

文章编号: 1006-9941(2002)04-0185-04

喷射硝化法生产硝化甘油的模拟计算

秦 能¹, 姚军燕², 刘有智³

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065;

2. 西北工业大学化学工程系, 陕西 西安 710065;

3. 华北工学院化学工程系, 山西 太原 030051)

摘要: 对喷射硝化器生产硝化甘油进行了模拟计算。在建立数学模型的过程中, 提出了几点假设, 计算反应进行程度时回避了传统的平衡常数法, 代之以几组相平衡间的函数关系式。建立的数学模型, 计算结果与实际生产情况相符。

关键词: 喷射硝化器; 硝化甘油; 数学模型; 仿真培训

中图分类号: TQ564

文献标识码: A

1 引 言

硝化甘油是一种广泛应用的含能材料, 在工业及军事上都有很重要的用途。到目前为止, 在火炸药生产中硝化甘油仍占有相当大的比重, 特别是在双基药及改性双基药中, 硝化甘油更占有十分重要的地位^[1]。

硝化甘油是甘油和硝酸酯化反应的产物。一般地, 生产硝化甘油的几种典型硝化器为: 间断式硝化器、机械搅拌连续硝化器、压空搅拌连续硝化器和喷射硝化器。喷射硝化器以其安全、可靠生产效率高等优点已逐渐取代其他几种硝化器^[2]。

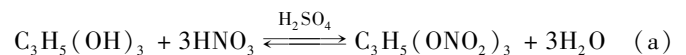
由于硝化甘油是极易爆炸的危险品, 生产中首先要确保安全。对上岗生产人员首先要进行安全生产培训, 而计算机仿真培训是一种较为理想的培训手段。它无需现场操作, 因而无危险, 操作人员在仿真培训系统上接受培训, 可以在数周之内取得现场二年到五年的生产操作经验。

本研究所做工作是开发喷射法硝化甘油生产工艺仿真培训系统的基础内容之一。本文所建立的数学模型, 经验证, 模拟计算结果与实际结果十分接近, 其计算精确度完全可以满足喷射法硝化甘油生产工艺仿真培训系统的需要。

2 数学建模

2.1 工艺原理简介

甘油与硝酸反应生成硝化甘油, 总的反应式可以表示如下:



生产中用硝酸、硫酸配制成混合酸, 再配以生产中产生的废酸制成硝化酸, 用硝化酸对甘油进行硝化。喷射器的结构如图 1 所示, 主要由喷嘴、喉部、扩散管、吸入室等组成。喷射器是利用工作流体(即硝化酸)在流动时发生静压能与动能的相互转换原理, 达到吸入并排出液体的目的。当硝化酸在高压下经过喷嘴时, 以高速度由喷嘴射出, 此时它的静压能转变为动能, 产生低压, 从而将甘油吸入。硝化酸及甘油通过喉部时, 在高度湍流下相互混合, 在混合过程中二者迅速发生硝化反应, 然后再进入一扩大管(即扩散管), 在扩散管中由于管径逐渐变大, 速度亦逐渐变小, 动能又转变为静压能, 将混合液排出。因为甘油的硝化反应速度很快, 在 0.5~1 s 内即可完成, 甘油的分散度高时, 反应的最短时间约为 0.2 s, 而混合物在喷射器内的停留时间大约为 0.5 s 左右, 所以, 出喷射器后反应基本结束。喷射器的主要参数是喷射系数, 即被抽液体(甘油)与工作液体(硝化酸)的质量比($G_{\text{甘油}}/G_{\text{硝化酸}}$)。它关系到喷射器的效率和硝化系数(喷射系数的倒数)的大小, 因此对安全生产有重要的影响^[3]。

收稿日期: 2002-04-22; 修回日期: 2002-07-03

作者简介: 秦能(1970-), 男, 工程师, 博士, 从事固体推进剂配方与工艺研究。

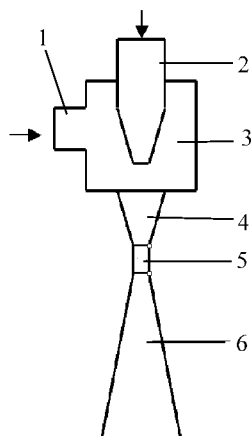


图1 喷射器结构示意图

1—甘油入口, 2—喷嘴, 3—吸入室, 4—渐缩管,
5—喉部, 6—扩散管

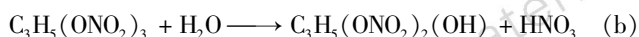
Fig. 1 Schematic diagram of the structure of injector

