳米片的堆积聚集.并对氢氧化铜/石墨烯复合材料进行了染料吸附测试,复合材料对于甲基橙的去除率达到了 91.77%.与单独的氢氧化铜相比,复合材料中石墨烯与氢氧化铜之间的相互作用使得复合材料具有高的吸附能力;与单独的石墨烯相比,复合材料中高密度的氢氧化铜使得复合材料容易从废水体系中分离回收,再次利用.这些特征使得氢氧化铜/石墨烯复合材料能被有效用于废水处理领域.

**关键词:**石墨烯;氢氧化铜;化学沉淀;吸附

**中图分类号:** O633

**文献标识码:** A

**doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2015.08.008

## 0 引 言

石墨烯是近年来被广泛研究的一类具有二维纳米结构的新型碳材料.以天然石墨为原料通过化学氧化还原法可大量制备价格低廉且性能优良的石墨烯材料.石墨烯极大的比表面积使得其可用来吸附污水中的颗粒、有机物及其他污染物<sup>[1-2]</sup>.通过化学方法制备的石墨烯表面含有氧元素,石墨烯二维平面结构可容纳足够多的无机纳米颗粒,这些含氧基团可与无机纳米颗粒相互作用,有利于无机纳米颗粒的生长.而且在其表面分布的纳米颗粒,还能有效阻止石墨烯纳米片的团聚.这为制备新型石墨烯基纳米颗粒复合材料提供了新的途径<sup>[3]</sup>.

在本文中,先用微波辅助还原法将氧化石墨烯(GO)制备成为石墨烯(G),再用化学沉淀反应将氢氧化铜( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ )与石墨烯复合,得到氢氧化铜/石墨烯 $[\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}]$ 复合材料,利用多种手段对复合材料的微观结构进行表征,并研究了其对于废水中有机染料污染物的吸附性能.

## 1 实验部分

### 1.1 原 料

氯化铜,氢氧化钠,水合肼,氨水,甲基橙均为

化学纯级,氧化石墨烯按照之前文献制备<sup>[4]</sup>.

### 1.2 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$ 复合材料的制备

用 0.5 mol/L 的稀氨水将 50 mL 质量浓度为 1 mg/mL 的 GO 水溶液的 pH 值调至 11,再加入 70  $\mu\text{L}$  水质合肼后,置于微波辅助反应器中反应 2.5 min,将所得石墨烯抽滤并用大量蒸馏水洗涤后 50  $^{\circ}\text{C}$  真空干燥备用.

将上面合成的石墨烯 0.4 g,超声分散在 50 mL 蒸馏水中,加入 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液 80 mL 后搅拌 30 min.之后逐滴加入一定量的配制好的 0.2 mol/L 的  $\text{CuCl}_2$  溶液 60 mL 搅拌 24 h.将所得产物过滤并用蒸馏水洗涤.30  $^{\circ}\text{C}$  真空干燥.

### 1.3 表征与测试

扫描电子显微镜 (SEM) 测试采用 JSM-5510LV (JEOL Co.) 型扫描电子显微镜;X 射线衍射 (XRD) 测试采用 Shimadzu XD-5A 型 X 射线衍射仪;紫外分光光度计检测废水中甲基橙 (MO) 的浓度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 SEM 照片分析

图 1 给出了 G 与  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{rGO}$  复合材料的 SEM 照片.从 G 的 SEM 照片中可以看出,G 表面较为平整光滑,而且 G 纳米片存在一定程度的聚集

收稿日期:2015-06-01

基金项目:武汉工程大学第六届研究生教育创新基金(CX2014059);湖北省高等学校 2014 年省级大学生创新创业训练计划项目(201410490005)

作者简介:彭林峰(1989-),男,湖北天门人,硕士研究生.研究方向:功能复合材料.\*通信联系人

情况. 而对于  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{rGO}$  复合材料, 石墨烯纳米片较难观察到, 更容易看到颗粒状的  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . 这些  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  纳米颗粒的尺寸约在 150~400 nm 这个范围. 这表明在化学沉淀过程中,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  在石墨烯纳米片表面成核生长, 逐渐将石墨烯纳米片覆盖, 使得石墨烯纳米片不易被观察到.

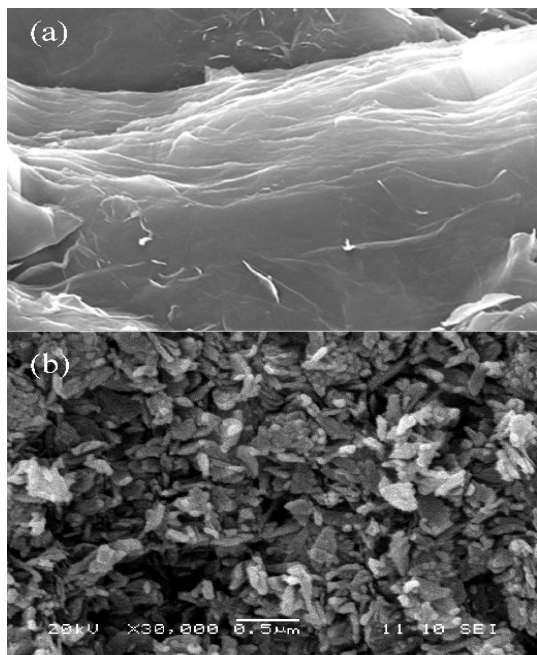


图 1 G(a)与  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$  复合材料(b)的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of G (a) and  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$  composite (b)

## 2.2 XRD 图谱分析

$\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$  复合材料的 XRD 图如图 2 所示.  $32.4^\circ$ 、 $35.5^\circ$  及  $38.7^\circ$  处的衍射峰分别为  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  的 002、111 与 130 晶面的衍射峰, 与 JCPDS (13-0420) 标准的 XRD 数据相符<sup>[4]</sup>. 在  $11^\circ$  附近没有观察到 GO 的衍射峰<sup>[5]</sup>, 说明微波辅助还原法已经将氧化石墨烯还原成为石墨烯<sup>[6]</sup>. 结合 SEM 结果, 表明在我们的实验中, 成功制备了  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$  复合材料.

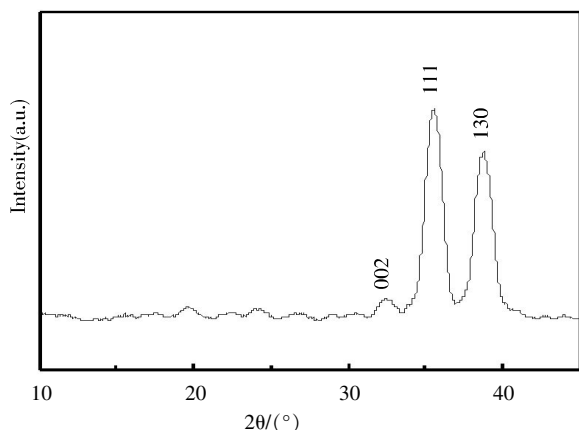


图 2  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$  复合材料的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$  composite

## 2.3 吸附能力分析

采用质量浓度为 10 mg/L 的甲基橙溶液模拟有机染料废水, 研究了  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$  复合材料吸附染料的性能. 从图 3 中可以看出,  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$  复合材料用量越多, 它对于甲基橙的吸附率越高. 在温度为 293 K, 复合材料用量为 1.5 mg, 吸附时间为 360 min 的条件下,  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$  复合材料对甲基橙的去除率达到 91.77%. 对于不同用量的复合材料用于吸附时, 值得注意的是甲基橙去除率最大的时间点往往不是 8 h, 这个饱和吸附的时间点一般出现在 4~6 h 之间. 当时间再延长的情况下可能由于超声震荡的能量过高使分子运动过于剧烈使原本被吸附在  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$  复合材料中的甲基橙分子脱出, 从而使去除率下降.

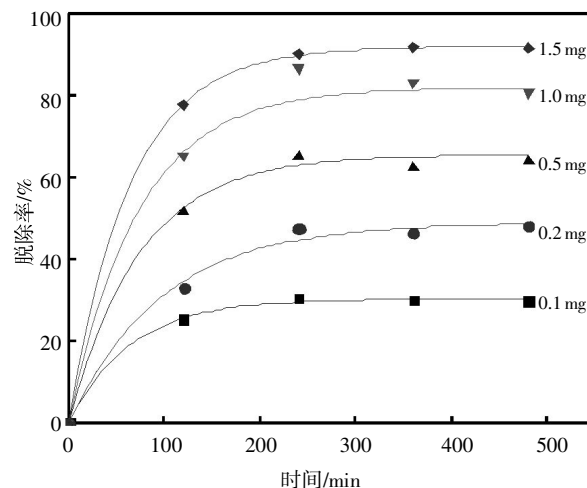


图 3  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{rGO}$  复合材料在 293 K 下对甲基橙的脱除率

Fig.3 The removal of methyl orange by  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$  composite at 292 K

进一步研究了吸附温度对于复合材料吸附性能的影响, 如图 4 所示. 随着吸附温度的提高,

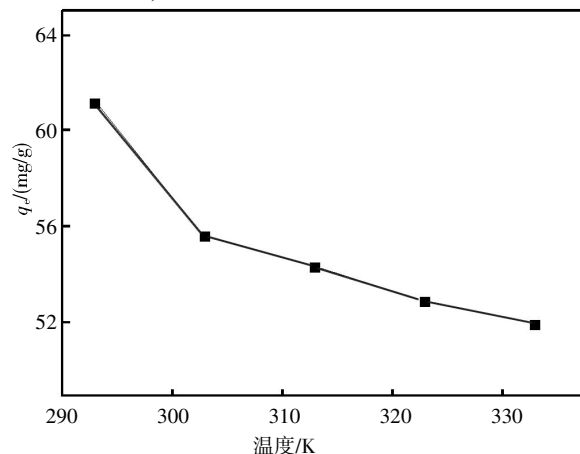


图 4  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$  复合材料在不同温度下对甲基橙的吸附能力

Fig. 4 The removal ability of methyl orange by  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$  composite at different temperatures

$\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$  复合材料对于甲基橙的饱和吸附量逐渐下降,从 293 K 时的 61.18 mg/g 降低到 333 K 时的 51.92 mg/g. 这表明  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$  复合材料对于甲基橙的吸附机理就是物理吸附,其中不存在化学相互作用. 温度升高使得甲基橙分子运动加剧,已经被吸附在复合材料表面的部分分子倾向于从复合材料中脱出,造成吸附能力下降.

图 5 给出了石墨烯,氢氧化铜与  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$  复合材料三者对于甲基橙的吸附情况. 选用 1.5 mg 吸附材料,在 293 K 下进行吸附测试. 可以看出纯氢氧化铜对于甲基橙基本上没有吸附能力,表明单独的氢氧化铜并不是用量移除甲基橙的合适吸附材料. 石墨烯对于甲基橙的吸附能力比氢氧化铜的好,但是弱于  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$  复合材料. 这表明由于石墨烯纳米片上氢氧化铜的存在,有效减弱了石墨烯纳米片的聚集,而且氢氧化铜的高密度使得复合材料易从废水体系中分离回收,再次利用.

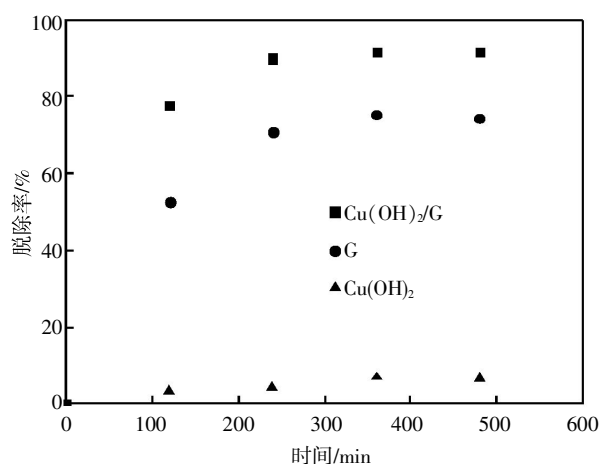


图 5  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$  复合材料, G 与  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  对甲基橙的吸附能力

Fig.5 The removal of methyl orange by  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$  composite, G and  $\text{Cu}(\text{OH})_2$

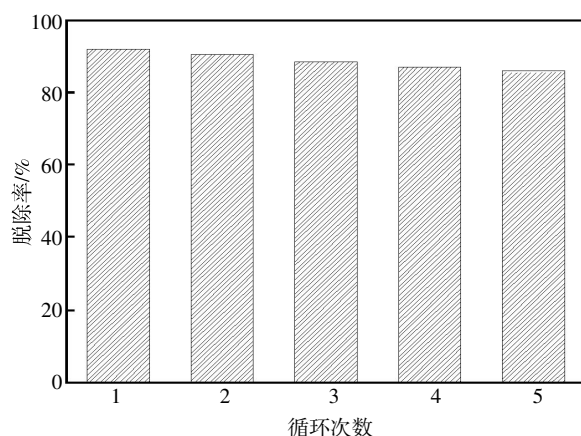


图 6  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$  复合材料对于甲基橙的反复吸附能力  
Fig. 6 Adsorption cycles of  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$  composite for the removal of Cr(VI)

图 6 就是  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$  复合材料对于甲基橙的反复吸附情况. 将吸附后的  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$  复合材料离心分离出,并在乙醇中搅拌 2 h,除去吸附在复合材料中的甲基橙<sup>[7]</sup>.干燥后再取 1.5 mg 的  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$  复合材料反复用于吸附实验.从图 6 中可以看出经过 5 次循环吸附后, $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$  复合材料对于甲基橙的吸附率仍有 85.68%,这表明复合材料容易从废水体系中分离回收,反复利用.

### 3 结 语

成功制备了  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$  复合材料,用扫描电镜与 X 射线衍射对复合材料的微观结构进行表征.由于石墨烯纳米片上氢氧化铜的存在,有效减弱了石墨烯纳米片的聚集.氢氧化铜与石墨烯两者之间的相互作用,使得  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{G}$  复合材料具有良好的染料吸附性能,而且氢氧化铜的高密度使得复合材料易从废水体系中分离回收,再次利用.

### 致 谢

本研究得到武汉工程大学第六届研究生教育创新基金与湖北省大学生创新创业训练项目的资助,特表感谢!

### 参考文献:

- [1] LIU H, WANG H, ZHANG X. Facile fabrication of freestanding ultrathin reduced graphene oxide membranes for water purification[J]. *Adv Mater*, 2015, 27: 249–254.
- [2] ANDJELKOVIC I, TRAN D N H, KABIRI S, et al. Graphene aerogels decorated with  $\alpha$  ferrihydrite nanoparticles for efficient adsorption of arsenic from contaminated waters[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 9758–9766.
- [3] LI L, FAN L, DUAN H, et al. Magnetically separable functionalized graphene oxide decorated with magnetic cyclodextrin as an excellent adsorbent for dye removal[J]. *RSC Adv*, 2014, 4: 37114–37121.
- [4] SONG X Y, SUN S X, ZHANG W M, et al. Synthesis of  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  nanowires at aqueous–organic interfaces[J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 5200–5205.
- [5] LI L Y, XIA K Q, LI L, et al. Fabrication and characterization of free-standing polypyrrole/graphene oxide nanocomposite paper[J]. *J Nanopart Res*, 2012, 14: 908–915.
- [6] LIU S, TIAN J, WANG L, et al. Microwave-assisted rapid synthesis of Ag nanoparticles/graphene nanosheet composites and their application for hydrogen peroxide

- detection[J]. J Nanopart Res, 2011;13, 4539–4548.
- [7] LI B, CAO H, YIN G. Mg (OH)<sub>2</sub> reduced graphene oxide composite for removal of dyes from water [J]. J Mater Chem, 2011;21, 13765–13768.

## Preparation and characterization of copper hydroxide/graphene composite

*PENG Lin-feng, WANG Yang, LIU Jing-ya, LI Liang*

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

**Abstract:** To reduce the aggregation of graphene nanosheets and obtain graphene-based composites with high performance, the composites of graphene and copper hydroxide were successfully prepared via the microwave-assisted reduction of graphene oxide and the subsequent chemical deposition of copper hydroxide on the graphene nanosheets. Scanning electron microscope and X-ray diffraction were carried out to characterize the copper hydroxide/graphene composite. The results indicate that the aggregation of graphene nanosheets is reduced due to the uniform distribution of the copper hydroxide/graphene nanoparticles on the graphene nanosheets. Moreover, the corresponding adsorption performance of methyl orange from waste water is also investigated. For the copper hydroxide/graphene composite, the removal efficiency is 91.77%. Compared with copper hydroxide, significantly improved adsorption activity of the composite is obtained due to the interaction between graphene nanosheets and the copper hydroxide/graphene. Compared with graphene, the composite can be easily separated from solution after adsorption. After simply washing with ethanol, the composite can be reused without any obvious loss of adsorption capability. These features make the copper hydroxide/graphene composite an excellent candidate in the field of waste water treatment.

**Keywords:** grapheme; copper hydroxide; chemical deposition; adsorption

本文编辑: 龚晓宁

文章编号:1674-2869(2015)08-0045-04

# 四氧化三锰/聚吡咯/石墨烯复合材料的研制

赵 睿,汪 洋,柳景亚,李 亮\*

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074

**摘 要:**聚吡咯与石墨烯都具有良好的导电性,并易于与其他材料复合.为了改善金属氧化物材料的电化学性能,采用两步法,先合成氧化石墨烯/聚吡咯复合物,利用高锰酸钾与乙二醇在微波下与氧化石墨烯/聚吡咯复合物反应,制备四氧化三锰/聚吡咯/还原氧化石墨( $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$ )复合材料,利用扫描电镜、傅立叶红外光谱和 X 射线衍射对  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$  复合材料的微观形貌及结构进行表征,并通过循环伏安法和计时电位法对其电化学性能进行测试.结果表明,电流密度为 0.5 A/g 时, $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$  复合材料的电容达到 546 F/g,经过 800 圈循环伏安测试后的电容保持率为 94.8%.表明  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$  复合材料具有良好的电化学可逆性与电化学稳定性.其优良的电化学性能可能是  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$  复合材料中三种组分共同作用的结果,可望应用于新型超级电容器.

**关键词:**复合材料;电化学性能;吸附

**中图分类号:** O633

**文献标识码:** A

**doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2015.08.009

## 0 引 言

超级电容器是一种介于电池和传统电容器之间的新型储能器件,具有超大电容量,高充放电效率等优点.目前用作超级电容器的电极材料主要有碳、金属氧化物和导电聚合物这 3 大类<sup>[1]</sup>.由于四氧化三锰( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ )低毒性与环境友好性好等特点,它是一种具有潜力的金属氧化物.但是  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  较低的电导率与电容量,与循环稳定性较差等缺点限制了其进一步应用.

为了克服以上缺陷,通常将其他材料与  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  复合<sup>[2]</sup>.聚吡咯(PPy)作为导电高分子的一种,已被用作电极材料,在充放电时 PPy 发生快速可逆的掺杂/去掺杂过程,使 PPy 储存高密度电荷,产生很高的法拉第赝电容而储存能量<sup>[3-4]</sup>.石墨烯是一种新型的具有二维平面结构的碳纳米材料,具有优异的电学性能与力学性能,但纯石墨烯也因其不可避免的团聚使其电化学性能远未达到其理论值<sup>[5-6]</sup>.

在本研究中,利用两步法制备四氧化三锰/聚吡咯/还原氧化石墨( $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$ )复合材料,利用多种手段对复合材料的微观结构与电化学性能进行表征测试.

## 1 实验部分

### 1.1 原 料

高锰酸钾,过硫酸铵,乙二醇均为化学纯级,购买于国药.氧化石墨烯(GO)自制.吡咯单体减压蒸馏放于冰箱中存放.

### 1.2 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$ 复合材料的制备

取 60 mL 质量浓度为 1 mg/mL 的氧化石墨烯(GO)溶液,向其中加入 60  $\mu\text{L}$  吡咯单体与 1 mmol 过硫酸铵,反应 24 h 后,抽滤,洗涤,干燥备用.称取上一步骤产物 50 mg,将其置于 100 mL 蒸馏水中超声分散后,加入 0.2 M 的高锰酸钾溶液与 35 mL 乙二醇继续搅拌 10 min,将其置于微波反应器中 800 W 反应 2.5 min 后,用大量蒸馏水洗涤,抽滤,真空干燥得到  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$  复合材料.

### 1.3 表征测试

傅立叶变换红外光谱(FT-IR)测试采用 KBr 压片法在 Nicolet Impact-420 型红外光谱仪上进行;JSM-5510LV(JEOL Co.)型扫描电子显微镜(SEM)用于观察样品的微观形貌;X 射线衍射(XRD)测试采用 Shimadzu XD-5A 型 X 射线衍射仪.

