

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2022.06.002

硝基胍喷雾干燥过程连续计量加料技术*

梁金华 邓国栋 王伟斌 谢亮 王照轩

南京理工大学国家特种超细粉体工程技术研究中心(江苏南京,210094)

[摘要] 在硝基胍(NQ)喷雾干燥加料过程中,为实现连续、安全、均匀、稳定地计量加料,对NQ喷雾干燥加料系统开展在线浓度、流量与干量计量检测的试验研究。采集不同浓度下的NQ浆料与纯NQ光谱,对比不同预处理方法的优化效果,采用偏最小二乘法选择特征区域建立加料浓度模型,并对模型进行重复性验证。选择一阶导数加标准正态变量变换方法对原始光谱进行预处理,在 $6\ 857\sim 6\ 426\ \text{cm}^{-1}$ 和 $5\ 119\sim 4\ 257\ \text{cm}^{-1}$ 两个波段内建立NQ加料浓度的定量模型,校正和预测的决定系数(R_c^2 、 R_p^2)分别为0.992 7和0.987 0;校正和预测的均方根误差(R_{MSEC} 、 R_{MSEP})分别为0.256和0.340;对建立的校正模型进行外部验证,其检测浓度平均偏差为0.21%。研究了不同管道压力对直管型质量流量计流量测量的影响,确定最佳的进料压力范围;当管道压力在0.40~0.45 MPa范围内,流量检测误差均小于0.50%,满足质量流量计的检测要求;且在0.40 MPa时,流量测量误差最小,为0.37%。研究了NQ喷雾干燥在线连续计量加料系统在不同浓度、不同工作时间下的计量精度,该系统在6组不同浓度、10个不同工作时间下的干量计量误差均不大于1.00%,表明该系统可稳定、可靠地实现NQ在线连续干量计量。

[关键词] 硝基胍;喷雾干燥;浓度;流量;计量

[分类号] TJ55;TQ560.6

Continuous Metering and Feeding Technology in Nitroguanidine Spray Drying Process

LIANG Jinhua, DENG Guodong, WANG Weibin, XIE Liang, WANG Zhaoxuan

National Special Superfine Powder Engineering Research Center, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] To ensure continuous, safe, uniform and stable metering and feeding of nitroguanidine (NQ) in the spray drying process, experimental study on online measurement of concentration, flow and dry volume of NQ spray drying feeding system was carried out. The spectra of NQ slurry and pure NQ with different concentrations were collected, and the optimization effect of different pretreatment methods was compared. Partial least square (PLS) was used to develop the feeding concentration model based on specific spectral intervals, and repeatability of the developed model was validated. First-derivative add standard normal variate transformation was selected to preprocess the raw spectra, and the wavebands over the ranges from $6\ 857\ \text{cm}^{-1}$ to $6\ 426\ \text{cm}^{-1}$ and $5\ 119\ \text{cm}^{-1}$ to $4\ 257\ \text{cm}^{-1}$ were used to construct the quantitative model of NQ feeding concentration. Determination coefficient of correction and prediction (R_c^2 and R_p^2) of the developed model are 0.992 7 and 0.987 0, respectively. Root mean square error of corrected and predicted (R_{MSEC} and R_{MSEP}) of the developed model are 0.256 and 0.340, respectively. The established calibration model was externally verified, and average deviation of the detected concentration was 0.21%. The influence of different pipe pressures on the flow test results of the straight pipe type mass flowmeter was studied, and the optimal range of feed pressure was determined. When the pipeline pressure is within 0.40-0.45 MPa, the flow measurement error is less than 0.50%, which meets the detection requirements of the mass flowmeter. At 0.40 MPa, the flow measurement error is the minimum, 0.37%. Measuring accuracy of NQ spray drying online continuous metering feeding system under different concentrations and working hours was studied. Dry metering error of this system under 6 groups of different concentrations and 10 different working hours is no more than 1.00%, which shows that the system can stably and reliably realize NQ online continuous dry metering.

