

# КИНЕТИЧЕСКИЙ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОБОБЩАЮЩИХ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

(Представлена академиком НАН РК С. М. Адекеновым)

Развитие методов математического планирования эксперимента позволяет получать обобщающие многофакторные зависимости для различных химических и металлургических процессов, однако использование этих моделей зачастую бывает либо чисто иллюстративным, либо некорректным и в любом случае неадекватным более глубокому и свободному отображению взаимосвязанного многомерного пространства изучаемых зависимостей. Наиболее общие задачи по анализу полученных обобщающих математических моделей сводятся к определению формально-кинетических характеристик и оптимальных технологических режимов процессов.

## Введение

Пусть в результате проведения многофакторного эксперимента по латинским квадратам получена обобщающая зависимость типа уравнения Протодьяконова

$$C = f_1(T) \cdot f_2(\tau) \cdot f_3(x_3) \dots f_k(x_k) / C_{cp}^{k-1}, \quad (1)$$

где  $C$  – концентрация исходного вещества,  $T$  – абсолютная температура,  $\tau$  – продолжительность,  $x_3 \dots x_k$  – любые другие факторы (крупность частиц, скорость перемешивания, начальная концентрация реагентов и т.п.),  $k$  – число факторов,  $C_{cp}$  – среднее экспериментальное значение концентрации целевого продукта по всему массиву данных. Эта зависимость после установления значимости коэффициента нелинейной множест-

венной корреляции с исходным массивом экспериментальных данных представляет собой достоверную математическую модель процесса, и ее можно использовать и как генератор достаточно надежных данных по изменению концентрации исходного вещества (а также по выходу продукта) при любой комбинации независимых переменных, и как многофакторную зависимость, способную адаптироваться к форме известных формально-кинетических закономерностей [1, 2]. Поэтому для того чтобы извлечь кинетическую информацию, необходимо зависимость (1) привести в соответствие с видом наиболее общего уравнения формальной кинетики

$$-\frac{dC}{d\tau} = kFC^n, \quad (2)$$

где  $k$  – константа скорости,  $F$  – площадь поверхности реагирования,  $n$  – порядок реакции по исходному веществу. Данное уравнение применимо для необратимых процессов либо для самых начальных стадий обратимого процесса, что должно быть учтено и при выборе условий проведения многофакторного эксперимента. В более развернутом виде с учетом известного выражения для константы скорости уравнение (2) запишется как

$$-\frac{dC}{d\tau} = A_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} F C^n, \quad (3)$$

где  $A_0$  – частотный и размерный фактор,  $E_a$  – энергии активации,  $R$  – универсальная газовая постоянная. После логарифмирования уравнение (3) преобразуется к виду

$$\ln\left(-\frac{dC}{d\tau}\right) = \ln A_0 + \ln F - \frac{E_a}{RT} + n \ln C. \quad (4)$$

Эта зависимость может быть сведена к уравнению прямой  $y = a + bx$  в двух вариантах: по первому – с целью определения энергии активации  $E_a$  и по второму – для установления порядка реакции  $n$ .

### Результаты и обсуждение

Чтобы приспособить уравнение (4) для нахождения  $E_a$ , необходимо обеспечить постоянство всех членов в правой части этого уравнения, кроме  $T$ , т.е. в соответствии с формулой для прямой зависимости ввести обозначения

$$y = \ln\left(-\frac{dC}{d\tau}\right), \quad x = 1/T, \quad a = \ln A_0 + \ln F + n \ln C,$$

$b = -E_a/R$ . Что касается  $A_0$ ,  $E_a$ ,  $n$  и  $R$ , то они являются сами по себе постоянными, по крайней мере в не слишком широком диапазоне температур. Но текущая концентрация  $C$  и площадь поверхности реагирования, также как и продолжительность  $\tau$  являются переменными, и их постоянство можно обеспечить лишь аналитически, соответствующим способом преобразуя многофакторное уравнение (1). При этом следует иметь в виду, что  $F$  и  $C$  связаны функционально (чем меньше  $C$ , тем меньше  $F$ ), поэтому достаточно обеспечить постоянство  $C$ , чтобы осталась неизменной  $F$ . Следовательно, необходимо так преобразовать (1), чтобы после взятия частной производной и некоторых алгебраических

процедур в нем исключилась переменная  $\tau$ , а функция  $C$  обратилась бы в аргумент, который можно задавать на постоянном уровне при вариации  $T$  и соответственно  $dC/d\tau$ . В этом случае обработку расчетных массивов  $(dC/d\tau) - T$  допустимо

вести в аррениусовых координатах  $\ln\left(-\frac{dC}{d\tau}\right) - \frac{1}{T}$ ,

получая методом наименьших квадратов значения  $a$  и  $b$  и определяя затем  $E_a = -bR$ .

