

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»

## **МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

Методические указания к изучению дисциплины и выполнению  
контрольной работы для студентов заочной УСКОРЕННОЙ формы обучения  
по направлению подготовки бакалавриата  
20.03.01 – Техносферная безопасность

Составитель  
Н. Ю. Бусыгин

Санкт-Петербург  
2023

Утверждено  
на заседании кафедры  
30.05.2023 г., протокол № 8

Рецензент Н. В. Дроботун

Методические указания к выполнению контрольной работы по дисциплине «Моделирование процессов защиты окружающей среды», являющейся завершающим звеном математической и компьютерной подготовки студентов, посвящены изучению подходов к построению физико-химических и эмпирико-статистических математических моделей.

Предназначены для студентов бакалавриата очно-заочной и заочной ускоренной форм обучения по направлению подготовки 20.03.01 – Техносферная безопасность.

Учебное электронное издание сетевого распространения  
Издано в авторской редакции

Системные требования:  
электронное устройство с программным обеспечением  
для воспроизведения файлов формата PDF

Режим доступа: [http://publish.sutd.ru/tp\\_get\\_file.php?id=2023\\_\\_\\_](http://publish.sutd.ru/tp_get_file.php?id=2023___), по паролю. – Загл. с экрана.  
Дата подписания к использованию «\_\_»\_\_\_\_\_.2023 г. Рег. № \_\_\_\_/23.

ФГБОУВО «СПбГУПТД»  
Юридический и почтовый адрес: 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18.  
<http://sutd.ru>

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение . . . . .	4
1. Содержание дисциплины . . . . .	5
2. Примерные вопросы к зачету по дисциплине . . . . .	7
3. Методические рекомендации к изучению дисциплины и выполнению контрольной работы . . . . .	9
3.1. Математическое описание кинетических закономерностей простых реакций . . . . .	12
3.2. Математическое описание кинетических закономерностей сложных реакций . . . . .	15
3.3. Модели структуры потоков. . . . .	17
3.4. Зависимость математического описания аппаратов от выбранной гидродинамической модели структуры потоков . .	25
3.5. Моделирование химических реакторов . . . . .	26
3.6. Индивидуальные задания (часть 1) . . . . .	29
3.7. Построение эмпирических математических моделей . . . . .	31
3.8. Индивидуальные задания (часть 2) . . . . .	37
Список литературы . . . . .	42
<i>Приложение А. Моделирование химических реакторов с учетом структуры потоков . . . . .</i>	<i>43</i>

## ВВЕДЕНИЕ

Дисциплина «Моделирование процессов защиты окружающей среды» направлена на освоение студентами бакалавриата подходов к построению математических описаний физико-химических явлений, процессов и аппаратов и использованию математического, информационного и программного обеспечения компьютерных технологических расчетов по моделям. Таким образом, дисциплина, являясь составной частью компьютерной и математической подготовки будущих специалистов, готовит студентов к применению методов математического моделирования и автоматизированных средств расчетов при выполнении выпускной квалификационной работы.

Студенты заочной ускоренной формы обучения направления 20.03.01 «Техносферная безопасность» выполняют контрольную работу, содержание которой должно составлять самостоятельное составление математических моделей различного типа, проведение вычислительного эксперимента по разработанным уравнениям и анализ результатов моделирования. Завершающей формой контроля освоения дисциплины является дифференцированный зачет.

В качестве инструмента решения систем уравнений предлагается использовать математическую среду *Mathcad*, которая может быть установлена с сайта разработчика и даже после истечения пробного периода эксплуатации обладает достаточной функциональностью. Выбор *Mathcad* в качестве средства решения математических задач определяется его широкими возможностями (наличие элементов программирования, развитый аппарат работы с матрицами, выполнение операций в символьной форме и др.) и наглядностью записи выражений, приближенной к обычному математическому виду. Численные методы решения уравнений и систем уравнений разного типа рассматриваются в предшествующей дисциплине «Методы и средства автоматизированных расчетов в экологии», необходимые теоретические сведения, практические рекомендации и многочисленные примеры решения уравнений и систем приведены в интерактивном учебнике, размещенном в открытом доступе по адресу <http://eco.sutd.ru/mathcad>.

## 1 Содержание дисциплины

В рабочей программе определены следующие задачи дисциплины «Моделирование процессов защиты окружающей среды»:

– изучение основных понятий математического моделирования процессов и аппаратов систем очистки и обезвреживания отходов производства и химико-технологических систем (ХТС) в целом;

– рассмотрение методов построения моделей и их качественного исследования;

– изучение методов оптимизации параметров технологических процессов на основе построенных математических моделей;

– закрепление у студентов практических навыков по использованию численных методов оптимизации и компьютерного решения систем уравнений математического описания.

В рамках освоения дисциплины студентами-заочниками ускоренной формы обучения изучаются темы:

**Раздел 1.** Общие принципы построения математических моделей.

Тема 1. Понятие математической модели. Классификация моделей.

*Математическая модель функциональная зависимость выходных параметров процесса от параметров входных потоков, конструктивных характеристик оборудования и возмущений. Классификация моделей по способам получения, виду уравнений и другим признакам. Проектный и проверочный расчеты по математическим моделям – общая постановка задачи.*

Тема 2. Примеры построения феноменологических (физико-химических) математических моделей.

*Построение моделей с учетом физико-химических явлений в рассматриваемых объектах на примерах моделирования гидравлических систем (перемещение потоков по трубопроводам, процессы истечения жидкостей) и моделирования кинетики химического взаимодействия.*

**Раздел 2.** Математическое моделирование аппаратов с учетом гидродинамической структуры потоков.

Тема 3. Типовые модели гидродинамической структуры по-

ТОКОВ.

*Неоднородность времени пребывания частиц вещества в аппаратах вследствие их конструктивных особенностей. Упрощенные типовые модели: однопараметрические модели диффузионная и ячеечная и их частные случаи – модели идеального вытеснения и идеального смешения. Базовые предпосылки и математические описания.*

Тема 4. Моделирование химических реакторов с учетом гидродинамической структуры потоков.

*Построение математических моделей реакторов идеального вытеснения, идеального смешения, каскада реакторов идеального смешения на базу ячеечной модели. Исследование эффективности реакторов по моделям.*

Тема 5. Моделирование теплообменных процессов с учетом гидродинамической структуры потоков в аппаратах.

*Построение математических моделей теплообменных аппаратов на основании гидродинамических моделей разного типа с учетом схемы движения теплоносителей (прямоток, противоток).*

Тема 6. Моделирование процессов массопереноса.

*Подходы к расчету массообменной аппаратуры. Моделирование процессов переноса вещества в атмосфере и водотоках для оценки распределения загрязнений.*

**Раздел 3.** Построение эмпирических математических моделей статистическими методами.

Тема 7. Общая постановка задачи аппроксимации таблично заданных функций и методы ее решения.

*Исследуемый объект как «черный ящик». Активный и пассивный эксперимент. Таблица наблюдений за объектом – исходные данные для построения эмпирических моделей. Выбор вида модели. Оценка коэффициентов модели методом наименьших квадратов. Оценка качества аппроксимации.*

Тема 8. Программные средства аппроксимации.

*Построение эмпирических моделей в офисной программе MS Excel. Линейная регрессия общего вида в Mathcad. Реализация метода наименьших квадратов общего вида, построение и использование соответствующей функции.*

### **Раздел 3. Оптимизация химико-технологических систем.**

Тема 9. Оптимизация химико-технологических и биохимических систем очистки промышленных выбросов и стоков.

*Общая постановка задачи оптимизации. Конструктивно-технологические и экономические критерии оптимизации. Однопараметрическая и многопараметрическая оптимизация. Особенности постановки оптимизационных задач для систем очистки промышленных выбросов.*

Список рекомендованной учебно-методической литературы приведен в конце настоящих методических указаний, однако имеется и другая учебная литература по тематике дисциплины в электронной библиотеке СПбГУПТД, размещенной по адресу <http://publish.sutd.ru><sup>1</sup>. В личном кабинете информационно-образовательной среды на диске в папке дисциплины, а также в информационной среде заочного обучения приведены презентации по дисциплине со ссылками на видеоматериалы по всем основным темам содержательной части курса с примерами решения практических задач.

## **2 Примерные вопросы к зачету по дисциплине**

1. Понятие математической модели. Место и роль методов математического моделирования для исследования и разработки технических средств защиты окружающей среды. Входные и выходные параметры, управляющие воздействия. Классификация математических моделей химико-технологических процессов.
2. Зависимость математического описания аппарата от структуры потоков вещества в аппарате. Экспериментальное исследование структуры потоков вещества. С-кривая, F-кривая и их свойства. Обработка экспериментальных функций отклика и оценка параметров моделей
3. Диффузионная модель структуры потоков вещества. Вывод уравнения модели и области ее применения.

---

<sup>1</sup> Напоминаем, что полные тексты изданий доступны после аутентификации пользователя по ссылке *Регистрация*. Для студентов СПбГУПТД логин – номер зачетки, пароль – шифр направления подготовки (по данным зачетной книжки).

4. Модели идеального вытеснения и смешения. Основные допущения и области применения. Вывод уравнений.
5. Ячеечная модель структуры потоков вещества, ее математическое описание. Области применения модели.
6. Формальное описание кинетики химического взаимодействия. Материальный баланс. Закон действующих масс. Составление и решение кинетических уравнений для простой и сложной химической реакции.
7. Математическое описание химических реакторов на базе модели идеального вытеснения. Привести примеры составления уравнений. Подход к решению систем уравнений.
8. Математическое описание химических реакторов на базе модели идеального смешения. Привести примеры составления уравнений. Особенности решения систем уравнений.
9. Особенности проектного расчета теплообменной аппаратуры с использованием ЭВМ. Выбор уравнений математического описания и их решение.
10. Постановка задачи расчета теплообменных аппаратов в составе ХТС. Зависимость математического описания аппарата от принятой модели структуры потоков.
11. Моделирование теплообменной аппаратуры на основе модели идеального вытеснения (прямоточная и противоточная схема).
12. Оценка выходных температур теплоносителей в теплообменной аппаратуре на основе модели смешения и ячейочной. Особенности решения систем уравнений.
13. Математическое моделирование массообменных процессов (на примере процессов перегонки, ректификации, абсорбции).
14. Математическое моделирование и расчет процессов рассеивания загрязнений в воздухе от источников разного типа.
15. Построение и использование эмпирических статистических моделей. Метод наименьших квадратов: постановка задачи и ее реализация на ПЭВМ.
16. Реализация линейной регрессии общего вида в Mathcad.
17. Общая постановка задачи оптимизации систем и элементов защиты окружающей среды. Критерий оптимальности. Методы однопараметрической оптимизации.

18. Постановка многопараметрической задачи оптимизации. Критерий оптимальности. Методы многопараметрической оптимизации. Учет ограничений различного типа. Штрафные функции.

