

文章编号:1671-6833(2003)02-0019-03

# 三聚氰酸在水中溶解度的测定与关联

任保增, 李 晨, 袁晓亮, 李伟然, 雒廷亮

( 郑州大学化工学院, 河南 郑州 450002)

**摘 要:** 采用平衡法, 测定三聚氰酸在水中的溶解度, 其数据用 Apelblat 溶解度方程关联的结果为  $\ln x = -474.8025 + \frac{18\,932.949}{T} + 70.751 \ln T$ , 计算值与实验值、文献值间的平均相对误差为 1.28%。以温度为输入矢量、溶解度为输出矢量, 建立 RBF 神经网络, 结果表明, RBF 神经网络进行函数逼近可实现网络的快速收敛, 训练集平均误差为 0.81%, 测试集平均误差为 1.64%。因此, 所建立的 RBF 人工神经网络模型对三聚氰酸-水体系在 283.15~363.15 K 间是适用的。

**关键词:** 三聚氰酸; RBF 神经网络; 溶解度; 模型

**中图分类号:** TQ 031.1

**文献标识码:** A

## 0 引言

三聚氰胺(2,4,6-三氨基-1,3,5-三嗪)是一种重要的化工原料, 广泛应用于制造工程塑料、涂料、耐热容器、食品用具、防火剂及纺织品和纸张处理中等。三聚氰酸(2,4,6-三羟基-1,3,5-三嗪)也是一种重要的化工原料, 主要用于合成新型漂白剂、树脂、抗氧剂、涂料、除草剂和金属氰化缓蚀剂等。目前, 三聚氰胺、三聚氰酸生产的主要方法为尿素法。尿素法生产三聚氰胺过程中会排出大量的固体废物, 其主要成分为三聚氰胺、三聚氰酸二酰胺、三聚氰酸一酰胺、三聚氰酸、助滤剂等<sup>[1]</sup>; 尿素法生产三聚氰酸过程中普遍采用加酸精制, 会产生大量的废酸。随着全社会对环保工作的重视, 保护环境和资源化利用固体废物, 日益受到人们的关注。

溶剂溶解结晶分离是实现固体混合物中各成分分离的有效方法, 可以实现产品的提纯和废弃物中价值成分的分离回收。此法需要准确完整的溶解度数据, 然而关于三聚氰酸溶解度的实验数据较少, 为此, 本文较为系统地实验测定了不同温度下三聚氰酸在水中的溶解度, 利用 Apelblat 溶解度方程进行了关联, 并对径向基函数神经网络进行了模拟。

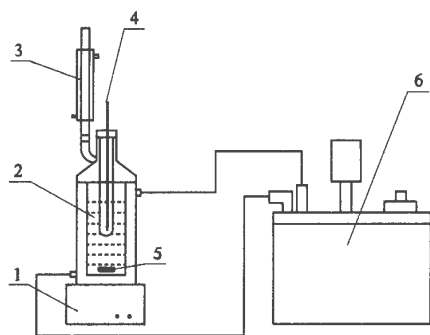
## 1 实验部分

### 1.1 实验原料及分析仪器

三聚氰酸, 化学纯, 含量  $\geq 98\%$  (质量分数), 因其纯度较低, 实验前进行了精制, 方法是: 加热将三聚氰酸溶解于水, 趁热过滤, 然后于 80℃ 下减压蒸发和干燥, 最终含量可达到 99.6% (质量分数)。水为本实验室用蒸馏水加高锰酸钾处理后二次蒸馏水; UV-2102 PC 型紫外可见分光光度计, 上海合利仪器有限公司制造。

### 1.2 实验装置

实验装置如图 1 所示。



1—磁力搅拌器; 2—溶解釜; 3—冷凝管;  
4—温度计; 5—搅拌转子; 6—超级恒温水浴

图 1 溶解度测定装置示意图

Fig. 1 The scheme of solubility determination

收稿日期: 2003-01-25; 修订日期: 2003-03-20

基金项目: 1999 年度河南省杰出青年科学基金资助项目(9909)