[KEYWORDS] nitroguanidine; spray drying; concentration; flow; measurement

* 收稿日期:2022-06-02

基金项目:国防火炸药科研专项项目

第一作者:梁金华(1997-),男,硕士研究生,主要从事复合含能材料的制备及性能研究。E-mail:771002208@qq.com

通信作者:邓国栋(1965-),男,副研究员,主要从事复合含能材料的制备及性能研究。E-mail:13505196092@163.com

引言

硝基胍简称 NQ, 为一种白色棒状或针状晶体炸药, 是硝化纤维火药以及固体火箭推进剂的重要组分^[1], 在发射药、钝感炸药等军工领域得到广泛应用^[2-3]。NQ 转晶后的干燥处理过程非常关键。而传统的 NQ 箱式干燥生产工艺存在生产过程间断、人为工序繁琐、安全性差、效率低下、环境恶劣等问题。干燥过程中易发生结块, 致使管道堵塞; 且在分散过程中, 容易产生粉尘, 不仅污染空气, 且易引发安全事故。为满足我国当下的工艺生产要求, 迫切需要开发一种安全、高效、连续的 NQ 干燥生产工艺来取代传统 NQ 干燥方式。

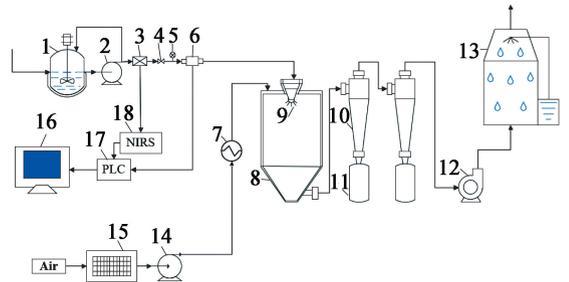
工业上检测 NQ 浆料浓度的方法通常是从其生产线采集样品, 经过滤、干燥后, 根据干燥前、后的质量差计算浓度。而近红外光谱技术因分析检测时间短、操作简单、无破坏性、准确度高、成本低等优点, 在化学分析领域得到广泛应用。该方法既可用于定量分析, 也可用于定性分析, 已被广泛应用于食品、石油、医药、高能材料等领域^[4-8]。如 Wang 等^[9]利用近红外检测技术对 2,4,6-三硝基甲苯 (TNT) 爆炸进行检测; Su 等^[10]采用近红外光谱法定量检测高聚物黏结炸药中的成分。

而工业上对管道流体流量的检测一般通过流量计来实现。其中, 直管型质量流量计具有测量范围广、量程宽、精度高等优点, 被广泛应用于工业中^[11]。传统的质量流量计多为弯管型结构, 占地面积大, 安装要求高, 压力损失较大; 而直管型质量流量计不同于弯管型质量流量计, 不易积存气体, 安装、维修、清洗方便, 不受外界工业振动频率的干扰, 具有较高的精度和较好的重复性^[12]。直管型质量流量计在检测流体质量流量的同时, 也可实现对流体的体积流量、密度的测量, 适用于 NQ 浆料的流量检测。

目前, 关于运用近红外光谱分析技术与直管型质量流量计相结合, 实现在线连续测量加料浓度、流量以及干量计量的文献相对较少。基于 NQ 喷雾干燥连续计量加料系统进行研究, 主要分为以下 3 个部分: 将近红外光谱分析技术与偏最小二乘法 (PLS) 相结合, 实现在线连续测量 NQ 加料浓度; 利用直管型质量流量计, 实现对 NQ 浆料的在线连续流量检测; 确定最佳的进料压力范围, 以及对该喷雾干燥加料系统干量计量检测精度进行研究, 以实现 NQ 喷雾干燥加料过程的在线连续检测。

1 NQ 喷雾干燥连续计量工艺流程

通过 NQ 喷雾干燥过程中的连续计量加料技术研究, 研制出 NQ 喷雾干燥在线连续计量加料系统, 使生产过程更加安全化、连续化、自动化, 提高了 NQ 生产效率。如图 1 所示, 粗制的 NQ 以一定的进料速度加入到储存罐中, 与水混合均匀后, 在浆料泵的作用下输送至干燥塔干燥; NQ 浆料在雾化喷头作用下分散成小液滴, 再经塔中热空气的作用进行干燥。最后, 得到含水率 (质量分数约 0.3%) 极低的细制 NQ 产品。在喷雾干燥过程中, NQ 质量流量的大小会影响到计量值的准确性。当 NQ 浆料浓度过高时, 会使管道堵塞, 影响正常工作; 当 NQ 浓度较低时, 会使系统整体能耗增加。因此, 需要对 NQ 浆料的质量流量与浓度进行控制, 保证加料过程中 NQ 浆料的加料浓度、质量流量在合理范围内。