### **3 Методические рекомендации к изучению дисциплины и выполнению контрольной работы**

Дисциплина «Моделирование процессов защиты окружающей среды» базируется на знаниях, полученных как в инженерных («Гидрогазодинамика», «Теплофизика», «Теоретические основы защиты окружающей среды»), технологических дисциплинах, так и в дисциплинах математической и компьютерной подготовки («Высшая математика», «Информатика», «Методы и средства автоматизированных расчетов в экологии»). Первая группа дисциплин помогает в освоении подходов к составлению математических описаний процессов, последняя – к решению полученных уравнений и систем.

Содержанию дисциплины в наибольшей степени соответствует учебное пособие [7] и ее более поздняя редакция, доступная на сервере кафедры. Пособие является источником теоретического материала, содержит контрольные вопросы и описания практических и лабораторных работ. Так, материал, посвященный принципам построения моделей и их классификации, приведен в главе 1 пособия [7], в главе 2 рассматриваются типовые математические модели гидродинамической структуры потоков и т. д. Практически все вопросы к экзамену, приведенные во втором разделе настоящих методических указаний, рассматриваются в упомянутом пособии.

Практическое же решение математических задач рекомендуется выполнять на основе учебного пособия по реализации численных методов в математической среде *Mathcad* [5].

Отметим, что математическая модель – это уравнение или система уравнений, связывающих основные величины, характеризующие процесс, и построенных на основании представлений о его механизме или функциональной связи величин. Главная цель моделирования – заменить исследование реального объекта изу-

чением его по адекватному математическому описанию. Математические модели используются для прогнозирования результатов протекания процессов в системах автоматизированного проектирования (САПР), автоматизированных системах управления технологическими процессами (АСУТП), а также в автоматизированных системах научных исследований (АСНИ). По современным требованиям исследование каждого процесса должно завершаться разработкой его математической модели.

Различают два подхода к построению математических моделей: *физико-химический* и *эмпирический*.

При первом используют четкие представления о механизме процесса, уравнения математической модели базируются на законах природы или теоретических соотношениях, а коэффициенты имеют физический смысл.

Эмпирические зависимости не обладают указанными выше свойствами, не учитывают механизма протекающих процессов и служат для формального описания факта связи между величинами. Их достоинством является относительная простота получения и использования. С научной же точки зрения более ценны теоретические модели.

В самом общем виде математическое описание объекта при реализации алгоритма моделирования позволяет получить следующую зависимость:

$$\vec{y} = \vec{F}(\tau, \vec{x}, \vec{u}, \vec{\Theta}, \vec{\gamma}),$$

где  $\vec{F}$  – вектор-функция;  $\tau$  – время;  $\vec{y}$  – вектор выходных переменных;  $\vec{x}$  – вектор входных переменных;  $\vec{u}$  – вектор управляющих переменных;  $\vec{\Theta}$  – вектор параметров «элементарных» процессов;  $\vec{\gamma}$  – вектор конструктивных параметров.

На основе этого обобщенного уравнения, устанавливающего взаимосвязь между различными параметрами модели, возможные области применения математической модели могут быть охарактеризованы следующим образом:

1. Получение статических характеристик, которое проводится при использовании стационарных моделей. Наличие стационарной модели позволяет вести расчет выходных переменных для заданной совокупности входных переменных. При изменении входных переменных выходные переменные модели также изме-

няются, что дает возможность получить статические характеристики модели, и, следовательно, объекта моделирования. В этом случае рассчитываются выходные переменные при различных значениях какой-либо входной или управляющей переменной.

2. Решение задач проектирования, при котором для заданной совокупности входных переменных  $\vec{x}$  и желаемой совокупности выходных переменных  $\vec{y}$  определяются конструктивные параметры объекта  $\vec{\gamma}$  и значения управляющих воздействий  $\vec{u}$ , обеспечивающие наилучшее соответствие расчетных и заданных значений выходных переменных.

3. Решение задач управления в статике, при котором для ряда значений входных переменных требуется найти значения управляющих воздействий, соответствующие заданным значениям всех или некоторых выходных переменных.

4. Решение задач управления в динамике, под которым понимают определение условий оптимального управления нестационарным режимом работы объекта.

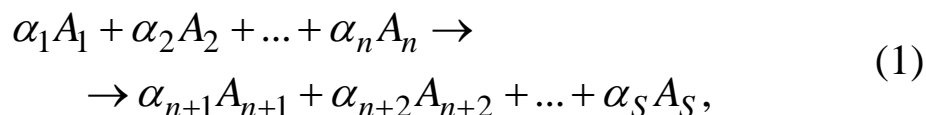
5. Установление механизмов «элементарных» процессов, относящихся к классу исследовательских задач. В этом случае требуется провести экспериментальное исследование объекта моделирования. В результате моделирования уточняются параметры «элементарных» процессов.

Следует иметь в виду, что при рассмотрении феноменологических математических моделей учитывают установленные физико-химические закономерности протекания процессов, а при моделировании аппаратуры, в которой реализуется процесс, – еще и особенности гидродинамической структуры вещества в аппарате.

Рассмотрим в качестве примера построение математической модели кинетики химического взаимодействия в случае простой и сложной химической реакции. Эта задача лежит в основе построения математического описания химических реакторов – темы первой части контрольной работы, выполняемой студентами.

### 3.1 Математическое описание кинетических закономерностей простых реакций

*Материальный баланс химических реакций.* Рассмотрим реакцию, протекающую согласно следующему стехиометрическому уравнению:



где  $A_i$  – символы реагентов и продуктов реакции;  $\alpha_i$  – стехиометрические коэффициенты, относящиеся к реагентам ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) и продуктам реакции ( $k = n + 1, n + 2, \dots, s$ );  $n$ ,  $(s - n)$  – число реагентов и продуктов реакции соответственно;  $s$  – число веществ, принимающих участие в химическом превращении.

Учитывая, что стехиометрическое уравнение выражает количественное соотношение между исходными веществами и продуктами химического превращения, запишем следующие равенства:

$$-\frac{\Delta N_i}{\alpha_i} = \frac{\Delta N_k}{\alpha_k}, \quad (2)$$

где  $\Delta N_i = N_i - N_i^0$ ,  $\Delta N_k = N_k - N_k^0$  – изменение количества  $i$ -го реагента и  $k$ -го продукта в ходе реакции, кмоль;  $N_i^0, N_k^0$  – количество вещества к началу химического превращения.

Выразив количество вещества в виде произведения соответствующих концентраций на объем, получим

$$\frac{\Delta(C_i V)}{-\alpha_i} = \frac{\Delta(C_k V)}{\alpha_k},$$

где  $V$  – объем реакционной системы, м<sup>3</sup>;  $C_i$  и  $C_k$  – концентрация реагента  $A_i$  и продукта  $A_k$ , кмоль/м<sup>3</sup>.

При постоянном объеме реакционной системы последнее выражение примет вид

$$\frac{\Delta C_i}{-\alpha_i} = \frac{\Delta C_k}{\alpha_k}, \quad (3)$$

где  $\Delta C_i = (C_i - C_i^0)$ ;  $\Delta C_k = (C_k - C_k^0)$  – изменение концентрации реагента  $A_i$  и продукта  $A_k$ ;  $C_i^0, C_k^0$  – начальные концентрации вещества.

Соотношения (2) и (3) называются уравнениями материального баланса реакции. Например, для химической реакции  $2A_1 + A_2 \xrightarrow{k} A_3$  уравнение материального баланса при  $V = \text{const}$ , согласно выражению (3), имеет вид

$$\frac{C_1 - C_1^0}{-2} = \frac{C_2 - C_2^0}{-1} = \frac{C_3 - C_3^0}{1}.$$

Следует обратить внимание на то, что в уравнениях материального баланса стехиометрические коэффициенты, соответствующие реагентам, записываются со знаком «-», а соответствующие продуктам со знаком «+» (разности концентраций в числителе для исходных веществ будут отрицательными).

*Скорость химической реакции.* Скорость реакции  $w_i$  в гомогенной системе – это изменение количества  $i$ -го вещества  $d(N_i)$  за счет реакции, отнесенное к единице объема  $V$  и единице времени  $d\tau$

$$w_i = \frac{1}{V} \cdot \frac{dN_i}{d\tau}. \quad (4)$$

Если  $V = \text{const}$ , то, заменяя количество вещества на его концентрацию  $C_i = N_i / V$ , получаем уравнение

$$w_i = \frac{dC_i}{d\tau}. \quad (5)$$

Величины  $w_i$  для различных веществ, участвующих в реакции, пропорциональны соответствующим стехиометрическим коэффициентам и имеют знак «-» для исходных реагентов, «+» для продуктов ( $w_i < 0$ ,  $w_k > 0$ ).

Скорость реакции можно определить без ссылки на вещество, по которому она измерена, с помощью соотношения

$$r = -\frac{w_i}{\alpha_i} = \frac{w_k}{\alpha_k}. \quad (6)$$

Для описания состояния смеси веществ, в которой протекает единственная реакция, достаточно знать скорость образования только одного вещества  $A_j$ .

Скорость образования любого из остальных веществ выразится через скорость образования  $j$ -го вещества простым соотношением

$$\frac{dC_i}{d\tau} = \frac{\alpha_i}{\alpha_j} \cdot \frac{dC_j}{d\tau}, \quad i, j = 1, 2, \dots, s. \quad (7)$$

Здесь стехиометрические коэффициенты берутся со знаком «−» для исходных веществ, со знаком «+» для продуктов.

*Закон действующих масс* отражает влияние концентрации реагентов на скорость гомогенной химической реакции в соответствии с тем механизмом процесса, что задан стехиометрическим уравнением (1)

$$r = k C_1^{|\alpha_1|} \cdot C_2^{|\alpha_2|} \cdot \dots \cdot C_n^{|\alpha_n|}, \quad (8)$$

где  $k$  – константа скорости реакции,  $n$  – число реагентов.

**!** *Скорость реакции пропорциональна произведению концентраций исходных веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам. Коэффициент пропорциональности – константа скорости реакции.*

Используя соотношение (6), можно выразить скорость реакции по отдельным компонентам:

$$\begin{aligned} w_i &= -\alpha_i \cdot r = -\alpha_i \cdot k \cdot C_1^{|\alpha_1|} \cdot C_2^{|\alpha_2|} \cdot \dots \cdot C_n^{|\alpha_n|} \\ w_k &= \alpha_k \cdot r = \alpha_k \cdot k \cdot C_1^{|\alpha_1|} \cdot C_2^{|\alpha_2|} \cdot \dots \cdot C_n^{|\alpha_n|} \end{aligned} \quad (9)$$

*Уравнение Аррениуса.* Закон Аррениуса выражает зависимость константы скорости реакции от температуры

$$k = k_0 \cdot \exp(-E/(RT)),$$

где  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель, характеризующий вероятность взаимодействия молекул веществ, энергия которых достаточна для осуществления реакции;  $E$  – энергия активации реакции, кДж/кмоль, равная той минимальной энергии, которой должны обладать молекулы для того, чтобы превращение стало

возможно;  $T$  – температура, К;  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $R = 8,3143$  кДж/(кмоль·К).

