

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Казанский национальный исследовательский
технологический университет

МОДЕЛИРОВАНИЕ
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ В ПАКЕТЕ
MATHCAD PRIME

Учебное пособие

Казань
Издательство КНИТУ
2022

УДК 66.011:004.42(075)

ББК 35.115:32.97я7

М74

*Печатается по решению редакционно-издательского совета
Казанского национального исследовательского технологического
университета*

Рецензенты:

д-р техн. наук, проф. А. Г. Лаптев

д-р техн. наук, доц. М. И. Фарахов

Клинов А. В.

М74

Моделирование химико-технологических процессов в пакете Mathcad Prime : учебное пособие / А. В. Клинов, А. В. Малыгин, И. П. Анашкин, Л. Р. Минибаева; Минобрнауки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2022. – 148 с.

ISBN 978-5-7882-3166-2

Рассмотрены некоторые задачи математического моделирования химико-технологических процессов: описание свойств веществ и условий фазового равновесия; моделирование процессов разделения и химических превращений в аппаратах. Разобраны математические методы, используемые при решении этих задач, а также их реализация в среде математического пакета Mathcad.

Предназначено для студентов дневной и заочной форм обучения направлений подготовки 18.03.01 «Химическая технология» и 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов».

Подготовлено на кафедре процессов и аппаратов химической технологии.

УДК 66.011:004.42(075)

ББК 35.115:32.97я7

ISBN 978-5-7882-3166-2 © Клинов А. В., Малыгин А. В., Анашкин И. П.,
Минибаева Л. Р., 2022
© Казанский национальный исследовательский
технологический университет, 2022

Оглавление

Введение	4
1. Основы математического пакета Mathcad	6
2. Регрессионный анализ, методы аппроксимации	22
3. Решение дифференциальных уравнений	35
4. Основы программирования в пакете Mathcad	50
5. Решение дифференциальных уравнений с частными производными	58
6. Оптимизация процессов химической технологии	73
7. Определение условий фазового равновесия «пар – жидкость»	78
8. Определение фазовой диаграммы вещества на основе аналитического уравнения состояния	91
9. Проектный и поверочный расчеты абсорбера	98
10. Моделирование процесса теплообмена	109
11. Моделирование реакций в реакторах с различной структурой потоков	118
12. Моделирование процесса ректификации бинарной смеси в тарельчатой колонне	126
13. Расчеты гидравлических сетей	135
Библиографический список	146

Введение

Математическое моделирование является эффективным инструментом инженерных и научно-исследовательских расчетов, который позволяет решать задачи проектирования новых и повышения эффективности существующих промышленных процессов. При этом в качестве объекта исследования выступает не сам аппарат или процесс, а его математическая модель. Надежность получаемых результатов моделирования во многом зависит от теоретических основ, на которых строится модель, и закладываемых в нее допущений.

На химико-технологические процессы влияет большое количество элементарных явлений, связанных с гидродинамикой, кинетикой, фазовым равновесием и т. д., которые к тому же и взаимосвязаны. Поэтому эти явления нужно уметь корректно описывать, чтобы правильно отобразить процессы, протекающие в аппарате, и, соответственно, получить достоверный результат.

В данном пособии предлагаются примеры моделирования типовых явлений, присутствующих в процессах химической технологии. Рассмотрены задачи описания фазового равновесия в идеальных и неидеальных системах, задачи идентификации параметров модели, моделирования тепло- и массообменных процессов, химических реакций, протекающих в аппаратах с заданной структурой потока.

Задачей данного пособия является обучение студентов навыкам составления математических моделей процессов и разработки алгоритмов их численного решения. Для численного решения этих задач предлагается использовать математический пакет Mathcad Prime, который является средой для выполнения на компьютере разнообразных расчетов. Рассматриваются основы работы с данным математическим пакетом. Разобраны основные функции (нахождение коэффициентов регрессии, решение системы простых и дифференциальных уравнений), необходимые для реализации алгоритмов численного решения математических моделей.

В конце каждой темы представлены примеры заданий для выполнения. Для увеличения вариативности заданий на языке программирования GNU Octave была написана программа (сви-

детельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2020662252) генерации вариантов заданий для рассматриваемых тем. Исходный текст программы может быть найден по ссылке [https://github.com /kstu/mathmodel/](https://github.com/kstu/mathmodel/).

1. Основы математического пакета Mathcad

Mathcad — программное средство, являющееся средой для выполнения на компьютере разнообразных математических расчетов. Mathcad включает множество операторов, встроенных функций и алгоритмов для решения математических задач. Пользовательский интерфейс системы создан так, что пользователь, имеющий элементарные навыки работы с Windows-приложениями, может сразу начать работу с Mathcad. Элементы управления расположены в меню в виде ленты, широко применяемой в офисных программных продуктах. Mathcad позволяет интегрировать математические расчеты и их графическое представление в рамках одного документа.

Лента меню содержит следующие пункты:

- **Математика** — содержит базовые математические операторы;
- **Ввод/вывод** — позволяет осуществлять импорт исходных данных или экспорт результатов расчетов во внешние файлы;
- **Функции** — содержит встроенные функции, сгруппированные по областям применения;
- **Матрицы/таблицы** — позволяет создавать таблицы и матрицы, содержит функции обработки векторов и матриц;
- **Графики** — позволяет создавать графики и редактировать их внешний вид;
- **Форматирование формул** — позволяет изменять внешний вид формул (шрифт, размер шрифта, числовой вид представления и т. д.);
- **Форматирование текста** — позволяет изменять внешний вид текстовой области;
- **Расчет** — позволяет изменять внутренние переменные точности и сходимости численных вычислений, включать и отключать вычисления в блоках;

- **Документ** — позволяет изменять внешний вид документа (размеры отступов, межстрочного интервала, колонтитулы и т. д.);
- **Ресурсы** — содержит справочный материал по встроенным функциям и учебные материалы.

В Mathcad для ввода информации существует два редактора: текстовый и формульный. Для наглядного представления полученных результатов в Mathcad предусмотрен графический редактор. По умолчанию ввод осуществляется в формульный блок. Для запуска редактора достаточно установить курсор мыши в любом свободном месте окна редактирования и щелкнуть левой клавишей мыши — появится визир в виде крестика. Его можно перемещать мышкой или клавишами перемещения курсора. Визир указывает место, с которого начинается набор формул — вычислительных блоков. Для ввода данных можно указать курсором мыши на нужный шаблон данных и щелчком левой ее клавиши ввести его.

Вызвать нужные математические операторы можно через меню, однако использование горячих клавиш позволяет существенно повысить скорость создания документов. При наведении на кнопки меню в программе показывается всплывающая подсказка, в которой содержатся название и краткое описание оператора, а также соответствующее сочетание горячих клавиш.

Переменные

Используемые в расчете данные хранятся в переменных. Чтобы определить переменную, необходимо выполнить следующие действия:

- набрать имя переменной (регистр имеет значение);
- ввести оператор присваивания $:=$, это можно сделать либо через меню **Математика** \gg **Операторы** \gg **Определение**, либо с помощью клавиши **:**;
- на место маркера, появившегося справа от оператора присваивания, ввести значение переменной;

- также можно ввести размерность переменной.

Mathcad позволяет работать со следующими типами переменных:

- скалярная величина;
- вектор (который также может быть задан с помощью оператора ранжированной переменной);
- матрица.

Работа в Mathcad осуществляется аналогично программированию на других языках программирования, т. е. программа выполняется слева направо и сверху вниз. Это означает, что переменные должны быть определены в тексте программы левее или выше места их использования. Отделение десятичной части чисел так же, как и в большинстве языков программирования, осуществляется через точку:

A=1 A	Переменная A не определена
A:=3	A и a - разные переменные
a:=5	
A=3	

При задании имен переменных рекомендуется исходить из обозначения данной величины в используемых формулах и не использовать символов кириллицы. При этом нельзя использовать одно и то же обозначение для различных переменных. В качестве примера можно привести следующее: для плотности газа ρ_g и плотности жидкости ρ_l можно использовать индексы. Греческие символы можно найти в меню **Математика** **»** **Символы**. Индекс для скалярной величины можно задать в пункте меню **Математика** **»** **Стиль** **»** **Нижний индекс**, при этом в данном случае индекс будет восприниматься программой как часть имени, и не следует путать его с индексом векторов и матриц:

$$\rho_l := 1000$$

$$\rho_V := 1.3$$

Единицы измерения

В пакете Mathcad имеется полный набор единиц измерения по международной системе СИ, американской системе единиц (USCS) и системе «сантиметр – грамм – секунда» (СГС). Использование единиц измерения для значений в расчете позволяет автоматически проводить определение размерности результирующей величины. Это способствует значительному снижению ошибок, возникающих при переводе единиц измерения. Поэтому при решении практических задач рекомендуется задавать размерности для всех используемых величин.

Для задания размерности необходимо при присвоении значения переменной дописать размерность данной величины. Список единиц измерения можно посмотреть в меню **Математика** **»** **ЕИ** **»** **ЕИ**.

Mathcad автоматически проводит пересчет единиц измерения:

$F := 10 \text{ N}$	Создаем переменные:
$a := 10 \text{ m}$	– силу
$b := 300 \text{ mm}$	– длину
$S := a \cdot b \quad S = 3 \text{ m}^2$	– ширину
	Вычисляем площадь
$P := \frac{F}{S} \quad P = 3.333 \text{ Pa}$	Вычисляем давление

Матрицы и таблицы

Массивы (векторы, матрицы) по принципу задания их элементов можно разделить на две группы:

- векторы и матрицы, при задании которых не существует прямой связи между величиной элемента и его индексами;
- ранжированные переменные — векторы, величина элементов которых напрямую определяется индексом.

В Mathcad реализовано несколько способов задания массивов:

- задание матрицы или вектора вручную с помощью команды **Матрицы/таблицы** **»** **Вставить матрицу**;

- определение матрицы последовательным заданием каждого элемента;
- использование ранжированных переменных;
- создание таблицы данных;
- чтение данных из внешнего файла и др.

Наиболее простым способом задания матрицы является использование меню **Матрицы/таблицы** **» Вставить матрицу**, или сочетание клавиш **Ctrl** + **M**. Изменять количество рядов и строк в матрице можно соответствующими командами в меню **Матрицы/таблицы**, или сочетаниями клавиш **↑** + **Enter** — вставить столбец, **↑** + **space** — вставить строку.

Элементы матрицы могут быть как числами, так и выражениями. Если среди выражений или символов, выступающих в качестве элементов матрицы, есть переменные, то они обязательно должны быть численно определены выше.

В случае заданной матрицы всегда можно получить значение любого его элемента, используя его матричные индексы. Матричные индексы равняются номеру строки и столбца, на пересечении которых элемент находится. В Mathcad отсчет строк и столбцов принято начинать с нуля так же, как и в большинстве языков программирования. В том случае, если такая система неудобна, то точку отсчета можно изменить через переменную **ORIGIN** на панели **Расчет** или переопределив переменную в самом документе.

Чтобы получить значение какого-то матричного элемента, нужно ввести имя матрицы с соответствующими индексами. Для задания индексов необходимо выбрать оператор «Индекс матрицы» в меню **Матрицы/таблицы** **» Операторы с матрицами**, которому соответствует клавиша **[]**. Нажав ее, вы увидите, что на месте будущего индекса, чуть ниже текста имени матрицы, появится маркер ввода индекса. В него через запятую следует ввести значения индексов. На первом месте при этом должен стоять номер строки, а на втором — номер столбца. При выделении элемента вектора нужно задать только индекс строки. Индексы также могут быть определены и через выражения или специальные функции:

$a := 1$	Задаем произвольную переменную
$A := \begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 \\ a & \sin(a) & 2 \\ 3 & 4 & 5 \end{bmatrix}$	Задаем произвольную матрицу
$A_{1,1} = 0.841$	Элемент матрицы во втором столбце второго ряда
$A^{(2)} = \begin{bmatrix} 3 \\ 2 \\ 5 \end{bmatrix}$	Третий столбец матрицы
$\text{ORIGIN} := 1$	После этой записи нумерация столбцов и строк начинается с единицы
$A_{1,1} = 1$	

Помимо одного элемента можно выделить и целые матричные столбцы или строки. Чтобы это сделать, нужно использовать специальные операторы в меню **Матрицы/таблицы** **Операторы с матрицами** (также вводится сочетанием **Ctrl** + **↑** + **C** и **Ctrl** + **↑** + **R** соответственно) и в маркер ввести требуемый номер столбца или строки.

Для проведения поэлементных операций над массивами необходимо использовать оператор векторизации, расположенный в меню **Матрицы/таблицы** **Операторы с матрицами**, или сочетанием клавиш **Ctrl** + **↑** + **^**. При векторизации выражения операции будут проводиться для элементов матриц с одинаковыми индексами. Без оператора векторизации, соответственно, будут проводиться матричные операции:



$A := \begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 4 \\ 3 & 2 & 1 \end{bmatrix}$	Задаем произвольные матрицы
$B := \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \\ 1 & 2 & 3 \end{bmatrix}$	
$\overrightarrow{A \cdot B} = \begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 4 & 6 & 8 \\ 3 & 4 & 3 \end{bmatrix}$	Умножение соответствующих элементов двух матриц
$A \cdot B = \begin{bmatrix} 8 & 11 & 14 \\ 12 & 16 & 20 \\ 8 & 9 & 10 \end{bmatrix}$	Матричное умножение

Векторизация часто необходима при работе с множеством данных, когда по одной и той же формуле необходимо рассчитать значения для множества значений, записанных в таблицу или матрицу.

При создании программ часто используются функции `rows(x)` и `cols(x)`, позволяющие определять количество строк и столбцов в произвольном массиве `x`.

Одной из разновидностей задания массивов является использование так называемых ранжированных переменных. Ранжированная переменная — это разновидность вектора, особенностью которого является непосредственная связь между индексом элемента и его величиной. В Mathcad ранжированные переменные очень активно используются как аналог программных операторов цикла (например, при построении графиков).

Простейшим примером ранжированной переменной является вектор, значение элементов которого совпадает с их индексами. Для задания такой ранжированной необходимо выполнить следующую последовательность действий:

- задать имя переменной и оператор присваивания;
- в меню **Математика**  **Операторы** выбрать оператор «Область дискретных значений». При этом будет введена заготовка в виде двух маркеров, разделенных точками. Данную заготовку можно вставить, дважды нажав на клавишу .
- в левый маркер заготовки ранжированной переменной ввести ее первое значение, в правый — последнее.

Шаг изменения ранжированной переменной при ее задании с помощью описанного способа постоянен и равен единице. Однако при необходимости его можно сделать и произвольным. Для этого нужно, поставив после левой границы интервала запятую, ввести второе значение ранжированной переменной. Разность между первым и вторым ее значением и определит шаг:

$a := 1..3$	Задаем ранжированную переменную (шаг по умолчанию равен 1)
$a = \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{bmatrix}$	
$b := 1, 1.4..3$	Ранжированная переменная с шагом 0,4
$b = \begin{bmatrix} 1 \\ 1.4 \\ 1.8 \\ 2.2 \\ 2.6 \\ 3 \end{bmatrix}$	

Использование ранжированных переменных во многом основано на том, что большинство математических действий в Mathcad над векторами осуществляется точно так же, как над простыми числами. Так, например, существует возможность вычисления значений практически любой встроенной и пользовательской функции от вектора, что полезно при построении графиков.

Таблицы

Часто экспериментальные данные обрабатываются в Mathcad в виде матриц. Однако использовать описанные ранее стандартные методы задания массивов для этого крайне неудобно. В этом случае можно использовать таблицу ввода. Для этого необходимо выбрать пункт **Матрицы/Таблицы** **» Вставить таблицу** или нажать сочетание клавиш **Ctrl** + **6**. Добавление или удаление строк таблицы осуществляется так же, как и для матриц. Каждому столбцу таблицы можно присвоить имя переменной и размерность величины:

a	b	c
(m)	(m)	(m)
1	1.2	2
2	1.5	3
3	1.8	4

$a = \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{bmatrix} m$	$b = \begin{bmatrix} 1.2 \\ 1.5 \\ 1.8 \end{bmatrix} m$	$c = \begin{bmatrix} 2 \\ 3 \\ 4 \end{bmatrix} m$
---------------------------------------------------	---------------------------------------------------------	---------------------------------------------------

Функции

Функции в Mathcad делятся на две группы:

- функции пользователя;
- встроенные функции.

Техника использования функций обоих типов абсолютно идентична, а вот задание отличается принципиально. Для задания функции пользователя необходимо выполнить следующие действия:

- ввести имя функции;
- после имени ввести пару круглых скобок, в которых через запятую необходимо указать все переменные, от которых зависит функция;
- ввести оператор присваивания $:=$;
- на месте черного маркера, появившегося справа от оператора присваивания, необходимо задать вид функции.

В выражение определяемой функции могут входить как непосредственно переменные, так и другие встроенные и пользовательские функции:

$f(x) := 1 + \sin(x) + \cos(x)$	Пользовательская функция
$f(5) = 0.325$	Вызов пользовательской функции
$f2(x, y) := x^2 + y^2$	Функция двух переменных
$f2(2, 4) = 20$	

Встроенные функции — это функции, заданные в Mathcad изначально. Чтобы их использовать, достаточно корректно набрать имена функций с клавиатуры. Наиболее распространенные функции, разбитые на области применения, представлены в меню **Функции**. Также в этом меню можно вызвать список всех встроенных функций в пункте **Функции** **» Все функции**, которые также разбиты по тематикам. В данном разделе можно воспользоваться поиском нужной функции.

Текстовый редактор

Текстовый редактор в Mathcad позволяет создавать комментарии и оформлять решенные задачи. Чтобы ввести текстовую область, необходимо выбрать пункт **Математика** **Текстовое поле** или нажать сочетание клавиш **Ctrl** + **T** (курсор ввода при этом должен располагаться на чистом участке документа). При этом появится специальная рамка — такая же, как при вводе математических выражений. Набирается текст в Mathcad точно так же, как в любом текстовом редакторе. Если известно, сколько места на листе займет комментарий, то можно сразу растянуть текстовую область до нужных размеров. Можно выбрать пункт **Математика** **Блок текста** (или сочетание клавиш **Ctrl** + **↑** + **T**) — область ввода текста займет всю ширину страницы.

На панели **Форматирование текста** можно изменить шрифт, размер и цвет символов, создать нумерованные и маркированные списки и т. д.

Графический редактор

Все основные типы графиков и инструменты работы с ними расположены на панели **Графики**. Для построения графика необходимо нажать на кнопку **Вставить график** и из выпадающего меню выбрать тип графика — в документе появится область с координатными осями. По осям необходимо указать векторы, содержащие данные, по которым строится график. Добавить или удалить график с координатной оси можно соответствующими кнопкам на панели **Графики** (или сочетанием клавиш **↑** + **Enter** и **Del.**)

На панели расположено меню, позволяющее изменять внешний вид графика: изменять тип, толщину и цвет линии; добавлять маркеры и изменять их вид и цвет, фон и т. д.

Графики можно строить с использованием массивов или таблиц с данными, размерность данных массивов должна быть одинаковой. Для построения графиков функций в качестве аргумента удобно использовать ранжированные переменные, они позволяют варьировать величину шага для визуального улучшения отображения линии:

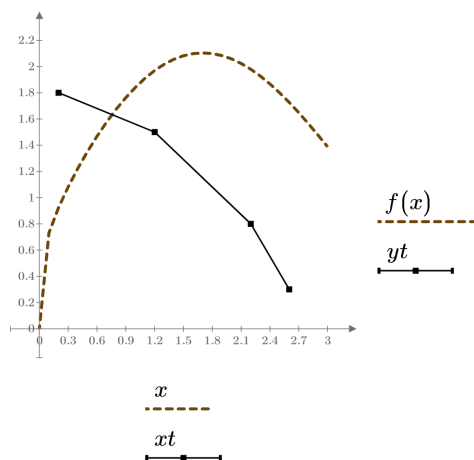
$$f(x) := \sin(x) + x^{0.2}$$

$$x := 0, 0.1 \dots 3$$

Пользовательская функция
Диапазон данных для
построения графика

xt	yt
0.2	1.8
1.2	1.5
2.2	0.8
2.6	0.3

Таблица данных для
построения графика



Символьные (аналитические) вычисления

В Mathcad имеются возможности символьных вычислений: решения уравнений, преобразования, разложения и т. д. Для аналитического преобразования можно воспользоваться кнопкой \rightarrow на панели **Математика** \gg **Символьные вычисления**, или сочетанием клавиш **Ctrl** + **.**. С помощью аналитического преобразования возможно вычислить интегралы и производные функций:

$$\int \sin(x) dx \rightarrow -\cos(x)$$

$$\frac{d}{dx} x^3 + x \rightarrow 3 \cdot x^2 + x$$

Для аналитического решения уравнений необходимо нажать кнопку solve на панели **Математика** **»** **Символьные вычисления**. В документе появится стрелка с надписью solve, левее стрелки необходимо ввести уравнение, которое необходимо решить:

$$x^2 + x - 10 \xrightarrow{\text{solve}} \left[\begin{array}{l} \frac{\sqrt{41}}{2} - \frac{1}{2} \\ -\frac{\sqrt{41}}{2} - \frac{1}{2} \end{array} \right]$$

Численное решение уравнений и систем уравнений

Для численного поиска решений уравнений с одним неизвестным в Mathcad существует специальная встроенная функция **root**. Эта функция может использоваться в двух различных формах, при этом реализуются разные численные алгоритмы. Так, если определена только одна точка приближения к корню, поиск решений будет осуществляться методом секущих. Если же задан интервал, на котором предположительно локализовано решение, то поиск его будет осуществлен с применением метода бисекции (метода деления отрезка пополам).

Если необходимо найти корень некоторого уравнения, причем известен интервал, в котором он локализован, проще всего использовать функцию **root** с четырьмя аргументами:

$$\text{root}(f(x), x, a, b),$$

где $f(x)$ — функция, определяющая решаемое уравнение; x — переменная; a и b — границы интервала локализации.

Обязательным условием является то, что значения функции на концах интервала должны быть противоположных знаков. Это связано с особенностью используемых функцией **root** алгоритмов. Если нарушить это условие, система выдаст сообщение об ошибке.

Когда определить границы такой локализации невозможно, следует применять функцию **root** с одной точкой приближения: **root**($f(x)$, x). В этом случае необходимо перед вызовом функции **root** задать для переменной x начальное приближение.

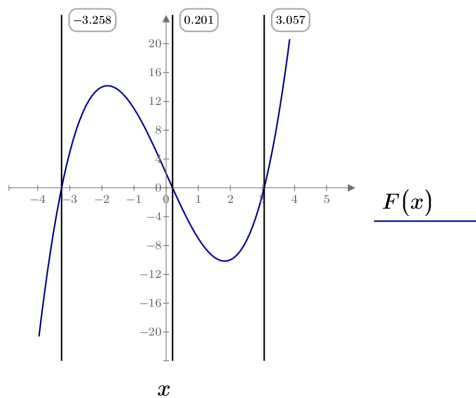
Важной характеристикой численного решения является его точность. В Mathcad можно регулировать величину погрешности решения, изменяя значение специальной системной переменной TOL (на панели **Расчет**). В общем случае, чем меньше TOL, тем точнее будет найдено решение, но и тем больше времени уйдет на его определение (а также будет выше риск, что численный метод не сойдется к решению):

Задаем функцию, соответствующую нашему уравнению:

$$F(x) := x^3 - 10 \cdot x + 2$$

Графическое представление корней:

$$x := -4, -3.9 \dots 5$$



$$\text{root}(F(x), x, -5, -2) = -3.258$$

$$\text{root}(F(x), x, -2, 2) = 0.201$$

$$\text{root}(F(x), x, 2, 5) = 3.057$$

$$x := 1.6$$

$$\text{root}(F(x), x) = 0.201$$

$$x := 1.7$$

$$\text{root}(F(x), x) = 3.057$$

Для численного решения систем уравнений в Mathcad служит блок решения, вызвать который можно с панели **Математика**, или сочетанием клавиш **Ctrl** + **7**. Используя блок решения, можно решать системы, содержащие до 250 нелинейных и до 1000 линейных уравнений. Результатом решения системы будет численное значение искомых корней.

Для решения системы уравнений с помощью блока решения необходимо:

- в области **Начальные приближения** задать начальные приближения для всех неизвестных, входящих в систему уравнений. Mathcad решает уравнения с помощью итерационных методов. На основе начального приближения строится последовательность, сходящаяся к искомому решению;
- в области **Ограничения** необходимо ввести уравнения или неравенства искомой системы. Для записи уравнений необходимо использовать знак **Сравнение**, вызвать который можно с панели **Математика** **»** **Операторы** либо с помощью сочетания клавиш **Ctrl** + **=**;
- в области **Решатель** необходимо ввести функцию **find**. В аргументах функции необходимо задать переменные в том порядке, в котором должны быть расположены в ответе соответствующие им корни. Если результаты решения требуются использовать в дальнейших расчетах, то тогда результаты функции **find** необходимо присвоить некоторой переменной:

Ограничения

$$x := 10$$
$$y := 5$$
$$\sqrt{x} + \sqrt{y} = 9$$
$$\sqrt[3]{x} + \sqrt[3]{y} = 5$$

Начальные приближения

Решатель

$$\text{find}(x, y) = \begin{bmatrix} 64 \\ 1 \end{bmatrix}$$

Вопросы для самоконтроля

1. Для каких целей предназначен математический пакет Mathcad?
2. С какими типами переменных позволяет работать Mathcad?
3. В чем разница между оператором присваивания и оператором численного решения?
4. Какие типы функций есть в Mathcad, в чем их различие?
5. Для чего предназначен графический редактор?
6. Для чего предназначен текстовый редактор?
7. Что является результатом решения системы нелинейных уравнений?
8. Какие символы должны использоваться в качестве знаков равенства или неравенства при записи уравнений в блоке решения?

Пример задания

1. Вычислить значения следующих выражений:

$$\frac{5}{10 + \ln(5)},$$

$$\sin(4 + \cos(5)),$$

$$\sin(10) + \frac{1}{\sin(10)}.$$

2. Вычислить аналитически

$$\int \frac{x^4 + 1}{x^2} dx,$$

$$\frac{\partial}{\partial x} x \cos(x).$$

3. Определить объем прямоугольного параллелепипеда, имеющего размеры: высота — 3,21 м, длина — 311,7 см, ширина — 91,4 см.
4. Построить график функции $y(x) = \frac{x+3}{x^2+1}$ в диапазоне от $x = 0,1$ до $x = 34,6$, определить, при каком значении x значение функции y будет равно 1. На этом же графике построить функцию $z(x) = \frac{x}{3} + \frac{1}{3}$. Определить координаты точки пересечения графиков.
5. Решить уравнение $x^2 + x = 3$.
6. Определить сумму, произведение матриц $A = \begin{bmatrix} 9,4 & 5,3 & 7,3 \\ 0 & 3,8 & 9,1 \\ 0,2 & 9 & 0,2 \end{bmatrix}$
и $B = \begin{bmatrix} 4,2 & 9,8 & 4,9 \\ 9,7 & 5,9 & 7,5 \\ 9,9 & 0,2 & 2,9 \end{bmatrix}$. Вычислить $D_{i,j} = A_{i,j} \cdot B_{i,j}$ и определить матрицы D.
7. Решить систему уравнений

$$\begin{cases} \sin(x) + \cos(y) = 1 \\ x^2 + y^3 = 1 \end{cases}.$$

2. Регрессионный анализ, методы аппроксимации

Регрессионный анализ — статистический метод исследования зависимости между зависимой переменной y и одной или несколькими независимыми переменными x_1, x_2, \dots, x_n . В статистике для оценки силы корреляционной зависимости двух случайных величин используется коэффициент корреляции r_{xy} . Определяется он отношением математического ожидания произведения отклонений случайных величин от их средних значений к произведению среднеквадратичных отклонений этих величин:

$$r_{xy} = \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sigma_x \sigma_y}, \quad (2.1)$$

где σ_x и σ_y — среднеквадратичные отклонения, определяемые следующим образом:

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}, \quad (2.2)$$

где $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$. Аналогичные выражения записываются и для y .

В Mathcad коэффициент корреляции двух выборок по данной формуле можно вычислить с помощью встроенной функции `corr(x,y)`, где x и y — векторы данных, между которыми определяется коэффициент корреляции. Значение коэффициента корреляции находится в диапазоне от -1 до 1 . В случае если с увеличением аргумента x значения y увеличиваются, то знак коэффициента корреляции положительный; если значения y убывают — то знак отрицательный. Если коэффициент корреляции равен по модулю единице, то между случайными величинами существует линейная зависимость. Если же он равен нулю, то случайные величины независимы. В случае промежуточных значений r_{xy} зависимость y от x может быть нелинейной или иметь высокое значение шума.

Если две выборки коррелируют, то между ними можно установить зависимость. Для проведения регрессионного анализа

в Mathcad имеется ряд функций. Конечный результат регрессионного анализа — получение функции с набором параметров, с помощью которой можно оценить значения в промежутках между заданными точками. Расхождение полученной функции регрессии с экспериментальными данными можно оценить через относительную среднюю и максимальную ошибку:

$$err_i = \frac{|y_i^{\text{э}} - y(x_i^{\text{э}})|}{y_i^{\text{э}}} 100 \%, \quad (2.3)$$

$$err_{av} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n err_i, \quad (2.4)$$

где $y_i^{\text{э}}$, $y(x_i^{\text{э}})$ — экспериментальное и расчетное значения функции; n — число экспериментальных точек; err_i — ошибка в i -й точке (из них определяется максимальная); err_{av} — средняя ошибка функции регрессии.

