Курсовая работа

«Моделирование металлургических процессов»

Цель работы:

1. Составить математическое описание химической реакции и выполнить моделирование её с помощью программы MATLAB.

2. На основе принципов системного анализа построить математическое описание гомогенных реакторов: идеального вытеснения, идеального смешения и каскада реакторов идеального смешения, в которых протекает сложная химическая реакция с заданным механизмом. Выполнить программную реализацию в виде S-моделей и по результатам моделирования рекомендовать наиболее эффективный реактор.

Математическое описание и моделирование химической реакции

Изменение концентраций реагентов в ходе реакции определяется кинетикой химической реакции. Если механизм химической реакции известен, то математическое описание кинетики можно представить в матричной форме. Процедура составления математического описания в матричной форме достаточно хорошо формализована. Рассмотрим ее на конкретном примере.

Пусть дана химическая реакция, протекающая по следующей схеме:

$$\begin{aligned} x1 + x2 &\xrightarrow{k_1} 2 \cdot x3 \\ x3 + x4 &\xrightarrow{k_2} 2 \cdot x5 \\ x5 &\xrightarrow{k_3} 2 \cdot x6 \\ 2 \cdot x6 &\xrightarrow{k_4} x5 \end{aligned} \quad (1)$$

Мы видим, что реакция протекает в четыре стадии, в ней участвуют шесть компонентов. Представим задание в матричной форме:

$$\begin{bmatrix} a_{11} & \dots & a_{1m} \\ \vdots & a_{ij} & \vdots \\ a_{n1} & \dots & a_{nm} \end{bmatrix}, \quad (2)$$

где a_{ij} – стехиометрический коэффициент перед компонентом

реакции, i – номер вещества, j – номер стадии реакции.

Стехиометрический коэффициент входит в матрицу со знаком «-», если он стоит перед реагентом, и со знаком «+», если он стоит перед продуктом реакции. Для нашей реакции получим следующую матрицу стехиометрических коэффициентов:

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 2 & -2 \end{bmatrix}. \quad (3)$$

Матрицу следует заполнять построчно. Первая строка характеризует первый компонент реакции. В нашем случае он участвует только на первой стадии реакции, причем как реагент, поэтому стехиометрический коэффициент при нем берется со знаком минус. На второй, третьей и четвертой стадиях первого компонента нет, поэтому стехиометрические коэффициенты при нем на этих стадиях принимаем равными нулю. Аналогично заполняем строку матрицы для второго компонента реакции. Третий компонент реакции является продуктом на первой стадии (коэффициент +2) и реагентом на второй стадии (коэффициент -1), на третьей и четвертой стадиях он не участвует (ставим нули).

Далее составляем вектор скоростей отдельных стадий химической реакции $\bar{r}$ Элементы вектора r_j находятся по формуле:

$$r_j = k_j \prod_{i=1}^{n} C_i^{|a_{ij}|}, \quad (4)$$

где – k_j константа скорости j-ой стадии;

C_i – концентрация i-го исходного вещества.

Для нашей реакции получим следующий вектор скоростей стадий реакции:

$$\bar{r} = \begin{bmatrix} k_1 C_1 C_2 \\ k_2 C_3 C_4 \\ k_3 C_5 \\ k_4 C_6^2 \end{bmatrix}. \tag{5}$$

Вектор скоростей по компонентам находится путем перемножения матрицы стехиометрических коэффициентов и вектора скоростей отдельных стадий реакции:

$$\overline{w} = \begin{bmatrix} w_1 \\ \vdots \\ w_j \\ \vdots \\ w_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & \dots & a_{1m} \\ \vdots & a_{ij} & \vdots \\ a_{n1} & \dots & a_{nm} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} r_1 \\ \vdots \\ r_j \\ \vdots \\ r_m \end{bmatrix}. \tag{6}$$