С этой целью необходимо прежде всего продифференцировать (1) по  $\tau$ . При этом все остальные частные функции учитываются как постоянные величины, в связи с чем можно их обозначить как

$$A = f_1(T) \cdot f_3(x_3) \dots f_k(x_k) / C_{cp}^{k-1},$$

и тогда (1) примет вид

$$C = A f_2(\tau). \quad (5)$$

Для конкретности дальнейших преобразований выразим частную функцию  $C = f_2(\tau)$ , которая всегда так или иначе описывается алгебраически наряду с остальными частными функциями перед введением их в обобщающую зависимость (1), в форме произвольной параболы со смещенным началом координат в точку начальной концентрации  $C_0$

$$C = C_0 - r\tau^g. \quad (6)$$

Тогда производная (5) выразится как

$$\frac{dC}{d\tau} = -Arg \tau^{g-1}. \quad (7)$$

Далее в (6) произведем обращение переменных  $C$  на  $\tau$

$$\tau = \left(\frac{C_0 - C}{r}\right)^{1/g} \quad (8)$$

и подставим (8) в (7) вместо  $\tau$

$$\frac{dC}{d\tau} = -Arg \left(\frac{C_0 - C}{r}\right)^{1-1/g}. \quad (9)$$

В результате после раскрытия  $A$  получаем многофакторное уравнение скорости

$$\frac{dC}{d\tau} = -rg \left(\frac{C_0 - C}{r}\right)^{1-1/g} f_1(T) f_3(x_3) \dots f_k(x_k) / C_{cp}^{k-1}, \quad (10)$$

которое можно использовать для расчета скорости при вариации температуры с любыми комбинациями зафиксированных значений  $C, x_3 \dots x_k$  для определения энергии активации в интересующих исследователя областях многофакторного пространства с обработкой методом наименьших квадратов массива значений  $\ln\left(-\frac{dC}{d\tau}\right) - \frac{1}{T}$ .

Для определения порядка изучаемого процесса следует в формально-кинетическом выражении (4) для уподобления его уравнению прямой зафиксировать в качестве свободного члена и коэффициента пропорциональности соответственно  $a = \ln A_0 + \ln F - [(E_a/RT)]$ ,  $b = n$ , а в качестве переменных  $y = \ln\left(-\frac{dC}{d\tau}\right)$  и  $x = \ln C$ . В связи с этим в многофакторном уравнении (10) необходимо фиксировать в данном случае наряду с  $x_3 \dots x_k$  и температуру, а варьировать концентрацию  $C$  с последующей обработкой массива  $\ln\left(-\frac{dC}{d\tau}\right) - C$  методом наименьших квадратов и определением  $n = b$  также в интересующей области факторного пространства.

Более универсальной, чем концентрация вещества, является безразмерная степень превращения его

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0} = 1 - C/C_0, \quad (11)$$

которая может использоваться сразу при обработке исходных данных либо после получения обобщающей зависимости для концентрации с подстановкой выражения

$$C = C_0(1 - \alpha) \quad (12)$$

в уравнения типа (1). В этом случае получается обобщающая зависимость вида

$$\alpha = 1 - f(x_1, x_2, x_3 \dots x_k)/C_0, \quad (13)$$

по которой можно вычислять степень превращения при любой комбинации  $x_1 \dots x_k$  и  $C_0$ .

По форме эта зависимость напоминает обобщенное уравнение химической кинетики Колмогорова-Ерофеева

$$\alpha = 1 - e^{-k\tau^n}, \quad (14)$$

в котором коэффициент  $k$  имеет размерность, обратную продолжительности, что сближает его с размерностью константы скорости  $k$  и с учетом

относительного постоянства показателя  $n$  делает его наиболее восприимчивым к воздействию любых других факторов, в первую очередь температуры. Поэтому и в данном случае возможен кинетический анализ уравнения (14) по вышеописанной процедуре с целью приведения в соответствие с формально-кинетической зависимостью (3).

