

Моделирование химико-технологических процессов

Литература

1. Закгейм А.Ю. Общая химическая технология: введение в моделирование химико-технологических процессов. Учебное пособие. — 3-е изд., перераб. и доп. — Москва, Логос, 2012. — 304 с
2. В.В. Кафаров, М. Б. Глебов Математическое моделирование основных процессов химических производств. Учебное пособие для вузов. — М.: Высшая школа, 1991. — 400 с
3. Н.В. Ушева, О.Е. Мойзес, О.Е. Митянина, Е.А. Кузьменко Математическое моделирование химико-технологических процессов: учебное пособие. Томский политехнический университет. — Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. — 135 с.
4. А.В. Клинов, А.Г. Мухаметзянова. Математическое моделирование химико-технологических процессов: учебное пособие. — Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2009. — 136 с.
5. Гартман Т.Н., Клушин Д.В. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов: Учебное пособие для вузов.-М.: ИКЦ «Академкнига», 2006.-416 с.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Модель — условный образ объекта исследования, конструируемый исследователем так, чтобы отобразить основные характеристики и существенные особенности его поведения.

Такое описание особенно полезно в случаях, когда исследование самого объекта затруднено или физически невозможно. Зачастую в качестве модели выступает другой материальный или мысленно представляемый объект, замещающий в процессе исследования объект-оригинал. Таким образом, модель выступает своеобразным инструментом для познания, который исследователь ставит между собой и объектом и с помощью которого изучает интересующий его объект.

Классификация моделей



Моделирование — это процесс построения моделей (математических или физических) и изучение на их основе реально существующих предметов, процессов или явлений с целью получения объяснений этих явлений, а также для предсказания явлений, интересующих исследователя.

Методы моделирования

- геометрический (на основе геометрического подобия величин);
- физический (характеризуется одинаковой физической природой модели и исследуемого объекта);
- математический (характеризуется различной физической природой и одинаковым математическим описанием модели и исследуемого объекта).

Математическое моделирование

Математическая модель - система математических выражений, описывающих характеристики объекта моделирования.

Математическое моделирование - метод исследования процессов или явлений при помощи построения их математических моделей.

Задачи моделирования в химической ТЕХНОЛОГИИ

- исследование новых процессов;
- проектирование производств;
- оптимизация отдельных аппаратов и технологических схем;
- выявление резервов мощности и отыскание наиболее эффективных способов модернизации действующих производств;
- оптимальное планирование производств;
- разработка автоматизированных систем управления проектируемыми производствами;
- построение автоматизированных систем научных исследований.

Объект моделирования - **Химико-технологические процессы (ХТП)** технологические процессы, связанные с физико-химической и химической переработкой реагентов в конечные продукты.

Основными элементами ХТП являются следующие «элементарные» процессы:

- гидромеханические;
- тепловые;
- массообменные;
- механические;
- химические.

Преимущества математического моделирования:

- позволяет осуществить с помощью одного устройства (ЭВМ) решение целого класса задач, имеющих одинаковое математическое описание;
- обеспечивает простоту перехода от одной задачи к другой, позволяет вводить переменные параметры, возмущения и различные условия однозначности;
- дает возможность проводить моделирование по частям ("элементарным процессам"), что особенно существенно при исследовании сложных объектов химической технологии;
- экономичнее метода физического моделирования.

Методология построения
математических моделей
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ
процессов

Стохастические (эмпирические, статистические) модели – отражают вероятностный характер явлений, когда рассчитывается не истинное значение параметров процесса, а вероятность их расчета в определенном интервале значений.

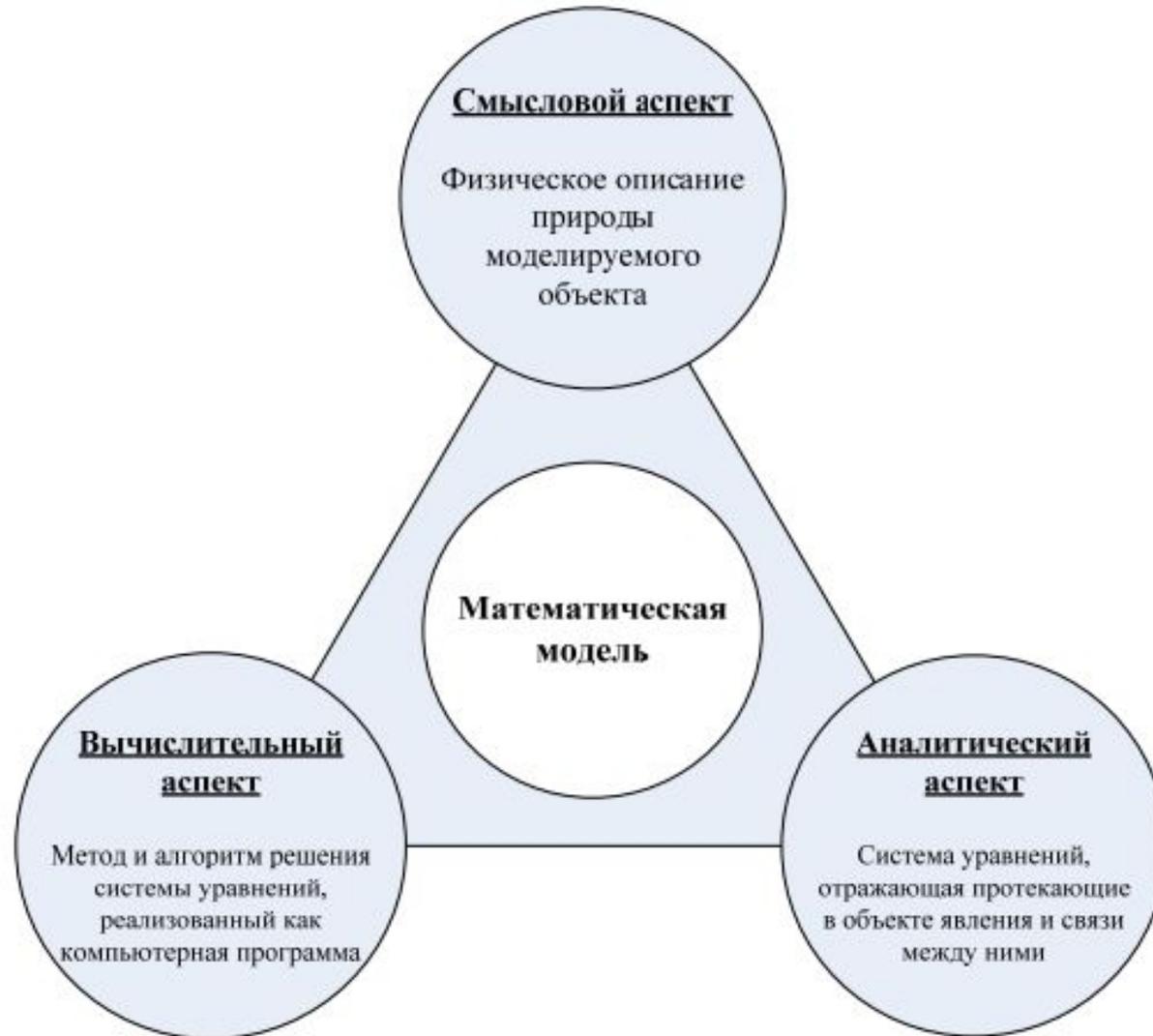
Данные модели не несут информации о физико-химической сущности решаемой задачи, но их простота позволяет их эффективно использовать при моделировании химико-технологических процессов (ХТП).

Стохастическая модель описывает процесс, в котором значение выходной величины не находится в однозначном соответствии с входной величиной.

Детерминированные (причинные, структурные, знаковые) модели отражают детерминированную (причинную) сущность взаимосвязи исследуемых явлений, когда можно теоретически обосновать изменение поведения системы; объясняют сущность взаимосвязи явлений, протекающих в моделируемой системе и описываемых уравнениями статики и динамики химических, физико-химических, тепловых, гидродинамических процессов химической технологии.

Детерминированная модель описывает процесс, в котором значение выходной величины однозначно определяется значением входной величины

Основные аспекты математической модели



Методы формирования математической модели

Аналитические методы

Включают способы вывода уравнений статики и динамики на основе теоретического анализа физико-химических процессов, протекающих в исследуемом объекте, конструктивных параметров аппаратуры и характеристик перерабатываемых веществ.

При выводе этих уравнений используются фундаментальные законы сохранения вещества и энергии, кинетические закономерности переноса массы и теплоты, химических превращений.

Достоинства: не требуется проведение эксперимента.

Недостатки: сложность полученной системы уравнений при достаточно полном описании объекта

Экспериментально-аналитические методы

Комбинация экспериментальных и аналитических методов.

Сущность заключается в аналитическом составлении уравнения описания, проведении экспериментальных исследований и нахождении по их результатам параметров уравнений

Экспериментальные методы

Метод составления математического описания для управления и исследования объектов в узком диапазоне изменения входных и выходных переменных.

Наблюдаемые процессы описываются алгебраическими или линейными дифференциальными уравнениями с постоянными коэффициентами.

Достоинства: простота математического описания в узком диапазоне исследуемых параметров.

Недостатки: невозможность установления функциональной связи между входящими в уравнение числовыми параметрами и конструктивными, режимными и физико-химическими характеристиками объекта. Невозможность использования полученных математических описаний для других, однотипных объектов

Математическое описание ХТП



Алгоритм моделирования ХТП

1. Формирование исходных данных моделирования
2. Формирование математической модели ХТП
3. Корректное упрощение математической модели
4. Выбор алгоритма решения математической модели
5. Разработка программы расчета
6. Оценка адекватности разработанной математической модели
7. Интерпретация результатов вычислительного эксперимента и выдача практических рекомендаций

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД
ПОСТРОЕНИЯ
МАТЕМАТИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ

Основные фундаментальные законы

1. Законы сохранения массы, импульса и энергии, согласно которым значения этих субстанций при различных изменениях в изолированной системе должны оставаться постоянными. Для систем других типов изменение какой-либо субстанции должно быть равно величине ее внешнего источника. Математическая запись законов сохранения имеет форму уравнений балансов, составление которых является важной частью построения математических моделей.