В Mathcad имеются встроенные функции для определения среднего и максимального значения массива: **mean(S)** находит среднее значение элементов матрицы **S**; **max(S)** находит максимальное значение элементов матрицы **S**.

Линейная регрессия

Линейная функция $y(x) = ax + b$ является одной из наиболее простых функций регрессии и часто применяется для описания экспериментальных данных. Она содержит два неизвестных параметра функции регрессии: a — угол наклона линии, b — смещение по оси y . Если поместить значения x в вектор **VX** и соответствующие значения y в **VY**, то линейная функция определяется в виде

$$Y = \text{slope}(\text{VX}, \text{VY}) \cdot X + \text{intercept}(\text{VX}, \text{VY}),$$

где **slope(VX, VY)** возвращает скаляр: тангенс угла наклона линии регрессии для данных из **VX** и **VY** (параметр a); **intercept(VX, VY)** возвращает скаляр: смещение по оси ординат линии регрессии для данных из **VX** и **VY** (параметр b).

Пример 1: Задать экспериментальные данные, близкие к линейной зависимости, в виде таблицы. Определить коэффициент корреляции. Получить функцию линейной регрессии, описывающую эти экспериментальные данные. Графически и численно определить точность полученной функции регрессии.

Задание исходных данных:

x	y
0	5.1
1	5.3
2	5.6
3	7
4	7.5
5	9
6	11

Вычисление коэффициента корреляции:

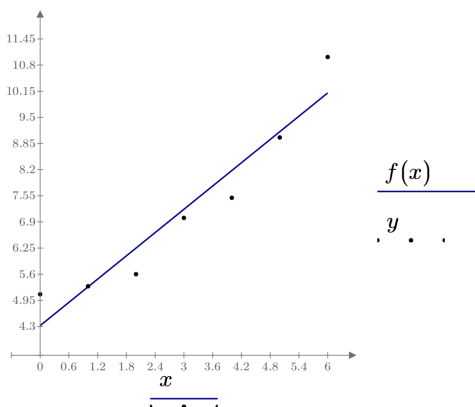
$$r_{xy} := \text{corr}(x, y) = 0.958$$

Запись аппроксимирующей функции:

$$a := \text{slope}(x, y) = 0.964 \quad b := \text{intercept}(x, y) = 4.321$$

$$f(x) := a \cdot x + b$$

Графическое сравнение исходных данных
и аппроксимирующей прямой:



Вычисление среднего и максимального относительного отклонения:	
$y2 := f(x)$	Значения функции при исследуемых значениях аргумента
$\text{mean}\left(\left \frac{y2 - y}{y}\right \right) \cdot 100 = 6.994$	функция <code>mean</code> вычисляет среднее значение массива, под знаком векторизации модуль (так как отклонение может быть как положительным, так и отрицательным)
$\text{max}\left(\left \frac{y2 - y}{y}\right \right) \cdot 100 = 15.266$	

Полиномиальная регрессия

Одной из часто применяемых при обработке экспериментальных данных является полиномиальная функция:

$$y(x) = \sum_{i=0}^n a_i x^i, \quad (2.5)$$

где a — параметры полинома; n — порядок полинома. Для определения параметров полиномов используется функция `regress`:

`regress(vx, vy, n),`

где n — порядок полинома; vx и vy — m -мерные векторы, содержащие значения x и y . Функция `regress` допускает использование полинома любого порядка, однако на практике не следует использовать степень полинома выше $n = 4$. Так как функция `regress` пытается приблизить все точки данных, при недостаточном количестве экспериментальных данных высокая степень полинома может дать физически неадекватное поведение результирующей функции. Функция `regress` возвращает вектор, содержащий, кроме самих значений параметров полинома a , множество технической информации (тип функции, степень полинома и т. д.).

Для того чтобы вычислить значение полинома в какой-либо точке, используется функция

`interp(vs, vx, vy, x),`

где vs — вектор, содержащий параметры полинома, определенный функцией `regress` (или сплайна функцией `cspline`); x — значение аргумента, в котором требуется определить значение функции.

Пример 2: Используя табличные данные из предыдущего задания, получить функцию полиномиальной регрессии $y(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3$, описывающую экспериментальные данные. Графически определить точность полученной функции регрессии.

Формирование вектора, необходимого для функции interp:

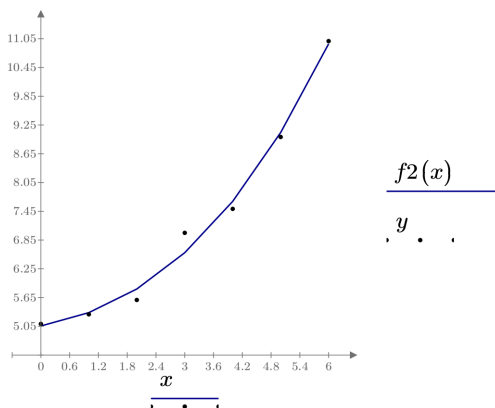
$$vs := \text{regress}(x, y, 3) = \begin{bmatrix} 3 \\ 3 \\ 3 \\ 5.057 \\ 0.188 \\ 0.082 \\ 0.008 \end{bmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{Параметры} \\ a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{array}$$

Задание аппроксимирующей функции:

$$f(arg) := (\text{interp}(vs, x, y, arg))$$

$$f2(x) := f(x)$$

Графическое сравнение исходных данных и аппроксимирующей прямой:



Обобщенная линейная регрессия (линейные по параметрам функции)

Обобщенная линейная регрессия — зависимость в виде линейных комбинаций произвольных функций, ни одна из которых не является полиномом. Задача обобщенной линейной регрессии — найти, какие значения должны принимать параметры a_0, a_1, \dots, a_N ,

чтобы функция

$$F(x) = a_0 f_0(x) + a_1 f_1(x) + \dots + a_N f_N(x), \quad (2.6)$$

которая является линейным сочетанием $N + 1$ произвольной функции $f_i(x)$, проходила между экспериментальными точками так, чтобы сумма квадратов расстояний от точек до кривой $F(x)$ была минимальной.

В Mathcad для вычисления параметров обобщенной линейной регрессии служит встроенная функция

$$\text{linfit}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{F}),$$

где \mathbf{x} и \mathbf{y} — векторы экспериментальных данных; \mathbf{F} — векторная функция, содержащая в качестве элементов функции, входящие в линейное сочетание.

Пример 3: Задать произвольный набор данных y и x . С помощью функции `linfit` определить вид линейной зависимости между y и x . В качестве функции использовать выражение $F(x) = a_0 \sin(x) + a_1 \cos(2x) + a_2 \sqrt[3]{x} + a_3 x$.

Задание исходных данных:

x	y
-5	-36
-4	-24
-3	-18
-2	-17
-1	-16
0	1
0.5	9
1	15
1.5	14

Функции, составляющее линейное сочетание:

$$F(x) := \begin{bmatrix} \sin(x) \\ \cos(2 \cdot x) \\ \sqrt[3]{x} \\ x \end{bmatrix}$$

Определенные значения параметров:

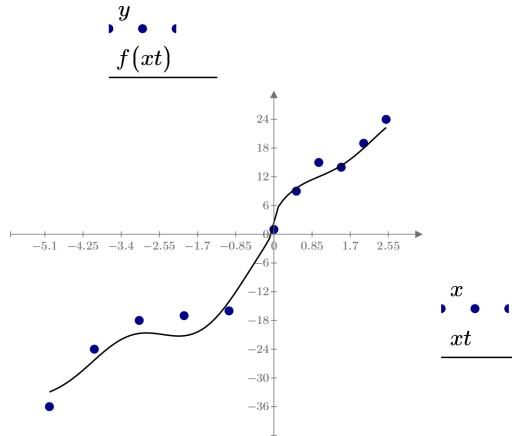
$$p := \text{linfit}(x, y, F) = \begin{bmatrix} 3.18 \\ 2.464 \\ 5.449 \\ 4.92 \end{bmatrix}$$

Задание функции регрессии:

$$f(x) := p \cdot F(x)$$

Задание диапазона построения графика,
с шагом 0.1:

$$xt := x_0, x_0 + 0.1 \dots x_{\text{rows}(x) - 1}$$



Обобщенная нелинейная регрессия (нелинейные по параметрам функции)

Если аппроксимирующая исходные данные функция представляется в виде

$$F(x) = f_0(a_0, x) + f_1(a_1, x) + \dots + f_N(a_N, x), \quad (2.7)$$

когда искомые коэффициенты a_0, a_1, \dots, a_N входят в функции, зависимость будет уже нелинейной по параметрам, соответственно, функция `linfit` уже не подойдет. В Mathcad заложены зависимости наиболее распространенных нелинейных функций: синуса, экспоненты и др. Параметры для этих нелинейных зависимостей определяются функциями:

- `expfit(x, y, g)` — $y(x) = ae^{bx} + c$, регрессия экспоненциальной функцией;
- `lgsfit(x, y, g)` — $y(x) = a/(1 + be^{-cx})$, регрессия логистической функцией;
- `sinfit(x, y, g)` — $y(x) = a\sin(x + b) + c$, синусоидальная регрессия;
- `pwrfit(x, y, g)` — $y(x) = ax^b + c$, регрессия степенной функцией;
- `logfit(x, y, g)` — $y(x) = a\ln(x + b) + c$, регрессия логарифмической функцией,

где \mathbf{x} и \mathbf{y} — векторы координат исходных экспериментальных данных; переменная \mathbf{g} содержит вектор начальных приближений искомых параметров (\mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c}).

В случае если используется какая-либо произвольная нелинейная регрессия, в Mathcad есть встроенная функция

$$\text{genfit}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{g}, \mathbf{F}),$$

где $\mathbf{F}(\mathbf{x}, \mathbf{A})$ — функция, описывающая экспериментальную зависимость, параметры \mathbf{A} которой должны быть определены.

Для определения параметров нелинейных по параметрам функций используются различные алгоритмы (например, Левенберга–Марквардта, градиентного спуска и т. д.). Данные алгоритмы основаны на использовании каких-либо значений для параметров на первой итерации поиска. Из всех встроенных функций регрессии `genfit` является наиболее универсальной и может быть использована для любых функций. Однако для нелинейных по параметрам

функций огромное влияние на точность численного расчета оказывает начальное приближение g для искомых параметров. Поэтому при возможности лучше свести задачу к использованию линейных по параметрам функции.

Пример 4: Задать произвольный набор данных x и y в виде таблицы. Определить коэффициент корреляции между данными. Для аппроксимации данных использовать функцию вида $y(x) = \exp(A + Bx + Cx^2)$, где A, B, C — параметры. Оценить точность полученной регрессии.

Задание исходных данных:

x	y
0.3	9.4
0.4	10.2
1	5
1.4	3
2	2.1
4	0.9

Начальное приближение:

$$g := \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

Функция регрессии:

$$F(x, A) := \exp\left(A_0 + A_1 \cdot x + A_2 \cdot x^2\right)$$

Определенные значения параметров:

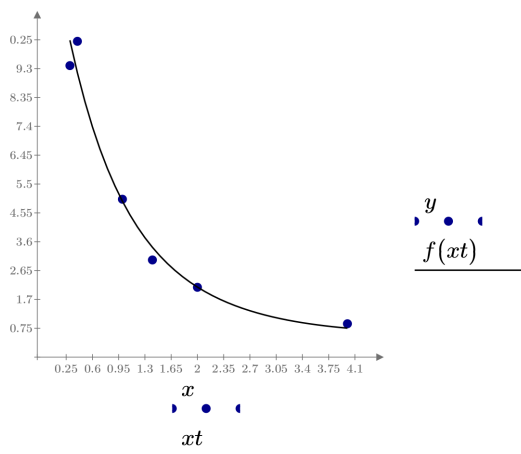
$$p := \text{genfit}(x, y, g, F) = \begin{bmatrix} 2.672 \\ -1.188 \\ 0.112 \end{bmatrix}$$

Задание функции с найденными параметрами:

$$f(x) := F(x, p)$$

Задание диапазона данных:

$$xt := x_0, x_0 + 0.1 \dots x_{\text{rows}(x) - 1}$$



В случае обработки точных данных, представленных в дискретном виде, удобнее использовать сплайны. Сплайн представляет собой кусочную функцию, составленную из полиномов какой-либо степени. Границы использования полиномов начинаются и заканчиваются строго во введенных значениях точек x и y (рис. 2.1). Параметры полиномов настраиваются таким образом, что производная двух полиномов с каждой из сторон, подходящих к точке, будет одинаковой. Таким образом, два этих условия обеспечивают непрерывность и гладкость (непрерывность производной) сплайна. Однако сплайны неприемлемо применять для аппроксимации экспериментальных данных в связи с тем, что погрешности эксперимента будут оказывать существенное влияние на результирующую функцию. В представленных заданиях аппроксимации сплайнами могут быть использованы при обработке численных решений дифференциальных уравнений.

Для аппроксимация кубическим и параболическим сплайном в Mathcad есть встроенные функции `cspline(x,y)` и `pspline(x,y)` соответственно. Аргументами являются векторы исходных данных x и y . В результате функция возвращает вектор, содержащий параметры полиномов в каждом из диапазонов. Для вычисления значения сплайн-функции в точке xt необходимо воспользоваться функцией `interp(vs,x,y,xt)`.

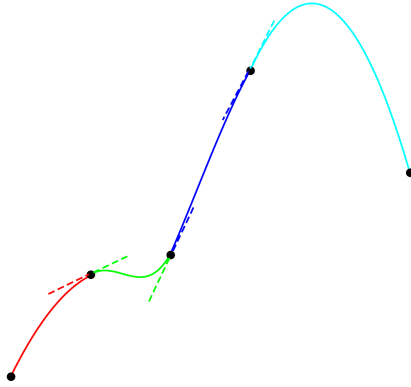


Рис. 2.1. Схематическое изображение аппроксимации сплайном: сплошная линии разных цветов — полиномы, составляющие сплайн; пунктирной линией показана касательная на границах

Пример 5: Задать произвольный набор данных x и y в виде таблицы. Для аппроксимации данных использовать кубический сплайн и полином третьей степени. Построить графики полученных функций и сравнить результат.

x	y
0	1
1	2
2	3
3	3
4	4
5	4
6	5

Аппроксимация полиномом 3 степени:

$vs := \text{regress}(x, y, 3)$

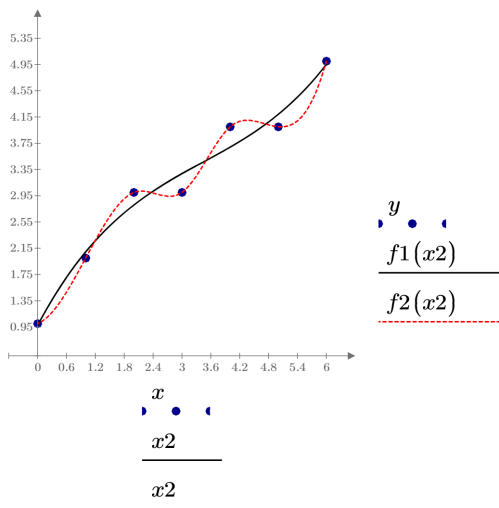
$f1(arg) := \text{interp}(vs, x, y, arg)$

Аппроксимация кубическим сплайном:

$vs := \text{cspline}(x, y)$

$f2(arg) := \text{interp}(vs, x, y, arg)$

$x2 := 0, 0.1 \dots 6$



Вопросы для самоконтроля

1. Что такое регрессионный анализ?
2. Что такое коэффициент корреляции?
3. Какие виды функций регрессии существуют, в чем их различие?

Пример задания

1. В результате измерения зависимости переменной состояния y от входного фактора x были получены значения, представленные в таблице. Опишите табличные данные следующими функциональными зависимостями:

- $y(x) = ax + b$;
- $y(x) = a_3x^3 + a_2x^2 + a_1x + a_0$;

- $y(x) = ae^{bx} + c$;
- $y(x) = a \cdot x^b + c$;
- $y(x) = a_0x + a_1x^{3,7} + a_2\sqrt{x}$;
- $y(x) = A \cdot e^{-\frac{B}{x}+C}$;
- параболический сплайн.

х	у
7,80	-62,58
9,10	-116,08
10,40	-157,64
11,70	-143,06
13,00	-257,91
14,30	-386,64
15,60	-323,30

2. Используя данные из справочника теплофизических свойств¹, опишите удельный объем изобутана в зависимости от температуры при $p = 1$ атм. В качестве аппроксимирующей функции может выступать любое выражение, однако максимальное отклонение не должно превышать 10 %. Определите, при какой температуре удельный объем изобутана при $p = 1$ атм равен $657 \frac{\text{дм}^3}{\text{кг}}$.

¹Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. Москва: Наука, 1972. 720 с.

3. Решение дифференциальных уравнений

Дифференциальные уравнения позволяют выразить соотношения между изменениями физических величин, и потому они имеют большое значение в прикладных задачах. Обыкновенным дифференциальным уравнением порядка r называется уравнение

$$F(x, y(x), y'(x), y''(x), \dots, y^r(x)) = 0, \quad (3.1)$$

которое связывает независимую переменную x , искомую функцию $y(x)$ и ее производные. Решение дифференциального уравнения (3.1) заключается в отыскании функций, которые удовлетворяют этому уравнению для всех значений в определенном конечном или бесконечном интервале. Решения могут быть проверены подстановкой найденной функции в уравнение (3.1).

Общее решение обыкновенного дифференциального уравнения порядка r имеет вид

$$y(x) = f(x, C_1, C_2, \dots, C_r), \quad (3.2)$$

где C_1, C_2, \dots, C_r — произвольные постоянные (постоянные интегрирования). Каждый частный выбор этих постоянных дает частное решение.

В задаче Коши (начальной задаче) требуется найти частное решение, удовлетворяющее r начальным условиям, заданным на одной из границ интервала:

$$\begin{aligned} y(x_0) &= y_0, \\ y'(x_0) &= y'_0, \\ &\dots, \\ y^r(x_0) &= y_0^r, \end{aligned} \quad (3.3)$$

по которым определяются r постоянных C_1, C_2, \dots, C_r . В краевой задаче на функцию $y(x)$ и ее производные накладываются r краевых условий в точках $x = a$ и $x = b$, т. е. условия накладываются на разных границах интервала (часть условий — на левой границе, часть условий — на правой границе).

Методы численного решения обыкновенных дифференциальных уравнений в форме задачи Коши разработаны досконально. Самыми распространенными из них являются алгоритмы Рунге–Кутты, успешно используемые для решения подавляющего большинства дифференциальных уравнений.

В Mathcad имеются специальные встроенные функции, позволяющие находить решения как линейных, так и нелинейных систем дифференциальных уравнений. Несмотря на различные методы поиска решения, каждая из этих функций требует, чтобы были заданы по крайней мере следующие величины, необходимые для поиска решения:

- граничные условия (значение функции на границе интервала);
- интервал, на котором нужно найти решение;
- само дифференциальное уравнение, записанное в некотором специальном виде;
- число шагов.

Для решения дифференциальных уравнений и систем дифференциальных уравнений в Mathcad есть функция

$$\text{rkfixed}(y_0, t_0, t_1, M, D),$$

где y_0 — вектор значений искомых функций на левой границе интервала изменения переменной. Размерность вектора определяется порядком дифференциального уравнения или числом уравнений в системе (если решается система уравнений). Для дифференциального уравнения первого порядка вектор начальных значений вырождается в одну точку $y_0 = y(x_0)$; t_0 и t_1 — начальная и конечная точки интервала, на котором ищется решение системы дифференциальных уравнений; M — число шагов, за исключением начальной точки, в которых будет определяться решение системы дифференциальных уравнений. Длина шага вычисляется делением интервала $t_1 - t_0$ на число шагов M . Величина M влияет на

точность и трудоемкость численного решения системы дифференциальных уравнений. Большой шаг снижает точность и трудоемкость решения, маленький шаг, наоборот, повышает точность, но одновременно и трудоемкость. Данный факт необходимо учитывать при выборе значения M . Число M определяет число строк в полученной матрице решений, которое равно $M+1$; $D(x, y)$ — вектор-функция, содержащая правые части системы дифференциальных уравнений (3.4). Должна быть задана как функция двух переменных: скаляра x (аргумента функции) и вектора y (все искомые функции системы должны быть представлены как элементы одного вектора y).

Функция `rkfixed` решает задачу Коши с помощью алгоритма на основе метода Рунге–Кутты 4-го порядка с фиксированным шагом. Например, при использовании функции `rkfixed` для решения системы дифференциальных уравнений первого порядка

$$y'_i(x) = F(x, y_i(x)), \quad i = 1, \dots, N \quad (3.4)$$

она должна быть записана в векторном виде:

$$y(x) = D(x, y(x)), \quad (3.5)$$

где $y(x)$ — вектор первых производных системы; $D(x, y(x))$ — вектор-функция, каждая строка которой содержит правую часть соответствующего уравнения системы (3.4).

Результатом выполнения функции `rkfixed` является матрица, в первом столбце которой содержатся $M+1$ значение переменной t (от t_0 до t_1), а в остальных — значения неизвестных функций системы, рассчитанные в заданных точках. При этом порядок расположения столбцов искомых функций определяется последовательностью, в которой они были занесены в вектор y при определении вектор-функции $D(x, y)$.

Пример 1: Решить дифференциальное уравнение $\frac{dy}{dx} + 3y = 0$ с начальным условием $y(0) = 4$. Интервал решения $[0, 4]$. Результат решения представить графически.

Задание значения функции на левой
границе интервала:

$$y := 4$$

Задание интервала решения:

$$x0 := 0 \quad x1 := 4$$

Задание количества шагов разбиения:

$$N := 100$$

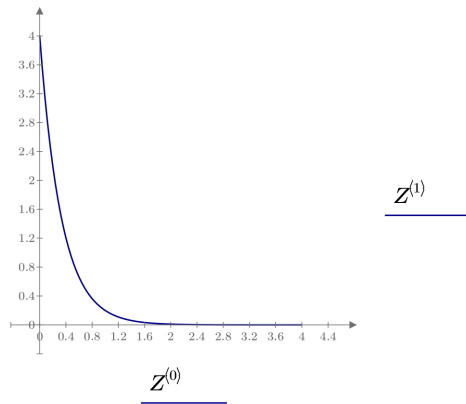
Формирование функции производных:

$$D(x, y) := -3 \cdot y$$

Решение дифференциального уравнения:

$$Z := \text{rkfixed}(y, x0, x1, N, D)$$

Построение графика функции:



Пример 2: Решить систему дифференциальных уравнений
в интервале $[-2; 8]$ с начальными условиями $y(-2) = 1$ и $z(-2) = -10$

$$\begin{cases} \frac{dy}{dx} - (y - z) \sin(x) = 0 \\ \frac{dz}{dx} - \sqrt[3]{y} + z = 0 \end{cases}.$$

Результат решения представить графически.

Задание значений функций на левой границе интервала:

$$y := \begin{bmatrix} 1 \\ -10 \end{bmatrix}$$

Задание интервала решения:

$$x0 := -2 \quad x1 := 8$$

Задание количества шагов разбиения:

$$N := 100$$

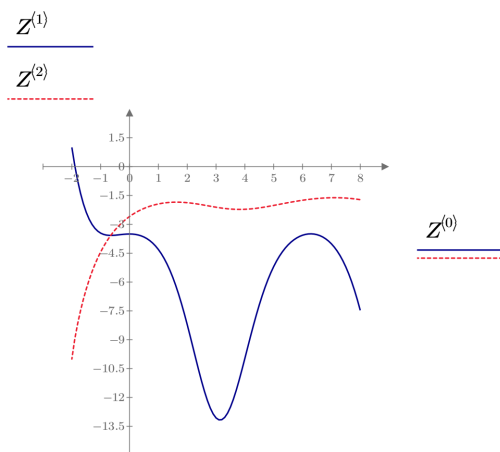
Формирование вектор-функции производных:

$$D(x, y) := \begin{bmatrix} (y_0 - y_1) \cdot \sin(x) \\ \sqrt[3]{y_0 - y_1} \end{bmatrix}$$

Решение системы дифференциальных уравнений:

$$Z := \text{rkfixed}(y, x0, x1, N, D)$$

Построение графика функций:



Решение краевой задачи

Краевая задача отличается от задач Коши тем, что начальные условия для нее задаются на разных границах интервала поиска решений (часть условий — на одной границе, часть — на другой). Краевая форма для дифференциальных уравнений и их систем используется в основном в физике и технике в тех случаях, когда определить все начальные значения на одной границе интервала невозможно.

Найти решение дифференциальных уравнений для заданных таким образом начальных условий возможно только на основе алгоритма, в котором многократно решается задача Коши. Суть этого алгоритма заключается в подборе (естественно, направленном) недостающих параметров на левой границе интервала исходя из того условия, что соответствующие решения полученной задачи Коши на правой границе интервала должны совпадать с исходными краевыми условиями с определенным уровнем точности.

Для решения краевых задач в Mathcad имеется встроенная функция

$$\text{sbval}(z, t_0, t_1, D, \text{load}, \text{score}),$$

где \mathbf{z} — вектор начальных приближений, в котором необходимо определить исходные значения для недостающих на левой границе условий. Выбор начального приближения оказывает влияние на сходимость и время поиска решения; t_0 и t_1 — начальная и конечная точки интервала, на котором ищется решение системы дифференциальных уравнений; $D(\mathbf{x}, y)$ — вектор-функция, описывающая систему дифференциальных уравнений, задается, как в рассмотренной ранее встроенной функции `rkfixed`; $\text{load}(t_0, \mathbf{z})$ — векторная функция двух переменных, описывающая значение функции на левой границе интервала, представляет собой вектор из N элементов (N соответствует количеству уравнений системы), каждый из которых является значением соответствующей функции вектора y в точке t_0 . Если начальное значение некоторой функции неизвестно, в качестве элемента `load` следует использовать величину из вектора приближений \mathbf{z} ; $\text{score}(t_1, y)$ — векторная функция, служащая для задания правых граничных значений. Элементы вектора `score` должны быть заданы как разности известных начальных значений в точке t_1 и соответствующих им значений функций y , возвращаемых функцией `sbval`. Алгоритм, лежащий в основе функции `sbval`, использует текущие величины `score` в качестве меры точности подобранных приближений на левой границе.

Результатом работы функции `sbval` является вектор с найденными значениями начальных условий, недостающих для представления системы дифференциальных уравнений в форме задачи Ко-

ши. Определив начальные условия, можно решить данную систему дифференциальных уравнений, используя встроенную функцию `rkfixed`. При этом в качестве ее параметра `y0` можно использовать уже определенную ранее функцию `load` (обозначив вектор результата как `z`).

Пример 3: Решить краевую задачу для системы дифференциальных уравнений в интервале $[0; 2]$ с граничными условиями $y(0) = 3, z(2) = 1.6$:

$$\begin{cases} \frac{dy}{dx} + 3xy - z = 0 \\ \sqrt[3]{z} - y - \frac{dz}{dx} = 0 \end{cases}$$

Результат решения представить графически.

Задание начального приближения на левой границе интервала:

$yn_0 := 5$

Задание интервала решения:

$x0 := 0 \quad x1 := 2$

Задание количества шагов разбиения:

$N := 200$

Формирование вектор-функции производных:

$$D(x, y) := \begin{bmatrix} -3 \cdot x \cdot y_0 + y_1 \\ \sqrt[3]{y_1} - y_0 \end{bmatrix}$$

Задание начальных условий на левой границе интервала:

$$load(x0, V) := \begin{bmatrix} 3 \\ V_0 \end{bmatrix}$$

Задание условия на правой границе интервала:

$score(x1, W) := W - 1.6$

Решение краевой задачи:

$IC := sbval(yn, x0, x1, D, load, score) = [2.503]$

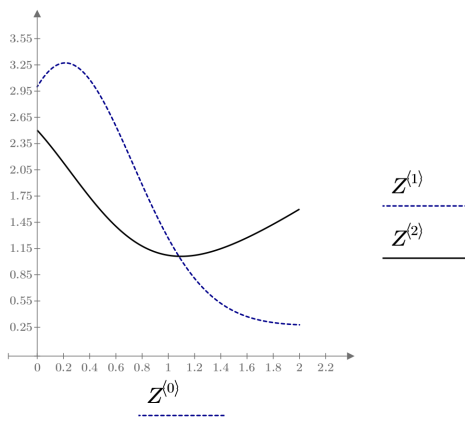
Формирование начальных условий для задачи Коши:

$$ic := load(x0, IC) = \begin{bmatrix} 3 \\ 2.503 \end{bmatrix}$$

Решение задачи Коши:

$Z := rkfixed(ic, x0, x1, N, D)$

Построение графика функций:



Проверка полученных значений на правой границе интервала:

$$Z_{N,2} = 1.6$$

Дифференциальные уравнения высших порядков

Если дифференциальные уравнения системы содержат производные от неизвестных функций выше первого порядка, то все уравнения, содержащие такие производные, необходимо преобразовать. Уравнение вида (3.1), содержащее производные выше первого порядка, посредством замены

$$\begin{aligned} y_0(x) &= y(x), \\ y_1(x) &= y'(x), \\ &\dots \\ y_r(x) &= y^{(r)}(x) \end{aligned} \tag{3.6}$$

может быть приведено к совокупности уравнений:

$$\begin{aligned} y_0'(x) &= y_1(x), \\ y_1'(x) &= y_2(x), \\ &\dots \\ y_r'(x) &= F(x, y_0(x), y_1(x), \dots, y_r(x)). \end{aligned} \tag{3.7}$$

В приведенных уравнениях (3.7) уже нет производных выше первого порядка. Преобразовав подобным образом каждое из дифференциальных уравнений, входящих в исходную систему, получим новую систему с большим количеством неизвестных функций, но с производными только первого порядка. Следовательно, для решения такой системы дифференциальных уравнений можно использовать функцию `rkfixed`, как описано ранее.