Взятие частной производной приводит к выражению

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = kn\tau^{n-1} \exp(-k\tau^n). \quad (15)$$

Обращение переменных  $\tau$  на  $\alpha$  в (14) дает зависимость

$$\tau = \left[ -\frac{\ln(1-\alpha)}{k} \right]^{1/n}, \quad (16)$$

подстановка которой в (15) позволяет получить уравнение скорости

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = nk^{1/n}(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1-1/n}, \quad (17)$$

обеспечивающее вычисление скорости при постоянном заданном значении степени превращения, а значит и концентрации вместе с площадью поверхности раздела фаз, что делает возможным определение энергии активации в аррениусовых координатах.

Для этого, как обычно, прежде находятся значения  $k$  и  $n$  для каждой изотермы (путем двойного логарифмирования (14) с использованием экспериментальных данных и определением  $k$  и  $n$  методом наименьших квадратов). Затем соответствующие значения  $k$  и  $n$  подставляются в (17) вместе с единым заданным уровнем  $\alpha$  и полученные значения скорости используются для построения графической и расчетной зависимости

$\ln \frac{d\alpha}{d\tau} - \frac{1}{T}$ . Она обрабатывается на уравне-

ние прямой  $y = a + bx$  с  $y = \ln \frac{d\alpha}{d\tau}$ ,  $x = 1/T$  и по

найденному значению  $b$  находится энергия активации  $E_a = -bR$ .

В принципе уравнение Колмогорова-Ерофеева можно получать, варьируя не только  $\tau$  и  $T$ , но и другие факторы, но тогда для каждой вариации прочих факторов нужно находить свои наборы  $k$  и  $n$  и затем получать обобщающие зависимости типа (14) с возможным усреднением относительно постоянной величины  $n$  и построением

корреляционной зависимости  $k = f(T, x_3, x_4 \dots x_k)$  с введением ее в (14), а также с последующим определением энергии активации при различной комбинации интересующих факторов.

Можно также определить и порядок процесса по исходному веществу на основе уравнения Колмогорова-Ерофеева. Для этого в продифференцированном и преобразованном варианте данного уравнения (17) подставляем вместо  $\alpha$  ее выражение через концентрацию (11) и получаем кинетическую зависимость

$$\frac{dC}{d\tau} = -nk^{1/n}C \left( -\ln \frac{C}{C_0} \right)^{1-1/n}, \quad (18)$$

которую при ранее определенных  $n$  и  $k$  можно использовать для расчета скорости процесса для произвольно заданной исходной концентрации  $C_0$  при свободном варьировании текущей концентрации  $C$ . Как и в случае других обобщающих зависимостей, полученный массив скоростей  $dC/d\tau$  и концентраций  $C$  нужно обработать с учетом того, что  $dC/d\tau < 0$ , и в соответствии с уравнением (4) в координатах  $\ln(-dC/d\tau)$  и  $\ln C$  для соответствия с формально-кинетическим прологарифмированным выражением (4). Как указывалось выше, здесь  $y = \ln(-dC/d\tau)$ ,  $x = \ln C$ ,  $b = n$  (порядок процесса по исходному веществу  $C$ ),  $a = \ln A_0 + \ln F - E_a/(RT) = \text{const}$  для каждой изотермы. Следует учесть, что в данном случае определяемая величина  $n$  и обозначенный точно так же показатель  $n$  в уравнении Колмогорова-Ерофеева – это разные величины, хотя и зависящие друг от друга каким-то сложным образом.

Переходя к технологическому анализу многофакторных уравнений, отметим, что зачастую этот анализ ограничивается выбором каких-либо приемлемых уровней факторов по графическим частным зависимостям (в области их экстремальных или насыщающих значений, а также по экономическим соображениям) с последующей подстановкой этих уровней в обобщающую зависимость и вычислением соответствующей оптимальной функции отклика. Иногда эта комбинация проверяется в лабораторных условиях с установлением соответствия расчетного и экспериментальных значений в пределах доверительного интервала, на чем основывается рекомендация обобщающей зависимости для надежного использования в предсказании тех или иных результатов при вариации действующих факторов в реальных условиях.

Между тем обобщающая зависимость, в отличие от частных, позволяет определять не какое-то одно, а целое *пространство* оптимальных условий. Сама структура многофакторных уравнений такова, что какому-либо заданному значению обобщающей функции соответствует бесконечное множество комбинаций уровней всех факторов, так как повышение функции отклика за счет действия одних факторов может быть погашено уменьшением влияния других. Это указывает на недостаточность отображения обобщающей зависимости только графическим представлением частных функций.