Для нашего примера получим

$$\overline{w} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 2 & -2 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} k_1 C_1 C_2 \\ k_2 C_3 C_4 \\ k_3 C_5 \\ k_4 C_6^2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -k_1 C_1 C_2 \\ -k_1 C_1 C_2 \\ 2k_1 C_1 C_2 - k_2 C_3 C_4 \\ -k_2 C_3 C_4 \\ 2k_2 C_3 C_4 - k_3 C_5 + k_4 C_6^2 \\ 2k_3 C_5 - 2k_4 C_6^2 \end{bmatrix}. \tag{7}$$

Материальный баланс по веществу в единичном объёме для бесконечно малого промежутка времени запишется:

$$dC_i = w_i d\tau, \quad \Rightarrow \frac{dC_i}{d\tau} = w_i. \tag{8}$$

Таким образом, математическое описание реакции представляет собой систему обыкновенных диф. уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dC_1}{dt} = -k_1 C_1 C_2 \\ \frac{dC_2}{dt} = -k_1 C_1 C_2 \\ \frac{dC_1}{dt} = 2k_1 C_1 C_2 - k_2 C_3 C_4 \\ \frac{dC_1}{dt} = -k_2 C_3 C_4 \\ \frac{dC_1}{dt} = k_2 C_3 C_4 - k_3 C_5 + k_4 C_6^2 \\ \frac{dC_1}{dt} = k_3 C_5 - k_4 C_6^2 \end{cases} \quad (9)$$

Для решения этой системы уравнений необходимо задать начальные условия: C_1^0, C_2^0, C_3^0, C_4^0, C_5^0, C_6^0.

Моделирование сложной химической реакции удобно реализовать в системе визуального моделирования Simulink, которая входит в состав математического пакета MATLAB. Решение поставленной задачи в Simulink осуществляется в соответствии с технологией, рассмотренной в лабораторной работе №2. За основу может быть принята S-модель решения системы обыкновенных дифференциальных уравнений. Элементы вектора можно вычислить с помощью блоков **Fcn** (например, для решения системы (9) таких блоков будет 4), а объединить их в вектор - с помощью мультиплексора (см. рис. 1). Для ввода матрицы стехиометрических коэффициентов и вектора скоростей стадий химической реакции следует использовать блоки **Constant**. Для перемножения матриц и векторов используют блок **Product**, параметру Multiplication которого задается значение «Element-wise» для перемножения вектора и матрицы и «Matrix» для перемножения двух матриц.

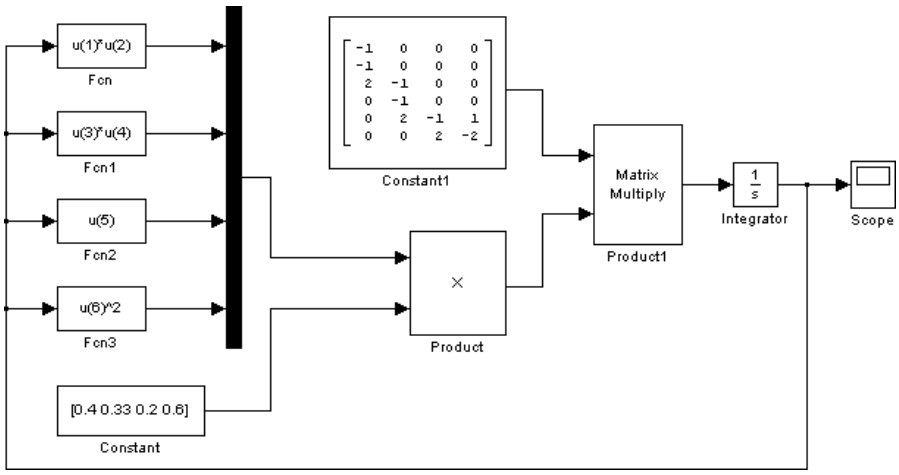

Рис. 1. S-модель химической реакции

Математическое описание и моделирование химического реактора и каскада реакторов

Реактор осуществляет преобразование исходных реагентов на входе в продукты химической реакции на выходе. В гомогенном реакторе все компоненты находятся в одной фазе (жидкость, газ).