Уравнение Аррениуса хорошо соответствует экспериментальным данным в широких интервалах изменения температур.

*Пример.* Рассмотрим реакцию  $2A_1 + A_2 \xrightarrow{k} A_3$ , протекающую в изотермических условиях. Математическое описание кинетики этой реакции при  $V = const$  с учетом соотношений (3), (6), (8) можно представить в виде

$$\begin{aligned} \frac{dC_1}{d\tau} &= -2kC_1^2 \cdot C_2, \\ C_2 &= C_2^0 - 0,5C_1^0 + 0,5C_1, \\ C_3 &= C_3^0 + 0,5C_1^0 - 0,5C_1. \end{aligned} \quad (10)$$

Начальные условия:  $C_1|_{\tau=0} = C_1^0$ ,  $C_2|_{\tau=0} = C_2^0$ ,  $C_3|_{\tau=0} = C_3^0$ .

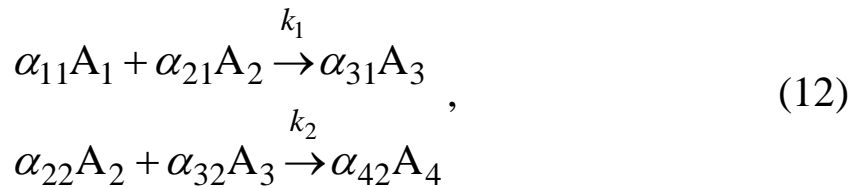
### 3.2 Математическое описание кинетических закономерностей сложных реакций

*Скорость сложных реакций.* Для сложных химических реакций выражение скорости по всем компонентам реакции определяется в результате решения матричного уравнения

$$\bar{W} = [\alpha] \cdot \bar{r} \quad (11)$$

где  $\bar{W}$  – вектор-столбец выражений скорости реакции для всех компонентов, участвующих в реакции, с элементами  $W_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, s$  ( $s$  – число компонентов);  $\bar{r}$  – вектор-столбец скоростей элементарных стадий сложной химической реакции с элементами  $r_j$ ,  $j = 1, 2, \dots, R$  ( $R$  – число стадий);  $[\alpha]$  – матрица стехиометрических коэффициентов, элемент которой  $\alpha_{ij}$  равен стехиометрическому коэффициенту  $i$ -го компонента в  $j$  стадии (со знаком «–», если компонент расходуется, со знаком «+», если компонент образуется).

Например, для сложной химической реакции



скорости образования реагентов определяются в результате умножения матрицы  $[\alpha]$  на вектор скоростей элементарных стадий

$$\begin{pmatrix} -\alpha_{11} & 0 \\ -\alpha_{21} & -\alpha_{22} \\ \alpha_{31} & -\alpha_{32} \\ 0 & \alpha_{42} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} k_1 C_1^{\alpha_{11}} C_2^{\alpha_{21}} \\ k_2 C_2^{\alpha_{22}} C_3^{\alpha_{32}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\alpha_{11} k_1 C_1^{\alpha_{11}} C_2^{\alpha_{21}} \\ -\alpha_{21} k_1 C_1^{\alpha_{11}} C_2^{\alpha_{21}} - \alpha_{22} k_2 C_2^{\alpha_{22}} C_3^{\alpha_{32}} \\ \alpha_{31} k_1 C_1^{\alpha_{11}} C_2^{\alpha_{21}} - \alpha_{32} k_2 C_2^{\alpha_{22}} C_3^{\alpha_{32}} \\ \alpha_{42} k_2 C_2^{\alpha_{22}} C_3^{\alpha_{32}} \end{pmatrix}.$$

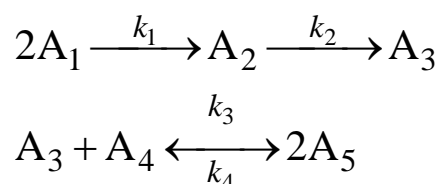
Таким образом, последняя матрица содержит выражения для скоростей образования (расходования) каждого компонента, т. е. математическое описание кинетики сложной реакции в форме системы дифференциальных уравнений имеет вид:

$$\begin{cases} \frac{dC_1}{d\tau} = -\alpha_{11} k_1 C_1^{\alpha_{11}} C_2^{\alpha_{21}} \\ \frac{dC_2}{d\tau} = -\alpha_{21} k_1 C_1^{\alpha_{11}} C_2^{\alpha_{21}} - \alpha_{22} k_2 C_2^{\alpha_{22}} C_3^{\alpha_{32}} \\ \frac{dC_3}{d\tau} = \alpha_{31} k_1 C_1^{\alpha_{11}} C_2^{\alpha_{21}} - \alpha_{32} k_2 C_2^{\alpha_{22}} C_3^{\alpha_{32}} \\ \frac{dC_4}{d\tau} = \alpha_{42} k_2 C_2^{\alpha_{22}} C_3^{\alpha_{32}} \end{cases}$$

Правило записи кинетических уравнений можно сформулировать и следующим образом:

! скорость реакции по конкретному компоненту, участвующему в сложной реакции, определяется как алгебраическая сумма скоростей по всем стадиям, в которых участвует компонент.

Пример. Рассмотрим гипотетическую схему сложного химического взаимодействия



В приведенной схеме реакций 4 стадии, скорости которых по закону действующих масс вычисляются как

$$r_1 = k_1 C_1^2; \quad r_2 = k_2 C_2; \quad r_3 = k_3 C_3 C_4; \quad r_4 = k_4 C_5^2.$$

Составим систему уравнений, описывающих кинетику взаимодействия:

$$\frac{dC_1}{d\tau} = -2r_1 = -2k_1 C_1^2$$

– первый компонент участвует только в первой стадии: расходуется 2 молекулы на одно взаимодействие, скорость которого равна  $r_1$ ;

$$\frac{dC_2}{d\tau} = r_1 - r_2 = k_1 C_1^2 - k_2 C_2$$

– второй компонент образуется в первой стадии и расходуется во второй по 1 молекуле на одно взаимодействие, скорости которых равны соответственно  $r_1$  и  $r_2$ ;

$$\frac{dC_3}{d\tau} = k_2 C_2 - k_3 C_3 C_4 + k_4 C_5^2$$

– третий компонент образуется во второй и четвертой стадиях и расходуется в третьей;

$$\frac{dC_4}{d\tau} = -k_3 C_3 C_4 + k_4 C_5^2$$

– четвертый компонент расходуется в третьей стадии и образуется в четвертой;

$$\frac{dC_5}{d\tau} = 2k_3 C_3 C_4 - 2k_4 C_5^2$$

– пятый компонент образуется в третьей стадии и расходуется в четвертой по 2 молекулы на одно взаимодействие.

Вариант оформления решения в среде Mathcad с использованием встроенной процедуры, реализующей метод Рунге-Кутты, приведен на листинге 1.

### 3.3 Модели структуры потоков

На эффективность протекания тепловых, массообменных, химических процессов большое влияние оказывает структура потока в аппаратах [7]. Скорости потока неодинаковы по сечению аппарата, причем распределение скоростей изменяется от сечения к сечению по длине (высоте) аппарата. Частицы потока движутся по криволинейным, часто довольно сложным траекториям, иногда в направлении, противоположном основному направлению потока. Это приводит к тому, что время пребывания некоторых частиц в аппарате меньше среднего  $\tau_{cp}$ , другие же задерживаются там дольше. В аппарате могут образовываться застойные зоны, в которых время пребывания частиц оказывается весьма значительным.

Листинг 1.

## Моделирование кинетики сложной реакции

Исходные данные:

ORIGIN := 1

$\tau_{n1} := 0$   
 $\tau_{k1} := 6$

$k := \begin{pmatrix} 0.7 \\ 0.3 \\ 0.4 \\ 0.5 \end{pmatrix}$

$C := \begin{pmatrix} 0.8 \\ 0.6 \\ 0.2 \\ 0.5 \\ 0 \end{pmatrix}$

- начальные условия

Решение.

$D(\tau, C) := \begin{bmatrix} -2 \cdot k_1 \cdot (C_1)^2 \\ k_1 \cdot (C_1)^2 - k_2 \cdot C_2 \\ k_2 \cdot C_2 - k_3 \cdot C_3 \cdot C_4 + k_4 \cdot (C_5)^2 \\ -k_3 \cdot C_3 \cdot C_4 + k_4 \cdot (C_5)^2 \\ 2 \cdot k_3 \cdot C_3 \cdot C_4 - 2 \cdot k_4 \cdot (C_5)^2 \end{bmatrix}$

- матрица производных

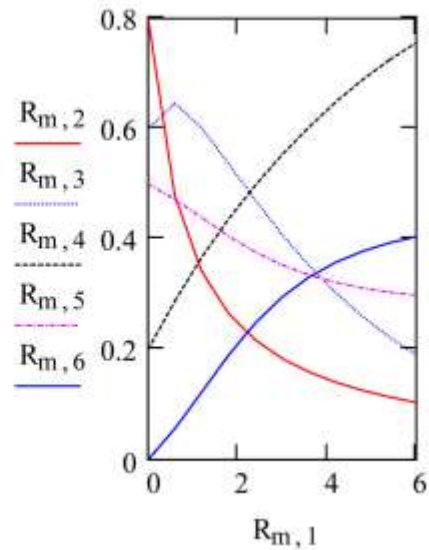
$R := \text{rkfixed}(C, \tau_{n1}, \tau_{k1}, 10, D)$  - вызов встроенной функции для решения системы

Представление результата в виде таблицы и графика

$m := 1..11$

$R =$

	1	2	3	4	5	6
1	0	0.8	0.6	0.2	0.5	0
2	0.6	0.478	0.646	0.287	0.472	0.056
3	1.2	0.341	0.601	0.367	0.439	0.123
4	1.8	0.265	0.537	0.436	0.405	0.189
5	2.4	0.217	0.47	0.498	0.376	0.248
6	3	0.183	0.408	0.553	0.353	0.295
7	3.6	0.159	0.352	0.603	0.335	0.331
8	4.2	0.14	0.302	0.648	0.321	0.358
9	4.8	0.125	0.259	0.689	0.311	0.378
10	5.4	0.113	0.222	0.725	0.304	0.393
11	6	0.104	0.19	0.756	0.298	0.404



Поле скоростей определяет поля температур и концентраций, от которых зависит скорость тепловых и массообменных

процессов. Время пребывания частиц потока, наиболее быстро проходящих аппарат, может быть недостаточно для достижения требуемой полноты протекания процесса. Тогда как для частиц, попавших в застойные зоны, время пребывания слишком велико, и эти части аппарата используются неэффективно, а иногда в них могут возникать нежелательные процессы (например, побочные реакции).