2. Законы переноса массы, импульса и энергии и законы химической кинетики, которые определяют плотность потока этих субстанций. Законы переноса позволяют определить интенсивность протекающих процессов и, в конечном счете, эффективность используемых аппаратов.

3. Законы термодинамики, которые формулируют связь между тепловыми, механическими и химическими воздействиями на систему и изменением функций состояния. Кроме того, законы термодинамики позволяют определить условия, при которых перенос любой субстанции приходит к своему завершению (условия равновесия). Знание условий равновесия необходимо для определения направления процессов переноса, а также величины движущей силы.

Математическое описание гидродинамической структуры потоков

Гидродинамические модели:

- идеального смешения;
- идеального вытеснения;
- диффузионные (одно- и двухпараметрические) модели;
- ячеечные модели;
- комбинированные модели.

Требования к модели:

- модель должна отражать физическую сущность реального потока и при этом должна иметь достаточно простое математическое описание;
- должна давать возможность определять ее параметры расчетным или экспериментальным способом;
- должна быть удобной для использования при расчетах конкретного ХТП.

Модель идеального смешения

$C_{\text{вх}} = C_0$, $v_{\text{вх}} = v_0$ при постоянном объеме ($V = \text{const}$).

Уравнение материального баланса потоков на входе и выходе из аппарата:

$$I_{\text{вх}} = vC_{\text{вх}}, I_{\text{вых}} = vC_{\text{вых}},$$

где I – поток вещества [моль/с], v – объемный расход потока, $\text{м}^3/\text{с}$; $C_{\text{вх}}$, $C_{\text{вых}}$, C – концентрация вещества в потоке на входе в аппарат, выходе из него и в любой точке объема аппарата соответственно, $\text{моль}/\text{м}^3$; V – объем, м^3 .

В установившемся режиме $I_{\text{вх}} = I_{\text{вых}}$. Если на входе в аппарат произошло изменение концентрации (возмущение), то $I_{\text{вх}} \neq I_{\text{вых}}$ и в аппарате произойдет накопление вещества. Предположим, что рассматриваемое изменение в аппарате произошло за очень маленький промежуток времени $\Delta t \rightarrow dt$, за который в аппарате произойдет накопление массы: $\Delta M \rightarrow dM$.

Разделив обе части уравнения на объем аппарата (V), получим

$$\begin{aligned} \frac{d\left(\frac{M}{V}\right)}{dt} &= \frac{v}{V} \cdot (C_0 - C), \quad \frac{M}{V} = C; \\ \frac{dC}{dt} &= \frac{v}{V} \cdot (C_0 - C). \end{aligned} \quad (2.1)$$

Уравнение (2.1) описывает изменение концентрации в аппарате *идеального смешения*.

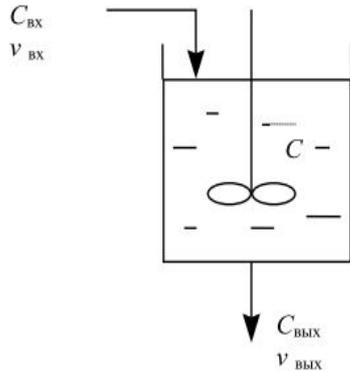
Учитывая, что время контакта равно

$$\tau = V / v,$$

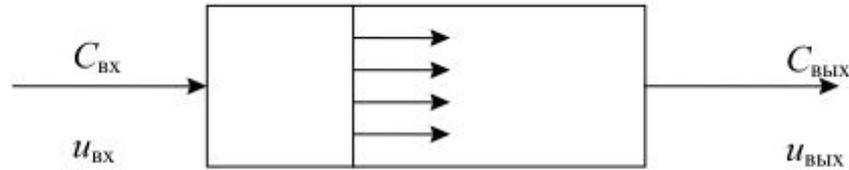
получим *модель идеального смешения* в следующем виде:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{1}{\tau} \cdot (C_0 - C). \quad (2.2)$$

Начальные условия: при $t = 0$ $C(0) = C_0$.

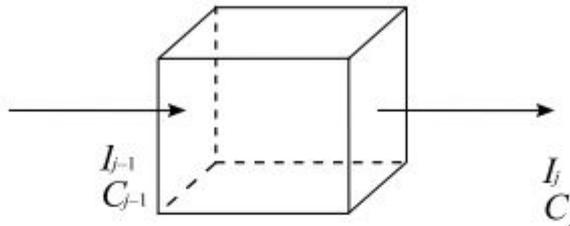


Модель идеального вытеснения



Здесь $u_{ВХ}$, $u_{ВЫХ}$ – линейная скорость потока на входе и выходе из аппарата, м/с.

Выделим некоторую элементарную ячейку:



Поток на входе в $j-1$ -е сечение равен

$$I_{ВХ} = u \cdot S \cdot C_{j-1},$$

где S – площадь поперечного сечения аппарата, m^2 .

Поток на выходе из j -го сечения

$$I_{ВЫХ} = u \cdot S \cdot C_j.$$

В установившемся режиме

$$I_{ВХ} = I_{ВЫХ}.$$

При изменении концентрации на входе в аппарат $I_{ВХ} \neq I_{ВЫХ}$.

В системе за некоторый промежуток времени Δt происходит накопление вещества (dM). Считаем, что при $\Delta t \rightarrow 0$ $\Delta V \rightarrow dV$, $\Delta t \rightarrow dt$.

Тогда

$$\begin{aligned}dM &= [I_{\text{вх}}(t) - I_{\text{вых}}(t)] dt = [I_{j-1}(t) - I_j(t)] \cdot dt; \\dM &= -[I_j(t) - I_{j-1}(t)] dt; \\dM &= -[uSC_j(t) - uSC_{j-1}(t)] \cdot dt; \\\frac{dM}{dt} &= -uSdC.\end{aligned}\tag{2.3}$$

Разделив обе части уравнения (2.3) на dV , получим

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -uS \frac{\partial C}{\partial V}.$$

Таким образом, уравнение гидродинамической модели *идеального вытеснения* (МИВ) будет иметь вид

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u \cdot \frac{\partial C}{\partial l},\tag{2.4}$$

где u – линейная скорость потока, м/с; l – длина аппарата, м; t – время, с.

Начальные условия: при $t=0$ $C(0, l) = C_0$; граничные условия: при $l=0$ $C(t, 0) = C_0$.

Диффузионные гидродинамические модели

Однопараметрическая диффузионная модель

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u \frac{\partial C}{\partial l} + D_L \frac{\partial^2 C}{\partial l^2}, \quad (2.5)$$

где D_L – коэффициент диффузии в продольном направлении, $\text{м}^2/\text{с}$;
Начальные и граничные условия: при $t=0$ $C(0,l) = C_0$; при $l=0$ $dC/dt = 0$.

Двухпараметрическая диффузионная модель

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -U \frac{\partial C}{\partial l} + D_L \frac{\partial^2 C}{\partial l^2} + D_R \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right), \quad (2.6)$$

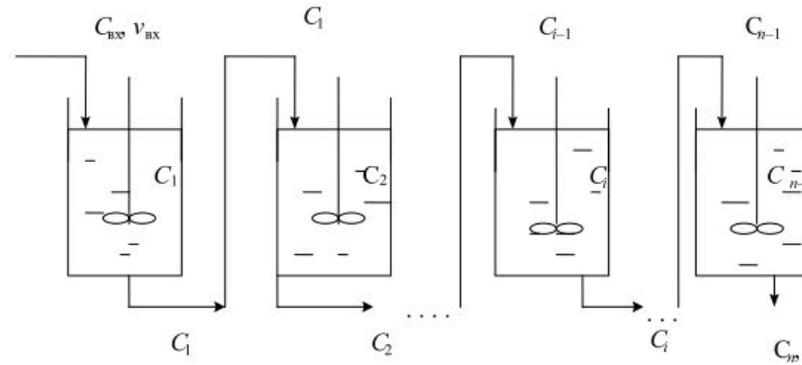
где D_R – коэффициент диффузии в продольном направлении, $\text{м}^2/\text{с}$; r – текущий радиус, м; R – радиус аппарата, м.

Для оценки степени влияния диффузии можно использовать диффузионный критерий Пекле [7]

$$Pe_D = \frac{U \cdot l}{D_L}.$$

При $Pe_D > 200$ движущийся поток можно считать потоком идеального вытеснения.

Ячеечные гидродинамические модели



Пусть V_i – объем i -й ячейки, м^3 . Примем $V_1 = V_2 = V_3 = \dots = V_n$.

Поскольку в каждой ячейке реализуется режим идеального смешения, то для любой ячейки справедливо уравнение МИС:

$$\begin{cases} \frac{dC_1}{dt} = \frac{1}{\tau_1} \cdot (C_0 - C_1); \\ \cdot \\ \cdot \\ \frac{dC_i}{dt} = \frac{1}{\tau_i} \cdot (C_{i-1} - C_i); \\ \cdot \\ \cdot \\ \frac{dC_n}{dt} = \frac{1}{\tau_n} \cdot (C_{n-1} - C_n). \end{cases} \quad (2.7)$$

Время пребывания вещества в каждой ячейке $\tau = V_i/v$, общее время пребывания $\tau = V/v$, тогда объем всех ячеек $V = nV_i$, где n – число ячеек.

Уравнение *ячеечной* модели для i -й ячейки примет вид

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{n}{\tau} \cdot (C_{i-1} - C_i), \quad (2.8)$$

при $t=0$ $C(0) = C_0$.

Определение условий перемешивания

Существует несколько стандартных способов ввода индикатора в поток:

- импульсный;
- ступенчатый.

При импульсном вводе индикатор вводится в основной поток за короткий промежуток времени и в небольшом объёме, затем снимается изменение концентрации индикатора во времени на выходе из аппарата, т. е. получают кривую отклика системы на импульсное возмущение (C – кривая).