Математическое описание гомогенного химического реактора строится на основе принципов системного анализа. Реактор можно представить, как систему, элементами которой являются отдельные физико-химические процессы, т.е. как физико-химическую систему (ФХС). Системный анализ, как метод исследования сложных систем, предполагает последовательный переход от общего к частному, исследование частного и объединение в целое. Таким образом, системный анализ представляет собой сочетание двух процедур: декомпозиции и агрегирования. Выполним декомпозицию (анализ) ФХС (см. рис. 2). Каждую из подсистем рассмотрим, как систему более низкого уровня по отношению к системе «Реактор».

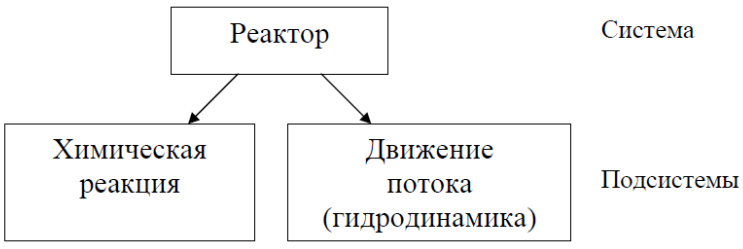

Рис. 2. Декомпозиция ФХС «Реактор»

Подсистему «химическая реакция» можно рассмотреть как систему, в которой происходят взаимодействия между компонентами на уровне молекул. Элементы системы – компоненты, участвующие в реакции, а связь между компонентами определяется механизмом химической реакции. Количественной характеристикой элементов системы или параметрами системы являются концентрации компонентов, а параметрами, характеризующими связи – константы скорости реакций. Изменение концентраций реагентов в ходе реакции определяется кинетикой химической реакции. Математическое описание подсистемы «Химическая реакция» было рассмотрено выше.

Подсистему «движение потока» или «гидродинамика» можно рассмотреть как систему, в которой происходит движение частиц потока жидкости или газа, причем частицы имеют различную скорость и траекторию движения, изменяющиеся случайным образом. Частицы потока – это элементы системы. Для разработки математического описания этой системы принимают допущение о структуре потоков в реакторе и выбирают типовую модель гидродинамики.

Типовые модели гидродинамики представляют собой некоторую идеализацию реального процесса. Модель идеального вытеснения предполагает, что все элементы потока движутся с одинаковой скоростью и имеют одинаковое время пребывания. Математическое описание движения такого потока, полученное из материального баланса по компоненту реакции для элементарного участка аппарата длиной dx, имеет следующий вид:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = -U \cdot \frac{\partial C}{\partial x}, \tag{10}$$

где C – концентрация компонента реакции, τ – текущее время, x – координата по длине реактора, U – линейная скорость потока.

Модель идеального смешения предполагает, что поток, поступающий в аппарат, мгновенно перемешивается, вследствие чего концентрация компонента реакции во всём объёме аппарата одинакова и

равна концентрации на выходе. Математическое описание движения такого потока, полученное из материального баланса для аппарата в целом, имеет следующий вид:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{C_{вх} - C}{\tau} \qquad (11)$$

τ– среднее время пребывания потока в аппарате, определяемое как отношение объёма аппарата к объёмной скорости потока;

$C_{вх}$ – концентрация компонента реакции на входе в аппарат.

Следует отметить, что модели гидродинамики (10) и (11) являются динамическими, т.к. описывают нестационарный процесс изменения концентрации компонента реакции при нанесении возмущения.

Математическое описание реактора в целом строится на основе агрегирования (синтеза) математических описаний подсистем. Для разработки математического описания модели идеального вытеснения (МИВ) необходимо на основе модели гидродинамики (3.10) составить материальный баланс по всем компонентам, участвующим в химической реакции с учётом кинетических закономерностей (3.6).