1—glycerol inlet, 2—nozzle, 3—absorption cavity,
4—reducing pipe, 5—gullet pipe, 6—diffusion pipe

2.2 模型建立

对喷射法生产硝化甘油全过程进行数学建模, 主要解决的问题是当改变进口物料参数, 模型能快速解算出口各相中的物料组成。因实际反应相当复杂, 涉及许多副反应, 要建立与实际情况完全吻合的模型是不可能的。根据反应机理和喷射器性能, 可以作出如下假定:

(1) 为简化起见, 忽略中间反应或副反应, 而只考虑甘油与硝酸的酯化、水解反应。即一方面, 甘油与过量硝酸迅速反应生成硝化甘油, 甘油完全被消耗掉 (见(a)式); 另一方面, 硝化甘油发生水解, 生成甘油二硝酸酯;



(2) 在物料排出喷射器时, 已达到反应平衡和相平衡;

(3) 相平衡时, 硝化甘油相中的主要成分是: 硝化甘油、甘油二硝酸酯、硝酸及少量水; 废酸相中的主要成分是: 硝酸、硫酸、水、硝化甘油及少量甘油二硝酸酯;

(4) 废酸相中的硝化甘油及甘油二硝酸酯仅以物理溶解状态存在着, 二者之间不存在化学反应。

对一个反应系统而言, 系统中任一组分有如下质量衡算式:

$$[\text{输入率}] - [\text{输出率}] + [\text{产生率}] - [\text{消耗率}] = [\text{积累率}] \quad (\text{c})$$

对一个稳态系统, 积累率 = 0。

根据以上假定及(a)、(b)、(c)三式, 对喷射硝化反应系统内7种主要成分进行质量衡算, 列出质量衡算方程。即

$$\text{甘油: } W_A y_{A0} - r_0 = 0 \quad (1)$$

$$\text{硝化甘油: } F_A x_{A1} - W_B y_{B1} - F_B x_{B1} + \frac{227}{92} r_0 -$$

$$\frac{227}{182} (W_B y_{B2} + F_B x_{B2} - F_A x_{A2}) = 0 \quad (2)$$

$$\text{甘油二硝酸酯: } F_A x_{A2} + r_2 - W_B y_{B2} - F_B x_{B2} = 0 \quad (3)$$

$$\text{硝酸: } F_A x_{A3} - W_B y_{B3} - F_B x_{B3} +$$

$$\frac{63}{182} (W_B y_{B2} + F_B x_{B2} - F_A x_{A2}) - \frac{189}{92} r_0 = 0 \quad (4)$$

$$\text{硫酸: } F_A x_{A4} - F_B x_{B4} = 0 \quad (5)$$

$$\text{水: } F_A x_{A5} - W_B y_{B5} - F_B x_{B5} + \frac{54}{92} r_0 -$$

$$\frac{18}{182} (W_B y_{B2} + F_B x_{B2} - F_A x_{A2} - F_A x_{A2}) = 0 \quad (6)$$

$$\text{氧化氮: } F_A x_{A6} - F_B x_{B6} = 0 \quad (7)$$

再加上一个总物料衡算方程:

$$W_A + F_A - W_B - F_B = 0 \quad (8)$$

式中, y_{Bi} 为硝化甘油相组分质量百分含量 (%) ($i=1, 2, 3, 5$); x_{Ai} 为进料硝酸组分质量百分含量 (%) ($i=1 \sim 6$); x_{Bi} 为出料酸相组分质量百分含量 (%) ($i=1 \sim 6$); W_A 为进料甘油质量, kg/h; W_B 为出料油相质量, kg/h; F_A 为进料硝酸质量, kg/h; F_B 为出料酸相质量, kg/h; y_{A0} 为甘油纯度; r_2 为甘油二硝酸酯产生率, kg/h; r_0 为甘油消耗率, kg/h; 下标 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 分别表示甘油, 硝化甘油, 甘油二硝酸酯, 硝酸, 硫酸, 水, 氧化氮; 下标 A, B, K 分别表示进料、出料和迭代次数。227 为硝化甘油分子量, 92 为甘油分子量, 182 为甘油二硝酸酯的分子量, 63 为硝酸的分子量, 18 为水的分子量, 189 为 3 分子硝酸的分子量之和, 54 为 3 分子水的分子量之和。

