

Методика статистического анализа стационарной кинетической модели ячейки идеального смешения

Владимир М. Зароченцев ¹	vlazarm@gmail.com
Татьяна В. Кондратенко ¹	starikova.tatiana@yandex.ru
Алла К. Макоева ¹	makoeva_alla@mail.ru

¹ Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технический университет), ул. Николаева, 44, г. Владикавказ, 362021, Россия

Аннотация. В статье рассмотрена методика статистического анализа стационарной кинетической модели ячейки идеального смешения, которую можно применить для аппаратов, использующих пространственную комбинацию ячеек идеального смешения. Разработана имитационная модель процессов взаимодействия двух веществ в прямоточном реакторе идеального смешения и построены графики химического взаимодействия этих веществ. Проведена параметрическая идентификация имитационной модели методом наименьших квадратов. Оценена адекватность полученной модели с помощью F-критерия и гипотезы о неоднородности дисперсий случайных процессов и функций. Оценены доверительные интервалы коэффициентов линеаризованного уравнения с помощью t-критерия, определена значимость коэффициентов для выбранной формы уравнения. Полученные значения доверительных интервалов обусловлены заложенными в имитационную модель стохастическими факторами и взаимным влиянием отклонений разных параметров. Результаты расчетов приведены в примере 1 и примере 2. Величина относительной ошибки для выходных концентраций составила более 10%. Поэтому было выполнено усреднение по пяти повторным наблюдениям в каждой точке для уменьшения дисперсии. Усредненные значения параметров пригодны для имитационного моделирования и анализа процессов. Результаты исследований можно использовать для разработки методов математического моделирования и анализа в стационарных химико-технологических процессах, протекающих в растворах.

Ключевые слова: кинетическая модель, материальный баланс, моделирование, идеальное смешение, стохастическое уравнение

Methods of statistical analysis stationary kinetic model ideal mixing cell

Vladimir M. Zarochentsev ¹	vlazarm@gmail.com
Tatiana V. Kondratenko ¹	starikova.tatiana@yandex.ru
Alla K. Makoeva ¹	makoeva_alla@mail.ru

¹ North Caucasian mining and metallurgical institute (State Technical University), Vladikavkaz, 362021, Russia

Abstract. The article describes the statistical analysis method of the stationary kinetic model of perfect mixing cell which can be applied to devices using spatial combination of perfect mixing cells. A simulation model of interaction of two substances in a continuous-flow reactor of perfect mixing and graphs of chemical interaction of the substances is elaborated. A parametric simulation model identification method of least squares is conducted. The adequacy of the model obtained using the F-test and the hypothesis of heterogeneity of variances of random processes and functions is evaluated. The possible intervals of the linearized equation coefficients using t-test are significance estimated coefficients are determined for the chosen form of the equation. The obtained values of the possible intervals are caused by in the stochastic factors simulation model by and mutual influence of deviations of different parameters. The calculation results are shown in Example 1 and Example 2. The relative error for output concentration was more than 10%. Therefore averaging over five repeated observations at each point in order to reduce the dispersion was performed. The averaged values of the parameters are suitable for the simulation and analysis processes. The results of research can be used for the development of mathematical modeling methods and analysis in fixed-chemical processes occurring in solutions.

Keywords: the kinetic model, material balance, modeling, perfect mixing, the stochastic equation

Введение

Многие процессы в технологических аппаратах могут быть описаны с помощью уравнений материального баланса химических реакций для ячейки идеального смешения. Такие модели применяются как для отдельных аппаратов, характеристики которых приближены к идеальному смешению, так и для объектов, которые можно разбить на пространственную комбинацию ячеек идеального смешения.

Бимолекулярные реакции встречаются чаще, поэтому в имитационной модели процесс взаимодействия двух веществ А и В описывается по стехиометрическому уравнению (1). Скорость этой реакции определяется уравнением:

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -K_C C_A^{\lambda_A} C_B^{\lambda_B}. \quad (1)$$

Для цитирования

Зароченцев В.М., Кондратенко Т.В., Макоева А.К. Методика статистического анализа стационарной кинетической модели ячейки идеального смешения // Вестник ВГУИТ. 2018. Т. 80. № 4. С. 133–137. doi:10.20914/2310-1202-2018-4-133-137