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = -U \cdot \frac{\partial C_i}{\partial x} + W_i \,, \; i=1, 2, \ldots, n \qquad (12)$$

В стационарных условиях работы реактора $\frac{dC_i}{dt} = 0$. С учетом того что dx/U = t (t - текущее время пребывания в реакторе), систему уравнений (12) можно представить в виде:

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = W_i \,, \; i=1, 2, \ldots, n \qquad (13)$$

Таким образом, математическое описание МИВ полностью совпадает с математическим описанием химической реакции, рассмотренным выше.

Результатом решения системы уравнений математического описания МИВ являются профили концентраций по времени пребывания (по длине реактора).

Для разработки математического описания модели идеального перемешивания (МИП) необходимо также составить материальный баланс

по всем компонентам, участвующим в химической реакции с учётом кинетических закономерностей (6), но на основе модели гидродинамики (11).

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{C_{вх,i} - C_i}{\tau} + W_i \qquad (14)$$

Если заменить W_i в правой части системы (14) выражением (6), то математическое описание МИП в нестационарных условиях в матричной форме примет вид:

$$\left[\frac{dC_i}{d\tau}\right] = \frac{1}{\tau}\left[C_{вх,i} - C_i\right] + \left[a_{ij}\right] \cdot \left[r_i\right] \qquad (15)$$

Начальными условиями для решения системы (3.15) будут концентрации всех компонентов в реакторе в начальный момент времени (C_i^0): $\tau=0$, $C_i = C_i^0$,

Если принять, что в МИП протекает реакция (3.1), то математическое описание примет вид:

$$\begin{cases} \frac{dC_1}{dt} = \frac{1}{\tau_{преб}} \cdot (C_{вх,1} - C_1) - k_1 C_1 C_2 \\ \frac{dC_2}{dt} = \frac{1}{\tau_{преб}} \cdot (C_{вх,2} - C_2) - k_1 C_1 C_2 \\ \frac{dC_3}{dt} = \frac{1}{\tau_{преб}} \cdot (C_{вх,3} - C_3) + 2k_1 C_1 C_2 - k_2 C_3 C_4 \\ \frac{dC_4}{dt} = \frac{1}{\tau_{преб}} \cdot (C_{вх,4} - C_4) - k_2 C_3 C_4 \\ \frac{dC_5}{dt} = \frac{1}{\tau_{преб}} \cdot (C_{вх,5} - C_5) + k_2 C_3 C_4 - k_3 C_5 + k_4 C_6^2 \\ \frac{dC_6}{dt} = \frac{1}{\tau_{преб}} \cdot (C_{вх,6} - C_6) + k_3 C_5 - k_4 C_6^2 \end{cases} \qquad (16)$$

Решением математического описания МИП является изменение концентраций компонентов в реакторе с течением времени. Моделирование процесса пуска реактора позволяет определить время выхода реактора на стационарный режим (время переходного процесса) и концентрации на выходе из реактора в стационарном режиме. В стационарном режиме концентрации всех реагентов постоянны, т.е. не зависят от времени.

Каскад реакторов представляет собой последовательно соединённые реакторы одного типа. Вход в каскад является входом в первый реактор,

выход из последнего реактора является выходом из каскада. Выход из любого предыдущего (k-1)-го реактора является входом для последующего k-го реактора.

Математическое описание каскада химических реакторов идеального смешения – ячеечной модели (ЯМ) в нестационарных условиях представляет собой совокупность моделей МИП. Для любого k-го реактора ЯМ математическое описание имеет вид:

$$\left[\frac{dC_i}{d\tau}\right] = \frac{1}{\tau_k}\left[C_{вх,i}^{k-1} - C_i^k\right] + \left[a_{ij}\right] \cdot [r_i] \qquad (17)$$

где k – текущий номер реактора,

τ_k – время пребывания в k-ом реакторе,

m – число ячеек (реакторов в каскаде)

Начальными условиями для решения системы (17) будут концентрации всех компонентов во всех реакторах каскада в начальный момент времени (C_{0i}^k):

$$\tau=0,\ C_i^k = C_{0i}^k,\ i=1, 2,\ldots, n,\ k=1, 2,\ldots, m.$$

Решением математического описания ЯМ является изменение концентраций компонентов в реакторах каскада с течением времени. Моделирование процесса пуска позволяет определить время выхода ЯМ на стационарный режим (время переходного процесса) и концентрации в реакторах и на выходе из каскада в стационарном режиме.

