Вестник МИТХТ, 2010, т. 5, № 2

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УДК[542.6+541.183.12].001:669.21.8

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ СТАЦИОНАРНЫХ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ СО СЛУЧАЙНЫМ ВРЕМЕНЕМ ПРОТЕКАНИЯ ПРОЦЕССА В АППАРАТЕ

П.В. Ермуратский, профессор, Ю.Б. Минкин, заведующий кафедрой
кафедра Электротехники, электроники и микропроцессорной техники им. А.В. Нетушила МИТХТ им. М.В. Ломоносова.
e-mail: perm.@ mitht.ru

В статье рассматривается ряд химических и физических процессов со случайным временем пребывания частиц в аппарате. На основе исходной плотности распределения величины определяющего параметра в частицах, поступающих в аппарат, плотности распределения времени пребывания частиц в аппарате и уравнения кинетики протекающего в аппарате процесса получены плотности распределения определяющего параметра на выходе из аппарата. Для каскада аппаратов получены плотности распределения вероятностей времен пребывания частиц в аппарате и определяющего параметра.

In the article a number of chemical and physical processes with random stay time ~~of~~ of particles in the device are considered. On the basis of initial density of distribution of the value of the defining parameter in the particles entering ~~in~~ the device and of density of distribution of time of stay of particles in the device with the use of the kinetic equation of the process proceeding in the device densities of distribution of the defining parameter at the device outlet were obtained. For a cascade of devices density of distribution of probabilities of times of stay of particles in the device and the defining parameter were obtained.

Ключевые слова: *Математические модели, химико-технологические процессы, время процесса, плотность распределения, стационарные процессы, каскад аппаратов, кинетика процесса, идеальное смешение.*

Key words: *Mathematical models, chemical-technological processes, process time, distribution density, stationary processes, cascade of devices, kinetics of process, ideal mixing.*

Рассматривается класс объектов, [1–3], для которых характерно наличие большого числа однотипных элементов, например, частиц с различным значением определяющего параметра y, которое изменяется в аппарате в результате протекания физических, химических или других процессов по истечении случайного времени пребывания частиц в аппарате τ.

Примерами таких объектов могут служить непрерывные процессы ионообменной сорбции в аппарате с перемешиванием, выщелачивания, обжига, сушки в кипящем слое, измельчения и др.

1. Постановка задачи

Задача ставится следующим образом.

Известны:

- исходная плотность распределения $p(y_0,\ 0)$ определяющего параметра y_1 частиц, поступающих в аппарат;
- уравнение кинетики протекающего в аппарате процесса

$$dy/dt=f(y, x, t)\ , \qquad (1)$$

с начальными условиями $y(0) = y_0$, и x – вектором параметров процесса: температура, давление, концентрации и др.;

- плотность распределения времени пребывания частиц в аппарате $p(\tau)$.

Требуется определить плотность распределения $p(y,t)$ определяющего параметра y на выходе из аппарата в момент времени t.

Процесс считается стационарным, т.е. все эти функции и величины не изменяются во времени.

2. Кинетика процесса, протекающего в аппарате

В простейшем случае для реакции первого порядка уравнение (1) имеет вид [4]

$$dy/dt = - y/T \qquad (2)$$

и его решение при начальных условиях $y(0) = y_0$

$$y(t) = y_0 \exp(-t/T), \qquad (3)$$

обратная для (3) функция

$$t= g(y) = -T \ln(y/ y_0). \qquad (4)$$

В более общем случае реакции порядка k, $k\neq 1$

$$dy/dt = -y^k/T, \qquad (5)$$

решение имеет вид

$$y(t) = [\ y_0^{(1-k)}-(1-k)t/T]^{1/(1-k)}, \qquad (6)$$

а его обратная функция

$$t= g(y) = T\ (y_0^{1-k} - y^{1-k}).\ /\ (1-k) \qquad (7)$$

Возможны и другие уравнения кинетики процесса, например, Ленгмюра.

3. Распределение времени пребывания частиц в аппарате

Плотность распределения времени пребывания частиц в аппарате $p(\tau)$ определяется конструкцией аппарата и режимами его работы.

Так, например, для аппарата идеального смешения каждая из находящихся в нем частиц может с вероятностью p в любой момент времени остаться в аппарате и с вероятностью $q = 1 – p$ покинуть его. В этом случае плотность распределения времени пребывания частицы в аппарате $p(\tau)$ подчиняется экспоненциальному закону распределения [5]

$$p(\tau) = \lambda \exp(-\lambda \tau)\ ,\ F(\tau) = 1- \exp(-\lambda \tau) \qquad (8)$$

с параметром λ, причем $1/\lambda$ – среднее время пребывания частиц в аппарате.

Реальные аппараты не являются аппаратами идеального смешения и имеют плотность распределения, отличную от (8). Поэтому представляет интерес решение задачи при произвольной функции плотности распределения $p(\tau)$. В то же время функция (8) может быть полезна, т.к. реальный аппарат может быть аппроксимирован достаточно точно рядом ячеек идеального смешения, включенных последовательно (каскадное) или параллельно.