В качестве более обобщенного графического отображения иногда используется комплект поверхностей в системе трех координат с вариацией здесь же третьего фактора по четвертой координате, что вполне доступно для современной компьютерной техники. Учет четвертого фактора потребует тиражирования трехмерной картинки по уровням этого фактора. Учет последующих факторов окажется громоздким и общая наглядность утрачивается. К тому же выделение оптимальных зон хотя и возможно графически, но численная оценка их оказывается лишь приблизительной.

Более наглядным и конкретным является изображение многофакторного пространства в виде табличных номограмм. Здесь в обычном формате страницы возможно представление четырехфакторного пространства на пяти уровнях, либо шестифакторного – на трех. Выбор граничных значений уровней определяется реальными технологическими условиями, а поиск междууровневых значений возможен простой линейной интерполяцией или усреднением.

В качестве примера приведем номограмму (таблица) для определения остаточной влажности брикетов, полученную на основе обобщающей зависимости

$$\alpha = 1 - 0,3265 \times \left\{ 0,2526 \sqrt{\tau(0,35 + \nu)} \left[ 1 - 3,19 \cdot 10^{-5} (t - 180)^2 \right] - 1,75 \right\}^2$$

с дополнением ее балансовой формулой

$$W_{\text{ост}} = \frac{100W_{\text{исх}}(1 - \alpha)}{100 - \alpha W_{\text{исх}}}$$

В этой номограмме наглядно и конкретно показаны лучшие и худшие условия для обеспечения кондиционной остаточной влажности брикетов.

Номограмма для определения остаточной влаги в брикетах  $W_{ост}$ , %, при сушке подогретым воздухом.  
Выделены режимы, обеспечивающие остаточную влажность брикетов менее 3 %

$W_{исх}$ , %	$v$ , м/с	$W_{ост}$ , %, при $\tau$ , мин, и $t$ , °С															
		5				10				15				20			
		40	60	80	100	40	60	80	100	40	60	80	100	40	60	80	100
4	0,5	3,18	2,85	2,58	2,37	2,87	2,43	2,08	1,81	2,64	2,12	1,72	1,43	2,45	1,88	1,45	1,14
	0,7	3,10	2,73	2,44	2,21	2,76	2,27	1,90	1,62	2,50	1,95	1,53	1,22	2,30	1,69	1,24	0,93
	1,0	2,99	2,58	2,26	2,01	2,60	2,08	1,67	1,37	2,33	1,72	1,28	0,96	2,11	1,45	0,99	0,67
	1,4	2,86	2,41	2,05	1,78	2,43	1,86	1,42	1,11	2,13	1,48	1,02	0,70	1,89	1,19	0,72	0,43
5	0,5	3,99	3,57	3,24	2,97	3,60	3,04	2,61	2,28	3,31	2,66	2,17	1,78	3,08	2,36	1,83	1,44
	0,7	3,88	3,43	3,06	2,78	3,46	2,85	2,39	2,03	3,14	2,45	1,92	1,53	2,89	2,13	1,56	1,17
	1,0	3,74	3,24	2,84	2,52	3,27	2,61	2,10	1,73	2,92	2,17	1,61	1,21	2,65	1,83	1,24	0,85
	1,4	3,58	3,02	2,58	2,24	3,05	2,33	1,79	1,40	2,68	1,86	1,28	0,88	2,38	1,50	0,91	0,54
6	0,5	4,80	4,30	3,90	3,58	4,33	3,67	3,15	2,75	3,99	3,21	2,62	2,17	3,71	2,85	2,21	1,74
	0,7	4,67	4,13	3,69	3,35	4,16	3,44	2,88	2,45	3,79	2,95	2,32	1,85	3,48	2,57	1,89	1,41
	1,0	4,50	3,90	3,42	3,04	3,94	3,14	2,54	2,09	3,52	2,62	1,95	1,47	3,19	2,21	1,50	1,03
	1,4	4,31	3,64	3,11	2,71	3,68	2,81	2,16	1,69	3,23	2,25	1,55	1,07	2,87	1,82	1,10	0,65
7	0,5	5,61	5,03	4,57	4,20	5,07	4,30	3,69	3,22	4,67	3,77	3,07	2,55	4,35	3,35	2,59	2,04
	0,7	5,46	4,83	4,32	3,92	4,87	4,03	3,38	2,88	4,44	3,46	2,72	2,18	4,08	3,01	2,22	1,69
	1,0	5,27	4,56	4,01	3,57	4,61	3,69	2,98	2,45	4,13	3,07	2,29	1,73	3,74	2,59	1,77	1,21
	1,4	5,04	4,26	3,65	3,18	4,31	3,30	2,54	1,99	3,78	2,64	1,82	1,26	3,36	2,13	1,30	0,77
8	0,5	6,42	5,77	5,24	4,82	5,81	4,93	4,24	3,70	5,36	4,33	3,53	2,94	4,99	3,85	2,98	2,35
	0,7	6,26	5,54	4,96	4,51	5,58	4,63	3,88	3,31	5,09	3,98	3,13	2,51	4,69	3,46	2,26	1,91
	1,0	6,04	5,24	4,60	4,10	5,29	4,24	3,43	2,82	4,74	3,53	2,63	1,99	4,30	2,98	2,04	1,39
	1,4	5,78	4,89	4,19	3,65	4,95	3,80	2,93	2,29	4,35	3,04	2,10	1,45	3,86	2,46	1,50	0,85
9	0,5	7,24	6,51	5,92	5,45	6,65	5,57	4,79	4,19	6,05	4,89	4,00	3,33	5,63	4,35	3,38	2,67
	0,7	7,05	6,25	5,60	5,10	6,30	5,23	4,39	3,75	5,75	4,50	3,55	2,84	5,30	3,92	2,90	2,17
	1,0	6,81	5,91	5,20	4,64	5,97	4,79	3,88	3,20	5,36	4,00	2,98	2,26	4,86	3,38	2,31	1,58
	1,4	6,52	5,53	4,74	4,13	5,59	4,29	3,31	2,60	4,91	3,44	2,38	1,65	4,37	2,79	1,70	1,00
10	0,5	8,06	7,26	6,60	6,08	7,31	6,22	5,35	4,68	6,74	5,46	4,47	3,72	6,28	4,86	3,78	2,99
	0,7	7,86	6,97	6,25	5,69	7,03	5,84	4,91	4,20	6,41	5,03	3,97	3,18	5,91	4,38	3,25	2,43
	1,0	7,58	6,60	5,80	5,18	6,66	5,35	4,34	3,58	5,98	4,47	3,34	2,53	5,43	3,78	2,59	1,77
	1,4	7,27	6,17	5,29	4,62	6,24	4,80	3,71	2,91	5,49	3,85	2,66	1,85	4,89	3,12	1,91	1,13