作者简介: 任保增(1962-), 男, 河南省新野县人, 郑州大学副教授, 博士, 主要从事绿色过程工程与清洁生产技术方案的研究工作。

1.3 溶解度的测定

由于三聚氰酸在水中的溶解速度较慢,达到平衡的时间较长,本实验采用平衡法.平衡法是被测物系温度一定,充分搅拌使固液两相达到平衡,静置,待固相彻底沉降后,利用化学的或物理的方法分析上层清液的组成,从而得到体系的溶解度.三聚氰酸对波长为 215 nm 的光具有较大的吸收<sup>[3]</sup>,实验表明,三聚氰酸的水溶液浓度为  $1.678\times 10^{-5}\%$ ~ $8.390\times 10^{-5}\%$  时,光的波长在 215~220 nm 范围内,浓度与吸光度之间有很好的直线关系,可以用分光光度法来准确地测定溶液的浓度.

按图 1 连接好实验装置,将一定量的水加入

带夹套的溶解釜(120 mL)中,然后再加入过量的三聚氰酸.夹套中通循环水,循环水来自超级恒温水浴(控温精度 $\pm 0.05\text{ K}$ ).开启磁力搅拌器使固液两相充分混合,三聚氰酸在一定的温度下缓慢溶解.40 h 后停止搅拌,恒温静置 5 h,待体系中的固体颗粒完全沉降后,取三份等量的溶液,稀释至一定的浓度,用紫外-可见分光光度计分析其浓度.若三份样品的浓度值相差较大,相对于平均值的相对误差 $\geq 2.0\%$ ,继续搅拌 5 h,静置使颗粒彻底沉降后再行分析.

实验测定出的三聚氰胺在不同温度下的溶解度数据如表 1 所示.表 1 中同时也列出了文献[3]提供的三聚氰酸在水中的溶解度数据.

表 1 不同温度下三聚氰酸在水中的溶解度

Tab.1 Solubility values of cyanuric acid in water at different temperatures

$T/\text{K}$	$x$	$x_{\text{cal}}$	$\text{RD}_1/\%$	ANNS	$\text{RD}_2/\%$
301.55	0.000 299	0.000 303	0.79	0.000 299	0.00
308.25	0.000 370	0.000 366	-1.31	0.000 364 *	-1.62
310.05	0.000 389	0.000 387	-0.75	0.000 386	-0.77
311.05	0.000 395	0.000 400	1.13	0.000 399	1.01
311.35	0.000 406	0.000 404	-0.63	0.000 403	-0.74
311.55	0.000 408	0.000 406	-0.67	0.000 406	-0.49
312.45	0.000 421	0.000 418	-0.72	0.000 418	-0.71
312.65	0.000 413	0.000 421	1.85	0.000 421 *	1.94
312.95	0.000 420	0.000 425	1.11	0.000 425	1.19
315.75	0.000 459	0.000 467	1.67	0.000 468	1.96
319.45	0.000 544	0.000 531	-2.13	0.000 533 *	-2.02
321.65	0.000 578	0.000 576	-0.25	0.000 578	0.00
325.45	0.000 669	0.000 665	-0.33	0.000 669	0.00
327.75	0.000 740	0.000 727	-1.35	0.000 733	-0.95
333.05	0.000 895	0.000 903	1.24	0.000 912	1.90
337.65	0.001 120	0.001 100	-1.81	0.001 110 *	-0.89
342.55	0.001 340	0.001 360	1.73	0.001 360	1.49
345.55	0.001 580	0.001 570	-0.85	0.001 550	-1.90
351.65	0.002 060	0.002 090	1.17	0.002 060	0.00
354.15	0.002 280	0.002 350	3.08	0.002 320 *	1.75
356.45	0.002 660	0.002 640	-0.82	0.002 620	-1.50
358.95	0.002 970	0.002 990	0.47	0.002 980	0.34
363.15	0.003 770	0.003 700	-2.40	0.003 740	-0.80
283.15	0.000 209 * *	0.000 208	-2.93	0.000 209	0.00
298.15	0.000 279 * *	0.000 278	-1.44	0.000 280	0.36
363.15	0.003 710 * *	0.003 700	-0.69	0.003 740	0.81

说明: $T$  为温度, K;  $x$  为溶解度, 摩尔分数;  $x_{\text{cal}}$  为溶解度的计算值, 摩尔分数;  $\text{RD}$  为相对误差, %; ANNS 为溶解度的神经网络训练、预测值、摩尔分数; 带 \* 者为网络预测值; 带 \* \* 者为文献[3]数据.