При параллельной модели реального аппарата получают смесь распределений и плотность распределения времени пребывания частицы в аппарате $p(\tau)$ равна сумме плотностей распределения времени пребывания частицы в отдельных ячейках, взятых с весами α_i

$$p(\tau) = \sum_{i=1}^{n} \alpha_i p_i(\tau) = \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \lambda_i \exp(-\lambda_i \tau_i), \qquad \sum_{i=1}^{n} \alpha_i = 1 \tag{9}$$

При последовательном (каскадном) соединении ячеек выход предыдущей ячейки является входом последующей и время пребывания частицы в аппарате равно сумме времен пребывания частицы в первой и второй ячейках $t=.\ \tau_1 + \tau_2$, и ее плотность равна композиции распределений, которая вычисляется с помощью интеграла свертки [5]

$$p_t(t) = \int_0^t p_1(\tau_1)\ p_2(t-\tau_1)d\tau_1 = \int_0^t \lambda_1 \exp(-\lambda_1 \tau_1)\ \lambda_2 \exp(-\lambda_2 (t-\tau_1))\, d\tau_1 = \lambda_1 \lambda_2 . \{\exp(-\lambda_1 t) - \exp(-\lambda_2 t)\}/(\lambda_2 - \lambda_1) \tag{10}$$

Если ячейки одинаковы, т.е. $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda$,

$$p_2(t) = \int_0^t \lambda . \exp(-\lambda \tau_1)\, \lambda \exp(-\lambda (t-\tau_1))\, d\tau_1 = \lambda^2 t \exp(-\lambda t). \tag{11}$$

Для трех одинаковых ячеек, $t = = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3$,

$$p_3(t) = \int_0^t \lambda^2 . \tau_1 \exp(-\lambda \tau_1)\, \lambda \exp(-\lambda (t-\tau_1))\, d\tau_1 = \lambda^3 t^2 \exp(-\lambda t)/2. \tag{12}$$

Для n одинаковых ячеек, $t = = \tau_1 + \tau_2 + \ldots + \tau_n$,

$$p_n(t) = = \lambda^n t^{n-1} \exp(-\lambda t)/(n-1)! \tag{13}$$

4. Определяющий параметр на входе неслучаен

Этот случай имеет место, например, для первого аппарата в каскаде, когда ионит поступает в него после регенерации. Тогда $p_1(y_1)=\delta(y- y_0)$, где $\delta(y)$ – дельта-функция, равная нулю везде, кроме $y = 0$, и имеющая единичную площадь, при решении уравнения (1)

$$y_1 = F(y_0, x, t), \tag{14}$$

$$t = g(y_0, y_1, x) \tag{15}$$

случайность определяющего параметра y_1 на выходе из первого аппарата связана только со случайностью времени t окончания этого процесса, и плотность распределения p_{y1} может быть получена из соотношения для строго возрастающей или строго убывающей функции от случайного аргумента [5]

$$p_{y1}(y) = p_\tau[g(y_0, y_1, x)]\,[dg(y_1, x, t)/dy_1] \tag{16}$$

Пример 1. Пусть процесс представляет собой реакцию первого порядка, т.е. уравнение кинетики имеет вид (2) с начальными условиями $y(0) = y_0$, а плотность распределения вероятности времени пребывания частиц в аппарате $p(\tau)$ экспоненциальная (8) и имеется каскад аппаратов, включенных последовательно. Требуется определить плотность распределения вероятности определяющего параметра y_i на выходе каждого из аппаратов каскада.

Решение (2) имеет вид (3) с обратной функцией (4).

Подставив (8) и (4) в (16), получим плотность распределения определяющего параметра y на выходе из первого аппарата

$$p_{y_1}(y_1) = \lambda T \left(\frac{y_1}{y_0}\right)^{\lambda T - 1}, 0 \le y \le y_0 \tag{17}$$

и его функцию распределения

$$F(y_1) = (y_1/y_0)^{\lambda T} \tag{18}$$

Математическое ожидание определяющего параметра y_1 на выходе из первого аппарата

$$M(y_1) = \lambda T\, y_0/(1+\lambda T) \tag{19}$$

Следует отметить зависимость вида распределения от произведения λT, т.е. соотношения скорости протекания реакции $1/T$ и среднего времени пребывания частицы в аппарате $1/\lambda$. При $\lambda T < 1$, когда процесс протекает быстро или частица находится в аппарате много времени, плотность $p_y(y)$ смещена в сторону малых значений y; при $\lambda T > 1$, когда процесс протекает медленно или частица находится в аппарате мало времени - больших значений y; а при $\lambda T = 1$ распределение равномерное, от y не зависит.