S-модель реактора идеального смешения строится на базе модели химической реакции (рис. 3). Блоки, моделирующие химическую реакцию, целесообразно объединить в подсистему. Для выделения части S-модели в подсистему необходимо с помощью мыши обрисовать общим контуром выделяемые блоки, затем в меню команды Edit выбрать Create subsystem.

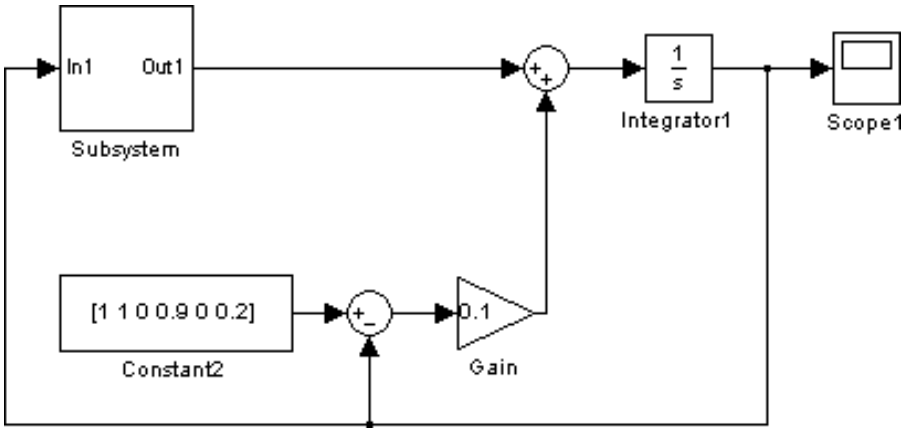

Рис. 3. S-модель реактора идеального смешения

Входные значения концентраций компонентов реакции вводятся в блоке **Constant**. Для суммирования или вычитания векторов используются блоки **Sum**. Умножение разности концентраций на величину $1/\tau$ осуществляется в блоке **Gain** (в примере τ = 10 мин)

При составлении S-модели ЯМ можно оформить S-модель МИП в виде подсистемы: вход подсистемы (блок In) устанавливается на информационном потоке входной концентрации, выход (блок Out) – на информационном потоке выходной концентрации. Тогда S-модель ЯМ можно представить, как последовательное соединение подсистем (рис. 4). Очевидно, что число подсистем равно числу реакторов в каскаде. На вход первой подсистемы подаются входные концентрации, на выходе последней подсистемы снимаются концентрации на выходе из каскада.

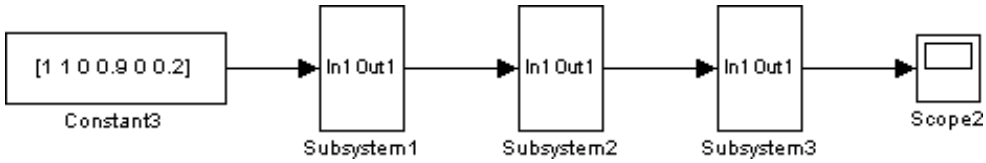

Рис. 4. S-модель каскада трёх реакторов идеального смешения

Порядок выполнения работы

В ходе курсовой работы строятся математические описания сложной химической реакции, МИП и ЯМ состоящего из трёх реакторов. Исходные данные в виде механизма многостадийной химической реакции берутся из таблицы 1. Входные значения концентраций компонентов и значения констант скоростей стадий реакции находятся из таблицы 2.

В системе визуального моделирования Simulink полученные математические описания строятся в виде S-моделей. При моделировании время пребывания в реакторах МИП, МИВ, ЯМ следует принять равным 10 мин.