Ступенчатый ввод индикатора предполагает замену части основного потока индикатором, при этом на выходе получаем кривую отклика, которая называется F -кривая.

Модель	Характер отклика при возмущении:	
	ступенчатом	импульсном
Идеального вытеснения		
Идеального смешения		

Модель	Характер отклика при возмущении:	
	ступенчатом	импульсном
Диффузионная		
Ячеечная		

Определение параметров модели по импульсному вводу

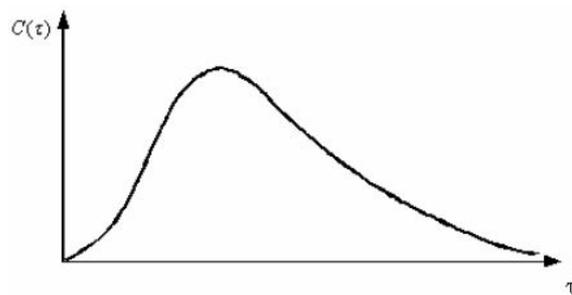


Рис. 3.5. Зависимость концентрации C от времени τ для реального аппарата

$$f(\tau) = \frac{dN(\tau)}{Nd\tau} = \frac{C(\tau)}{\int_0^{\infty} C(\tau)d\tau}, \quad (3.47)$$

где $dN(\tau)$ – количество элементов потока, время пребывания которых в аппарате составляет от τ до $\tau+d\tau$; N – общее число выделенных элементарных объемов в аппарате; M – масса введенного индикатора; $C(\tau)$ – концентрация индикатора на выходе из аппарата. Условие нормировки:

$$\int_0^{\infty} f(\tau)d\tau = 1, \quad (3.48)$$

то есть вероятность того, что частица, вошедшая в аппарат, когда-нибудь выйдет из него, равна единице.

Общий вид начальных моментов функции распределения:

$$M_n = \int_0^{\infty} \tau^n f(\tau) d\tau.$$

Общий вид центральных моментов

$$\mu_n = \int_0^{\infty} (\tau - \bar{\tau})^n f(\tau) d\tau.$$

Второй центральный момент характеризует рассеяние случайной величины относительно среднего времени пребывания, он называется дисперсией и обозначается через σ_{τ}^2 :

$$\sigma_{\tau}^2 = \mu_2 = \int_0^{\infty} (\tau - \bar{\tau})^2 f(\tau) d\tau.$$

Из соображения удобства часто используют безразмерные время пребывания, функцию распределения и безразмерные моменты:

$$\theta = \tau / \bar{\tau}, \quad (3.49)$$

$$f^*(\theta) = \bar{\tau} f(\tau). \quad (3.50)$$

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma_{\tau}^2}{\bar{\tau}^2}.$$

Оказывается, параметры многих моделей, включая диффузионную, ячеечную и их комбинации, можно связать с моментами. Процедура определения такой связи достаточно трудоемка [8] и заключается в аналитическом интегрировании нестационарного решения для данной модели по времени. Для диффузионной и ячеечной модели можно получить следующие соотношения, связывающие дисперсию времени пребывания элементов потока в аппарате σ_{θ}^2 с параметрами этих моделей.

Ячеечная модель:

$$\frac{1}{m} = \sigma_{\theta}^2.$$

Диффузионная модель:

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{2}{Pe} - \frac{2(1 - e^{-Pe})}{Pe^2}.$$

Таким образом, поиск параметров основных моделей структуры потока методом импульсного ввода индикатора можно представить следующим алгоритмом:

- проводится эксперимент методом импульсного ввода индикатора;
- определяется кривая отклика $C(\tau)$;
- по кривой отклика находится функция распределения и необходимые моменты;
- находятся параметры модели.

1	Модель идеального вытеснения	Трубчатые аппараты с отношением $L / D \geq 20$
2	Модель идеального смешения	Цилиндрические аппараты со сферическим дном в условиях интенсивного перемешивания, аппараты с отражательными перегородками, барботажные аппараты близкими соотношениями L и D
3	Ячеечная модель	Каскады реакторов с мешалками, тарельчатые колонны, аппараты с псевдооживленным слоем
4	Ячеечная модель с обратными потоками	Тарельчатые и секционированные насадочные аппараты, где наблюдается заброс вещества в сторону, противоположную направлению оси потока (пульсационные аппараты)
5	Диффузионная модель	Трубчатые аппараты, аппараты колонного типа с насадкой и без насадки при осевом рассеивании вещества

Моделирование тепловых процессов в химической ТЕХНОЛОГИИ

Теплообмен обусловлен стремлением системы к тепловому равновесию. Связь между градиентом температуры и молекулярным потоком теплоты (q_T , Вт/м²) определена законом теплопроводности Фурье [7]

$$q_T = -\lambda \cdot \text{grad}T,$$

где λ – коэффициент теплопроводности среды, Вт/(м·К).

При движении в жидкостях и газах происходит конвективный перенос энергии веществом:

$$q_k = \rho \cdot I \cdot u,$$

где u – скорость движения среды, м/с; ρ – плотность вещества, кг/м³; I – энтальпия, Дж/кг.

При конвективном теплообмене плотность теплового потока q определяется суммой молекулярной и конвективной составляющих:

$$q = q_T + q_k = -\lambda \cdot \text{grad}T + \rho \cdot I \cdot u.$$

Для упрощения расчета переноса теплоты между поверхностью твердого тела и движущейся сплошной средой используют закон теплоотдачи Ньютона-Рихмана

$$Q = \alpha \cdot (T_c - T_{cp}) \cdot F,$$

где α – коэффициент теплоотдачи, Вт/(м²·К); F – поверхность теплообмена, м²; T_c – температура стенки, К; T_{cp} – температура среды, К.

Коэффициент теплоотдачи зависит от скорости движения жидкости, ее плотности и вязкости, от тепловых свойств жидкости (удельной теплоемкости, теплопроводности), от формы и определяющих размеров стенки и других факторов.

Теплоотдача определяется не только тепловыми, но и гидродинамическими условиями. Поэтому конвективный теплообмен описывается дифференциальным уравнением Фурье-Кирхгофа [7]

$$\frac{T}{t} + u \frac{T}{x} + v \frac{T}{y} + w \frac{T}{z} = a \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right),$$

где $a = \lambda / C_p \cdot \rho$ – коэффициент температуропроводности, м²/с; t – время, с; C_p – теплоемкость, Дж/кг К.

Количество тепла, передаваемое от нагретого теплоносителя к холодному, определяется основным уравнением теплопередачи [8, 10]

$$Q = K_T \cdot F \cdot \Delta T,$$

где K_T – коэффициент теплопередачи, Вт/(м²·°С); ΔT – средняя разность температур между теплоносителями.

При теплопередаче через стенку толщиной δ_c коэффициент теплопередачи можно рассчитать с помощью уравнения аддитивности термических сопротивлений на пути теплового потока

$$\frac{1}{K_T} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta_c}{\lambda_c} + r_{31} + r_{32} + \frac{1}{\alpha_2},$$

где α_1 и α_2 – коэффициенты теплоотдачи от жидкости к стенке и от стенки к другой жидкости соответственно, Вт/(м²·К); λ_c – теплопроводность материала стенки, Вт/(м·К); r_{31} и r_{32} – термические сопротивления слоев загрязнений с обеих сторон стенки, м²·К/Вт.

Это уравнение справедливо для передачи тепла через плоскую или цилиндрическую стенку при условии, что $R_H/R_B < 2$ (R_H и R_B – наружный и внутренний радиусы цилиндра соответственно).

Математические модели теплообменных аппаратов

Если структура потока теплоносителя соответствует модели идеального смешения, то математическое описание этого потока, с учетом теплопередачи, будет иметь вид

$$V \rho C_p \frac{dT}{dt} = v \rho C_p (T_{\text{вх}} - T) + K_T F \Delta T, \quad (2.9)$$

где V – объем потока идеального смешения, м^3 ; ρ – плотность теплоносителя, $\text{кг}/\text{м}^3$; C_p – удельная теплоемкость теплоносителя, $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$; v – объемная скорость потока, $\text{м}^3/\text{с}$; F – поверхность теплообмена, м^2 ; K_T – коэффициент теплопередачи, $\text{Вт}/(\text{м}^2\cdot\text{К})$; ΔT – средняя разность температур между теплоносителями; $T_{\text{вх}}$ – температура потока на входе, К ; t – время, с .

Если структура потока соответствует модели идеального вытеснения, то с учетом теплопередачи можно записать:

$$S \cdot \rho \cdot C_p \frac{\partial T}{\partial t} = -v \cdot \rho \cdot C_p \frac{\partial T}{\partial l} + \frac{F}{L} K_T F \Delta T, \quad (2.10)$$

где S – площадь поперечного сечения потока, м^2 ; L – длина зоны идеального вытеснения, м ; l – пространственная координата, изменяющаяся от 0 до L ; $T = T(l, t)$ – функция распределения температуры потока теплоносителя по пространственной координате во времени.

Теплообменник типа «смешение-смешение».

Примем, что тепло передается от первого потока теплоносителя ко второму. Режим движения потоков – идеальное смешение (рис. 2.1,а).