以 Ag/AgCl 电极作为参比电极,铂丝作为对电极,与复合材料修饰的电极作为工作电极组成三电

收稿日期:2015-06-01

基金项目:武汉工程大学第六届研究生教育创新基金(CX2014059);湖北省高等学校 2014 年省级大学生创新创业训练计划项目(201410490005)

作者简介:赵 睿(1989-),男,湖北应城人,硕士研究生.研究方向:功能复合材料.\*通信联系人

极体系, 1 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液作为电解质, 采用 CHI 660D 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)进行循环伏安法及计时电位法测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FTIR 表征

图 1 给出了  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$  复合材料的红外光谱。在  $1\,650\sim 1\,560\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰归属于吡咯环中  $\text{C}=\text{C}$  键的平面伸缩振动,  $1\,390\text{ cm}^{-1}$  与  $1\,160\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰分别来源于吡咯环  $\text{C}-\text{N}$  键的变形振动与吡咯环的伸缩振动,  $915\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰表示的是吡咯环中面外  $\text{C}-\text{H}$  键的变形振动。位于  $635\text{ cm}^{-1}$  与  $518\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰属于  $\text{Mn}-\text{O}$  键伸缩振动。这表明 PPy 与含锰化合物已经被复合到复合材料中。

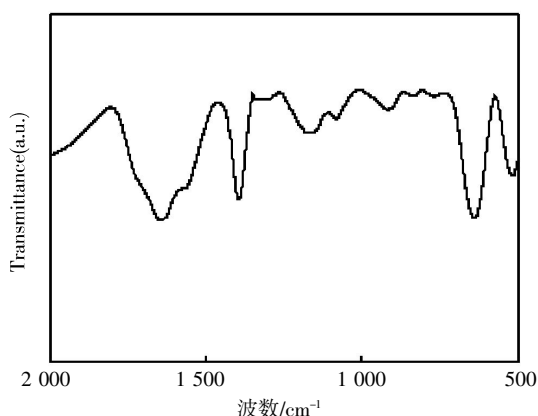


图 1  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$  复合材料的红外图谱

Fig. 1 FTIR spectrum of  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$  composite

### 2.2 XRD 表征

$\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$  复合材料的 X 射线衍射图谱如图 2 所示。

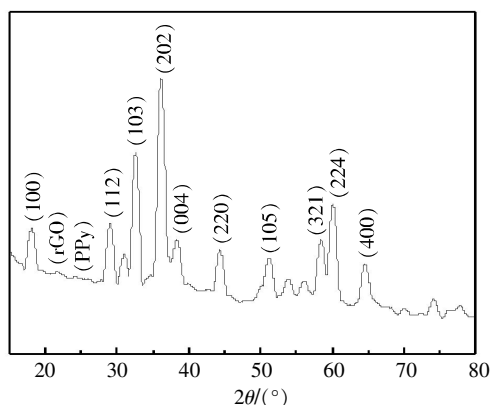


图 2  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$  复合材料 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$  composite

位于  $18^\circ$ 、 $28.7^\circ$ 、 $32.5^\circ$ 、 $36.1^\circ$ 、 $38.5^\circ$ 、 $44.4^\circ$ 、 $51^\circ$ 、 $58.6^\circ$ 、 $60.2^\circ$  及  $64.6^\circ$  的一系列衍射峰分别为

$\text{Mn}_3\text{O}_4$  的  $001$ 、 $112$ 、 $113$ 、 $202$ 、 $004$ 、 $220$ 、 $105$ 、 $321$ 、 $224$  及  $400$  晶面的衍射峰与 JCPDS(24-0734)标准  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  的 XRD 数据相符, 且无任何杂峰, 表明 Mn 的金属氧化物确实仅为  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 。存在于  $22.4^\circ$  左右的微弱的峰则是 rGO 的衍射峰, 而位于  $24\sim 25^\circ$  的微弱的宽峰则是 PPy 的衍射峰。XRD 结果与 FTIR 结果说明  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$  复合材料已被成功制备。

### 2.3 SEM 表征

GO 与  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$  复合材料的微观形貌如图 3 所示。纯 GO 为层片堆积到一起, 而且表面很光滑。而对于三组分复合材料, 仍然能观察到片状堆积, 但是聚集程度有了很大的改善, 这可以归功于  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  与 PPy 插入到石墨烯片层之间, 减弱了石墨烯片的聚集。更为明显的是, 原先光滑的表面已经变得很粗糙, 有很多尺寸在  $75\sim 200\text{ nm}$  范围的小颗粒分布在石墨烯片表面。这一结果表明, 经过两步法,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  与 PPy 已经较好的分布在还原氧化石墨烯表面。

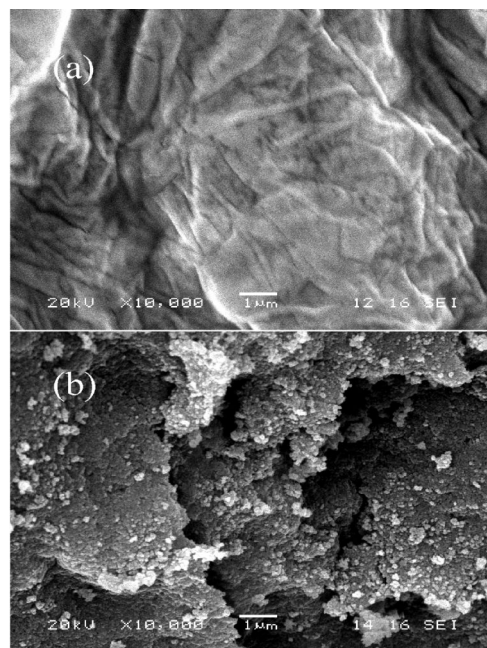


图 3 GO (a) 与  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$  复合材料(b)的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of GO (a) and  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$  composite (b)

### 2.4 电化学性能测试与分析

2.4.1 循环伏安法的测试结果与分析 如图 4(a) 所示,  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$  复合材料的循环伏安曲线图形基本上呈矩形, 这表明三组分复合材料具有电容器的充放电性质。从图 4(b) 可以看出随着扫描速率的增大, 复合材料的比电容逐渐下降。这是因为随着扫描速率增大, 载流子在复合材料电极中没有足够的时间迁入迁出, 从而导致  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$  复合材料的比电容下降<sup>[7]</sup>。在扫描速率为  $200\sim$

1 000 mV/s 区间时,复合材料的比电容变化不是很显著。

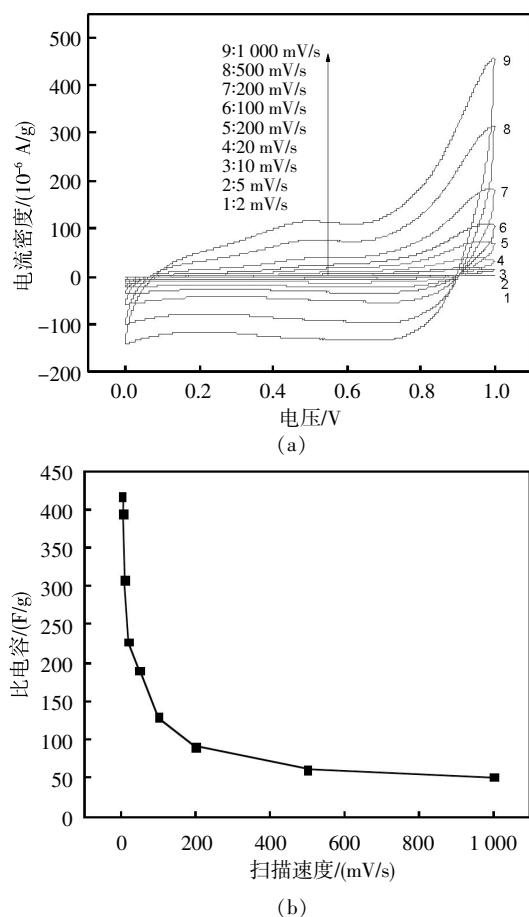


图4  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$  复合材料在不同扫描速度下的循环伏安曲线(a),比电容随扫描速度变化关系(b)

Fig. 4 (a) CV curve of  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$  in different scan rates, (b) Relation between specific capacitance and scan rate

**2.4.2 计时电位法的测试结果与分析** 计时电位法是一种在恒定电流下测定电化学电容器性能的方法。图5是  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$  复合材料的计时电位曲线。从计时电位曲线来看,充电曲线及放电曲线基本保持对称。在电流密度都为 0.5 A/g 的条件下,  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$  复合材料的最大电容为 546 F/g。这表明在  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$  三组分复合材料中各个组分之间的相互作用提升了复合材料的电化学性能。

**2.4.3 循环稳定性测试结果与分析**  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$  复合材料在电流密度为 2 A/g 条件下进行 800 圈循环,以测试复合材料作为电容器电极的稳定性,结果如图6所示。可以观察到在最初的50圈中,  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$  复合材料的比电容略微增大,在之后的循环测试中,比电容再逐渐减少。最初比电容的增加可以归结为在最初循环中,由于支持电解质所导致电极表面湿润度的提高。经过 800 圈

循环测试后,3 组分复合材料的比电容保持率为 94.8%。  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}$  与 rGO 三组分在复合材料中有有效的相互作用,以及多层次的微观结构一起导致了复合材料良好的电容性能。

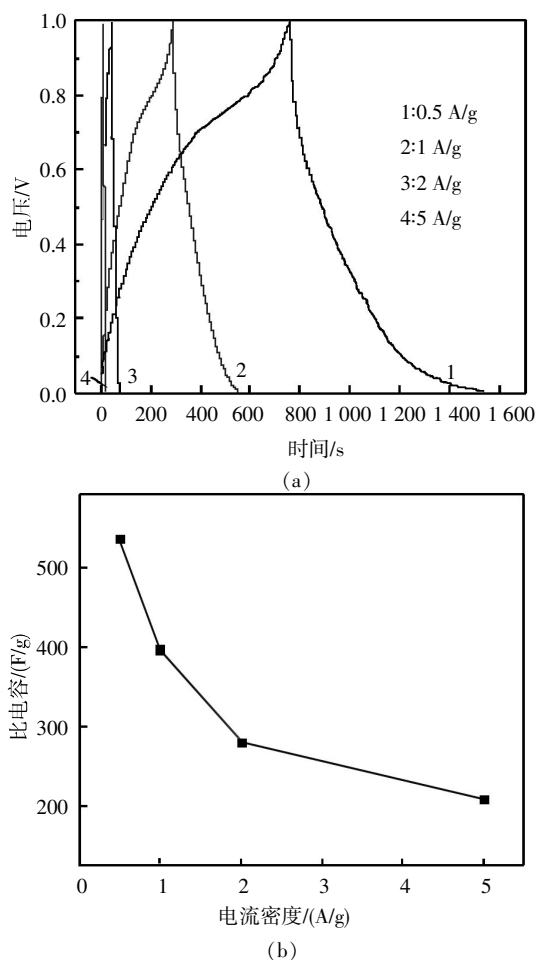


图5 (a)  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$  复合材料在不同电流密度下的计时电位曲线, (b) 比电容与电流密度的关系

Fig. 5 (a) CD curves of  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$ , (b) Relation between specific capacitance and current density

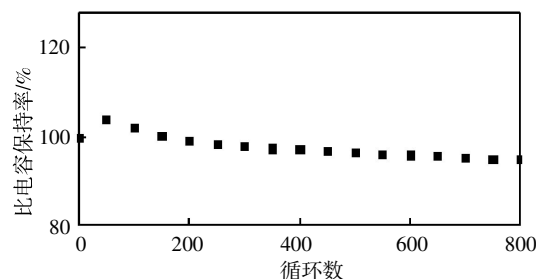


图6  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$  的循环稳定性  
Fig. 6 Cycle performances of  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$  at the current density of 2 A/g.

### 3 结 语

采用两步法合成了  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$  复合材料,经过多种表征测试证实  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}$  与 rGO 这3种组分均存在于复合材料中,而且  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$  复

合材料具有良好的电化性学性与循环稳定性. 这 3 种组分复合材料有望应用于超级电容器领域.

## 致 谢

本研究得到武汉工程大学第六届研究生教育创新基金与湖北省大学生创新创业训练项目的资助, 特表感谢!

## 参考文献:

- [1] WANG G, ZHANG L, ZHANG J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors [J]. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 797–828.
- [2] LIU Y, WANG W, WANG Y, et al. Binder-free three-dimensional porous  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nanorods/reduced graphene oxide paper-like electrodes for electrochemical energy storage[J]. *RSC Adv*, 2014, 4: 16374–16379.
- [3] LIU Y, ZHANG Y, MA G H, et al. Ethylene glycol reduced graphene oxide/polypyrrole composite for supercapacitor[J]. *Electrochim Acta*, 2013, 88: 519–525.
- [4] 李亮, 李兰艳, 王牌. 聚吡咯/二氧化锰复合材料的合成与性能[J]. *武汉工程大学学报*, 2013, 35(3): 43–47.
- [5] LI L, LI L Y, WANG P. Synthesis and properties of polypyrrole and polypyrrole/ $\text{MnO}_2$  composite [J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2013, 35 (3): 43–47 (in Chinese).
- [6] ZHANG Y, FAN W, HUANG Y, et al. Graphene/carbon aerogels derived from graphene crosslinked polyimide as electrode materials for supercapacitors [J]. *RSC Adv*, 2015, 5: 1301–1308.
- [7] BAG S, RAJ C R. Layered inorganic-organic hybrid material based on reduced graphene oxide and  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  for high performance supercapacitor electrodes [J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 17848–17856.
- [8] JIN Y, CHEN H, CHEN M, et al. Graphene-patched CNT/ $\text{MnO}_2$  nanocomposite papers for the electrode of high-performance flexible asymmetric supercapacitors [J]. *ACS Appl Mater Interface*, 2013, 5: 3408–3416.

# Preparation and properties of manganic manganous oxide/polypyrrole/graphene composite materials

ZHAO Rui, WANG Yang, LIU Jing-ya, LI Liang

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

**Abstract:** Polypyrrole and graphene are conducting materials with excellent compatibility with other materials. To improve the electrochemical property of metal oxide materials, manganic manganous oxide/polypyrrole/graphene ( $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$ ) ternary nanocomposites were prepared by two-step method. Scanning electron microscopy, Fourier infrared spectrum and X-ray diffraction techniques were carried out to characterize the microstructures and properties of the  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$  ternary nanocomposites. Moreover, the electrochemical performance was tested by cyclic voltammetry and chronopotentiometry. The result indicates that the specific capacitance of the ternary nanocomposites reaches 546 F/g at the current density of 5 A/g, which keeps 94.8% by 800 cyclic voltammetry tests. It indicates that  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{PPy}/\text{rGO}$  ternary nanocomposites have good electrochemistry reversibility and recyclable properties. It suggests that the mutual interactions among the components of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , PPy and rGO in the nanocomposite results in the electrochemical performance and these ternary nanocomposites could be used as super-capacitors in future.

**Keywords:** composite materials; electrochemical property; adsorption

本文编辑: 龚晓宁



文章编号:1674-2869(2015)08-0049-04

# 碳纤维布增强酚醛环氧树脂的力学性能

彭永利,王醉寒

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北武汉 430074

**摘 要:**酚醛树脂具有较好的机械加工性能以及极佳的耐热性能,但是酚醛树脂性脆,韧性差,采用环氧树脂对其进行共混改性可以提高酚醛树脂的韧性,但是会损失一定的热性能.以碳纤维布作为增强材料,酚醛树脂,环氧树脂作为基体,经过浸渍,层压成型等工艺,制得碳纤维布增强酚醛环氧树脂复合材料.通过比较不同质量分数的酚醛/环氧树脂质量比所制得的材料的力学性能,热性能及扫描电镜表征出的复合材料的微观结构,得出在环氧树脂质量分数为 25%时,该复合材料的弯曲强度达到 262.5 MPa,冲击强度达到 62.3 kJ·m<sup>-2</sup>,相对于没有加入环氧树脂的碳纤维布增强酚醛环氧树脂复合材料,分别提高了 23%和 185%.热形变温度达到 158.8 ℃,相对于没有加入环氧树脂的复合材料减少了 13%.综合来看,环氧树脂质量分数在 25%时,碳纤维布增强酚醛环氧树脂复合材料具有最佳的综合性能.

**关键词:**碳纤维;酚醛环氧树脂;力学性能

**中图分类号:**625.5;O621.3;O622.5

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2015.08.010

## 0 引 言

碳纤维具有超高的强度、超高的模量和优良的耐腐蚀性等优点,以碳纤维作为增强材料的树脂基复合材料在航空、航天、体育器械、医疗器材等诸多领域中已经得到了广泛的应用<sup>[1]</sup>.酚醛树脂的原料来源较广,价格较低廉,生产工艺较为简单,对设备要求较低,成型加工性好,并可以通过各种改性手段易获得更为优良的力学性能、热性能、电性能、烧蚀性能等其他各方面性能,酚醛树脂本身具有良好的阻燃性能,较低的发烟率,很少产生有害气体,并且酚醛树脂是合成树脂中工业化生产最早的品种,以上的种种因素使得酚醛树脂已成为机械生产、电器电工、国防建设及其它工业部门在实际生产中不可或缺的材料<sup>[2-3]</sup>.但是酚醛树脂延伸率低,脆性大,韧性差,需要通过改性来提高其韧性.环氧树脂具有良好的相容性,较好的力学性能尤其是韧性,易于加工等优点,用环氧树脂改性酚醛树脂可以在保留酚醛树脂高耐热性的同时提高酚醛树脂的韧性<sup>[4-6]</sup>.

综上所述,用环氧树脂改性酚醛树脂可以在保留酚醛树脂高耐热性的同时提高酚醛树脂的韧性,从而提高复合材料基体部分的机械性能.采用碳纤维作为增强材料可以复合材料的骨架部分,

具有更好的力学性能,热性能及耐腐蚀性能<sup>[7]</sup>.

本文主要研究以环氧改性酚醛树脂作为基体,碳纤维布作为增强材料,采用浸渍,层压工艺等压制成型并测试复合材料的力学性能和热性能.讨论在不同的环氧树脂含量下,复合材料力学性能的变化以及环氧树脂含量与复合材料性能的关系,并结合各组材料的热性能,得出可以使复合材料具有最佳综合性能的环氧树脂.

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

增强材料采用的是浙江金虹胶业生产的斜纹 3 k 碳纤维布;酚醛树脂采用的是山东济宁华凯树脂有限公司生产的 PF-3213 水溶性酚醛树脂,常温下黏度为 26 mps,固含量为 53%(质量分数);环氧树脂采用的是巴陵石化生产的 E-51 型环氧树脂.

### 1.2 碳纤维布/酚醛环氧树脂复合材料成型工艺

碳纤维布/酚醛环氧树脂复合材料成型工艺如图 1 所示.

**1.2.1 浸渍料的制备** 配制环氧树脂质量比分别为 0,10%,15%,20%,25%,30%的酚醛/环氧树脂溶液,加热至 60 ℃,搅拌均匀.将碳纤维布裁剪至符合模具的尺寸,并分别浸泡于不同环氧树脂含量的树脂溶液中 1 h.1 h 后将碳纤维布取出,置于

收稿日期:2015-03-25

作者简介:彭永利(1968-),男,黑龙江清宝人,教授,博士研究生导师.研究方向:热固性树脂及其复合材料.

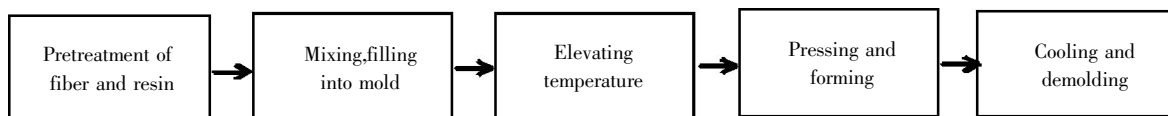


图 1 碳纤维布/环氧酚醛树脂复合材料成型工艺流程图

Fig.1 Flow chart for the preparation of composite molding process

干燥通风处风干约 12 h, 得到可用于压制成型的碳纤维布浸渍料。

1.2.2 碳纤维布/酚醛环氧树脂复合材料的制备  
取适量碳纤维布浸渍料, 在烘箱中 105 ℃ 预热 30 min 后放入模具, 将模具放入热压机(R-3220 型, 武汉启恩科技发展有限公司)中, 在压力为 10 MPa, 温度为 180 ℃ 的条件下, 成型 40 min. 冷却后脱模, 得到碳纤维布/酚醛环氧树脂复合材料。

### 1.3 复合材料性能测试

弯曲强度按照 GB/T 1449-2005, 采用深圳高品测试机械有限公司生产的 WDW-20 万能材料测试机进行测试, 测试速率为 2 mm/min, 标距为 64 mm。

冲击强度按照 GB/T 1843-2008 标准, 采用河北省承德试验机厂生产的悬臂梁冲击试验机进行测试, 采用无缺口样条热变形温度按照 GB/T 1634-2004 标准, 采用热变形温度测定仪进行测试, 升温速率为 120 ℃/h。

采用日本电子生产的 JSM-5510LV 扫描电子显微镜对冲击断面进行观察。

## 2 结果与讨论

### 2.1 环氧树脂含量与碳纤维布/酚醛环氧树脂复合材料力学性能的关系

图 2 为环氧树脂含量与碳纤维布/酚醛环氧树脂复合材料弯曲强度的关系。由图中可以得知, 随着环氧树脂含量的升高, 碳纤维布/酚醛环氧树脂复合材料的弯曲强度出现逐步升高的趋势。当环氧树脂含量达到 25% (质量分数, 下同) 时, 碳纤维布/酚醛环氧树脂复合材料弯曲强度达到最大值 262.5 MPa, 相对于没有加入环氧树脂的碳纤维布增强酚醛环氧树脂复合材料, 提高了 23%。之后随环氧树脂含量升高, 碳纤维布/酚醛环氧树脂复合材料弯曲强度逐渐降低。

图 3 为环氧树脂含量和碳纤维布/酚醛环氧树脂复合材料冲击强度的关系。从图中可以看出, 随着环氧树脂含量的升高, 碳纤维布/酚醛环氧树脂复合材料的冲击强度逐步升高。当环氧树脂含量达到 25% 时, 碳纤维布/酚醛环氧树脂复合材料冲击强度达到最大值 62.3 kJ/m<sup>2</sup>, 相对于没有加入

环氧树脂的碳纤维布增强酚醛环氧树脂复合材料, 提高了 185%。之后随环氧树脂含量升高, 碳纤维布/酚醛环氧树脂复合材料冲击强度逐渐下降。

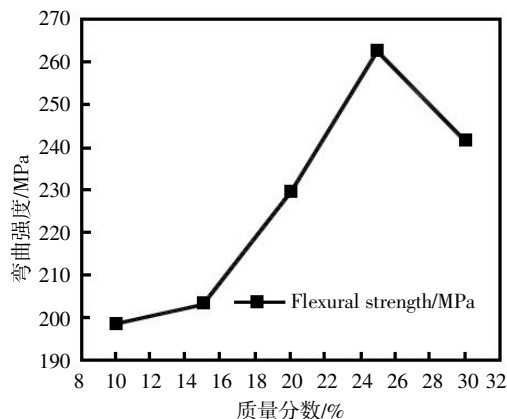


图 2 碳纤维布/酚醛环氧树脂复合材料弯曲强度与环氧树脂含量的关系

Fig.2 Relationship between flexural strength and epoxy resin content of composite

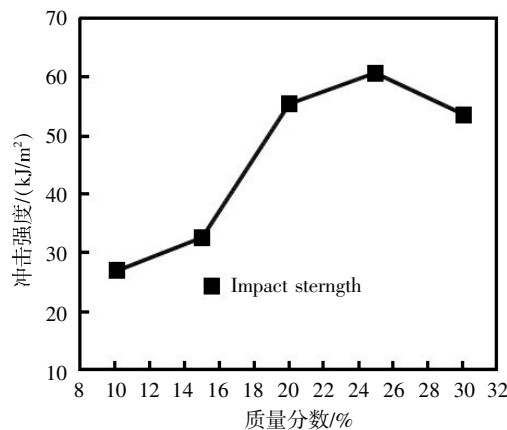


图 3 碳纤维布/酚醛环氧树脂复合材料冲击强度与环氧树脂含量的关系

Fig.3 Relationship between impact strength and epoxy resin content of composite

在此复合体系中, 纤维和树脂基体共同承受外力, 其中主要承担外力的是纤维, 树脂基体通过界面将外力均匀的传递到每个纤维中, 分散了所承受的应力, 从而复合材料的力学性能得到了提高<sup>[8]</sup>。酚醛树脂性脆, 加入环氧树脂可以与酚醛树脂共固化, 达到使树脂增韧的效果<sup>[9]</sup>。共固化的效果决定了树脂基体分散应力的能力, 因此加入适量的环氧树脂可以提高复合材料的力学性能。

## 2.2 环氧树脂含量与碳纤维布/酚醛环氧树脂复合材料热性能的关系

图 4 为环氧树脂含量对碳纤维布增强酚醛环氧树脂复合材料热变形温度的影响. 从图中可以看出,在不加入环氧树脂时,碳纤维布增强酚醛环氧树脂复合材料的热变形温度达到最大值 184.2 °C,随着环氧树脂含量的增加,碳纤维布增强酚醛环氧树脂复合材料热变形温度一直降低,环氧树脂含量在 30%时,热变形温度为 150.3 °C. 在复合材料达到最佳力学性能,即环氧树脂含量在 25%时,热形变温度为 158.8 °C,与最大值相比减少了 13%.

