

## Динамика реакции в ячейке с идеальным смешением в растворе

*В.М. Зароченцев, Т.В. Кондратенко, А.К. Макоева*

*Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный  
технологический университет) СКГМИ (ГТУ)*

**Аннотация:** В статье рассмотрена методика моделирования химических процессов в растворе для ячейки идеального смешения в динамических условиях. Если реакция протекает в жидкой фазе без изменения объема реакционной смеси, то систему уравнений накопления и расходования веществ можно выразить через изменение концентрации. Решение системы уравнений динамики позволяет найти концентрации веществ в растворе во время переходного процесса, в конце которого установится новое стационарное состояние при отсутствии внешних воздействий. В качестве модели была предложена система дифференциальных уравнений расходования и накопления веществ в ячейке. Выполнено решение модели в системе MathCAD методами Рунге–Кутты с помощью стандартных функций. В связи с тем, что определение показателей потоков в ячейке дискретно, а изменение протекает плавно, интегрирование масс веществ проводили через дискретные интервалы времени. Для этого применили один из методов численного интегрирования – метод Симпсона. Сравнение балансов потоков между собой и с реальными физическими потоками на моделируемых объектах, позволяет своевременно определить и скорректировать ошибку, и адаптировать модель к динамически изменяющимся условия проведения процесса. Полученные результаты могут быть использованы для моделирования и анализа процессов, сопровождающихся химическими реакциями в растворах в динамических условиях.

**Ключевые слова:** дифференциальные уравнения, ячейка идеального смешения, динамика, модель, материальный баланс, состояние равновесия, нестационарный процесс.

Цель работы заключается в разработке методики оценки отклонений в расчетах материального баланса, определяемых при решении дифференциальных уравнений и интегрировании количества вещества в поступающем, накапливаемом и уходящем потоках для технологического аппарата идеального смешения.

При определении кинетических параметров возможна погрешность, так как реальные процессы подвержены разнообразным стохастическим воздействиям. В заданном процессе дифференциальные уравнения определяются по начальным условиям, исходя, из чего и возникает задача в

выявлении этой погрешности. При помощи наблюдений была внесена необходимая коррекция в расчет материального баланса.

Если процессы в ячейке идеального смешения нестационарны, то происходит накопление или расходование веществ в объеме ячейки, поэтому уравнения:  $F_{A_0} - F_A + F_r$ ,  $F_{B_0} - F_B + F_r$ ,  $F_S = F_r$  преобразуются к следующему виду:

$$F_{A_0} = F_A + F_r + F_{A_V} \quad (1)$$

$$F_{B_0} = F_B + F_r + F_{B_V} \quad (2)$$

где:  $F_{X_V}$  – поток накопления и расходования вещества  $X$  в объеме ячейки  $V$ .

$F_{A_0}, F_{B_0}$  - потоки веществ А и В, поступающие в элементарную ячейку

$F_S = F_r$  - поток вещества на выходе из элементарной ячейки.

Если реакция  $vC_{A_0} - vC_A + K_C C_A C_B V$  протекает в жидкой фазе без изменения объема реакционной смеси, то систему уравнений накопления и расходования веществ можно выразить через изменение концентрации в следующем виде:

$$\frac{dC_A}{d\tau} = \frac{v}{V} (C_{A_0} - C_A) + K_C C_A C_B \quad (4)$$

$$\frac{dC_B}{d\tau} = \frac{v}{V} (C_{B_0} - C_B) + K_C C_A C_B \quad (5)$$

$$\frac{dC_S}{d\tau} = \frac{v}{V} C_S - K_C C_A C_B \quad (6)$$

Где  $C_{A_0}, C_A, C_B$  – концентрации соответствующих веществ,

$K_C$ - константа скорости реакции,

$\tau$  - время.

Решение системы уравнений динамики (1-6) позволяет найти концентрации веществ в растворе во время переходного процесса, в конце

которого установится новое стационарное состояние при отсутствии внешних воздействий.