1 - 储存罐; 2 - 浆料泵; 3 - 近红外探测器;
4 - 阀门; 5 - 压力表; 6 - 直管型质量流量计;
7 - 加热器; 8 - 干燥塔; 9 - 雾化喷头; 10 - 旋风分离器; 11 - 装料桶; 12 - 鼓风机; 13 - 水膜分离器; 14 - 鼓风机; 15 - 空气过滤器; 16 - 电脑; 17 - PLC 数据处理器; 18 - 近红外光谱仪。

图 1 NQ 连续计量喷雾干燥工艺流程

Fig. 1 NQ continuous metering spray drying process

2 NQ 加料浓度在线检测

2.1 NQ 加料浓度试验仪器

NQ 加料浓度检测试验基于某军工厂的 NQ 喷雾干燥在线连续计量加料装置开展研究。试验中所用的 NQ 由该军工厂提供。如表 1 所示, 所需的试验仪器可实现 NQ 加料浓度的在线检测。

2.2 NQ 传统加料浓度检测方法

试验中, 对 NQ 加料浓度进行参考分析的方法是干燥法。首先, 从管道中采集 1 000 mL 的 NQ 浆料样品并称重, 记 M_1 , 然后, 将 NQ 浆料置于离心过滤器中脱水 15 min; 再将脱水后的 NQ 置于 95 °C 水

表1 NQ加料浓度在线检测试验仪器

Tab.1 Online testing instruments for NQ feeding concentration

名称	厂家	型号
近红外光谱仪	美国 Thermofisher 公司	Antaris II
电动搅拌机	国叶拓仪器有限公司	JJ-1
浆料泵	南京蓝水泵业有限公司	WZB100
离心过滤器	中国赫莱西设备有限公司	TD5-1
电子秤	南京精久电子衡器公司	KSDH
水浴烘箱	南京理工大学机电设备厂	AHX-863

浴烘箱中干燥 3 h;最后,收集并称量 NQ,记 M_2 。根据干燥前、后的 M_1 、 M_2 ,即可计算每个 NQ 浆料样品的浓度,以此来判断近红外光谱法测定 NQ 加料浓度的误差。计算公式为

$$w = \frac{M_2}{M_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: w 为 NQ 浆料样品的质量分数。

2.3 NQ 加料浓度检测前准备

配置不同浓度的 NQ 浆料样品。将 NQ 浆料置于储存罐中搅拌 10 min 后,进行连续喷雾干燥。在搅拌过程中,保持电动搅拌机以 50 r/min 的转速进行搅拌,使相应样品的质量分数控制在 15%~25% 之间,包括所有待测质量分数。共制备 100 个样品,其中 80 个作为校正集来建立 NQ 加料质量分数的定量模型,其余 20 个作为预测集来评价模型的性能。NQ 浆料样品质量分数见表 2。

表2 NQ 浆料加料样品质量分数

Tab.2 Feeding concentration of NQ slurry samples

样本	数量	w_{\min} /%	w_{\max} /%	\bar{w} /%
校正集	80	15.00	25.00	20.00
预测集	20	15.10	24.60	19.85

2.4 近红外光谱(NIR)法检测NQ加料浓度

试验中,近红外光谱仪预热 30 min 后,使用积分球漫反射模式采集 NQ 浆料的近红外光谱。采集波段为 10 000~4 000 cm^{-1} ,分辨率是 16 cm^{-1} 。在喷雾连续干燥过程中,保持 NQ 浆料在管道中稳定流动。对每个浓度的 NQ 样品重复扫描 5 次,剔除差异较大的光谱,取平均光谱进行分析、建模。每次用时约 20 s。数据建模分析使用软件 The Unscrambler X 10.4 处理。NQ 浆料样品的原始近红外光谱如图 2 所示。

2.5 NQ 加料浓度模型的建立与评价

近红外光谱主要是由分子振动的非谐性使分

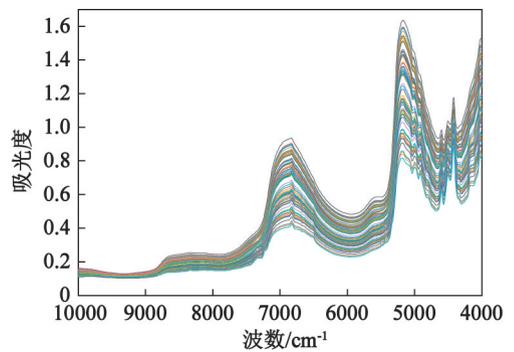


图2 NQ 浆料样品的原始近红外光谱

Fig.2 Raw NIR spectrum of NQ slurry samples

子振动从基态向高能级跃迁时产生的,主要反映的是含氢基团 $x-H$ (如 $C-H$ 、 $N-H$ 、 $O-H$) 振动的倍频和合频吸收。对比分析 NQ、NQ 浆料近红外光谱上的吸收峰,建立 NQ 加料浓度模型,如图 3 所示。