Пример 4: Решить дифференциальное уравнение второго порядка $y'' + y' - y - x = 0$ в интервале от $x = 0$ до $x = 3$ при граничных условиях $y(0) = 1$, $y'(0) = 2$. Построить график функции y .

Вектор начальных условий:

$$y := \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \end{bmatrix}$$

Количество шагов разбиения:

$$N := 100$$

Вектор-функция:

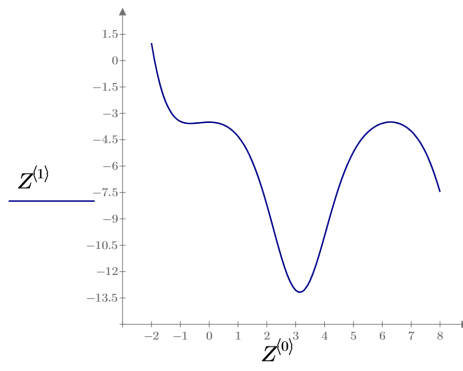
$$D(x, y) := \begin{bmatrix} y_1 \\ y_0 - y_1 + x \end{bmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{Первая производная} \\ \text{Вторая производная} \end{array}$$

Граница интервала решения:

$$x0 := 0 \quad x1 := 3$$

Численное решение:

$$Z := \text{rkfixed}(y, x0, x1, N, D)$$



Пример 5: Решить дифференциальное уравнение диффузионной модели структуры потока теплоносителя, движущегося по теплообменной трубе в теплообменнике типа «труба в трубе», при обогреве паром с температурой $T_{\text{п}} = 120$ °С. Если коэффициент теплопередачи равен $K = 300 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{°C}}$, периметр теплопередачи $P = 0,1$ м, массовый расход $G = 0,1$ кг/с, скорость течения $w = 0,01 \frac{\text{м}}{\text{с}}$, теплоемкость $c_p = 4200 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{°C}}$, начальная температура теплоносителя $T_{\text{н}} = 20$ °С, длина теплообменника $L = 10$ м. Сравнить полученный профиль температуры с профилем для модели идеального смешения.

Подробно процесс теплообмена рассмотрен далее. В случае при описании одного потока по диффузионной модели необходимо решить дифференциальное уравнение второго порядка

$$\frac{dT}{dx} = \frac{D_L}{w} \frac{d^2T}{dx^2} + \frac{K(T_{\text{п}} - T)P}{Gc_p}. \quad (3.8)$$

Преобразуем данное уравнение к системе дифференциальных уравнений первого порядка:

$$\begin{cases} \frac{dT}{dx} = T' \\ \frac{dT'}{dx} = \frac{w}{D_L} T' - \frac{K(T_{\text{п}} - T)P}{Gc_p}. \end{cases} \quad (3.9)$$

Для данной системы используются граничные условия по Данкверту: $\frac{dT}{dx} = -\frac{w(T_{\text{н}} - T)}{D_L}$ при $x = 0$ и $\frac{dT}{dx} = 0$ при $x = L$, поэтому необходимо решить краевую задачу.

Ввод исходных данных:

$$\begin{array}{llll} DL := 0.01 & K := 300 & w := 0.01 & Tp := 120 \\ P := 0.1 & G := 0.1 & cp := 4200 & Tn := 20 \end{array}$$

Начальные приближения для температуры:

$$Tinit := [20]$$

Система дифференциальных уравнений

Диффузионная модель:

$$D(x, T) := \left[\frac{K \cdot (T_0 - T_p) \cdot P \cdot v_1}{G \cdot cp \cdot DL} + \frac{v_1 \cdot T_1}{DL} \right]$$

Модель идеального
вытеснения:

$$D2(x, T) := \frac{K \cdot (T_p - T) \cdot P}{G \cdot cp}$$

Границы интегрирования:

$$x0 := 0 \quad x1 := 10$$

Граничные условия для диффузионной модели:

$$load(x0, v) := \left[\frac{v_0}{-v_1 \cdot (Tn - v_0)} \right] \quad \begin{array}{l} \text{температура} \\ \text{условия по Данквертсу на} \\ \text{левой границе} \end{array}$$

$$score(x1, W) := W_1 \quad \text{условия по Данквертсу на правой границе}$$

$$fb := sbval(Tinit, x0, x1, D, load, score) = [26.275]$$

Условия на левой границе для диффузионной модели:

$$in := load(x0, fb) = \left[\frac{26.275}{6.275} \right]$$

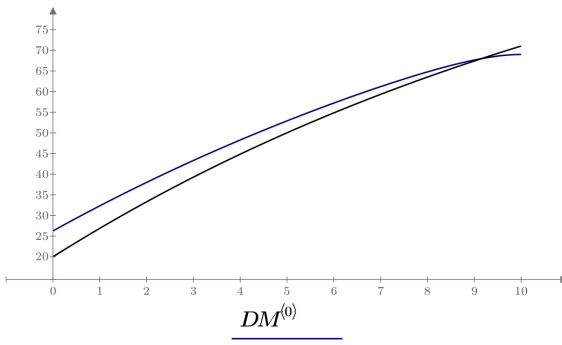
Решение задачи Коши для диффузионной модели:

$$DM := rkfixed(in, x0, x1, 1000, D)$$

Решение задачи Коши для модели идеального вытеснения:

$$MIV := rkfixed(20, x0, x1, 1000, D2)$$

Зависимость изменения температуры вдоль теплообменника:



$$\frac{DM^{(1)}}{MIV^{(1)}}$$

Примеры составления дифференциальных уравнений

Пример 6: В сосуд объемом $V \text{ м}^3$, содержащий чистую воду, подведено две трубы. По трубам поступают потоки j_1 и $j_2 \frac{\text{м}^3}{\text{ч}}$ раствора соли концентрацией c_1 и $c_2 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$ соответственно. Раствор мгновенно перемешивается, что соответствует модели идеального смешения. Излишки смеси вытекают в канализацию. Необходимо составить математическую модель для определения массы соли, находящейся в сосуде.

При составлении дифференциального уравнения необходимо учитывать входящие и выходящие потоки массы. Входящие потоки увеличивают массу соли в сосуде и записываются в дифференциальное уравнение со знаком «+», выходящие — соответственно со знаком «-». Масса соли, приходящая с первым потоком, равна $j_1 c_1$, со вторым — $j_2 c_2$. Выходящий поток имеет ту же концентрацию, что и в самом сосуде. Эта концентрация может быть выражена через массу соли в сосуде и его объем $c = \frac{m}{V}$.

Соответственно, уравнение изменения массы по времени будет записано в виде

$$\frac{dm}{d\tau} = j_1 c_1 + j_2 c_2 - (j_1 + j_2) \frac{m}{V}. \quad (3.10)$$

Дифференциальное уравнение дополняем начальными условиями: в начальный момент времени в сосуде содержится чистая вода, соответственно, $m(0) = 0$.

Пример 7: В баке цилиндрической формы (высота $h \text{ м}$, диаметр $D \text{ см}$) проделали круглое отверстие диаметром $d \text{ см}$. Бак доверху наполнили водой, закрыв отверстие. Определить, через какое время после открытия отверстия в баке останется V_k литров воды.

Усредненная по поверхности отверстия скорость истечения равна

$$\bar{w} = \phi \sqrt{2gH}, \quad (3.11)$$

где ϕ — коэффициент скорости, для отверстий в тонкой стенке равный 0,97; H — высота столба жидкости в резервуаре над отверстием.

Расход жидкости можно записать, умножая скорость истечения на площадь отверстия:

$$\frac{dV}{d\tau} = -S\varepsilon\bar{w} = -\frac{\pi d^2}{4}\varepsilon\phi\sqrt{2gH}, \quad (3.12)$$

где ε — коэффициент сжатия струи, для отверстий в тонкой стенке равный 0,64. Знак «—» в дифференциальном уравнении показывает, что объем воды в резервуаре с течением времени уменьшается.

Дифференциальное уравнение дополняем начальным условием: в начальный момент времени резервуар полный, следовательно, $V(0) = \frac{h\pi D^2}{4}$.

Пример 8: В комнату объемом V м³ и с температурой воздуха T_{air} °С внесли разогретый до T °С предмет массой m кг, теплоемкость материала $c_p \frac{\text{Дж}}{\text{кг}^\circ\text{C}}$. Считая комнату полностью изолированной и принимая условие высокой теплопроводности как тела, так и воздуха, определить температуру воздуха через n часов при условии, что коэффициент теплопередачи равен $K \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2\text{K}}$.

Уравнение теплопередачи имеет вид

$$q = KF\Delta T, \quad (3.13)$$

где q — тепловой поток; F — поверхность теплопередачи; ΔT — разница температур двух тел. Изменение температуры тела можно определить по количеству тепла, принятого или отданного телом:

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{q}{c_p m} = \frac{KF\Delta T}{c_p m}, \quad (3.14)$$

где c_p — теплоемкость тела; m — масса тела. Теперь можно записать систему уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dT_1}{d\tau} = \frac{-KF(T_1 - T_2)}{c_{p1}m_1} \\ \frac{dT_2}{d\tau} = \frac{KF(T_1 - T_2)}{c_{p2}m_2} \end{cases}, \quad (3.15)$$

где индексами 1 и 2 обозначены соответственно разогретый предмет и окружающий воздух. В первом уравнении знак «—» означает,

что тело отдает тепло, соответственно, температура тела уменьшается. В качестве начального условия необходимо задать температуры воздуха и тела в начальный момент времени: $T_1(0) = T$, $T_2(0) = T_{air}$.

Пример 9: Толщина плоской стенки теплоизоляции l см, теплопроводность стенки $\lambda \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{гр}}$, температура горячей стороны теплоизоляции T_h °С. Определить температуру с холодной стороны, если тепловой поток равен $q \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2}$.

Распределение температуры по толщине стенки теплоизоляции можно определить по закону Фурье:

$$q = -\lambda \frac{dT}{dx}. \quad (3.16)$$

В случае постоянства теплового потока q и теплопроводности λ можно записать дифференциальное уравнение

$$\frac{dT}{dx} = -\frac{q}{\lambda}. \quad (3.17)$$

Аналитическое решение уравнения с учетом начального условия $T(0) = T_h$ будет иметь вид

$$T(x) = T_h - \frac{qx}{\lambda}. \quad (3.18)$$

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое обыкновенное дифференциальное уравнение и чем определяется его порядок?
2. Какие данные необходимы для поиска решения дифференциального уравнения?
3. Что является решением дифференциального уравнения?
4. Что такое задача Коши?
5. Что такое краевая задача?
6. Что влияет на точность и трудоемкость численного решения системы дифференциальных уравнений?

Пример задания

1. Решить численно дифференциальное уравнение $\frac{dy}{dx} = \sqrt{\frac{4x}{y}}$ с начальным условием $y(2) = 1$ на интервале от $x = 2$ до $x = 11$. Построить график полученной функции.
2. Решить численно систему дифференциальных уравнений

$$\begin{cases} \frac{dy}{dx} = x - 2y \\ \frac{dz}{dx} = \frac{x^2}{y} \end{cases}$$

на интервале от $x = 7$ от $x = 17$ с начальными условиями: $y(7) = 1,43$, $z(7) = 2,12$. Построить график полученных функций.

3. В баке находится 223,2 л раствора, содержащего 30,95 кг соли. В бак непрерывно подается вода (расход воды 1,1 л/мин), которая перемешивается с имеющимся раствором. Смесь вытекает с тем же расходом. Записать дифференциальное уравнения изменения массы соли в баке. Построить график зависимости концентрации соли от времени. Определить, какое количество соли в баке останется через 117 мин.
4. При комнатной температуре 20 °C в печь поместили заготовку массой 5,6 кг и поверхностью 2,9 м², после включения температура воздуха в печи равномерно увеличивалась на 4,1 °C в минуту. Плотность материала заготовки — 4206,3 кг/м³, теплоемкость — 915,4 $\frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{град}}$. Коэффициент теплопередачи между воздухом и металлом равен 463 $\frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{град}}$. Определить, через какое время металл нагреется до температуры 511 °C.

4. Основы программирования в пакете Mathcad

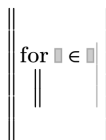
Язык программирования Mathcad содержит все элементы языка высокого уровня, необходимые для математических расчетов. Кроме того, он содержит дополнительно сотни встроенных функций и операторов системы Mathcad, имеет возможности численного и символьного расчета различных величин и поэтому по эффективности не уступает профессиональным системам программирования.

Все операторы и элементы языка программирования Mathcad расположены на рабочей панели **Математика** **Программирование**. Чтобы написать программу, прежде всего для нее должен быть создан специальный обособленный от остального документа блок. Выглядит он как две черных вертикальных линии с маркерами, в которые заносятся те или иные выражения алгоритма. Чтобы построить единичный элемент программного блока, необходимо нажать кнопку «Программа» (клавишей **1**). При этом в области курсора появится следующий объект:



Обычно программа содержит больше чем две строки, поэтому лучше сразу задать блок из 5–6 маркеров. Сделать это можно, используя клавишу **Enter**.

Программный блок можно создать и внутри уже заданного блока. Для этого используйте один из стандартных способов, поставив курсор в маркер любого из операторов программирования:



Созданный таким образом блок выглядит как параллельная главному блоку линия. Выражения, внесенные в него, будут обособ-

лены от остальной программы, и выполнение соответствующих действий будет связано только с оператором, к которому относится внутренний блок. Для присвоения значений переменным и функциям в программах Mathcad используется специальный оператор: « \leftarrow » — «Локальное определение» на панели меню **Математика** **Программирование**, или сочетание клавиш \uparrow + \square . Использовать оператор обычного присваивания « $:=$ » в программах нельзя.

Присваивание значений в программах имеет ряд особенностей. Присвоение значений функциям и переменным может быть произведено как в самой программе, так и выше нее. Если значение переменной или функции присваивается в программе посредством оператора « \leftarrow », то такая переменная или функция будет являться локальной, т. е. она будет видимой только в рамках программы. Как-то повлиять на объекты вне программы она не сможет (равно как извне к ней нельзя будет получить доступ). Если переменная или функция задаются выше программы с помощью оператора « $:=$ », то она будет обладать глобальной видимостью, т. е. такая переменная или функция будет доступна любому нижележащему объекту, в том числе и коду программ. Однако программа может только прочесть значение глобальной переменной или вызвать глобальную функцию. Как-то изменить значение глобальной переменной или функции программа не может. Модификация какого-либо глобального объекта возможна только через присвоение возвращаемого программой результата.

Локальные переменные и функции имеют приоритет над глобальными в рамках «родной» программы. Это означает, что если имеется локальная и глобальная переменные (или функции) с одним именем, то обращение по этому имени в рамках данной программы будет адресоваться к локальной переменной (или функции).

Пример 1: Задать переменную **A**, далее создать программный блок, где этой же переменной присвоить новое значение и вывести его на печать. После выполнения блока распечатать значение переменной.

$$A := 2$$

$$\left| \begin{array}{l} A \leftarrow 3 \\ A \end{array} \right| = 3$$

$$A = 2$$

Пример 2: Значение переменной, полученной в результате выполнения предыдущей программы, присвоить новой переменной, чтобы она была доступна вне программы.

$$\begin{array}{l} A := 2 \\ B := \left| \begin{array}{l} A \leftarrow 3 \\ A \end{array} \right| \end{array}$$

$$A = 2 \quad B = 3$$

Как видно из примера, в результате выполнения программы значение переменной **A** изменено не было.

Mathcad позволяет в теле программы задать локальную пользовательскую функцию. Создаются локальные пользовательские функции точно так же, как обычные (только в качестве оператора присваивания используется «←»). Вызвать локальную пользовательскую функцию можно только из нижележащих строк программы. Вне программы она недоступна.

Пример 3: Задать пользовательскую функцию $f(x, y, z) = \sin(x) + \sin(y) + \sin(z)$. Обратиться в теле программы к данной функции несколько раз и распечатать полученное значение.

$$\left| \begin{array}{l} f(x, y, z) \leftarrow \sin(x) + \sin(y) + \sin(z) \\ B \leftarrow f(1, 0, 1) + f(1, 1, 0) + f(\pi, \pi, \pi) \\ B \end{array} \right| = 3.366$$

Построение программ проводится с использованием специальных управляющих операторов, вроде оператора цикла **for** или оператора условия **if**. Чтобы задать нужный оператор, используйте соответствующие кнопки панели Математика Программирование.

Просто набрать оператор с клавиатуры нельзя – он будет воспринят системой Mathcad как неизвестная функция.

Такие операторы, как **if**, **for**, **while**, активируют код, помещенный в их левый маркер, в том случае, если выполняется условие в правом. Для задания условия используются операторы булевой алгебры «=», «>», «<» и т. д. Можно задать и комплекс условий, задействовав оператор логического И «^» или оператор логического ИЛИ «v» .

Операторы цикла (for, while)

Оператор простого цикла **for** позволяет организовать выполнение операции или проверку условия для ряда конкретных значений переменной. Оператор **for** задается с помощью команды панели «Программирование», или сочетанием клавиш **Ctrl** + **↑** + **'**. Оператор **for** имеет три маркера:

$$\left| \begin{array}{c} \text{for } \square \in \square \\ \square \end{array} \right|$$

В двух верхних маркерах, соединенных символом принадлежности \in , задается имя переменной, по которой организуется цикл, и ряд принимаемых ею значений. В нижнем маркере определяется операция или комплекс операций, которые должны быть выполнены для каждого значения переменной. Ряд значений переменной обычно представляет собой последовательность чисел, которая задается с помощью ранжированной переменной. Для этого в правый верхний маркер вводится оператор ранжированной переменной, по умолчанию ряд будет содержать целые значения с шагом 1. Если значения переменной должны изменяться с меньшим или большим шагом, то это можно сделать, введя в правом маркере оператора ранжированной переменной через запятую первое и второе значения в ряде переменной (разница между ними и задаст шаг):

$$\left| \begin{array}{c} \text{for } i \in 1..10 \\ \square \end{array} \right| \quad \left| \begin{array}{c} \text{for } i \in 1,1.1..10 \\ \square \end{array} \right|$$

Если операция или комплекс операций должны быть просчитаны при ряде некоторых конкретных значений переменной, причем ряд этот нельзя задать математически в общем виде, его можно непосредственно определить в правом верхнем маркере оператора **for** в виде вектора:

```
for i ∈ [1 3 4 7 11]
```

С помощью второго оператора цикла **while** (Пока) — сочетание клавиш **Ctrl**+**]** — можно организовать цикл, который будет работать до тех пор, пока выполняется некоторое условие. Оператор **while** имеет два маркера, в которые вводятся, соответственно, условие работы цикла и выражения операций, которые должны быть проделаны на каждой итерации:

```
while
```

В цикле **while** количество итераций не нужно определять явно. Итерации будут совершаться до тех пор, пока будет выполняться заданное условие:

```
dH ← -10
while dH < 1
    dH ← dH + 1
```

Если возникает необходимость прервать работу цикла, то можно использовать оператор **break**. Ввиду того что цикл бывает нужно остановить при выполнении некоторого условия, оператор **break** почти всегда используется с условным оператором **if**.

Пример 4: Используя операторы цикла, заменить значения элементов произвольного массива **A** размерностью 3×3 их квадратами. Полученные значения присвоить новой переменной.

$$A := \begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 4 & 5 & 6 \\ 7 & 8 & 9 \end{bmatrix}$$

$$B := \left\| \begin{array}{l} \text{for } i \in 0..2 \\ \left\| \begin{array}{l} \text{for } j \in 0..2 \\ \left\| A_{i,j} \leftarrow (A_{i,j})^2 \right\| \end{array} \right\| \end{array} \right\| A$$

$$A = \begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 4 & 5 & 6 \\ 7 & 8 & 9 \end{bmatrix} \qquad B = \begin{bmatrix} 1 & 4 & 9 \\ 16 & 25 & 36 \\ 49 & 64 & 81 \end{bmatrix}$$

Условные операторы (if, else)

Условный оператор **if** (Если) имеет два маркера:

```
if ■ |
  || |
```

В верхний маркер вводится условие, в нижний — операция, которая должна быть проделана в случае, если условие выполнится (если же оно не выполняется, система просчитывает программу, пропуская данный фрагмент). В маркер оператора может быть внесено несколько условий.

Оператор **else** (Иначе) предназначен для определения того действия, которое должно быть выполнено, если условие оператора **if** окажется ложным.

Пример 5: Используя условные операторы, создать блок программы для определения переменных **A** и **B**, которые будут принимать значения в зависимости от переменной **N**. Если $N > 0$, то $A = 10$; $B = 20$; если $N < 0$, то $A = 5$, $B = 15$. Результат присвоить переменной **C**.

$$C(N) := \left\| \begin{array}{l} \text{if } N > 0 \\ \left\| \begin{array}{l} A \leftarrow 10 \\ B \leftarrow 20 \end{array} \right\| \\ \text{else} \\ \left\| \begin{array}{l} A \leftarrow 5 \\ B \leftarrow 20 \end{array} \right\| \\ \left[\begin{array}{l} A \\ B \end{array} \right] \end{array} \right\|$$

$$C(1) = \begin{bmatrix} 10 \\ 20 \end{bmatrix}$$

$$C(-3) = \begin{bmatrix} 5 \\ 20 \end{bmatrix}$$

Вопросы для самоконтроля

1. В какой пиктограмме содержатся операторы и элементы языка программирования Mathcad?
2. Чем визуально отличается блок программы от остального документа?
3. Какой оператор используется для присвоения значений переменным в программных блоках?
4. Какие операторы цикла есть в пакете Mathcad? В чем их различие?
5. Какие условные операторы цикла есть в пакете Mathcad?

Пример задания

1. Создать программу, возвращающую значение $\sum_{n=1}^N n^{0,3}$, при $N=7$.
2. Создать функцию, аргументом которой является массив A произвольной размерности, возвращающую значение

$$D_{i,j} = \begin{cases} \sin(A_{i,j}), & \text{если } A_{i,j} < \pi \\ \cos(A_{i,j}), & \text{если } A_{i,j} > \pi \end{cases}$$

3. Машина трогается с места и за 12,7 мин разгоняется с постоянным ускорением до скорости $67,9 \frac{\text{км}}{\text{ч}}$, далее машина 37 мин едет с постоянной скоростью, после чего начинает торможение с постоянным ускорением и через 5 мин останавливается. Построить график изменения скорости от времени. Решить дифференциальное уравнение для изменения координаты машины во времени и определить путь, пройденный машиной.
4. Составить программу определения количества четных чисел в произвольной матрице.

5. Решение дифференциальных уравнений с частными производными

Задачей моделирования химико-технологических процессов является вычисление характеристик исследуемого объекта в каждой точке аппарата (так называемых полей концентрации, температуры и т. д.). Основное влияние на искомые характеристики оказывает структура потоков — характер движения элементов потоков в аппарате.

В общем случае для вычисления поля скорости необходимо решить систему дифференциальных уравнений с частными производными второго порядка. Однако записанные уравнения для реальных аппаратов с заданными граничными и начальными условиями в аналитическом виде в большинстве случаев решить не удастся. Для решения таких задач используются специализированные комплексы программ вычислительной гидродинамики. Данные программы решают систему дифференциальных уравнений методами конечных объемов и требуют значительных вычислительных ресурсов. Поэтому зачастую применяются упрощенные модели для описания структуры потоков в аппарате. Данные модели могут быть решены аналитически или с использованием численных методов, и при этом они показывают адекватное качественное и количественное описание процессов.

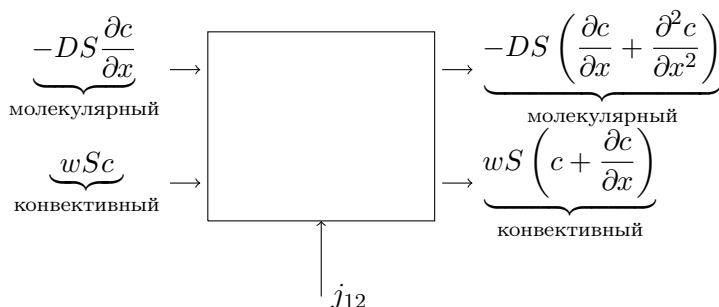


Рис. 5.1. Схематическое изображение массовых потоков в элементарной ячейке

Рассмотрим вывод некоторых простейших моделей структуры потоков в аппарате на примере процесса переноса массы. Воспользуемся следующими допущениями: будет рассматриваться одномерный случай (характеристики объекта будут изменяться вдоль линии движения среды в нем, характеристики по сечению будем считать неизменными), перенос осуществляется только за счет молекулярного и конвективного механизмов (см. рис. 5.1).

Запишем материальный баланс концентрации компонента для элементарного объема. Изменение концентрации компонента в элементарном объеме будет складываться за счет разницы концентраций во входящем и выходящем потоках, также могут проходить процессы межфазного переноса на границе элементарного объема и какие-либо химические реакции внутри объема:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial \tau} S dx = & \underbrace{wSc - DS \frac{\partial c}{\partial x}}_{\text{входящий поток}} - \\ & \underbrace{wS \left(c + \frac{\partial c}{\partial x} \right) dx + DS \left(\frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} dx \right)}_{\text{выходящий поток}} + \\ & + \underbrace{j_{12} S_{12}}_{\text{межфазный поток}} + \underbrace{r S dx}_{\text{химическая реакция}}, \quad (5.1) \end{aligned}$$

где w — скорость; S — площадь поперечного сечения потока; S_{12} — площадь межфазного потока; r — скорость химической реакции; D — коэффициент диффузии. Раскрыв скобки, упростив, поделив на $dV = S dx$ и воспользовавшись выражением удельной поверхности $a = \frac{S_{12}}{V}$, можно получить выражение для диффузионной модели:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} + w \frac{\partial c}{\partial x} - D_L \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = i, \quad (5.2)$$

где $i = j_{12}a + r$ — сток и приход массы за счет межфазного переноса и химических реакций; D_L — коэффициент продольного перемешивания. В отличие от коэффициента диффузии D данная величина используется как параметр модели и учитывает отклонения значения скорости по сечению потока от среднего значения за счет

всех происходящих процессов: молекулярной диффузии вследствие градиента концентрации, неравномерности поля скорости за счет различного режима течения в аппарате и т. д.

Если принять коэффициент обратного перемешивания равным нулю, то получим модель идеального вытеснения

$$\frac{dc}{d\tau} + w \frac{\partial c}{\partial x} = i. \quad (5.3)$$

В данной модели отклонение от средней скорости рассматриваемых элементарных объемов равно нулю, это означает, что они двигаются с одинаковой скоростью.

Модель идеального смешения может быть получена из модели идеального вытеснения заменой дифференциала на разницу (мы как бы расширяем рассматриваемый элементарный объем до размеров всего аппарата). В результате получим выражение:

$$\frac{dc}{d\tau} + w \frac{c - c_{in}}{L} = i, \quad (5.4)$$

где индекс in обозначает входящую в аппарат концентрацию потока.

Ячеечная модель представляет собой несколько последовательно соединенных ячеек, в которых наблюдается структура идеального смешения. При этом на данную систему накладываются следующие ограничения:

- ячейки располагаются последовательно, и поток из выходящей ячейки является входящим в последующую;
- объем каждой из ячеек одинаковый;
- сумма объемов всех ячеек равна объему аппарата.

Математически выражение для ячейечной модели является системой уравнений для каждой из m ячеек:

$$\begin{cases} \frac{dc_1}{d\tau} + wm \frac{c_1 - c_{in}}{L} = i_1, \\ \frac{dc_2}{d\tau} + wm \frac{c_2 - c_1}{L} = i_2, \\ \dots \\ \frac{dc_m}{d\tau} + wm \frac{c_m - c_{m-1}}{L} = i_m. \end{cases} \quad (5.5)$$

В случае если процесс непрерывный и установившийся ($\frac{\partial c}{\partial \tau} = 0$), то уравнения с частными производными (5.2) и (5.3) могут быть сведены к системе обыкновенных дифференциальных уравнений, а уравнения (5.4) и (5.5) — к системе алгебраических. Однако в случае рассмотрения периодических процессов необходимо учитывать изменение характеристик объекта как в пространстве, так и во времени, что в общем случае требует решения уравнений с частными производными.