На рисунке 1 приведена иллюстрация переходного процесса для таких стационарных состояний.

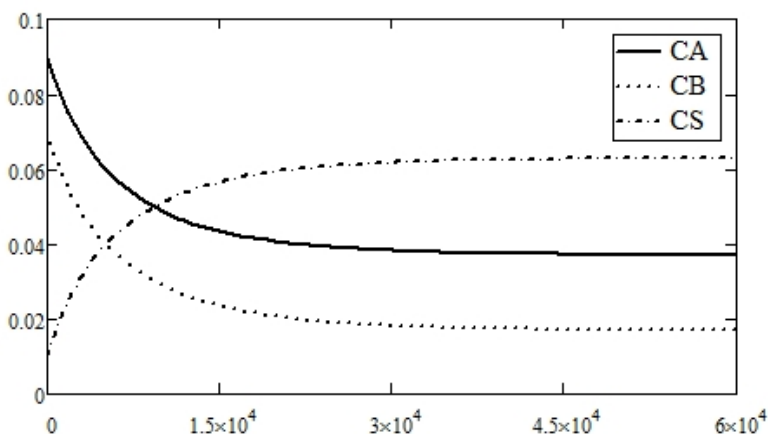


Рис. 1. – Изменение концентраций веществ в растворе в результате переходного процесса, вызванного начальным неустойчивым состоянием системы. Стационарные условия устанавливаются в правой части графиков, при значениях:  $C_A=0,037$   $C_B=0,017$   $C_S=0,063$ .

Новые стационарные концентрации в установившемся устойчивом состоянии равны тем, которые получены в примере 1. Это означает, что метод решения дифференциальных уравнений (5,6) правильный и позволяет получить адекватные значения концентраций на выходе из элементарной ячейки в любой момент времени. Ниже приведено решение уравнений динамики в MathCAD [1-4].

Например, решение динамического уравнения материального баланса в ячейке идеального смешения для простой реакции второго порядка в растворе.

Решение динамического балансового уравнения в ячейке идеального смешения для простой реакции второго порядка в растворе:



$$K_C := 1 \quad C_{A0} := 0.1 \quad C_{B0} := 0.08$$

$$V := 1$$

$$X_{A1} := 0.1$$

$$v := 0.01$$

$$j := 0..100$$

$$F_{A0} := v \cdot C_{A0}$$

$$t_j := j \cdot 600$$

$$r_A(a, b) := -K_C \cdot a \cdot b$$

$$C_0 := \begin{bmatrix} C_{A0} \cdot (1 - X_{A1}) \\ C_{B0} - C_{A0} \cdot X_{A1} \\ C_{A0} \cdot X_{A1} \end{bmatrix}$$

$$C_0 = \begin{pmatrix} 0.09 \\ 0.07 \\ 0.01 \end{pmatrix}$$

$$t1 := \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 100 \\ 0.1 \end{pmatrix}$$

$$dif(t, a) := \begin{bmatrix} -\frac{v}{V} \cdot (a_0 - C_{A0}) + r_A(a_0, a_1) \\ -\frac{v}{V} \cdot (a_1 - C_{B0}) + r_A(a_0, a_1) \\ -\frac{v}{V} \cdot a_2 - r_A(a_0, a_1) \end{bmatrix}$$

$$z := \text{Rkadapt}(C_0, t1_1, t1_2, 100, dif)$$

$$\begin{pmatrix} \tau \\ CA \\ CB \\ CS \end{pmatrix} := (z^T)^{\langle 100 \rangle} = \begin{pmatrix} 100 \\ 0.037 \\ 0.017 \\ 0.063 \end{pmatrix}$$

Для проверки правильности работы модели, необходимо постоянно пересчитывать материальные балансы веществ, поступающих в ячейку и удаляемых из нее [5-8]. Сравнение балансов потоков между собой и с