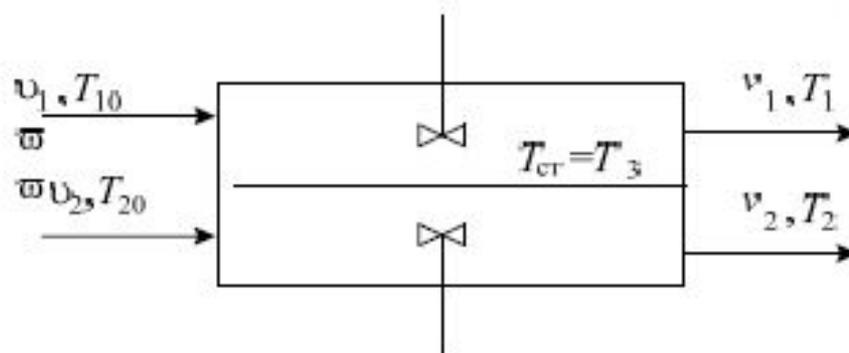


Рис. 2.1,а Схематическое изображение теплообменника типа «смешение-смешение»

- Если тепловой емкостью стенки, разделяющей потоки теплоносителей, можно пренебречь, то математическая модель аппарата будет состоять из двух уравнений теплового баланса:

$$\begin{cases} V_1 \cdot \rho_1 \cdot C_{p1} \frac{dT_1}{dt} = v_1 \cdot \rho_1 \cdot C_{p1} \cdot (T_{1,0} - T_1) - F_1 \cdot K_T \cdot (T_1 - T_2); \\ V_2 \cdot \rho_2 \cdot C_{p2} \frac{dT_2}{dt} = v_2 \cdot \rho_2 \cdot C_{p2} \cdot (T_{2,0} - T_2) + F_2 \cdot K_T \cdot (T_1 - T_2). \end{cases} \quad (2.11)$$

Математическое моделирование массообменных процессов

Математическое описание равновесия жидкость-пар и жидкость-жидкость

Равновесие в системе «жидкость-пар»

При расчете равновесия «жидкость-пар» можно выделить четыре типа задач, в зависимости от того, какие переменные задаются и какие рассчитываются:

- расчет состава пара и температуры смеси по известному составу жидкости и давлению;
- расчет состава пара и давления по составу жидкости и температуре;
- определение состава жидкости по составу пара при известном давлении;
- определение состава жидкости по составу пара при известной температуре.

Для каждого компонента i в смеси условие термодинамического равновесия в системе задается уравнением [12]

$$f_i^G = f_i^L, \quad (2.18)$$

где f – фугитивность; индексы G и L относятся к паровой и жидкой фазе соответственно.

Фундаментальной задачей моделирования является *установление связей фугитивностей с составами смесей*, поскольку при разработке химико-технологических процессов используются именно эти составы.

Фугитивность компонента в смеси зависит от состава смеси, температуры и давления. Для связи f_i^G с температурой, давлением и составом используют коэффициент фугитивности [14]

$$\Phi_i = \frac{f_i^G}{P \cdot y_i}. \quad (2.19)$$

Здесь y_i – мольная доля компонента в паровой фазе; P – давление в системе, Па. Для смеси идеальных газов $\Phi_i = 1$.

Фугитивность компонента i в жидкой фазе связана с составом фазы и коэффициентом активности соотношением

$$\gamma_i \equiv \frac{\alpha_i}{x_i} = \frac{f_i^L}{x_i \cdot f_i^0}, \quad (2.20)$$

в котором x_i – мольная доля компонента в жидкой фазе; γ_i – коэффициент активности компонента i ; f_i^0 – стандартная фугитивность компонента i (фугитивность чистой жидкости i при общем давлении в системе P и $x_i = 1$).

Классическая термодинамика не позволяет определить вид зависимости коэффициента активности от состава и температуры. Однако существует термодинамическое соотношение, позволяющее коррелировать и обобщать экспериментальные данные – уравнение Гиббса-Дюгема, согласно которому коэффициенты активности связаны между собой следующим соотношением [11]:

$$\sum_{i=1}^N x_i \cdot \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_i} \right)_{T,P} = 0. \quad (2.21)$$

С практической точки зрения уравнение Гиббса-Дюгема может быть реализовано с помощью концепции избыточной энергии Гиббса, т. е. превышения наблюдаемого уровня энергии Гиббса для смеси по отношению к величине, характерной для идеального раствора при тех же значениях температуры, давления и состава. Полная избыточная энергия Гиббса G^E определяется соотношением

$$G^E = RT \cdot \sum_{i=1}^N n_i \cdot \ln \gamma_i, \quad (2.22)$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура, К; n_i – число молей i -ого компонента.

Рассмотрим в качестве примера задачу определения состава пара и температуры смеси по известному составу жидкости и давлению.

Математическое описание включает в себя систему уравнений равновесия

$$y_i \cdot P = x_i \cdot \gamma_i(x_i, T) \cdot P_i^0(T); \quad i = 1, 2, 3 \dots N, \quad (2.23)$$

где P_i^0 – парциальное давление компонента i и стехиометрические соотношения

$$\sum_{i=1}^N (y_i - 1) = \sum_{i=1}^N \frac{x_i \gamma_i P_i^0}{P}. \quad (2.24)$$

В уравнениях (2.23) и (2.24) паровая фаза предполагается идеальной. Зависимость коэффициента активности в жидкой фазе γ_i от состава и температуры определяют одним из уравнений парожидкостного равновесия (Вильсона, ЮНИФАК и т. д.).

Искомými переменными в данном случае являются y_i (N значений) и T (всего $N+1$). Решение системы (2.23) и (2.24) проводится итерационными методами. Рассмотрим решение системы с применением алгоритма метода Ньютона [12]:

1. Задают начальное приближение температуры кипения T_0 .
2. Для заданного состава и температуры рассчитывают коэффициенты активности компонентов γ_i .
3. По уравнению (2.23) рассчитывают состав пара y_i .
4. По уравнению (2.24) рассчитывают температуру кипения смеси T .
5. Проверяют условие $|T - T'| < \varepsilon$.
6. Если условие выполняется, то расчет заканчивают. В противном случае расчет продолжается с п. 2.

Равновесие в системе «жидкость-жидкость» [8].

Описание равновесия между жидкими фазами во многом аналогично описанию системы «жидкость-пар». При расчете равновесия в системе «жидкость-жидкость» можно выделить две основные задачи:

- определение состава равновесных фаз при заданной температуре по общему содержанию каждого компонента, присутствующего в смеси;
- определение состава одной из равновесных фаз по заданному составу другой при известной температуре.

Рассмотрим решение первой задачи. В качестве исходной информации для расчета состава равновесных фаз используются температура системы и количество молей каждого компонента. Неизвестными являются $2N$ составов, число молей в первой фазе $M^{(1)}$ и во второй фазах $M^{(2)}$, т. е. всего имеется $2N + 2$ неизвестных.

Математическое описание состоит из N уравнений материального баланса, N уравнений фазового равновесия и двух условий равенства мольных долей единице. В эквивалентной форме оно выглядит следующим образом:

$$\begin{cases} x_i^{(1)} = \frac{M^F \cdot z_i}{M^{(1)} \cdot (1 - k_i) + M^F \cdot k_i}; \quad i = 1, 2, 3 \dots N; \\ x_i^{(2)} = k_i \cdot x_i^{(1)}; \quad i = 1, 2, 3 \dots N; \\ D = \sum_{i=1}^N x_i^{(1)} - \sum_{i=1}^N x_i^{(2)} = 0. \end{cases} \quad (2.25)$$

Здесь k_i – константа термодинамического равновесия между фазами; M^F – общее количество молей в смеси; z_i – общий состав смеси.

Моделирование процесса массопередачи

Количество компонента i , переносимого в единицу времени t через поверхность F в единицу времени (закон Фика) составляет

$$W_i = -D \cdot F \cdot \frac{dC_i}{dt}. \quad (2.27)$$

В приведенном выражении D – коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; F – площадь поверхности массопередачи, м^2 ; C_i – концентрация компонента i , моль. При рассмотрении уравнения массопередачи за *движущую силу* принимают разность между фактической концентрацией компонента в одной из фаз и равновесной концентрацией в ней данного компонента.

Уравнение массоотдачи записывается в виде

$$W_i = \beta \cdot F \cdot \Delta, \quad (2.28)$$

где W_i – количество вещества, переносимого в единицу времени; Δ – движущая сила; β – коэффициент массоотдачи, представляющий собой количество вещества, переносимое внутри фазы в единицу времени через единицу поверхности при движущей силе, равной единице.

В случае передачи вещества из паровой фазы с концентрацией x в жидкую y , уравнения массоотдачи запишутся в виде

$$\begin{aligned} W_i &= \beta_y \cdot F \cdot (y_i - y_{P_i}); \\ W_i &= \beta_x \cdot F \cdot (x_{P_i} - x_i), \end{aligned} \quad (2.29)$$

где β_x, β_y – коэффициенты массоотдачи в жидкой и паровой фазах соответственно; x_{P_i}, y_{P_i} – значения концентраций компонента i на поверхности раздела фаз в жидкой и паровой фазах соответственно.

Исходя из условия равновесия фаз у поверхности их соприкосновения, после преобразований получим

$$W_i = K_y \cdot F \cdot (y_i - y_i^*), \text{ или } W_i = K_x \cdot F \cdot (x_i^* - x_i), \quad (2.30)$$

где x_i^*, y_i^* – равновесные концентрации в жидкой и паровой фазах соответственно; K_y и K_x определяются уравнениями

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{\beta_y} + \frac{m}{\beta_x}; \quad \frac{1}{K_x} = \frac{1}{m\beta_y} + \frac{1}{\beta_x}; \quad (2.31)$$

и называются *коэффициентами массопередачи*, отнесенными к концентрации газа и жидкости соответственно. Уравнения (2.30) являются различными формами *уравнения массопередачи* [12].

Методы и модели определения физико-химических свойств газовых и жидких смесей

Уравнения состояния

Идеальный метод расчета физико-химических свойств газов и жидкостей должен обладать следующими характеристиками:

1. Выдавать надежные данные для чистых веществ и их смесей во всей области термодинамических состояний, включая фазовые границы.
2. Указывать агрегатные состояния вещества.
3. Требовать минимальное количество экспериментальных данных.
4. Обладать невысокой вычислительной трудоемкостью.

