

文章编号:1006-9941(2009)03-0361-04

基于神经网络的传爆药废水 COD 去除率预测研究

刘玉存¹, 于国强¹, 王少华², 常双君¹

(1. 中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051;

2. 中国北方车辆研究所, 北京 100072)

摘要:为预测超临界水氧化法处理二硝基重氮酚生产废水的 COD (chemical oxygen demand) 去除率, 采用 HXDK-01-A 间歇式超临界水氧化实验装置处理实际工业生产废水, 主要考察反应温度、反应压力、停留时间和过氧量对 COD 去除率的影响。采用实验数据, 以反应温度、反应压力、停留时间和过氧量为网络输入, COD 去除率为网络输出, 以 Matlab 为平台建立了 Elman 神经网络预测模型。神经网络模型预测的均方差为 0.0418, 单个最大误差为 -0.3231, 最小误差为 0.0296; 多元回归分析拟合数据的均方差为 0.3149, 单个最大误差为 0.8830, 最小误差为 0.2200, 神经网络预测结果明显优于多元回归分析结果。说明采用神经网络模型预测超临界水氧化法的废水 COD 去除率是可行的。

关键词:环境科学; 超临界水氧化; 二硝基重氮酚 (DDNP); Elman 神经网络; 废水处理

中图分类号: TJ55; X703.1

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.03.026

1 引言

二硝基重氮酚 (DDNP) 是一种不含重金属的有机化合物, 即具有猛炸药的威力, 又具有良好的起爆药性能, 同时具有良好的化学安定性。DDNP 的生产原材料来源广泛, 制造方法和工艺流程简单且操作安全, 广泛应用于各种火工品中, 特别是大量应用在工业雷管中。较为流行的二硝基重氮酚的生产方法是钠盐法, 在其生产过程中, 每生产 1 kg DDNP 产品大约产生 200 ~ 300 kg 废水。除此之外, 洗涤工序及冲洗地面、设备和清洗工具的排水也很多。火炸药废水成分复杂、排放量大、有毒害, 用常规方法难以处理^[1]。超临界水氧化技术是一种新型的有机物和废水处理技术, 在处理火炸药废水这种常规方法难以处理的有机废水方面具有独特的优越性^[2]。

在实际应用中, 通常希望在试验前能对试验结果 (COD 去除率) 进行预测, 通过预测结果指导试验。人工神经网络方法具有广泛的自组织、自适应、自学习的能力, 受到国内外众多学者的广泛关注^[3], 神经网络计算也逐渐应用到火炸药领域^[4-6]。目前关于超临界

的神经网络模拟多集中于超临界 CO₂ 的模拟^[7-9]。关于超临界水的模拟还很少, 而关于火炸药废水的超临界神经网络模拟还未见报道。本文建立了超临界水氧化法处理 DDNP 生产废水 COD 去除率的神经网络预测模型, 通过理论预测为实际操作提供参考。

2 实验方法

本实验采用 HXDK-01-A 间歇式超临界水氧化实验装置, 工艺流程图如图 1。

核心部分是由 Cr₁₈Ni₉Ti 不锈钢制作的高压反应釜, 能承受的最高温度为 650 °C, 最大压力为 40 MPa, 容积为 2.5 L, 以 O₂ 为氧化剂, 选用高频磁加热, 温度精度为 ±1 °C。试验用水为实际工业生产废水, 初始 COD = 3619.784 mg · L⁻¹。详细考察了反应温度、压力、停留时间、过氧量对处理效果的影响。

本实验采用 GB11914-2000 重铬酸盐来测定 DDNP 废水溶液及其经超临界水氧化降解后排出液的化学需氧量 (COD), 以 COD 的去除率表征 DDNP 废水中有机物的氧化分解程度。试验结果见表 1 与表 2。

3 神经网络预测

Elman 神经网络是一种动态反馈网络, 它除了具有输入层、隐层、输出层外, 还有一个特殊的联系单元。联系单元是用来记忆隐单元以前时刻的输出值, 可认为是一时延因子, 它使网络具有动态记忆功能^[3]。Elman 神经网络模型如图 2 所示。

收稿日期: 2008-12-09; 修回日期: 2009-02-26

基金资助: 山西省自然科学基金项目 (20070113034); 教育部科学技术研究重点项目 (204020)