For citation

Zarochentsev V.M., Kondratenko T.V., Makoeva A.K. Methods of statistical analysis stationary kinetic model ideal mixing cell. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of VSUET]. 2018. vol. 80. no. 4. pp. 133–137. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2018-4-133-137

Система уравнений баланса потоков имитационной модели имеет вид:

$$\dot{C}_A = -k_1 C_A C_B V, \quad (2)$$

$$\dot{C}_B = -k_1 C_A C_B V, \quad (3)$$

где знак “ \sim ” — означает влияние случайной составляющей на значение соответствующего параметра; в уравнениях вводится знак приближенного равенства, потому что случайные факторы могут нарушить мгновенный баланс потоков; температура процесса T хотя и является переменной, но в данном процессе не подвергается стохастическому воздействию.

Графики имитационного моделирования химического взаимодействия веществ в проточном реакторе идеального смешения в стационарном режиме по уравнениям (2)–(3) приведены на рисунке.

Для параметрической идентификации имитационной модели, описываемой в уравнениях (2)–(3), удобно использовать линейный метод наименьших квадратов, который реализуется уравнением

$$A = (U(X)^T U(X))^{-1} U(X)^T Y. \quad (4)$$

Формулу (4) можно применять к линейризованному уравнению (2), которое получено при логарифмировании выражений (2)–(3). В результате получается линейное уравнение вида:

$$y = a_0 + a_1 u_1(X) + a_2 u_2(X) + a_3 u_3(X). \quad (5)$$

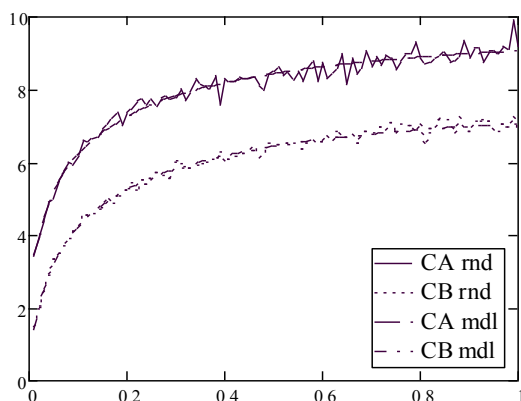


Рисунок 1. Моделирование изменения концентраций веществ А и В по уравнениям (1) и (2) в зависимости от скорости подачи раствора при заданной температуре в ячейке; CArnd, CBrnd – рандомизированные по закону нормального распределения; CAmdl, CBmdl – средние, без стохастической составляющей

Figure 1. Modelling of changes in concentrations of substances A and B by equations (1) and (2) depending on the flow rate of the solution at the specified temperature in the cell; CArnd, CBrnd – randomized under the law of normal distribution; SA CAmdl, CBmdl – middle, without stochastic component

Элементы уравнения (5) преобразуются из уравнения (2) с помощью следующих соотношений:

$$y = \ln(v) + \ln(C_{A_0} - C_A), \quad (6)$$

$$X = \{T, C_A, C_B\}, \quad (7)$$

$$a_0 = \ln(k_0) + \ln(V), \quad (8)$$

$$a_1 = -\frac{E_a}{R}, \quad (9)$$

$$a_2 = \lambda_A, a_3 = \lambda_B, \quad (10)$$

$$u_1(X) = \frac{1}{T}, \quad (11)$$

$$u_2(X) = \ln C_A, u_3(X) = \ln C_B. \quad (12)$$

Для определения значений элементов матрицы А были получены экспериментальные данные методом планируемого имитационного эксперимента «3⁴» с тремя уровнями и четырьмя независимыми факторами в условиях стохастической неопределённости 1–5% (всего 81 точка).

Применяя выражение (4) к экспериментальным данным, преобразованным с помощью выражений (6)–(12), получается матрица коэффициентов уравнения (5):

$$A = (-3,507; -239,789; -0,9; -1,099).$$

Провели исследование полученной модели на адекватность результатам имитационного моделирования (рисунок 1). Для этого разделили показатели и независимые параметры в правой и левой частях линейризованного уравнения (5) и уравнения материального баланса (2):

$$\ln(v) + \ln(C_{A_0} - C_A) =$$

$$\ln(K_C) + \ln(V) + \lambda_A \ln(C_A) + \lambda_B \ln(C_B), \quad (13)$$

$$K_C(T) C_A^{\lambda_A} C_B^{\lambda_B} V. \quad (13)$$

Провели оценку адекватности с помощью F -критерия и гипотезы о неоднородности дисперсий случайных процессов и функции. Для этого вычислили отношение двух дисперсий, которое является оценкой значения F -критерия для выборки наблюдений:

$$F = \frac{D_{\max}}{D_{\min}} \geq F_{tbl}, \quad (14)$$

где F_{tbl} – табличное значение F -критерия, которое рассчитывается с помощью функции $qF(a, f_{\max}, f_{\min})$.