在以上方程中, 共有 14 个未知数, 即 $r_0, r_2, x_{B1} \sim x_{B6}, y_{B1}, y_{B2}, y_{B3}, y_{B5}, W_B, F_B$ 。方程数少于未知数个数, 无法求解。通过对工厂实际生产数据进行分析, 找出如下几组相平衡关系式:

$$x_{B1} = f(x_{B3}, x_{B5}) \quad (9)$$

$$x_{B2} = f(x_{B3}, x_{B5}) \quad (10)$$

$$y_{B2} = f(x_{B3}, x_{B5}) \quad (11)$$

$$y_{B3} = f(x_{B3}, x_{B4}, x_{B5}) \quad (12)$$

$$y_{B5} = f(x_{B3}, x_{B4}, x_{B5}) \quad (13)$$

再加上废酸中组分的约束性方程, 即

$$\sum_{i=1}^6 x_{Bi} = 1$$

至此,建立起了描述喷射硝化器出料组成的数学模型。

3 模型求解

模型是一组大型非线性方程组,直接求解不易,拟采用试差迭代法,为此先把方程组变为显式表示形式。

$$r_0 = W_A y_{A0} \quad (15)$$

$$y_{B1} = (F_A x_{A1} - F_B x_{B1} + (227/92)r_0 - (227/182)r_2)/W_B \quad (16)$$

$$r_2 = W_B y_{B2} + F_B x_{B2} - F_A x_{A2} \quad (17)$$

$$x_{B3} = (F_A x_{A3} - W_B y_{B3} + (63/182)r_2 - (189/92)r_0)/F_B \quad (18)$$

$$F_B = F_A x_{A4}/x_{B4} \quad (19)$$

$$x_{B5} = (F_A x_{A5} - W_B y_{B5} + (54/92)r_0 + (18/182)r_2)/F_B \quad (20)$$

$$x_{B6} = F_A x_{A6}/F_B \quad (21)$$

$$W_A = W_A + F_A + F_B \quad (22)$$

为简化计算,引入一变量 x , 表示废酸中水与硫酸的分子比,即

$$x = 98x_{B5}/18x_{B4} \quad (23)$$

由此可将(9)~(13)式的相平衡关系式具体表述为以下各式:

$$x_{B1} = 12.3088x^2 - 22.9149x + 13.5267 \quad (24-1)$$

(当 $x_{B3} = 7.9\%$)

$$x_{B1} = 7.70886x^2 - 15.1769x + 10.1006 \quad (24-2)$$

(当 $x_{B3} = 9.5\%$)

$$x_{B1} = 5.78597x^2 - 11.5975x + 8.22349 \quad (24-3)$$

(当 $x_{B3} = 11.5\%$)

$$x_{B1} = 4.40308x^2 - 9.18104x + 7.07004 \quad (24-4)$$

(当 $x_{B3} = 13.3\%$)

$$x_{B1} = 4.4808x^2 - 9.23675x + 6.9559 \quad (24-5)$$

(当 $x_{B3} = 15.0\%$)

$$x_{B2} = 3.63556x^2 - 6.93736x + 4.17615 \quad (25-1)$$

(当 $x_{B3} = 6\% \sim 7.9\%$)

$$x_{B2} = 1.99123x^2 - 3.83093x + 1.88818 \quad (25-2)$$

(当 $x_{B3} = 9.5\% \sim 11.5\%$)

$$x_{B2} = 1.4269x^2 - 2.9684x + 1.56905 \quad (25-3)$$

(当 $x_{B3} = 13.3\% \sim 15.5\%$)