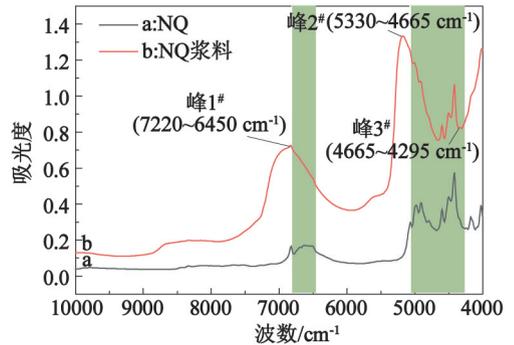


图3 NQ 与 NQ 浆料的原始近红外光谱

Fig.3 Raw NIR spectrum of NQ and NQ slurry

由图 3 可知,a 是 NQ 的近红外光谱,NQ 的两个主要吸收峰位于 6 857~6 426 cm^{-1} 和 5 119~4 257 cm^{-1} 。其中,前者为 NQ 中 $N-H$ 的不对称和对称拉伸振动的第一泛音区域;后者为 NQ 中 $N-H$ 的拉伸和弯曲振动的组合。图 3 中,b 为 NQ 浆料的光谱,其中 7 220~6 450 cm^{-1} (峰 1#)、5 330~4 665 cm^{-1} (峰 2#) 和 4 665~4 295 cm^{-1} (峰 3#) 处为 3 个主要吸收峰。峰 1# 与水分子的对称和不对称拉伸振动有关;峰 2# 则与水分子的不对称拉伸和弯曲振动有关;而峰 3# 是 NQ 中 $N-H$ 的振动组合。由于水具有较强的近红外吸收性能,且在 NQ 浆料中占比较大,从而使 NQ 的化学特征减弱^[13]。但仍可观察到位于 6 857~6 426 cm^{-1} 和 5 119~4 677 cm^{-1} 两处的光谱间隔。因此,可以对 6 857~6 426 cm^{-1} 处和 5 119~4 257 cm^{-1} 处进行建模分析。

为提高模型质量,在建立 NQ 加料浓度模型前,需要使用化学计量学方法对 NQ 浆料样品的原始近红外光谱进行预处理^[14-15]。表 3 为不同预处理方

表 3 不同预处理方法下的模型性能比较

Tab. 3 Performance comparison of the model under different preprocessing methods

预处理方法	主因子数	校正标准偏差	决定系数	R_{PD}
一阶导数	7	0.327	0.988	9.1
二阶导数	6	0.358	0.986	8.3
标准正态变量变换	8	0.222	0.994	12.9
多元散射校正	8	0.409	0.981	7.3
一阶导数加标准正态变量变换	8	0.206	0.995	14.1
归一化	8	0.374	0.984	8.0

法下的模型性能比较。常用的近红外光谱预处理方法包括求导、标准正态变量变换^[16-17]、多元散射校正、归一化等。其中,导数处理后的光谱可有效消除基线和其他背景的干扰;标准正态变量变换可消除光程变化、表面散射对 NIR 漫反射光谱的影响;归一化可校正由微小光程差异引起的光谱变化等。

由表 3 可知:经一阶导数加标准正态变量变换方法对光谱预处理后的校正标准偏差最小,为 0.206;验证集标准偏差与预测标准偏差的比值 R_{PD} 最大,为 14.1。因此,选择一阶导数加标准正态变量变换方法对近红外光谱进行预处理。

图 4 是使用预测集样本进行的外部验证,对所开发模型的性能进行评估,表明近红外光谱的预测值与传统测量值之间具有良好的一致性。通过校正和预测的决定系数 (R_C^2 、 R_P^2)、校正和预测的均方根误差 (R_{MSEC} 、 R_{MSEP}) 来评估模型预测的准确性。由表 4 可知,校正模型的 R_C^2 为 0.992 7,预测模型的 R_P^2 为 0.987 0,两者均接近 1。校正模型的 R_{MSEC} 为 0.256,预测模型的 R_{MSEP} 为 0.340,两者较低,且模型的 R_{PD} 分别为 11.70 和 8.77。通常情况下,当 $R_{PD} > 5$