Игнорирование действительных полей скоростей, температур и концентраций и использование необоснованных допущений в структуре потока обычно приводит к существенным ошибкам при расчете производственных аппаратов. Однако следует отметить, что вследствие сложности реальной гидродинамической обстановки необходимо применение упрощенных представлений о структуре потоков. Такие представления, выраженные в математической форме (уравнение с соответствующими коэффициентами), являются математическими моделями гидродинамики аппаратов. Выбор уравнений и оценка коэффициентов модели по экспериментальным данным и является одной из задач моделирования.

Удобно получить информацию о поле скоростей путем изучения распределения отдельных частиц жидкости по времени их пребывания в аппарате, т. е. выявить, какая доля потока находится в аппарате то или иное время.

Распределение времени пребывания частиц потока в аппарате определяют экспериментальным путем. Для этой цели на входе в аппарат вносят возмущение и фиксируют вызванные им последствия на выходе из аппарата. Возмущающим воздействием может быть введение в аппарат вместе с поступающим потоком какого-либо трассера, не реагирующего со средой (например, изотопы, соли и т. д.). Сигналы, являющиеся возмущениями, могут иметь различную форму: случайную, циклическую, ступенчатую или импульсную. Наибольшее распространение получили импульсная и ступенчатая формы возмущения.

Функции отклика на сигнал, записанные в безразмерных переменных (концентрация  $C$  и время  $\theta$ ), являются функциями распределения времени пребывания потока в объеме, ограниченном сечениями ввода трассера 1 (рис. 3.1) и замера отклика системы 2 (3 – регистрирующий прибор).

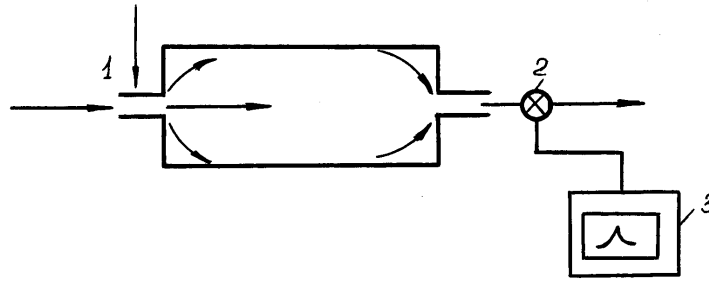


Рис. 3.1

Предположим, что в поток жидкости, поступающей в аппарат и не содержащей трассера, вносится некоторое его количество таким образом, что концентрация трассера во входящем потоке изменяется скачком от 0 до некоторого значения  $C_0$  и в дальнейшем поддерживается на этом уровне. Тогда зависимость изменения этой концентрации во времени в потоке, выходящем из аппарата, при условии, что время выражено в безразмерной форме, называется  $F$ -кривой (рис. 3.2).

Функцию, описывающую изменение концентрации в потоке при импульсном вводе трассера, называют  $S$ -кривой (рис. 3.3).

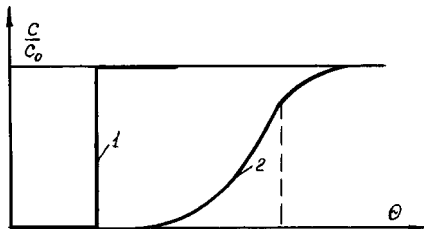


Рис. 3.2

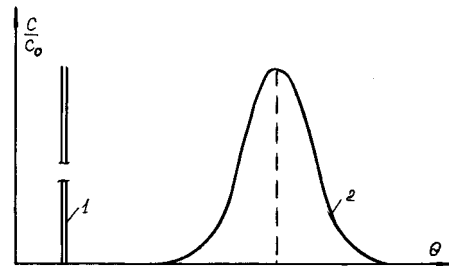


Рис. 3.3

Из материального баланса по трассеру следует, что обе функции подчиняются зависимостям

$$\int_0^{\infty} C d\theta = \int_0^{\infty} \frac{c}{c_0} d\theta = 1, \quad F(\theta) = \int_0^{\theta} C d\theta,$$

где  $c_0 = Q/V_{cm}$  – средняя концентрация трассера;  $Q$  – количество введенного трассера;  $V_{cm}$  – объем аппарата;  $\theta = \tau/\tau_{np}$  – безразмерное время;  $v$  – объемная скорость потока;  $\tau_{np} = V_{cm}/v$  – среднее время пребывания потока;  $\tau$  – время,  $c$ ;  $C$  – концентрация трассе-

ра, моль/м<sup>3</sup>;  $C = c/c_0$  – безразмерная концентрация трассера, изменение которой во времени описывает  $C$ -кривая.

$F$  и  $C$ -кривые имеют определенный вероятностный смысл. Так,  $C(\theta)$  – дифференциальная функция распределения времени пребывания;  $Cd\theta$  – заштрихованная площадка (рис. 3.4) – доля потока, частицы которого пробыли в аппарате время от  $\theta$  до  $\theta+d\theta$ , показывающая вероятность того, что время пребывания частиц потока в аппарате находится в интервале  $[\theta, \theta + d\theta]$ .

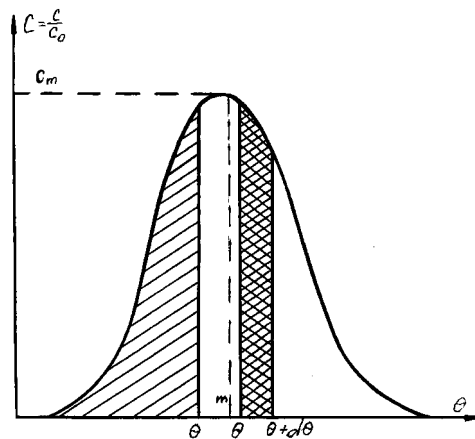


Рис. 3.4

$F(\theta)$  – вероятность того, что частицы потока находятся в аппарате в течение времени  $\theta$  или менее,  $F(\theta) = \int_0^{\theta} C d\theta$  – доля потока, частицы которого пробыли в аппарате время, не превышающее  $\theta$  (заштрихованная параллельными линиями площадь).

Таким образом,  $F$  – кривая является интегральной функцией распределения времени пребывания элементов потока в аппарате

$$C(\theta) = \frac{dF(\theta)}{d\theta}.$$

Так как обе кривые отклика поддаются пересчету одна в другую по приведенным формулам, то для характеристики структуры потока достаточно иметь какой-либо один тип кривой.

Для расчета аппаратов с учетом структуры потока достаточно знать модель структуры потока и численные значения параметров модели.

Рассмотрим простейшие типовые модели структуры потоков.

**Однопараметрическая диффузионная модель.** Диффузионная модель (рис. 3.5) основывается на допущении о том, что перемещение отдельных элементов потока происходит как за счет основного движения, так и за счет диффузионного движения в обратном направлении, вызванного наличием в основном потоке крупномасштабных пульсаций.

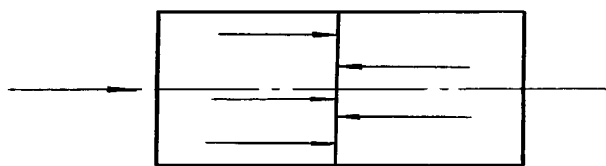


Рис. 3.5

При составлении математического описания диффузионной модели принимают следующие допущения: изменение концентрации вещества в каждом сечении является функцией координат, концентрация вещества в каждом сечении постоянна; объемная скорость потока и коэффициент продольного перемешивания  $D_L$  не изменяются по длине и сечению потока. Вывод уравнения модели приведен в учебном пособии [7]. Дифференциальное уравнение однопараметрической диффузионной модели

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D_L \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - W \frac{\partial c}{\partial z}. \quad (13)$$

Следует отметить, что при отсутствии продольного перемешивания ( $D_L = 0$ ) уравнение диффузионной модели превращается в уравнение модели идеального вытеснения

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = -W \frac{\partial c}{\partial z}. \quad (14)$$

На рис. 3.6 приведена схема модели идеального вытеснения (МИВ). В соответствии с моделью идеального вытеснения принимается поршневое течение вдоль потока при равномерном распределении концентрации вещества в направлении, перпендикулярном движению.

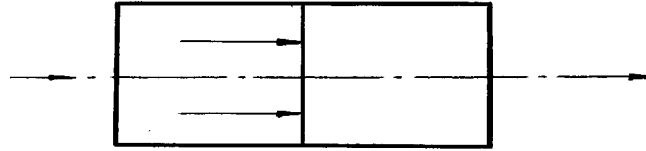


Рис. 3.6

Другой крайний случай характеризуется возрастанием коэффициента турбулентной диффузии до очень больших значений  $D_L \rightarrow \infty$ . Тогда диффузионный поток выравнивает концентрации по всему объему аппарата, приводя к модели полного перемешивания.

На рис. 3.7 приведена схема модели полного (идеального) перемешивания (смешения). Согласно этой модели принимается, что поступающий в аппарат поток мгновенно распределяется по всему объему полного (идеального) перемешивания.

При этом концентрация распределенного вещества во всех точках аппарата и в потоке на выходе из него одинакова.

Дифференциальное уравнение модели идеального перемешивания имеет вид

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{1}{\tau_{np}} (C_0 - C) \quad (15)$$

где  $\tau_{np}$  – среднее время пребывания частиц среды.

На рис. 3.8 приведены кривые отклика для диффузионной модели на импульсное и ступенчатое возмущения.

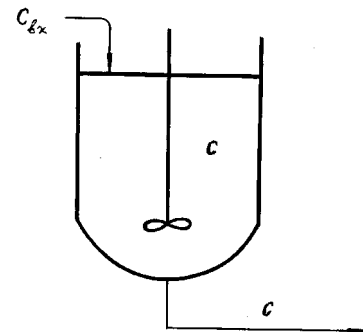


Рис. 3.7

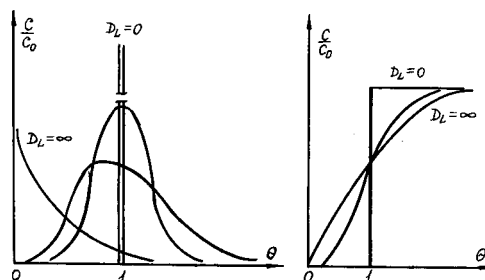


Рис. 3.8

**Ячеечная модель.** Модели идеального вытеснения и перемешивания часто неадекватны реальному процессу. Диффузионная модель сложна, и поэтому для трубчатых и колонных аппаратов реальный поток удобно представить в виде ячейечной модели (рис. 3.9).