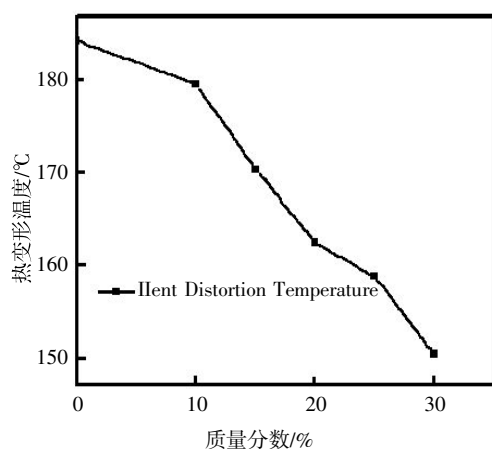


图 4 复合材料热变形温度与环氧树脂含量的关系

Fig.4 Relationship between heat distortion temperature and epoxy resin content of composite

## 2.3 不同环氧树脂含量下碳纤维布/酚醛环氧树脂复合材料冲击的断面形貌

不同环氧树脂含量的复合材料冲击断面形貌如图 5 所示. 图 5(a)为环氧树脂含量在 20%时复合材料的断面形貌,从图中可以看出,纤维和树脂分布较为均匀,在断面仍有树脂附着,说明纤维与树脂基体相容性较好,因此复合材料具有较强的吸收冲击能的能力,具有较好的力学性能;图 5(b)为环氧树脂含量在 25%时复合材料的断面形貌,与图 5(a)相比,纤维和树脂分布均匀度更为均匀,纤维和树脂之间的间隙更少更小,纤维和树脂之间的结合紧密度高于图 5(a)中即环氧树脂含量在 20%时的复合材料,因此复合材料具有更好的力学性能. 图 5(c)为环氧树脂含量在 30%时复合材料的断面形貌,从图中可以看出,与图 5(a),图 5(b)相比,孔洞和裂隙比图 5(a)多,比图 5(b)少,因此力学性能要强于环氧树脂含量在 20%时的复合材料,弱于环氧树脂含量在 25%时的复合材料.

结合复合材料的冲击性能和冲击断面形貌可以看出,碳纤维布增强酚醛环氧树脂复合材料在环

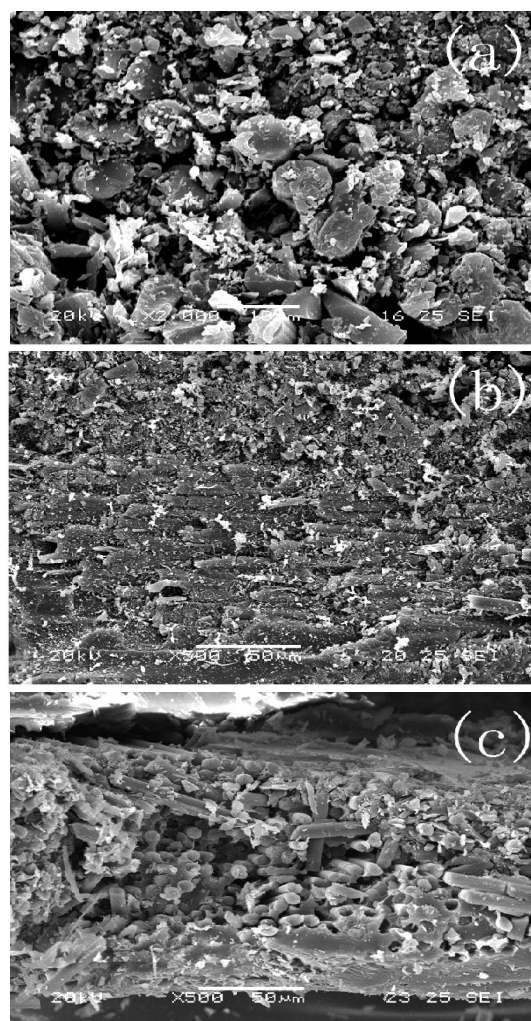


图 5 不同环氧树脂含量的复合材料冲击断面口形貌

Fig.5 Fracture surface morphology of composite with different epoxy resin content

氧含量为 20%时,树脂基体为酚醛树脂和环氧树脂的共固化物,且基体并未呈现出一个完整的连续相,当环氧树脂含量到 25%时,基体呈相对完整的连续相,而当环氧树脂含量到达 30%,树脂基体部分又呈现出由连续相到分散相的转变,基体内部缺陷部分增多,因而机械性能出现下降.

## 3 结 语

a. 环氧树脂含量的提高对复合材料的力学性能有较为明显的提高作用,当环氧树脂含量在 25%时,复合材料的弯曲强度达到 262.5 MPa,冲击强度达到 62.3 kJ·m<sup>-2</sup>,较纯酚醛树脂分别提高了 23%和 185%.

b. 环氧树脂的加入会降低复合材料的热性能,随环氧树脂含量的增加复合材料的热变形温度下降较为严重.

c. 通过观察微观形貌可以得出,环氧树脂含量在 25%时,树脂与纤维之间的结合性最好,与力学

性能测试结果相符。

#### 参考文献:

- [1] 贺福.碳纤维及其应用技术[M].北京:化学工业出版社,2004.  
HE Fu. Carbon fiber and its application technology [M]. Beijing:Chemical Industry Press,2004. (in Chinese)
- [2] 黄发荣,万里强.酚醛树脂及其应用[M].北京:化学工业出版社,2011.
- [3] 雅露,饶军.新型酚醛复合材料及工艺进展[J].玻璃钢/复合材料,1996(2):43-46.  
YA Lu, RAO Jun. New type phenolic resin and its process development [J]. Glass Steel/Composite, 1996 (2): 43-46. (in Chinese)
- [4] 孙晓牧. 国外酚醛树脂市场概况 [J]. 热固性树脂, 1997(1):53-56.  
SUN Xiao-mu,Market of phenolic resin abroad [J]. Thermosetting Resin, 1997(1):53-56.(in Chinese)
- [5] ZIMA V, SVOBODA J, GENES L, et al. Synthesis and characterization of new strontium 4-carboxyphenylphosphonates [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2007, 180(3):929-939.
- [6] 于红卫. 改性酚醛树脂研究进展 [J]. 建筑人造板, 2001(2):20-24.  
YU Hong-wei. Research process on modification of phenolic resin [J]. Building Artificial Boards, 2001(2): 20-24. (in Chinese)
- [7] NAIR C P R. Advances in addition-cure phenolic resin adhesives [J]. Polym Sci, 2004, 29(5): 401-498.
- [8] Plast. Technol edition. plastic BMC arrives [J]. Plast Technol, 2003(9): 24.
- [9] Espinosa M A. Novel phosphorilated flame retardant thermosets: epoxy-benzoxazine-novalac systems [J]. Polymer, 2004, 45: 6103-610.

## Mechanical properties of phenolic epoxy resin reinforced with carbon fiber cloth

PENG Yong-li, WANG Zui-han

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

**Abstract:** Phenolic resin owns favorable machining property and excellent heat resistant property, but it has brittleness and poor toughness. Using epoxy resin to conduct the blending modification to improve the toughness of phenolic resin, the thermal property of the resin will get a loss. The phenolic-epoxy resin composite reinforced by carbon fiber cloth was prepared by taking carbon fiber cloth as the reinforced material and phenolic resin and epoxy resin as the matrix via dipping and laminated, molding, etc. By comparing the mechanical property, thermal property and the microstructure of the composite prepared by different phenolic/epoxy mass fractions, we found that when the mass fraction of epoxy resin is 25%, the flexure strength of the composite reaches 262.5 MPa and the impact strength reaches 62.3 kJ·m<sup>-2</sup>, which increases by 23% and 185% respectively compared with the phenolic-epoxy resin composite reinforced by the carbon fiber cloth without adding epoxy resin. Meanwhile, the thermal distortion temperature is 158.8℃, decreasing by 13% compared with the composite without adding epoxy resin. In general, the phenolic-epoxy resin composite reinforced by the carbon fiber cloth owns the best comprehensive properties when the mass fraction of epoxy resin reaches 25%.

**Keywords:** carbon fiber; phenolic-epoxy resin; mechanical properties

本文编辑: 龚晓宁

文章编号:1674-2869(2015)08-0053-05

# 柱撑剂浓度对黑云母柱撑的影响

黄志良\*, 孟 鹏, 李紫谦, 陈常连, 张占辉

武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074

**摘 要:**在“钡/钾离子交换”过程中,用十八烷基三甲基氯化铵柱撑黑云母,得到有机柱撑云母.用 X-射线衍射图谱和傅里叶转换红外光谱的表征手段研究了不同十八烷基三甲基氯化铵的浓度对柱撑黑云母的过程的影响.结果表明,当十八烷基三甲基氯化铵的浓度小于 0.5 阳离子可交换量(CEC)时,黑云母的柱撑过程才能顺利进行;在不同十八烷基三甲基氯化铵浓度下,层间的十八烷基三甲基铵离子均以单层直链型模式(*paraffin* 结构)分布.柱撑液浓度逐渐增大时,十八烷基三甲基铵离子由直链倾斜状逐渐竖立起来,在 0.5 CEC 时,完全竖立起来.

**关键词:**黑云母;十八烷基三甲基氯化铵;离子交换;有机柱撑

**中图分类号:**TD985

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2015.08.011

## 0 引 言

柱撑粘土最开始是用于催化剂中石油裂解领域<sup>[1]</sup>.由于柱撑粘土材料的特殊性能,其应用已拓展到废水处理<sup>[2-3]</sup>,高分子材料增强剂<sup>[4-6]</sup>,化学传感器<sup>[7-8]</sup>以及药物载体<sup>[9-10]</sup>等领域.

不同种类的粘土矿物决定了其具有不同的类质同象置换位置(四面体或八面体)、层间组成和层间电荷<sup>[11]</sup>.因此,不同种类的粘土矿物的柱撑产物具有不尽相同的柱撑剂排列方法和密度以及不同的柱撑空间.可膨胀性的粘土矿物(如蒙脱石,皂石,吕膨润石等)由于具有相当大的 CEC(离子交换能力)而被广泛用于粘土矿物柱撑的研究<sup>[12-14]</sup>.而对于非膨胀性的云母族矿物,由于层间离子(一般为钾离子)和带负电性的硅氧四面体层之间以强大的离子键力相连接,使得离子交换过程难以进行.因此,云母类矿物的柱撑过程的研究一直是层状硅酸盐柱撑领域的难点和热点.

柱撑的实质是柱撑剂分子和层间阳离子的相互交换.云母族矿物的柱撑过程一般首先要采取一定方法减弱层间钾离子和硅氧层之间的静电力,以便有机柱撑剂离子或分子能够进入到云母层间撑开云母层. Yu Xiaofeng 等人<sup>[15-17]</sup>利用锂离子的强吸水性,利用高温水热反应制备有机柱撑白云

母.在前期研究中,我们提出了“钡离子交换法”从云母中提取钾离子<sup>[18]</sup>.本文在此基础上,进一步研究了在钡钾离子交换过程中用不同浓度的有机柱撑剂十八烷基三甲基氯化铵柱撑黑云母的过程.

## 1 试验方法

### 1.1 原 料

实验所用的黑云母,纯度大于 99.0%,外观呈墨黑色粉末状,平均粒径大小约为 300  $\mu\text{m}$ .其化学分子式为  $(\text{K}_{0.83}\text{Na}_{0.08}\text{Ca}_{0.05})(\text{Mg}_{2.12}\text{Fe}_{0.48}\text{Al}_{0.26})(\text{Al}_{1.00}\text{Si}_{3.00})\text{O}_{10}(\text{F}_{1.8}\text{OH}_{0.2})$ ,其阳离子总量(CEC)为 2.54 mmol/g 黑云母.

硝酸钡来自于中国国药集团化学试剂有限公司.十八烷基三甲基氯化铵来自于阿拉丁化学试剂公司.盐酸(0.5 mol/L)和蒸馏水实验室自制.

### 1.2 实验方法

准确称取 0.2 g 黑云母粉,倒入干净的 100 mL 锥形瓶中,加入 40 mL 饱和硝酸钡溶液,用 0.5 mol/L 的盐酸调节 pH=2.0,加入一定量( $M_{\text{STAC}}=0.00$  CEC, 0.15 CEC, 0.30 CEC, 0.40 CEC, 0.50 CEC, 0.60 CEC, 0.70 CEC, 1.00 CEC)的十八烷基三甲基氯化铵(STAC),密封,置于水浴锅中在 60  $^{\circ}\text{C}$  下恒温搅拌 5 h.反应完成后,过滤,用蒸馏水和乙醇混合物洗涤样品,到样品无游离的无氯离子和钡离子残留

收稿日期:2015-06-16

基金项目:国家自然科学基金(51374155);湖北省科技支撑计划(2014BCB034);湖北省自然科学基金(2014CFB796);湖北省科技支撑计划(2015BAA105)

作者简介:黄志良(1964-),男,安徽望江人,教授,博士.研究方向:无机非金属材料的成分、结构、晶体化学、制备及功能应用等方面的教学与科研.

为止(用硝酸银和硫酸钠检测滤液中无白色沉淀产生). 滤渣放置在 95 ℃烘箱中干燥 12 h, 研磨粉末状, 装样.

### 1.3 表征方法

多晶 X-射线衍射仪 (Bruker, D8 ADVANCE, 德国)用于表征柱撑云母前后的物相以及云母层间距的变化. 其加入电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA, 扫描范围为 2~12°, 扫描速度为 0.102 3(°)/s.

傅里叶转换红外光谱仪 (Nicolet Impact 420) 用于表征样品中价键的变化, 分辨率为 4 K.

## 2 结果分析

### 2.1 XRD 结果分析

十八烷基三甲基氯化铵是一种长链型有机物. 经 XRD 图谱计算其链长完全伸直状态下大约为 2.86 nm,  $-N(CH_3)_3$  头直径大约为 0.48 nm, 烷基头即碳链直径大约为 0.41 nm.

在参照组中, 在  $d=1.22$  nm 附近出现了一个小峰, 该峰是由于取代黑云母层间钾离子的钡离子是以水合离子形式进入到云母层间, 形成钡离子水合层, 将云母层间由 1.00 nm 增大到 1.22 nm. 加入 STAC 后所得到的云母样品的 XRD 图中, 在低角区出现了一系列新的柱撑峰((001)峰为云母的特征峰), 如图 1 所示. 此峰的出现表明云母层成功地被柱撑剂  $STA^+$  撑开, 且柱撑峰随着  $M_{STAC}$  从 0.15 CEC 增大 0.50 CEC 逐渐向低角区移动, 此时柱撑峰  $d$  值从 3.11 nm—3.66 nm—3.78 nm—3.42 nm—3.83 nm 变化. 而当  $M_{STAC}$  超过 0.50 CEC 时, 柱撑峰消失. 这是因为十八烷基三甲基氯化铵作为一种高效表面活性剂, 其临界胶束浓度很低, 约为  $8 \times 10^{-4}$  mol/L. 而且云母表面由于裸露的氧原子而成负电性, 会吸引周围环境中的正电荷. 过大的表面活性剂浓度使得  $STA^+$  离子以铵基头和云母表面相互吸引形成胶束, 把云母颗粒包裹起来. 由于烷基碳链端的疏水性, 被柱撑剂分子包裹住的云母颗粒溶液的接触面减小, 阻碍离子反应的进行. 实验中, 我们也观察到过大柱撑剂浓度会使反应溶液呈粘稠的果冻状.

云母柱撑过程和其他可膨胀性层状矿物如蒙脱石等的柱撑过程有很大的不同. 云母的有机柱撑过程对有机物的浓度很敏感. 当柱撑剂浓度低于 0.50 CEC, 云母的柱撑过程才能顺利进行. 而在蒙脱石等矿物的柱撑过程中, 柱撑剂的浓度最高可达到 3 CEC<sup>[19]</sup>.

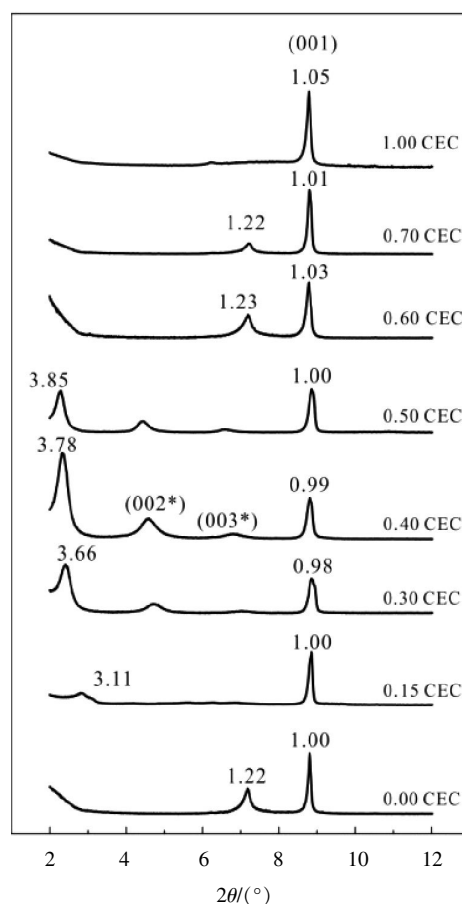


图 1 在不同柱撑剂浓度下得到的样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of samples obtained at different STAC concentrations

### 2.2 FTIR 结果分析

不同红外吸收峰和对应基团的归属如表 1 所示.

图 2 为不同柱撑剂浓度下样品的 FTIR 图. 从图 2 中可以看出, 加入柱撑剂后, 出现了一  $CH_2$ —的伸缩振动峰( $\nu_s(CH_2)$  和  $\nu_{as}(CH_2)$ )和铵基头( $-N^+(CH_3)_3$ )和六方氧环形成的  $N-O$  键吸收峰, 表明  $STA^+$  离子进入了云母层间, 形成了柱撑型云母结构. 而  $Si(Al^IV)-O$  吸收峰几乎无变化, 表明云母的硅酸盐层结构并未遭到破坏, 结构保持完整. 随着  $M_{STAC}$  的增大, 其  $\nu_{as}(CH_2)$  和  $\nu_s(CH_2)$  的峰强先变增大后减少. 在  $M_{STAC}=0.40$  CEC 时的样品中,  $—CH_2—$  的伸缩振动峰最强, 表明此时进入到云母层间的柱撑剂最多, 柱撑效果最显著. 这和图 1 中的 XRD 图中柱撑相对强度最强保持一致. 在  $M_{STAC}=0.60$  CEC 时, 有弱的  $—CH_2—$  的伸缩振动峰出现, 但是在  $1472\text{ cm}^{-1}$  和  $1381\text{ cm}^{-1}$  左右观察不到  $\sigma(CH_2)$  和  $N-O$  吸收峰. 结合 XRD 图, 分析表明这是由于在  $M_{STAC}$  过大时,  $STA^+$  仅吸附在云母层表面, 并未进入到层间.