Для решения дифференциальных уравнений в Mathcad используется функция

`numol(xend, xn, tend, tn, pden, paen, pde, pinit, bc),`

где `xend`, `tend` — двухэлементные векторы-столбцы, задающие действительные конечные точки областей интегрирования; `xn`, `tn` — целые числа, соответствующие количеству точек в областях интегрирования, в которых требуется выполнять аппроксимацию решения; `pden`, `paen` — целые числа, обозначающие количество дифференциальных уравнений с частными производными и алгебраических уравнений соответственно; `pde` — векторная функция 5 аргументов (`x`, `t`, `u`, `ux` и `uxx`) длины (`pden + paen`), она содержит правые части дифференциальных уравнений с частными производными, и предполагается, что все левые части равны `ut`; `pinit` — векторная функция аргумента `x` длины (`pden + paen`), содержащая начальные условия для всех функций системы; `bcfunc` — матрица размера $3 \times \text{pden}$, содержащая строки вида: для граничных условий Дирихле [`bcleft(t)` `bcright(t)` "D"], для граничных условий Неймана [`bcleft(t)` `bcright(t)` "N"].

Функция `numol` возвращает матрицу из `xn` строк и `tn` столбцов, содержащую решения одномерного дифференциального уравнения с частными производными, приведенными в `pde`. Каждый столбец представляет решение в одномерном пространстве в одном интервале времени. Для системы уравнений решение по каждой функции дополняется горизонтально так, что матрица всегда имеет `xn` строк и `tn(pden + paen)` столбцов. Решение находится с использованием численного метода линий.

На результат решения дифференциального уравнения суще-

ственно влияют начальные граничные условия. Их некорректное задание может привести к неправильному решению, что будет показано на следующем примере.

Пример 1: Рассчитать и сравнить функции отклика (зависимость концентрации индикатора на выходе из аппарата) для моделей структуры потока: диффузионной, вытеснения, смешения и ячеечной. Индикатор в аппарат вводится импульсно. Массу индикатора и объем аппарата для всех моделей использовать одинаковые.

Задание исходных данных:

$w := 0.1$ скорость

$L := 2$ длина аппарата

$c0 := 0.8$ концентрация индикатора

$tk := 30$ конечное время

Задание диапазона для построения сетки:

$xend := \begin{bmatrix} 0 \\ L \end{bmatrix}$ координата $tend := \begin{bmatrix} 0 \\ tk \end{bmatrix}$ время

Задание количества интервалов:

$xn := 500$

$tn := 500$

Задание количества уравнений:

$pden := 1$

$paen := 0$

Модель идеального вытеснения:

Задание дифференциального уравнения:

$pde(x, t, u, ux, uxx) := \begin{bmatrix} -w \cdot ux \\ 0 \end{bmatrix}$

Задание начального условия в виде пика с постоянной концентрацией:

$pinit(x) := \begin{bmatrix} \begin{bmatrix} \text{if } x < 0.02 \\ c0 \end{bmatrix} \\ \text{else} \\ \begin{bmatrix} 0 \end{bmatrix} \end{bmatrix}$

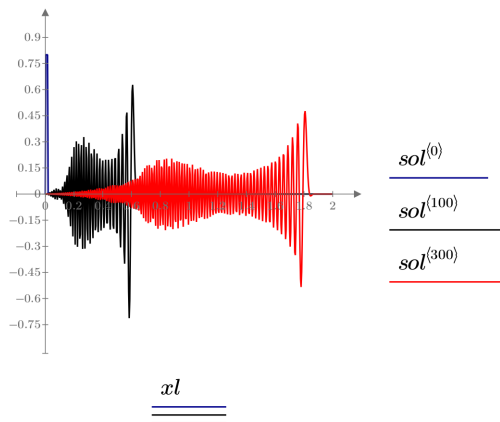
Задание граничного условия:

$bc(t) := [0 \text{ "NA"} \text{ "D"}]$

Решение дифференциального уравнения:

$sol := \text{numol}(xend, xn, tend, tn, pden, paen, pde, pinit, bc)$

Построение распределения концентрации по длине аппарата:

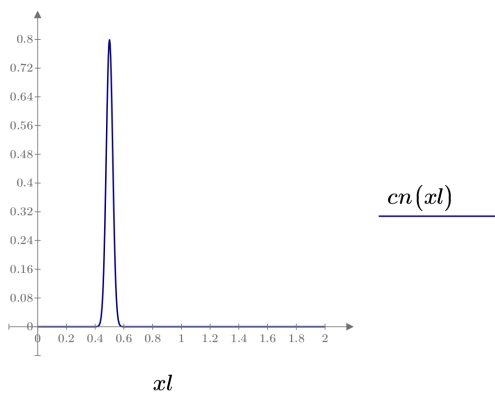


Резкое изменение концентрации в граничных условиях приводит к нестабильному решению. Для устранения данной проблемы концентрацию индикатора сформируем в виде гауссиана, сместив пик функции на определенное расстояние:

$$\Delta L := 0.5$$

Функция пика индикатора:

$$cn(x) := c0 \cdot \exp\left(-(x - \Delta L)^2 \cdot 1000\right)$$



Изменим границы интегрирования:

$$xend := \begin{bmatrix} 0 \\ L + \Delta L \end{bmatrix}$$

Изменим начальные условия:

$$pinit(x) := [cn(x)]$$

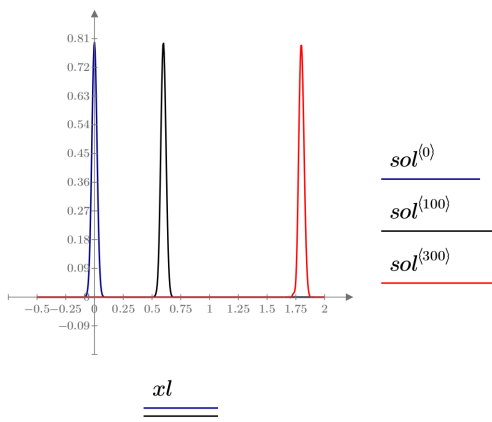
Решение дифференциального уравнения:

$$sol := \text{numsol}(xend, xn, tend, tn, pden, paen, pde, pinit, bc)$$

Задание диапазона длины для построения графика:

$$i := 0 \dots xn \quad xl_i := \frac{L + \Delta L}{xn} \cdot i - \Delta L$$

Построение распределения концентрации по длине аппарата:



Задание диапазона времени:

$$i := 0 \dots tn \quad tl_i := \frac{tk}{tn} \cdot i$$

Задание концентрации на выходе из аппарата для МИВ:

$$MIV := (sol^T)^{(xn-1)}$$

Диффузионная модель

Задание трех вариантов коэффициентов продольного перемешивания:

$$DL1 := 0.00001 \quad DL2 := 0.0001 \quad DL3 := 0.001$$

Задание дифференциальных уравнений:

$$pde1(x, t, u, ux, uxx) := \left[DL1 \cdot uxx_0 - w \cdot ux_0 \right]$$

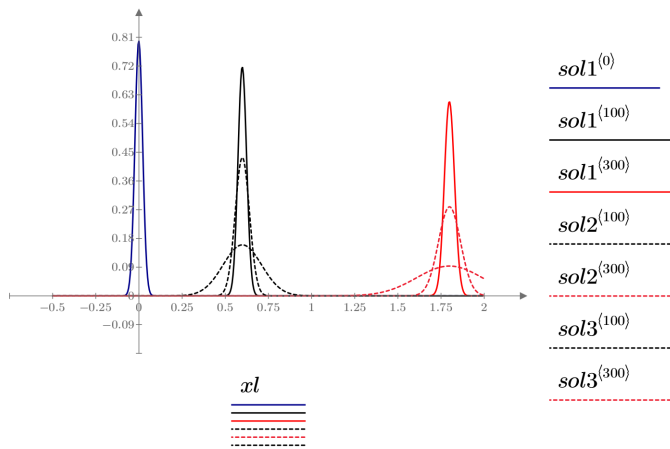
$$pde2(x, t, u, ux, uxx) := \left[DL2 \cdot uxx_0 - w \cdot ux_0 \right]$$

$$pde3(x, t, u, ux, uxx) := \left[DL3 \cdot uxx_0 - w \cdot ux_0 \right]$$

Решение дифференциальных уравнений:

$sol1 := \text{numol}(xend, xn, tend, tn, pden, paen, pde1, pinit, bc)$

Построение распределения концентраций по длине аппарата:



Формирование функций отклика:

$$DM1 := (sol1^T)^{(xn-1)}$$

$$DM2 := (sol2^T)^{(xn-1)}$$

$$DM3 := (sol3^T)^{(xn-1)}$$

Модель идеального смешения

В модели идеального смешения и ячеечной модели концентрация не зависит от координаты, а только от времени, поэтому решается обыкновенное дифференциальное уравнение или система уравнений.

Определение концентрации в начальный момент времени, в соответствии с принятой функцией для импульсного ввода:

$$c0 := \frac{\int_0^{L+\Delta L} cn(x) dx}{L}$$

$$D(x, c) := \frac{-w}{L} \cdot (c)$$

$$MIS := \text{rkfixed}(c0, 0, 100, 100, D)$$

Ячеечная модель

Задаем три варианта количества ячеек в модели.

$$m1 := 3 \qquad m2 := 10 \qquad m3 := 20$$

Формирование начальных условий:

$$c0(m) := \begin{array}{|l} \text{for } i \in 0..m-1 \\ \quad \text{if } i = 0 \\ \quad \quad \quad \int_0^{L+\Delta L} cn(x) dx \cdot m \\ \quad \quad cn_i \leftarrow \frac{\quad}{L} \\ \quad \text{else} \\ \quad \quad cn_i \leftarrow 0 \\ \quad cn \end{array}$$

$$c01 := c0(m1) \quad c02 := c0(m2) \quad c03 := c0(m3)$$

Формирование дифференциальных уравнений:

$$D(x, c, m) := \begin{array}{|l} \text{for } i \in 0..m-1 \\ \quad \text{if } i = 0 \\ \quad \quad D_i \leftarrow \frac{-w \cdot m}{L} \cdot c_0 \\ \quad \text{else} \\ \quad \quad D_i \leftarrow \frac{-w \cdot m}{L} \cdot (c_i - c_{i-1}) \\ \quad D \end{array}$$

$$D1(x, c) := D(x, c, m1) \qquad D2(x, c) := D(x, c, m2) \qquad D3(x, c) := D(x, c, m3)$$

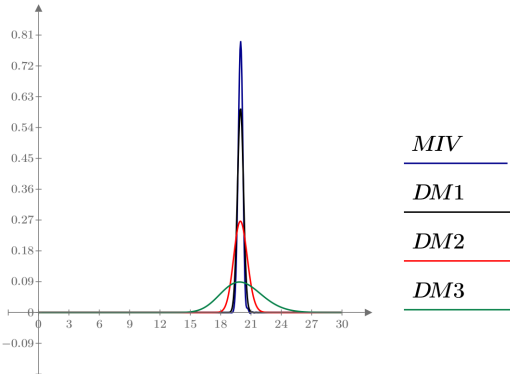
Решение дифференциальных уравнений:

$$YM1 := rkfixed(c01, 0, 100, 100, D1)$$

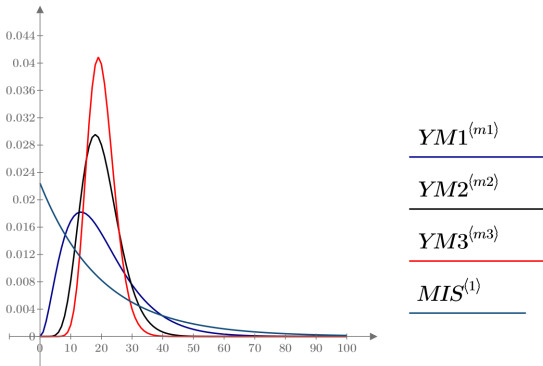
$$YM2 := rkfixed(c02, 0, 100, 100, D2)$$

$$YM3 := rkfixed(c03, 0, 100, 100, D3)$$

Построение функций отклика для всех моделей:



tl



$MIS^{(0)}$

Моделирование процесса адсорбции

Процесс адсорбции — поглощение компонентов из газовой или жидкой смеси поверхностью твердого адсорбента. Для записи модели процесса адсорбции воспользуемся следующими допущениями: будет рассматриваться одномерный случай, перенос осуществляется только за счет молекулярного и конвективного механизмов.

Составим уравнение материального баланса для элементарного слоя адсорбента (рис. 5.2) в изотермическом режиме:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial c}{\partial \tau} \varepsilon S dx = & \underbrace{wSc - D\varepsilon S \frac{\partial c}{\partial x}}_{\text{входящий поток}} - \\
 & \underbrace{-wS \left(c + \frac{\partial c}{\partial x} \right) dx + D\varepsilon S \left(\frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) dx}_{\text{выходящий поток}} - \\
 & \underbrace{-(1-\varepsilon) \frac{\partial c_A}{\partial \tau} S dx}_{\text{адсорбция}}, \quad (5.6)
 \end{aligned}$$

где w — фиктивная скорость объемной фазы; S — площадь поперечного сечения слоя; c — концентрация в сплошной фазе; c_A — концентрация в адсорбенте (дисперсной фазе); dx — элементарная высота (длина) слоя; Sdx — объем, занимаемый слоем; ε — порозность слоя; εSdx — объем слоя, занимаемого жидкой фазой; $(1-\varepsilon)Sdx$ — объем слоя, занимаемый адсорбентом.

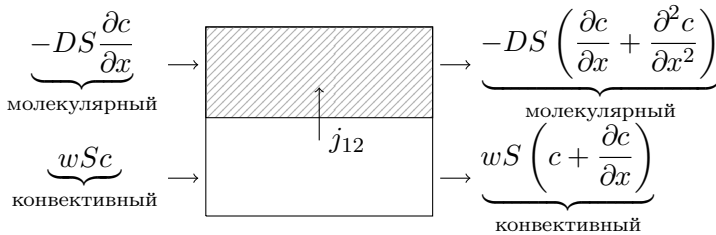


Рис. 5.2. Схематическое изображение массовых потоков в элементарной ячейке

Количество адсорбированного компонента запишем в виде основного уравнения массопередачи:

$$\frac{\partial c_A}{\partial \tau} = f K_A (c_A - a(c)), \quad (5.7)$$

где f — удельная поверхность адсорбента; K_A — коэффициент массопередачи, отнесенный к единице поверхности адсорбента; $a(c)$ — равновесная концентрация, определяемая по одному из выражений изотермы адсорбции.

Упростив выражение материального баланса (5.6), проводя замену D на D_L по аналогии с выражением (5.2), получим систему дифференциальных уравнений с частными производными:

$$\begin{cases} \frac{\partial c}{\partial \tau} = -\frac{w}{\varepsilon} \frac{\partial c}{\partial x} + D_L \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} f K_A (c_A - a(c)) \\ \frac{\partial c_A}{\partial \tau} = f K_A (c_A - a(c)) \end{cases}. \quad (5.8)$$

Обычно процесс адсорбции проводят периодически, используя несколько параллельно работающих аппаратов. В то время как в одном аппарате проводится процесс адсорбции компонентов, в другом проводится процесс десорбции и регенерация адсорбента. В зависимости от времени каждого из этапов для организации непрерывного процесса в цикле определяется необходимое количество периодически работающих аппаратов. Одной из важных характеристик процесса является время удержания — время (проскока), в течение которого концентрация поглощаемого компонента в фазе на выходе из аппарата меньше требуемого по технологии значения.

Пример 2: Рассчитать профиль изменения концентрации поглощаемого компонента в жидкой фазе и адсорбенте при разном времени. Длина адсорбера $L = 10$ м, коэффициент обратного перемешивания $D_L = 0,01$, удельная поверхность $f = 10 \text{ м}^2/\text{м}^3$, коэффициент массопередачи $K = 0,03$, скорость $w = 0,02 \text{ м/с}$, концентрация поглощаемого компонента $c_0 = 0,8 \text{ кг/м}^3$, порозность $\varepsilon = 0,5$. Равновесная концентрация описывается изотермой Ленгмюра $a(c) = \frac{\theta bc}{1+bc}$, $\theta = 0,2$, $b = 2,8$.

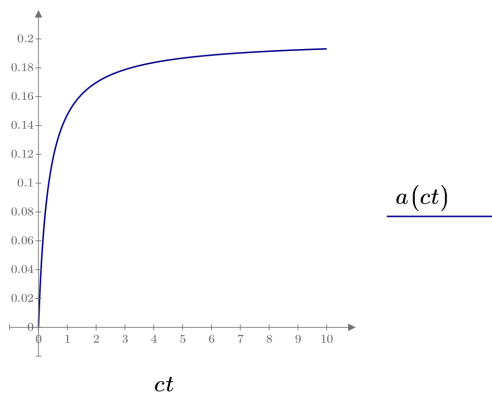
Задание исходных данных:

$$L := 10 \quad DL := 0.0 \quad f := 0.1 \quad KA := 5 \quad w := 0.02$$

$$b := 2.8 \quad \theta := 0.2 \quad c0 := 0.8 \quad \varepsilon := 0.1$$

Изотерма Ленгмюра:

$$a(c) := \frac{\theta \cdot b \cdot c}{1 + b \cdot c} \quad ct := 0, 0.02 \dots 10$$



Задание границ интегрирования:

$$xend := \begin{bmatrix} 0 \\ L \end{bmatrix} \quad tend := \begin{bmatrix} 0 \\ 100 \end{bmatrix}$$

$$xn := 100 \quad tn := 100$$

$$num_pde := 2 \quad num_pae := 0$$

Задание дифференциального уравнения:

$$pde(x, t, u, ux, uxx) := \begin{bmatrix} DL \cdot uxx_0 - \frac{w}{\varepsilon} \cdot ux_0 - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \cdot f \cdot KA \cdot (a(u_0) - u_1) \\ f \cdot KA \cdot (a(u_0) - u_1) \end{bmatrix}$$

Задание начальных условий:

$$pinit(x) := \begin{bmatrix} \text{if } x = 0 \\ c0 \\ \text{else} \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Задание граничных условий:

$$bc_func(t) := \begin{bmatrix} c0 & \text{"NA"} & \text{"D"} \\ \text{"NA"} & \text{"NA"} & \text{"D"} \end{bmatrix}$$

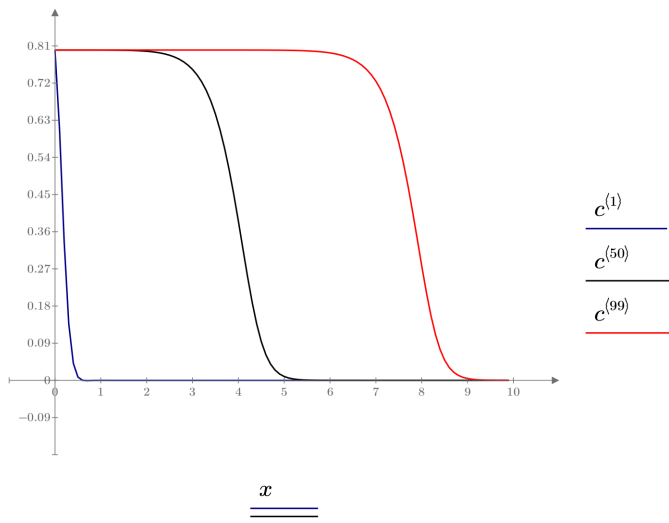
$$sol := \text{numol}(xend, xn, tend, tn, num_pde, num_pae, pde, pinit, bc_func)$$

Выделяем из решения концентрацию компонента в потоке:

$$c := \text{submatrix}(sol, 0, xn - 1, 0, tn - 1)$$

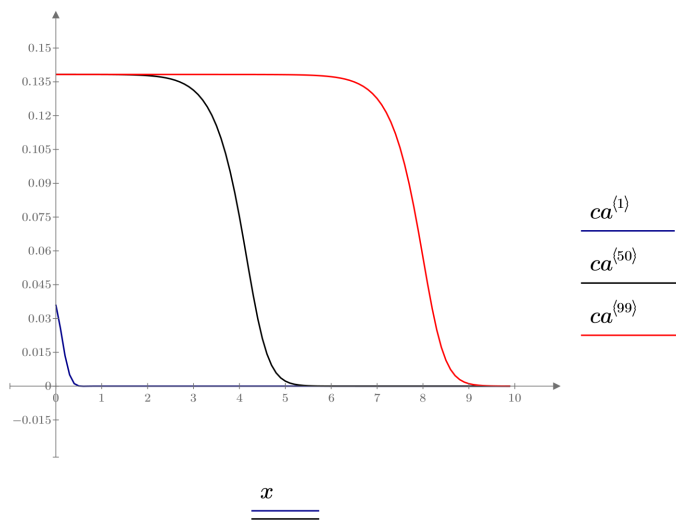
$$i := 0 \dots xn \quad x_i := \frac{L}{xn} \cdot i$$

Распределение концентрации компонента в жидкой фазе по длине адсорбера при различном времени:



$ca := \text{submatrix}(sol, 0, xn - 1, tn, tn \cdot 2 - 1)$

Концентрация компонента в адсорбенте по
длине адсорбера:



Пример задания

Составить модель процесса адсорбции для поглощения воды из смеси «этанол – вода». Объемный расход исходной смеси $10 \text{ м}^3/\text{ч}$, начальный состав смеси соответствует азеотропной точке для смеси «этанол – вода» при атмосферном давлении. Конечная концентрация воды должна быть не более $0,2 \text{ \% мас.}$ В качестве адсорбента использовать селикалит шарообразной формы диаметром 3 мм . Равновесие описать изотермой адсорбции Фрейндлиха–Ленгмюра². Подобрать конструкцию аппарата и рассчитать время протоскока.

²NIST/ARPA-E Database of Novel and Emerging Adsorbent Materials: сайт США, 2015. URL: <https://adsorbents.nist.gov/isodb/index.php>.

6. Оптимизация процессов химической технологии

Большинство процессов химической и нефтехимической технологии требуют высоких затрат энергетических ресурсов. Энергия в виде электроэнергии или топлива тратится на процессы нагрева и фазовых переходов веществ (ректификация, выпаривание, сушка и т. д.). Для снижения издержек производства и увеличения рентабельности современные производства имеют высокую производительность. В связи с этим изменение потребления энергетических ресурсов может существенно повлиять на итоговую себестоимость продукции и, как следствие, на конкурентоспособность.

Поэтому оптимизация процессов является неотъемлемой частью проектирования аппаратов и технологических схем. Целью проведения оптимизации является получение минимального или максимального значения критерия оптимальности — какой-либо характеристики процесса (экономических затрат на проведение процесса, себестоимости продукта, производительности и т. д.) или свойства конечного продукта (концентрации конечного продукта, содержания вредных веществ и т. д.). Добиться оптимума можно путем варьирования параметров оптимизации — величин, допускающих произвольное изменение и влияющих на критерий оптимальности (характеристик процесса, конструкции аппаратов и т. д.). На поиск экстремума также накладывается ряд ограничений: технологические ограничения связаны с тем, что процесс можно проводить только в определенном диапазоне технологических параметров (например, температура может быть ограничена наличием теплоносителя с заданной температурой или стойкостью конструкционных материалов к среде в аппарате), экологические ограничения связаны с тенденцией уменьшения влияния на окружающую среду, ограничения по безопасности связаны с наличием определенных требований надзорных органов для производств (например, ограничения на объем резервуаров и аппаратов под высоким давлением).

В процессах химической технологии зачастую в качестве критерия оптимизации выступает себестоимость продукта. С точки зре-

ния экономики затраты на производство можно разделить на две группы: капитальные затраты связаны с разработкой и созданием химических аппаратов, эксплуатационные затраты — с затратами на исходные реагенты, теплоносители и различные виды энергии, необходимые для получения продукта.

В химической технологии примеров, когда изменение одного из параметров проведения процесса приводит к снижению эксплуатационных затрат на проведение процесса и одновременному увеличению капитальных затрат, множество. Например, в процессе ректификации увеличение флегмового числа приводит к уменьшению требуемой высоты колонны (а следовательно, к уменьшению капитальных затрат) и одновременно к увеличению расхода тепла на нагрев разделяемой смеси в кубе колонны; увеличение скорости течения жидкостей и газов в аппаратах приводит к увеличению коэффициентов тепло- и массообмена, однако при этом увеличивается гидравлическое сопротивление и, следовательно, затраты на перекачку и т. д.

В Mathcad для проведения оптимизации используется блок решения, вызвать который можно так же, как и в случае решения системы уравнений, через меню **Математика**, или сочетанием клавиш **[Ctrl] + [7]**. В соответствующих областях задаются начальные приближения для искомых параметров и ограничения, задаваемые в виде равенств или неравенств. В области «Решатель» в зависимости от того, необходимо найти минимум или максимум, задаются функции

$$\text{minimize}(f, x, \dots) \text{ или } \text{maximize}(f, x, \dots),$$

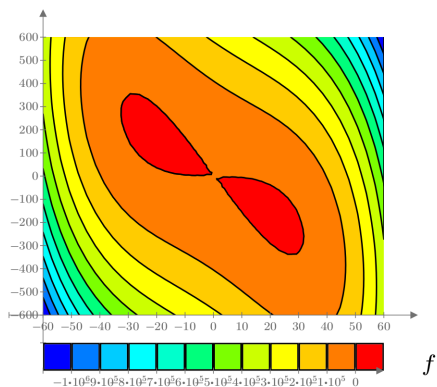
где f — функция, для которой определяется экстремум, далее через запятую указываются варьируемые переменные x . В случае если указано несколько переменных, поиск экстремума определяется варьированием всех переменных. В случае наличия нескольких локальных экстремумов найденные с помощью функций значения будут определяться используемым начальным приближением.

Пример 1: Найти максимальные значения функции двух переменных $f(x, y) = -10xy - 0,04x^4 - 0,6y^2 - 2x + 3y$.

Задание функции

$$f(x, y) := -10 \cdot x \cdot y - 0.04 \cdot x^4 - 0.6 \cdot y^2 - 2 \cdot x + 3 \cdot y$$

Построение контурного графика функции:



Поиск минимума при различных начальных условиях:

Решатель	Ограничения	Начальные приближения	$x := 30$	$y := 0$
			$\mathbf{m1} := \text{maximize}(f, x, y) = \begin{bmatrix} 22.658 \\ -186.317 \end{bmatrix}$	
Решатель	Ограничения	Начальные приближения	$x := -30$	$y := 0$
			$\mathbf{m2} := \text{maximize}(f, x, y) = \begin{bmatrix} -22.982 \\ 194.017 \end{bmatrix}$	

Значение функции в точках максимума:

$$f(\mathbf{m1}_0, \mathbf{m1}_1) = 1.024 \cdot 10^4$$

$$f(\mathbf{m2}_0, \mathbf{m2}_1) = 1.147 \cdot 10^4$$

Пример 2: Определить размеры цилиндрического резервуара объемом 10 м^3 , обеспечивающие минимальную площадь поверхности резервуара для уменьшения металлоемкости при его изготовления. Считать, что стенка резервуара сделана из материала одинаковой толщины. Повторить вычисления при условии, что высота резервуара не может превышать $1,5 \text{ м}$.

Объем цилиндра:

$$V(D, h) := \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot h$$

Площадь поверхности цилиндра:

$$S(D, h) := \pi \cdot D \cdot h + 2 \cdot \frac{\pi \cdot D^2}{4}$$

Решение задачи минимизации без ограничений
размеров резервуара:

Начальные приближения	$D := 1$	$h := 1$
Ограничения	$V(D, h) = 10$	
Решатель	$\begin{bmatrix} D_{min} \\ h_{min} \end{bmatrix} := \text{minimize}(S, D, h) = \begin{bmatrix} 2.335 \\ 2.335 \end{bmatrix}$	

$$S(D_{min}, h_{min}) = 25.695$$

Решение задачи минимизации с ограничением по высоте резервуара:

Начальные приближения	$D := 1$	$h := 1$
Ограничения	$V(D, h) = 10$	$h < 1.5$
Решатель	$\begin{bmatrix} D_{min} \\ h_{min} \end{bmatrix} := \text{minimize}(S, D, h) = \begin{bmatrix} 2.913 \\ 1.5 \end{bmatrix}$	

$$S(D_{min}, h_{min}) = 27.063$$

Для решения задачи оптимизации необходимо записать математическую модель в виде функции одной или нескольких переменных. Функция должна возвращать используемый критерий оптимизации, для этого удобно использовать возможности программирования Mathcad (см. гл. 4). В связи с этим типовые примеры для раздела оптимизации будут рассмотрены в следующих главах данного пособия.

7. Определение условий фазового равновесия «пар – жидкость»

В химической промышленности достаточно распространены процессы разделения газовых и жидких смесей, такие как ректификация, абсорбция, адсорбция и т. д. При проектировании процессов разделения данных систем необходимо иметь данные о равновесных свойствах рассматриваемых смесей. Условия фазового равновесия для наглядности удобно представлять в виде фазовой диаграммы, которая описывает влияние температуры, давления и состава на вид и число фаз, которые могут сосуществовать при данных условиях. Число фаз определяется согласно правилу фаз Гиббса. Вид фаз, которые могут сосуществовать в конкретных условиях, зависит от химической природы компонентов. Представление фазового равновесия более удобно в графическом виде, чем в табличном, так как позволяет охватить взаимные связи между переменными.

В соответствии с правилом фаз Гиббса для любой термодинамически равновесной системы число параметров состояния C (степеней свободы), которые можно изменять, сохраняя число существующих фаз Φ неизменным, определяется выражением

$$C = K - \Phi + N, \quad (7.1)$$

где K — число компонентов системы; N — число параметров состояния системы, имеющих одно и то же значение во всех фазах (обычно температура T и давление p , $N = 2$). Величина C определяет число параметров состояния, которые нужно задать для однозначного определения состояния системы.