表 4 NQ 样品的 PLS 模型结果

Tab. 4 PLS model results of NQ samples

校正模型			预测模型		
R_C^2	R_{MSEC}	R_{PD}	R_P^2	R_{MSEP}	R_{PD}
0.992 7	0.256	11.70	0.987 0	0.340	8.77

时,可认为所建立的模型是可靠的。这些结果表明,近红外光谱法建立的模型可用于 NQ 浆料的浓度预测,且预测结果稳定可靠。

2.6 NQ 加料浓度检测结果与分析

制备 20 个加料浓度在建模范围内的 NQ 浆料样品,用于进一步验证用已建立的近红外光谱模型测量 NQ 加料浓度的可行性。在与之前建模分析过程相同的条件下,用近红外光谱法对每个样品进行 5 次光谱采集,以 5 次测量结果的平均值作为检测结果,如表 5 所示。近红外光谱测量值与传统测量值的平均偏差为 0.21%,且每个样品的相对偏差均小于 0.50%,表明 NQ 加料浓度的检测结果与真实值很接近,且所建立的加料浓度模型具有较好的重

表 5 近红外光谱法对 NQ 加料质量分数的检测结果

Tab. 5 Test results of NQ feeding concentration by NIR spectroscopy

样品批次	质量分数		相对偏差 %
	NIR 测量	传统测量	
1 [#]	15.19	15.43	0.32
2 [#]	15.67	15.82	0.20
3 [#]	16.18	16.08	0.17
4 [#]	16.56	16.51	0.17
5 [#]	17.14	17.27	0.21
6 [#]	17.69	18.02	0.32
7 [#]	18.15	18.35	0.22
8 [#]	18.68	18.74	0.15
9 [#]	19.13	19.10	0.12
10 [#]	19.67	19.86	0.16
11 [#]	20.05	20.04	0.27
12 [#]	20.57	20.59	0.29
13 [#]	21.05	21.00	0.33
14 [#]	21.54	21.42	0.37
15 [#]	22.17	21.74	0.11
16 [#]	22.67	22.70	0.13
17 [#]	23.06	23.18	0.14
18 [#]	23.48	23.14	0.13
19 [#]	24.22	24.12	0.18
20 [#]	24.63	24.62	0.26
平均值	19.88	19.89	0.21

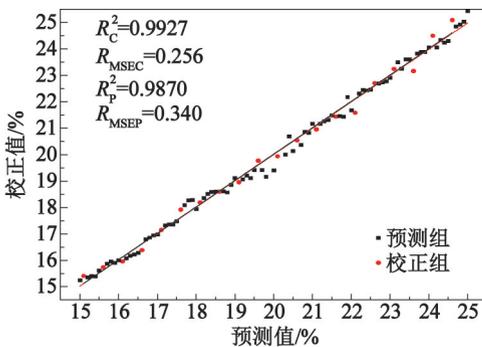


图 4 NQ 加料浓度的校正值与预测值相关图

Fig. 4 Corrected values and predicted values of NQ feeding concentration

复性和可靠性,能够满足在线测量 NQ 加料浓度的要求。

3 NQ 加料流量在线检测

3.1 试验仪器

NQ 加料流量检测试验是基于某军工厂的 NQ 喷雾干燥在线连续计量加料装置开展的。试验中,所用的 NQ 由该军工厂提供。所需的流量测量仪器如表 6 所示。

表 6 NQ 加料流量在线检测所用仪器

Tab. 6 Instruments for online detection of NQ feeding flow

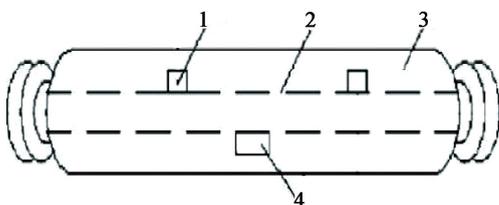
名称	厂家	型号
直管型质量流量计	德国 Krohne 公司	Optimass 7300 CT15
压力表	上海亭山仪表厂	YTP-100MG
浆料泵	南京蓝水泵业有限公司	WZB100
电子秤	南京精久电子衡器公司	KSDH
PLC 数据处理器	太原时代领航科技公司	非标