2 实验结果与模型建立

用 Apelblat 等<sup>[4]</sup>根据固液相平衡热力学提出的如下方程关联实验数据:

$$\ln x = A + \frac{B}{T} + C \ln T$$

(1)

按照式(1)关联所得的三聚氰酸在水中的溶解度方程参数  $A$ 、 $B$ 、 $C$  值分别为: -474.802 5、

18 932.949 4、70.751 4. 由关联出的参数按式(1) 计算三聚氰酸在水中的溶解度和相对误差列于表 1.26 个数据点的计算值与实验值、文献值相比较,总的平均相对误差为 1.28%. 相对误差 RD 和平均相对误差 ARD 按下式计算:

$$RD = \frac{x_{cal} - x}{x} \times 100\% \tag{2}$$

$$ARD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |RD_i| \tag{3}$$

式中,  $N$  为实验点数.

可见,关联出的溶解度方程对实验数据、文献数据都有相当好的精度.

人工神经网络是人工智能的一个重要分支. 当常规的计算方法无法解决或效果不佳时,神经网络显示出其极大的优越性.

利用神经网络进行数据处理是通过向环境学习获得知识并改善自身性能来完成的,它具有自学习、自组织、联想记忆和并行处理等功能<sup>[3]</sup>. 误差反向传播网络广泛应用于解决化学问题<sup>[9]</sup>,但用于函数逼近时,网络与参数之间的关系是高度非线性的,网络的学习阶段参数估计会陷入局部极小. 虽然有一些算法,如遗传算法、学习自动机、模拟退火等可以避免局部极小,但计算量一般都很巨大. 径向基函数(Radial Basis Function, RBF) 人工神经网络可较为有效地解决这个问题<sup>[7]</sup>. RBF 网络除保证实现全局误差最小外,其训练时间很短,具有较大的应用潜力.

径向基函数神经网络由三层构成,输入层节点只传递信号到隐含层,即权值固定为 1, 隐层节点由高斯函数构成,输出层节点是简单的线性函数. 当输入信号靠近基函数的中央范围时,隐含层节点将产生较大的输出. 反之,则产生较小的输出. 和 BP 网络相比, RBF 网络在用于函数逼近时,逼近能力强,学习速度快. RBF 和 BP 神经网络都可用于建立溶解度模型<sup>[8,9]</sup>.

以温度作为输入矢量、溶解度为目标矢量建立 RBF 神经网络. 由于输入信号值较大、目标输出值较小,将信号作以处理,即温度除以  $1 \times 10^2$ 、溶解度乘以  $1 \times 10^3$ . 当基函数取  $y = e^{-\frac{x^2}{\sigma^2}}$ 、均方误差取  $3.0570 \times 10^{-14}$  时,网络很快收敛,学习和训练的时间不到 1 min. 径向基函数神经网络的训练和预测的结果列于表 1.

由表 1 可以看出, RBF 神经网络的训练误差和预测误差很小. 训练集平均误差为 0.81%, 测

试集平均误差为 1.64%. 这表明所建立的 RBF 神经网络模型对本文所研究的体系和温度范围是适用的.

### 3 结论

(1) 通过实验较为完整地测定了三聚氰酸在水中的溶解度.

(2) 方程  $\ln x = A + \frac{B}{T} + CnT$  可以用来关联所测的溶解度数据. 参数  $A$ 、 $B$ 、 $C$  分别为 -474.802 5、18 932.949 4、70.751 4. 实验值、文献值与计算值间的平均相对误差为 1.28%.

(3) 人工神经网络可以预测固体溶质在溶液中的溶解度. 当输入模式比较简单时,采用 RBF 神经网络进行函数逼近可实现网络的快速收敛. 三聚氰酸-水体系训练集平均误差为 0.81%, 测试集平均误差为 1.64%.