Из правила фаз Гиббса следует, что в однокомпонентной системе ($K = 1$) в однофазной области ($\Phi = 1$) состояние системы определяется двумя параметрами ($C = 2$), например T и p . Или другими словами, можно произвольно и одновременно изменять оба параметра до тех пор, пока система не окажется на одной из ограничивающих область линий фазового равновесия. На линиях фазового равновесия ($\Phi = 2$) состояние системы определяется одним параметром ($C = 1$). Таким образом, произвольно можно менять

только один из параметров, например p или T (если изменяется T , то p будет изменяться в соответствии с ходом кривой, и наоборот). В трехфазной области ($\Phi = 3$) число степеней свободы равно нулю ($C = 0$), что соответствует тройной точке, в которой ни один из параметров не может быть изменен, равновесное сосуществование трех фаз однокомпонентной системы возможно только при строго определенных значениях T и p , при изменении одного из состояний системы в тройной точке количество фаз уменьшится. Для любой системы число фаз максимально, когда $C = 0$. При увеличении числа компонентов K в системе растет число параметров состояния C , необходимых для однозначного определения состояния системы.

Для однокомпонентной системы в условиях равновесия двух фаз число степеней свободы равно единице. Соответственно, на двухкоординатной фазовой диаграмме условия фазового равновесия будут выглядеть в виде линии.

В качестве примера на рис. 7.1 представлена фазовая диаграмма и линии равновесия «пар – жидкость», «твердое тело – жидкость». Для двухкомпонентной системы при условиях фазового равновесия число степеней свободы равно двум. В этом случае представить условия фазового равновесия графически, с использованием двух координат, можно, только зафиксировав одну из характеристик системы.

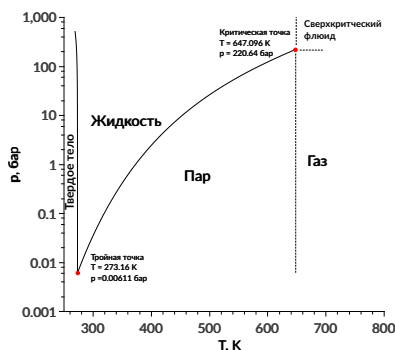


Рис. 7.1. Двухкоординатная фазовая диаграмма воды

Обычно используют следующие виды диаграмм (рис. 7.2):

- диаграмма $p - x, y$ строится при фиксированной температуре, и демонстрирует влияние давления и состава смеси на состояние фаз системы;
- диаграмма $T - x, y$ строится при фиксированном давлении, и демонстрирует влияние температуры и состава смеси на состояние фаз системы;
- диаграмма $x - y$ демонстрирует зависимость между составами паровой и жидкой фаз.

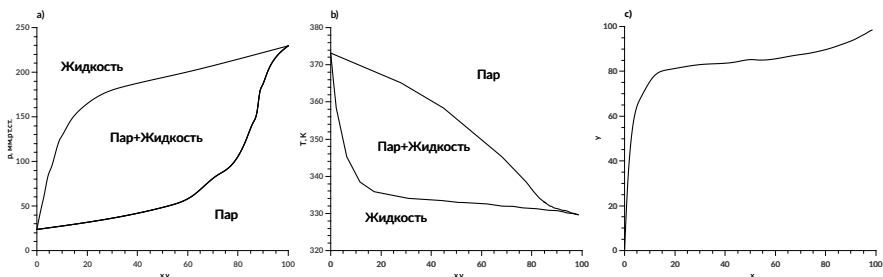


Рис. 7.2. Фазовые диаграммы смеси «ацетон – вода»: а – $p - x, y$ при $T = 298 \text{ K}$; б – $T - x, y$ при $p = 760 \text{ мм рт. ст.}$; в – $y - x$ при $p = 760 \text{ мм рт. ст.}$

Для технических расчетов наиболее важной является диаграмма $T - x, y$ — зависимость температур кипения жидкости и конденсации паров от составов жидкой и паровой фаз, так как процессы перегонки в промышленных аппаратах протекают в изобарных условиях.

Для проведения расчетов использование данных о фазовом равновесии в графическом виде не всегда удобно, особенно для многокомпонентных смесей. В этой связи условия фазовых равновесий удобно представлять в виде системы уравнений, решение которой позволит определить искомые параметры равновесия.

Определение условий фазового равновесия

Условия равновесия двух фаз n -компонентной системы при заданной температуре T определяются следующей системой уравнений:

$$\begin{cases} T^I = T^{II} \\ p^I(T, x_1, x_2, \dots, x_{n-1}) = p^{II}(T, y_1, y_2, \dots, y_n - 1) \\ \mu_i^I(T, x_1, x_2, \dots, x_{n-1}) = \mu_i^{II}(T, y_1, y_2, \dots, y_n - 1) \quad i = 1..n, \end{cases} \quad (7.2)$$

где μ_i^I — химический потенциал (верхний индекс обозначает фазу, нижний — компонент); x — мольная доля компонента в жидкой фазе; y — мольная доля компонента в паровой фазе. Чтобы определить условия фазового равновесия, необходимо решить систему уравнений (7.2). Численное решение данной системы можно получить, если выражения для химического потенциала и давления представлены в явном виде. В однокомпонентном случае химический потенциал определяется следующим образом:

$$\int_{\mu^0}^{\mu} d\mu = \frac{1}{N} \int_{p^0}^p V dp, \quad (7.3)$$

где N — количество вещества; V — объем. Отсюда можно получить явный вид для химического потенциала, однако это возможно, только если известно уравнение состояния. В случае использования уравнения состояния идеального газа $pV = NRT$ выражение будет иметь вид

$$\mu(T, p) = \mu^0(T) + RT \ln(p), \quad (7.4)$$

где $\mu^0(T)$ — химический потенциал идеального газа при единичном давлении. В случае смеси выражение (7.4) будет иметь следующий вид:

$$\mu_i(T, p, x) = \mu_i^0(T) + RT \ln(p_i), \quad (7.5)$$

где $p_i = py_i$ — парциальное давление компонента i в газовой смеси.

Для систем, не подчиняющихся уравнению идеального газа, вводится понятие летучести (фугитивности):

$$f_i = p_i \gamma_{f_i}, \quad (7.6)$$

где γ_f — коэффициент летучести (фугитивности), который зависит от T , p и состава в случае смеси. Выражение для химического потенциала в этом случае запишется следующим образом:

$$\mu_i(T, p, x) = \mu_i^0(T) + RT \ln(f_i). \quad (7.7)$$

В случае идеального газа $\gamma_f = 1$. Выражения (7.4)–(7.7) записаны в случае, когда в качестве системы отсчета для химического потенциала выбрано состояние идеального газа $\mu^0(T)$, что не всегда удобно. Кроме того, коэффициент летучести (фугитивности) может быть определен, только если известно уравнение состояния реального вещества.

Для жидких смесей в качестве системы отсчета часто выбирают химический потенциал чистой жидкости при тех же p и T , что и смесь. В этом случае выражение химического потенциала для жидкой смеси запишется в виде

$$\mu_i(T, p, x) = \mu_i^0(T, p) + RT \ln(a_i), \quad (7.8)$$

где a_i — активность, величина, учитывающая концентрационную зависимость химического потенциала компонентов реального раствора:

$$a_i = \gamma_i x_i, \quad (7.9)$$

где γ_i — коэффициент активности компонента i , в случае идеального раствора $\gamma_i = 1$.

Необходимо отметить, что стандартная часть химического потенциала (первое слагаемое) не зависит от концентрации (см. уравнения (7.4)–(7.7)), концентрационная зависимость учитывается вторым слагаемым.

Теперь первое уравнение условий фазового равновесия «пар – жидкость» (7.2) можно записать в виде

$$\mu_i^0(T) + RT \ln(f_i) = \mu_i^0(T, p) + RT \ln(a_i), \quad (7.10)$$

откуда после преобразований можно получить следующее выражение, связывающее концентрации i -го компонента в фазах:

$$y_i = \frac{f_i^0 \gamma_i x_i}{\gamma_{fi} p}, \quad (7.11)$$

где f_i^0 — летучесть (фугитивность) чистого компонента i при заданных T и p . По правилу фаз Гиббса n -компонентная двухфазная система имеет n степеней свободы:

$$C = K - \Phi + 2 = n - 2 + 2 = n.$$

Для n независимых параметров, полностью определяющих состояние двухфазной системы, обычно выбирают $n-1$ концентраций в жидкой фазе и p или T .

Следовательно, для определения состава паровой фазы и p достаточно системы, состоящей из n уравнений вида (7.11), определяющих концентрации в паровой фазе, дополненной выражением

$$\sum_{i=1}^n y_i = 1. \quad (7.12)$$

Данная система уравнений может быть упрощена, если принять:

- что паровая фаза подчиняется уравнению состояния идеального газа, т. е. $\gamma_{f_i} = 1$;
- при небольших давлениях значение летучести близко к давлению насыщенных паров чистого компонента $f_i^0 \approx p_i^0(T)$.

В итоге получим

$$y_i = \frac{p_i^0(T) \gamma_i x_i}{p}. \quad (7.13)$$

Систему уравнений (7.13) необходимо дополнить зависимостью коэффициента активности γ_i от T , p и состава, а также зависимостью давления насыщенных паров чистых компонентов от температуры $p_i^0(T)$.

Для случая идеальной смеси ($\gamma_i = 1$), находящейся в равновесии с идеальным паром, система (7.13) сводится к известному закону Рауля:

$$p_i = p_i^0(T) x_i. \quad (7.14)$$

Общее давление для идеальной смеси в этом случае запишется в виде

$$p = \sum_{i=1}^n p_i = \sum_{i=1}^n p_i^0(T) x_i. \quad (7.15)$$

Модели для определения давления насыщенных паров чистых компонентов

Для определения давления насыщенных паров чистых жидкостей используют различные корреляции:

$$\left. \begin{array}{ll} \text{Клапейрона} & \ln(p_i^0(T)) = A - \frac{B}{T}; \\ \text{Антуана} & \ln(p_i^0(T)) = A - \frac{B}{T + C}; \\ \text{Риделя} & \ln(p_i^0(T)) = A - \frac{B}{T} + C \ln(T) + DT^2; \\ \text{Миллера} & \ln(p_i^0(T)) = A - \frac{B}{T} + CT + DT^3; \\ \text{Ренкина} & \ln(p_i^0(T)) = A - \frac{B}{T} + CT^2; \\ \text{Кеэгоу} & \ln(p_i^0(T)) = A + \frac{B}{T} + CT + DT^2; \\ \text{Реде} & \ln(p_i^0(T)) = \frac{AT}{T + B}. \end{array} \right\} \quad (7.16)$$

где A, B, C, D — параметры.

Решая систему уравнений (7.13) совместно с одним из выражений для давления насыщенных паров (7.16), можно определить условия фазового равновесия системы «пар – жидкость» для идеальной смеси, на основе которых можно построить соответствующие фазовые диаграммы. Алгоритм определения условий фазового равновесия «пар – жидкость» для идеальной смеси будет выглядеть следующим образом:

- при $T = \text{const}$: определяют давления насыщенных паров чистых компонентов по одному из представленных уравнений (7.16), через которые по выражению (7.15) при известных концентрациях в жидкой фазе рассчитывают p в системе, а далее по выражению (7.13) — концентрации компонентов в паровой фазе;
- при $p = \text{const}$: необходимо определить температуру системы T при фиксированной концентрации компонентов в жидкой фазе путем решения нелинейного уравнения для общего

давления в системе (7.15) с учетом выражения для давления насыщенных паров (7.16). Далее по выражению (7.13) определяют концентрации компонентов в паровой фазе.

Модели для определения коэффициента активности

Закон Рауля (7.14) достаточно хорошо описывает свойства лишь небольшого количества смесей, например смеси легких углеводородов. В действительности же для реальных систем парциальное давление будет отличаться от давления, определенного по закону Рауля (7.14), и определяться выражением

$$p_i = \gamma_i p_i^0(T) x_i. \quad (7.17)$$

Соответственно, общее давление системы запишется в следующем виде:

$$p = \sum_{i=1}^n p_i = \sum_{i=1}^n \gamma_i p_i^0(T) x_i. \quad (7.18)$$

В этом случае для расчета условий фазового равновесия, кроме давления насыщенных паров чистого компонента при заданной температуре ($p_i^0(T)$), необходимо определить коэффициенты активности γ_i в зависимости от температуры, давления и состава. Коэффициенты активности определяют по данным экспериментальных измерений фазового равновесия (p , T , x , y). При отсутствии этих экспериментальных данных коэффициенты активности также можно рассчитать, используя универсальные уравнения состояния, применимые как для жидкой, так и для паровой фазы. Однако в настоящее время подобные уравнения состояния охватывают лишь немногие группы веществ. Так, уравнения Соава и уравнения, аналогичные уравнению Бенедикта–Уэбба–Рубина, разработаны лишь для класса легких углеводородов и нескольких других газов. Поэтому для определения коэффициентов активности широко используют различные модели.

Для корреляции коэффициентов активности с составом смеси, давлением и температурой предложено много уравнений. Некоторые из них имеют более или менее разработанное теоретическое

обоснование, другие являются чисто эмпирическими. В настоящее время наиболее известны пять основных видов моделей коэффициентов активности (Маргулеса, ван Лаара, Вильсона, NRTL, UNIQUAC). Поскольку преимущества какого-либо одного метода не всегда явно выражены, на практике следует исходить из имеющегося опыта и аналогий. Также следует учитывать, что модели Маргулеса и ван Лаара не подходят для описания многокомпонентных смесей.

Рассмотрим для различных моделей выражения избыточной энергии Гиббса и коэффициентов активности для двухкомпонентных смесей.

- Модель Маргулеса. Выражение избыточной энергии Гиббса для двухкомпонентной смеси:

$$\frac{G^{ex}}{RT} = x_1 x_2 (A_{21} x_1 + A_{12} x_2), \quad (7.19)$$

где A_{12} и A_{21} — параметры модели.

Выражения для коэффициентов активности:

$$\ln(\gamma_1) = (A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1)x_2^2, \quad (7.20)$$

$$\ln(\gamma_2) = (A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2)x_1^2. \quad (7.21)$$

- Модель ван Лаара. Выражение избыточной энергии Гиббса для двухкомпонентной смеси:

$$\frac{G^{ex}}{RT} = \frac{1}{\frac{1}{A_{12}x_1} + \frac{1}{A_{21}x_2}}, \quad (7.22)$$

где A_{12} и A_{21} — параметры модели.

$$\ln(\gamma_1) = A_{12} \left(\frac{A_{21}x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right)^2, \quad (7.23)$$

$$\ln(\gamma_2) = A_{21} \left(\frac{A_{12}x_1}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right)^2. \quad (7.24)$$

- Модель Вильсона. Выражение избыточной энергии Гиббса для двухкомпонентной смеси:

$$\frac{G^{ex}}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(\Lambda_{21}x_1 + x_2) \quad (7.25)$$

где $\Lambda_{12} = \frac{V_2^L}{V_1^L} \exp\left(-\frac{\lambda_{12}-\lambda_{11}}{RT}\right)$ и $\Lambda_{21} = \frac{V_1^L}{V_2^L} \exp\left(-\frac{\lambda_{21}-\lambda_{22}}{RT}\right)$; V_i^L — молярный объем чистого компонента i ; λ_{ij} — параметр, характеризующий силу взаимодействия компонентов i и j ($\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$).

В приведенных далее примерах можно использовать в качестве параметров Λ_{12} и Λ_{21} , и в данном случае коэффициент активности будет зависеть только от состава жидкой фазы:

$$\ln(\gamma_1) = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right), \quad (7.26)$$

$$\ln(\gamma_2) = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) + x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right). \quad (7.27)$$

- Модель NRTL (Non-Random Two-Liquid). Выражение избыточной энергии Гиббса для двухкомпонентной смеси:

$$\frac{G^{ex}}{RT} = x_1x_2 \left(\frac{\tau_{21}G_{21}}{x_1 + G_{21}x_2} + \frac{\tau_{12}G_{12}}{G_{12}x_1 + x_2} \right), \quad (7.28)$$

где $G_{12} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{12})$; $G_{21} = \exp(-\alpha_{21}\tau_{21})$; $\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT}$; $\tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT}$; g_{ij} — параметр взаимодействия между компонентами i и j ($g_{ij} = g_{ji}$); α_{ij} — параметр непроизвольности ($\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$). В предлагаемом примере в качестве параметров модели можно использовать τ_{12} , τ_{21} , α_{12} , в данном случае коэффициент активности будет зависеть только от состава жидкой фазы:

$$\ln(\gamma_1) = x_2^2 \left(\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right), \quad (7.29)$$

$$\ln(\gamma_2) = x_1^2 \left(\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right). \quad (7.30)$$

Рассмотрим методику определения параметров бинарного взаимодействия в изотермическом случае. В качестве исходной информации выступают экспериментальные данные для смеси о фазовом равновесии «пар – жидкость» (x, y, p, T). Процедура определения параметров модели включает следующие этапы:

1. При заданной температуре находят давления насыщенных паров чистых жидкостей $p_i^0(T)$, используя уравнения (7.16) Клайперона, Антуана, Риделя или др.
2. Для всех имеющихся экспериментальных данных рассчитывают коэффициенты активности по выражениям

$$\gamma_1 = \frac{y_1 p}{x_1 p_1^0(T)}, \quad (7.31)$$

$$\gamma_2 = \frac{y_2 p}{x_2 p_2^0(T)}. \quad (7.32)$$

3. По полученным значениям коэффициентов активности рассчитывают экспериментальное значение избыточной мольной энергии Гиббса G^E :

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 \ln(\gamma_1) + x_2 \ln(\gamma_2). \quad (7.33)$$

4. Используя выражения для избыточной мольной энергии Гиббса (выражения (7.19), (7.22), (7.25), (7.28)), подбирают такие параметры моделей, чтобы минимизировать расхождение между значениями, рассчитанными по данным выражениям и экспериментальными данными (7.33).

Для оценки точности полученных результатов обычно строят две диаграммы: $y - x$ и $p - x, y$ при некоторой постоянной температуре T . Процедура построения включает следующие этапы (на примере модели Маргулеса):

1. Используя уравнения (7.20) и (7.21), находят коэффициенты активности.
2. Для каждого выбранного значения x находят соответствующее значение p и y , используя выражения (7.18) и (7.13).
3. На основе полученных данных строят графические зависимости $y - x$ и $p - x$, y .

Вопросы для самоконтроля

1. Как формулируются условия фазового равновесия для многокомпонентных многофазных систем?
2. Как определяется число независимых параметров, полностью определяющих состояние системы?
3. Какие существуют типы диаграмм фазового равновесия?
4. Схемы расчета условий фазового равновесия при различных термодинамических условиях ($p - x$, y ; $T - x$, y).
5. В каких случаях применим закон Рауля?
6. Модели для вычисления коэффициентов активности.
7. Какие данные необходимы при определении параметров модели для описания коэффициентов активности.

Пример задания

1. По экспериментальным данным (из справочника теплофизических свойств чистых веществ³) получить описание зависимости давления насыщенных паров чистого компонента от температуры. Для бензола использовать уравнение Антуана $\ln(p_i^0(T)) = A - \frac{B}{T+C}$, для н-бутанола использовать уравнение Миллера $\ln(p_i^0(T)) = A - \frac{B}{T} + CT + DT^3$. На основе полученных уравнений и закона Рауля для смеси «бензол-н-бутанол»

³Варгафтик Н. Б. Указ. соч.

построить диаграммы $p-x$, y и $y-x$ равновесия «пар – жидкость» при температуре $45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Сравнить результаты, полученные по модели, с экспериментальными данными и сделать вывод о применимости модели.

2. Используя данные из предыдущего задания, построить диаграммы $T-x, y$ и $y-x$ при давлении 760 мм рт. ст. Сравнить результаты, полученные по модели, с экспериментальными данными⁴ и сделать вывод о применимости модели.
3. Используя данные из предыдущих заданий, определить параметры уравнения Вильсона для описания коэффициента активности. Используя найденные значения параметров, построить диаграммы $T-x$, y и $p-x, y$. Сравнить с результатом, полученным по уравнению Рауля.

⁴Коган, В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В. Равновесие между жидкостью и паром: справочное пособие: в 2 т. Т. 1. Экспериментальное исследование и проверка данных о равновесии между жидкостью и паром Москва: Наука, 1966. 648 с.

8. Определение фазовой диаграммы вещества на основе аналитического уравнения состояния

Аналитическое уравнение состояния представляет собой соотношение между давлением, температурой и мольным объемом. В настоящее время существует много различных форм такой связи. Одним из первых аналитических уравнений состояний, которое было предложено еще в XIX в., является уравнение Клапейрона–Менделеева:

$$pV = NRT, \quad (8.1)$$

где p — давление газа; T — абсолютная температура; V — объем, занимаемый газом; R — универсальная газовая постоянная; N — число молей газа. Данное уравнение называют также уравнением идеального газа.

Оказалось, что для большинства реальных газов, например CO_2 , N_2 , O_2 , данное уравнение хорошо описывало экспериментально наблюдаемые соотношения между p , V , T лишь при давлениях до нескольких атмосфер. Кроме того, уравнение (8.1) становится бесполезным при рассмотрении процесса сжижения паров. Идеальный газ остается газом при всех температурах, его объем можно уменьшать до бесконечно малой величины.

Иоханнес Дидерик Ван-дер-Ваальс (1837–1923) предложил модификацию уравнения идеального газа, учитывающую особенности реальных газов: влияние сил межмолекулярного взаимодействия и размеры молекул. Межмолекулярное притяжение уменьшает давление по сравнению с тем значением, которое оно имеет для идеального газа, так как силы притяжения между молекулами уменьшают скорость движения молекул, приближающихся к стенкам. Если p_{real} — давление реального газа, а p_{id} — соответствующее давление идеального газа, т. е. давление в отсутствие межмолекулярных сил притяжения, то $p_{\text{real}} = p_{\text{id}} + \delta p$, где δp — поправка, зависящая от плотности числа частиц ($\delta p = a \left(\frac{N}{V}\right)^2$). Объем, занимаемый молекулами, меньше объема контейнера, в который они заключены, так как размеры молекул конечны. Поправка к объему из-за размеров молекул, т. е. поправка на «исключенный объем»,

пропорциональна числу молекул, т. е. $V_{id} = V - bN$, где b — поправка на 1 моль. Модификация уравнения состояния идеального газа (8.1), учитывающая силы межмолекулярного взаимодействия, предложена Ван-дер-Ваальсом в 1873 г.:

$$\left(p + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - Nb) = NRT. \quad (8.2)$$

В этом уравнении постоянная a характеризует силы притяжения между молекулами, а постоянная b , пропорциональная размеру молекул, характеризует силы отталкивания, т. е. a и b отражают природу конкретного вещества.

При постоянной температуре T типичные $p - V$ -зависимости, называемые $p - V$ -изотермами, для уравнения состояния Ван-дер-Ваальса представлены на рис. 8.1

Уравнение Ван-дер-Ваальса свидетельствует о существовании критической температуры T_c : при $T < T_c$ это уравнение описывает кубическую кривую, имеющую два экстремума. В этой области существует фазовый переход «пар – жидкость». При приближении температуры к T_c эти два экстремума сближаются и, наконец, при $T = T_c$ сливаются, соответственно, перехода из газовой фазы в жидкую не происходит, различие между газом и жидкостью исчезает. При $T > T_c$ кривая $p - V$ всегда однозначна. Это говорит о том, что в этой области температур не существует перехода в жидкое состояние. Давление и объем, при которых исчезает различие между жидкостью и газом, называют критическим давлением p_c и критическим объемом V_c . Критические параметры p_c , V_c и T_c могут быть измерены экспериментально, и их значения для веществ приведены в справочниках. Критические параметры можно связать с параметрами Ван-дер-Ваальса a и b :

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}, \quad (8.3)$$

$$p_c = \frac{a}{27b^2}, \quad (8.4)$$

$$V_{mc} = 3b, \quad (8.5)$$

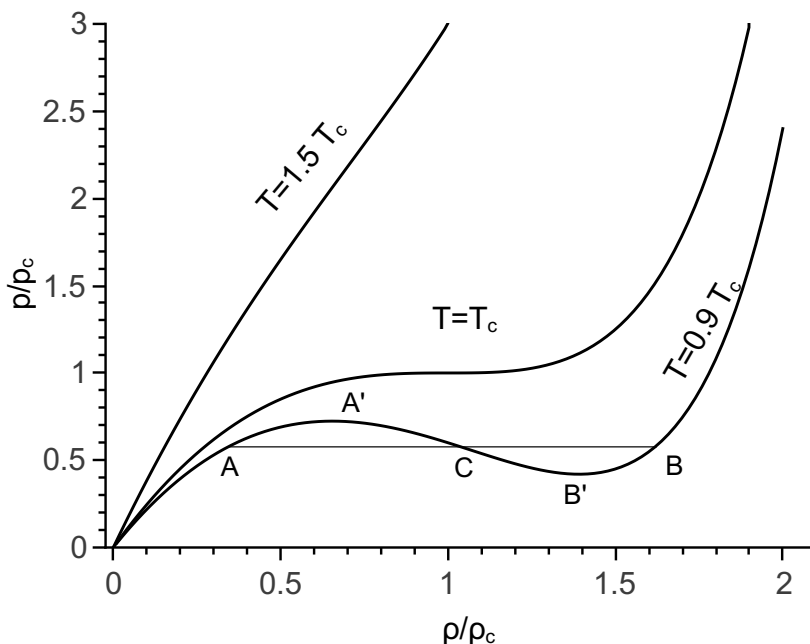


Рис. 8.1. Изотермы Ван-дер-Ваальса. При $T < T_c$ существует область $AA'SB'B$, в которой при заданном давлении p плотность ρ не определяется однозначно уравнением Ван-дер-Ваальса. В этой области газ превращается в жидкость

где V_{mc} — молярный критический объем. Значения постоянных a и b для многих газов приведены в справочной литературе⁵.

Так как для каждого газа существуют свои критические параметры p_c , V_c и T_c , то это позволяет ввести безразмерные переменные состояния:

$$T_r = \frac{T}{T_c}, \quad (8.6)$$

$$p_r = \frac{p}{p_c}, \quad (8.7)$$

⁵Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: справочное пособие / пер. с англ. под ред. Б. И. Соколова. Ленинград: Химия, 1982. 592 с.

$$V_{mr} = \frac{V_m}{V_{mc}}. \quad (8.8)$$

Если уравнение Ван-дер-Ваальса (8.2) записать в приведенном виде, то получится следующее универсальное уравнение, применимое для любых газов:

$$p_r = \frac{8T_r}{2V_{mr} - 1} - \frac{3}{V_{mr}^2}. \quad (8.9)$$

Уравнение (8.9) в большинстве случаев подтверждается экспериментально. Это означает, что приведенные давления всех газов имеют одно и то же значение при заданном приведенном объеме и приведенной температуре. Этот факт получил название закона соответственных состояний. Согласно этому закону предполагается, что приведенные свойства (приведенное свойство представляет собой отношение свойство / свойство в критической точке) всех газов и жидкостей по существу одинаковы.

В настоящее время существуют более точные уравнения состояния (Редлиха–Квонга, Бенедикта–Уэбба–Рубина и др.), но все же следует отметить, что уравнение Ван-дер-Ваальса до сих пор полезно для создания хоть и приближенного, но простого аналитического представления о поведении реальных газов и жидкостей.

Наличие уравнения состояния для вещества позволяет производить расчеты термодинамических свойств вещества, в том числе и его фазовых диаграмм. Расчет диаграмм осуществляется из условий фазового равновесия, записанного для исследуемой системы. Например, для однокомпонентной двухфазной системы, находящейся при заданной температуре T , эти условия имеют вид

$$\begin{cases} T^I = T^{II}, \\ p^I(T, \rho) = p^{II}(T, \rho), \\ \mu^I(T, \rho) = \mu^{II}(T, \rho), \end{cases} \quad (8.10)$$

где μ — химический потенциал; ρ — плотность, верхними индексами обозначены номера равновесных фаз. Численный алгоритм решения данной системы уравнений заключается в определении плотностей паровой и жидкой фаз, обеспечивающих равенство при

заданной температуре давлений и химических потенциалов. Соответственно, для реализации данного алгоритма необходимо иметь соответствующие выражения для давления и химического потенциала.

Давление в системе определяется использованием соответствующего уравнения состояния вещества (например, уравнения (8.2)). Химический потенциал термодинамически связан с давлением и, следовательно, с уравнением состояния:

$$\int_{\mu^0}^{\mu} d\mu = \frac{1}{N} \int_{p^0}^p V dp, \quad (8.11)$$

откуда можно получить явное выражение для химического потенциала, которое для систем, не подчиняющихся уравнению состояния идеального газа, запишется в виде

$$\mu(T, p) = \mu^0(T) + RT \ln(f) = \mu^0(T) + RT \ln(p\gamma_f), \quad (8.12)$$

где $f = p\gamma_f$ — фугитивность (летучесть) для чистого вещества (γ_f — коэффициент фугитивности).