Для определения времени завершения переходного процесса в МИП и ЯМ следует увеличивать модельное время до достижения условия постоянства концентраций во времени. По результатам моделирования, сравнивая концентрации продукта реакции на выходе из МИП, МИВ, ЯМ в стационарных условиях (при одинаковом времени пребывания), делаются выводы о наиболее эффективном реакторе для проведения рассматриваемой реакции.

Индивидуальные задания

Таблица 1

Вариант	Химическая реакция
1	$2X_1 \xrightarrow{k_1} X_2$, $2X_2 + X_4 \xrightarrow{k_2} X_5$, $X_1 \xrightarrow{k_3} X_3 + X_4$, $X_5 + X_3 \xrightarrow{k_4} 2X_6$, $2X_6 \xrightarrow{k_5} X_5 + X_3$
2	$X_1 \xrightarrow{k_1} 2X_2$, $2X_2 \xrightarrow{k_2} X_1$, $X_2 \xrightarrow{k_3} X_3$, $X_3 + 2X_4 \xrightarrow{k_4} X_5$, $X_5 \xrightarrow{k_5} X_1 + X_6$
3	$X_1 \xrightarrow{k_1} 2X_2 + X_3$, $2X_3 + X_4 \xrightarrow{k_2} X_5$, $X_5 \xrightarrow{k_3} 2X_3 + X_4$, $2X_5 \xrightarrow{k_4} X_6$, $X_6 \xrightarrow{k_5} 2X_5$
4	$X_1 \xrightarrow{k_1} 3X_2$, $X_2 + X_3 + X_4 \xrightarrow{k_2} X_5$, $2X_2 \xrightarrow{k_3} X_6$, $X_6 \xrightarrow{k_4} 2X_2$
5	$3X_1 \xrightarrow{k_1} 2X_2 + X_3$, $2X_3 + X_4 \xrightarrow{k_2} X_5$, $X_5 \xrightarrow{k_3} 2X_3 + X_4$, $2X_5 \xrightarrow{k_4} 2X_6$, $2X_6 \xrightarrow{k_5} 2X_5$
6	$X_1 \xrightarrow{k_1} 2X_2$, $2X_2 \xrightarrow{k_2} X_1$, $X_2 \xrightarrow{k_3} X_3$, $X_3 + 2X_4 \xrightarrow{k_4} X_5$, $X_5 \xrightarrow{k_5} X_1 + X_6$
7	$2X_1 \xrightarrow{k_1} X_2$, $2X_2 + X_4 \xrightarrow{k_2} X_5$, $X_1 \xrightarrow{k_3} X_3 + X_4$, $X_5 + X_3 \xrightarrow{k_4} 2X_6$, $2X_6 \xrightarrow{k_5} X_5 + X_3$
8	$3X_1 \xrightarrow{k_1} X_2$, $X_2 \xrightarrow{k_2} 2X_3 + X_4$, $X_4 + X_2 \xrightarrow{k_3} X_5$, $X_2 + X_1 \xrightarrow{k_4} X_6$
9	$X_1 + 2X_2 \xrightarrow{k_1} X_3$, $X_3 \xrightarrow{k_2} X_5 + X_4$, $X_5 \xrightarrow{k_3} X_6$
10	$X_1 + X_2 + X_3 \xrightarrow{k_1} X_4$, $X_2 + X_4 \xrightarrow{k_2} X_5$, $X_3 + X_5 \xrightarrow{k_3} X_6$
11	$2X_1 + X_2 \xrightarrow{k_1} X_3$, $2X_3 \xrightarrow{k_2} X_4$, $X_1 + X_4 \xrightarrow{k_3} X_5$, $X_5 + X_3 \xrightarrow{k_4} X_6$
12	$X_1 + X_2 \xrightarrow{k_1} 2X_3$, $X_3 + X_4 \xrightarrow{k_2} 2X_5$, $X_5 \xrightarrow{k_3} 2X_6$, $2X_6 \xrightarrow{k_4} X_5$