В основе ячейечной модели лежат следующие допущения: в каждой ячейке поток имеет структуру идеального перемешивания; между ячейками перемешивание отсутствует; объемная скорость  $\nu$  не изменяется по длине и сечению аппарата; объемы каждой ячейки одинаковы и равны  $V_1$ . Сумма всех объемов ячеек равна объему  $V$ , для которого справедлива ячейечная модель

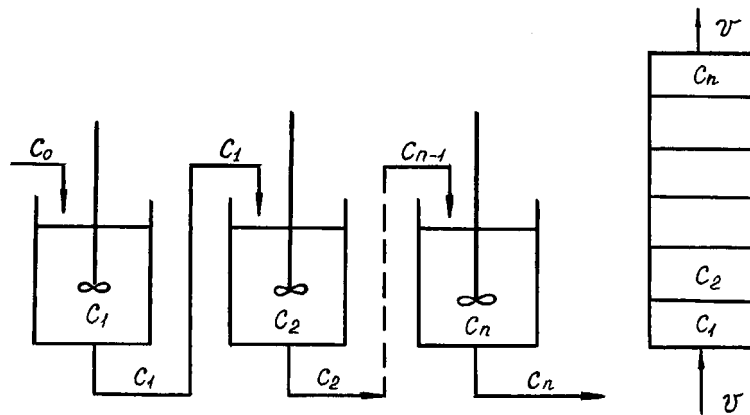


Рис. 3.9

$$V = nV_1,$$

где  $n$  – число ячеек. Среднее время пребывания частиц в каждой ячейке  $\tau_1 = \frac{V_1}{\nu} = \frac{\tau_{cp}}{n}$ . Среднее время пребывания частиц в системе

$$\tau_{cp} = \frac{V}{\nu}.$$

Для любой  $i$ -й ячейки справедливо уравнение модели идеального перемешивания

$$\frac{dC_i}{d\tau} = \frac{1}{\tau_1}(C_{i-1} - C_i).$$

Если учесть  $\tau_1 = \frac{\tau_{cp}}{n}$ , то можно записать предыдущее равен-

ство в следующем виде:  $\frac{dC_i}{d\tau} = \frac{n}{\tau_{cp}}(C_{i-1} - C_i)$ .

Система уравнений ячеечной модели представляет собой математическое описание изменения концентрации в каждой из ячеек:

$$\begin{aligned} \frac{dC_1}{d\tau} &= \frac{n}{\tau_{cp}}(C_0 - C_1), \\ \frac{dC_2}{d\tau} &= \frac{n}{\tau_{cp}}(C_1 - C_2), \\ &\dots \\ \frac{dC_n}{d\tau} &= \frac{n}{\tau_{cp}}(C_{n-1} - C_n), \end{aligned} \quad (16)$$

где  $n$  – параметр модели. Если  $n \rightarrow \infty$ , то ячеечная модель переходит в модель идеального вытеснения. Если  $n = 1$ , то ячеечная модель переходит в модель идеального перемешивания. При  $n > 10$  ячеечная модель с достаточной точностью воспроизводит модель идеального вытеснения.

Ячеечная модель воспроизводит свойства потоков в каскаде реакторов, абсорбционных и экстракционных колоннах и в аппаратах с псевдоожиженным слоем.

### **3.4 Зависимость математического описания аппаратов от выбранной гидродинамической модели структуры потоков**

В пособии [7] подробно рассматривается построение математического описания теплообменных аппаратов с учетом выбранной гидродинамической модели структуры потоков. Так, применение модели идеального вытеснения, когда предполагается непрерывное изменение параметров потока по длине аппарата, можно построить в виде системы дифференциальных уравнений. В модели идеального смешения и в каждой ячейке ячеечной модели предполагается полное мгновенное перемешивание среды, поэтому принимают, что во всех точках объема параметры потока одинаковы, а в установившемся режиме еще и постоянны во времени. Именно поэтому для этих моделей математическое описание будет иметь форму системы линейных алгебраических уравнений.

Для систем уравнений каждого типа рекомендуются свои методы решения, рассмотренные нами ранее в рамках дисциплины «Методы и средства автоматизированных расчетов в экологии». Напомним, что методы и многочисленные примеры их использования рассмотрены в учебнике [5], размещенном на сайте <http://eco.sutd.ru/mathcad>.

Математическое описание химических реакторов, расчеты по моделям разного типа и сравнение эффективности реакторов предлагается в качестве первого задания в контрольной работе. Рассмотрим далее подход к моделированию химических реакторов с учетом гидродинамической структуры потоков вещества в аппаратах разного типа. Обратите внимание, что с силу предположек, рассмотренных выше для теплообменных аппаратов, математическое описание реактора идеального вытеснения (трубчатого реактора) будет иметь форму системы дифференциальных уравнений, а для моделей, предполагающих интенсивное перемешивание, – системы нелинейных алгебраических уравнений.

### 3.5 Моделирование химических реакторов

**Реактор идеального вытеснения (РИВ).** Модель полного вытеснения – идеализированная модель движения жидкости в трубчатом аппарате при значительном отношении длины трубы к диаметру. Для этой модели характерно поршневое движение жидкости. Считается, что перемешивание потока вдоль оси движения отсутствует, а в перпендикулярном направлении обеспечивается полное перемешивание (равномерное распределение по сечению, параметры потока непрерывно изменяются только вдоль оси потока). Время пребывания всех частиц в аппарате одинаково и равно отношению объема реактора к объемному расходу жидкости. Практически к режиму полного вытеснения можно приблизиться в реакторе с малым диаметром и большой длиной при относительно высоких скоростях движения реагирующих веществ. Реакторы вытеснения находят широкое применение для проведения как гомогенных, так и гетерогенных процессов.

Вывод уравнения модели РИВ можно провести по-разному. В пособии [7] составлен математический баланс элементарного

участка реактора объемом  $dV$  и на основании материального баланса выделенного участка получено уравнение

$$\frac{dC_A}{d\tau} = w_A, \quad (17)$$

где  $w_A$  – скорость реакции по компоненту А.

Рассмотрим уравнение модели идеального вытеснения (14)  $\frac{\partial c}{\partial \tau} = -W \frac{\partial c}{\partial z}$ . В химическом реакторе изменение концентрации в сечении во времени будет происходить не только за счет перемещения вдоль оси потока, но и за счет реакции:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = -W \frac{\partial c}{\partial z} + w_A.$$

В установившемся режиме параметры не изменяются во времени, т. е. производная слева от знака равенства равна нулю. Тогда уравнение принимает вид

$$W \frac{dc}{dz} = w_A.$$

Поскольку линейная скорость потока – это производная от линейной координаты по времени  $\frac{dz}{dt}$ , имеем

$$\frac{dz}{d\tau} \frac{dc}{dz} = w_A \quad \text{или после сокращения} \quad \frac{dc}{d\tau} = w_A.$$

Таким образом, математическое описание РИВ по форме соответствует кинетическим уравнениям (см. пп. 3.1 и 3.2), но аргумент  $\tau$  пропорционален линейной координате и изменяется от 0 до среднего времени пребывания вещества в аппарате  $\tau_{cp}$  (например, временная координата  $\tau = \frac{\tau_{cp}}{2}$  соответствует середине аппарата).

В качестве примера расчета РИВ в случае сложной химической реакции можно рассмотреть математическое описание, приведенное в п. 3.2, а решение системы уравнений – в листинге 1.

**Реактор идеального смешения (РИС).** Модель полного смешения – идеализированная модель движения жидкости в проточном реакторе с мешалкой. На *рис. 3.10* схематично изображен непрерывно действующий изотермический реактор с мешалкой. В реакторе происходит полное перемешивание частиц потока.

Концентрация реагентов мгновенно выравнивается во всех точках объема и принимает значение конечной концентрации  $C_A$  (рис. 3.11). Материальный баланс для реактора полного смешения имеет следующий вид:

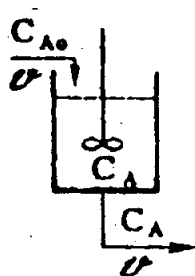


Рис. 3.10

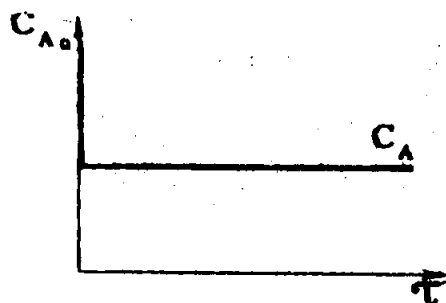


Рис. 3.11

$$v \cdot C_A^0 + w_A \cdot V = v \cdot C_A,$$

где  $V$  – объем реактора,  $m^3$ ;  $v$  – объемная скорость реакционной смеси,  $m^3/c$ ;  $w_A$  – скорость реакции;  $C_A^0, C_A$  – начальная и конечная концентрации реагента  $A$ .

Разделив обе части равенства на  $v$  и обозначив через  $\tau$  ( $\tau = V/v$ ) время пребывания в аппарате, получим

$$C_A^0 + \tau \cdot w_A = C_A \quad \text{или} \quad C_A - C_A^0 = \tau \cdot w_A \quad (18)$$

Последнее соотношение является основным расчетным для изотермического реактора полного смешения. В случае, когда в реакторе идеального смешения протекает сложная реакция, математическое описание реактора представляет собой систему уравнений:

$$C_i - C_i^0 = \tau \cdot w_i \quad i = 1, \dots, s.$$

! Поскольку за счет полного мгновенного перемешивания среды в РИС концентрации компонентов во всех точках объема одинаковы, а в установившемся режиме неизменны, скорости реакций по закону действующих масс следует рассчитывать через **конечные концентрации компонентов!**

Таким образом, в общем случае математическое описание реактора идеального вытеснения представляет собой систему нелинейных алгебраических уравнений. Пример составления и решения системы для случая сложной химической реакции приведен в приложении Б.

Моделирование реакторов по *ячеечной модели*, когда аппарат условно разбивается на  $n$  ячеек одинакового объема, в каждой из которых предполагается полное мгновенное перемешивание среды, эквивалентно расчету каскада реакторов идеального смешения. В приложении Б в заключительной части листинга приводится пример решения такой задачи:  $n$  раз решается система уравнений, написанная для РИС с новыми значениями входных потоков для каждой ячейки.

В рассмотренном примере время пребывания вещества во всех реакторах принято одинаковым, поэтому результаты расчета позволяют сравнить реакторы разного типа по эффективности (степени превращения вещества).

### 3.6 Индивидуальные задания (часть 1)

Составьте математическое описание химических реакторов на основе гидродинамических моделей идеального вытеснения, идеального смешения, ячеечной. Решите полученные системы уравнений относительно конечных концентраций компонентов и сравните результаты с точки зрения эффективности реакторов разного типа. В качестве инструмента решения предлагается использовать математическую среду Mathcad или программу MS Excel.