Задачей определения адекватности с помощью F – критерия являлась проверка гипотезы о том, что случайные изменения наблюдаемых значений в экспериментальных точках и отклонения значений функции от средних наблюдений вызваны разными случайными процессами. Если дисперсии однородны, то аппроксимация экспериментальных данных фактически превращается в интерполяцию, и функциональная зависимость не описывает с выбранным уровнем надежности неслучайные закономерности.

Определили дисперсию воспроизводимости левой части уравнения (13) по формуле

$$D_Y = \frac{\sum_{j=0}^{N-1} \sum_{i=0}^{m-1} (\bar{y}_j - y_{j,i})^2}{N(m-1)}.$$

Определили дисперсию адекватности модели как отношение суммы квадратов отклонений расчетных значений от средних к числу степеней свободы, равному разнице между числом экспериментов и коэффициентов модели:

$$D_{Yad} = \frac{m \sum_{j=0}^{N-1} (\bar{y}_j - a_0 - a_1 u_1(X) - a_2 u_2(X) - a_3 u_3(X))^2}{N-4}$$

Для уравнения (14) вычислили дисперсии воспроизводимости и адекватности:

$$D_G = \frac{\sum_{j=0}^{N-1} \sum_{i=0}^{m-1} (\bar{g}_j - g_{j,i})^2}{N(m-1)},$$

$$D_{Gad} = \frac{m \sum_{j=0}^{N-1} (\bar{g}_j - F(A, X))^2}{N-4},$$

где $F(A, X)$ – правая часть уравнения (13); A – матрица коэффициентов; X – матрица параметров.

Имитационное исследование показало, что условие (15) выполняется при повышении точности поддержания параметров и измерения показателей моделирования. Можно отметить, что уравнение (14) дает большую однородность, чем уравнение (13), что справедливо для исходного уравнения.

Провели оценку доверительных интервалов коэффициентов линеаризованного уравнения с помощью t – критерия. Целью данного оценивания являлось определение значимости коэффициентов для выбранной формы уравнения. Коэффициент считается значимым, если его абсолютная величина больше соответствующего доверительного интервала.

Для этого вычислили матрицу дисперсий-ковариаций коэффициентов:

$$D_{cov} = D_Y (U(X)^T U(X))^{-1}.$$

На главной диагонали матрицы D_{cov} находятся оценки дисперсий коэффициентов уравнения (13). Доверительные интервалы рассчитали по формуле

$$I_j = t_{\alpha, f} \sqrt{D_{cov, j, j}}, \quad (j = 0, \dots, 3),$$

где α – доверительная вероятность; f – число степеней свободы.

Результаты расчета приведены в примере 1.

Пример 1. Анализ доверительных интервалов коэффициентов модели.

Вычисляем матрицу дисперсий-ковариаций коэффициентов:

$$i := 0..3$$

$$DC := D_Y (U^T \cdot U)^{-1}$$

$$DC = \begin{pmatrix} 2.295 \times 10^{-4} & -0.07 & -4.601 \times 10^{-6} & -4.601 \times 10^{-6} \\ -0.07 & 22.768 & 0 & 0 \\ -4.601 \times 10^{-6} & 0 & 2.787 \times 10^{-6} & 0 \\ -4.601 \times 10^{-6} & 0 & 0 & 2.787 \times 10^{-6} \end{pmatrix} \quad (I)$$

$$qt(0.95, N \cdot m) = 1.648$$

$$I_i := qt(0.95, N \cdot m) \cdot \sqrt{DC_{i, i}}$$

$$I = \begin{pmatrix} 0.025 \\ 7.863 \\ 2.751 \times 10^{-3} \\ 2.751 \times 10^{-3} \end{pmatrix}$$

$$A = \begin{pmatrix} -3.507 \\ -239.789 \\ 0.9 \\ 1.099 \end{pmatrix}$$

Полученные в результате расчета в матрице I доверительные интервалы значений коэффициентов модели, приведенных в матрице A :

$$I_{i, i} \geq A_{i, i}, \quad (i = 0, \dots, 3).$$

Следовательно, рассчитанные коэффициенты модели являются значимыми.