3.2 直管型质量流量计测量原理

图 5 为直管型质量流量计的原理。当流体流经直管型质量流量计时,会在激振器的作用下发生振动,管中的流体在科氏力的作用下对测量管产生一个作用力,使得以测量管的中间横截面的任意两个对称位置处的振动产生相位差。在测量管中心处对称安装两个拾振器,取两个拾振器在测量管受迫振动时的相位差,即可计算出流体的质量流量 Q_m ^[18],计算公式为

$$Q_m = \frac{EI}{2\omega f(x)} \tan \beta. \quad (2)$$

式中: E 为测量管的弹性模量; I 为测量管的截面惯性矩; ω 为测量管振动的圆频率; $f(x)$ 为仅与拾振器位置有关的参数; β 为两个拾振器的相位差。



1 - 拾振器; 2 - 测量管; 3 - 保护壳; 4 - 激振器。

图 5 直管型质量流量计结构图

Fig. 5 Structure diagram of straight pipe type mass flowmeter

3.3 管道压力对质量流量计检测结果的影响

质量流量计进口端的流体介质压力对流量检测的准确性有一定的影响^[19]。为确定 NQ 流量检测过程中最佳的流体压力范围,参照图 1, NQ 浆料在储存罐中被混合均匀后,从罐底部放出浆料,打开浆料泵,使 NQ 浆料经直管型质量流量计后输送至干燥塔,干燥。通过阀门调节管道中的流体压力。待压力稳定后,记录压力表对应的数值与数据处理系统(PLC)上显示的质量流量数值,并将仪器测量值与实际流量作对比,确定最佳的 NQ 进料压力。

在检测过程中,当阀门开到最大时,直管型质量流量计的进口端压力为 0.45 MPa。本试验中,分 8 个批次进行流量检测试验,各批次除管道压力不同外,其余检测条件均相同,对应进口端的压力分别在 0.10、0.15、0.20、0.25、0.30、0.35、0.40、0.45 MPa 下进行,结果见表 7。

表 7 不同管道压力下 NQ 浆料流量检测结果

Tab. 7 Test results of NQ slurry flow under different pipe pressures

批次	压力/MPa	实际流量/(kg·min ⁻¹)	测量流量/(kg·min ⁻¹)	相对误差/%
1 [#]	0.10	8.58	8.21	4.31
2 [#]	0.15	9.80	9.42	3.88
3 [#]	0.20	10.69	11.03	3.18
4 [#]	0.25	11.54	11.29	2.17
5 [#]	0.30	12.46	12.65	1.52
6 [#]	0.35	12.85	12.93	0.62
7 [#]	0.40	13.69	13.74	0.37
8 [#]	0.45	15.48	15.41	0.45

由表 7 可知,对 NQ 浆料进行流量在线检测时,当管道压力小于 0.40 MPa 时, NQ 浆料中产生的气泡影响到直管型质量流量计的检测精度,使得检测误差较大;当管道压力大于 0.40 MPa 时,流量检测的相对误差均小于 0.5%,满足工业上质量流量计的检测要求,且在 0.40 MPa 下流量检测的误差为 0.37%。所以,可选用直管型质量流量计用于 NQ 喷雾干燥在线连续计量加料系统。为确保系统的精确性、稳定性,调节管道压力在 0.40~0.45 MPa 范围内,以减少管道压力带来的误差。

4 NQ 干量计量在线检测

4.1 干量计量检测方法

在 NQ 喷雾干燥连续计量加料系统中, NQ 浆料

经直管型质量流量计的流量数据信号与近红外光谱仪的光谱数据信号经 PLC 处理后,可得到 NQ 浆料的瞬时质量流量 Q_m 与 NQ 浆料的质量分数 C_m ,然后将计算 NQ 干量的公式编程到 PLC 中,利用 PLC 对 Q_m 、 C_m 进行数据处理分析,即可得到此系统中的 NQ 浆料中 NQ 的瞬时干量 M_s 。瞬时干量计算公式为

$$M_s = Q_m C_m \quad (3)$$

式中: Q_m (kg/min)、 C_m (%) 为实际测量值。 M_s 为测量的 NQ 瞬时干量, kg/min。

再对时间进行积分,可计算相应 t 时间段内 NQ 的累计干量 M_L (kg), 计算公式为

$$M_L = \int_0^t M_s(t) dt \quad (4)$$

最后,将计量结果显示于电脑界面上。

4.2 NQ 干量计量装置对 NQ 加料计量的影响

为验证 NQ 喷雾干燥在线连续计量加料系统对不同浓度的 NQ 浆料在线连续干量计量的准确性,对不同浓度的 NQ 浆料进行干量计量试验。称取 100 kg 水分质量分数为 21.6% 的 NQ 原料,则其 NQ 的实际干量为 78.4 kg。控制管道压力在 0.40~0.45 MPa 范围内,分 6 个批次进行干量计量试验,各批次浆料对应的 NQ 质量分数为 20%、21%、22%、23%、24%、25%,记录各批次的检测干量,并与实际干量进行对比分析,结果见表 8。