Варианты заданий (схемы реакций и константы скоростей заданы условно) *по последней цифре номера зачетной книжки:*

	Схема реакций	Исходные данные
1	$A_1 + A_2 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} 2A_3$ $A_3 \xrightleftharpoons[k_4]{k_3} A_4 + 2A_5$	$C_1^0 = 0,8; C_2^0 = 0,6; C_3^0 = 0,2;$ $C_4^0 = 0; C_5^0 = 0,4; k_1 = 0,7;$ $k_2 = 0,3; k_3 = 0,2; k_4 = 0,5; \tau = 0..3$
2	$2A_1 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} A_2 + A_3$ $2A_3 \xrightarrow{k_3} A_4$	$C_1^0 = 0,9; C_2^0 = 0; C_3^0 = 0,2;$ $C_4^0 = 0,1; k_1 = 0,7; k_2 = 0,3;$ $k_3 = 0,6; \tau = 0..3$

	Схема реакций	Исходные данные
3	$2A_1 \xrightarrow{k_1} A_2 \xrightarrow{k_2} A_3$ $2A_3 + A_4 \xrightleftharpoons[k_4]{k_3} A_5$	$C_1^0 = 0,9; C_2^0 = 0; C_3^0 = 0,3;$ $C_4^0 = 0,6; C_5^0 = 0; k_1 = 0,5;$ $k_2 = 0,7; k_3 = 0,2; k_4 = 0,95;$ $\tau = 0..3$
4	$A_1 + A_2 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} A_3$ $2A_3 \xrightleftharpoons[k_4]{k_3} A_4$	$C_1^0 = 0,9; C_2^0 = 0,7; C_3^0 = 0,2;$ $C_4^0 = 0; k_1 = 0,7; k_2 = 0,1;$ $k_3 = 0,3; k_4 = 0,2; \tau = 0..3$
5	$A_1 + A_2 \xrightarrow{k_1} 2A_3$ $A_3 + A_1 \xrightleftharpoons[k_3]{k_2} A_4$	$C_1^0 = 0,8; C_2^0 = 0,6; C_3^0 = 0,2;$ $C_4^0 = 0; k_1 = 0,7; k_2 = 0,3;$ $k_3 = 0,4; \tau = 0..3$
6	$A_1 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} A_2 + A_3$ $2A_3 \xrightleftharpoons[k_4]{k_3} A_4$	$C_1^0 = 0,9; C_2^0 = 0; C_3^0 = 0,2;$ $C_4^0 = 0,1; k_1 = 0,7; k_2 = 0,1;$ $k_3 = 0,3; k_4 = 0,2; \tau = 0..3$
7	$A_1 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} 2A_2$ $A_2 + A_3 \xrightarrow{k_3} A_4 \xrightarrow{k_4} 2A_5$	$C_1^0 = 0,9; C_2^0 = 0,3; C_3^0 = 0,7;$ $C_4^0 = 0,1; C_5^0 = 0; k_1 = 0,6;$ $k_2 = 0,1; k_3 = 0,65; k_4 = 1,1;$ $\tau = 0..3$
8	$2A_1 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} A_2$ $2A_2 \xrightarrow{k_3} A_3 + A_4$	$C_1^0 = 0,8; C_2^0 = 0,1; C_3^0 = 0$ $C_4^0 = 0,5; k_1 = 0,8; k_2 = 0,3;$ $k_3 = 0,5; \tau = 0..3$
9	$A_1 \xrightarrow{k_1} 2A_2 \xrightleftharpoons[k_3]{k_2} A_3 + A_4$	$C_1^0 = 0,8; C_2^0 = 0,1; C_3^0 = 0;$ $C_4^0 = 0,5; k_1 = 0,8; k_2 = 0,3;$ $k_3 = 0,1; \tau = 0..3$
0	$A_1 \xrightarrow{k_1} A_2 \xrightarrow{k_2} 2A_3$ $A_3 + A_4 \xrightleftharpoons[k_4]{k_3} 2A_5$	$C_1^0 = 1; C_2^0 = 0; C_3^0 = 0,3;$ $C_4^0 = 0,6; C_5^0 = 0; k_1 = 0,8;$ $k_2 = 0,3; k_3 = 0,7; k_4 = 0,25$ $\tau = 0..3$

### 3.7 Построение эмпирических математических моделей

Для решения задач проектирования, контроля и управления технологическими процессами необходимо выявить взаимосвязи между параметрами, определяющими ход этих процессов, и представить их в количественной форме – в виде математических моделей. Однако при получении формализованного описания многих процессов очистки и утилизации промышленных выбросов наталкиваются на ряд трудностей, связанных со специфическими особенностями этих процессов, к числу которых относятся:

большое количество и взаимосвязь технологических показателей и факторов, определяющих изменение этих показателей, динамический характер изменений;

наличие ошибок при регистрации технологических параметров, что обусловлено неточностями химических анализов и погрешностями используемой измерительной техники;

значительные запаздывания (инерционность) в объекте, обусловленные транспортным перемещением реагентов и большой инерционностью самих процессов;

вычислительные трудности при разработке алгоритмов расчета в тех случаях, когда возможно описание процессов с помощью теоретических закономерностей.

Указанные сложности обуславливают широкое использование в настоящее время в химической технологии эмпирических математических моделей, простых по форме, но лишь формально описывающих зависимость выходных параметров моделируемого процесса от входных (параметры входных потоков, конструкция оборудования и др.). Кроме того, в связи с широким развитием автоматизированных систем расчета и проектирования задача описания (аппроксимации) экспериментальных данных математическими уравнениями становится особенно актуальной, так как использование компактных по форме уравнений приводит к существенной экономии времени счета и потребного объема памяти (внешней и оперативной) вычислительных машин. Например, описание зависимости теплопроводности газов и паров от температуры в виде полинома третьей степени достаточно универсально для широкого диапазона температур и приводит к необходи-

мости хранения в памяти ЭВМ четырех значений коэффициентов полинома вместо таблицы экспериментальных данных

$$\lambda = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3$$

Разумеется, для использования пригодны лишь те аппроксимирующие уравнения, которые достаточно точно соответствуют (адекватны) исходной экспериментальной выборке. Вопросы получения и анализа статистических математических моделей занимают разделы математики, регрессионный и корреляционный анализ.

Рассмотрим один из основных способов получения линейных эмпирических уравнений – метод наименьших квадратов (МНК), являющийся составной частью регрессионного анализа.

Общая постановка задачи. Пусть имеется некоторая выборка экспериментальных данных объемом  $m$  опытов, содержащая независимые переменные  $x_1, x_2, \dots, x_k$  и зависимую переменную (отклик)  $y$ . В общем случае зависимых переменных может быть несколько и их выбор часто зависит от целей исследования.

Наиболее общий тип линейной модели записывается в виде уравнения линейной регрессии

$$y = b_0 + b_1z_1 + b_2z_2 + \dots + b_kz_k, \quad (19)$$

где каждая из переменных  $z_j$ , называемая в дальнейшем фактором, представляет собой функциональную зависимость произвольного вида от независимых переменных

$$z_j = z_j(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

Параметр  $k$  определяет число факторов в эмпирическом уравнении.

Задача определения коэффициентов уравнения регрессии по МНК сводится практически к определению минимума функции многих переменных: требуется выбрать  $b_0, b_1, \dots, b_k$  так, чтобы сумма квадратов отклонений, рассчитанных по уравнению (19), и экспериментальных значений функции отклика была минимальной

$$\Phi = \sum_{i=1}^m [y_i - f(z, b_0, b_1, \dots, b_k)]^2 \rightarrow \min. \quad (20)$$

Если функция (20) дифференцируема, то необходимым условием минимума  $\Phi(b_0, b_1, \dots, b_k)$  является выполнение равенств

$$\frac{\partial \Phi}{\partial b_0} = 0; \quad \frac{\partial \Phi}{\partial b_1} = 0; \quad \dots; \quad \frac{\partial \Phi}{\partial b_k} = 0. \quad (21)$$

При линейном характере зависимости

$$\hat{y} = b_0 + b_1 z_1 + b_2 z_2 + \dots + b_k z_k$$

система уравнений (25) принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi}{\partial b_0} &= \frac{\partial \left\{ \sum_{i=1}^m [y_i - (b_0 + b_1 z_{1i} + \dots + b_k z_{ki})]^2 \right\}}{\partial b_0} = \\ &= 2 \sum_{i=1}^m [y_i - (b_0 + b_1 z_{1i} + \dots + b_k z_{ki})] \cdot 1 = 0, \\ \frac{\partial \Phi}{\partial b_1} &= 2 \sum_{i=1}^m [y_i - (b_0 + b_1 z_{1i} + \dots + b_k z_{ki})] \cdot z_{1i} = 0, \\ &\dots \dots \dots \\ \frac{\partial \Phi}{\partial b_k} &= 2 \sum_{i=1}^m [y_i - (b_0 + b_1 z_{1i} + \dots + b_k z_{ki})] \cdot z_{ki} = 0. \end{aligned}$$

Раскрывая скобки и перенося направо слагаемые, не содержащие неизвестных коэффициентов  $b_j, j=0, \dots, k$ , получим систему линейных алгебраических уравнений

$$\begin{aligned} b_0 m + b_1 \sum_{i=1}^m z_{1i} + b_2 \sum_{i=1}^m z_{2i} + \dots + b_k \sum_{i=1}^m z_{ki} &= \sum_{i=1}^m y_i, \\ b_0 \sum_{i=1}^m z_{1i} + b_1 \sum_{i=1}^m z_{1i}^2 + b_2 \sum_{i=1}^m z_{2i} z_{1i} + \dots + b_k \sum_{i=1}^m z_{ki} z_{1i} &= \sum_{i=1}^m y_i z_{1i}, \\ &\dots \dots \dots \\ b_0 \sum_{i=1}^m z_{ij} + b_1 \sum_{i=1}^m z_{1i} z_{j1} + b_2 \sum_{i=1}^m z_{2i} z_{ji} + \dots + b_k \sum_{i=1}^m z_{ki} z_{ji} &= \sum_{i=1}^m y_i z_{ji}, \\ &\dots \dots \dots \\ b_0 \sum_{i=1}^m z_{ki} + b_1 \sum_{i=1}^m z_{1i} z_{ki} + b_2 \sum_{i=1}^m z_{2i} z_{ki} + \dots + b_k \sum_{i=1}^m z_{ki}^2 &= \sum_{i=1}^m y_i z_{ki}. \end{aligned} \quad (22)$$

Таким образом, задача оценки неизвестных коэффициентов уравнения линейной регрессии сводится к решению системы линейных алгебраических уравнений относительно коэффициентов

$b_i, i = 0, 1, \dots, k$ , что легко выполнить, например, численными методами на ЭВМ.

Для оценки погрешности аппроксимации для выборки, не имеющей параллельных опытов, можно использовать величину дисперсии адекватности

$$D_{\text{АД}} = \frac{\sum_{i=1}^m (y_i - \hat{y}_i)^2}{m - k - 1}, \quad (23)$$

где  $k$  – количество факторов в уравнении регрессии или размерность вектора  $\bar{z}$ .

Мерой среднего абсолютного отклонения является величина

$$\sigma = \sqrt{D_{\text{АД}}}. \quad (24)$$

Средняя относительная погрешность характеризует среднее относительное отклонение расчетных и экспериментальных значений функции отклика

$$d = \frac{\sum_{i=1}^m |(y_i - \hat{y}_i) / \hat{y}_i|}{m}. \quad (25)$$

При наличии параллельных опытов можно оценить дисперсию воспроизводимости, значимость коэффициентов регрессии по критерию Стьюдента, исключить незначимые коэффициенты, а также оценить адекватность уравнения по критерию Фишера.