Коэффициент фугитивности для чистого вещества γ_f зависит от температуры и давления (а также еще и от состава в случае смеси) и может быть определен через уравнение состояния вещества. Выражение для коэффициента фугитивности чистого вещества имеет следующий вид:

$$\ln(\gamma_f) = (Z_V - 1) - \int_{\infty}^V \frac{Z_V - 1}{V} dV - \ln(Z_V), \quad (8.13)$$

где Z_V — коэффициент сжимаемости, характеризующий отклонение от идеального газа:

$$Z_V = \frac{pV}{NRT}. \quad (8.14)$$

Для идеального газа $Z_V = 1$. Для реальных газов Z_V обычно меньше единицы, за исключением области очень высоких температур и давлений. Для жидкости коэффициент сжимаемости обычно много меньше единицы.

Коэффициент фугитивности для вещества получается подстановкой соответствующего уравнения состояния (например, уравнения (8.2)) в выражение (8.13) с учетом (8.14). Само выражение (8.13) справедливо для любых веществ.

Вопросы для самоконтроля

1. Что понимают под уравнением состояния?
2. В чем отличие уравнения Ван-дер-Ваальса от уравнения Клапейрона–Менделеева?
3. Как формулируются условия фазового равновесия однокомпонентной системы?
4. Что такое критическая точка на диаграмме состояния вещества?

Пример задания

С помощью аналитического уравнения состояния Ван-дер-Ваальса (8.2) произвести расчеты фазовой диаграммы вещества и давления насыщенных паров согласно своему варианту (табл. 8.1). Сравнить графически результаты расчета с экспериментальными данными.

Уравнение Ван-дер-Ваальса в переменных плотности и температуры имеет вид

$$p(\rho, T) = \frac{\rho RT}{1 - \rho b} - a\rho^2,$$

где a и b — коэффициенты, которые определяются следующим образом:

$$a = \frac{9RT_c}{8\rho_c},$$

$$b = \frac{1}{3\rho_c}.$$

Коэффициент фугитивности в переменных плотности и температуры запишется в виде

$$\ln(\gamma_f) = Z_V(\rho, T) - 1 + \int_0^\rho \frac{Z_V(\rho, T)}{\rho} d\rho - \ln(Z_V(\rho, T)),$$

где $Z_V(\rho, T) = p/\rho RT$ — коэффициент сжимаемости.

Таблица 8.1

Свойства веществ в критической точке

№ п/п	Вещество	M , $\frac{\text{г}}{\text{моль}}$	T_c , К	p_c , атм	V_c , $\frac{\text{см}^3}{\text{моль}}$	$T_{\text{тр}}$, К
1	Аргон (Ar)	39,948	150,8	48,1	74,9	83,81
2	Неон (Ne)	20,183	44,4	27,2	41,7	24,66
3	Криптон (Kr)	83,8	209,4	54,3	91,2	115,78
4	Кислород (O ₂)	31,999	154,6	49,8	73,4	54,36
5	Азот (N ₂)	28,013	126,2	33,5	89,5	63,15
6	Ксенон (Xe)	131,3	289,7	57,6	118	161,36
7	Метан (CH ₄)	16,043	190,6	45,4	99	90,7
8	Хлор (Cl ₂)	70,906	417	76	124	172,17
9	Оксид углеро- да (CO)	28,011	132,9	34,5	93,1	68
10	Диоксид угле- рода (CO ₂)	44,01	304,2	72,8	94	216,55

9. Проектный и поверочный расчеты абсорбера

Абсорбцией называется избирательное поглощение компонентов паровых или газовых смесей жидким поглотителем. Различают физическую абсорбцию и хемосорбцию.

При физической абсорбции растворение газа не сопровождается химической реакцией (или по крайней мере эта реакция не оказывает заметного влияния на процесс). В данном случае парциальное давление распределяемого компонента в газовой фазе превышает равновесное, и его поглощение происходит до тех пор, пока его парциальное давление в газовой фазе не будет выше равновесного давления над раствором. Физическая абсорбция обычно обратима. На этом свойстве абсорбционных процессов основано выделение поглощенного газа из раствора — процесс десорбции.

При хемосорбции абсорбируемый компонент связывается в жидкой фазе в виде химического соединения. Химическая реакция может быть как обратимой, так и необратимой. При необратимой реакции равновесное давление компонента над раствором становится близким к нулю и, соответственно, возможно его более полное извлечение из газовой фазы. При обратимой реакции давление компонента над раствором будет больше, чем при необратимой реакции, но меньше, чем в случае процесса физической абсорбции.

Участвующие в процессе абсорбции рабочие агенты имеют следующие названия: абсорбтив — распределяемый компонент газовой фазы, переходящий в жидкую; инерт (инертный газ) — компонент газовой смеси, не переходящий границу раздела фаз; абсорбент — жидкий поглотитель.

При абсорбционных процессах массообмен происходит на поверхности соприкосновения фаз. Поэтому абсорбционные аппараты должны иметь развитую поверхность соприкосновения между газом и жидкостью. Абсорбционные аппараты подразделяют на две группы:

- аппараты с непрерывным контактом фаз;
- аппараты со ступенчатым контактом фаз.

В промышленности наибольшее распространение получили насадочные абсорберы, относящиеся к первой группе. В насадочных аппаратах жидкость стекает по поверхности загруженной в абсорбер насадки из тел различной формы (кольца, кусковой материал и т. д.). Для данных аппаратов поверхность контакта определяется геометрической поверхностью элементов насадки и гидродинамическим режимом работы колонны.

В насадочной колонне контакт фаз осуществляется непрерывно. Данное обстоятельство приводит к необходимости использования для математического описания насадочных колонн дифференциальных уравнений, определяющих изменение концентрации распределяемого компонента в потоках по высоте колонны. Это, соответственно, позволяет определить изменение движущей силы процесса по высоте аппарата.

Математическое описание процесса физической абсорбции одного компонента в предположении, что движение потоков газа и жидкости описываются гидродинамическими моделями идеального вытеснения, будет состоять из системы двух дифференциальных уравнений, определяющих распределение его концентрации в потоках газа и жидкости. Для расчетов

систему координат удобно расположить в верхней части аппарата (рис. 9.1), так как в этом случае известны граничные условия: конечная концентрация абсорбтива в газе (степень извлечения задается в исходных данных); начальная концентрация абсорбтива в абсорбенте (принимается равной нулю или задается в исходных данных). В этом случае уравнения материального баланса по рас-

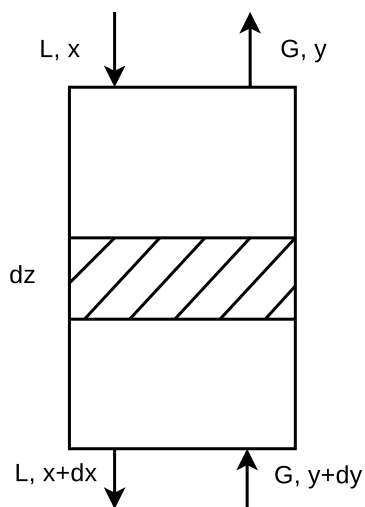


Рис. 9.1. Схема проведения процесса абсорбции (противоточная)

пределяемому компоненту для элементарного объема запишутся следующим образом:

$$L\bar{X} - L(\bar{X} + d\bar{X}) + K_y a(\bar{Y} - \bar{Y}^*(\bar{X}))Sdz = 0, \quad (9.1)$$

$$G(\bar{Y} - d\bar{Y}) - K_y a(\bar{Y} - \bar{Y}^*(\bar{X}))Sdz - G\bar{Y} = 0, \quad (9.2)$$

где G , L — массовый расход инертного носителя и абсорбента соответственно; \bar{Y} , \bar{X} — относительные массовые концентрации абсорбтива в газовой [кг А/кг В] и жидкой фазах [кг А/кг С] соответственно (А — абсорбтив; В — инертный газовый носитель; С — абсорбент); \bar{Y}^* — равновесная концентрация абсорбтива в газовой фазе [кг А/кг В]; S — площадь поперечного сечения аппарата; a — удельная активная поверхность контакта фаз; K_y — поверхностный коэффициент массопередачи. Таким образом, математическая модель процесса физической абсорбции одного компонента запишется в следующем виде:

$$\begin{cases} \frac{d\bar{X}}{dz} = \frac{S}{L} K_y a(\bar{Y} - \bar{Y}^*(\bar{X})) \\ \frac{d\bar{Y}}{dz} = \frac{S}{G} K_y a(\bar{Y} - \bar{Y}^*(\bar{X})) \end{cases}. \quad (9.3)$$

В случае процесса хемосорбции химическая реакция, сопровождающая процесс абсорбции, может оказывать существенное влияние на кинетику процесса. При этом скорость процесса абсорбции определяется не только интенсивностью массопереноса, но и скоростью протекания химической реакции. Если реакция идет в жидкой фазе, то часть газообразного компонента переходит в связанное состояние. При этом концентрация свободного (т. е. не связанного химически) компонента в жидкости снижается, что приводит к увеличению движущей силы процесса и, соответственно, к ускорению процесса абсорбции. В общем случае скорость хемосорбции зависит как от скорости реакции, так и от скорости массопереноса между фазами. В зависимости от того, какая скорость определяет общую скорость процесса переноса массы, различают следующие области процессов хемосорбции:

- кинетическую — скорость химического взаимодействия меньше скорости массопереноса, и поэтому лимитирует скорость всего процесса;

- диффузионную – лимитирующей является скорость диффузии компонентов в зоне реакции, зависит от гидродинамических условий в системе и физических свойств;
- смешанную (диффузионно-кинетическая) – скорости химической реакции и массопередачи соизмеримы.

При моделировании процесса хемосорбции химическую реакцию можно учесть путем введения источника массы, который будет определять скорость образования или исчезновения компонента в элементарном объеме жидкой фазы. Обычно учет химической реакции осуществляется путем введения в математическую модель кинетического уравнения, определяющего скорость реакции. Если рассматривать химическую реакцию, протекающую в процессе хемосорбции, как элементарную:



где n — соответствующие химической реакции стехиометрические коэффициенты, то кинетическое уравнение будет выглядеть следующим образом:

$$r = k \bar{X}_A^{n_A} \bar{X}_B^{n_B}, \quad (9.5)$$

где \bar{X} — концентрации соответствующих компонентов. В случае если порядок реакции по каждому из компонентов равен единице ($n_A = n_B = 1$), кинетическое уравнение запишется в виде

$$r = k \bar{X}_A \bar{X}_B. \quad (9.6)$$

Данный вид уравнения справедлив, если проводить реакцию при близких концентрациях обоих компонентов. В процессах хемосорбции химически активные поглотители применяют большей частью в виде растворов, состоящих из инертной жидкости (растворителя) и активной части, причем активная часть находится в избытке относительно поглощаемого компонента. При проведении одной и той же реакции, но в условиях большого избытка одного из реагентов концентрация вещества, находящегося в избытке, практически не изменяется (т. е. можно считать $\bar{X}_B = const$) и может быть включена в константу скорости. Кинетическое уравнение

в этом случае принимает вид

$$r = k' \bar{X}_A, \quad k' = k \bar{X}_B. \quad (9.7)$$

Уравнение материального баланса в случае хемосорбции, соответственно, можно записать в виде

$$L \bar{X} - L(\bar{X} + d\bar{X}) + K_y a(\bar{Y} - \bar{Y}^*(\bar{X})) S dz - k' \bar{X} = 0, \quad (9.8)$$

$$G(\bar{Y} - d\bar{Y}) - K_y a(\bar{Y} - \bar{Y}^*(\bar{X})) S dz - G \bar{Y} = 0. \quad (9.9)$$

Отсюда математическая модель процесса хемосорбции одного компонента запишется следующим образом:

$$\begin{cases} \frac{d\bar{X}}{dz} = \frac{S}{L} K_y a(\bar{Y} - \bar{Y}^*(\bar{X})) - k' \bar{X} \\ \frac{d\bar{Y}}{dz} = \frac{S}{G} K_y a(\bar{Y} - \bar{Y}^*(\bar{X})) \end{cases}. \quad (9.10)$$

Что касается константы скорости химической реакции, то она зависит от температуры и может быть определена по уравнению Аррениуса:

$$k = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}}, \quad (9.11)$$

где k_0 — предэкспоненциальный множитель; E_a — энергия активации; R — универсальная газовая постоянная; T — температура.

Эффективность работы абсорбера как аппарата для поглощения компонента газовой смеси оценивают с помощью ряда параметров, основным из которых является степень извлечения компонента. Достижимая степень извлечения зависит от технологического режима и совершенства как самого процесса, так и его аппаратного оформления. Степень извлечения можно выразить посредством коэффициента извлечения исходя из начальной и конечной концентраций, представляющего собой отношение количества поглощенного компонента к количеству, которое было бы поглощено при наиболее полном извлечении:

$$\phi = \frac{\bar{Y}_н - \bar{Y}_к}{\bar{Y}_н - \bar{Y}^*(\bar{X}_н)}, \quad (9.12)$$

Другими словами, он показывает количество поглощенного компонента к теоретическому, достигаемому в условиях равновесия между уходящим из абсорбера газом и вводимым абсорбентом. При полном извлечении $\bar{Y}_K = 0$, $\phi = 1$ (при $\bar{X}_H = 0$), во всех остальных случаях $\phi < 1$.

При моделировании процессов химической технологии в зависимости от имеющейся входной и выходной информации, поставленных целей все решаемые задачи можно разделить на поверочные, проектные или проектно-поверочные.

Для проектной задачи требуется определить основные размеры аппарата (в случае процессов разделения это — число ступеней разделения, диаметр колонны, высота слоя насадки; в случае теплообменных процессов — поверхность теплообмена и т. д.) и режимные параметры процесса. Входная информация содержит данные о величине и составе входящих в аппарат потоков, а также ряд требований к выходящим потокам.

Для поверочной задачи требуется определить величину и состав выходящих из аппарата потоков при заданных входящих потоках, параметрах аппарата (геометрия, схема потоков и др.) и режимных параметрах процесса. Входная информация содержит основные размеры аппарата и параметры процесса, характеристики всех входящих потоков. Выходная информация — характеристики выходящих потоков.

Проектно-поверочный расчет объединяет в одном цикле проектный и поверочный расчеты.

В качестве примера приведем этапы расчета типового насадочного абсорбера. Исходными данными для проектирования являются: начальная концентрация поглощаемого компонента в газовой фазе y_H (% мол.), начальная концентрация поглощаемого компонента в абсорбенте x_H (% мол.), коэффициент поглощения ϕ , расход газа G ($\frac{\text{кг}}{\text{ч}}$), температура проведения процесса t ($^{\circ}\text{C}$), давление в абсорбере p (бар).

Расчет конечной концентрации поглощаемого компонента в газе из условия заданного значения коэффициента поглощения ϕ :

$$y_K = (1 - \phi)y_H. \quad (9.13)$$

Пересчет начальных и конечных концентраций в газовой и жидкой фазах в относительно массовые концентрации:

$$\bar{Y} = \frac{y}{1-y}. \quad (9.14)$$

По уравнению Генри рассчитывается коэффициент распределения:

$$m = \frac{y^*(x)}{x} = \frac{E}{p}, \quad (9.15)$$

где E — коэффициент Генри; p — давление в абсорбере. Значение константы Генри определяется исходя из температуры процесса по справочным данным.

Вычисление объемного расхода газовой фазы при заданных температуре и давлении:

$$\dot{V} = \frac{G}{\rho_y} = \frac{GTp_0}{\rho_{y0}T_0p}, \quad (9.16)$$

где индекс 0 соответствует нормальным условиям ($T_0 = 273,15$ К, $p_0 = 1,013 \cdot 10^5$ Па); $\rho_y = \frac{M}{22,4}$ — плотность газа при нормальных условиях; M — молярная масса газа.

Теоретический минимальный расход жидкой фазы определяется по материальному балансу при условии, что газовая и жидкая фазы снизу колонны находятся в равновесии:

$$L_{min} = \frac{G(\bar{Y}_H - \bar{Y}_K)}{\bar{Y}_H/m - \bar{X}_H}. \quad (9.17)$$

В реальном аппарате расход абсорбента принимают выше, чем теоретический:

$$L = L_{min}\psi, \quad (9.18)$$

где ψ — коэффициент избытка поглотителя. Рассчитывают фиктивную скорость захлебывания w_3 для газа по уравнению

$$\lg \left(\frac{w_3^2 \sigma \rho_y \mu_x^{0,16}}{g V_{св}^3 \rho_x} \right) = A - 1,75 \left(\frac{L}{G} \right)^{0,25} \left(\frac{\rho_y}{\rho_x} \right)^{0,125}, \quad (9.19)$$

где σ — удельная поверхность насадки; $V_{св}$ — свободный объем насадки; μ — динамический коэффициент вязкости; индексы x и y

соответствуют жидкой и газовой фазе; A — параметр, зависящий от типа насадки.

Рабочую скорость принимают ниже скорости захлебывания $w = (0,75 \div 0,9)w_3$ и исходя из этого определяют требуемый диаметр аппарата:

$$D = \sqrt{\frac{4\dot{V}}{\pi w}}. \quad (9.20)$$

По найденному значению подбирают ближайшее значение стандартного диаметра и проводят перерасчет фиктивной скорости для нового значения диаметра:

$$w = \frac{4\dot{V}}{\pi D^2}. \quad (9.21)$$

Далее определяют критерии Рейнольдса для газовой:

$$Re_y = \frac{4w\rho_y}{\sigma\mu_y} \quad (9.22)$$

и для жидкой фаз:

$$Re_x = \frac{4L}{S\sigma\psi\mu_x}, \quad (9.23)$$

где ψ — коэффициент смоченности насадки, при решении представленных далее примеров его значение можно брать равным единице.

Критерии Прандтля определяется по выражению

$$Pr_y = \frac{\mu_y}{\rho_y D_y}, \quad (9.24)$$

где D_y — коэффициент диффузии поглощаемого компонента в газе. Критерий Прадтля для жидкой фазы определяется так же, как и для газовой.

Критериальные уравнения при укладке насадки в навал для газовой фазы справедливы при значениях Re от 10 до 10000:

$$Nu_y = 0,407 Re_y^{0,655} Pr_y^{0,33}. \quad (9.25)$$

Для жидкой фазы

$$Nu_x = 0,0021 Re_x^{0,75} Pr_x^{0,5}. \quad (9.26)$$

Коэффициент массоотдачи в газовой фазе определяется по выражению

$$\beta_y = \frac{Nu_y D_y}{D}. \quad (9.27)$$

Для жидкой фазы:

$$\beta_x = \frac{Nu_x D_x}{\delta_{\text{пр}}}, \quad (9.28)$$

где $\delta_{\text{пр}} = \left(\frac{\mu_x^2}{\rho_x^2 g} \right)^{1/3}$ — приведенная толщина жидкой пленки.

Далее определяется величина коэффициента массопередачи:

$$K_y = \frac{1}{\frac{1}{\beta_y} + \frac{m}{\beta_x}}. \quad (9.29)$$

Полученное по выражению (9.29) значение коэффициента массопередачи используется в математической модели процесса физической (9.3) и химической (9.10) абсорбции.

Вопросы для самоконтроля

1. Процессы абсорбции и хемосорбции. Для решения каких практических задач применяют эти процессы?
2. Что такое процесс десорбции?
3. Как составляется материальный баланс процессов абсорбции и хемосорбции?
4. Дайте определение процесса массопередачи и коэффициента, характеризующего его скорость.
5. Что является движущей силой процесса абсорбции?
6. Как провести оценку эффективности работы абсорбера?

Пример задания

Выполнить проектный и поверочный расчеты абсорбера, заполненного контактными насадочными элементами, для процессов физической и химической абсорбции диоксида углерода из воздуха. Модель движения газовой и жидкой фаз в аппарате описывается моделью идеального вытеснения.

Исходные данные для расчета:

Абсорбтив: диоксид углерода CO_2 .

Абсорбент: физическая абсорбция — свежая вода; химическая абсорбция — свежий водный раствор моноэтаноламина (МЭА) $X_m = 0,152$ [кг МЭА/кг H_2O] (МЭА дан в избытке относительно CO_2).

Реакция между CO_2 и МЭА протекает по следующей схеме:



Константа скорости химической реакции:

$$k = 10^{11.07 - \frac{B}{T}},$$

где T — температура, К; B — параметр, равный 2600.

Начальная концентрация CO_2 в газе — 0,08 мас. доли.

Степень извлечения CO_2 — 95 %.

Скорость газа — 80 % от скорости захлебывания.

Доля активной поверхности насадки — 95 %.

Температура проведения процесса 15 °С.

Давление 7600 мм рт. ст.

Поверхностный коэффициент массопередачи $K = 0,001 \frac{\text{кг}}{\text{м}^2 \text{с}}$.

Расход инертного газового носителя $V_0 = 500 \frac{\text{м}^3}{\text{ч}}$.

Коэффициент избытка поглотителя $\phi = 1,2$.

Насыпная плотность насадки $\rho_n = 1300 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$.

По результатам расчета построить графические зависимости: кривые равновесия процесса абсорбции и изменения концентрации абсорбтива по высоте аппарата в газовой и жидкой фазах. Провести оценку эффективности работы абсорбера.

Задача оптимизации. Для случая физической абсорбции определить оптимальное значение расхода абсорбента при условии,

что затраты, связанные с количеством абсорбента (стоимость абсорбента, затраты на прокачку, регенерацию и т. д.), составляют 15 руб./кг, амортизация капитальных затрат (затраты на металл самого аппарата и насадочных элементов, перекачку газа и т. д.) составляют 150000 руб. на тонну насадки в год.

10. Моделирование процесса теплообмена

Практически ни одно производство в химической технологии не обходится без процессов теплообмена, когда необходимо осуществлять процессы нагрева, охлаждения, испарения или конденсации. Процесс теплообмена может рассматриваться индивидуально (в случае теплообменников) или в совокупности с процессами массообмена и химическими реакциями.

В зависимости от организации подвода или отвода тепла структура потока теплоносителей может описываться различными моделями. В связи с тем что модель идеального вытеснения имеет наибольшую движущую силу, в промышленности наибольшее распространение получили аппараты, наиболее близкие к данной структуре потока: кожухотрубчатые, «труба в трубе», пластинчатые и др. На рис. 10.1 представлена схема потоков в прямоточном теплообменнике.

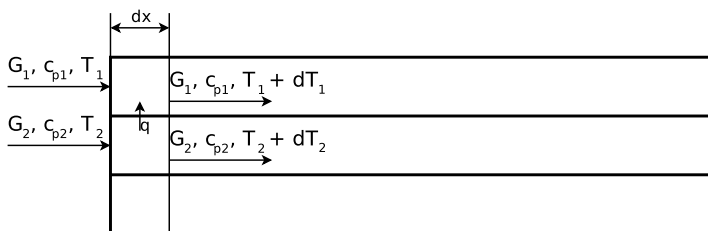


Рис. 10.1. Схема потоков в прямоточном теплообменнике типа «труба в трубе»

Модель идеального вытеснения

Для вывода уравнений модели идеального вытеснения запишем тепловой баланс холодного теплоносителя:

$$G_1 T_1 c_{p1} - G_1 c_{p1} (T_1 + dT_1) + q dF = 0, \quad (10.1)$$

где G — массовый расход теплоносителя; c_p — изобарная теплоемкость; q — тепловой поток; F — площадь поверхности теплообмена.

Поток тепла направлен от горячего теплоносителя к холодному, поэтому в выражении теплового баланса горячего теплоносителя он будет с отрицательным знаком:

$$G_2 T_2 c_{p2} - G_2 c_{p2} (T_2 + dT_2) - q dF = 0. \quad (10.2)$$

Поток тепла можно выразить уравнением теплопередачи:

$$q = K(T_2 - T_1), \quad (10.3)$$

где K — коэффициент теплопередачи. Расписывая площадь поверхности теплообмена через периметр сечения теплообмена P и длину элементарного объема dx как $dF = dxP$ с использованием выражения (10.3), уравнения (10.1) и (10.2) можно переписать в виде системы

$$\begin{cases} \frac{dT_1}{dx} = \frac{K(T_2 - T_1)P}{G_1 c_{p1}} \\ \frac{dT_2}{dx} = -\frac{K(T_2 - T_1)P}{G_2 c_{p2}} \end{cases} \quad (10.4)$$

В зависимости от поставленной задачи граничные условия могут задаваться по-разному. Обычно известны расходы теплоносителей и температуры на входе теплообменника. Таким образом, в случае прямоточного теплообменника для определения температур теплоносителя по длине теплообменника решается задача Коши.

Для противоточного теплообменника изменяется направление движения одного из теплоносителей. Таким образом, переписывая выражения тепловых балансов, можно записать следующую систему дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dT_1}{dx} = \frac{K(T_2 - T_1)P}{G_1 c_{p1}} \\ \frac{dT_2}{dx} = \frac{K(T_2 - T_1)P}{G_2 c_{p2}} \end{cases} \quad (10.5)$$

В случае противоточного теплообменника и известных входящих потоках теплоносителей необходимо решать краевую задачу.

Диффузионная модель

Рассмотрим теперь случай, когда движение теплоносителей описывается диффузионной моделью. Тогда в уравнении теплового баланса для элементарного объема необходимо учесть поток тепла, направленный вдоль оси трубы, вызванный обратным перемешиванием: $q_L = -D_L \frac{dT}{dx} \rho c_p$, где D_L — коэффициент обратного перемешивания. Для записи теплового баланса представленный поток необходимо умножить на площадь поперечного сечения потока S .

В случае прямотока тепловой баланс для первого теплоносителя запишется в виде

$$G_1 T_{1н} c_{p1} - G_1 c_{p1} T_1 + q dF - D_{L1} \frac{dT_1}{dx} \rho_1 c_{p1} S + D_{L1} \left(\frac{dT}{dx} + d \left(\frac{dT}{dx} \right) \right) \rho_1 c_{p1} S = 0. \quad (10.6)$$

По аналогии с выражениями (10.2)–(10.4) и выражением $G = wS\rho$ можно вывести систему дифференциальных уравнений второго порядка:

$$\begin{cases} \frac{dT_1}{dx} = \frac{D_{L1}}{w_1} \frac{d^2 T}{dx^2} + \frac{K(T_2 - T_1)P}{G_1 c_{p1}} \\ \frac{dT_2}{dx} = \frac{D_{L2}}{w_2} \frac{d^2 T}{dx^2} + \frac{K(T_1 - T_2)P}{G_2 c_{p2}} \end{cases}, \quad (10.7)$$

где w — средняя скорость теплоносителя.

Так как уравнения диффузионной модели являются дифференциальными уравнениями второго порядка, для решения системы (10.7) необходимо записать по два граничных условия для каждого уравнения. Обычно эти граничные условия имеют следующий вид (по Данквертсу):

- для теплоносителя 1

$$w_1(T_{1н} - T_1) = -D_{L1} \frac{dT_1}{dx} \quad \text{при} \quad x = 0,$$

$$\frac{dT_1}{dx} = 0 \quad \text{при} \quad x = L;$$

- для теплоносителя 2

$$w_2(T_{2н} - T_2) = -D_{L2} \frac{dT_2}{dx} \quad \text{при } x = 0,$$

$$\frac{dT_2}{dx} = 0 \quad \text{при } x = L,$$

где L — длина теплообменника. Особенностью получаемого решения с граничными значениями по Данквертсу является скачкообразное изменение температуры теплоносителя при его входе в аппарат, например для первого теплоносителя — от $T_{1н}$ до T_1 .

Модель идеального смешения

Согласно модели идеального смешения элементы потока, попадая в аппарат, моментально перемешиваются по всему объему. Выражение для модели идеального смешения можно получить из теплового баланса всего теплообменника:

$$G_1 T_{1н} c_{p1} - G_1 c_{p1} T_1 + qF = 0, \quad (10.8)$$

где $T_{1н}$ — температура на входе в теплообменник. Данное выражение аналогично записи теплового баланса для элементарного объема теплообменника (10.1). Подставляя в (10.8) выражение для теплового потока (10.3) и преобразуя, получим

$$T_1 - T_{1н} = \frac{K(T_1 - T_2)F}{G_1 c_{p1}}. \quad (10.9)$$

Ячеечная модель

Ячеечная модель представляет собой несколько последовательно соединенных ячеек идеального смешения. Для каждой из ячеек можно записать тепловой баланс и получить систему алгебраических уравнений. Пример алгебраической системы, когда обогрев

теплоносителя осуществляется конденсирующимся паром (температура второго теплоносителя постоянная и равная T_{vap}):

$$\begin{cases} Gc_p(T_1 - T_n) = K_1 \frac{F}{m} (T_{vap} - T_1) \\ Gc_p(T_2 - T_1) = K_2 \frac{F}{m} (T_{vap} - T_2) \\ \dots \\ Gc_p(T_m - T_{m-1}) = K_m \frac{F}{m} (T_{vap} - T_m) \end{cases}, \quad (10.10)$$

где m — количество ячеек; T_n — температура на входе в теплообменник.

Для решения описанных уравнений или систем уравнений необходимо вычислить значение коэффициента теплопередачи. Приведем последовательность расчета коэффициентов теплопередачи по критериальным уравнениям для теплообменника типа «труба в трубе».