Первым уравнением состояния является уравнение идеального газа Менделеева–Клапейрона, построенное на основе обобщения экспериментальных результатов Бойля, Клайперона, Шарля, и др.:

$$PV = NRT.$$

Это уравнение оказалось справедливым только для газов умеренной плотности, то есть такого состояния, в котором молекулы вещества не «чувствуют» друг друга, поэтому оно с большой ошибкой описывало поведение плотных газов и не предсказывало существование фазовых переходов. Экспериментальные данные показывали, что диаграмма состояния веществ имеет характерный вид, представленный на рис.4.1.

На ней присутствуют линии конденсации (ОК), кипения (КВ) и кристаллизации (ВМ), а также характерные точки: критическая K и тройная T_p .

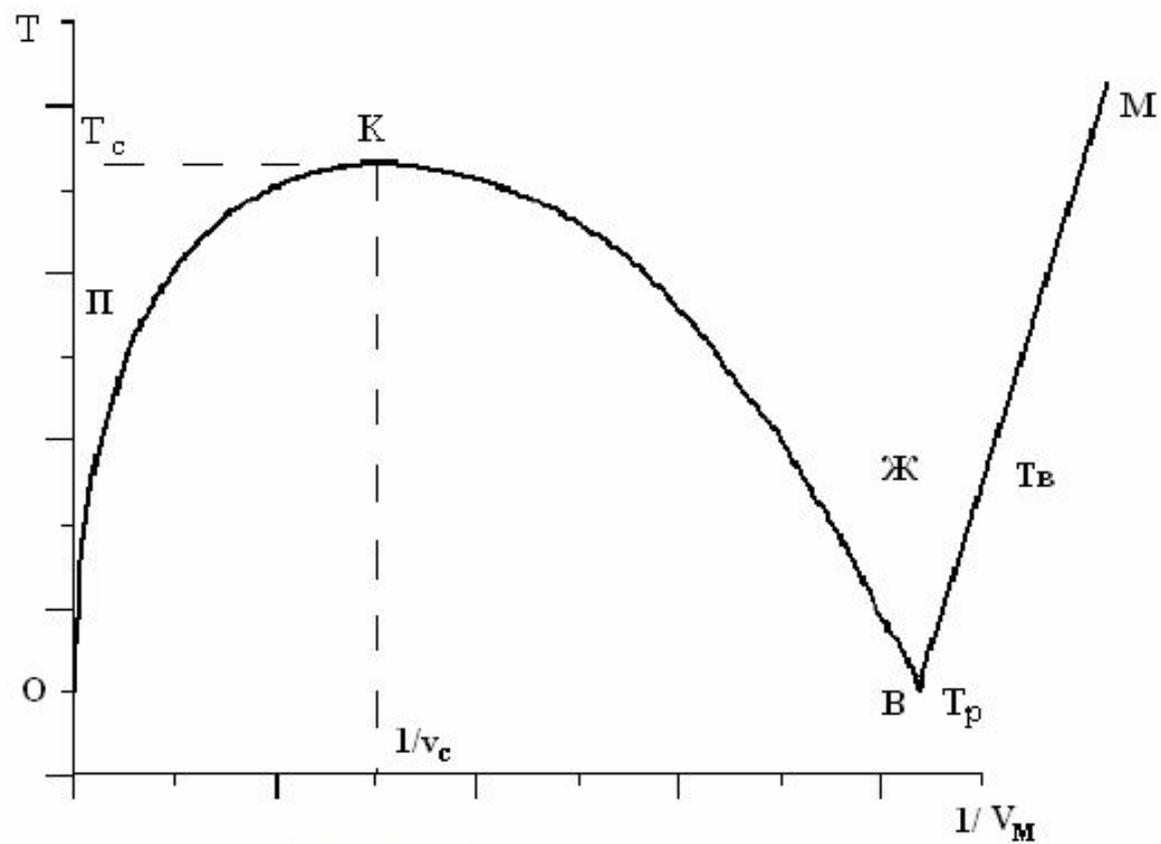


Рис. 4.1. Диаграмма состояния

Существенным шагом вперед стало уравнение, предложенное Ван-дер-Ваальсом (ВдВ) в 1908 г. и носящее его имя:

$$P = \frac{RT}{V_M - b} - \frac{a}{V_M^2},$$

(4.1)

где параметр b учитывает собственный размер молекул, параметр a – притяжение молекул друг к другу, в результате которого давление в системе уменьшается; V_M – молярный объем.

$$v_c = 3b \quad P_c = \frac{a}{27b^2}, \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}.$$

Как оказалось, точности уравнения ВдВ не достаточно для описания плотных газов и жидкостей. Тем не менее, удачная структура уравнения ВдВ была положена в основу большого количества уравнений состояния, широко используемых в наши дни, например уравнения Редлиха–Квонга:

$$P = \frac{RT}{V_M - b} + \frac{a}{T^{0.5} V_M (V_M + b)}.$$

Важным следствием уравнения ВдВ стала теория соответственных состояний, согласно которой в приведенных переменных все вещества подчиняются одному и тому же уравнению состояния. За приведенные переменные обычно принимают

$$P^* = \frac{P}{P_c}, \quad T^* = \frac{T}{T_c}, \quad v^* = \frac{V_M}{v_c}.$$

Уравнение ВдВ, выраженное в этих переменных, принимает вид

$$P^* = \frac{8T^*}{3v^* - 1} - \frac{3}{v^{*2}}.$$

Важное место среди моделей уравнений состояния занимает вириальное уравнение

$$P = \frac{RT}{V_M} + \frac{B_2(T)}{V_M^2} + \frac{B_3(T)}{V_M^3} + \dots$$

(4.3)

Первоначально это уравнение было предложено Тизеном (1885 г.) как чисто эмпирическое и долгое время было предметом детального исследования многих ученых. Позднее Урсел (1927 г.) показал, что у этого уравнения существуют строгие молекулярно-статистические основы. Смысл уравнения (4.3) заключается в том, что давление может быть представлено в виде ряда по плотности с коэффициентами, которые зависят только от температуры. Впоследствии было доказано, что для жидкофазного состояния, где плотность высока, этот ряд расходится. Тем не менее, существует большое количество модификаций уравнения (4.3), которые используются в практических расчетах, среди которых наиболее известное уравнение Бенедикта–Вебба–Рубина:

$$P = RT\rho + (B_0RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2})\rho^2 - \\ -(bRT - a)\rho^3 + a\alpha\rho^6 + \frac{c\rho^3}{T^2}(1 + \gamma\rho^2)e^{-\gamma\rho^2}$$

В заключение этого раздела обратим внимание на очевидный факт: в химической технологии рабочими агентами являются многокомпонентные смеси. В этом случае в уравнении состояния возникают дополнительные переменные, связанные с составом: $p = f(T, v, x_1, x_2, \dots, x_{n-1})$. Очевидно, что получить обобщение представленных выше уравнений состояния на смеси можно только в том случае, если компоненты смеси описываются однотипными уравнениями состояния. Практически такое обобщение осуществляется посредством выражения параметров уравнения состояния в виде функции от состава, например для уравнения ВдВ необходимо записать

$$(4.5) \quad a_m = f_1(x_1, \dots, x_{n-1}) \quad \text{и} \quad b_m = f_2(x_1, \dots, x_{n-1}).$$

Соотношения типа (4.5) называются правилами смешения, и от их вида очень сильно зависит поведение макросвойств смеси в зависимости от состава. Теоретически правила смешения получить невозможно, поэтому все они являются эмпирическими и сформулированы в результате многочисленных проб и сравнений с экспериментом. Наиболее часто используются следующие соотношения:

$$a_m = \sum_{i=1}^n x_i a_i^k, \quad a_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_j x_i a_{ij}^l,$$

где a_i и a_{ij} – унарные и бинарные параметры. Иногда используют выражения и с тройными параметрами. Для определения бинарных параметров обычно применяют следующее правило:

$$a_{ij} = \eta_{ij} \frac{a_i + a_j}{2} \quad - \text{ если параметр имеет физический смысл}$$

геометрического размера;

$$a_{ij} = \xi_{ij} \sqrt{a_i a_j} \quad - \text{ для параметров, отражающих энергетическую составляющую.}$$

Расчет термодинамических свойств на основе избыточных функций

Этот метод используется в том случае, когда расчет на основе уравнения состояния невозможен или не дает требуемой точности результатов.

Функцией смешения A^m называют изменение термодинамической функции A при образовании раствора из чистых компонентов:

$$A^m(P, T, x_1, x_2, \dots, x_{n-1}) = A(P, T, x_1, x_2, \dots, x_{n-1}) - \sum_{i=1}^n x_i A_i^0(T, P).$$

В частности, для энергии Гиббса:

$$\frac{G^m}{NRT} = \frac{\sum x_i \mu_i - \sum x_i \mu_i^0}{RT} = \sum x_i \ln(x_i \gamma_i).$$

Избыточной термодинамической функцией A^E называют разность между функцией смешения реального и идеального растворов:

$$A^E(P, T, x_1, x_2, \dots, x_{n-1}) = A^m(P, T, x_1, x_2, \dots, x_{n-1}) - A_{id}^m(P, T, x_1, x_2, \dots, x_{n-1})$$

Для энергии Гиббса

$$\frac{G^E}{NRT} = \sum x_i \ln(x_i \gamma_i) - \sum x_i \ln(x_i) = \sum x_i \ln(\gamma_i).$$

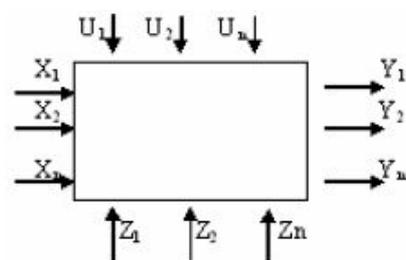
Таким образом, видно, что избыточную энергию Гиббса составляют важные для расчета условий равновесия коэффициенты активности, поэтому вместо определения их через уравнение состояния можно попытаться построить модель непосредственно для избыточной энергии. Коэффициенты активности в этом случае определяются согласно термодинамическому соотношению

$$\ln(\gamma_i) = \frac{1}{RT} \left. \frac{\partial G^E}{\partial N_i} \right|_{p, T, N_i}$$

ЭМПИРИЧЕСКИЙ МЕТОД
ПОСТРОЕНИЯ
МАТЕМАТИЧЕСКОГО
ОПИСАНИЯ

Составление математического описания

1. Формулирование цели, выбор факторов и переменных состояния объекта исследования, планирование экспериментов.
2. Проведение экспериментов методом «черного ящика», то есть изучение реакции объекта на различные возмущения.
3. Статистическая обработка результатов и поиск наилучшей формы аппроксимации полученных данных.
 - проверка опытов на воспроизводимость;
 - определение погрешности эксперимента;
 - проверка степени корреляции входных и выходных характеристик;
 - построение математической структуры модели (структурная идентификация);
 - определение параметров эмпирической модели (параметрическая идентификация);
 - проверка значимости коэффициентов регрессии;
 - проверка на адекватность.
4. Проведение исследований на основе полученной модели.