Описанная методика пригодна не только для оценки коэффициентов линейной регрессии, но и широкого круга других форм зависимости  $y = f(\bar{x})$ , сводящихся к линейной регрессии путем замены переменных или путем математических преобразований.

Используя замену переменных, например, вида  $z = x_1 \cdot x_2$ ,  $z = x_2^2$ ,  $z = x_1 \cdot x_2 \cdot x_3$  и т.п., можно оценить коэффициенты полинома любого порядка. Другими примерами преобразований являются «обратное» преобразование

$$y = b_0 + b_1 \left( \frac{1}{x_1} \right) + b_2 \left( \frac{1}{x_2} \right),$$

логарифмическое преобразование  $y = b_0 + b_1 \ln x_1 + b_2 \ln x_2$ , преобразование типа квадратного корня  $y = b_0 + b_1 x_1^{1/2} + b_2 x_2^{1/2}$  и пр. Цель преобразований такого типа состоит в том, чтобы для пре-

образованных переменных получить более простую регрессионную модель, чем для исходных.

Путем математических преобразований сводятся к линейной регрессии уравнения, которые «внутренне» линейны. Уравнения вида

$$y = \alpha x_1^\beta x_2^\gamma x_3^\delta \qquad y = \exp(\beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2)$$

сводятся к линейной форме логарифмированием

$$\ln y = \ln \alpha + \beta \ln x_1 + \gamma \ln x_2 + \delta \ln x_3,$$

$$\ln y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2.$$

Уравнение  $y = 1/(\beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2)$  сводится к линейному путем обращения  $1/y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2$ . В последнем случае обратная величина зависимой переменной используется как отклик.

Оценивание коэффициентов регрессионных уравнений по МНК целесообразно проводить на ЭВМ из-за большого объема вычислений. Алгоритм расчетов складывается из следующих этапов:

- ввод исходных данных для расчета (объем выработки, количество независимых переменных, матрица наблюдений);

- выполнение необходимых преобразований над переменными и функцией отклика и заполнение матриц  $z$  и  $y$ , соответствующих виду регрессионного уравнения;

- расчет коэффициентов системы линейных уравнений (22) и ее правых частей;

- решение системы линейных уравнений;

- получение вектора расчетных значений функции отклика по уравнению регрессии;

- расчет величин (23)–(25), характеризующих качество аппроксимирующего уравнения.

Примеры решения задач аппроксимации функций рассмотрены в электронном учебном пособии [5], раздел «Типовые задачи» → «Аппроксимация функций». Там же приведены варианты заданий, используемых во второй части контрольной работы.

В качестве инструментов решения задачи оценки коэффициентов аппроксимирующего уравнения можно предложить

- для функций одной переменной – проведение линии тренда в программе MS Excel или применение в Mathcad функции *lin-*

*fit*, реализующей линейную регрессию общего вида (см. пример 3 в учебнике [5]);

– для функций нескольких переменных или сложного вида факторов – применение функции MНК, реализующей метод наименьших квадратов в общем виде (пример 2 в учебнике [5]).

Варианты заданий

Последняя цифра номера зачетки	Вариант	
	обычный	повышенной сложности
1	2	1
2	3	4
3	6	5
4	12	11
5	13	14
6	9.1	7
7	9.2	8
8	9.3	10
9	9.4	15
0	10	16

### 3.8 Индивидуальные задания (часть 2)

*Вариант 1.* Для неполярных газов расчет теплопроводности  $\lambda$  в функции температуры возможен по формуле

$$\lambda = \lambda_0 \frac{273,15 + C}{T + C} \left( \frac{T}{273,15} \right)^{3/2}$$

где  $\lambda_0$  – теплопроводность при 0 °С;  $C$  – постоянная Сатерленда.

Оценить постоянную  $C$  по экспериментальным значениям  $\lambda(t)$

$t, \text{°C}$	0	25	50	75	100	150	200	250
$\lambda \cdot 10^4, \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$	239	256	273	289	304	335	365	393

*Вариант 2.* Для расчета удельной изобарной теплоемкости газов используется зависимость

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^{-2}.$$

Оцените коэффициенты уравнения для воздуха по приведенным экспериментальным данным:

$t, \text{°C}$	0	25	50	75	100	125	150	175	200
$C_p, \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$	1014	1015	1017	1019	1022	1025	1028	1032	1036

*Вариант 3.* Для воды зависимость динамической вязкости от температуры можно аппроксимировать функцией вида

$$\mu = \frac{\mu_0}{1 + at + bt^2},$$

где  $\mu_0$  – динамическая вязкость при 0 °С, Па·с.

Оценить коэффициенты  $a$  и  $b$  по экспериментальным значениям  $\mu(t)$

$t, \text{°C}$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$\mu \cdot 10^6$	1790	1310	1000	804	657	549	470	406	355	315	282

Рассмотрите разные способы решения задачи: а) воспользуйтесь приведением исходного уравнения к виду линейной регрессии; б) примените нелинейную регрессию общего вида.

*Вариант 4.* Зависимость динамической вязкости жидкости от температуры можно аппроксимировать функцией вида

$$\mu = \frac{a}{1 + bt + ct^2},$$

где  $\mu_0$  – динамическая вязкость при 0 °С, Па·с.

Оценить коэффициенты  $a$ ,  $b$ ,  $c$  по экспериментальным значениям  $\mu(t)$

$t, ^\circ\text{C}$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$\mu \cdot 10^6$	1790	1310	1000	804	657	549	470	406	355	315	282

Рассмотрите разные способы решения задачи: а) воспользуйтесь приведением исходного уравнения к виду линейной регрессии; б) примените нелинейную регрессию общего вида.

*Вариант 5<sup>1</sup>.* В таблице приведена зависимость равновесного состава пара  $y$  от состава жидкости  $x$ .

$x$	0.20	0.30	0.489	0.592	0.70	0.803	0.914
$y$	0.37	0.50	0.71	0.789	0.853	0.916	0.957

Определить коэффициенты  $a$  и  $b$  в уравнении  $y = x/(a + b \cdot x)$ .

*Вариант 6.* Определить коэффициенты  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  эмпирического уравнения, связывающего теплопроводность жидкости  $\lambda$  с температурой  $T$ .

$$\lambda = A + BT + CT^2 + DT^3.$$

Здесь температура  $T$  выражена в К. Исходные данные приведены в таблице:

$t, ^\circ\text{C}$	0	10	20	30	40
$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	0.551	0.575	0.599	0.618	0.634
$t, ^\circ\text{C}$	50	60	70	80	90
$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	0.648	0.659	0.668	0.675	0.680

<sup>1</sup> Варианты заданий с 5-го и далее взяты из пособия проф. И.В. Багрова "Модели технологических процессов и их реализация на ПЭВМ", изданного в СПГУТД в 2002 г.

*Вариант 7.* В таблице приведена зависимость равновесного состава пара  $y$  от состава жидкости  $x$ .

$x$	0.010	0.025	0.050	0.075	0.100	0.150
$y$	0.243	0.598	0.840	0.924	0.956	0.983

$x$	0.200	0.250	0.300	0.400	0.500	0.800
$y$	0.9904	0.995	0.9969	0.9987	0.9994	0.9999

Определить коэффициенты  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $D$  в уравнении

$$y = \frac{(a + Bx)x}{1 + (Cx + D)x}.$$

*Вариант 8.* В таблице приведена зависимость давления насыщенного пара уксусной кислоты от температуры:

$t, ^\circ\text{C}$	0	10	20	30	40	50	60	80	90	100	110
$p, \text{кПа}$	4,7	8,4	15,7	26	46	75	117	269	391	554	777

Методом наименьших квадратов оцените коэффициенты уравнения Антуана для давления паров

$$\ln p = A - \frac{B}{C + t}.$$

*Вариант 9.* В таблице приведена зависимость давления насыщенного пара уксусной кислоты от температуры:

$t, ^\circ\text{C}$	0	10	20	30	40	50	60	80	90	100	110
$p, \text{кПа}$	4,7	8,4	15,7	26	46	75	117	269	391	554	777

Какое из приведенных соотношений

$$\ln p = \frac{A}{T} + B; \quad \ln p = \frac{A}{T} + B + C \ln T;$$

$$\ln p = \frac{A}{T} + B + C \ln T + D_1 T; \quad \ln p = \frac{A}{T} + B + C \ln T + D_1 T + D_2 T^2.$$

наилучшим образом описывает экспериментальные данные?

*Вариант 10.* В таблице приведена экспериментальная зависимость константы скорости реакции от температуры  $k = f(T)$ .

$T$	283	293	303	313	323	333	343
$k$	0,13	0,18	0,26	0,35	0,47	0,62	0,80

Определить предэкспоненциальный множитель  $k_0$  и энергию активации  $E$  в уравнении Аррениуса  $k = k_0 \exp(-E / (RT))$  методом наименьших квадратов и с помощью нелинейной регрессии общего вида.

*Вариант 11.* В таблице приведена экспериментальная зависимость объема фильтрата  $V$ , прошедшего через  $1 \text{ м}^2$  фильтра, от продолжительности фильтрования  $\tau$ .

$\tau$	2,25	14,5	37,3	70,4	140	198,6
$V$	0,001	0,003	0,005	0,007	0,01	0,012

Определить константы фильтрования  $K$  и  $C$  в уравнении  $V^2 + 2VC = K\tau$  методом наименьших квадратов.

*Вариант 12.* Определить коэффициенты  $\lambda_\infty$  и  $k$  уравнения, связывающего эквивалентную электропроводность  $\lambda$  соляной кислоты при разных концентрациях  $c$ :  $\lambda = \lambda_\infty + k\sqrt[3]{c}$ .

$c$ , г-экв/л	0,001	0,005	0,010	0,020	0,050	0,100
$\lambda$ , Ом <sup>-1</sup> г-экв <sup>-1</sup> см <sup>2</sup>	421	415	412	407	399	391

*Вариант 13.* Определить коэффициенты  $A$  и  $B$  уравнения, связывающего показатель преломления раствора  $n_D^{20}$  с концентрацией ацетона  $c$ :

$$n_D^{20} = A + Bc.$$

$c$ , %	10	20	30	40	50
$n_D^{20}$	1,3340	1,3410	1,3485	1,3550	1,3610

*Вариант 14.* Определить коэффициенты  $n$ , и  $k$  в уравнении распределения, связывающего содержание салициловой кислоты между водой  $c_в$  и бензолом  $c_б$ :

$$\frac{c_в^n}{c_б} = c_б k.$$

$c_в \cdot 10^{-3}$ , мол/л	3,63	6,68	9,40	12,6	21	28,3
$c_б \cdot 10^{-3}$ , мол/л	1,84	5,04	9,77	14,6	32,90	53,30

*Вариант 15.* Зависимость скорости охлаждения  $v$  от температуры  $t$  может быть описана либо по закону Ньютона  $v=aT$ , либо Стефана  $v = a_1[(t + 273)^4 - 273^4]$ . Дана экспериментальная зависимость:

$v$	8.81	7.4	6.1	4.8	3.88	3.02
$t$	220	200	180	160	140	120

Определить коэффициенты  $a$  и  $a_1$ . Какое из уравнений лучше описывает экспериментальные данные?