реальными физическими потоками на моделируемых объектах, позволит своевременно определить и скорректировать ошибку, и адаптировать модель к динамически изменяющимся условия проведения процесса [10]. Ниже приведено уравнение материального баланса для веществ, проходящих через ячейку.

$$v \sum_{j=1}^m \int_{\tau_0}^{\tau_L} M_j C_{0j}(\tau) d\tau = v \sum_{j=1}^m \int_{\tau_0}^{\tau_L} M_j C_j(\tau) d\tau + \\ + V \sum_{j=1}^m \int_{\tau_0}^{\tau_L} M_j \left[ \frac{dC_j(\tau)}{d\tau} \right]_V d\tau \quad (7)$$

где:  $\left[ \frac{dC_j(\tau)}{d\tau} \right]_V$  – скорость накопления и расходования веществ внутри ячейки,

$M_j$  – массы веществ,

$C$  – концентрации соответствующих веществ,

$V$  – объем раствора в элементарной ячейке,

$L$  – количество интервалов по времени.

В связи с тем, что определение показателей потоков в ячейке дискретно, а изменение протекает достаточно плавно, удобно проводить интегрирование масс веществ через дискретные интервалы времени [11]. Для этого применим один из методов численного интегрирования – метод Симпсона:

$$S_{2n} = \frac{E-A}{6n} [f(x_0) + f(x_{2n}) + 4 \sum_{i=1}^n f(x_{2i-1}) + 2 \sum_{i=1}^{n-1} f(x_{2i})] \quad (8)$$

$E$  – верхняя граница интервала интегрирования;

$A$  – нижняя граница интервала интегрирования.

Левую часть уравнения (8) легко рассчитать при стационарном потоке на входе в ячейку за определенный интервал времени  $\Delta\tau$ :

$$v \sum_{j=1}^m \int_{\tau_0}^{\tau_0 + \Delta\tau} M_j C_{0j}(\tau) d\tau = v \Delta\tau \sum_{j=1}^m M_j C_{0j} \quad (9)$$

Слагаемые правой части уравнения (8) рассчитываем по формуле (9). Для расчета необходимо выбрать данные из массива концентраций, соответствующие заданному интервалу времени:

$$C_j(\tau_i) |_{\tau_i \in [\tau_0, \tau_L]} \quad (10)$$

и рассчитать приближенные значения производных по концентрациям с помощью итерационной формулы:

$$\left[ \frac{dC_j(\tau_i)}{d\tau} \right]_i \approx \frac{C_j(\tau_{i+1}) - C_j(\tau_i)}{\tau_{i+1} - \tau_i} \quad (11)$$

Результаты расчета уравнений материального баланса для массива данных из примера 2, приведены ниже в программе MathCAD:

Например, расчет материального баланса за время  $\Delta\tau$  по формуле Симпсона

$$w_j := v \quad \tau_0 := 5000 \quad \tau_L := 35000$$

$$M_0 := 36 \quad M_1 := 40 \quad M_2 := 76$$

$$C_{In_0} := C_{A0} \quad C_{In_1} := C_{B0}$$

а) переопределяем массив данных в заданном временном интервале

```

Tau_Arr :=
  i ← N - 1
  while ti > τL
    i ← i - 1
    j ← 0
    i ← i - 1
    arrj,0 ← ti
    arrj,1 ← wi
    for l ∈ 0..2
      arrj,2+l ← zi,1+l
    j ← j + 1
    i ← i - 1
    while ti > τ0
      for k ∈ 0..1
        arrj+k,0 ← ti-k+1
        arrj+k,1 ← wi-k+1
        for l ∈ 0..2
          arrj+k,2+l ← zi-k+1,1+l
        j ← j + 2
        i ← i - 2
  arr
  