«**X**» – факторы, которые мы можем контролировать и регулировать (расходы и составы потоков веществ, температура, давление в потоках, термодинамическое состояние, частота оборотов мешалки и т.д.);

«**U**» – факторы, которые мы можем контролировать, но не можем регулировать (размеры аппарата, состав сырья);

«**Z**» – факторы, которые мы не можем ни регулировать, ни контролировать; вектор неопределенных параметров (часть входных переменных и внутренних параметров системы, значения которых мы не знаем точно) и возмущающих воздействий.

«**Y**» – выходные факторы, которые называются переменными состояния, или функцией отклика. Различают экономические и технологические переменные состояния. В качестве экономических используют производительность, себестоимость и другие показатели. Технологическими переменными являются качество продукта, выход целевого продукта, надежность получаемых изделий и др. Объект исследования может иметь несколько переменных состояния, которые следует сократить до минимума. Опыт показывает, что в большинстве случаев удается ограничиться одной переменной состояния, и тогда вектор **Y** превращается в скаляр.

При выборе переменной состояния необходимо учитывать следующие требования:

- переменная состояния должна иметь количественную характеристику, то есть измеряться;
- переменная состояния должна однозначно измерять эффективность объекта исследования; это требование эквивалентно корректной постановке задачи;
- переменная состояния должна быть статистически эффективной, то есть обладать, возможно, меньшей дисперсией при проведении опытов; это позволяет хорошо различать опыты.

К факторам и переменным состояния одновременно предъявляется ряд требований:

- факторы и переменные состояния должны иметь области определения, заданные технологическими или принципиальными ограничениями;
- между факторами и переменными состояния должно существовать однозначное соответствие; оно позволит в основном эксперименте построить математическую модель объекта исследования и решить поставленную задачу эксперимента.

$$\bar{Y} = F(\mathbf{U}, \mathbf{X}, \mathbf{Z})$$

(2.1)

где $\bar{Y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Y_i$; n – число параллельных опытов, в которых значения входных переменных задавались одинаковыми.

$$\bar{Y} = F(\mathbf{U}, \mathbf{X}) + f(\mathbf{Z}).$$

(2.2)

$$\bar{Y} = F(\mathbf{U}, \mathbf{X}).$$

(2.3)

$$\bar{Y} = F(\mathbf{X}, \mathbf{A}),$$

(2.4)

где $\mathbf{A} = [a_1, a_2, \dots, a_m]$, m – число параметров эмпирической модели; $\mathbf{X} = [x_1, x_2, \dots, x_k]$, k – число входных факторов.

Линейные по параметрам модели могут быть представлены в следующем общем виде:

$$\bar{Y} = \sum_{j=1}^m a_j \varphi_j(x),$$

(2.5)

где $\varphi_j(x)$ – линейные или нелинейные функции входных переменных. В простейшем случае $\bar{Y} = a_1 + a_2 x$ получаем уравнение линейной регрессии.

Статистические модели
объектов на основе пассивного
эксперимента

Пассивный эксперимент

— производится сбор и анализ информации о состоянии технологических параметров объекта без специального изменения входных параметров процесса. При пассивном эксперименте исследователь лишь регистрирует случайные входные воздействия, возникающие при нормальной эксплуатации объекта, и реакцию объекта на эти воздействия.

Достоинства данного метода:

- Практически полностью отсутствуют затраты на эксперимент.

Недостатки:

- В нормальных условиях эксплуатации колебания технологического режима невелики, и поэтому экспериментальные точки близки друг к другу. В этих условиях на точность описания могут сильно повлиять случайные ошибки.
- Необходимо иметь достаточно большое количество экспериментальных данных.

$$y = \varphi(x_1, x_2, \dots, x_n, b_1, \dots, b_n)$$

Для получения конкретного вида эмпирической модели необходимо выполнить следующее:

- найти конкретный вид функции в уравнении
- определить значения коэффициентов регрессии b_i
- выполнить статистический анализ полученных результатов

Процесс построения статистической модели

- записывается уравнение модели в виде полинома n -й степени.
- рассчитываются коэффициенты этого полинома;
- оценивается наличие линейной связи между факторами, т. е. рассчитывается коэффициент парной корреляции;
- оценивается значимость коэффициентов полинома по критерию Стьюдента (t);
- устанавливается адекватность уравнения регрессии реальному процессу по критерию Фишера (F).

Корреляционный анализ

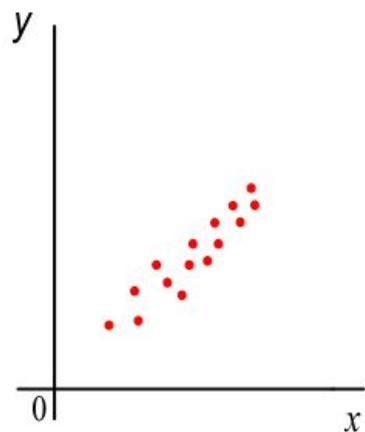
- основывается на предпосылке о том, что переменные величины y (выходной параметр) и x_i (факторы) являются случайными величинами и между ними может существовать так называемая корреляционная связь, при которой с изменением одной величины изменяется распределение другой.

Простой коэффициент корреляции, или коэффициент парной корреляции, определяет величину (тесноту) зависимости между двумя переменными (x или y) и определяется по формуле

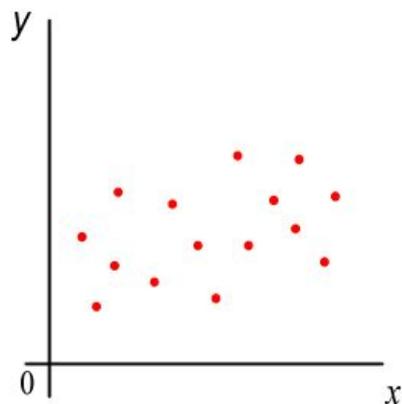
$$r_{xy} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{(N-1) \cdot S_x \cdot S_y},$$

где \bar{x} , \bar{y} – среднеарифметические значения переменных x , y ; N – число опытов; S_x , S_y – среднеквадратические отклонения случайных величин:

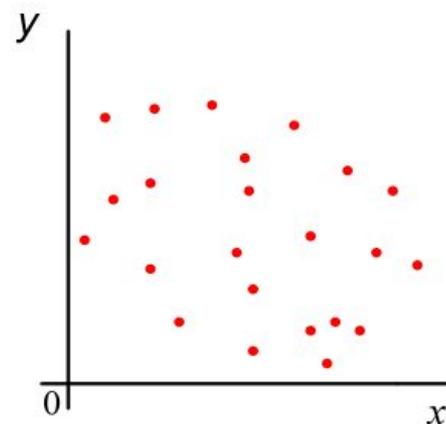
$$S_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}}; \quad S_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}{N-1}}.$$



a



б



в

*Поля корреляции случайной величины:
a – сильная положительная корреляция между x и y;
б – слабая корреляция; в – корреляции нет*

2. Коэффициент *частной* корреляции измеряет линейную зависимость между двумя переменными после устранения части зависимости, обусловленной зависимостью этих переменных с другими переменными. При исследовании зависимости y от x_1 и x_2 наличие корреляции между x_1 и x_2 и между y и x_2 будет влиять на корреляцию между y и x_1 . Для того чтобы устранить влияние x_2 , необходимо измерить корреляцию между y и x_1 при $x_2 = \text{const}$.

Частный коэффициент $r_{yx_1 \cdot x_2}$ оценивает степень влияния фактора x_1 на y при условии, что влияние x_2 на y исключено:

$$r_{yx_1 \cdot x_2} = \frac{r_{yx_1} - r_{yx_2} \cdot r_{x_2x_1}}{\left(1 - r_{yx_2}^2\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 - r_{x_1x_2}^2\right)^{\frac{1}{2}}};$$

$$r_{yx_2 \cdot x_1} = \frac{r_{yx_2} - r_{yx_1} \cdot r_{x_2x_1}}{\left(1 - r_{yx_1}^2\right)^{\frac{1}{2}} \left(1 - r_{x_1x_2}^2\right)^{\frac{1}{2}}}.$$

3. *Множественный* коэффициент корреляции определяет величину зависимости одной переменной от нескольких.

Регрессионный анализ предполагает (рассматривает) связь между зависимой величиной y и независимыми переменными x_1, \dots, x_i . Эта связь представляется с помощью математической модели, т. е. уравнения, которое связывает зависимую и независимые переменные

1. Результаты наблюдений y_1, y_2, \dots, y_n представляют собой независимые, нормально распределенные случайные величины.
2. Входные факторы x_i измеряются с пренебрежимо малой ошибкой по сравнению с ошибкой измерения y .
3. Выборочные дисперсии $S_1^2, S_2^2, \dots, S_n^2$ значения выходного параметра y , полученные при одинаковом количестве параллельных опытов, должны быть однородны.