*Вариант 16.* Определить константы в уравнении изотермы Лэнгмюра  $b$  и  $k$

$$a = \frac{b \cdot k \cdot c}{1 + k \cdot c}$$

по экспериментальным данным:

$c$	20.64	18.06	15.48	12.9	11.22	8	6.58	4.39
$a$	13.4	12.5	11.6	9.82	9.04	8.04	7.13	5.36

Готовая контрольная работа направляется преподавателю через сайт образовательной среды для студентов заочной формы обучения. Конкретные вопросы по контрольной работы можно задать преподавателю через чат информационно-образовательной среды университета. Если возникнут проблемы с реализацией индивидуальных заданий, то для получения консультации преподавателя следует прикрепить к сообщению проблемный файл.

Контрольная работа подлежит защите.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

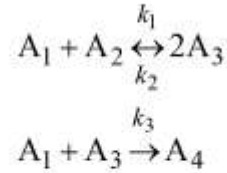
1. Закгейм А. Ю. Общая химическая технология. Введение в моделирование химико-технологических процессов [Электронный ресурс]: учебное пособие / А. Ю. Закгейм. – Электрон. текстовые данные. – М.: Логос, 2012. – 304 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/9103>. – ЭБС «IPRbooks»
2. Алексеев Е. В. Моделирование систем водоснабжения и водоотведения [Электронный ресурс]: учебное пособие / Е. В. Алексеев, В. Б. Викулина, П. Д. Викулин. – Электрон. текстовые данные.– М.: Московский государственный строительный университет, ЭБС АСВ, 2015.– 128 с.– Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/40194>.– ЭБС «IPRbooks»
3. Аверченков В. И. Основы математического моделирования технических систем [Электронный ресурс]: учебное пособие/ В. И. Аверченков, В. П. Федоров, М. Л. Хейфец.– Электрон. текстовые данные.– Брянск: Брянский государственный технический университет, 2012.– 271 с.– Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/7003>.– ЭБС «IPRbooks».
4. Панов, В. П. Инженерная защита окружающей среды: учебник для студ. учреждений высш. образования / В. П. Панов, Н. Ю. Бусыгин. – М.: ИЦ «Академия», 2014. – 304 с. – (Сер. Бакалавриат). ISBN 978-5-4468-0764-2; библ.: с. 291–294. <http://publish.sutd.ru>.
5. Бусыгин, Н. Ю. Методы и средства автоматизированных расчетов в экологии. Решение задач в среде Mathcad: интерактивное учеб. пособие [Электр. издание] / Н. Ю. Бусыгин. – СПб., СПГУТД, 2014. – 1 электрон. опт. диск (63,5 Мб).– Загл. с экрана. – Рег. № 0321400598 (Информрегистр). <http://publish.sutd.ru>.
6. Бусыгин, Н. Ю. Автоматизированные расчеты химико-технологических систем. Интегральные и декомпозиционные методы / Н. Ю. Бусыгин, И. В. Багров. – СПб.: ФГБОУВПО «СПГУТД», 2015. – 47 с. <http://publish.sutd.ru>.
7. Багров И. В. Модели технологических процессов и их реализация на ПЭВМ : учеб. пособие / И. В. Багров. – СПб. : СПГУТД, 2002. – 239 с. – ISBN 5-79-37-0057-9.
8. Померанцев, А. Л. Хемометрика в Excel: учеб. пособие. – Томск: Из-во ТПУ, 2014. – 435 с. URL <http://rscs.chemometrics.ru/Tutorials/excel.htm> (дата обращения: 12.12.2015 г.)

## Приложение А

### Моделирование химических реакторов с учетом структуры потоков

Пусть в реакторах протекает сложная химическая реакция вида

Исходные данные:  $ORIGIN := 1$   
 Начальные концентрации компонентов  $C_0 := \begin{pmatrix} 0.9 \\ 0.6 \\ 0.1 \\ 0 \end{pmatrix}$   
 Константы скоростей реакций  $k := \begin{pmatrix} 0.7 \\ 0.1 \\ 0.9 \end{pmatrix}$   
 Время пребывания  $\tau_{cp} := 3$



#### 1. РИВ

Начальные условия  $C := C_0$

$$D(\tau, C) := \begin{bmatrix} -k_1 C_1 C_2 + k_2 (C_3)^2 - k_3 C_1 C_3 & & & & \\ & -k_1 C_1 C_2 + k_2 (C_3)^2 & & & \\ & & 2k_1 C_1 C_2 - 2k_2 (C_3)^2 - k_3 C_1 C_3 & & \\ & & & k_3 C_1 C_3 & \\ & & & & \end{bmatrix}$$

- матрица производных

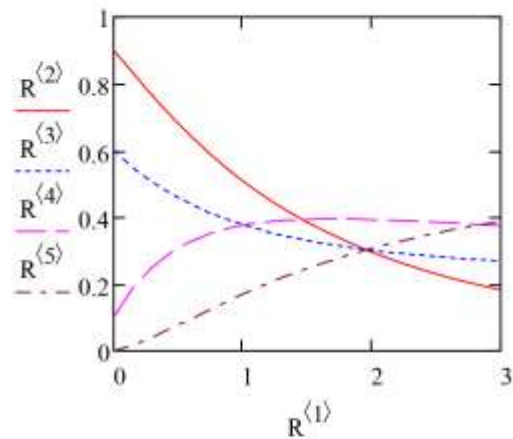
$m := 20$

- число шагов интегрирования

$R := rkfixed(C, 0, \tau_{cp}, m, D)$

- решение системы дифференциальных уравнений методом Рунге-Кутты

	1	2	3	4	5
1	0	0.9	0.6	0.1	0
2	0.15	0.831	0.548	0.187	0.017
3	0.3	0.764	0.505	0.25	0.041
4	0.45	0.701	0.469	0.295	0.068
5	0.6	0.642	0.438	0.328	0.096
6	0.75	0.588	0.412	0.351	0.124
7	0.9	0.539	0.391	0.367	0.151
8	1.05	0.495	0.372	0.378	0.177
9	1.2	0.454	0.356	0.386	0.202
10	1.35	0.418	0.342	0.39	0.225
11	1.5	0.385	0.331	0.393	0.246
12	1.65	0.355	0.32	0.394	0.266
13	1.8	0.328	0.311	0.394	0.284
14	1.95	0.303	0.303	0.393	0.3
15	2.1	0.281	0.297	0.391	0.316
16	2.25	0.26	0.29	0.389	...



$$C_{kРИВ} := \begin{pmatrix} R_{m+1,2} \\ R_{m+1,3} \\ R_{m+1,4} \\ R_{m+1,5} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.183 \\ 0.269 \\ 0.375 \\ 0.387 \end{pmatrix}$$

## 2. РИС

$$Ck := \begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.5 \\ 0.5 \\ 0.5 \end{pmatrix} \quad - \text{ начальное приближение для искомым корней}$$

Given

$$Ck_1 - C0_1 = \tau_{cp} \cdot [-k_1 Ck_1 Ck_2 + k_2 (Ck_3)^2 - k_3 Ck_1 Ck_3]$$

$$Ck_2 - C0_2 = \tau_{cp} \cdot [-k_1 Ck_1 Ck_2 + k_2 (Ck_3)^2]$$

$$Ck_3 - C0_3 = \tau_{cp} \cdot [2 k_1 Ck_1 Ck_2 - 2 k_2 (Ck_3)^2 - k_3 Ck_1 Ck_3]$$

$$Ck_4 - C0_4 = \tau_{cp} \cdot k_3 Ck_1 Ck_3$$

$$Ck_{РИС} := \text{Find}(Ck) = \begin{pmatrix} 0.363 \\ 0.355 \\ 0.297 \\ 0.292 \end{pmatrix} \quad - \text{ поиск корней системы нелинейных алгебраических уравнений с помощью функции Find}$$

## 3. Ячеечная модель

$n := 3$  - число ячеек (по расчету в 1 лабораторной работе)

Уравнения модели идеального смешения, приведенные к стандартной форме  $F(X) = 0$  и записанные в виде матрицы:

$$F(Ck, C0) := \begin{bmatrix} Ck_1 - C0_1 - \frac{\tau_{cp}}{n} \cdot [-k_1 Ck_1 Ck_2 + k_2 (Ck_3)^2 - k_3 Ck_1 Ck_3] \\ Ck_2 - C0_2 - \frac{\tau_{cp}}{n} \cdot [-k_1 Ck_1 Ck_2 + k_2 (Ck_3)^2] \\ Ck_3 - C0_3 - \frac{\tau_{cp}}{n} \cdot [2 k_1 Ck_1 Ck_2 - 2 k_2 (Ck_3)^2 - k_3 Ck_1 Ck_3] \\ Ck_4 - C0_4 - \frac{\tau_{cp}}{n} \cdot (k_3 Ck_1 Ck_3) \end{bmatrix}$$

1 ячейка

$$C0 := Cn$$

$$Ck := \begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.5 \\ 0.5 \\ 0.5 \end{pmatrix} \quad - \text{ начальное приближение для искомым корней}$$

Given

$$F(Ck, C0) = 0 \quad C1 := \text{Find}(Ck) = \begin{pmatrix} 0.582 \\ 0.432 \\ 0.286 \\ 0.15 \end{pmatrix}$$

2 ячейка

$$C0 := C1$$

$$Ck := \begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.5 \\ 0.5 \\ 0.5 \end{pmatrix} \quad - \text{ начальное приближение для искоемых корней}$$

Given

$$F(Ck, C0) = 0$$

$$C2 := \text{Find}(Ck) = \begin{pmatrix} 0.384 \\ 0.349 \\ 0.335 \\ 0.266 \end{pmatrix}$$

3 ячейка

$$C0 := C2$$

$$Ck := \begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.5 \\ 0.5 \\ 0.5 \end{pmatrix} \quad - \text{ начальное приближение для искоемых корней}$$

Given

$$F(Ck, C0) = 0$$

$$C3 := \text{Find}(Ck) = \begin{pmatrix} 0.26 \\ 0.306 \\ 0.343 \\ 0.346 \end{pmatrix}$$

Сравнение результатов расчета по разным моделям (при одинаковом времени пребывания реакционной смеси в аппарате):

$$C_{k\text{РИВ}} = \begin{pmatrix} 0.183 \\ 0.269 \\ 0.375 \\ 0.387 \end{pmatrix} \quad C3 = \begin{pmatrix} 0.26 \\ 0.306 \\ 0.343 \\ 0.346 \end{pmatrix} \quad C_{k\text{РИС}} = \begin{pmatrix} 0.363 \\ 0.355 \\ 0.297 \\ 0.292 \end{pmatrix}$$