```

$$NT := \text{length}(\text{Tau\_Arr}^{\langle 0 \rangle}) = 49$$

б) рассчитываем количество входящих веществ

$$\Delta\text{Tau} := \text{Tau\_Arr}_{0,0} - \text{Tau\_Arr}_{NT-1,0} = 2.82 \times 10^4$$

$$i := 0..1$$

$$\text{Mass}_{In_i} := v \cdot M_i \cdot C_{In_i} \cdot \Delta\text{Tau}$$

$$\text{Mass}_{In_i} =$$

1.015 · 10 <sup>3</sup>
902.4

$$m_{in} := \sum_i \text{Mass}_{In_i} = 1.918 \times 10^3$$

с) рассчитываем количество выходящих веществ

$$n := \frac{NT - 1}{2}$$

$$j := 0..2$$

$$\text{Mass Out} := \left| \begin{array}{l} a \leftarrow \frac{\text{Tau\_Arr}_{0,0} - \text{Tau\_Arr}_{NT-1,0}}{6 \cdot n} \\ \text{for } i \in 0..2 \\ \quad \text{sum}_i \leftarrow \text{Tau\_Arr}_{0,2+i} + \text{Tau\_Arr}_{NT-1,2+i} \\ \quad \text{sum}_i \leftarrow \text{sum}_i + 4 \cdot \sum_{j=1}^n \text{Tau\_Arr}_{2 \cdot j - 1, 2+i} \\ \quad \text{sum}_i \leftarrow \text{sum}_i + 2 \cdot \sum_{j=1}^{n-1} \text{Tau\_Arr}_{2 \cdot j, 2+i} \\ \quad \text{sum}_i \leftarrow \text{sum}_i \cdot M_i \cdot v \cdot a \\ \text{sum} \end{array} \right.$$

$$\text{Mass Out} = \begin{pmatrix} 431.115 \\ 253.416 \\ 1.233 \times 10^3 \end{pmatrix}$$

$$m_{\text{out}} := \sum_j \text{Mass Out}_j = 1.918 \times 10^3$$

d) рассчитываем количество накапливаемых в ячейке веществ

$$\Delta C_v := \left| \begin{array}{l} \text{for } i \in 0..2 \\ \quad \text{for } j \in 1..NT - 1 \\ \quad \quad d_{j,i} \leftarrow \frac{\text{Tau\_Arr}_{j-1,2+i} - \text{Tau\_Arr}_{j,2+i}}{\text{Tau\_Arr}_{j-1,0} - \text{Tau\_Arr}_{j,0}} \\ \quad \quad d_{0,i} \leftarrow d_{1,i} \\ \text{d} \end{array} \right.$$



	0	1	2
0	0	0	0
1	0	0	0
2	$-8.513 \cdot 10^{-8}$	$-8.513 \cdot 10^{-8}$	$8.513 \cdot 10^{-8}$
3	$-9.09 \cdot 10^{-8}$	$-9.09 \cdot 10^{-8}$	$9.09 \cdot 10^{-8}$
4	$-9.708 \cdot 10^{-8}$	$-9.708 \cdot 10^{-8}$	$9.708 \cdot 10^{-8}$
5	$-1.037 \cdot 10^{-7}$	$-1.037 \cdot 10^{-7}$	$1.037 \cdot 10^{-7}$
6	$-1.108 \cdot 10^{-7}$	$-1.108 \cdot 10^{-7}$	$1.108 \cdot 10^{-7}$
$\Delta C_v =$ 7	$-1.183 \cdot 10^{-7}$	$-1.183 \cdot 10^{-7}$	$1.183 \cdot 10^{-7}$
8	$-1.265 \cdot 10^{-7}$	$-1.265 \cdot 10^{-7}$	$1.265 \cdot 10^{-7}$
9	$-1.351 \cdot 10^{-7}$	$-1.351 \cdot 10^{-7}$	$1.351 \cdot 10^{-7}$
10	$-1.444 \cdot 10^{-7}$	$-1.444 \cdot 10^{-7}$	$1.444 \cdot 10^{-7}$
11	$-1.544 \cdot 10^{-7}$	$-1.544 \cdot 10^{-7}$	$1.544 \cdot 10^{-7}$
12	$-1.651 \cdot 10^{-7}$	$-1.651 \cdot 10^{-7}$	$1.651 \cdot 10^{-7}$
13	$-1.766 \cdot 10^{-7}$	$-1.766 \cdot 10^{-7}$	$1.766 \cdot 10^{-7}$
14	$-1.889 \cdot 10^{-7}$	$-1.889 \cdot 10^{-7}$	$1.889 \cdot 10^{-7}$
15	$-2.021 \cdot 10^{-7}$	$-2.021 \cdot 10^{-7}$	...