Определяется усредненная по сечению скорость теплоносителей:

$$\bar{w} = \frac{G}{\rho S}, \quad (10.11)$$

где S — площадь поперечного сечения потока жидкости; ρ — плотность теплоносителя. Рассчитываются критерии:

- Рейнольдса:

$$Re = \frac{\bar{w} l \rho}{\mu}; \quad (10.12)$$

- Прандтля:

$$Pr = \frac{\mu c_p}{\lambda}; \quad (10.13)$$

- Грасгофа:

$$Gr = gl^3 \beta_p \rho^2 \frac{\Delta T}{\mu^2}, \quad (10.14)$$

где l — характерный геометрический размер аппарата; μ — коэффициент динамической вязкости теплоносителя; λ — коэффициент теплопроводности теплоносителя; β_p — коэффициент объемного расширения теплоносителя; ΔT — движущая сила теплоотдачи.

При расчете коэффициента теплоотдачи в трубах в качестве характерного геометрического размера при определении критериев подобия выступает эквивалентный диаметр $d_{\text{э}} = \frac{4S}{P}$, где S — площадь сечения; P — полный периметр сечения потока независимо от того, какая часть участвует в теплообмене.

Коэффициент теплоотдачи входит в выражение для критерия Нуссельта:

$$Nu = \frac{\alpha l}{\lambda}. \quad (10.15)$$

При определении коэффициента теплоотдачи критериальное уравнение представляют в виде функции

$$Nu = f(Re, Pr, Gr, \dots), \quad (10.16)$$

вид которой зависит от многих факторов: конструкции аппарата, скорости движения жидкости, фазового состояния теплоносителей, физико-химических свойств и т. д.

Для прямых труб круглого сечения критерий Нуссельта зависит от режима течения. Для турбулентного режима, когда $Re > 10000$, используется выражение

$$Nu = 0,021 Re^{0,8} Pr^{0,43} \left(\frac{Pr}{Pr_{\text{гр}}} \right)^{0,25}. \quad (10.17)$$

Для переходного и ламинарного режимов необходимо учитывать явление естественной конвекции, когда возникают дополнительные потоки за счет различной плотности вследствие неравномерного нагрева:

$$GrPr < 8 \cdot 10^5 \text{ и } Re < 2300:$$

$$Nu = 1,55 \left(RePr \frac{d_{\text{э}}}{2L} \right)^{1/3} \left(\frac{\mu}{\mu_{\text{гр}}} \right)^{0,14}, \quad (10.18)$$

где L — длина теплообменника.

$$GrPr < 8 \cdot 10^5 \text{ и } 2300 < Re < 10000:$$

$$Nu = (-6,1 + 4,75 \cdot 10^{-3} Re - 8,14 \cdot 10^{-8} Re^2) Pr^{0,43} \left(\frac{Pr}{Pr_{\text{гр}}} \right)^{0,25}. \quad (10.19)$$

$GrPr > 8 \cdot 10^5$ и $Re < 3500$:

$$Nu = 0,8 \left(RePr \frac{d_3}{L} \right)^{0,4} (GrPr)^{0,1} \left(\frac{\mu}{\mu_{гр}} \right)^{0,14}, \quad (10.20)$$

если $GrPr > 8 \cdot 10^5$ и $3500 < Re < 10000$,

$$Nu = 0,022 Re^{0,8} Pr^{0,4} \left(\frac{\mu}{\mu_{гр}} \right)^n, \quad (10.21)$$

где $n = 0,11$ — для холодного теплоносителя; $n = 0,25$ — для горячего теплоносителя. При расчете критериев Рейнольдса (10.12) и Прандтля (10.13) используются теплофизические свойства, которые зависят от температуры. Для выражений (10.17) и (10.19) свойства определяются при средней температуре потока $\bar{T} = \frac{T_n + T_k}{2}$, для выражений (10.18), (10.20), (10.21) — при средней температуре между ядром потока и температурой стенки $\frac{\bar{T} + \bar{T}_{гр}}{2}$. Для упрощения задачи не будет учитываться влияние температуры на свойства, это означает, что свойства в ядре потока и на границе будут одинаковыми ($Pr = Pr_{гр}$ и $\mu = \mu_{гр}$).

При расчете процесса теплоотдачи в кольцевом канале выражения для критерия Нуссельта будут различаться:

- турбулентный режим ($Re > 10000$):

$$Nu = 0,023 Re^{0,8} Pr^{0,4} \left(\frac{d_{вн}}{d_{н}} \right)^{0,45}, \quad (10.22)$$

где $d_{вн}$, $d_{н}$ — внутренний и наружный диаметр кольцевого сечения;

- переходный режим ($2300 < Re < 10000$):

$$Nu = 0,008 Re^{0,9} Pr^{0,43}; \quad (10.23)$$

- ламинарный режим ($Re < 2300$):

$$Nu = 0,15 (RePr)^{0,33} (GrPr)^{0,1} \left(\frac{Pr}{Pr_{гр}} \right)^{0,25}. \quad (10.24)$$

Коэффициент теплоотдачи определяется через критерий Нуссельта (10.15) по выражению

$$\alpha = \frac{Nu\lambda}{d_3}. \quad (10.25)$$

Искомый коэффициент теплопередачи через плоскую стенку определяется по выражению

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \sum \frac{\delta}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}}, \quad (10.26)$$

где δ — толщина стенки, разделяющей теплоносители; λ — коэффициент теплопроводности материала стенки, суммирование $\frac{\delta}{\lambda}$ проводится в случае, если стенка состоит из нескольких слоев различного материала.

Вопросы для самоконтроля

1. Записать выражение теплового баланса теплообменника типа «труба в трубе» при наличии тепловых потерь.
2. Как рассчитывается коэффициент теплопередачи?
3. Как определяется коэффициент теплоотдачи?

Пример задания

1. Рассчитать распределение температур теплоносителей в прямоточном теплообменнике типа «труба в трубе». Для обоих потоков теплоносителей использовать модель идеального вытеснения. Параметры теплообменника: длина 13,5 м, внутренний диаметр внешней трубы 32 мм, внутренний диаметр внутренней трубы 17,2 мм, толщина стенки $\delta_w = 4$ мм, теплопроводность материала стенки $\lambda_w = 453 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$. Горячий теплоноситель (обозначен индексом h) направляется во внутреннюю трубу и имеет следующие параметры: температура $T_h = 262$ °С, теплоемкость $c_{ph} = 3251 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{°С}}$, теплопроводность $\lambda_h = 0,446 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{°С}}$, плотность $\rho_h = 1392 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$, коэффициент вязкости $\mu_h = 4,767$ мПа · с, коэффициент термического

расширения $\beta_h = 0,000737^\circ\text{C}^{-1}$, расход $G_h = 2957,403 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$. Холодный теплоноситель (обозначен индексом c) направляется в кольцевое сечение и имеет следующие параметры: температура $T_c = 25^\circ\text{C}$, теплоемкость $c_{pc} = 2691 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}\cdot^\circ\text{C}}$, теплопроводность $\lambda_c = 0,150 \frac{\text{Вт}}{\text{м}\cdot^\circ\text{C}}$, плотность $\rho_c = 1488 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$, коэффициент вязкости $\mu_c = 6,355 \text{ мПа}\cdot\text{с}$, расход $G_c = 3211,48 \frac{\text{кг}}{\text{ч}}$.

2. Рассчитать распределение температуры теплоносителей вдоль поверхности теплообмена при изменении направления движения теплоносителей на противоточное. Коэффициент теплопередачи, свойства веществ и размеры теплообменника взять из первого задания.
3. Рассчитать распределение температуры теплоносителей вдоль поверхности теплообмена в теплообменнике, структура потоков в котором описывается ячеечной моделью. Количество ячеек для обоих теплоносителей $m = 3$. Коэффициент теплопередачи, свойства веществ и размеры теплообменника взять из первого задания.
4. Рассчитать распределение температуры теплоносителей вдоль поверхности теплообмена в теплообменнике, структура потоков в котором описывается диффузионной моделью. Коэффициенты обратного перемешивания для теплоносителей: $D_{L1} = 0,001$ и $D_{L2} = 0,002$. Коэффициент теплопередачи, свойства веществ и размеры теплообменника взять из первого задания.
5. Рассчитать площадь теплообмена для модели идеального смешения, необходимую для достижения температур на выходе из теплообменника таких же, как для модели идеального вытеснения (температуры взять из первого задания).
6. *Задача оптимизации.* Для первой задачи определить оптимальное значение диаметра внутренней трубы, чтобы добиться максимального значения коэффициента теплопередачи. Другие характеристики и свойства веществ оставить неизменными.

11. Моделирование реакций в реакторах с различной структурой потоков

Основными критериями эффективности проведения химических реакций являются конверсия и селективность. Конверсия (степень превращения) — это величина, характеризующая превращение сырья в результате реакции. Она представляет собой отношение общего количества исходного реагента, вступившего в реакцию m_A^R , к количеству реагента, взятого для проведения реакции m_A^0 :

$$\alpha_A = \frac{m_A^R}{m_A^0}. \quad (11.1)$$

В случае если в реакцию вступает несколько веществ, конверсию рассчитывают по наиболее ценному веществу.

Селективность — это отношение количества исходного реагента, расходуемого на целевую реакцию m_A^{Π} , к общему количеству реагента, пошедшего на реакцию m_A^R :

$$S_B = \frac{m_A^{\Pi}}{m_A^R}. \quad (11.2)$$

Выход реакции — отношение количества продукта m_B^{Π} к максимальному теоретически возможному количеству продукта m_B^{Max} :

$$\beta_B = \frac{m_B^{\Pi}}{m_B^{Max}}. \quad (11.3)$$

Значение теоретически максимального количества продукта рассчитывается из материального баланса при следующих условиях: скорость побочных реакций равна нулю, обратимые целевые реакции проходят до условий равновесия.

Выбор показателей (11.1)–(11.3) для оценки эффективности работы реактора связан со следующими критериями:

- в себестоимости процессов химического превращения стоимость сырья составляет порядка 50–60 %;

- энергетические затраты, связанные с нагревом, охлаждением, перемещением сырья и продуктов реакции, зависят от того, сколько сырья приходится возвращать на повторную переработку. При конверсии 100 % все сырье пропускается через реактор один раз, при меньшей конверсии часть сырья приходится снова возвращать в реактор;
- продукты реакции, выходящие из реактора, необходимо разделять, и для их разделения потребуется дополнительное оборудование, циклы «нагрев – охлаждение», «испарение – конденсация», а следовательно, дополнительные затраты энергии, а значит, и средств.

Селективность и конверсия подчиняются строгим законам, а именно законам химической термодинамики и кинетики. Это справедливо на этапе создания технологии. Однако когда мы говорим о проектировании аппаратов для реализации данных процессов, то на величину селективности, а особенно степени превращения, большое влияние оказывает структура потока в аппарате, характеризующаяся временем пребывания молекул вещества в реакторе. Значение среднего времени пребывания определяется из отношения объема реактора к объемному расходу поступающего вещества. В действительности же траектория движения элементов потока в аппарате может быть чрезвычайно сложной, что может приводить к существенным отклонениям времени пребывания конкретного элементарного объема от среднего значения. Структура потоков в аппарате зависит от конструкции реактора и гидродинамических условий.

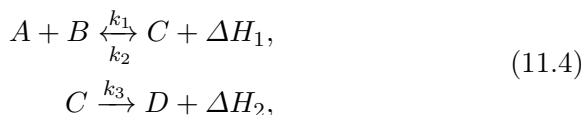
При математическом моделировании работы аппаратов используются различные модели структуры потоков, основными из которых являются следующие:

- модель идеального вытеснения;
- модель идеального смешения;
- диффузионная модель;
- ячеечная модель.

Необходимо отметить, что данные модели представляют собой упрощенную картину реальной структуры потоков в аппаратах, которая значительно сложнее. Например, многие химические реакции сопряжены с процессами теплообмена, которые вследствие неоднородности поля температур (наблюдаемой при теплообмене) дополнительно усложняют характер движения элементов потока, например, за счет конвективных токов, вызванных естественной конвекцией.

Изотермический реактор идеального вытеснения

Наибольшее распространение на производстве получили изотермические реакторы непрерывного действия. В них температура поддерживается на постоянном уровне как во времени, так и в пространстве, что обеспечивает постоянство константы скорости химической реакции (на оптимальном уровне) и, следовательно, упрощает задачу проведения процесса. Рассмотрим реактор данного типа, в котором протекают следующие реакции:



где k — константы скорости реакции. Математические модели аппаратов составляются на основе записи уравнений кинетики, материального и теплового балансов. В случае изотермического реактора тепловым балансом можно пренебречь. Для реактора данного типа математические модели для различных структур потока представлены в работе «Математическое моделирование химико-технологических процессов»⁶. Рассмотрим варианты идеализированных моделей реактора.

Изменением температуры можно пренебречь при малых значениях теплового эффекта реакций ($\Delta H_1 \approx 0$, $\Delta H_2 \approx 0$) или компенсации выделенного/поглощенного тепла за счет внешнего теп-

⁶Клинов А. В., Мухаметзянова А. Г. Математическое моделирование химико-технологических процессов: учеб. пособие. Казань: Изд-во КНИТУ, 2009. 144 с.

лообмена. В стационарных условиях изменение концентрации компонентов описывается уравнением

$$w \frac{dC_A}{dx} = i, \quad (11.5)$$

где w — скорость движения среды; C_A — концентрация компонента А; x — длина реактора; i — сток, или приход массы. В случае отсутствия межфазного массопереноса сток, или приход массы обуславливается только химической реакцией. Согласно приведенной схеме реакции компонент А участвует в 1-й и 2-й (обратной) реакциях. В первой реакции компонент А расходуется, следовательно, этот сток массы и скорость первой реакции будут со знаком «−». Обратная реакция увеличивает концентрацию компонента А, и скорость реакции запишем со знаком «+». Суммарное выражение изменения концентрации запишется в виде $i = -r_1 + r_2$.

Скорость реакции равна произведению константы скорости на концентрацию компонентов, вступающих в реакцию. Так, скорость первой реакции:

$$r_1 = k_1 C_A C_B. \quad (11.6)$$

Используя определение скорости $w = \frac{dx}{d\tau}$ и выражение (11.6), перепишем уравнение (11.5) для описания изменения концентрации в зависимости от времени пребывания компонента в реакторе τ :

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 C_A C_B + k_2 C_C. \quad (11.7)$$

Составляя аналогичные уравнения для остальных компонентов, получим систему дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 C_A C_B + k_2 C_C \\ \frac{dC_B}{d\tau} = -k_1 C_A C_B + k_2 C_C \\ \frac{dC_C}{d\tau} = k_1 C_A C_B - k_2 C_C - k_3 C_C \\ \frac{dC_D}{d\tau} = k_3 C_C \end{cases}. \quad (11.8)$$

В результате решения системы уравнений (11.8) получим концентрации каждого из компонентов в конкретный момент времени.

Полученные таким образом векторы решений будут представлять собой зависимость концентраций исходных компонентов и продуктов реакции от времени пребывания в аппарате.

Неизотермический реактор идеального вытеснения

В действительности реакций с нулевым тепловым эффектом практически не существует. Рассмотрим неизотермические реакторы на примере тех же реакций (11.4). Изменение температуры в реакторе идеального вытеснения определяется по выражению

$$w\rho c_p \frac{dT}{dx} = \sum q_i, \quad (11.9)$$

где q_i — подводимый или отводимый поток тепла. Суммарный поток тепла складывается из нескольких составляющих: подвода или отвода теплоты за счет теплоносителя (реакторы с рубашкой, змеевиком и т. д.) и теплового эффекта химических реакций.

В случае адиабатического реактора все тепло химической реакции идет на изменение температуры в реакторе. Поток тепла за счет первой реакции определяется по выражению

$$q_{r1} = r_1 \Delta H_1 = k_1 C_A C_B \Delta H_1. \quad (11.10)$$

По закону Гесса тепловой эффект второй реакции (обратной) будет равен $-\Delta H_1$. Используя определение скорости $w = \frac{dx}{d\tau}$ и выражения (11.10) и (11.9), изменение температуры во времени можно записать в виде

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{k_1(T) C_A C_B \Delta H_1 - k_2(T) C_C \Delta H_1 + k_3(T) C_C \Delta H_2}{\rho c_p}. \quad (11.11)$$

Данным выражением необходимо дополнить систему уравнений (11.8). Следует заметить, что в выражениях для неизотермического реактора константа скорости является функцией температуры и описываться уравнением Аррениуса:

$$k_i = k_{0i} \exp \left(\frac{-E_i}{RT} \right), \quad (11.12)$$

где k_0 — предэкспоненциальный множитель; E — энергия активации.

В случае подвода или отвода тепла в выражение (11.9) необходимо добавить член, описывающий тепловой поток:

$$q = K(T - T_T)P, \quad (11.13)$$

где K — коэффициент теплопередачи; P — периметр сечения поверхности теплопередачи; T_T — температура теплоносителя. Таким образом, изменение температуры в реакторе можно описать дифференциальным уравнением

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{k_1(T)C_A C_B \Delta H_1 - k_2(T)C_C \Delta H_1 + k_3(T)C_C \Delta H_2}{\rho c_p} + \frac{K(T_T - T)P}{\rho c_p} \quad (11.14)$$

Постоянство температуры теплоносителя возможно поддерживать за счет фазового перехода. Так, при обогреве реакционной смеси паром по всей длине реактора температура конденсата будет постоянной. В случае если температура теплоносителя изменяется по длине реактора, систему дифференциальных уравнений необходимо дополнить уравнением, описывающим изменение температуры теплоносителя. Например, если структура потока теплоносителя описывается моделью идеального вытеснения и потоки движутся прямотоком, то изменение температуры будет записано в виде

$$\frac{dT_T}{d\tau} = -\frac{K(T_T - T)P}{\rho_T c_{pT}}, \quad (11.15)$$

где индексы T обозначают свойства теплоносителя.

Изотермический реактор идеального смешения

В реакторе идеального смешения происходит мгновенное выравнивание полей концентрации и температуры. Уравнения для описания изменения концентрации во времени можно получить исходя из модели идеального вытеснения для соответствующей реак-

ции (11.8) с учетом постоянства концентрации компонентов и температуры в реакторе. Интегрируя уравнение при заданных начальных концентрациях C_{0i} , для рассматриваемой реакции получим систему алгебраических уравнений:

$$\begin{cases} \frac{C_A - C_{A0}}{\tau} = -k_1 C_A C_B + k_2 C_C \\ \frac{C_B - C_{B0}}{\tau} = -k_1 C_A C_B + k_2 C_C \\ \frac{C_C - C_{C0}}{\tau} = k_1 C_A C_B - k_2 C_C - k_3 C_C \\ \frac{C_D - C_{D0}}{\tau} = k_3 C_C \end{cases} \quad (11.16)$$

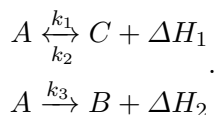
По результатам моделирования реакторов с различной структурой потока можно произвести расчеты показателей конверсии (11.1), селективности (11.2) и выхода реакции (11.3), на основе которых производится выбор оптимального типа реактора и условия проведения процесса.

Вопросы для самоконтроля

1. По каким критериям оценивается эффективность проведения химических реакций?
2. Какие факторы оказывают влияние на критерии эффективности проведения химических реакций?
3. Что понимают под структурой потока в аппарате?
4. Какие существуют модели структуры потока?
5. Как провести сравнение эффективности работы реакторов?

Пример задания

1. В реакторе идеального вытеснения протекает реакция



На вход реактора подается смесь при температуре $T = 299 \text{ K}$, теплоемкость смеси $c_p = 3330 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$, состав подаваемой смеси: $c_A = 18,1 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, $c_B = 0,3 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$. Параметры реакций: энергия активации $E_{a1} = 18,9 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, $E_{a2} = 27,3 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, $E_{a3} = 24,2 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, предэкспоненциальный множитель $k_{01} = 209$, $k_{02} = 2898$, $k_{03} = 677$, тепловой эффект $\Delta H_1 = -28,1 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, $\Delta H_2 = -26,4 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$.

Составить математическую модель изотермического реактора. Рассчитать распределение концентрации компонентов по времени. Рассчитать изменение конверсии по компоненту А, селективности и выхода по компоненту С.

2. По приведенным в первом задании данным составить математическую модель адиабатического реактора, рассчитать изменение концентрации и температуры во времени. Сравнить изменение концентрации компонентов, конверсии и селективности для адиабатического и изотермического реакторов от времени.
3. По приведенным в первом задании данным составить математическую модель реактора идеального смешения. Сравнить изменение во времени конверсии и селективности для модели идеального вытеснения и смешения.
4. *Задача оптимизации.* Для первого задания определить оптимальные размеры трубчатого реактора, обеспечивающего наибольшую концентрацию компонента С на выходе из реактора при объемном расходе исходной смеси $\dot{V} = 0,1 \frac{\text{м}^3}{\text{с}}$.

12. Моделирование процесса ректификации бинарной смеси в тарельчатой колонне

Разделение жидких смесей ректификацией на практически чистые компоненты или фракции различного состава является широко распространенным процессом химической технологии. Разделению подвергаются смеси, состоящие из компонентов с неограниченной и ограниченной взаимной растворимостью. Каждому классу этих смесей соответствуют характерные условия равновесия кипящей жидкой фазы и образующихся из нее паров, отображаемые диаграммами фазового равновесия «пар – жидкость».

При кипении жидкой смеси концентрация низкокипящих компонентов в образующихся парах больше, чем в жидкой фазе. При частичной конденсации образовавшейся паровой фазы конденсироваться в большей степени будут высококипящие компоненты, а остаток пара будет обогащен низкокипящими компонентами. Это позволяет разделить исходную жидкую смесь с любым числом компонентов на любое число фракций различных составов путем частичного испарения этой смеси и конденсации образующихся паров. Такой процесс называется дистилляцией, получаемые конденсаты — дистиллятами, а неиспарившаяся часть жидкой смеси — кубовым остатком.

Для более четкого разделения исходной жидкой смеси на узкие фракции или чистые компоненты прибегают к многократному чередованию процессов испарения и конденсации. Этот сложный процесс, называемый ректификацией, осуществляется в колонных аппаратах при противотоке жидкости и пара. Восходящий поток пара при каждом контакте со стекающей жидкой смесью обогащается низкокипящими компонентами за счет частичной конденсации высококипящих и частичного испарения низкокипящих компонентов. При достаточном числе таких контактов пар будет уходить из верхнего сечения колонны с преимущественным содержанием низкокипящих компонентов, а жидкость уйдет из нижнего сечения колонны с преимущественным содержанием высококипящих компонентов.

Процесс ректификации осуществляется в большинстве случаев

в противоточных колонных аппаратах с контактными элементами (насадки, тарелки). Схема типовой ректификационной установки непрерывного действия представлена на рис. 12.1.

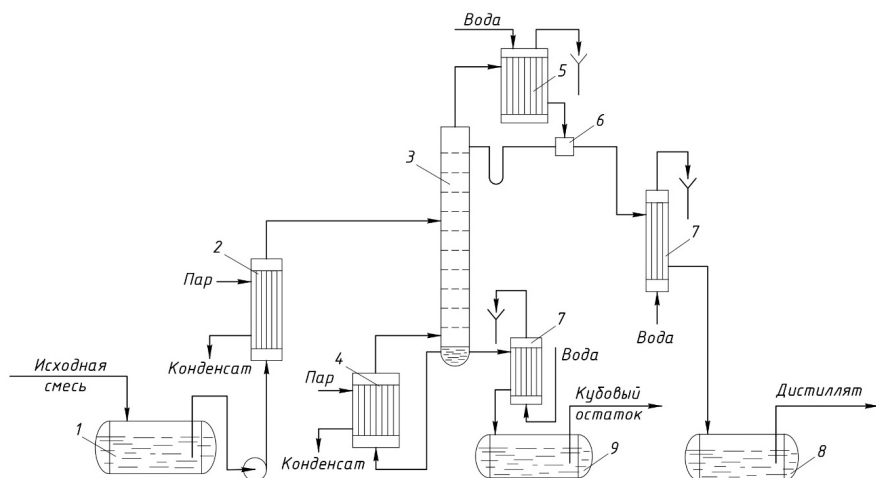


Рис. 12.1. Схема ректификационной установки непрерывного действия: 1 — емкость для исходной смеси; 2 — подогреватель; 3 — колонна; 4 — кипятильник; 5 — дефлегматор; 6 — делитель флегмы; 7 — холодильник; 8 — сборник дистиллята; 9 — сборник кубового остатка

Исходную смесь (питание) подают в то место ректификационной колонны 3, в котором состав жидкой фазы наиболее близок по составу к смеси, поступающей в колонну на разделение. Подача питания обеспечивает непрерывность проведения процесса ректификации. Место ввода исходной смеси, нагретой до температуры кипения в подогревателе 2, называют тарелкой питания или питательной тарелкой. Положение тарелки питания для ввода исходной смеси специально рассчитывается. Поток пара, поднимающегося по ректификационной колонне, поддерживается испарением кубовой жидкости в кипятильнике 4, а поток жидкости, стекающей по колонне сверху вниз, — флегмой, образующейся при конденсации выходящих из колонны паров в дефлегматоре 5. Отношение рас-

хода флегмы Φ к расходу отбираемого дистиллята D называют флегмовым числом R (т. е. $R = \frac{\Phi}{D}$).

Из всей схемы ректификационной установки (рис. 12.1) при моделировании процесса ректификации рассматриваются только сама ректификационная колонна 3, кипятильник 4 и дефлегматор 5. Данные аппараты оказывают влияние на ход процесса разделения. Остальное оборудование (в основном это теплообменники) определяется в последующем исходя из результатов расчета колонны. При технологическом расчете массообменных аппаратов должны быть определены их основные размеры: диаметр, характеризующий производительность аппарата, и рабочая высота, отражающая интенсивность протекающего в нем процесса.

Расчет диаметра аппарата производится по уравнению расхода:

$$Q = Sw_0, \quad (12.1)$$

где Q — объемный расход пара, скорость которого определяет площадь поперечного сечения колонны S ; w_0 — фиктивная скорость пара. Обычно нижняя часть ректификационной колонны работает при большем орошении по сравнению с верхней, поэтому иногда (для повышения эффективности работы верхней части) необходимо рассчитывать верхнюю и нижнюю части колонны отдельно.

Высота массообменного аппарата определяется в зависимости от того, является контакт фаз в нем непрерывным или ступенчатым. При непрерывном контакте фаз высоту аппарата можно найти на основе уравнения массопередачи или его модификации, выразив высоту аппарата с помощью единиц переноса.

Для расчета высоты аппарата через число ступеней в аппаратах со ступенчатым контактом фаз необходимое число ступеней определяется графическими или аналитическими методами. Графические методы имеют ограничения, так как они применимы только при расчете процесса бинарной ректификации. Аналитические методы применимы как в случае бинарной, так и в случае многокомпонентной ректификации.

Одним из аналитических методов расчета ректификационной колоны является метод расчета «от тарелки к тарелке», в котором последовательно определяются расходы материальных пото-

ков и их составы на каждой ступени разделения. В самом простом виде данный метод имеет следующие допущения:

- жидкость на тарелке полностью перемешана;
- молярные расходы пара и жидкости по высоте колонны не изменяются;
- в дефлегматоре и кипятильнике не происходит изменения соответственно состава пара и жидкости.

В результате сделанных допущений из уравнения материального баланса и массопереноса для каждого компонента на тарелке получают уравнения, устанавливающие зависимость между составами пара и жидкости, покидающими тарелку. Спецификой процесса ректификации является сопряженность процессов массо- и теплопереноса, что приводит к усложнению анализа и расчета данного процесса. Рассмотрим некоторые из них:

- иногда возможно существенное изменение физических свойств фаз по высоте колонны, что может повлиять не только на скорость массопереноса, но даже и на величину поверхности контакта фаз (ухудшение или улучшение смачиваемости насадки, изменение размеров пузырьков и т. д.). Последнее обстоятельство связано в основном с изменением поверхностного натяжения жидкости как следствие изменения ее состава и температуры;
- допущение при анализе и расчете ректификационных колонн равенства молярных теплот испарения компонентов иногда может дать достаточно большие отклонения. Анализ этих возможных эффектов следует проводить в каждом конкретном случае.

Вместе с тем следует отметить, что все названные эффекты обычно ускоряют процесс массопереноса. Поэтому при расчете процесса ректификации это, как правило, дает запас производительности и эффективности колонны.

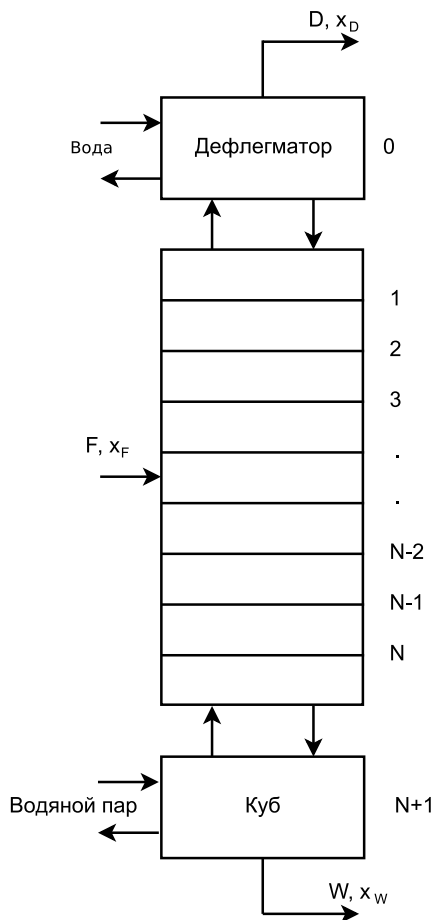


Рис. 12.2. Расчетная схема ректификационной колонны

Тарельчатые колонны относятся к аппаратам со ступенчатым контактом фаз, и для их расчета используют метод расчета «от тарелки к тарелке». Каждой тарелке присваивают порядковый номер, нумерацию ведут сверху вниз (рис. 12.2). При расчете ректификационной колонны необходимо учитывать дефлегматор и кипятильник, которым также присваивают номера: дефлегматору — нулевой; кипятильнику — $N+1$. При рассмотрении ректификационных колонн для разделения бинарной смеси применим односторонний расчет колонны (снизу вверх или сверху вниз).