作者简介: 刘玉存 (1961 -), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事火炸药制备及火炸药废水处理研究。

通讯联系人: 于国强, e-mail: yqg830928@sina.com

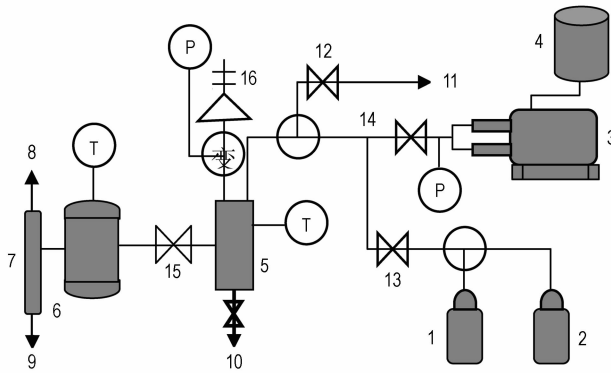


图 1 SCWO 工艺流程

1—氧气瓶, 2—氮气瓶, 3—高压泵, 4—废水槽, 5—高压釜, 6—冷却器, 7—分离器, 8—气相产物, 9—液相产物, 10—排盐, 11—放空, 12—放空阀, 13—进气阀, 14—进水阀, 15—放水阀, 16—安全阀

Fig. 1 SCWO process

1—oxygen cylinder, 2—nitrogen cylinder, 3—high pressure pump, 4—waste water container, 5—autoclave, 6—cooler, 7—separator, 8—gas products, 9—liquid products, 10—salt, 11—unloading, 12—drive unloaded valve, 13—importable gas valve, 14—importable water valve, 15—discharge water valve, 16—safety valve

Elman 网络数学模型为^[3]:

$$x(k) = f(w^1 x_c(k) + w^2 u(k-1))$$

$$x_c(k) = \alpha x_c(k-1) + x(k-1)$$

$$y(k) = g(w^3 x(k))$$

其中, 连接权 w^1 为联系单元与隐单元的连接权矩阵, w^2 为输入单元与隐单元的连接权矩阵, w^3 为隐单元与输出单元的连接权矩阵, $x_c(k)$ 和 $x(k)$ 分别表示联系单元与隐单元的输出, $y(k)$ 表示输出单元的输出, $0 \leq \alpha < 1$ 为自连接反馈增益因子, $g(\cdot)$ 为输出神经元的传递函数, 是中间输出的线性组合. $f(\cdot)$ 为中间层神经元的传递函数.

Elman 网络也采用 BP 算法进行权值修正, 学习指标函数采用误差平方和函数:

$$E(w) = \sum_{k=1}^n [y(w) - \tilde{y}(w)]^2$$

其中, \tilde{y} 为目标输出向量.

本文建立的 Elman 网络模型为 4-8-1 的单隐层网络模型. 数据在运算前采用 premmx 进行归一化处理到 $[-1, 1]$ 之间, 传递函数选取 tansig 函数. 训练函数选取最速下降梯度法 trainlm 函数, 误差要求为 0.0001, 其他性能函数取默认值. 经过 18 次迭代计算

表 1 试验结果 (训练集)

Table 1 Test results by training

No.	reaction temperature/°C	reaction pressure/MP	oxygen excess /again	residence time/s	removing COD /mg · L ⁻¹
1	420	24	4	30	94.9790
2	420	24	4	60	95.3040
3	420	24	4	90	98.2170
4	420	28	4	30	99.3020
5	420	28	4	60	99.3360
6	420	28	4	90	99.7630
7	420	28	4	120	99.8060
8	470	26	2	30	98.7350
9	470	26	2	90	99.0010
10	470	26	2	120	99.3580
11	470	24	4	30	98.2180
12	470	24	4	60	98.330
13	470	24	4	90	99.0250
14	470	24	4	120	99.5740
15	470	26	4	30	99.2830
16	470	26	4	60	99.390
17	470	26	4	90	99.470
18	470	26	4	120	99.6430
19	470	28	4	30	99.6280
20	470	28	4	60	99.6850
21	470	28	4	90	99.7750
22	470	28	4	120	99.8120
23	470	26	6	30	99.3380
24	470	26	6	60	99.4750
25	470	26	6	90	99.5210
26	470	26	6	120	99.7230
27	520	24	4	30	98.7840
28	520	24	4	60	99.3130
29	520	24	4	120	99.7410
30	520	28	4	30	99.7050
31	520	28	4	60	99.7230
32	520	28	4	90	99.7950
33	520	28	4	120	99.8420
34	570	26	2	30	99.10
35	570	26	2	60	99.2010
36	570	26	2	90	99.3280
37	570	26	2	120	99.3930
38	570	24	4	30	99.3210
39	570	24	4	60	99.5720
40	570	24	4	90	99.7250
41	570	24	4	120	99.8020
42	570	26	4	30	99.5730
43	570	26	4	60	99.7000
44	570	26	4	120	99.9310
45	570	28	4	30	99.9220
46	570	28	4	60	99.9280
47	570	28	4	90	99.9220
48	570	28	4	120	99.9550
48	570	26	6	30	99.5740
50	570	26	6	60	99.7430
51	570	26	6	90	99.8450
52	570	26	6	120	99.9400