$$\text{Mass}_V := \begin{cases} a \leftarrow \frac{\text{Tau\_Arr}_{0,0} - \text{Tau\_Arr}_{NT-1,0}}{6 \cdot n} \\ \text{for } i \in 0..2 \\ \quad \text{sum}_i \leftarrow \Delta C_v_{0,i} + \Delta C_v_{NT-1,i} \\ \quad \text{sum}_i \leftarrow \text{sum}_i + 4 \cdot \sum_{j=1}^n \Delta C_v_{2 \cdot j - 1, i} \\ \quad \text{sum}_i \leftarrow \text{sum}_i + 2 \cdot \sum_{j=1}^{n-1} \Delta C_v_{2 \cdot j, i} \\ \quad \text{sum}_i \leftarrow \text{sum}_i \cdot M_i \cdot V \cdot a \\ \text{sum} \end{cases}$$

$$\text{Mass}_V = \begin{pmatrix} -0.652 \\ -0.724 \\ 1.376 \end{pmatrix}$$

$$m_V := \sum_j \text{Mass}_V_j = -1.332 \times 10^{-15}$$

е) Рассчитываем полный материальный баланс в ячейке

$$m_{in} - m_{out} - m_V = 2.287 \times 10^{-13}$$

Как видно из приведенного решения, расчет материальных балансов по формуле Симпсона, позволяет получить хорошую сходимость результатов, и выполнить проверку правильности вычисления показателей процесса с помощью уравнений динамики (4 – 6).

### **Выводы:**

1. Проведен анализ кинетических процессов в ячейке идеального смешения в жидкой фазе и сформулирована математическая модель динамики;
2. Выполнено решение модели в динамических условиях численными методами и приведена программа решения в MathCAD;
3. Предложена методика проверки материального баланса веществ в непрерывном режиме с применением численного интегрирования на интервалах, где определена точность решения.

### **Литература**

1. Зароченцев В.М., Кондратенко Т.В., Макоева А.К. Моделирование кинетики простых реакций // Актуальные вопросы современной науки, № 4, 2018. 38 с.
  2. Гумеров А.М., Холодонов В.А. Пакет Mathcad: теория и практика // Издательство «Фэн» АН РТ – 2013. 127 с.
  3. Назаров Д.М., Пожарская Г.И. MATHCAD 14: Основные сервисы и технологии // Национальный Университет «ИНТУИТ» - 2016. С.321-330.
  4. Зароченцев М.В., Рутковский А.Л., Старикова Т.В., Болотаева И.И. Моделирование термодинамических равновесий в нестационарных условиях идеального смешения // Цветная металлургия, вып. №3, Москва, 2015. 405 с.
  5. Очков В.Ф. Теплотехнические этюды с Excel, Mathcad и Интернет, 2014. 348 с.
-



6. Кудинов В.А., Карташов Э.И., Стефанюк Е.В. Техническая термодинамика и теплопередача. Учебник для вузов. – М.: Высшая школа 2011. 129 с.

7. Очков В.Ф., Богомолова Е.П., Иванов Д.А. // Физико-математические этюды с Mathcad и Интернет, 2016. 506 с.

8. Максфилд Brent // Mathcad в инженерных расчетах (+ CD-ROM); Корона-Век, МК-Пресс - Москва, 2010. 348 с.

9. Макаров Е. К. // Инженерные расчеты в Mathcad 15. Учебный курс, Питер - Москва, 2011. 307с.