表 8 不同加料浓度时 NQ 浆料的干量计量结果

Tab. 8 Dry mass measurement results of NQ slurry with different feeding concentrations

批次	NQ 质量分数/%	检测干量/kg	实际干量/kg	相对误差/%
1 [#]	20	77.97	78.40	0.55
2 [#]	21	77.88	78.40	0.66
3 [#]	22	78.73	78.40	0.42
4 [#]	23	78.02	78.40	0.48
5 [#]	24	78.85	78.40	0.57
6 [#]	25	78.83	78.40	0.55

为验证 NQ 喷雾干燥在线连续计量加料系统在干量计量过程中的准确性,称取 200 kg 的 NQ 原材料,配置成质量分数约为 22% 的 NQ 浆料,调节管道压力在 0.40~0.45 MPa 范围内,分 10 个批次进行计量检测。各批次经 t 时间段后,取出计量系统内的 NQ 浆料,进行离心脱水、干燥、称重,并对干燥后的 NQ 测定水分含量,即可得到相应批次 t 时间段计量系统中 NQ 的实际干量;将测定的 NQ 干量与实际干量进行对比分析。各批次对应的时间段分别为

10、20、30、40、50、60、90、120、150、180 min,结果见表 9。

表 9 不同时间段 NQ 浆料的干量计量结果

Tab. 9 Dry mass measurement results of NQ slurry in different time periods

时间段/min	检测干量/kg	实际干量/kg	绝对误差/kg	相对误差/%
10	16.45	16.56	-0.11	0.66
20	31.97	32.13	-0.16	0.50
30	49.38	49.03	+0.35	0.71
40	64.80	65.26	-0.46	0.70
50	82.27	81.73	+0.54	0.66
60	98.67	98.14	+0.53	0.54
90	148.97	149.78	-0.81	0.54
120	199.46	198.92	+0.54	0.27
150	247.36	246.25	+1.11	0.45
180	298.11	296.84	+1.27	0.43

由表 8、表 9 可知,该试验条件下,通过 NQ 在线连续计量系统对不同浓度的 NQ 浆料进行在线连续干量计量,以及对 22% (质量分数) 的 NQ 浆料开始计量试验后的 10 个时间段内的干量计量结果进行分析,其干量计量的相对误差结果均不大于 1.00%,满足计量检测精度的要求。表明所设计的 NQ 在线连续计量系统可实现 NQ 干量的精确计量。

综上,所设计的 NQ 喷雾干燥在线连续计量加料系统,通过 PLC 数据处理器可实现对近红外光谱仪、直管型质量流量计的数据信号处理,将处理结果显示于电脑界面上。通过一系列试验,表明所设计的 NQ 喷雾干燥加料系统能够在线连续地实现 NQ 浆料浓度、流量以及干量计量的检测,可应用于 NQ 喷雾干燥加料工艺。

5 结 论

1) 在 NQ 喷雾干燥在线连续计量加料过程中,以近红外光谱法快速测定 NQ 加料浓度。对 NQ 样品的原始近红外光谱进行一阶导数加标准正态变量变换处理。基于 $6\ 857 \sim 6\ 426\ \text{cm}^{-1}$ 和 $5\ 119 \sim 4\ 257\ \text{cm}^{-1}$ 两个光谱范围,采用 PLS 方法建立 NQ 加料浓度的定量模型,模型预测偏差 R_{MSEP} 为 0.340, R_{PD} 为 8.77。用建立好的加料浓度模型对预测集样本进行浓度预测,近红外测量值与传统测量值的平均偏差为 0.21%。表明所建立的模型具有良好的预测性能,可用于定量分析。

2) 针对 NQ 喷雾干燥在线连续计量加料, 选用直管型质量流量计测量 NQ 浆料的质量流量, 研究了管道压力对流量检测的影响。通过阀门调节管道压力, 当管道压力在 0.40~0.45 MPa 范围内, 流量检测误差小于 0.50%, 能满足质量流量计的检测要求。