表 2 试验结果(预测集)
Table 2 Test results by prediction

No.	exp.	pred. 1	erro 1	pred. 2	erro 2
53	99.3950	99.7181	-0.3231	98.5120	0.8830
54	98.9600	98.7766	0.1834	98.7400	0.2200
55	99.6850	99.5170	0.1680	99.0720	0.6130
56	99.8200	99.7904	0.0296	100.0560	-0.2360
MSE			0.0418		0.3149

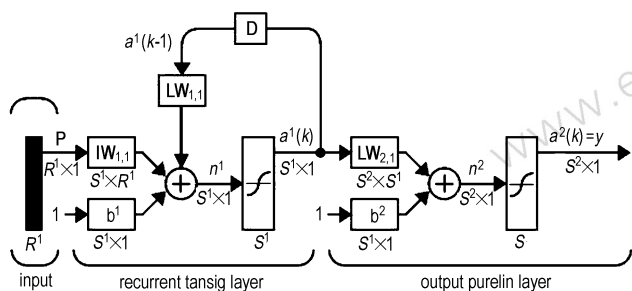


图 2 Elman 网络结构

Fig. 2 Structure of Elman

后,网络性能达到要求,网络停止训练。此时可用训练好的网络进行模拟预测。表 1 数据作为训练集,表 2 数据作为预测集,表 1 与表 2 均为同批试验数据,训练集与预测集随机选取。网络的预测结果(Pred1)与误差(Erro1)如表 2 所示。同时,将试验数据进行多元回归分析进行 COD 去除率预测,预测结果(Pred2)与误差(Erro2)见表 2。

由表 2 可以看出,神经网络预测的最大预测误差为 $-0.3231 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,最小误差为 $0.0296 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,均方差为 0.0418;回归分析计算的最大误差为 0.8830,最小误差为 0.2200,均方差为 0.3149。神经网络预测结果明显优于多元回归分析结果。

4 结 论

以反应温度、反应压力、停留时间及过氧量为主要考察目标,采用间歇式超临界水氧化试验装置对 DDNP 生产废水进行了处理。以此四个影响因素为输入,以 COD 去除率为输出建立了 Elman 神经网络预测模型。经过多次训练、筛选,最终确定 4-8-1 型结构的模型训练精度最高、时间最短。神经网络预测的均方差为 0.0418,优于多元回归分析结果(0.3149)。说明了神经网络预测模型可以用于超临界水氧化方法中 COD 的去除率预测,为实际的操作提供方便。

参考文献:

- [1] 劳允亮. 起爆药化学与工艺学[M]. 北京:北京理工大学出版社, 1997: 285 - 326. [2] Naval Weapon Support Center, Weapons Quality Engineering Center. Development of design parameters for an explosive contaminated wastewater system. NTIS No. AD-A1594/7/HDM 1985.
- [3] 韩力群. 神经网络教程[M]. 北京:北京邮电大学出版社, 2006. 12.
- [4] 王国栋,刘玉存. 应用神经网络预测炸药撞击敏感度[J]. 含能材料,2008,16(2): 167 - 174.
WANG Guo-dong, LIU Yu-cun. Predicting the impact sensitivity of explosives by artificial neural network[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2008, 16(2): 167 - 174.
- [5] 马忠亮,徐方亮,刘海燕,等. 基于神经网络和混合遗传算法的炸药爆速预测[J]. 含能材料, 2007, 15(6): 637 - 640.
MA Zhong-liang, XU Fang-liang, LIU Ha i-yan, et al. Predicting the detonating velocity of explosives based on artificial neural network and hybrid genetic algorithm[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2007, 15(6): 637 - 640.
- [6] 王芳,刘剑洪,田德余,等. 用神经网络法预估芳香族多硝基化合物生成焓[J]. 含能材料,2004,12(4): 207 - 213.
WANG Fang, LIU Hong-jian, TIAN De-yu, et al. Prediction of the enthalpy of formation for aromatic polynitro compounds with artificial neural network[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2004, 12(4): 207 - 213.
- [7] 马海乐,姚忠,吴守一. α -生育酚在超临界 CO_2 中溶解度神经网络模型的建立[J]. 江苏理工大学学报(自然科学版), 2000, 21(6): 23 - 25.
MA Hai-le, YAO Zhong, WU Shou-yi. Solubility neural networks model of α tocopherol in supercritical CO_2 [J]. Journal of Jiangsu University of Science and Technology, 2000, 21(6): 23 - 25.
- [8] 原华山,银建中,丁信伟. 神经网络技术在超临界流体密度预测中的应用[J]. 计算及与应用化学,2003,20(6): 848 - 850.
YUAN Hua-shan, YIN Jian-zhong, DING Xin-wei. Artificial neural networks application to the density calculations for supercritical fluids [J]. Computers and Applied Chemistry, 2003, 20(6): 848 - 850.
- [9] 廖海清,吴大可,陈树琳,等. 应用 BP 神经网络预测超临界 CO_2 的摩尔体积[J]. 贵州工业大学学报(自然科学版), 2003, 32(6): 65 - 67.
LIAO Hai-qing, WU Ke-da, CHEN Shu-lin, et al. Using BP neural network to predict the molar volume of SCF-CO_2 [J]. Journal of Guizhou University of Technology (Natural Science Edition), 2003, 32(6): 65 - 67.

Elman Model in Prediction of COD Removal Rate of Booster Explosive Wastewater

LIU Yu-cun¹, YU Guo-qiang¹, WANG Shao-hua², CHANG Shuang-jun¹

(1. College of Chemical Engineering and Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. China North Vehicle Research Institute, Beijing 100072, China)

Abstract: In order to predict the chemical oxygen demand (COD) removal rate of the diazodinitrophenol (DDNP) wastewater treated by supercritical water oxidation (SCWO), the HXDK-01-A intermittence type supercritical water oxidation device was used to dispose the actual industrial production wastewater, and the effects of reaction temperature, reaction pressure, residence time, oxygen excess on COD removal rate were studied. A single hidden layer Elman prediction model was established by using the reaction temperature, reaction pressure, residence time, oxygen excess as input variables, and using the COD removal rate as output. The MSE of the Elman model is 0.0418, the biggest error is -0.3231, and the least error is 0.0296, the MSE of the multiple regression is 0.3149, the biggest error is 0.8830, and the least error is 0.2200. The Elman neural network prediction results are better than that of multiple regression analysis. Results show that the Elman model can be adopted to predict the COD removal rate of the wastewater treated by SCWO.

Key words: environmental science; supercritical water oxidation; diazodinitrophenol (DDNP); Elman neural network; wastewater treatment

(上接 360 页)

Numerical Simulation of Array Heat Transfer of Chemical Microthruster

LIU Jian, YE Ying-hua, SHEN Rui-qi, HU Yan

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Based on the mechanism of heat transfer, a one-dimensional finite difference model describing combustion process and array heat transfer of chemical microthruster was established. With this model, the temperature growth process and temperature distribution of unit wall of epoxy resin, 7740[#] glass, microcrystal glass and silicon units filled with lead styphnate were obtained by numerical simulation. Results show that heat conductivity and combustion time of microthruster unit are the main factors affecting growth of temperature and integration level. Larger heat conductivity and longer combustion time lead to less microthruster unit on a same area. When heat conductivity increases by 100 - 1000 times, critical distance increases by 3.3 - 3.6 times, and when combustion time increases by 1 time, critical distance increases by 3 - 5 times. And critical distance is limited only in micron-size; silicon unit is 150 - 450 μm , and the other three types are 20 - 160 μm .

Key words: military chemistry; chemical microthruster; array; heat transfer; combustion time; numerical simulation