### 参考文献:

- [1] SERGIO Noe. High Purity Melamine Manufacturing Process [P]. WO Patent :01/46159, 2001-01-03.
- [2] SHIN O, TATSUO F, YASUHIKO I et al. Determination of melamine derivatives, melamine, melame, melene, ammeline and ammelide by high-performance cation-exchange chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 1998, (815): 197~204.
- [3] 《化工百科全书》编辑委员会. 化工百科全书(第 13 卷)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.
- [4] APELBLAT A, MANZUROLA E. Solubility of o-acetylsalicylic, 4-aminosalicylic, 3,5-dinitrosalicylic, and p-Toluic acid, and magnesium-DL-aspartate in water from  $T = (278 \text{ to } 348) \text{ K}$  [J]. J Chem Thermodyn, 1999, 31: 85~91.
- [5] 王福安. 化工数据导引[M]. 北京: 化学工业出版社, 1995.
- [6] ZUPANJ, GASTEIGER J. 神经网络及其在化学中的应用[M]. 潘忠孝, 陈玲然, 译. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2000.
- [7] 郭宗楼, 刘 肇. 环境质量综合评价的径向基函数神经网络模型[J]. 环境科学研究, 1997, (104): 1~5.
- [8] 马海乐, 姚 忠, 吴守一.  $\alpha$ -生育酚在超临界  $\text{CO}_2$  中溶解度神经网络模型的建立[J]. 农业工程学报, 2001, 17(1): 129~132.
- [9] 韩金玉, 肖 剑, 王 华, 等. 紫杉醇溶解度的测定与关联[J]. 化工学报, 2001, 52(1): 64~67.

(下转第 32 页)

journal of structural engineering, 1989, 122( 11) : 1327~1336.

[ 9] 顾维平,蔡绍怀,冯文林.钢管高强混凝土偏压柱性能和承载能力的研究[J].建筑结构,1993,( 3) :8~12.

[ 8] 颜全胜.大跨度钢斜拉桥极限承载力分析[D].长沙:长沙铁道学院,1994.

Ultimate Load Capacity Analysis for Concrete-filled steel tube Beam-columns

YAN Quan-sheng<sup>1</sup>, WANG Wei<sup>1</sup>, ZOU Qiao-hong<sup>2</sup>

( 1.Department of Bridge Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640,China ;2.Nanyang Shenghua Construction Co. Ltd.,Nanyang 473000,China)

**Abstract :**In this paper , an approach for the ultimate load analysis of the concrete-filled steel tube ( CFST) beam-column is presented . Based on the fiber model of beam structure , the elastic and elasto-plastic stiffness matrix of the beam-column element are deduced . And a FORTRAN program in which both the geometric and material non-linearity are taken into account , are developed . The elasto-plastic ultimate loads of columns and beam-column models with circular section are computed . The total load-deflection relation curves of columns are obtained . And the results show that the present results agree well with those by the previously experimental and numerical studies .

**Key words :** concrete-filled steel tube beam-column ; ultimate load ; elasto-plastic analysis finite element method

( 上接第 21 页)

Determination and Correlation of Solubility of Cyanuric Acid in Water

REN Bao-zeng , LI Chen , YUAN Xiao-liang , LI Wei-ran , LUO Ting-liang

( College of Chemical Engineering , Zhengzhou University , Zhengzhou 450002,China)

**Abstract :**Solubility of cyanuric acid in water systematically is determined . By Apelblat 's solubility equation correlating , the equation  $\ln x = -474.8025 + \frac{18\,932.9494}{T} + 70.7514 \ln T$  is obtained . The mean relative deviation is 1.28% between the calculated values and the experimental , literature values . Taking temperature as input vector and solubility as output vector to set up radial basis function artificial neural networks , the results indicate that RBF can fast realize convergence approaching a function . The mean relative deviation of train aggregate is 0.81% , and test aggregate is 1.64% . The RBF neural network is suitable for the system of cyanuric-water from 283.15 K to 363.15 K .

**Key words :** cyanuric acid ; RBF artificial neural network ; solubilities ; model