В принципе такие номограммы могут быть использованы в качестве технологических карт для поддержания или изменения того или иного режима процесса, а сама обобщающая модель – для автоматического управления с переводом ее в алгоритмы.

#### Выводы

1. Предложены методы кинетического ана-

лиза обобщающих многофакторных зависимостей различной формы с определением энергии активации и порядка процесса в химических и металлургических реакциях.

2. Рекомендованы методы и формы многомерного отображения обобщающих зависимостей с выделением в них зон оптимальной реализации технологических процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мальшев В.П. Вероятностно-детерминированное планирование эксперимента. Алма-Ата: Наука АН КазССР, 1981. 116 с.
2. Мальшев В.П. Вероятностно-детерминированное отображение. Алматы: Ғылым, 1994. 376 с.

**Резюме**

Тәжірибені математикалық жоспарлау әдістерін жетілдірілу, әртүрлі химиялық және металлургиялық процестер үшін көпфакторлы жалпылама тәуелділіктер алу мүмкіншіліктерін туғызады, бірақ осы үлгілерді қолдану барынша мысалдар түрінде немесе жаңылысты және көпмөлшерлі өзара байланыстағы кеңістіктегі анықталу тәуелділіктерін терең және еркін бейнелеуде қолайсыз, дәлелсіз болып келеді. Алынған математикалық үлгілерді

жалпыламалау бойынша жалпы міндеттер процестің оңтайлы технологиялық режімі мен сырттай кинетикалық сипаттамаларды анықтауға саяды.

**Summary**

The developing of methods of mathematical planning of experiment permits to obtain the generalized multiple dependences for different chemical and metallurgical processes, but the using of the models is or illustrative only or incorrect and in any case inadequate to more deep and free reflection of interconnected multiple spaces of investigated dependences. The most common tasks on analysis of obtained dependences reduce to determination of formal-kinetic data and optimum technological regimes of processes.

*Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева*

*Поступила 5.02.08г.*