На первом этапе оценки возможности проведения процесса разделения смеси используется метод теоретической тарелки. Полученные при этом результаты позволяют дать предварительную оценку необходимого количества ступеней разделения и определить основные режимные параметры проведения процесса (давление, флегмовое число и т. д.), в последующем эти результаты уточняются.

При рассмотрении ректификационной колонны в рамках метода теоретической тарелки основное влияние на точность расчета оказывает правильность определения условий фазового равновесия «пар — жидкость», рассмотренных в гл. 7.

При расчете процессов разделения для упрощения задачи перепад давления (гидравлическое сопротивление) по высоте ректификационной колонны принимают равным нулю. Таким образом, процесс разделения обычно моделируется при фиксированном давлении, а профиль температур по колонне определяется в ходе расчета исходя из состава смеси в колонне. В действительности же давление в кубе колонны всегда больше, чем вверху колонны, на величину ее гидравлического сопротивления.

Основное влияние температуры на равновесие «пар – жидкость» оказывается через давление паров чистых компонентов $p^0(T)$. Коэффициенты активности зависят как от температуры, так и от состава, и температурную зависимость коэффициентов активности можно считать слабо выраженной по сравнению с зависимостью давлений паров чистых жидкостей от температуры. Для типовой смеси подъем температуры на 10 °С приводит к возрастанию давлений паров чистых жидкостей в 1,5–2 раза, а изменение коэффициентов активности составит несколько процентов, т. е. величину, которая часто меньше погрешности эксперимента. Таким образом, если не происходит сильного изменения температуры, часто при расчетах равновесия «пар – жидкость» можно пренебречь влиянием температуры на избыточную мольную энергию Гиббса G^E .

Таким образом, на достоверность моделирования процесса разделения значительное влияние оказывает правильность определения температуры на каждой ступени контакта фаз.

В общем виде математическая модель процесса разделения, протекающего на N -й ступени (рис. 12.2), запишется в виде

$$\begin{cases} E = \frac{y_{N+1} - y_N}{y_{N+1} - y^*(x_N)} \\ L(x_{N-1} - x_N) = G(y_N - y_{N+1}) \end{cases}, \quad (12.2)$$

где E — коэффициент полезного действия (или эффективности) по Мэрфри; L , G — мольные расходы жидкой и паровой фаз по высоте колонны соответственно; y^* — равновесная концентрация в паровой фазе. Данную модель необходимо дополнить уравнением, опреде-

ляющим равновесные концентрации компонентов в паре:

$$y_i^* = \frac{p_i^0 \gamma_i x_i}{p}, \quad (12.3)$$

и выражениями для определения давления паров чистых компонентов $p_i^0(T)$ и коэффициентов активности $\gamma_i(x, T)$.

Для решения системы уравнений (12.2) необходимо определить мольные расходы паровой и жидкой фаз по высоте колонны. Для этого первоначально необходимо из материального баланса определить расходы дистиллята (D) и кубового остатка (W):

$$W = \frac{F(x_D - x_F)}{x_D - x_W}, \quad (12.4)$$

$$D = F - W, \quad (12.5)$$

где индексами D , W , F обозначены составы дистиллята, кубового остатка и исходной смеси соответственно.

Рабочее флегмовое число определяется исходя из минимального флегмового числа:

$$R_{min} = \frac{x_D - y_F^*}{y_F^* - x_F}. \quad (12.6)$$

Предложено несколько вариантов определения флегмового числа исходя из минимизации затрат на проведение процесса. Одним из наиболее простых способов является использование коэффициента избытка флегмы β :

$$R = R_{min} \beta. \quad (12.7)$$

Всю колонну можно разбить на две части, разделяемые тарелкой питания. В верхней части поток жидкой фазы будет равен

$$L_B = DR \frac{M_B^x}{M_D}, \quad (12.8)$$

в нижней —

$$L_H = DR \frac{M_H^x}{M_D} + F \frac{M_H^x}{M_F}. \quad (12.9)$$

В верхней части поток газовой фазы равен

$$G_{\text{в}} = D(R + 1) \frac{M_{\text{в}}^y}{M_D}, \quad (12.10)$$

в нижней —

$$G_{\text{н}} = D(R + 1) \frac{M_{\text{н}}^y}{M_D}, \quad (12.11)$$

где M — молекулярные массы смеси, нижние индексы «в» и «н» обозначают средние значения в верхней и нижней части соответственно, верхние индексы x и y обозначают фазу.

Вопросы для самоконтроля

1. Что понимается под процессом ректификации, в чем его отличие от дистилляции?
2. Что такое флегмовое число и каково его влияние на процесс разделения?
3. Что называется теоретической тарелкой?
4. Что такое эффективность по Мэрффри и как она влияет на высоту ректификационной колонны?
5. Какие допущения используются при расчете процесса ректификации?

Пример задания

Рассчитать тарельчатую ректификационную колонну непрерывного действия, предназначенную для разделения $F = 5$ т/ч исходной бинарной смеси, содержащей $x_F = 34$ % мас. низкокипящего компонента. Разделение проводится при атмосферном давлении. Исходная смесь поступает в аппарат при температуре кипения. Требуемый состав дистиллята $x_D = 91$ % мас., куба — $x_W = 0,5$ %. Коэффициент избытка флегмы $\beta = 1,25$. КПД тарелок $E = 0,7$. В качестве исходных данных по фазовому равновесию использовать функции, рассмотренные в гл. 7. Для расчета использовать метод расчета от «тарелки к тарелке». Допущения при расчете:

- 1) куб колонны — полный испаритель;
- 2) дефлегматор — полный конденсатор.

Для расчета использовать возможности программирования Mathcad.

Провести анализ влияния коэффициента избытка флегмы на число тарелок.

13. Расчеты гидравлических сетей

Большая часть химических реакций происходит с участием жидкой или газовой фаз. В связи с этим перекачка газов и жидкостей является важным разделом при проектировании аппаратов химической технологии. Аппараты технологической схемы образуют единую гидравлическую сеть, в которую также входят: соединяющие трубопроводы, запорные устройства, насосы, компрессоры и т. д. Задачей гидравлического расчета является определение энергии, необходимой на перемещение жидкости или газа при заданных технологических условиях: расход жидкости или газа, температура, давление между перекачиваемыми аппаратами и т. д. Также гидравлическое сопротивление накладывает ограничение на условия проведения процессов массо- и теплообмена. Интенсивность данных процессов пропорциональна критерию Рейнольдса, и, следовательно, скорости течения жидкости в аппарате. Однако с увеличением скорости возрастают затраты энергии на перекачивание жидкости.

Базовые принципы построения сетей для перекачки газов и жидкостей одинаковые. Однако в отличие от газа жидкость несжимаема (плотность жидкости слабо зависит от давления), что упрощает математическое описание, и в дальнейших обсуждениях будет рассматриваться случай перекачки жидкости.

В любой гидравлической системе различают три ее основные составляющие:

- источники давления или расхода (например, насосные или компрессорные станции, аккумулирующие емкости и др.), обеспечивающие притоки транспортируемой среды и привносящие энергию в систему;
- трубопроводную или гидравлическую сеть (совокупность взаимосвязанных трубопроводов, воздухопроводов и открытых каналов), соединяющую источники со множеством потребителей;
- потребители.

Наиболее часто гидравлический расчет проводится для подбора насосного оборудования. К основным характеристикам насосов относится зависимость трех величин от расхода:

- напора (H) — разницы удельной энергии жидкости, отнесенной к ее весу, на нагнетающей и всасывающей линиях;
- мощности, потребляемой насосом (P);
- коэффициента полезного действия (η) — отношения развиваемого напора к энергии, подводимой к насосу на перемещение единицы веса жидкости.

Поведение основных характеристик насосов зависит от их конструкции (например, поршневые насосы развивают высокий напор при небольшом расходе, а винтовые, наоборот, высокий расход при небольшом напоре). Также в гидравлической сети может быть несколько насосов, и характеристики такой сети будут зависеть от способа подключения насосов (последовательное или параллельное).

При движении жидкости по трубам вследствие вязкого трения происходит преобразование механической энергии движения в тепловую. Разницу энергии в каких-либо двух сечениях гидравлической сети удобно выражать в виде потеряннго напора. В гидравлической сети можно выделить вклад каждого из составляющих в общий потеряннй напор:

$$\Delta h = \sum \Delta h_m + \sum \Delta h_t, \quad (13.1)$$

где $\Delta h_{\text{т}}$ — потеряннй напор на прямых участках труб; $\Delta h_{\text{м}}$ — потеряннй напор в местных сопротивлениях. К местным сопротивлениям относят участки, в которых наблюдается изменение скорости движения жидкости по направлению или величине. Примером местных сопротивлений является: повороты труб, участки сужения или расширения, запорные устройства, аппараты и т. д. Суммирование в выражении (13.1) ведется по всем участкам рассматриваемой гидравлической сети.

Для описания гидравлического сопротивления в местных сопротивлениях используется формула Дарси–Вейсбаха:

$$\Delta h_{\text{м}} = \zeta \frac{\bar{w}^2}{2g}, \quad (13.2)$$

где ζ — коэффициент местного сопротивления; \bar{w} — средняя скорость потока в сечении. Величина коэффициента местного сопротивления зависит от геометрических особенностей канала, и на практике для наиболее часто встречающихся видов местных сопротивлений используются справочные данные, полученные в ходе эксперимента. В случае запорных устройств (вентилей, задвижек, кранов и т. д.) величина коэффициента местного сопротивления также зависит от степени открытия.

В прямых участках труб постоянного сечения величина потерь напора определяется по выражению

$$\Delta h_{\text{п}} = \lambda_{\text{г}} \frac{l}{d} \frac{\bar{w}^2}{2g}, \quad (13.3)$$

где $\lambda_{\text{г}}$ — коэффициент гидравлического трения; l — длина участка трубопровода; d — внутренний диаметр трубопровода.

В выражении (13.3) величина гидравлического трения зависит от критерия Рейнольдса (10.12) и относительной шероховатости стенки $\varepsilon = \Delta/d$, где Δ — абсолютная шероховатость стенки, определяемая как средняя величина неровностей на поверхности трубы.

Для случая ламинарного течения жидкости ($Re < 2330$) коэффициент $\lambda_{\text{г}}$ может быть найден из аналитического решения по формуле Пуазейля:

$$\lambda_{\text{г}} = \frac{64}{Re}. \quad (13.4)$$

При больших значениях критерия Рейнольдса предложено множество различных полуэмпирических выражений:

- при $2330 < Re < 3000$

$$\lambda_{\text{г}} = 0,029 + 0,775(Re - 2320)10^{-5}; \quad (13.5)$$

- при $3000 < Re < 15 \frac{d}{\Delta}$

$$\lambda_r = \frac{0,3264}{Re^{0,25}}; \quad (13.6)$$

- при $15 \frac{d}{\Delta} < Re < 300 \frac{d}{\Delta}$

$$\lambda_r = 0,11 \left(\frac{1}{\varepsilon} + \frac{68}{Re} \right)^{0,25}; \quad (13.7)$$

- при $Re > 300 \frac{d}{\Delta}$

$$\lambda_r = 0,11 \left(\frac{1}{\varepsilon} \right)^{0,25}. \quad (13.8)$$

Кроме преодоления вязкого трения при перекачивании жидкости, необходимо сообщить дополнительную энергию (рис. 13.1), которая идет на преодоление сил давления между сечениями (0 — обозначено, откуда перекачивают, 1 — куда перекачивают), и силы тяжести (различным уровнем сечений). Напор, требуемый сообщить жидкости для перекачки, можно определить из уравнения Бернулли:

$$H = \underbrace{\frac{p_1 - p_0}{\rho g}}_{\text{силы давления}} + \underbrace{z_1 - z_0}_{\text{сила тяжести}} + \underbrace{\Delta h}_{\text{силы трения}}. \quad (13.9)$$

где p — давление; ρ — плотность перекачиваемой жидкости.

Используя выражения (13.1)–(13.9), можно решать типичные инженерные задачи при движении жидкости самотеком (в отсутствие насосов):

- определение требуемого уровня жидкости H (высоты резервуара) при заданных значениях расхода \dot{V} и геометрических характеристик трубопровода l и d :

$$\begin{aligned} H &= \frac{p_1 - p_0}{\rho g} + z_1 - z_0 + \left(\sum_i \lambda_{gi} \frac{l_i}{d_i} \frac{\bar{w}_i^2}{2g} + \sum_i \zeta_i \frac{\bar{w}_i^2}{2g} \right) = \\ &= \frac{p_1 - p_0}{\rho g} + z_1 - z_0 + \left(\sum_i \lambda_{gi} \frac{l_i}{2g S_i^2 d_i} + \sum_i \zeta_i \frac{1}{2g S_i^2} \right) \dot{V}^2; \end{aligned}$$

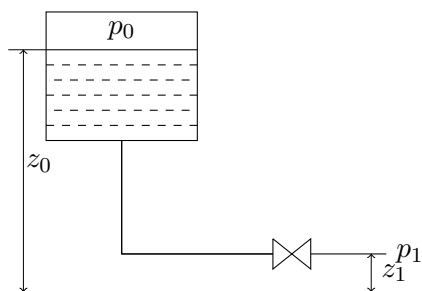


Рис. 13.1. Схема простого трубопровода

- определение \dot{V} при заданных H , l и d ;
- определение d при заданных H , l и \dot{V} .

В случае если в сети есть насос, рабочая точка определяется равенством расходов и напоров насоса и сети, на которую он работает. Определить значения расхода и напора можно, решив соответствующую систему уравнений. Пример представлен на рис. 13.2. В случае изменения характеристик сети (например, в случае закрытия вентиля характеристика сети изменилась с 1 на 2) уменьшается расход, но при это растет напор (выраженный в виде давления). Таким образом, расход можно контролировать, используя запорные устройства, однако в данном случае будут большие потери на вязкое трение. Вторая проблема заключается в снижении КПД насоса. Поэтому подбор насоса является важной задачей энергосбережения.

Зачастую трубопровод имеет сложную топологию, что накладывает дополнительные сложности при вычислениях. Рассмотрим несколько случаев.

Разветвленный трубопровод

В случае наличия разветвления трубопровода в каждом узле (соединении нескольких труб) должен соблюдаться закон Кирхгофа:

$$\sum_i \dot{V}_i = 0. \quad (13.10)$$

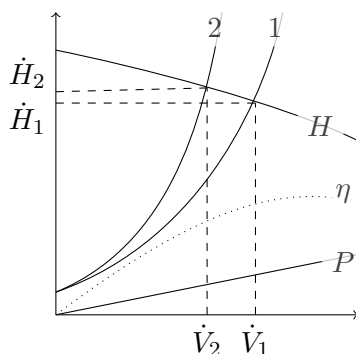


Рис. 13.2. Определение рабочей точки насоса на сеть

В данном выражении входящие в узел потоки берутся со знаком «+», выходящие — со знаком «-». Соответственно, при расчете гидравлического сопротивления расход на каждом участке сети (рис. 13.3) будет отличаться:

$$\dot{V}_0 = \dot{V}_1 + \dot{V}_2 + \dot{V}_3 + \dot{V}_4 + \dot{V}_5,$$

$$\dot{V}_{AB} = \dot{V}_2 + \dot{V}_3 + \dot{V}_4 + \dot{V}_5,$$

$$\dot{V}_{BC} = \dot{V}_3 + \dot{V}_4 + \dot{V}_5.$$

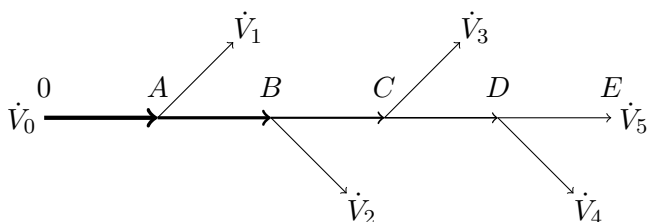


Рис. 13.3. Схема разветвленного трубопровода

Потребный напор сети определяется как полная потеря напора по всей магистральной линии, складывающаяся как сумма потерь

напора на участках этой линии, разности начала и конца магистральной линии и свободного напора в конце магистральной линии:

$$H = H_E + z_E - z_0 + \Delta h_{0A} + \Delta h_{AB} + \Delta h_{BC} + \Delta h_{CD} + \Delta h_{DE}.$$

Параллельное соединение трубопроводов

Схема параллельного трубопровода представлена на рис. 13.4.

Поскольку напор в точках А и В общий для всех ветвей, то потери напора для всех ветвей будут одинаковыми и равными Δh_{AB} . Запишем данное выражение относительно первого участка трубопровода:

$$\begin{aligned} \Delta h_{AB} &= \left(\sum_i \lambda_{1i} \frac{l_{1i}}{d_{1i}} + \sum_i \zeta_{1i} \right) \frac{w_{1i}^2}{2g} = \\ &= \left(\sum_i \lambda_{1i} \frac{l_{1i}}{d_{1i} 2g S_{1i}^2} + \sum_i \frac{\zeta_{1i}}{2g S_{1i}^2} \right) \dot{V}_1^2. \quad (13.11) \end{aligned}$$

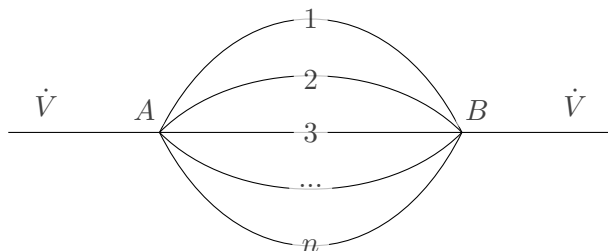


Рис. 13.4. Схема параллельного трубопровода

Записав зависимости потеряннного напора от расхода в каждой из сети и дополнив их выражением суммарного расхода, можно

получить систему из n уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta h_{AB} = \left(\sum_i \lambda_{2i} \frac{l_{2i}}{d_{2i} 2g S_{2i}^2} + \sum_i \frac{\zeta_{2i}}{2g S_{2i}^2} \right) \dot{V}_2^2 \\ \Delta h_{AB} = \left(\sum_i \lambda_{3i} \frac{l_{3i}}{d_{3i} 2g S_{3i}^2} + \sum_i \frac{\zeta_{3i}}{2g S_{3i}^2} \right) \dot{V}_3^2 \\ \dots \\ \Delta h_{AB} = \left(\sum_i \lambda_{ni} \frac{l_{ni}}{d_{ni} 2g S_{ni}^2} + \sum_i \frac{\zeta_{ni}}{2g S_{ni}^2} \right) \dot{V}_n^2 \\ \dot{V} = \dot{V}_1 + \dot{V}_2 + \dot{V}_3 + \dots \dot{V}_n \end{array} \right. , \quad (13.12)$$

решив которую, можно определить расходы в каждом из участков сети.

Кольцевой трубопровод

Схема простейшего случая кольцевого трубопровода с двумя узловыми точками расхода \dot{V}_1 и \dot{V}_2 представлены на рис. 13.5.

Основной расчетной задачей является определение необходимого напора в условиях, когда заданы расходы в точках отбора, расположение трубопроводов, длины отдельных участков и диаметры всех труб.

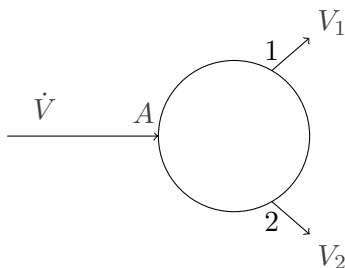


Рис. 13.5. Схема кольцевого трубопровода с двумя узловыми точками отбора

Трудность заключается в том, что на участке 1–2 неизвестно направление движения жидкости и ее расход \dot{V}_x . Рассмотрим первый случай, когда поток направлен из точки 1 в точку 2 (точкой

схода является 2). Тогда по закону Кирхгофа величины потоков будут равны

$$\dot{V}_{A1} = \dot{V}_1 + \dot{V}_x, \quad (13.13)$$

$$\dot{V}_{A2} = \dot{V}_2 - \dot{V}_x. \quad (13.14)$$

Потери напора от точки А до точки исхода должны быть одинаковыми по обоим направлениям:

$$\Delta h_{A1} + \Delta h_{12} = \Delta h_{A2}. \quad (13.15)$$

Расписав выражения для потерь напора через расходы (по аналогии с (13.11)), используя (13.13), (13.14) и обозначив $B = \sum_i \lambda_i \frac{l_i}{d_i 2g S_i^2} + \sum_i \frac{\zeta_i}{2g S_i^2}$, можно переписать выражение (13.15):

$$B_{A1}(\dot{V}_1 + \dot{V}_x)^2 + B_{12}\dot{V}_x^2 = B_{A2}(\dot{V}_2 - \dot{V}_x)^2. \quad (13.16)$$

Перегруппировав, можно получить квадратичное уравнение:

$$\underbrace{(B_{A1} + B_{12} - B_{A2})}_{A} \dot{V}_x^2 + \underbrace{(2B_{A1} + 2B_{A2})}_{B} \dot{V}_x + \underbrace{B_{A1}\dot{V}_1^2 - B_{A2}\dot{V}_2^2}_{C} = 0. \quad (13.17)$$

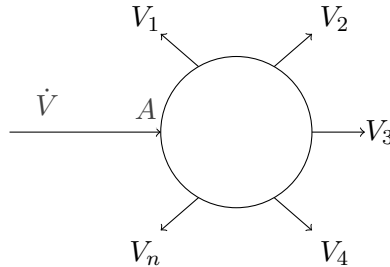


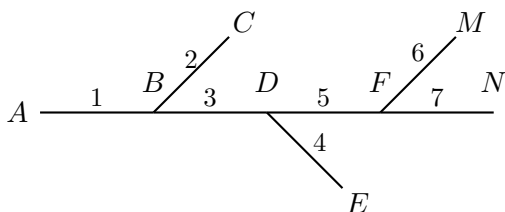
Рис. 13.6. Схема кольцевого трубопровода со множеством узловых точек расхода

Найти решение уравнения и определить V_x можно в случае, если дискриминант $D = -B^2 + 4AC > 0$. В случае отрицательного значения необходимо изменить точку схода и повторить расчет.

В случае наличия множества отводов (рис. 13.6) точка схода определяется последовательным перебором участков 1–2, 2–3 и т. д. с проверкой наличия неотрицательных вещественных корней уравнения.

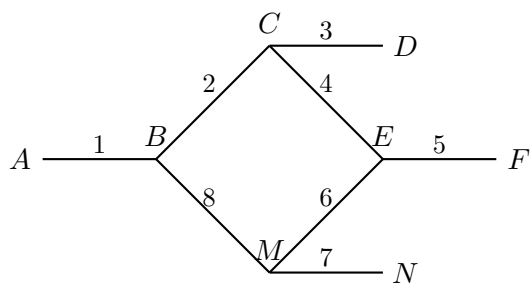
Пример задания

1. Провести расчет разветвленной трубопроводной системы, представленной на схеме. Определить напор в начале сети H_A и по каталогу⁷ подобрать центробежный насос для прокачки воды по заданной сети. Абсолютная шероховатость $\delta = 0,3$ мм. Скорость движения жидкости на участках магистральной линии принимается в пределах $w = 0,8 \div 2,5$ м/с. Длины участков: $l_1 = 600$ м, $l_2 = 1000$ м, $l_3 = 700$ м, $l_4 = 600$ м, $l_5 = 800$ м, $l_6 = 450$ м, $l_7 = 1300$ м. Свободный напор в точках потребления: $H_C = 6$ м, $H_M = 8$ м, $H_E = 8$ м, $H_N = 12$ м. Расход в точках потребления: $Q_C = 6$ м³/ч, $Q_M = 40$ м³/ч, $Q_E = 25$ м³/ч, $Q_N = 42$ м³/ч. Отметка в точках: $z_A = 2$ м, $z_B = 4$ м, $z_C = 6$ м, $z_D = 10$ м, $z_E = 13$ м, $z_F = 12$ м, $z_M = 15$ м, $z_N = 16$ м.

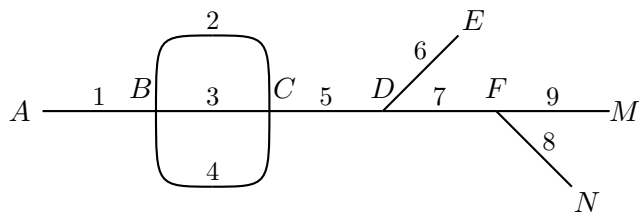


2. Провести расчет водопроводной сети кольцевого типа, представленной на схеме. Определить напор в начале сети H_A и по каталогу насосов Grundfos⁷ подобрать центробежный насос для прокачки воды по заданной сети. Характеристики трубопровода взять из задания 1.

⁷Каталог насосов Grundfos: сайт. URL: <https://api.grundfos.com/literature/Grundfosliterature-145819>.



3. Провести расчет водопроводной сети с участком параллельно соединенных трубопроводов, представленной на схеме. Определить напор в начале сети H_A и по каталогу насосов Grundfos подобрать центробежный насос для прокачки воды по заданной сети. Характеристики трубопровода взять из задания 1.



Библиографический список

1. Клинов, А. В. Математическое моделирование химико-технологических процессов: учеб. пособие / А. В. Клинов, А. Г. Мухаметзянова. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2009. – 144 с.
2. Варгафтик, Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей / Н. Б. Варгафтик. – Москва: Наука, 1972. – 720 с.
3. Корн, Г. Справочник по математике / Г. Корн, Т. Корн. – Москва: Наука, 1974. – 720 с.
4. Шипачев, В. С. Основы высшей математики / В. С. Шипачев. – 7-е изд., стер. – Москва: Высшая школа, 2005. – 479 с.
5. Разинов, А. И. Процессы и аппараты химической технологии: учеб. пособие / А. И. Разинов, А. В. Клинов, Г. С. Дьяконов. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2017. – 860 с.
6. Ansys Fluent I Fluid Simulation Software: сайт. – URL: <https://www.ansys.com/products/fluids/ansys-fluent> (дата обращения: 08.11.2021).
7. OpenFOAM: сайт. – Лондон, 2011. – URL: <https://openfoam.org/> (дата обращения: 08.11.2021).
8. Кельцев, Н. В. Основы адсорбционной техники / Н. В. Кельцев. – Москва: Химия, 1984. – 592 с.
9. NIST/ARPA-E Database of Novel and Emerging Adsorbent Materials: сайт. – США, 2015. – URL: <https://adsorbents.nist.gov/iso-db/index.php> (дата обращения: 08.11.2021).
10. Уэйлес, С. Фазовые равновесия в химической технологии: в 2 т. Т. 2 / С. Уэйлес. – Москва: Мир, 1989. – 145 с.
11. Рид, Р. Свойства газов и жидкостей: справочное пособие / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд; пер. с англ. под ред. Б. И. Соколова. – Ленинград: Химия, 1982. – 592 с.
12. Коган, В. Б. Равновесие между жидкостью и паром: справочное пособие: в 2 т. Т. 1. Экспериментальное исследование и проверка данных о равновесии между жидкостью и паром / В. Б. Коган, В. М. Фридман, В. В. Кафаров. – Москва: Наука, 1966. – 648 с.
13. Коган, В. Б. Равновесие между жидкостью и паром: справочное пособие: в 2 т. Т. 2. Экспериментальные данные / В. Б. Коган, В. М. Фридман, В. В. Кафаров. – Москва: Наука, 1966. – 795 с.

14. Павлов, К. Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии / К. Ф. Павлов, П. Г. Романков, А. А. Носков. – 14-е изд., стер. – Москва: Альянс, 2007. – 575 с.

15. Экспериментальное изучение процессов и аппаратов химической технологии: учеб. пособие / Ф. А. Абдулкашапова, К. А. Алексеев, И. П. Анашкин [и др.]; под ред. проф. А. В. Клинова. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2019. – 328 с.

16. Основные процессы и аппараты химической технологии: пособие по проектированию / Г. С. Борисов [и др.]; под ред. Ю. И. Дытнерского. – 3-е изд., стер. – Москва: Альянс, 2007. – 496 с.

17. Каталог насосов Grundfos: сайт. – URL: <https://api.grundfos.com/literature/Grundfosliterature-145819.pdf> (дата обращения: 08.11.2021).

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

*Александр Вячеславович Клинов
Александр Владимирович Малыгин
Иван Петрович Анашкин
Лилия Радиковна Минибаева*

МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПАКЕТЕ MATHCAD PRIME

Редактор Л. А. Муравьева

Подписано в печать 30.12.2022

Формат 60×4 1/16

Бумага офсетная

Печать цифровая

8,60 усл. печ. л.

9,25 уч.-изд. л.

Тираж 400 экз.

Заказ 000/22

Издательство Казанского национального исследовательского
технологического университета

Отпечатано в офсетной лаборатории Казанского национального
исследовательского технологического университета

420015, Казань, К. Маркса, 68