Таблица 2

Вариант	Концентрации на входе в реактор						Константы скорости стадий				
	C_1^0	C_2^0	C_3^0	C_4^0	C_5^0	C_6^0	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5
1	2	0	0,2	0,5	0	0	0,5	0,8	0,2	0,45	0,1
2	0	0,5	0,8	1,6	0,1	0,1	0,45	0,2	0,25	0,4	0,3
3	1,5	0	0,2	1,2	0	0	0,1	0,36	0,25	0,3	0,5
4	1	1,6	0,8	1,2	0	0	0,35	0,5	0,7	0,3	-

5	1,5	0	0,2	1,2	0	0	0,1	0,36	0,25	0,3	0,5
6	0	0,5	0,8	1,6	0,1	0,1	0,45	0,2	0,25	0,4	0,3
7	2	0	0,2	0,5	0	0	0,5	0,8	0,2	0,45	0,1
8	2	1	0	0,5	0,2	0,1	0,4	0,25	0,5	0,34	-
9	0,8	2	0,5	0	0	0	0,1	0,5	0,35	-	-
10	2	1	1,2	0,4	0,1	0	0,15	0,4	0,24	-	-
11	1,8	0,9	0,5	0,2	0,5	0,4	0,15	0,4	0,3	0,25	-
12	1	1	0	0,9	0	0,2	0,4	0,33	0,2	0,6	-

Отчет по выполненной работе должен содержать:

1. Постановку задачи и цель работы.
2. Математическое описание сложной химической реакции.
3. Схему модели сложной химической реакции с описанием настроек всех входящих в неё блоков.
4. Результаты моделирования в графическом виде.
5. Математическое описание МИП.
6. Схему S-модели МИП с описанием настроек всех входящих в неё блоков.
7. Результаты моделирования МИП
8. Математическое описание ЯМ, состоящего из трёх реакторов.
9. Схему ЯМ с описанием настроек всех входящих в неё блоков.
10. Результаты моделирования ЯМ.
11. Выводы.

Контрольные вопросы

1. Цель системного анализа (СА) гомогенного химического реактора.
2. Основные принципы СА.
3. Назовите основные признаки системы.
4. Элементы и связи в подсистеме «химическая реакция».
5. Каким образом разрабатывается математическое описание подсистемы «химическая реакция»?
7. Как составляется стехиометрическая матрица?
8. Элементы и связи в подсистеме «движение потока».
9. Назовите типовые модели гидродинамики.
10. Перечислите допущения, принятые в типовых моделях гидродинамики.
11. Как осуществляется синтез математического описания гомогенного химического реактора?
12. Системой уравнений какого типа описывается нестационарный

режим работы МИВ?

13. Системой уравнений какого типа описывается стационарный режим работы МИВ?

14. Системой уравнений какого типа описывается нестационарный режим работы МИП?

15. Какой ситуацией в работе реактора обусловлен нестационарный режим?

16. Начальные условия при моделировании МИВ, МИП и каскада ЯМ.

17. Каким образом разрабатывается s-модель ЯМ?

Литература

1. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. М.: Химия, 1985. 448 с.

2. Гартман Т.Н., Клушин Д.В. Основы компьютерного моделирования хими- ко-технологических процессов: учеб. пособие для вузов. М.: ИКЦ «Ака- демкнига», 2006. 416 с.

3. Черников Ю.Г. Системный анализ и исследование операций: учеб. посо- бие для вузов. М.: Издательство Московского государственного горного университета, 2006. 370 с.

4. Галиаскаров Э.Г., Лабутина Т.В. Моделирование систем: лабораторный практикум / Иван. Гос. Хим.-технол. Ун-т. Иваново, 2010. 128 с.

5. Абомелик Т.П. Методология планирования эксперимента: методические указания к лабораторным работам / Ульяновск: УлГТУ, 2011. 38 с.