表 1 有机柱撑云母的红外吸收峰和对应基团的归属

Table 1 Assignments of FTIR frequencies for organic pillared biotite

波数/cm <sup>-1</sup>	基团归属
~684	Si(Al) <sup>IV</sup> —O 对称伸缩振动
~721	Si(Al) <sup>IV</sup> —O 对称伸缩振动
~1 001	Si(Al) <sup>IV</sup> —O 反对称伸缩振动
~1 381	N—O 吸收峰
~1 472	—CH <sub>2</sub> —剪式振动 $\sigma(\text{CH}_2)$
~1 638	H <sub>2</sub> O 弯曲振动
~2 851	—CH <sub>2</sub> —对称伸缩振动 ( $\nu_s(\text{CH}_2)$ )
~2 919	—CH <sub>2</sub> —反对称伸缩振动 ( $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ )
~3 432	H <sub>2</sub> O 伸缩振动

注:表中~表示在峰值的左右

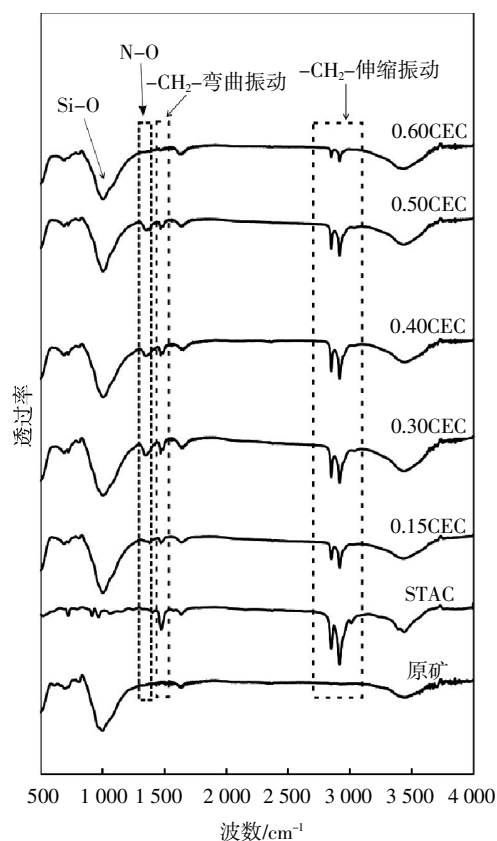


图 2 在不同柱撑剂浓度下得到的样品的 FTIR 图谱

Fig. 2 FTIR patterns of samples obtained at different STAC concentrations

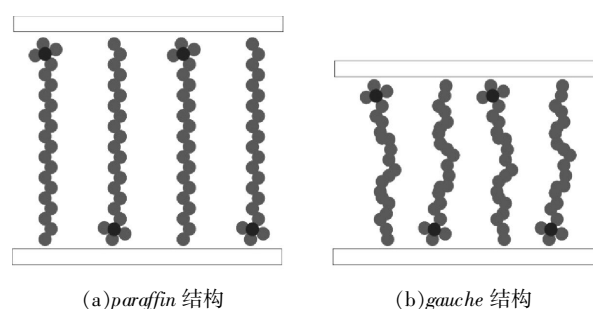
表 2 不同柱撑剂浓度下样品的  $\nu_s(\text{CH}_2)$  和  $\nu_{as}(\text{CH}_2)$  的频率及 STA<sup>+</sup>在层间的倾斜角Table 2 Frequencies of  $\nu_s(\text{CH}_2)$  and  $\nu_{as}(\text{CH}_2)$  of samples at different STAC concentrations and the corresponding tilted angles

样品编号( $M_{\text{STAC}}$ )	STAC	0.15 CEC	0.30 CEC	0.40 CEC	0.50 CEC	0.60 CEC
$\nu_s(\text{CH}_2)/\text{cm}^{-1}$	2 849.7	2 850.6	2 850.3	2 850.3	2 849.9	2 852.4
$\nu_{as}(\text{CH}_2)/\text{cm}^{-1}$	2 918.2	2 919.1	2 918.6	2 918.4	2 918.3	2 922.3
倾斜角( $\alpha$ )*		48.7°	70.7°	80.4°	90°	

注: \*  $\sin \alpha = \text{STA}^+$ 柱撑开的空间/STA<sup>+</sup>的长度

烷基铵长链在云母层间的存在状态和—CH<sub>2</sub>—的伸缩振动峰的峰位密切相关. 其振动频率越高, 表明 STA<sup>+</sup>的扭折越明显, 形成扭曲状态的非直线型结构 (*gauche* 结构)<sup>[20]</sup>; 越接近于 STAC 的晶体状态的振动频率, 则其碳链越倾向于伸直状态, 形成直线型 *paraffin* 结构 (图 3). 不同柱撑剂浓度下的样品中的—CH<sub>2</sub>—的伸缩振动峰频率如表 2 所示. 在  $M_{\text{STAC}}=0.15$  CEC, 0.30 CEC, 0.40 CEC 和 0.50 CEC 的样品中,  $\nu_{as}(\text{CH}_2)$  和  $\nu_s(\text{CH}_2)$  和晶体状态下的振动峰频率几乎保持一致 (频率变化均小于 1.0 cm<sup>-1</sup>), 且随着  $M_{\text{STAC}}$  的增大略有减小的趋势. 考虑到碳链之间的相互作用力的影响, 可以认为此时 STA<sup>+</sup>以 *paraffin* 结构分布.

在 XRD 图中可以看出, 随着柱撑剂浓度的增大, 柱撑后的层间距先增大后减小. 而在 FTIR 图中, —CH<sub>2</sub>—的伸缩振动峰 ( $\nu_s(\text{CH}_2)$  和  $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ ) 较晶体状态下的 STAC 并未出现明显偏移. 这些现象表明了, STA<sup>+</sup>分子在黑云母层间几乎是一直以 *paraffin* 结构存在, 只是倾斜角的不同造成的柱撑空间大小不同. 云母 (TOT) 层厚度大约为 0.96 nm, 由此可计算出 STA<sup>+</sup>离子撑开的空间从 2.15 nm—2.70 nm—2.82 nm—2.87 nm 变化, 用 *paraffin* 结构模型, 利用几何关系可以计算出其倾斜角大小, 如表 2. 随着柱撑剂的浓度增大, 倾斜角逐渐增大而逐渐竖立起来, 在 0.5CEC 时, STA<sup>+</sup>和云母层相互垂直, 如图 4 所示.

图 3 有机柱撑剂在层间的 *paraffin* 结构和 *gauche* 结构示意图Figure 3 Diagrams of *paraffin* conformation and *gauche* conformation

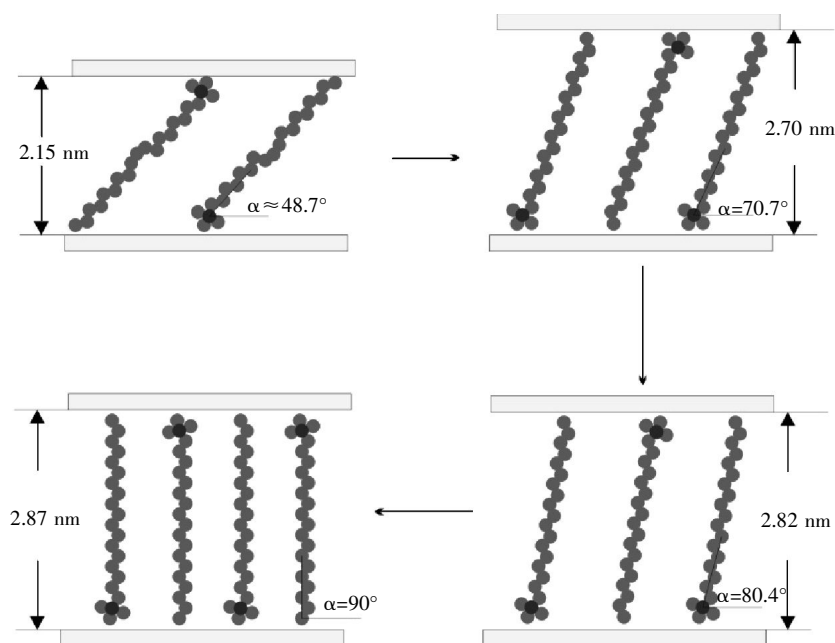


图 4 随着柱撑浓度的增大 STA<sup>+</sup>在云母层间排列方式的变化示意图

Fig. 4 Schematics representing the changes of STA<sup>+</sup> intercalated in biotite with the rise of STAC concentration

### 3 结 语

云母的柱撑过程对溶液中有机柱撑剂十八烷基三甲基氯化铵的浓度大小很敏感。在柱撑液浓度小于 0.5 CEC 时,黑云母的柱撑过程才能顺利进行。在不同 STA<sup>+</sup>浓度下,STA<sup>+</sup>离子在黑云母层间都以类似 paraffin 结构存在。当柱撑液浓度逐渐增大时,STA<sup>+</sup>排列由倾斜逐渐竖立起来;在 0.5 CEC 时,完全竖直起来。

### 致 谢

感谢国家自然科学基金委员会、湖北省科技厅、武汉工程大学对本项目的支持!

### 参考文献:

- [1] HETTINGER W P. Contribution to catalytic cracking in the petroleum industry [J]. Applied Clay Science, 1991, 5(91):445-468.
- [2] LUIZ C A Oliveira, RACHEL V R A Riosa, JOSÉ D Fabris, et al. Clay-iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water [J]. Applied Clay Science, 2003, 22(4):169-177.
- [3] BABEL S, KURNIAWAN T A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2003. 97(1): 219-243.
- [4] MANIAS E, HADZIOANNOU G, BRINKE G T. Inhomogeneities in sheared ultrathin lubricating films [J]. Langmuir, 1996. 12(19): 4587-4593.
- [5] HUSSAIN F. Review article: Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: An overview[J]. Journal of Composite Materials, 2006, 1(17):1511-1575.
- [6] JOLY S, GARNAUD G, OLLITRAULT R, et al. Organically Modified Layered Silicates as Reinforcing Fillers for Natural Rubber [J]. Chemistry of Materials, 2002, 14(10):4202-4208.
- [7] JIANG J Q, ZENG Z. Comparison of modified montmorillonite adsorbents; Part II: The effects of the type of raw clays and modification conditions on the adsorption performance[J]. Chemosphere, 2003, 53(1):53-62.
- [8] DARDER M, COLILLA M, RUIZ-HITZKY E. Chitosan-clay nanocomposites: application as electrochemical sensors [J]. Applied Clay Science, 2005. 28(1): 199-208.
- [9] CARRETERO M I, POZO M. Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical industry: Part I. Excipients and medical applications [J]. Applied Clay Science, 2009. 46(1): 73-80.
- [10] AGUZZI C, CEREZO P, VISERAS C, et al. Use of clays as drug delivery systems: Possibilities and limitations[J]. Applied Clay Science, 2007, 36:22-36.
- [11] VICENTE M A, GIL A, BERGAYA F. Pillared Clays and Clay Minerals [C]//BERGAYA F,LAGALY G. Handbook of Clay Science, Newnes, 2013:523-557.
- [12] PENTRÁK M, CZÍMEROVÁ A, MADEJOVÁ J, et al. Changes in layer charge of clay minerals upon acid treatment as obtained from their interactions with



- methylene blue [J]. *Applied Clay Science*, 2011, 55 (7): 100–107.
- [13] HE H, MA Y, ZHU J, et al. Organoclays prepared from montmorillonites with different cation exchange capacity and surfactant configuration[J]. *Applied Clay Science*, 2010, 48(1–2): 67–72.
- [14] TOMLINSON A. Characterization of pillared layered structures[J]. *Journal of Porous Materials*, 1998, 5: 259–274.
- [15] YU X F. The preparation and characterization of cetyltrimethylammonium intercalated muscovite [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2007, 98: 70 – 79.
- [16] YU X F, Zhao L, Gao X, et al. The intercalation of cetyltrimethylammonium cations into muscovite by a two-step process: II. The intercalation of cetyltrimethylammonium cations into Li–muscovite [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, 179(5): 1525–1535.
- [17] YU X F, Zhao L, Gao X, et al. The intercalation of cetyltrimethylammonium cations into muscovite by a two-step process: I. The ion exchange of the interlayer cations in muscovite with  $\text{Li}^+$  [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, 179(5): 1569–1574.
- [18] MENG P, HUANG Z, LI Z Q, et al. Conditions and mechanism for extracting potassium from muscovite in potassium-bearing shale by the barium ion-exchange method [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2015(1): 6.
- [19] 邱俊, 刘玉芹, 王桂芳, 等. 十八烷基三甲基铵用量与蒙脱石/烷基铵复合物结构关系研究 [J]. *矿物岩石*, 2008, 28(2): 22–27.
- QIU Jun, LIU Yu qin, WANG Gui-fang et al. study on the relationship between alkylammonium dosage and structure of prepared montmorillonite/alkylammonium complexes[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 2008, 28(2): 22–27. (in Chinese)
- [20] LAGALY G. Interaction of alkylamines with different types of layered pounds[J]. *Solid State Ionics*, 1986, 22(86): 43–51.

## Effect of different concentrations of pillared-reagent on biotite pillaring

*HUANG Zhi-liang, MENG Peng, LI Zi-qian, CHEN Chang-lian, ZHANG Zan-hui*

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

**Abstract:** The organic pillared biotite was produced by stearyl-trimethylammonium chloride (STAC) pillaring biotite in the barium/potassium ion exchange process. The effects of different concentrations of STAC on the pillaring process were studied by X-ray diffraction spectroscopy and fourier transform infrared spectroscopy. The results show that the pillaring process proceeds when the concentration of STAC is less than 0.5 Cation Exchange Capacity (CEC); and the interlayered stearyl-trimethylammonium (STA) ions always distribute in the monolayer fully-stretched form (paraffin conformation) at different STAC concentrations. As the concentration of STAC increases, the fully-stretched STA ions gradually stand up from tilted state; and at 0.5 CEC of STAC, the STA ions are upright completely.

**Keywords:** biotite; stearyl trimethyl ammonium chloride; ion exchange; organic pillaring

本文编辑: 龚晓宁

文章编号:1674-2869(2015)08-0058-05

# 反应性微凝胶/尼龙 6 共混物的等温结晶动力学

樊庆春<sup>1,2\*</sup>, 何 敏<sup>2,3</sup>, 张 宁<sup>1,2</sup>

1. 武汉工程大学化工与制药学院, 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;

3. 武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430074

**摘 要:**以熔融共混法制备了反应性微凝胶与尼龙 6 的共混物,采用差示扫描量热法研究了共混物的等温结晶动力学,通过 Avrami 方程、Arrhenius 理论以及 Hoffman 理论描述了反应性微凝胶/尼龙 6 共混物的等温结晶过程.结果表明,Avrami 方程能够很好的描述反应性微凝胶/尼龙 6 共混物的等温结晶过程,尼龙 6 和共混物的 Avrami 指数都在 2~3 之间,共混物的值稍有升高,结晶速率常数减小,说明反应性微凝胶的加入,改变了尼龙 6 的成核过程和球晶生长机理,降低了尼龙 6 的结晶速率;通过 Arrhenius 理论得到共混物的结晶活化能比纯尼龙 6 高,当反应性微凝胶的含量达到 30%时,结晶活化能的值最大;通过 Hoffman 理论得到成核参数的值随反应性微凝胶含量的增大呈先增大再减小的趋势,反应性微凝胶的含量达到 30%时,成核参数的值最大.

**关键词:**反应性微凝胶;尼龙 6;等温结晶动力学;结晶活化能;成核参数

**中图分类号:**TQ 317.3

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2015.08.012

## 0 引 言

反应性微凝胶是一种具有纳米尺寸,分子内交联的网状结构、表面或内部带有进一步反应的活性基团的大分子<sup>[1]</sup>.这种微凝胶可以在适当条件下与其他单体或大分子进行交联反应,形成非均相网状聚合物,在改善聚合物的流变性和力学性能具有重要的理论意义和应用前景<sup>[2]</sup>.

尼龙 6 是一类重要的结晶性热塑性工程塑料,具有广阔的应用领域<sup>[3-4]</sup>,但缺口冲击强度低限制了其应用,因此对尼龙 6 的改性成为一个关键的问题<sup>[5]</sup>.目前常用的方法是将无机填料、弹性体或塑料与尼龙 6 共混改性<sup>[6-8]</sup>.

具有结晶性的聚合物的很多性质如力学性能,热学性能都与材料的结晶行为和晶貌形态密切相关,因此,研究结晶性聚合物的结晶行为为最终产品的加工和性能提供理论依据<sup>[9]</sup>.本文利用熔融共混法将反应性微凝胶与尼龙 6 按照不同比例进行共混,采用 DSC 法研究了该共混体系的等温结晶行为,反应性微凝胶作为一种有机纳米粒子与弹性体的结合体,有望为尼龙 6 的改性提供新的思路.

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

尼龙 6, 湖南岳阳巴陵石油化工有限公司;反应性微凝胶,按照 Jana Machotová 提出的实验方法自制<sup>[10]</sup>,以甲基丙烯酸甲酯(MMA),丙烯酸 2-羟乙酯(HEMA),甲基丙烯酸烯丙酯(AMA)为单体,AES-60 为乳化剂,过硫酸铵为引发剂合成了反应性微凝胶,其玻璃化温度( $T_g$ )为 112 °C,颗粒尺寸为 110 nm.

### 1.2 仪器设备

密炼机:SU-70C 型,常州苏研科技有限公司;差示扫描量热仪:TG-DTA6300,珀金埃尔默仪器有限公司.

### 1.3 试样制备

将尼龙 6 和反应性微凝胶于 50 °C 的真空烘箱中烘烤 24 h,使其水分蒸发,然后按一定质量比  $w$  (反应性微凝胶/尼龙 6 分别为 0/100、20/80、30/70、40/60、50/50)混合均匀,再用密炼机在 250 °C,转速为 230 r·min<sup>-1</sup> 的条件下进行熔融共混 7 min,得到一系列复合材料.

收稿日期:2015-03-09

基金项目:武汉工程大学研究生教育创新基金(CX2013019)

作者简介:樊庆春(1974-),男,山东郯城人,副教授,博士,硕士研究生导师.研究方向:功能聚合物材料、高性能涂料与工程胶粘剂的制备及应用.\*通信联系人

#### 1.4 等温结晶性能测试

采用 TG-DTA6300 差示扫描量热仪(DSC)研究反应性微凝胶/尼龙 6 的等温结晶行为. 在高纯氮气气氛下,仪器用高纯钢进行温度校正,用空坩埚做参比,将 6~8 mg 反应性微凝胶/尼龙 6 共混物压入密闭铝坩埚中,以  $40\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的升温速率从室温升至  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,恒温 5 min 保证样品充分熔融,然后以  $80\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  降至设定的结晶温度( $T_c$ )结晶,保温 30 min,仪器自动记录试样在设定结晶温度下的等温结晶曲线,开始下一循环. 反应性微凝胶/尼龙 6 共混物的等温结晶温度( $T_c$ )选择在  $186\sim 194\text{ }^{\circ}\text{C}$  的区间内. 测试结束后,将仪器降温至常温,取出样品并检测,若样品变色或质量发生变化,需重新测定或改变上限温度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 Avrami 法处理反应性微凝胶/尼龙 6 共混物的等温结晶动力学

尼龙 6 的等温结晶行为通常采用 Avrami 方程描述<sup>[11]</sup>,Avrami 方程的形式为:

$$X(t)=1-\exp(-Zt^n) \quad (1)$$

$$\lg[-\ln(1-X(t))]=n\lg t+\lg Z \quad (2)$$

式(1)中, $X(t)$ 为  $t$  时刻的相对结晶度, $n$  为 Avrami 指数, $Z$  为结晶速率常数,它反映的是晶体的结晶速率.

把尼龙 6 及其共混物的等温结晶所得的数据按 Avrami 方程进行处理,以  $\lg[-\ln(1-X(t))]$  对  $\lg t$  作图(图 1),得到 Avrami 指数  $n$  为斜率及结晶速率常数  $\lg Z$  为截距的一条直线. 令  $X(t)$  为 0.5,可以得到结晶完成一半所需要的时间即半结晶时间( $t_{1/2}$ ), $t_{1/2}$  与  $n$  和  $Z$  有关,代入(2)式中,得:

$$t_{1/2}=(\ln 2/Z)^{1/n} \quad (3)$$

通过公式(3)可以计算出  $t_{1/2}$ ,根据图 1 中不同温度下 Avrami 直线的斜率与截距求得  $n$  与  $Z$ ,列于表 1 中.