$$y_{B2} = 0.01 \quad (当 $x_{B5} \leq 14\%$) \quad (26-1)$$

$$y_{B2} = 0.0215019x_{B5}^3 - 0.928017x_{B5}^2 + 13.4253x_{B5} - 64.0584 \quad (当 $x_{B5} > 14\%$) \quad (26-2)$$

$$y_{B3} = 0.00499402x_{B5}^3 - 0.295682x_{B5}^2 + 5.50601x_{B5} - 26.9374 \quad (当 $x_{B3} = 8\%$) \quad (27-1)$$

$$y_{B3} = 0.0102623x_{B5}^3 - 0.541468x_{B5}^2 + 9.2247x_{B5} - 44.0542 \quad (当 $x_{B3} = 10\%$) \quad (27-2)$$

$$y_{B3} = 0.00760961x_{B5}^3 - 0.40469x_{B5}^2 + 6.8364x_{B5} - 28.8802 \quad (当 $x_{B3} = 11.5\%$) \quad (27-3)$$

$$y_{B3} = 0.00447071x_{B5}^3 - 0.272373x_{B5}^2 + 5.01633x_{B5} - 19.2679 \quad (当 $x_{B3} = 3.5\%$) \quad (27-4)$$

$$y_{B3} = 0.00857741x_{B5}^3 - 0.464573x_{B5}^2 + 7.85483x_{B5} - 31.2191 \quad (当 $x_{B3} = 15\%$) \quad (27-5)$$

$$y_{B5} = 0.007 \quad (当 $x \leq 1$) \quad (28-1)$$

$$y_{B5} = -2.09036 + 2.73214x \quad (当 $x > 1$) \quad (28-2)$$

$$x_{B4} = 1 - x_{B1} - x_{B2} - x_{B3} - x_{B5} - x_{B6} \quad (29)$$

由以上方程,利用试差迭代法,通过编程求解,可求出出料组成。

4 实例考核

用实例对所建模型进行了考核验证,模拟值与实测值对比结果见表1。从表中对比数据可见模拟值与实测值存在差异,究其原因,主要是忽略了中间反应或副反应,这就带来了误差;其次是用于模型求解的几组相平衡关系式是由工厂实测数据拟合而出的,数据拟合过程中存在误差,这也给整个模型求解带来误差。从总体上看,模拟值与实测值基本一致,说明所建模型能正确反映生产实际。

表 1 模拟值与实测值对比结果

Table 1 Results of simulation and actuality

对比项目	模拟值	实测值	误差/%
生产能力/(kg/h)	585.4	575	1.81
硝化甘油/%	1.333	1.5	-11.13
硝酸/%	11.003	11.3	-2.63
硫酸/%	70.705	69.5	1.73
水/%	16.049	16.9	-5.04
氧化氮/%	0.684	0.63	8.57

注: 加料情况为甘油 245 kg/h, 硝化酸 3 300 kg/h。

5 结 论

本文所建立的喷射硝化器生产硝化甘油的单元操作数学模型,对实际生产状况作了必要的简化,计算反应进行程度时回避了传统的平衡常数法,使其计算简便,但又能很好反映实际生产情况;其运行速度及模拟结果已完全能满足建立仿真培训系统的需要。

参考文献:

- [1] 张端庆. 火药用原材料性能与制备[M]. 北京: 理工大学出版社, 1995. 3-5.
- [2] 武超宇. 硝化甘油化学工艺学[M]. 北京: 国防工业出版社, 1982. 76-95.
- [3] 韩光烈, 黎留鑫, 赵长友, 等. 硝化甘油生产安全技术与管理[M]. 北京: 国防工业出版社, 1988. 72-120.

Simulating Computation of Injection Nitrator Producing Nitroglycerine

QIN Neng¹, YAO Jun-yan², LIU You-zhi³

(1. Xi'an Modern Chemical Research Institute, Xi'an 710065, China;

2. Department of Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

3. Department of Chemical Engineering, North China Institute of Technology, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Mathematical model about injection nitrator producing nitroglycerine is founded and several assumptions are put forth in this paper. Meanwhile, several groups of functional equations of phase equilibrium are used to calculate the degree of the reaction instead of the traditional equilibrium constant method. Running the mathematical model are simple and quick, and the results accord with actual production condition very well.

Key words: injection nitrator; nitroglycerine; mathematical model; simulation instruction