10. Кирьянов Д. Г. // Самоучитель Mathcad 11// Книга по Требованию, Москва, 2012. 159 с.

11. Любимов Э. В. // Mathcad. Теория и практика проведения электротехнических расчетов в среде Mathcad и Multisim (+ DVD-ROM), Наука и техника, Москва - 2012. 69 с.

12. Очков В.Ф. // Теплотехнические этюды с Excel, Mathcad и Интернет - 2015. 197 с.

13. Paul, Jesilow Prescription for Profit – How Doctors Defraud Medicaid / Paul Jesilow. - Moscow: High School, 1993. - 260 p.

14. Gillian, Walker In the Midst of Winter – Counseling Families, Couples, and Individuals With Aids Infection Rev / Gillian Walker. - Moscow: World, 1995. - 384 p.

15. Иванов В.В., Карасева Л.В., Тихомиров С.А. Теплообмен в пограничных слоях на излучающих поверхностях при градиентном течении // Инженерный вестник Дона, 2017, №3 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/N3y2017/4317.

16. Пивнев В.В., Басан С.Н. Математическое моделирование нелинейных характеристик элементов применительно к задаче реализации

двухполюсников с заданными нелинейными зависимостями // Инженерный вестник Дона, 2016, №4 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2016/3857.

### References

1. Zarochencev V.M., Kondratenko T.V., Makoeva A.K. Aktual'nye voprosy sovremennoj nauki. № 4, 2018. p.38
2. Gumerov A.M. Kholodonov V.A. Paket Mathcad: teoriya i praktika [theory and practice]. Izdatelstvo «Fen» AN RT 2013. p.127
3. Nazarov D.M. Pozharskaya G.I. MATHCAD 14: Osnovnyye servisy i tekhnologii [Basic services and technologies]. Natsionalnyy Universitet «INTUIT»: 2016. pp. 321-330
4. Zarochencev M.V., Rutkovskij A.L., Starikova T.V., Bolotaeva I.I. Cvetnaya metallurgiya, vyp. №3, Moskva, 2015. p. 405.
5. Ochkov V.F. Teplotekhnicheskiye etyudy s Excel. Mathcad i Internet. [Thermal etudes with Excel, Mathcad and the Internet] 2014. p. 348.
6. Kudinov V.A., Kartashov E.I., Stefanyuk E.V. [Technical thermodynamics and heat transfer] Uchebnik dlya vuzov. M.: Vysshaya shkola 2011. p. 129.
7. Ochkov V.F. Bogomolova E.P. Ivanov D.A.[Physico-mathematical studies with Mathcad and the Internet]. 2016. p. 506.
8. Maksfild Brent [Mathcad in engineering calculations] (+ CD ROM); Korona-Vek. MK-Press Moskva. 2010. p. 348.
9. Makarov E. K. [Engineering calculations in Mathcad 15] Uchebnyy kurs. Piter Moskva. 2011. p.307.
10. Kirianov D. G. [Tutorial Mathcad 11] Kniga po Trebovaniyu . Moskva: 2012. p.159.
11. Lyubimov E. V. Mathcad. [Mathcad. Theory and practice of electrical engineering calculations in Mathcad and Multisim] (+ DVD ROM). Nauka i tekhnika . Moskva: 2012. p.69.



12. Ochkov V.F. [Thermal etudes with Excel, Mathcad and the Internet]. 2015.p. 197.
13. Paul, Jesilow Prescription for Profit – How Doctors Defraud Medicaid Paul Jesilow. Moscow: High School, 1993. 260 p.
14. Gillian, Walker In the Midst of Winter. Counseling Families, Couples, and Individuals With Aids Infection Rev Gillian Walker. Moscow: World, 1995. 384 p.
15. Ivanov V.V., Karaseva L.V., Tihomirov S.A. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2017, №3. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/N3y2017/4317](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/N3y2017/4317).
16. Pivnev V.V., Basan S.N. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2016, №4. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2016/3857](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2016/3857).