从图 1 中可以看出,不同温度下尼龙 6 与反应性微凝胶/尼龙 6 共混物  $\lg[-\ln(1-X(t))]$  与  $\lg t$  在等温结晶过程中基本呈线性关系,说明 Avrami 方程可以用来描述尼龙 6 与反应性微凝胶/尼龙 6 共混物的等温结晶动力学,但是在结晶后期出现偏离直线的现象,主要原因是尼龙 6 在结晶后期出现了二次结晶现象,不再按照 Avrami 模型线性增长. 本文重点研究尼龙 6 结晶的的初级结晶阶段,从表 1 中可以看出,所有的样品的 Avrami 指数  $n$  并非为整数,尼龙 6 的  $n$  值在 2.13~2.26 之间,反应

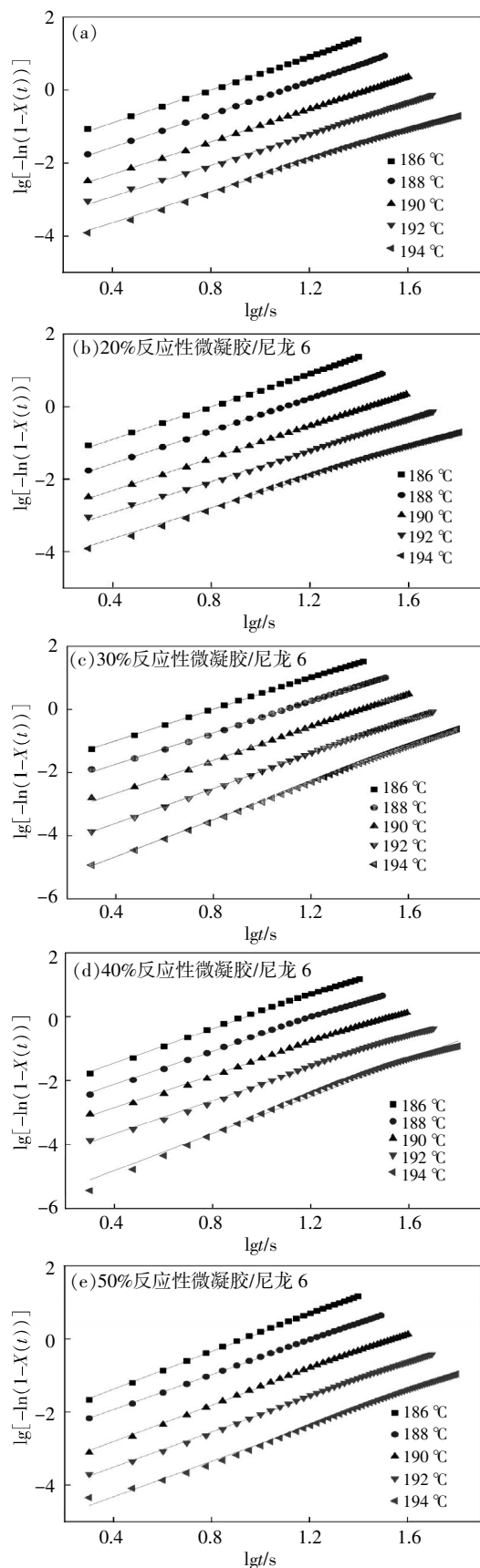


图 1 不同温度下尼龙 6 与反应性微凝胶/尼龙 6 共混物等温结晶  $\lg[-\ln(1-X(t))]$  对  $\lg t$  的关系

Fig. 1 Plots of  $\lg[-\ln(1-X(t))]$  versus  $\lg t$  for isothermal crystallization at different temperatures for reactive microgel/nylon6 blends

性微凝胶/尼龙 6 共混物的  $n$  值在 2.12~2.92 之间, 说明了尼龙 6 的结晶按照二维与三维混合的方式生长, 与纯尼龙 6 相比, 反应性微凝胶/尼龙 6 共混物的  $n$  值稍微升高, 而且随着反应性微凝胶含量的增大,  $n$  值升高越明显, 表明反应性微凝胶的加入, 使尼龙 6 的成核过程和球晶生长机理发生了变化。

无论对于纯尼龙 6 还是共混物, 随着结晶温度的升高, 结晶速率常数  $Z$  减小而半结晶时间  $t_{1/2}$  和结晶最快时间  $t_{\max}$  增大。这是由于随着结晶温度的增加, 尼龙 6 分子链的活动能力增强, 致使尼龙 6 链段的有序排列变得相对困难, 不容易形成晶核, 也不利于晶体的生长, 短时间之内难以完全结晶, 从而导致结晶时间变长, 结晶峰变宽。在同一结晶温度下, 随着反应性微凝胶含量的增加, 结晶速率常数  $Z$  减小而  $t_{1/2}$  和  $t_{\max}$  增大, 说明反应性微凝胶的加入, 降低了尼龙 6 的结晶速率, 这是因为尼龙 6 的酰胺基与反应性微凝胶所带的反应性基团之间形成了氢键, 限制了尼龙 6 分子链的运动, 从而降低了尼龙 6 的结晶速率。

表 1 尼龙 6 和反应性微凝胶/尼龙 6 共混物的等温结晶动力学参数

Table 1 Kinetics parameters of isothermal crystallization for nylon 6 and reactive microgel/nylon 6 blends

$w/\%$	$T_c/^\circ\text{C}$	$n$	$Z/s^{-n}$	$t_{1/2}/s$	$t_{\max}/s$
0	186	2.26	1.58E-03	13.0	13.0
	188	2.25	1.10E-03	14.0	14.0
	190	2.22	6.46E-04	16.9	16.0
	192	2.14	5.37E-04	19.6	17.0
	194	2.13	3.33E-04	25.5	19.0
20	186	2.26	1.57E-03	15.0	14.0
	188	2.25	1.09E-03	17.8	16.0
	190	2.22	6.36E-04	23.3	21.0
	192	2.14	5.32E-04	28.4	22.0
	194	2.13	3.27E-04	36.0	25.0
30	186	2.49	1.03E-03	13.7	12.0
	188	2.49	5.87E-04	17.0	16.0
	190	2.63	1.95E-04	22.2	21.0
	192	2.75	6.27E-05	29.3	27.0
	194	2.92	1.48E-05	39.3	37.0
40	186	2.69	2.99E-04	17.9	16.0
	188	2.60	2.22E-04	22.4	18.0
	190	2.55	1.35E-04	28.5	22.0
	192	2.60	6.25E-05	36.2	28.0
	194	2.90	1.05E-05	47.0	37.0
50	186	2.57	3.95E-04	18.3	17.0
	188	2.38	4.14E-04	22.9	20.0
	190	2.48	1.58E-04	29.9	26.0
	192	2.41	1.06E-04	39.0	32.0
	194	2.42	5.12E-05	50.9	37.0

## 2.2 反应性微凝胶/尼龙 6 共混物的等温结晶活化能

结晶活化能是聚合物熔体转化为晶态结构所需要的能量, 是表征聚合物结晶难易程度的重要参数之一, 用  $\Delta E$  表示。假定尼龙 6 的等温结晶过程是热活化过程, 则结晶动力学常数  $Z$  可以通过 Arrhenius<sup>[12]</sup> 方程计算结晶活化能。

$$Z^{1/n} = k \exp(-\Delta E/RT_c) \quad (4)$$

$$(1/n) \ln Z = \ln k - \Delta E/RT_c \quad (5)$$

公式(4)(5)中,  $k$  为与温度无关的指前因子;  $R$  为气体常数。图 2 为  $(1/n) \ln Z \sim 1000/T_c$  关系图,  $(1/n) \ln Z$  与  $1000/T_c$  具有较好的线性关系, 通过直线的斜率求出  $\Delta E$ , 所得的结晶活化能  $\Delta E$  列于表 2 中。

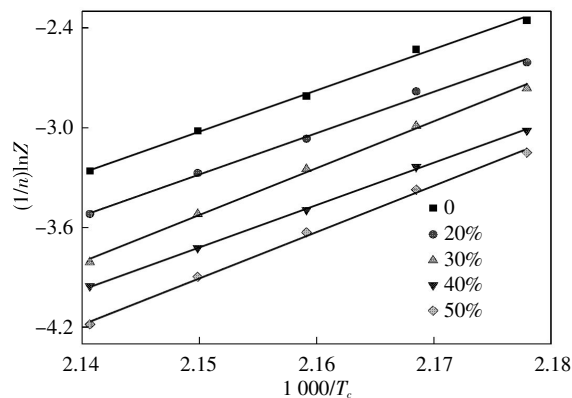


图 2 尼龙 6 和反应性微凝胶/尼龙 6 共混物  $(1/n) \ln Z$  与  $1000/T_c$  关系图

Fig.2  $(1/n) \ln Z \sim 1000/T_c$  curves for nylon 6 and reactive microgel/nylon 6 blends

由活化能  $\Delta E$  的定义可知, 结晶活化能包含聚合物分子链段移动到结晶表面所需要的能量和在  $T_c$  结晶温度下成核所需要的能量,  $|\Delta E|$  的值越大, 则熔体转化为晶态结构所克服的能垒越大, 越不容易结晶。从表 2 中可以看出, 当反应性微凝胶的质量分数在 20%, 30% 时, 尼龙 6 共混物的  $\Delta E$  值随反应性微凝胶的含量增大急剧增大, 然而, 当反应性微凝胶的质量分数继续增大到 40%, 50% 时,  $\Delta E$  的值反而减小, 说明反应性微凝胶加入使尼龙 6 分子链的自由运动和扩散能力减弱, 从而导致结晶速率的降低, 当反应性微凝胶的质量分数为 40%~50% 时, 反应性微凝胶与尼龙 6 相容性变差, 没有与尼龙 6 相结合的部分反应性微凝胶可起到异相成核的作用, 降低结晶活化能, 同时, 这部分反应性微凝胶也可能发生团聚阻碍尼龙 6 分子链运动。这些结果与先前报道尼龙 6/功能化碳纳米管复合材料的等温结晶数据类似, 说明加入不同的填料对尼龙 6 的结晶能产生相同的效果<sup>[13]</sup>。

表 2 尼龙 6 和反应性微凝胶/尼龙 6 共混物等温结晶的  $\Delta E_a$ ,  $K_g$  和  $G_0$ Table 2 Values of  $\Delta E_a$ ,  $K_g$  and  $G_0$  of nylon 6 and reactive microgel/nylon 6 blends

$w/\%$	0	20	30	40	50
$\Delta E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-205.15	-206.20	-233.84	-210.45	-220.98
$K_g/\text{K}^2$	0.61E+5	0.80E+05	0.95E+05	0.87E+05	0.93E+05
$G_0/\text{s}^{-1}$	2.23	5.08	13.25	6.17	8.14

### 2.3 反应性微凝胶/尼龙 6 晶体球形生长分析

Avrami 方程描述的是聚合物结晶的整体行为,而 Lauritzen-Hoffmann 方程<sup>[14]</sup>可以用来分析尼龙 6 和反应性微凝胶/尼龙 6 的球形生长形式,两种理论分别从宏观和微观角度分析,它们之间的关系可以用式(6)描述<sup>[15]</sup>:

$$G \propto [Z(t)]^{1/n} \quad (6)$$

$$G = G_0 \exp\left(-\frac{U^*}{R(T_c - T_\infty)}\right) \exp\left(-\frac{K_g}{fT_c \Delta T}\right) \quad (7)$$

公式(6)(7)中,  $G_0$  是常数;  $R$  为气体常数;  $U^*$  是指分子链穿过液固界面的迁移活化能,尼龙 6 的  $U^* = 6280 \text{ J/mol}$ ;  $T_\infty$  为分子链停止蠕动的理论温度,其值  $T_\infty = K_g - 30\text{K}$  (尼龙 6 的  $K_g = 323\text{K}$ );  $\Delta T$  为过冷度,用平衡熔点  $T_m^0$  与结晶温度  $T_c$  的差表示,即  $\Delta T = T_m^0 - T_c$  (尼龙 6 的  $T_m^0 = 501\text{K}$ );  $f$  为温度纠正因子,其值  $f = 2T_c / (T_m^0 + T_c)$ ;  $K_g$  为成核常数,可以表示为:

$$K_g = 4\sigma\sigma_e b_0 T_m^0 / k_b \Delta H \quad (8)$$

其中,  $k_b$  是玻尔兹曼常数;  $b_0$  是表面层的厚度,由晶体微观结构决定;  $\Delta H$  是尼龙 6 理论的熔融焓;  $\sigma$  和  $\sigma_e$  分别是平行和垂直于结晶表面的单位面积的表面自由能. 将(3)、(6)、(7)方程联立,两边取对数可得到结晶速率的一般表达式:

$$\ln(t_{1/2})^{-1} + \frac{U^*}{R(T_c - T_\infty)} = \ln G_0 - \frac{K_g}{fT_c \Delta T} \quad (9)$$

以  $\ln(t_{1/2})^{-1} + U^*/[R(T_c - T_\infty)]$  对  $1/(fT_c \Delta T)$  作图可以得到  $K_g$  为斜率和  $G_0$  为截距的直线,如图 3 所示,根据直线斜率和截距可以分别求出反应性微凝胶/尼龙 6 共混物的  $K_g$  和  $G_0$ ,结果列于表 2 中.

通过计算,尼龙 6 和反应性微凝胶/尼龙 6 共混物的  $K_g$  分别为  $0.61 \times 10^5$ ,  $0.80 \times 10^5$ ,  $0.95 \times 10^5$ ,  $0.87 \times 10^5$  和  $0.93 \times 10^5 \text{ K}^2$ . 可以很明显的看出反应性微凝胶的加入,增大了  $K_g$  值,其主要原因是尼龙 6 分子中的氨基基团与反应性微凝胶所带的基团有很强的氢键作用,阻碍了尼龙 6 分子链段在结晶过程中的自由运动与扩散能力,晶体难以规整有序的生长,从而生成不完善晶体. 另一方面,当反应性微凝胶质量分数在 40%~50% 时,反应性微凝

胶作为成核剂起到了一定作用,此结果与 Arrhenius 方程处理的结果一致.

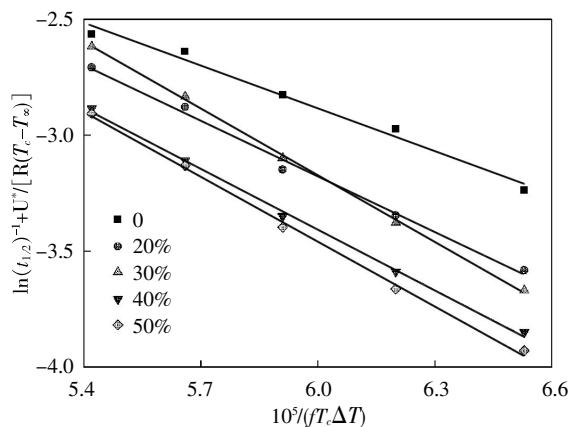


图 3 尼龙 6 和反应性微凝胶/尼龙 6 的  $\ln(t_{1/2})^{-1} + U^*/[R(T_c - T_\infty)]$  对  $10^5/(fT_c \Delta T)$  曲线图

Fig.3 Plots of  $\ln(t_{1/2})^{-1} + U^*/[R(T_c - T_\infty)]$  versus  $10^5/(fT_c \Delta T)$  for nylon 6 and reactive microgel/nylon 6 blends

### 3 结 语

本论文采用 DSC 法研究了反应性微凝胶对尼龙 6 的等温结晶行为的影响,得出如下结论:

a. Avrami 方程能够很好的描述反应性微凝胶/尼龙 6 共混物的等温结晶过程. 尼龙 6 和反应性微凝胶/尼龙 6 共混物的 Avrami 指数  $n$  都在 2~3 之间,反应性微凝胶/尼龙 6 共混物的  $n$  值稍有升高,随着反应性微凝胶含量的增加,结晶速率常数  $Z$  减小而  $t_{1/2}$  和  $t_{max}$  增大,说明反应性微凝胶的加入,改变了尼龙 6 的成核过程和球晶生长机理,降低了尼龙 6 的结晶速率.

b. 从 Arrhenius 理论分析,反应性微凝胶/尼龙 6 共混物的结晶活化能  $\Delta E$  比纯尼龙 6 高,说明反应性微凝胶的加入降低了尼龙 6 的结晶速率,但  $\Delta E$  值并不是随着反应性微凝胶的增加而线性增大,当反应性微凝胶的质量分数达到 30% 时,  $\Delta E$  值最大.

c. 从 Hoffman 理论分析,当反应性微凝胶的质量分数在 20%, 30% 时,尼龙 6 共混物的成核参数  $K_g$  值随反应性微凝胶的含量增大而增大,当反应性微凝胶的质量分数继续增大到 40%, 50% 时,  $K_g$  的值

逐渐减小,即反应性微凝胶的质量分数达到30%时, $K_g$ 值最大,与 Arrhenius 理论分析出的结果一致。

## 致 谢

感谢武汉工程大学研究生教育创新基金(CX2013019)的资助,以及绿色化工过程教育部重点实验室各位老师与同学的帮助!

## 参考文献:

- [1] MALLICK S B, KHATUA B. Morphology and properties of nylon 6 and high density polyethylene blends in absence and presence of nanoclay [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 121(1): 359–368.
- [2] FUNKE W, OKAY O. Microgels: in tramolecularly crosslinked macromolecules with a globular structure [J]. Advances in Polymer Science. 1988, 136: 139–234.
- [3] BOLTON E K. Nylon[J]. Chemical and Engineering News Archives, 1942, 20(21): 1365–1366.
- [4] INOUE M. Nucleating effect on the kinetics of crystallization and the spherulites of nylon 6 [J]. Journal of Polymer Science Part A, 1963, 1(6): 2013–2020.
- [5] WENG W G, CHEN G H, WU D J. Crystallization kinetics and melting behaviors of nylon 6/foiated graphite nanocomposites[J]. Polymer, 2003, 44(26): 8119–8132.
- [6] 赵洪凯, 钱春香, 乔淑媛. 橡胶改性尼龙 6 动力学[J]. 化工学报, 2007, 58(8): 1989–1995.  
ZHAO Hong-kai, QIAN Chun-xiang, QIAO Shu-yuan. Kinetics of rubber-modified nylon 6[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2007, 58(8): 1989–1995. (in Chinese)
- [7] MALLICK S, KHATUA B B. Morphology and properties of nylon 6 and high density polyethylene blends in absence and presence of nanoclay [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 121(1): 359–368.
- [8] 黄兆阁, 邹晓燕, 方丽翠. 尼龙/高岭土复合材料的非等温结晶行为研究[J]. 现代塑料加工应用, 2010, 22(5): 40–43.  
HUANG Zhao-ge, ZOU Xiao-yan, FAN Li-cui. Study on non-isothermal crystallization behavior of PA6/kaolin composites [J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2010, 22(5): 40–43. (in Chinese)
- [9] 李建广, 颜春, 李红周, 等. 尼龙 6/石墨复合材料非等温结晶动力学研究 [J]. 塑料工业, 2013, 41(1): 67–71.  
LI Jian-guang, YAN Chun, LI Hong-zhou, et al. Non-isothermal crystallization kinetics of polyamide 6/graphite composites[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(1): 67–71. (in Chinese)
- [10] MACHOTOVA J, SNUPAREK J. Functionalised microgels for acrylic coatings [J]. Macromolecular Symposia, 2009, 281(1): 197–205.
- [11] AVRAMI M. Kinetics of phase change. I general theory[J]. Journal of Physical Chemistry, 1939, 7(12): 1103–1112.
- [12] CEBE P, HONG S D. Crystallization behaviour of poly(ether-ether-ketone)[J]. Polymer, 1986, 27(8): 1183–1192.
- [13] PHANG I Y, MA J H, SHEN L et al. Crystallization and melting behaviors of multi-walled carbon nanotube-reinforced nylon 6 composites[J]. Polymer International. 2006, 55(1): 71–79.
- [14] HOFFMAN J D, WEEKS J J. Melting process and the equilibrium melting temperature of polychlorotrifluoroethylene[J]. Journal of Research of National Bureau of Standards A. 1962, 66(1): 13–28.
- [15] 刘立敏, 朱晓光, 漆宗能. 尼龙 6/蒙脱土纳米复合材料的等温结晶动力学研究[J]. 高分子学报, 1999(3): 274–279.  
LIU Li-min, ZHU Xiao-guang, QI Zong-neng. Kinetics of isothermal crystallization for nylon 6/montmorillonite nanocomposites[J]. Acta Polymerica Sinica, 1999(3): 271–279. (in Chinese)

(下转第 68 页)

# 现代网购进程的城市用地发展趋势

隗剑秋,胡开明,刘兰君

武汉工程大学资源与土木工程学院,湖北 武汉 430074

**摘 要:**高科技时代网购模式成为了消费主流,在此大背景下,城市用地性质、用地分类及其规模、城市空间布局等将产生联动效应.借助于大量数据分析了用地性质的变化;通过对比网购模式和传统购物模式的特征与外在表现,提出了未来城市用地分类、功能及空间布局的发展趋势及其特点:即传统的购物商厦、大型超市将面临着功能升级重组,更多地将以购物体验及休闲娱乐来代替单一的商品贸易,且将逐渐迁移到其他更加综合类的商业服务类设施中,与其相应的城市用地分类标准将会重新整合,与此同时,仓储物流快递类用地将会迅猛增长,而且会进一步影响城市用地布局 and 空间形态;即以往的传统商服类尤其是大型商厦用地集聚式布局将会逐渐消解,取而代之的是快递服务类用地将会更多地分布在市区内部或居住区内部,形成分散式布局空间.

**关键词:**数据分析;网购;用地分类;用地功能;用地布局

**中图分类号:** TU984

**文献标识码:** A

**doi:** 10. 3969/j. issn. 1674-2869. 2015. 08. 013

## 0 引 言

任何一门学科乃至科学的发展与研究,都不曾背离宏观的时代背景,21 世纪处于信息技术蓬勃发展的新科技时代,多元化的生产生活和消费模式悄然改变着社会业态.如网络购物正成为越来越多消费者的购物习惯,同时,第三方在线支付成为主要的安全保障和零售支付手段,虚拟交易异军突起,传统的实地、实体、实物交易方式正逐渐失宠.城市作为经济社会发展的载体和平台,所有的经济和社会活动都要落实到城市用地布局中.在虚拟电商快速发展的背后,传统的城市规划工作尤其是城市用地分类及布局也正面临诸多问题和挑战.

## 1 网购模式及其发展趋势的大数据分析

网购作为近年来出现的新型购物方式已逐步为人们所认可和接受,消费者依赖视觉感官体验,通过网络虚拟平台,不需要劳神劳力在实体商铺转悠,便能轻松完成购物.笔者借助于中商情报采集提供的大数据,进行统计分析,重点探究目前网购

的主要对象类别及其未来发展导向模式.

### 1.1 网购商品类别分析

中商情报网提供的关于 2012 年网购用户在国内和海外购物平台上购买的物品类别统计数据<sup>[1]</sup>如图 1 和图 2 所示.