Линейная регрессионная модель с одной переменной

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x$$

Для получения вида математической модели необходимо определить коэффициенты уравнения регрессии b_0 и b_1 . Для этого применим метод наименьших квадратов (МНК):

$$F = \sum_{i=1}^N \left(y_i - b_0 - b_1 x_i \right)^2 = \min.$$

$$\begin{cases} \frac{\partial F}{\partial b_0} = -2 \sum_{i=1}^N (y_i - b_0 - b_1 x_i) \cdot 1 = 0; \\ \frac{\partial F}{\partial b_1} = -2 \sum_{i=1}^N (y_i - b_0 - b_1 x_i) \cdot x_i = 0; \end{cases}$$

$$\begin{cases} \sum (y_i - b_0 - b_1 x_i) = 0; \\ \sum (y_i - b_0 - b_1 x_i) \cdot x_i = 0; \end{cases}$$

$$\begin{cases} n b_0 + b_1 \sum x_i = \sum y_i; \\ b_0 \sum x_i + b_1 \sum x_i^2 = \sum x_i y_i. \end{cases}$$

Статистический анализ результатов

1. Для оценки тесноты линейной зависимости между факторами рассчитывают коэффициенты парной корреляции r_{xy}

Чем ближе значение r_{xy} к 1, тем вероятнее наличие линейной связи.

Следовательно, зависимость между x и y в определенном диапазоне будет иметь вид

$$\hat{y} = b_0 + b_1x.$$

2. Проверка однородности дисперсий.
 - 1) Определяется среднее по результатам параллельных опытов (если есть параллельные опыты):

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{u=1}^m y_{iu}}{m}; \quad i = 1, \dots, N,$$

где m – число параллельных опытов; N – количество опытов в выборке.

- 2) Определяются выборочные дисперсии:

$$S_i^2 = \frac{\sum_{u=1}^m (y_{iu} - \bar{y}_i)^2}{m-1}; \quad i = \overline{1, N}$$

- 3) Суммируются дисперсии:

$$\sum_{i=1}^N S_i^2;$$

4) Выбирается максимальная дисперсия, составляется отношение

$$G = \frac{S_{\max}^2}{\sum_{i=1}^N S_i^2},$$

где S_{\max}^2 – максимальное значение выборочной дисперсии.

Проверяется однородность дисперсий по критерию Кохрена (G) (при одинаковом количестве параллельных опытов).

Если $G < G_{\text{табл}}(q, f)$, то дисперсии однородны, где q – уровень значимости; f – число степеней свободы.

Число степеней свободы $f_1 = m - 1$; $f_2 = N$.

5) Определяется дисперсия воспроизводимости

$$S_{\text{воспр}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N S_i^2}{N(m-1)}.$$

Число степеней свободы $f = N(m-1)$ – для одинакового числа опытов m .

3. Оценивается значимость коэффициентов полинома по критерию Стьюдента (t) (предпосылка – отсутствие корреляции между факторами):

$$t_{b_i} = \frac{|b_i|}{S_{b_i}},$$

где b_i – i -й коэффициент уравнения регрессии; S_{b_i} – среднеквадратическое отклонение i -го коэффициента.

Для случая линейного полинома S_{b_0} и S_{b_i} вычисляются по следующим формулам:

$$S_{b_0} = \sqrt{\frac{S_{\text{воспр}}^2 \sum_{i=1}^N x_i}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i\right)^2}};$$
$$S_{b_i} = \sqrt{\frac{S_{\text{воспр}}^2 \cdot N}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i\right)^2}}.$$

При числе факторов больше двух подобные формулы из-за громоздкости не используются.

Если $t_{b_i} > t_{\text{табл}}(q, f)$, то коэффициент b_i значим (значимо отличается от 0). В противном случае – не значим.

4. Проверка модели (полученного уравнения) на адекватность осуществляется по критерию Фишера (F).

Полагают, что уравнение регрессии адекватно описывает исследуемый процесс, если остаточная дисперсия выходной величины y , рассчитанной по уравнению регрессии относительно экспериментальных данных, не превосходит ошибки опыта.

Если

$$F = \frac{S_{\text{ост}}^2}{S_{\text{воспр}}^2} < F_T(q, f_1, f_2),$$

то модель адекватна (т. е. линейное уравнение регрессии адекватно описывает исследуемый объект).

Для одинакового числа параллельных опытов $m_1 = m_2 = \dots m_n$ выражение для остаточной дисперсии имеет вид

$$S_{\text{ост}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2}{N - l},$$

где \bar{y}_i – среднее значение выходного параметра по результатам параллельных опытов \hat{y}_i – расчетное значение выходного параметра.

Если при проведении эксперимента опыты не дублировались, то выражение будет следующим:

$$S_{\text{ост}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - l},$$

где $f_1 = N - l$ и $f_2 = N(m - 1)$ – число степеней свободы числителя и знаменателя соответственно; $l = n + 1$ – число членов аппроксимирующего полинома (число коэффициентов регрессии, включая свободный член); N – общее количество опытов; n – количество факторов (x_1, x_2, \dots); y_i – экспериментальное значение выходного параметра.

Если при проведении эксперимента не было возможности выполнить параллельные опыты, то вместо проверки модели на адекватность выполняется *оценка качества аппроксимации* уравнением. Это достигается сравнением остаточной дисперсии $S_{\text{ост}}^2$ с дисперсией относительно среднего S_y^2 :

$$S_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}{N - 1},$$

где y_i – экспериментальное значение выходного параметра.

$$\bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i - \text{среднее значение выходного параметра.}$$

По критерию Фишера

$$F = \frac{S_y^2}{S_{\text{ост}}^2}.$$

В этом случае чем больше значение F превышает табличное $F_{\text{табл}}(q, f_1, f_2)$, тем уравнение регрессии эффективнее для выбранного уровня значимости q и чисел степеней свободы $f_1 = N - l$ и $f_2 = N - l$.

Таким образом, критерий Фишера показывает, во сколько раз уменьшается рассеивание относительно полученного уравнения регрессии по сравнению с рассеиванием относительно среднего.

Статистические модели на основе активного эксперимента

Полный факторный эксперимент (ПФЭ)

При планировании по схеме полного факторного эксперимента (ПФЭ) реализуются все возможные комбинации факторов на всех выбранных для исследования уровнях.

Суть факторного эксперимента:

- одновременное варьирование всех факторов при проведении эксперимента по определенному плану;
- представление математической модели (функции отклика) в виде линейного полинома;
- исследование полученного полинома методами математической статистики.

Необходимое количество опытов N при ПФЭ определяется по формуле

$$N = l^n,$$

где n – число факторов; l – число уровней, на которых варьируются факторы.

Уровни факторов – это границы исследуемой области по данному технологическому параметру. Выбор экспериментальной области по каждому фактору связан с тщательным анализом экспериментальной информации.

Основной (нулевой) уровень (центр плана эксперимента) – это некоторое начальное значение фактора при составлении математической модели, это точка с координатами (x_1^0, \dots, x_n^0) .

Интервал варьирования – часть области определения фактора, симметричная относительно его основного уровня (Δx) .

Пример. На процесс влияют два фактора: температура (x_1) и концентрация вещества (x_2). Известно априори, что температура изменяется в интервале 100–200 °С; концентрация 20–30 %.

Для двух факторов, без учета их взаимодействия, соответствующая модель может быть записана как

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2.$$

Приведем условия эксперимента:

	$x_1, ^\circ\text{C}$	$x_2, \%$
Верхний уровень:	200	30
Нижний уровень:	100	20
Основной уровень:	150	25
Интервал варьирования	50	5

Основной уровень рассчитывается как

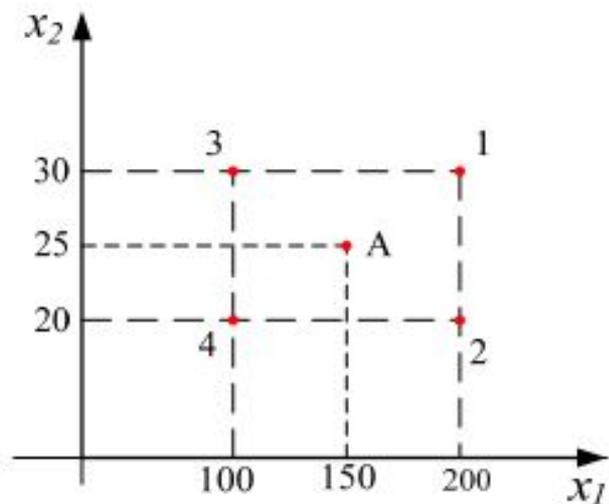
$$x_1^0 = \frac{x_1^{\min} + x_1^{\max}}{2} = \frac{200 + 100}{2} = 150;$$

$$x_2^0 = \frac{x_2^{\min} + x_2^{\max}}{2} = \frac{30 + 20}{2} = 25.$$

Интервалы варьирования:

$$\Delta x_1 = \frac{x_1^{\max} - x_1^{\min}}{2} = \frac{200 - 100}{2} = 50;$$

$$\Delta x_2 = \frac{x_2^{\max} - x_2^{\min}}{2} = \frac{30 - 20}{2} = 5.$$



*Рис. 3.3. Схема расположения опытных точек
полного факторного эксперимента 2^2*

Матрица планирования

N	x_1	x_2	Y
1	200	30	Y_1
2	200	20	Y_2
3	100	30	Y_3
4	100	20	Y_4

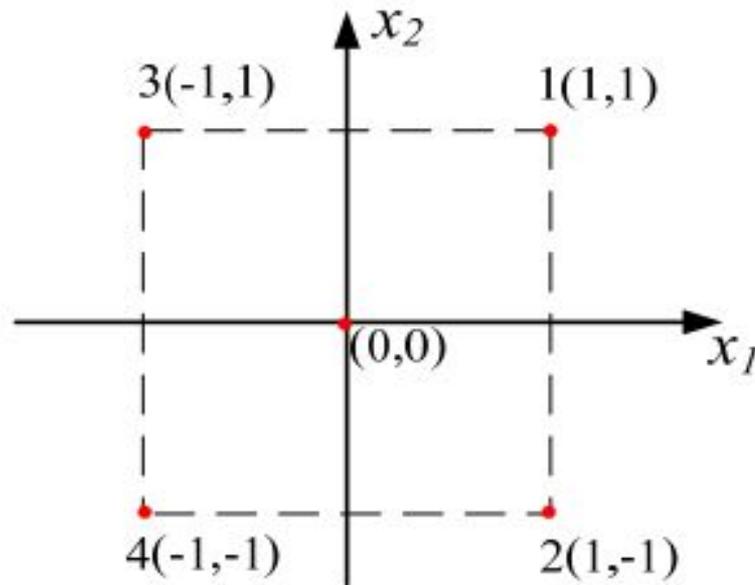
$$X_i = \frac{x_i - x_i^0}{\Delta x_i},$$