3) 对 NQ 喷雾干燥在线连续计量加料系统在不同情况下的干量计量精度进行试验研究, 6 组不同浓度的 NQ 浆料瞬时干量计量误差以及 22% (质量分数) 的 NQ 浆料在 10 个时间段的累计干量计量相对误差均不大于 1.00%, 表明该 NQ 喷雾干燥干量在线连续计量系统可准确、稳定地实现 NQ 在线精确干量计量。

参 考 文 献

- [1] 周诚, 陈智群, 黄新萍, 等. 硝基胍标准物质的制备及其均匀性和稳定性研究 [J]. 化学分析计量, 2009, 18(5): 4-6.
ZHOU C, CHEN Z Q, HUANG X P, et al. Preparation of reference material of NQ and study of its homogeneity and stability [J]. Chemichimetry, 2009, 18 (5): 4-6.
- [2] DAGLEY I J, KONY M, WALKER G. Properties and impact sensitiveness of cyclic nitramine explosives containing nitroguanidine groups [J]. Journal of Energetic Materials, 1995, 13(1/2): 35-56.
- [3] 魏学涛, 赵颖, 李乃勤, 等. 新型硝基胍发射药研究 [J]. 火炸药学报, 2001(4): 34-35, 36.
WEI X T, ZHAO Y, LI N Q, et al. The study on a new kind of nitroguanidine propellant [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2001 (4): 34-35, 36.
- [4] GRASSI S, ALAMPRESE C. Advances in NIR spectroscopy applied to process analytical technology in food industries [J]. Current Opinion in Food Science, 2018, 22: 17-21.
- [5] YU H J, DU W L, LANG Z Q, et al. A novel integrated approach to characterization of petroleum naphtha properties from near-infrared spectroscopy [J]. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 2021, 70: 1-13.
- [6] BEC K B, GRABSKA J, HUCK C W. NIR spectroscopy of natural medicines supported by novel instrumentation and methods for data analysis and interpretation [J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2021, 193: 113686.
- [7] CUNHA C L, TORRES A R, LUNA A S. Multivariate regression models obtained from near-infrared spectroscopy data for prediction of the physical properties of biodiesel and its blends [J]. Fuel, 2020, 261: 116344.
- [8] AL-HARRASI A, REHMAN N U, MABOOD F, et al. Application of NIRS coupled with PLS regression as a rapid, non-destructive alternative method for quantification of KBA in *Boswellia sacra* [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2017, 184: 277-285.
- [9] WANG J. Near infrared optical biosensor based on peptide functionalized single-walled carbon nanotubes hybrids for 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) explosive detection [J]. Analytical Biochemistry, 2018, 550: 49-53.
- [10] SU P F, LIANG W H, ZHANG G, et al. Quantitative detection of components in polymer-bonded explosives through near-infrared spectroscopy with partial least square regression [J]. ACS Omega, 2021, 6: 23163-23169.
- [11] PAWLAS G, GARNETT R, STACK C. Fluid-structure interaction analysis of a Coriolis mass flowmeter [C]// 23rd Fluid Dynamics, Plasmadynamics, and Lasers Conference. Orlando, FL, U S: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1993.
- [12] 黄以细, 唐军, 林愉. 单直管型科氏质量流量计的力学模型研究 [J]. 科技广场, 2007(3): 11-14.
HUANG Y X, TANG J, LIN Y. Study of mechanical model of linear tube coriolis mass flow meter [J]. Science Mosaic, 2007 (3): 11-14.
- [13] ZHANG G, WANG Y, WANG W, et al. Rapid online determination of feed concentration in nitroguanidine spray drying process by near infrared spectroscopy [J]. Infrared Physics & Technology, 2020, 109: 103432.
- [14] XU L, ZHOU Y P, TANG L J, et al. Ensemble preprocessing of near-infrared (NIR) spectra for multivariate calibration [J]. Analytica Chimica Acta, 2008, 616 (2): 138-143.
- [15] HU R, ZHANG L X, YU Z Y, et al. Optimization of soluble solids content prediction models in 'Hami' melons by means of Vis-NIR spectroscopy and chemometric tools [J]. Infrared Physics & Technology, 2019, 102: 102999.
- [16] DHANOA M S, LISTER S J, SANDERSON R, et al. The link between multiplicative scatter correction (MSC) and standard normal variate (SNV) transformations of NIR spectra [J]. Journal of Near Infrared Spectroscopy, 1994, 2(1): 43-47.
- [17] ISAKSSON T, NAE S T. The effect of multiplicative scatter correction (MSC) and linearity improvement in NIR spectroscopy [J]. Applied Spectroscopy, 1988, 42(7): 1273-1284.