从图 1 和图 2 中发现,传统思维认为服装鞋帽、日用百货、电脑通讯产品及配件、化妆品等物品往往会在商厦、超市、电器城等实地采买,然而实际上却并不尽然,普通居民家中的这类物品主要来源于网络虚拟店铺.国内购物平台数据显示,2012 年网络用户所购买的物品中有 81.8% 的是服装鞋帽,31.6% 的物品是日用百货,电脑通讯产品及配件占到了 29.6%;国外购物平台以服装鞋帽为主要采购对象的份额也已经超过 50%,化妆品及美容产品占据了 26.8%,且有持续增长的趋势……从另外一个层面来解读这组数据,实际上表明购物群体已进行了隐形的分流,大部分流向虚拟网络店铺,相反,城市中诸多的与此零售相关的实体店铺将会出现盈利不足,按照经济学中“经济人”的假设,长此以往,这些商铺要么破产倒闭,要么转行与网络联合,这也与近几年的零售商铺生存现状密切吻合.

收稿日期:2015-05-24

基金项目:教育部高等学校青年骨干教师国内访问学者项目

作者简介:隗剑秋(1973-),女,湖北枣阳人,副教授,硕士.研究方向:城乡规划与设计、城市空间分析.

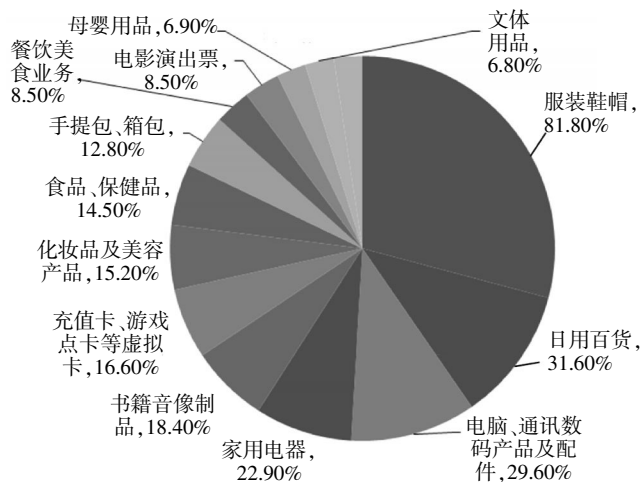


图 1 2012 年国内购物平台购物类别统计

Fig.1 The shopping category statistics on domestic shopping platform in 2012

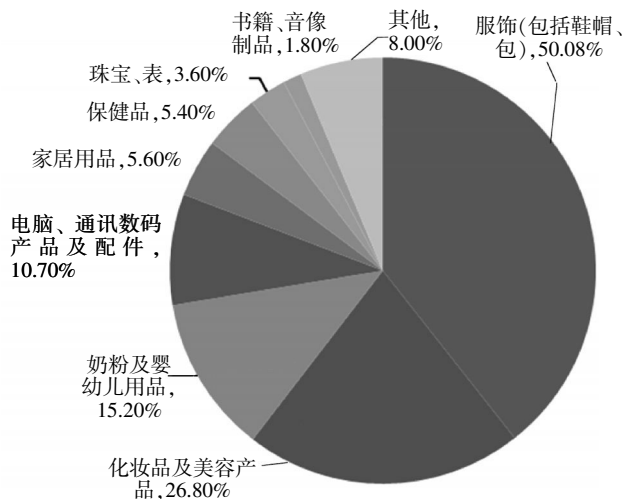


图 2 2012 年海外购物平台购物类别统计

Fig.2 The shopping category statistics on overseas shopping platform in 2012

## 1.2 网络用户数量及渗透率统计分析

中商情报网提供的另一组从 2006 年 12 月到 2012 年 12 月共 7 年间中国网购用户数量及其参与网购渗透率统计数据<sup>[2]</sup>如图 3、图 4 所示。

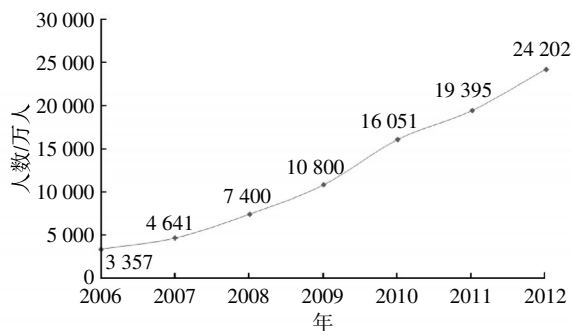


图 3 网络用户数量增长图

Fig.3 The growth table of network user number

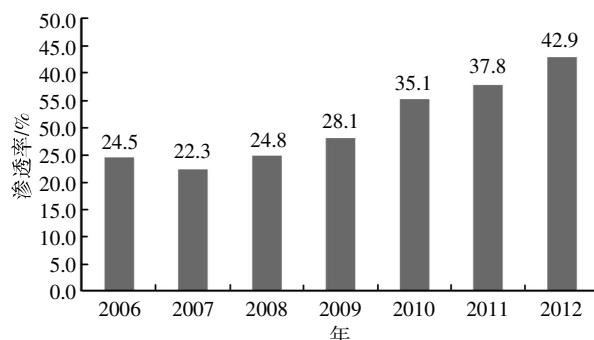


图 4 网络用户网购渗透率图

Fig.4 The permeability table of online shopping by network user number

从图 3 和图 4 中看出,短短 7 年时间,网络用户数量从 2006 年的 3 357 万人增加至 2012 年的 2.42 亿人,将近 7.2 倍。最新统计截止到 2013 年 12 月的数据显示,中国网购用户规模达 3.12 亿人,同比增长 26.3%。这些用户中,于 2006 年尝试网购的人群大概只有 700 多万人,不足四分之一;截止 2012 年底,2.42 亿的网络用户中进行网络购物的比例上升至 42.9%,也就是说每 100 个网民中就有将近 50 个人在进行网络购物,这个比例还在不断的攀升。

## 1.3 网店数量规模分析

中商情报网提供的 2008~2013 年中国个人网店数量规模增长图<sup>[3]</sup>以及 2012 年开始统计的中国企业网店数量规模增长图<sup>[4]</sup>如图 5、图 6 所示。

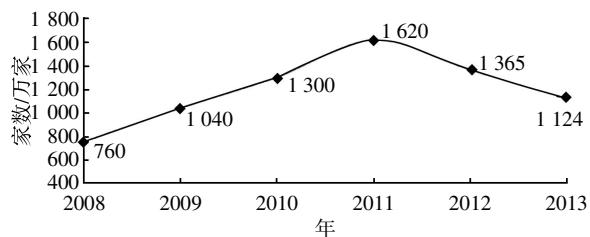


图 5 中国个人网店数量规模增长图

Fig.5 The growth table of the number of individual shop in China

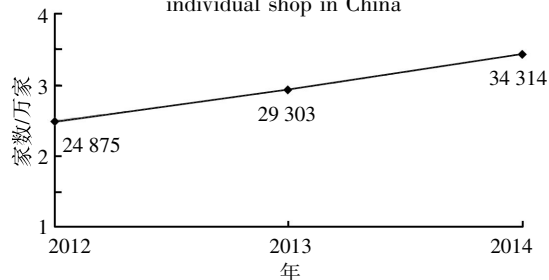


图 6 中国企业网店数量规模增长图

Fig.6 The growth table of the number of enterprises online shop in China

从图 5 和图 6 中可以看出:2011 年个人网店发展的高峰期,达到了 1 620 万家,随后逐年减少,至 2013 年保留有 1 124 万家个人网店,但仍然维



持在一个相对稳定的高度.然而,这组数据仅仅代表了个人网店的规模,在企业网店规模方面,到2013年12月底,国内B2C、C2C与其他电商模式企业数已达29303家,相比2012年增幅达17.8%,预计2014年达到34314家.由此可见,我国的网店市场总规模是在逐年扩大的.

#### 1.4 小 结

借助于上面的数据分析,可以发现,网络店铺数量逐年增多,网络交易额不断攀升,表明虚拟网购在今后将是顺势所趋.然而,就整个市场而言,无论网上还是网下,消费总量是一定的,网店规模扩大、网络消费增加,意味着实体店铺规模将逐渐萎缩,实地消费人次、数量将减少.长此以往,这种购物模式的转变,城市中大量的购物商厦、以零售为主的商业区,以及许多的实体、实地、实物店铺将会面临闲置,它们会何去何从?同时,与之相关的

城市规划B类“商业服务业设施”用地、城市空间结构将会有什么样的变化?

## 2 网络购物与城市规划的联动

### 2.1 对应城市用地性质及相应规模的联动反应

网络购物、虚拟交易这一经济行为看似为社会中单个个体的消费行为,是时代发展、科技进步的产物.然而,城市是具有特定用地规模和人口规模的地理空间,作为一切社会人和经济人经济活动的载体和平台,任何的经济活动不可能超越其上.城市居民经济活动方式的改变及变迁将或多或少、或快或慢地影响着城市空间,在这个持续影响进程下,城市空间将不得不做出实时的调整,实现与经济活动的联动<sup>[5]</sup>.

传统的购物模式与信息科技时代的网购模式对比如图7所示.

传统购物模式						对应城市用地	
购物时间	出行地点	介质	方式	目的地及实体空间	后续行为	性质	变化趋势
大块闲暇时间	居住地办公室.....	公交车私家车地铁.....	个体搭乘	购物商厦 	个体搭乘、返回  个体出行	B类:商业服务业设施用地	↓
现代购物模式							
任意时间	任意地点	网络电脑手机	登录网络	虚拟卖家  无实景对象	物流仓储配货、送达 	W类:物流仓储用地	↑

图7 传统购物模式与现代购物模式对照表

Fig.7 The contrast chart between traditional shopping pattern and modern shopping pattern

从图7中可以看出,传统购物模式指向对象为购物商厦、超市、商场,对应的城市用地为B类即“商业服务业设施用地”,现代购物模式指向对象则为物流快递,对应的城市用地是W类“物流仓储用地”,购物模式的转变使得对应的城市用地发生了根本改变,传统购物的萎缩必将使得B类用地规模减少;同理现代网购的兴旺也将带动城市中W类用地规模的增加.

### 2.2 对应城市用地分类及其功能的联动反应

2.2.1 传统模式下城市用地分类及其功能诉求在现代网购模式中,一方面,网购交易规模的逐年

增大促使了大批实体商店的倒闭或关停营业,对零售业来了一次洗牌;另一方面,网购中首先来自视觉感官系统的体验决定网民是否有购买欲望,物品的材质与优劣是无法通过视觉判别的,顺势之下,那些环境优雅配置高档的大型商场逐渐转变成网络买主的体验空间,也就是常说的“只看不买”或“仅试不买”,此类情况将会成为常态<sup>[6]</sup>,笔者所在城市以销售服装、图书、家用电器的商城都纷纷重新装修,改造升级也是基于这样的大环境所逼.

然而,这种悄然变化的背后,是城市规划中用地格局及用地性质的异变:将不再是单纯的以购物

为主的商业用地,或商业综合体,取而代之的将是购物先期体验及其提供的相关配套服务,如咖啡馆、健身运动馆、视觉鉴赏馆等等,不一而足,功能更加复合高端,布局上会更加强调衔接过渡的自然合理.在这种实体购物已经不占优势的大时代背景下,退而求其次的以吸引顾客流进行延伸深度消费也将是未来的一大趋势.相应地,城市规划用地分类也需进行调整以适应这一用地结构及用地功能

的新变化.“城市规划用地分类与规划建设用地标准(节选)”<sup>[7]</sup>(见表 1)所示,在当前的网购潮流下,城市规划“B 类商业服务业用地”中 B11、B13、B21、B31 已经有了明显变化,不适合再以单一功能继续单独列分,将来将是“混搭功能”或是“多种功能综合体”如 B11、B13、B22、A21 等(A 类“公共管理与公共服务用地”,本文中未节选),且城市建设用地结构应适当调整比例.

表 1 城市规划用地分类与规划建设用地标准(节选)

Table1 Land classification and land standard for urban planning and construction (Excerpt)

B 商业服务业设施用地	商业、商务、娱乐康体等设施用地,不包括居住用地中的服务设施用地
B1 (商业设施用地)	商业及餐饮、旅馆等服务用地
B11 零售商业用地	以零售功能为主的商铺、商场、超市、市场等用地
B12 批发市场用地	以批发功能为主的市场用地
B13 餐饮用地	饭店、餐厅、酒吧等用地
B14 旅馆用地	宾馆、旅馆、招待所、服务型公寓、度假村等用地
B2 (商务设施用地)	金融保险、艺术传媒、技术服务等综合性办公用地
B21 金融保险用地	银行、证券期货交易所、保险公司等用地
B22 艺术传媒用地	文艺团体、影视制作、广告传媒等用地
.....	.....
B3 (娱乐康体设施用地)	娱乐、康体等设施用地
B31 娱乐用地	剧院、音乐厅、电影院、歌舞厅、网吧以及绿地率小于 65%的大型游乐设施等设施用地
B32 康体用地	赛马场、高尔夫、溜冰馆、跳伞场、摩托车场、射击场、以及通用航空、水上运动的陆域部分等用地
.....	.....

2.2.2 现代新型业态下城市用地分类及其功能诉求 图 7 表述了现代网购模式中必不可少的环节——快递物流业.中商情报网统计的 2015 年 4 月全国 31 个省份的快递服务企业业务量,呈现同比增长态势且增速加快,例如除了海南、云南之外,增速最大的安徽达到了 78%,增速最低的西藏也达到了 13.5%,因而有人戏称“快递业的春天来临了”,这也间接表明城市用地“W 类物流仓储用地”的需求会随之增加,且更多的增加将会用于提升货物的中转和配送功能.

### 2.3 对应城市空间结构的联动反应

在物流快递服务及相关仓储用地需求增加的前提下,快递服务在城市中的布局也影响着原有城市用地布局与空间形态<sup>[4]</sup>.传统购物模式中,购物商场或商厦一般布局在交通便利的城市中心,与其他商业服务类设施用地呈聚集状,以共享交通等其他公共服务设施类资源,由此形成了城市商业区或中心商务区,仓储用地则分布在城市近郊区<sup>[8-12]</sup>,快递业务仅通过邮局;而在现代网购模式下,中心商业区的优势正在土崩瓦解,集聚状的城市空间形态也将会逐渐改变;快递服务业如雨后春笋,且相

对零散分布在消费者周围,更多的快递服务网点就布局在某个居住区内,以争取就近客户资源和投送可达性优势.所以,从根本上来说,购物模式的改变极大的影响了城市用地布局的空间形态.

### 2.4 小结

从上面的数据对比分析中,可以明确当今网购模式正在对城市用地结构、用地功能及整个空间布局起着不可忽视的影响,总结如下:

a. 传统的购物商厦、大型超市将面临着功能重组,不再是单纯的商品贸易,而更多地将以购物体验及休闲为主;

b. 在上述前提下,这些传统商厦、超市的用地功能将会发生觉察不到的迁移,即迁移到其他更加综合类的商业服务类设施中,不再是“零售”一家独大,相应的城市用地将会重新分类或重新组合;

c. 仓储物流快递类用地将会迅猛增长,相应的城市用地规模结构也将会调整;

d. 快递服务类用地将会更多地零散的布局在市区内部或居住区内部,呈分散式布局形态,而不像大型商厦那样集中布局在中心商圈.

### 3 预期和展望

在21世纪,网络科技正以超乎常人思维快速发展,改善人们生活的同时也在改变我们赖以生存的城市,试想3D虚拟体验器问世,可能大型商厦的最后功能“购物体验”将消失殆尽,那么最终在城市用地分类中“零售商业用地”也将取缔成为历史.那么在当前的这种趋势环境下,城市用地结构及空间形态的变化也正缓慢演绎展开,但究竟是怎样改变的,改变的途径和方式是什么,对城市整个机能的正常运转诸如交通、产业布局、居住空间等会产生什么样的实际影响,我们将拭目以待,这也是将来研究的重点.

无论如何,城市规划作为一种手段,一种方式,在合理配置利用城市土地、协调城市空间布局、综合部署和全面安排进行各项建设方面发挥着巨大的作用,应当未雨绸缪,及早准备,以适应未来实体社会、网络消费的需求.

### 致 谢

本文是作者开展教育部高等学校青年骨干教师国内访问学者项目的成果之一,教育部提供了经费资助,武汉大学资源与环境学院刘艳芳教授给予了悉心指导与无私帮助,并在拓展思路、数据分析方面提供了莫大的帮助,在此表以深切的谢意!

### 参考文献:

- [1] 中商情报网.2012-2013年中国网络购物市场调查及投资建议报告[EB/OL].(2013-7-3)[2015-3-25].  
<http://www.askci.com/reports/201307/0394044211440.shtml>.
- [2] CNNIC. 2006-2012年12月中国网购用户数量及渗透率[EB/OL].(2013-4-26)[2015-3-25].<http://www.askci.com/news/201304/26/2610505085014.shtml>.
- [3] 中商情报网.2008-2013年中国个人网店数量规模增长图[EB/OL].(2013-8-20)[2015-3-25].<http://www.askci.com/news/201308/20/2010503899211.shtml>.
- [4] 中商情报网.2010-2015年中国网络购物行业运营分析及市场前景预测报告[EB/OL].(2015-3-25).<http://www.askci.com/reports/2010-10/20101014103013.html>.
- [5] 石晓冬.大数据时代的城乡规划与智慧城市[J].城市规划,2014,38(3):48-52.  
SHI Xiao-dong. Urban-rural planning and smart city in big data era[J]. City Planning Review, 2014, 38(3): 48-52. (in Chinese)
- [6] 袁可,管益杰.消费者网络购物行为的影响因素[J].中国临床心理学杂志,2013,21(2):328-333.  
YUAN Ke, GUAN Yi-jie. Influencing factors of consumer's online shopping behavior[J]. Chinese Journal of Clinical Psychology, 2013, 21(2): 328-333. (in Chinese)
- [7] 中华人民共和国住房和城乡建设部.GB50137-2011城市用地分类与规划建设用地标准[S].北京:中国建筑工业出版社,2011.
- [8] 秦萧,甄峰.大数据时代智慧城市空间规划方法探讨[J].现代城市研究,2014(10):18-24.  
QIN Xiao, ZHEN Feng. The spatial planning methods of in smart city on big data era[J]. Modern Urban Research, 2014(10): 18-24. (in Chinese)
- [9] 刘伦,刘合林,王谦,等.大数据时代的智慧城市规划:国际经验[J].国际城市规划,2014,29(6):38-43.  
LIU Lun, LIU He-lun, WANG Qian, et al. Smart city planning in the era of big data: international experience [J]. Urban Planning International, 2014, 29(6): 38-43. (in Chinese)
- [10] 叶宇,魏宗财,王海军.大数据时代的城市规划响应[J].规划师,2014,30(8):5-11.  
YE Yu, WEI Zong-cai, WANG Hai-jun. Urban planning response for big data development [J]. Planners, 2014, 30(8): 5-11. (in Chinese)
- [11] 王家耀,邓国臣.大数据时代的智慧城市[J].测绘科学,2014,39(5):3-7.  
WANG Jia-yao, DENG Guo-chen. Application of organization codes in big data era [J]. Science of Surveying and Mapping, 2014, 39(5): 3-7. (in Chinese)
- [12] 柴彦威,申悦,陈梓烽.基于时空行为的人本导向的智慧城市规划与管理[J].国际城市规划,2014(6):31-50.  
CHAI Yan-wei, SHEN Yue, CHEN Zi-feng. Towards smarter cities: human-oriented urban planning and management based on space-time behavior research [J]. Urban Planning International, 2014 (6): 31-50. (in Chinese)

## Trend of urban land based on process of modern shopping online

*YU Jian-qiu, HU Kai-ming, LIU Lan-jun*

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

**Abstract:** Shopping online becomes the main stream of consumption now. Under this background, the urban land usage, classification, scale and the urban spatial layout will create linkage effects. We used a large amount of data to analyze the changes of land usage, and the trend of the charities for future land classification, function and spatial layout is described by comparing modern shopping mode with traditional mode. The result shows that the traditional shopping malls and the supermarkets will face upgrading and recombining, otherwise they will be replaced by other services, such as shopping experience and leisure entertainment, and will be merged into other more comprehensive business service facilities in the future. Meanwhile, the land for logistics and warehouse will be increased rapidly, which will affect the urban land layout and spatial form. The traditional centralized layout especially for shopping malls or supermarkets is gradually diminishing, however, the facilities for express service will be distributed in urban internal and residential areas, forming dispersed spatial layout.

**Keywords:** data analysis; shopping online; land classification; land function; spatial layout

本文编辑: 苗 变

(上接第 62 页)

## Isothermal crystallization kinetics of reactive microgel/Nylon 6 blends

*FAN Qing-chun<sup>1,2</sup>, HE Min<sup>2,3</sup>, ZHANG Ning<sup>1,2</sup>*

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

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

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

**Abstract:** Blends composed of nylon 6 and reactive microgel were prepared by melting blending method. The isothermal crystallization kinetics of blends was investigated by differential scanning calorimetry and analyzed by the Avrami equation, Arrhenius and Hoffman theories. The result shows that the Avrami theory describes the isothermal crystallization kinetics of reactive microgel/nylon 6 blends very well. Avrami exponent of neat nylon 6 and blends is between 2 and 3. Avrami exponent of reactive microgel/nylon 6 blends is higher than that of nylon 6. The incorporation of reactive microgel decreases the crystallization rate constant, indicating that the reactive microgel can reduce the overall crystallization rate and change the nucleation process of nylon 6. The crystallization activation energy of the reactive microgel/nylon 6 blends is higher than that of nylon 6 and reaches the maximum when the content of reactive microgel is 30%. In addition, the nucleation parameter increases first and then decreases with the addition of reactive microgel. When the concentration of reactive microgel is 30%, the value of nucleation parameter reaches the maximum.