Для выхода из второго аппарата плотность распределения (16) в соответствии с (11)

$$P(y_2) = P_2(g(y_2))\, dg(y_2)/dy_2 = (\lambda T)^2 \ln(y_2/y_0)\, (y_2/y_0)^{\lambda T}/y_2 \tag{20}$$

Для выхода из третьего аппарата плотность распределения (16) в соответствии с (12)

$$P(y_3) = P_3(g(y_3))\, dg(y_3)/dy_3 = (\lambda T)^3 \ln^2(y_3/y_0)\, (y_3/y_0)^{\lambda T}/y_3 \tag{21}$$

Для выхода из ***n***-ого аппарата плотность распределения (16) в соответствии с (13)

$$P(y_n) = P_n(\,g(y_n))\; dg\,(y_n)/dy_n = (\lambda T\,)^n\, ln^{n-1}(\,y_n/y_0)\,(y_n/y_0)^{\lambda T}/\,y_n \qquad (22)$$

Пример 2. Пусть процесс представляет собой реакцию k-ого порядка, т.е. уравнение кинетики имеет вид (5) с начальными условиями $y(0) = y_0$, а плотность распределения вероятности времени пребывания частиц в аппарате $p(\tau)$ экспоненциальная (8). Требуется определить плотности распределения вероятностей определяющего параметра y на выходе из аппаратов каскада.

Решение (5) имеет вид (6) с обратной функцией (7).

Подставив (8) и (7) в (16), получим плотность распределения определяющего параметра y на выходе из первого аппарата

$$p_{y1}(y) = p_\tau[g(y_0, y_1, x)]\,[dg\,(y_1, x,t)/dy_1] = \lambda T exp\{-\lambda T(y_0^{1-k} - y_1^{1-k})/(1-k)\}/y^k \qquad (23)$$

Для выхода из n-ого аппарата плотность распределения (16) в соответствии с (13)

$$p_{y1}(y) = (\lambda T)^n \exp\{-\lambda T(y_0^{1-k} - y_1^{1-k})/(1-k)\}(\,y_0^{1-k} - y_1^{1-k})^{n-1}/[(n-1)!\,y^k(1-k)^n\,] \qquad (24)$$

5. Определяющий параметр на входе случаен и имеет плотность распределения $p_{y1}(y)$

Этот случай характерен для последующих аппаратов каскада, но имеет и самостоятельное значение.

Для решения этой задачи для каждого элемента находят время τ_1, которое он в прошлом был подвержен процессу, начиная со значения y_0 и до достижения y_1

$$p_{\tau 1}(\tau_1) = p_{y1}(\tau_1, y_1)\,\big|\, f(\,x,\,y,\;\tau_1\,) \qquad (25)$$

Далее считают, что суммарное время процесса равно сумме времен τ_1 в предыстории и времени τ в данном аппарате $t = \tau_1 + \tau$

Плотность распределения $p(t)$ находят по свертке (10) плотностей

$p_{\tau 1}(\tau_1)$ и $p_\tau(\tau)$

$$p_t(t) = \int_0^\infty p_{\tau 1}(s)\,p_\tau(t-s)\,ds = \int_0^t p_{\tau 1}(s)\,p_\tau(t-s)\,ds \qquad (26)$$

Пример 3. Имеется процесс, кинетика которого описывается уравнением (2), (3) и (4) и некоторое распределение $p_{y1}(y)$, например, (17). Время пребывания частиц в аппарате подчиняется экспоненциальному закону (8). Это означает, что предыстория представляет собой процесс первого порядка, протекавший в аппарате идеального смешения с экспоненциальной функцией распределения времени пребывания частиц в аппарате. То есть, расчет по (25) дает (8), а по (26) - (11). Эта методика построения математической модели может быть распространена на другие химико-технологические объекты, у которых имеется случайный характер времени пребывания частиц в аппарате.

ЛИТЕРАТУРА:

1 Ермуратский, П. В. Динамика процесса ионообменной сорбции в аппарате с перемешиванием / П. В. Ермуратский // Теор. основы хим. технологии. – 1992. –Т. 26. – С. 573–575.

2. Ермуратский, П. В. Статистический подход к описанию процесса ионного обмена в каскаде аппаратов с перемешиванием / П. В. Ермуратский, А. В. Усков // Теор. основы хим. технологии. – 1989. – Т. 23. – С. 258–260.

3. Вольдман, Г. М. Основы экстракционных и ионообменных процессов в гидрометаллургии / Г. М. Вольдман. – М. : Металлургия, 1982. – 376 с.

4. Закгейм, А.Ю. Общая химическая технология: введение в моделирование химико-технологических процессов : учеб. пособие, 3-е изд., перераб. и доп. / А. Ю. Закгейм. – М. : Университетская книга, Логос, 2009. – 304 с.

5. Гмурман, В. Е. Теория вероятностей и математическая статистика : учеб. пособие для втузов / В. Е. Гмурман. – М.: Высшая школа, 1977. – 400 с.