N	x_0	x_1	x_2
1	+1	+1	+1
2	+1	+1	-1
3	+1	-1	+1
4	+1	-1	-1

ИЛИ

N	x_0	x_1	x_2
1	+	+	+
2	+	+	-
3	+	-	+
4	+	-	-

Расположение опытных точек в факторном пространстве будет следующим:



Свойства матрицы планирования

Матрица планирования в безразмерных единицах обладает следующими оптимальными свойствами:

- ортогональностью: скалярное произведение двух любых столбцов матрицы равно нулю:

$$\sum_{i=1}^N x_{ui}x_{ji} = 0; \quad u \neq j; \quad u, i = 1, \dots, n; \quad (3.32)$$

- симметричностью: сумма элементов всех столбцов матрицы, кроме первого, равна нулю:

$$\sum_{i=1}^N x_{iu} = 0, \quad u = 1, \dots, n; \quad (3.33)$$

- нормировкой: сумма квадратов элементов каждого столбца равна числу опытов

$$\sum_{i=1}^N x_{iu}^2 = N, \quad u = 1, \dots, n; \quad (3.34)$$

- свойство *ротатабельности*: все точки в матрице планирования подбираются так, что точность предсказания значений выходного параметра одинакова на равных расстояниях от центра эксперимента и не зависит от направления.

Расчет коэффициентов регрессии

После того как составлен план (матрица планирования), проводят эксперименты (дублируя опыты) и на основании результатов рассчитывают коэффициенты в уравнении регрессии по формулам:

$$\begin{aligned} b_0 &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_{0i} \cdot y_i; \\ b_i &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_{iu} \cdot y_i; \\ b_{ij} &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_{iu} x_{ij} y_i. \end{aligned} \tag{3.35}$$

Пример. Вычислить коэффициенты регрессии на основании экспериментальных данных, приведенных в табл. 3.2.

Таблица 3.2

N	x_0	x_1	x_2	x_1x_2	Y
1	+1	1	1	1	68,2
2	+1	1	-1	-1	62,5
3	+1	-1	1	-1	56,8
4	+1	-1	-1	1	50,7

$$b_0 = \frac{68,2 + 62,5 + 56,8 + 50,7}{4} = 59,6;$$

$$b_1 = \frac{68,2 + 62,5 - 56,8 - 50,7}{4} = 5,8;$$

$$b_2 = \frac{68,2 - 62,5 + 56,8 - 50,7}{4} = 2,95;$$

$$b_{12} = \frac{68,2 - 62,5 - 56,8 + 50,7}{4} = -0,1.$$

С учетом полученных коэффициентов запишем уравнение регрессии:

$$\hat{y} = 59,6 + 5,8x_1 + 2,95x_2 - 0,1x_1x_2.$$

После вычисления коэффициентов регрессии приступают к *статистическому* анализу уравнения регрессии.

Статистический (регрессионный) анализ состоит из следующих этапов:

1. Оценка дисперсии воспроизводимости:

1) Определяются средние значения выходного параметра по результатам параллельных опытов:

$$N = l^n; \quad (3.36)$$

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{u=1}^m y_{iu}}{m}; \quad i = 1, \dots, N, \quad (3.37)$$

где m – число параллельных опытов.

2) Рассчитываются выборочные (построчные) дисперсии:

$$S_i^2 = \frac{\sum_{u=1}^m (y_{iu} - \bar{y}_i)^2}{m-1}. \quad (3.38)$$

3) Суммируются построчные дисперсии $\sum_{i=1}^N S_i^2$, находится максимальное значение дисперсии S_{\max}^2 .

4) Находится отношение

$$G = \frac{S_{\max}^2}{\sum S_i^2}. \quad (3.39)$$

Проверяется дисперсия на однородность по критерию Кохрена (G), если $G < G_{\text{табл.}}(q, f_1, f_2)$, то дисперсия однородна. Если дисперсия неоднородна, увеличивают число параллельных опытов и вновь проверяют дисперсию на однородность.

5) Рассчитывается дисперсия воспроизводимости

$$S_{\text{воспр}}^2 = \frac{\sum S_i^2}{N}. \quad (3.40)$$

2. Оценка значимости коэффициентов регрессии проводится по критерию Стьюдента

$$t_{b_i} = \frac{|b_i|}{S_{b_i}}, \quad (3.41)$$

где $|b_i|$ – абсолютное значение коэффициента регрессии; S_{b_i} – среднее квадратическое отклонение i -го коэффициента;

$$S_{b_i}^2 = \frac{S_{\text{воспр}}^2}{N}. \quad (3.42)$$

Если $t_{b_i} > t_{\text{табл}}(q, f)$, $f = N(m-1)$, то коэффициент значим. Если условие не выполняется, то коэффициент незначим и может быть приравнен к нулю.

Следовательно, фактор, при котором стоит этот коэффициент, на данный процесс влияет незначительно.

3. Выполняется проверка модели на адекватность по критерию Фишера (F):

$$F = \frac{S_{\text{ост}}^2}{S_{\text{воспр}}^2}; \quad (3.43)$$
$$S_{\text{ост}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2}{N-l},$$

где $l = n + 1$.

Если $F < F_{\text{табл}}(q, f_1, f_2)$, то линейное уравнение регрессии адекватно описывает процесс.

Число степеней свободы: числителя $f_1 = N - n - 1$;
знаменателя $f_2 = N(m - 1)$.

Дробный факторный эксперимент

ПФЭ является эффективным средством построения математической модели исследуемого объекта. Однако одним из недостатков ПФЭ является то, что с увеличением числа факторов резко возрастает количество опытов. Например:

ПФЭ $2^7 = 128$ опытов;

ПФЭ $2^{15} = 32768$ опытов.

Количество опытов в ПФЭ значительно превосходит число определяемых коэффициентов линейной модели, т. е. полный факторный эксперимент обладает большой избыточностью опытов.

Для сокращения количества опытов пользуются дробными репликами от ПФЭ, или *дробным факторным экспериментом* (ДФЭ).

Идея ДФЭ заключается в том, чтобы сократить число опытов ПФЭ, но при этом матрица планирования должна сохранить свои оптимальные свойства (3.42) – (3.44).

Дробным факторным экспериментом называется система опытов, представляющая собой часть ПФЭ, позволяющая рассчитать коэффициенты уравнения регрессии и при этом сократить объем (количество) опытов.

Для построения статистической модели процесса используется определенная часть ПФЭ: $\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{8}$ и т. д. Эти системы (планы) опытов называются *дробными репликами*.

Для того чтобы дробная реплика представляла собой ортогональный план, в качестве реплики берут ближайший ПФЭ. При этом число опытов должно быть больше или равно числу неизвестных коэффициентов в уравнении регрессии.

Например, необходимо исследовать влияние на результат ХТП трех факторов и получить его математическое описание в виде линейного уравнения $\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3$.

Приведем матрицу планирования ПФЭ для трех факторов. Количество опытов в табл. 3.3 $N = 2^3 = 8$.

Таблица 3.3

N	x_0	x_1	x_2	x_3
1	+	+	+	+
2	+	-	+	+
3	+	+	-	+
4	+	-	-	+
5	+	+	+	-
6	+	-	+	-
7	+	+	-	-
8	+	-	-	-

Допустим, по каким-то причинам исследователю необходимо сократить число опытов. При этом свойства матрицы планирования должны быть сохранены, а число опытов N не должно быть меньше 4 (число коэффициентов линейной модели для трех факторов).

Для решения этой задачи возьмем ближайший ПФЭ 2^2 и предположим, что взаимодействие между факторами x_1 и x_2 в ПФЭ равно 0. Поэтому в качестве плана для x_3 новой матрицы используем взаимодействие x_1x_2 . Получим дробную реплику (в частности, полуреплику 1/2) от ПФЭ 2^3 , которая сохраняет все свойства (3.35) матрицы планирования.

N	x_0	x_1	x_2	x_3 (x_1x_2)
1	+	+	+	+
2	+	-	+	-
3	+	+	-	-
4	+	-	-	+

Число опытов в ДФЭ определяется по формуле

$$N = 2^{n-p}, \quad (3.44)$$

Применение ДФЭ всегда связано со смешиванием, т. е. совместным оцениванием нескольких теоретических коэффициентов модели. Если коэффициенты регрессии при парных произведениях не равны 0, то найденные нами коэффициенты будут *смешанными оценками* для генеральных коэффициентов:

$$b_0 = \beta_0 + \beta_{1,2,3};$$

$$b_1 = \beta_1 + \beta_{23};$$

$$b_2 = \beta_2 + \beta_{13};$$

$$b_3 = \beta_3 + \beta_{12}.$$

где β_i – истинные коэффициенты; b_i – оценки коэффициентов, вычисленных по данным выборки.

По данному плану (ДФЭ) можно вычислить коэффициенты b_0, b_1, b_2, b_3 , однако они смешаны с парными и тройными взаимодействиями.

Таким образом, сокращение числа опытов приводит к корреляции между столбцами матрицы ДФЭ. В результате мы не можем отдельно оценить эффекты факторов и эффективность взаимодействий. Получаем совместные (смешанные) оценки.

Этот недостаток плана ДФЭ – своеобразная плата за сокращение числа опытов.