**Keywords:** reactive microgel; nylon 6; isothermal crystallization kinetics; crystallization activation energy; nucleation parameter

本文编辑: 龚晓宁

文章编号:1674-2869(2015)08-0069-06

# LabVIEW 嵌入 Matlab 脚本节点的电机 转速控制系统仿真

王后能, 宋 杰

武汉工程大学电气信息学院, 湖北 武汉 430205

**摘 要:** LabVIEW 是一款使用图形编程语言的开发平台, 用 LabVIEW 编写出的仿真程序具有友好的人机界面. 以直流电机转速控制系统为被控对象, 基于 LabVIEW 软件平台, 嵌入 Matlab 脚本节点, 并用 Matlab 控制工具箱中的函数来实现 PID 控制器的设计, 并进行仿真计算. 另外, 将系统的传递函数转换成状态方程, 运用龙格库塔法求出方程的数值解. 最后, 针对具体的直流电机控制系统模型, 进行了实例分析, 从所设计的界面来看, PID 各参数对系统性能的影响一目了然, 而且计算过程简洁方便.

**关键词:** PID 控制; 可视化; 直流电机控制系统

**中图分类号:** TP273

**文献标识码:** A

**doi:** 10. 3969/j. issn. 1674-2869. 2015. 08. 014

## 0 引 言

自从 1936 年英国的考伦德 (A·Callender) 和斯蒂文森 (A·Stevenson) 等人给出了 PID 控制器的方法以来, PID 控制器作为最早实用化的控制器已有 70 多年历史, 现在仍然是工业生产中应用最广泛的控制器. 文献[1]基于高炉的控制系统模型, 进行了模糊 PID 控制器的设计, 并进行了仿真实验. PID 控制器的参数整定对于控制效果有直接影响, 而在实际调试中, 先通过理论计算和仿真, 然后在实际运行的过程中对这个初值进行调整和完善.

LabVIEW 具有强大的数学计算功能, 采用它作为系统建模和仿真的工具, 编写出的仿真程序具有友好的人机界面. 文献[2]采用 LabVIEW 开发上位机监控界面, 开发了整套监控系统, 程序运行稳定, 传输数据稳定可靠. 文献[3]利用 LabVIEW 平台研制了家庭智能报警系统, 对部分硬件进行软件虚拟化, 提高性价比.

用 LabVIEW 分析 PID 各参数对系统性能的影响显得更加直观, 有助于 PID 控制器参数的理论整定及其应用. 如文献[4]基于 LabVIEW, 设计了一种用 PID 控制算法对直流电机转速的控制系统, 充分体现了虚拟仪器技术的灵活性. 笔者在已有工作的基础上, 在 LabVIEW 仿真程序中嵌入

Matlab 脚本节点, 对电机转速系统进行控制, 在界面友好的基础上, 使得计算更加简洁方便.

## 1 PID 串联校正系统模型

PID 控制器, 通常由比例单元 P、积分单元 I 和微分单元 D 组成, 并通过比例系数  $K_p$ , 积分系数  $K_i$  和微分系数  $K_d$  三个参数分别设定. PID 控制规律可描述为<sup>[5]</sup>:

$$u(t) = K_p e(t) + K_i \int e(t) dt + K_d \frac{de(t)}{dt}. \quad (1)$$

式(1)中:  $u(t)$  是控制器的输出,  $e(t)$  是测量值与设定值的偏差. 常见 PID 控制系统的结构如图 1 所示, 其中  $r$  是参考信号,  $y$  是系统输出信号.

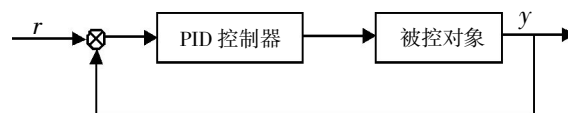


图 1 PID 串联校正系统方框图

Fig.1 Diagram of PID series correction system

## 2 使用 Matlab Script Node 编写仿真程序

Matlab 的控制系统工具箱有许多成熟的仿真算法, 在 LabVIEW 程序中调用 Matlab, 能使系统

收稿日期: 2015-05-19

基金项目: 湖北省自然科学基金(2010CHB01301); 武汉工程大学科学研究项目(15106032)

作者简介: 王后能(1978-), 男, 湖北嘉鱼人, 副教授, 博士. 研究方向: 控制理论及应用.

建模更为简便. 使用 Matlab Script Node 可以在 LabVIEW 中嵌入 Matlab 脚本. 仿真程序的功能是根据图 1 所示系统的参数绘制出阶跃响应、斜坡响应和正弦响应的曲线, 并计算系统在阶跃信号作用下的性能指标.

程序有以下输入: PID 参数 ( $K_P$ 、 $K_I$ 、 $K_D$ )、被控对象传递函数的分子和分母 ( $num$ 、 $den$ )、系统反馈系数 ( $v$ )、系统输入信号类型 ( $R$ )、阶跃输入信号的幅值 ( $RA$ ) 以及仿真起止时间 ( $T_0$ 、 $T_f$ ) 和仿真步长 ( $h$ ). 其中,  $num$  和  $den$  为向量, 分别是分子分母多项式按降幂排列时的一组系数. 程序的输出有: 系统有无 PID 控制器时的响应曲线, 系统阶跃响应的稳态值、超调量、上升时间和调节时间.

脚本程序流程图如图 2 所示. 脚本中使用  $step(RA*sys)$  命令计算系统在幅值为  $RA$  的阶跃

输入作用下的响应. 对于斜坡响应和正弦响应则运用  $lsim$  函数求取. 需要注意的是,  $step$  和  $lsim$  函数求出的响应值是一个列向量, 不能直接赋值给 LabVIEW 中的数组, 应先对其进行转置操作, 然后再将结果传回给 LabVIEW 程序. 另外,  $dcgain$  函数可用于求系统响应的稳态值. 由阶跃响应的峰值和稳态值即可求得超调量. 再运用循环结构找出特定响应值对应的时间点, 就能计算出上升时间和调节时间. 图 3 是程序框图. 图 3 中除了脚本节点外, 还有一小段程序, 它按照系统输入信号的类型来确定是否隐藏显示性能指标的控件. 由于仿真程序仅计算系统阶跃响应的性能指标, 当系统输入为斜坡信号或正弦信号时, 应将显示性能指标的控件隐藏.

### 3 LabVIEW 中用状态空间法仿真

#### 3.1 PID 控制系统状态空间模型

如果不想借助 Matlab 脚本进行仿真计算, 则需要使用状态空间法来建立系统模型. 相对于传递函数而言, 状态空间描述的是系统的内部模型<sup>[5]</sup>. 而且状态方程是一阶微分方程组形式, 适宜用计算机求数值解. 将图 1 中的控制器与被控对象合并为  $G(s)$ , 并设系统输出静态反馈增益为  $v$ , 可得图 4 所示系统框图.

其中  $R(s)$ 、 $E(s)$ 、 $G(s)$ 、 $Y(s)$  和  $B(s)$  分别是参考信号、误差信号、被控对象、输出信号和测量信号的拉斯变换, 系统的开环传递函数为

$$G(s) = \frac{Y(s)}{U(s)} = \frac{b_0 s^m + \dots + b_{m-1} s + b_m}{a_0 s^n + \dots + a_{n-1} s + a_n}. \quad (2)$$

令被控对象的输入信号  $U(s) = E(s)$ , 按照能控标准型写出开环状态方程

$$\begin{cases} \dot{x} = Ax + Bu \\ y = Cx \end{cases}. \quad (3)$$

式(3)中,

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \cdots & 1 \\ -\bar{a}_n & -\bar{a}_{n-1} & \cdots & \cdots & -\bar{a}_1 \end{bmatrix}; B = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix};$$

$$C = [\bar{b}_m \quad \bar{b}_{m-1} \quad \cdots \quad \bar{b}_0 \quad 0 \quad \cdots \quad 0].$$

$A$ 、 $C$  阵中,  $\bar{a}_j$ 、 $\bar{b}_i$  ( $j=1, 2, \dots, n; i=0, 1, \dots, m$ ) 为对  $G(s)$  分母首一化后分母、分子各系数, 即  $\bar{a}_j = \frac{a_j}{a_0}$ ,

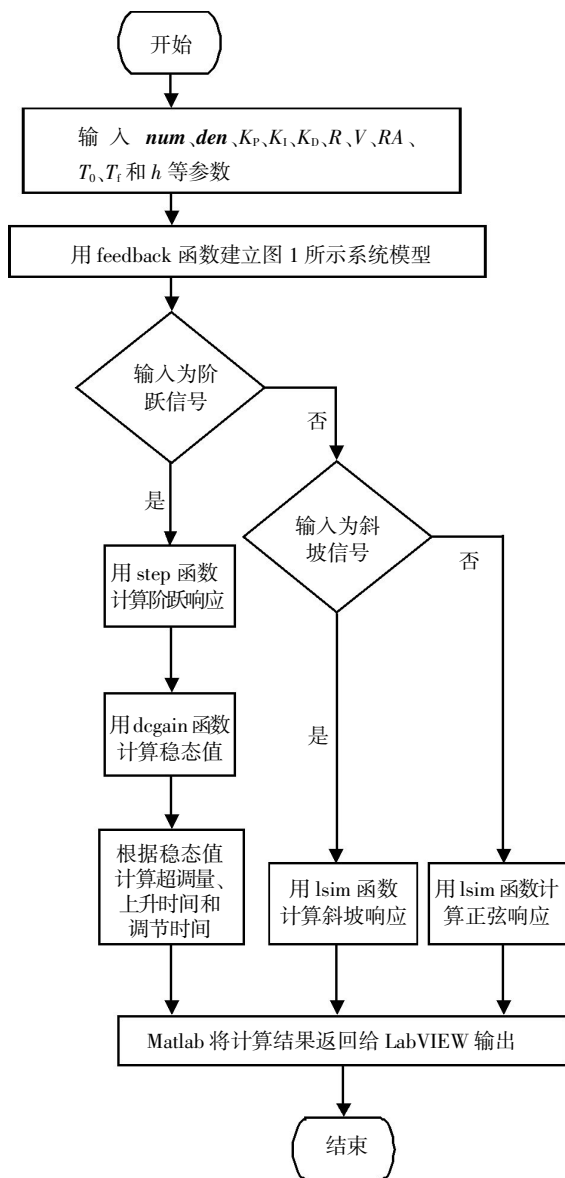


图 2 Matlab 脚本节点程序流程图

Fig.2 Flow chart of Matlab Script node program

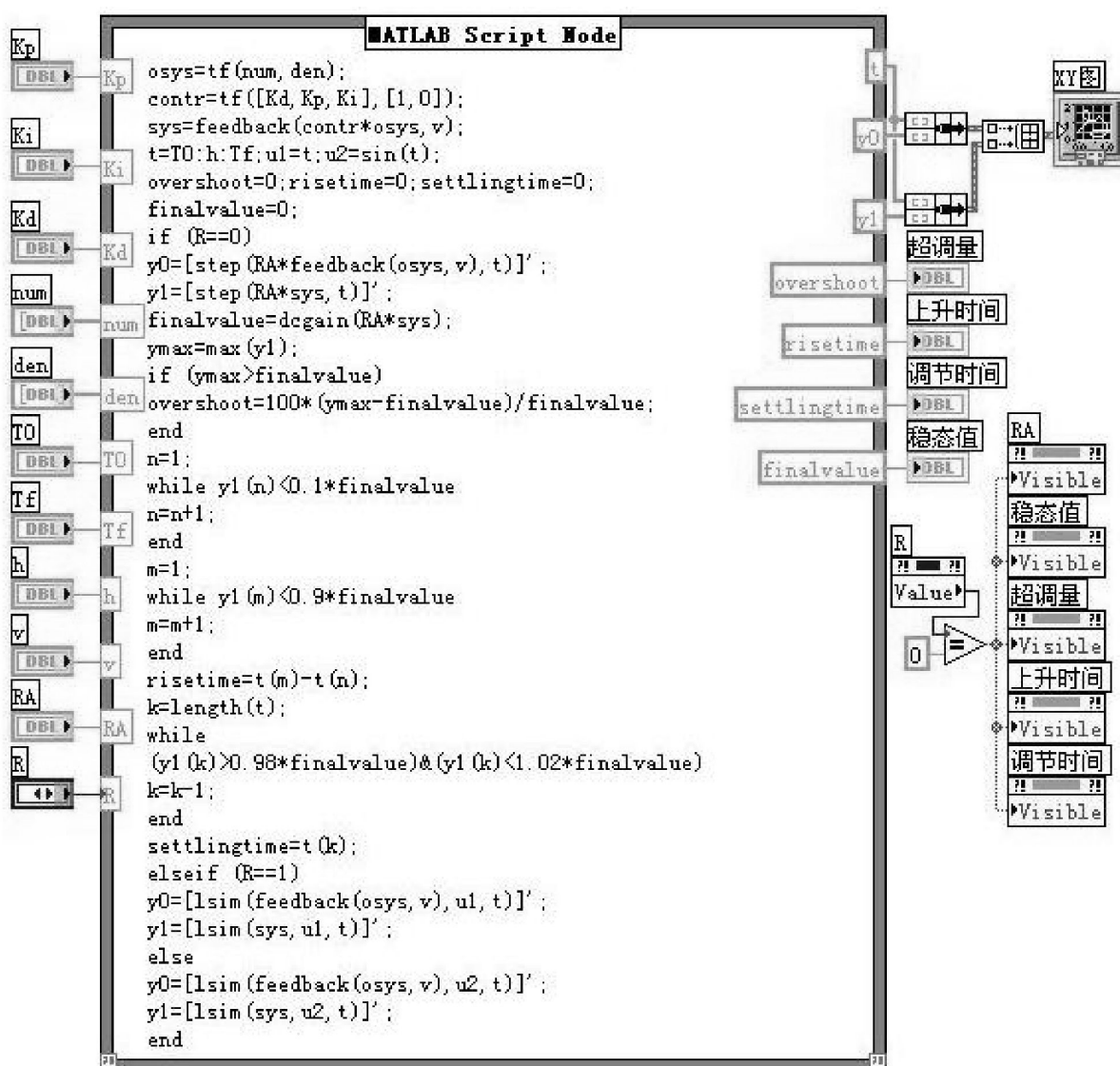


图 3 使用 Matlab 脚本节点编写的仿真程序框图

Fig.3 Diagram of simulation program in Matlab Script node

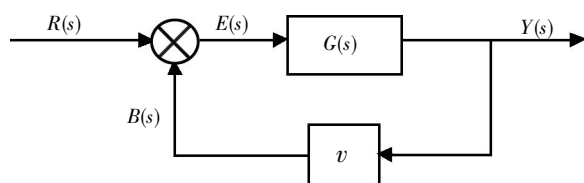


图 4 典型闭环系统方框图

Fig.4 Diagram of typical closed loop system

$$\bar{b}_i = \frac{b_i}{a_0}, \text{ 且 } m=n-1.$$

由图 4 又有,控制量  $u=r-vy$ ,代入式(3)得

$$\dot{x} = Ax + B(r - vy).$$

再由

$$Y = Cx,$$

故

$$\dot{x} = (A - BvC)x + Br = A_b x + Br, \quad (4)$$

即得系统闭环状态方程。

### 3.2 LabVIEW 仿真程序

为了使程序的结构更加清晰,便于设计和维护,这里采用模块化的设计方法,自顶向下对任务进行分解,然后用一系列子程序分别处理细分出来的小任务,最后,在主程序中将各模块结合起来。考虑到本仿真程序的功能,至少应设计以下三个子模块。

a. 将传递函数转换成状态空间矩阵的模块。由于仿真程序仍然以系统的传递函数形式作为输入,而使用的仿真计算方法是基于状态空间形式的。所以,应设计一个子模块将系统的传递函数模型转换成状态空间的形式。

进行模型转换时,首先根据图 1 中所示系统的 PID 参数和被控对象的传递函数,求出系统开环传递函数的分子分母.具体方法是,使用信号运算模板中的卷积函数计算 PID 控制器传递函数与电动机传递函数乘积的分子分母,然后用多项式模板中的消除尾部零函数对求出的乘积进行约分.得到开环传递函数后,将其分子分母均除以分母的最高项系数,就得到式(3)中  $A$ 、 $C$  阵的  $\bar{a}_j$ 、 $\bar{b}_i$  ( $j=1,2,\dots,n; i=0,1,\dots,m$ ).接着,用数组模板中的初始化函数、插入函数以及矩阵模板中的创建特殊矩阵函数建立式(4)的  $B$  阵和  $A$  阵除去最后一行形成的子阵,用数组插入函数在这个子阵的最后一行后面插入之前求出的  $\bar{a}_j$  ( $j=1,2,\dots,n$ ),即可得到状态方程的  $A$  阵.在  $\bar{b}_i$  ( $i=0,1,\dots,m$ ) 的后面插入几个 0,使其长度与  $B$  阵相同,即可得到状态方程的  $C$  阵.最后,用矩阵模板中的矩阵相乘函数按照式(4)可求出  $A_b$  阵.

**b. 龙格库塔算法模块.**将系统模型转换成状态空间形式后,就可以进行仿真计算了,本程序采用四阶龙格库塔算法,这是因为其精度较高,而且能够使用 LabVIEW 中数学模块里的各函数进行实现.

可将式(4)看成对应  $n$  个状态变量  $x=[x_1, x_2, \dots, x_n]^T$  一阶导数  $\dot{x}$  的  $n$  维向量表达式.当  $t=t_k$  时刻,欲求  $t_{k+1}$  时刻各量,需先求龙格库塔算法的 4 个斜率.

$$K_1=A_b x_k + B r(t_k)$$

$$K_2=A_b(x_k + \frac{h}{2} K_1) + B r(t_k + \frac{h}{2})$$

$$K_3=A_b(x_k + \frac{h}{2} K_2) + B r(t_k + \frac{h}{2})$$

$$K_4=A_b(x_k + \frac{h}{2} K_3) + B r(t_k + h)$$

然后,再由  $x_{k+1}=x_k + \frac{h}{6}(K_1+2K_2+2K_3+K_4)$ ,可得

$t_{k+1}$  时刻状态  $x_{k+1}$ .于是相应时刻的输出值为  $y_{k+1}=C x_{k+1}$ .取  $k=0,1,2,\dots,N$  不断递推,即求得所需时间  $t_0, t_1, \dots, t_N$  各点的状态变量  $x(t_k)$  和输出量  $y(t_k)$ .

此模块中使用一个 for 循环来实现龙格库塔算法.在循环结构的输入隧道上单击鼠标右键,选择快捷菜单中的替换成移位寄存器选项,就可以把输入隧道转换成移位寄存器.将移位寄存器的左端子连接到数组插入函数的输入数组端子上,再

把数组插入函数的输出数组端子与移位寄存器的右端子相连.最后,把每次循环中需要保存的计算结果接入到数组插入函数的插入值端子上,就能将响应曲线中的每个点都保存在数组中输出了.

**c. 系统稳态值计算模块.**要计算系统的超调量、上升时间和调节时间等性能指标,首先必须求出系统的稳态值,而 LabVIEW 中没有现成的函数帮助我们计算系统的稳态值,因此必须设计一个子模块计算系统稳态值.

由终值定理可知,只要已知系统输出的拉氏变换,就可根据其  $s$  的乘积在  $s$  趋近于 0 时的极限值确定系统的稳态值.设系统输入是幅值为  $A$  的阶跃信号,系统的开环传递函数的分子分母分别为  $num$  和  $den$ ,反馈系数为  $v$ ,那么系统的稳态值可表示为

$$\lim_{s \rightarrow 0} s * \left[ \frac{\frac{A * num}{s * den}}{1 + \frac{num}{den} * v} \right] = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{A * num}{den + num * v}. \quad (5)$$

此模块首先使用卷积函数计算开环传递函数的分子分母,并由此计算出式(5)中的  $A * num$  和  $den + num * v$ .然后将式(5)表示成字符串的形式.最后用极限函数求式(5)的值.极限函数位于数学——脚本与公式——微积分模板中.

将三个子模块结合起来,可以得到仿真主程序.

## 4 仿真实例

本文以电枢电压为输入、转子转速为输出的直流电动机转速控制系统为例来进行仿真分析,直流电机转速控制系统的传递函数为

$$G(s) = \frac{0.01}{0.005s^2 + 0.06s + 0.1001}.$$

当输入为单位阶跃信号时,系统的性能指标可归纳为:稳态误差小于 1%,调节时间小于 2 s,超调量小于 5%.

图 5 是主程序框图,其中 RK4 是龙格库塔算法模块,而 dcgain 是系统稳态值计算模块.程序的输入输出与前面使用 Matlab 脚本节点的仿真程序基本相同,其前面板如图 6 所示.从前面板图 6 可见,可以直接通过相应控件设置输入信号的参数和系统的传递函数,单击循环运行按钮,就能在调整 PID 控制器各参数的同时观察到系统响应曲线和性能指标的变化.



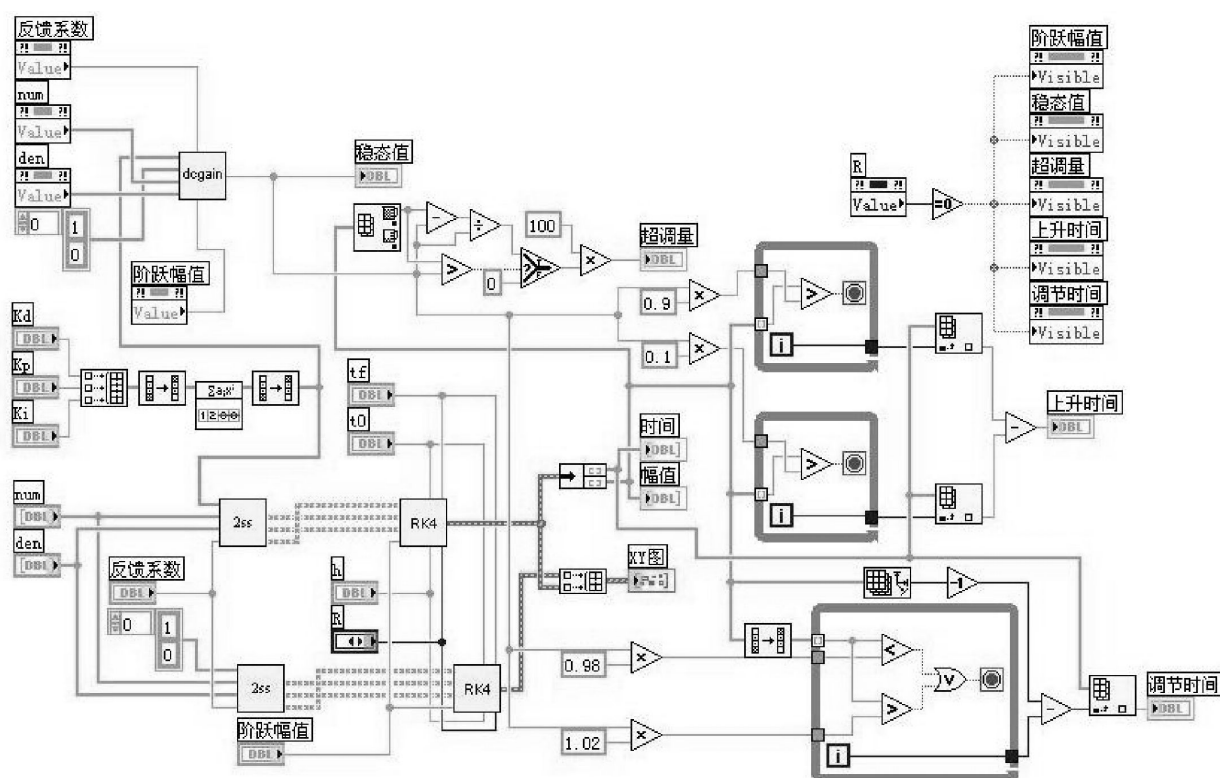


图 5 直流电机转速控制系统仿真程序框图

Fig.5 Diagram of simulation program of DC motor speed control system

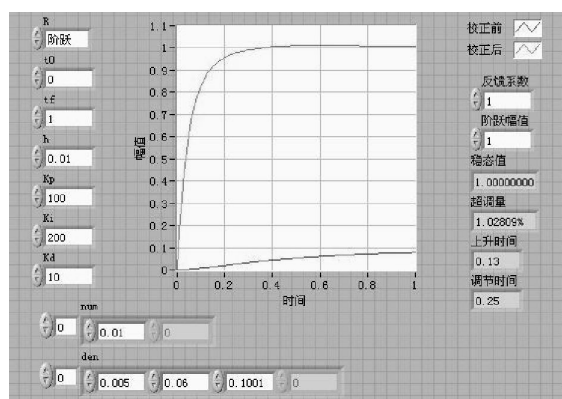


图 6 直流电机转速控制系统仿真程序前面板

Fig.6 Front panel of simulation program of DC motor speed control system

## 5 结 语

用 LabVIEW 编写的 PID 控制系统仿真程序, 具有界面直观, 结构清晰等优点. 在 LabVIEW 仿真程序中嵌入 Matlab 脚本节点, 在界面友好的基础上, 使得计算更加简洁方便. 该程序可用于 PID 控制器参数的理论整定, 比例、积分、微分三个控制参数对系统响应的影响可以直接明了的观察得到. 通过直流电机调速控制系统的实例来分析了方法的有效性和实用性.

## 致 谢

感谢湖北省科技厅和武汉工程大学对本研究提供的资助.

## 参考文献:

- [1] 焦灵侠. 基于高炉系统的 PID 控制器研究[J]. 电子测试, 2015(5): 126-130.  
JIAO Ling-xia. The research of Blast PID controller system[J]. Electronic Test, 2015(5): 126-130. (in Chinese)
- [2] 谈宏华, 潘正春, 腾达. 基于 LabVIEW 的液压站监控系统[J]. 武汉工程大学学报, 2010, 32(12): 94-97.  
TAN Hong-hua, PAN Zheng-chun, TENG Da. LabVIEW-based monitoring system of hydraulic station[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2010, 32(12): 94-97. (in Chinese)
- [3] 王会清, 程勇. 基于 LabVIEW 的家庭智能报警系统研究[J]. 武汉工程大学学报, 2011, 33(11): 78-82.  
WANG Hui-qing, CHENG Yong. Development of intelligent household alarm system based on LabVIEW [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2011, 33(11): 78-82. (in Chinese)
- [4] 沈峰, 钟胜奎, 仲兆准, 等. 基于 LabVIEW 的直流电机 PID 速度控制系统设计[J]. 机械制造与自动化,

2014, 43(3): 189–190, 207.

SHEN Feng, ZHONG Sheng-kui, ZHONG Zhao-zhun, et al. Design of PID speed control system based on LabVIEW for DC motor[J]. Machine Building &

Automation, 2014, 43(3): 189–190, 207. (in Chinese)

[5] 胡寿松. 自动控制原理[M]. 北京: 科学出版社, 2013.

HU Shou-song. Automatic control theory [M]. Beijing: Science Press, 2013. (in Chinese)

## Simulation of motor speed control system based on LabVIEW embedded in Matlab Script node

WANG Hou-neng, SONG Jie

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

**Abstract:** LabVIEW is a development platform using graphical programming language, and the simulation program based on the tool of LabVIEW has friendly interface. Speed control system for direct current (DC) motor was designed in this paper. Based on LabVIEW software platform, Matlab script node was embedded in. The functions of control toolbox in Matlab were used for constructing proportional integration derivative (PID) controller, and the simulation calculation was accomplished. Additionally the transfer function of system could be converted to state equations, and the numerical solution of the equation with Runge-Kutta method was obtained. At last, according to the definite model of DC motor speed adjusting system, the effectiveness of the control algorithm was analyzed. The effect of PID parameters on system performance is even more intuitive, and the calculating process is convenient and simple.

**Keywords:** proportional integration differential control; visualization; direct current motor control system

本文编辑: 苗 变

文章编号:1674-2869(2015)08-0075-04

# 建筑信息模型在总承包项目成本管理中的价值

罗 勇

中蓝连海设计研究院,江苏 连云港 222004

**摘 要:** 针对传统总承包项目成本管理中存在的责任划分不清、管理粗放、缺乏动态控制等问题,通过分析建筑信息模型(BIM)在成本的预测、计划、控制、核算、分析、考核六大要素中的应用价值,提出在总承包项目实施的各个阶段将 BIM 引入相应的成本管理要素中,并采用动态化、精细化的 BIM 共享平台来改进各阶段成本管理的方法与流程,实现信息处理能力的自动化与构件级的成本精度,最大程度提高总承包项目成本管理的水平与效率。同时 BIM 平台还可以让项目各参与方充分发挥各自的作用,实现成本的精细化管理。

**关键词:** 工程总承包;成本管理;建筑信息模型;承包商;精细化

**中图分类号:** TU311

**文献标识码:** A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2015.08.015

## 0 引 言

随着中国参与世界范围工程竞争的机会越来越多,国内承包商在国内外参与的工程总承包(Engineering Procurement Construction,以下简称:EPC)项目数量也在大大增加,参与国际工程投标的竞争资历也在不断加码。从公布的 2014 年度 ENR 全球最大 250 家国际承包商排名可知,我国内地目前已有 62 家企业成功入围,凡上榜的企业均在各自主营业务领域的 EPC 项目业务发展较为迅速,且 EPC 项目金额占营业收入比重较大,这充分显示了 EPC 总承包模式作为一种趋势在世界范围内工程建设模式中的重要性。

## 1 国内总承包项目成本管理的 BIM 应用现状及面临的问题

伴随建筑信息模型(Building Information Modeling,以下简称:BIM)国标的即将出台,BIM 作为工程项目全生命周期的一种管理模式目前在国内已逐渐发展并得到了相应的实践;通过建立以 BIM 为基础的五维数据模型并与工程实际进行同步更新,工程项目管理人员可以随时对工程项目的成本数据进行统计分析,同时可以运用已获得的成本数据对工程施工进行指导以节约项目的成本<sup>[1]</sup>。目前国内运用 BIM 来参与项目全过程模拟分析的单位多为设计院、工程公司及建设单位,项目的建设

多采用 EPC 模式,这三方是应用 BIM 模式进行成本管理的最大受益方<sup>[2]</sup>,但 BIM 参与项目的深度多为通过控制项目前期设计阶段的质量来进行关键节点的成本控制,对于项目全生命周期各阶段的控制还缺乏相应的管理模式与实践性支持<sup>[3]</sup>,特别是在项目施工阶段的成本管理还缺乏相应的管理流程与方法,导致目前采用传统的项目成本管理方法会与实际施工成本产生较大的偏差,出现项目成本无法精确控制的状况。

## 2 BIM 在 EPC 成本管理要素中的具体应用

EPC 的成本管理围绕着项目从设计准备开始直至项目动用前准备阶段的整个项目实施阶段,与非 EPC 模式的工程项目类似,也需从项目的成本预测、计划、控制、核算、分析及成本考核这六个要素来考虑 BIM 的应用价值<sup>[4]</sup>。

### 2.1 成本预测

成本预测是根据一定的资料和数据,采用科学的方法对项目后期实际成本及其发展趋势进行估计。通过对成本进行预测,管理人员可以在项目开展的前期充分掌握项目的成本发展变化趋势,为项目的决策提供一定的指导,便于多方案的比选。基于 BIM 的 EPC 成本管理模式在成本预测中的价值如下:

a. 基于 BIM 的算量方法相对传统的算法自动

收稿日期:2015-05-28

作者简介:罗 勇(1987-),男,湖北松滋人,硕士。研究方向:工程项目管理。

化程度大大提高.随着 BIM 平台综合技术的逐步成熟,目前三维建模软件、模型转换软件及 BIM 软件接口均已实现统一化,可以实现从 PKPM 结构建模直接导入 BIM 软件自动生成结构模型,同时 BIM 软件平台可以实时提取工程量与构件参数.

b. 基于 BIM 的算量方法相比于以前的算量精度有较大提高,大大减少手工算量的工作量与不可避免的误差,工作效率也得到了极大提高,同时依赖于三维模型的立体算量相对于传统算法更加实际.

c. 基于 BIM 的算量模型采用电子化的数据进行存储.在进行类似工程的成本估算中可以采用相似工程的模型数据进行成本估算,为项目前期的项目立项决策提供一定的参考.

## 2.2 成本计划

成本计划的编制主要是以施工项目的生产费用、成本水平、成本降低率以及为降低成本所采取的措施为主的书面方案.成本计划作为一种指导性文件可以为项目实施提供依据,通过 BIM 的分析模型来严格实施成本计划,落实成本管理责任制,可以大幅降低 EPC 项目的实际成本,其主要优势体现如下:

a. 通过直观模型展现设计成果,降低设计交底的难度与交底的偏差.以二维图纸为基础进行的设计交底和图纸会审都需要通过人工检查的方式来发现设计存在的问题,整个过程复杂、繁琐且效率较低,不易满足 EPC 工程前期设计施工图出图的质量与进度要求;通过 BIM 平台可以将项目各专业设计的技术成果直接转化为统一格式文件输入平台,在此平台基础上进行设计集成与参数修改,最终进行各专业成果的自动化校核,对校核的专业成果进行整体碰撞检查<sup>[5]</sup>,避免施工图中出现无法用二维图纸审核出的设计漏洞,减少后期发生因设计失误带来的变更工作量.

b. 提高资金计划制定的效率与同步更新的速度.在项目前期制定资金计划的过程中,项目所需的人工、材料、机械台班等施工参数的信息都以模型的形式存储在 BIM 平台中,项目管理人员可以随时调取这些参数自动生成整个 EPC 项目的资金计划,在 BIM 平台与项目管理软件结合的基础上,管理者可以轻易提取各月及各重要节点所需的人材机资源用量,为工程资源的合理调配提供指导,从而减少因资源调配不力而导致的人员窝工,有效降低工程管理成本.

## 2.3 成本控制

项目的成本控制是通过多途径将项目实际成本控制在预算成本范围内的综合管理工作.EPC 项目的成本控制贯穿整个项目的实施阶段,通过事前、事中、事后三个阶段的控制来达到控制项目总成本的目的. BIM 在 EPC 项目成本控制中的应用价值主要体现在如下几点:

a. 成本管理的动态监控与信息同步.项目管理人员可以随时调取项目的 BIM 数据库,在项目运行的每一个阶段获得想要了解和运用的造价数据与指标,并在项目实施过程中及时更新数据库,实现项目造价信息的同步更新、全员共享、动态控制的目的.

b. 领料过程的实时管控.目前总承包企业实现精细化管理最大的难点在于无法从庞大的工程数据中快速准确地提取工程量,对资源计划的把控仍以经验控制为主,因此实际的限额领料很难保证产生效果;而通过 BIM 的数据库平台管理人员可以快速准确地获取所需资源的工程数据,大大提高了制定材料供应计划的效率和精确度,有效减少资源、物流和仓储环节的浪费,为实现限额领料、消耗控制的实时控制提供了保证.

c. 有利于成本的多算对比分析.项目管理人员通过提取 BIM 数据平台中的实时工程数据,将实际施工的物资消耗数量、采购单价、分项合价等成本相关数据与合同中的数据进行多算对比,实时掌控项目的成本数据,分析项目的盈亏与指标超标情况,采取相应措施避免 EPC 项目的成本失控.

d. 大大减少设计变更的数量.通过建立 5D 关联数据库,对数据模型进行相应的碰撞检查,创建的数据库的精度越高,可以避免的设计图纸错误也就越少,后期的签证工作量也大大减低. BIM 数据库构件级的数据粒度完全满足及时提取项目各阶段管理所需的成本数据,对施工管理效率的提升大有帮助,同时窝工的几率也会相应减少,对于发生的变更,通过 BIM 可以实现自动算量的过程,将变更后的成本直接显示出来供管理者进行决策,有效控制了变更的风险.

## 2.4 成本核算

项目成本核算是采用一定的方式方法对项目施工过程中发生的成本费用进行统计考核的一种经济手段.正确的成本核算不仅能体现承包商施工过程中各项成本要素的实际消耗水平,还能及时控制成本计划以确保计划与实际不产生偏离. BIM 在 EPC 项目成本核算中的价值主要体现在如下几点:

a. 实现成本核算原始信息的收集与处理自动化, 提高成本核算的准确性. 通过创建基于 5D (3D 实体、时间、工序) 的成本 BIM 关系数据库, 可以快速将各成本项目单位工程量的人材机单价作为统计数据计入实际成本 BIM 中, 在 BIM 数据库中成本的汇总分析能力大大提高, 工作量小, 自动化程度高, 同时可以通过总量统计的方法来消除累计误差的影响, 使得成本数据的准确性越来越高<sup>[5]</sup>.

b. 通过网络平台共享信息, 便于项目管理人员更好管控成本. 在企业总部建立存储实际成本 BIM 模型的服务器, 项目现场的成本管理人员通过互联网及时对 BIM 的成本模型进行更新, 企业的成本管理人员、财务人员可以实时共享实际的成本数据, 且可以掌握到构件级的数据粒度, 实现了企业总部与项目管理部的信息对称, 增强了 EPC 承包商总部的成本管控能力.

## 2.5 成本分析

成本分析主要是利用施工项目的成本核算资料与目标成本、预算成本及类似项目的实际成本进

行比较, 分析影响成本的因素, 研究降低成本的途径. BIM 在 EPC 项目成本分析中的作用主要体现在 BIM 数据库中可以直接形象地表现成本变化的影响因子、影响程度以及单位工程成本和总成本, 同时可以快速提取类似工程的单位工程成本进行对比, 分析出成本偏差的大小和主要影响因素, 为改进成本控制提供相应的依据.

## 2.6 成本考核

EPC 项目的成本考核的目的在于彻底执行责权利相结合的原则, 保障成本管理工作的有序发展, 更好地完成 EPC 项目的成本目标. 作为成本管理的最后一个环节, 必须按照事中、事后的考核要求严格执行. BIM 在成本考核中最大的价值在于其强大的数据分析、处理、汇总能力, 分析的结果可以给施工过程的实际成本控制提供依据, 为管理人员进行成本计划的考核提供了有力的支撑工具.

BIM 在 EPC 项目成本管理中的应用方法与流程如图 1 所示.

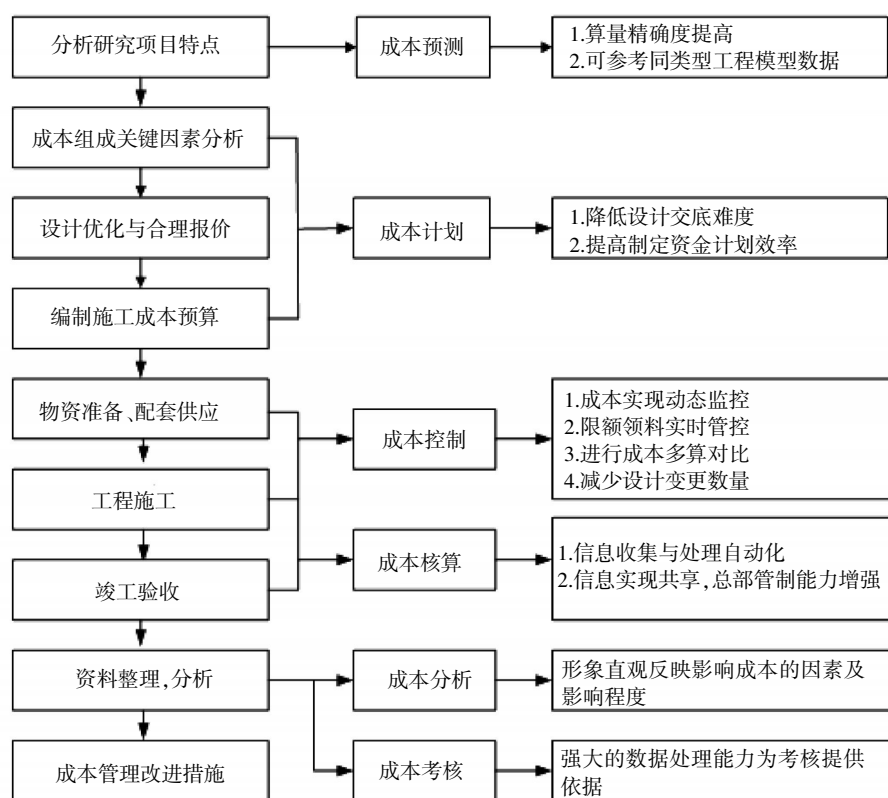


图 1 BIM 在 EPC 项目成本管理中的应用方法与流程

Fig.1 The method and process of BIM applied in EPC project cost management

## 3 结 语

BIM 作为建筑行业的一种新型技术力量为国内 EPC 项目实现成本的精细化与全过程管理提供了一条出路. BIM 技术为项目的不同参与单位、不

同参与人员提供了一个工程项目数据共享与实时分析控制的平台. 在此基础上, EPC 承包方应顺势发挥 BIM 在整个项目成本管理中的优点, 严格执行 BIM 在 EPC 项目成本管理中的流程, 积极参与 EPC 项目的 BIM 平台建设, 多学习相关技术并积累相应

管理经验、力争向管理规范化、精细化和信息化的方向迈进,努力缩小与国际一流工程承包商的差距,才能在承包市场上取得更好的成绩<sup>[6]</sup>。

#### 参考文献:

- [1] 何关培. BIM 总论[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2011.  
HE Guan-pei. General BIM[M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2011. (in Chinese)
- [2] 李恒, 郭红领, 黄霆, 等. BIM 在建设项目中应用模式研究[J]. 工程管理学报, 2010(10): 525-529.  
LI Heng, GUO Hong-ling, HUANG Ting, et al. Research on the application architecture of BIM in building projects[J]. Journal of Engineering Management, 2010(10): 525-529. (in Chinese)
- [3] 李颂东. EPC 总承包模式设计管理研究[J]. 建筑经济, 2012(7): 68-70.  
LI Song-dong. Research on the design management of EPC general contracting pattern[J]. Construction Economy, 2012(7): 68-70. (in Chinese)
- [4] 刘尚阳, 刘欢. BIM 技术应用于总承包成本管理的优势分析[J]. 建筑经济, 2013(6): 31-34.  
LIU Shang-yang, LIU Huan. Advantage analysis on the application of BIM in cost management of general contract[J]. Construction Economy, 2013(6): 31-34. (in Chinese)
- [5] 张建平, 李丁, 林佳瑞, 等. BIM 在工程施工中的应用[J]. 施工技术, 2012(8): 10-17.  
ZHANG Jian-ping, LI Ding, LIN Rui-jia, et al. Application of BIM in engineering construction [J]. Construction Technology, 2012(8): 10-17. (in Chinese)
- [6] 王淑婧. 国际工程 EPC 项目中应用 BIM 的价值分析[J]. 湖北工业大学学报, 2014(12): 106-109.  
WANG Shu-qiang. Value analysis on the application of BIM in EPC international engineering project[J]. Journal of Hubei University of Technology, 2014(12): 106-109. (in Chinese)

## Values of building information modeling in cost management of general contract engineering project

*LUO Yong*

China Bluestar Lehigh Engineering Corporation, Lianyungang 222004, China

**Abstract:** Aimed at traditional construction project cost management existing unclear division of responsibilities, extensive management, lack of dynamic control, we proposed introducing the building information modeling (BIM) technology into the cost management of general contract project at different stages, by analyzing the application values of building information model in cost forecast, cost plan, cost control, cost accounting, cost analysis and cost examination. The process of cost management of general contract project is improved by the dynamic and meticulous sharing platform of BIM, which realizes the automate information processing and the component level of cost accuracy, and improve the efficiency of engineering procurement construction project in cost management. Meanwhile, the BIM platform can fully develop the participants' activation for the refined cost management.

**Keywords:** engineering procurement construction; cost management; building information modeling; contractor; refined

本文编辑: 苗 变