Оценили доверительные интервалы концентраций веществ на выходе из ячейки с помощью t – критерия:

$$I_X = t_{\alpha, f_x} \sqrt{D_X}, \quad (16)$$

где D_X – оценка дисперсии концентрации вещества X в выходном растворе (A или B); f_x – число степеней свободы.

Целью данного оценивания является проверка гипотезы о значимости параметров модели в исследуемой области.

Оценку дисперсии выходных веществ рассчитали по формуле

$$D_x = \frac{\sum_{j=0}^{N-1} \sum_{i=0}^m (\bar{x}_j - x_{j,i})^2}{N \cdot m}, \quad (17)$$

где \bar{x}_j – среднее значение концентрации вещества X в выходящем растворе в j-й точке плана экспериментов, $x_{j,i}$ – наблюдаемое i-е значение в j-й точке.

Результаты вычислений дисперсии и доверительных интервалов по формулам (16) и (17) приведены в примере 2.

Пример 2. Определяем доверительные интервалы выходных концентраций:

$$D_A := \frac{\sum_{j=0}^{N-1} \sum_{i=0}^4 (CA_{mdl_j} - Par_Cout_{j,i})^2}{N \cdot m}$$

$$D_B := \frac{\sum_{j=0}^{N-1} \sum_{i=5}^9 (CB_{mdl_j} - Par_Cout_{j,i})^2}{N \cdot m}$$

$$I_A := qt(0.95, N \cdot m) \cdot \sqrt{D_A} \quad I_B := qt(0.95, N \cdot m) \cdot \sqrt{D_B}$$

$$I_A = 1.013 \quad I_B = 0.892$$

Значения доверительных интервалов составили: для вещества А – 1,013 и для вещества В – 0,892. Такие отклонения обусловлены

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Дудников Е.Г., Балакирев В.С., Кривосунов В.Н., Цирлин А.М. Построение математических моделей химико-технологических объектов. Ленинград: Химия, 2013. 312 с.
- 2 Зароченцев В.М., Старикова Т.В. Оптимизация статических характеристик идеальных реакторов с использованием пакета программ MATHCAD // Цветная металлургия. 2005. № 3. С. 31–34.
- 3 Kunieda Y., Sawamoto H., Takeo O. Effects of dissolved oxygen on dissolution of ZnS in sulfuric acid solution // Journal of the Japan Institute of Metals and Materials. 2013. V. 37. № 8. P. 803–808.
- 4 Zhongwey Z., Hougguy L., Mocoshend L., Peimei S. et al. New leaching method in a wide range of particle sizes // J. Zhonghon gongue daxue bao S. Cent Univ. Techol. 2016. V. 27. №2. С.177–180.
- 5 Зароченцев В.М., Кондратенко Т.В., Макоева А.К. Решение уравнений материального баланса для ячейки идеального смешения // Фундаментальные и прикладные научные исследования: актуальные вопросы, достижения и инновации: материалы XI международной научно-практической конференции. Пенза, 2018.

заложенными в имитационную модель стохастическими факторами и взаимным влиянием отклонений разных параметров: температуры и концентраций. По сравнению с заданным диапазоном моделирования такие отклонения являются допустимыми, а параметры – значимыми.

Относительную ошибку определения выходных концентраций при заданном диапазоне моделирования и рассчитанных доверительных интервалах определили по формуле

$$\varepsilon_x = \frac{I_x}{L_x},$$

где L_x – диапазон значений параметра x.

Величина относительной ошибки для выходных концентраций составила более 10%. Поэтому было выполнено усреднение по пяти повторным наблюдениям в каждой точке для уменьшения дисперсии. Усредненные значения параметров пригодны для имитационного моделирования и анализа процессов.

Выводы

1. В данном исследовании рассмотрены задачи имитационного моделирования кинетики химических реакций и материального баланса в стационарных условиях для реактора идеального смешения.
2. Выполнен анализ модели на адекватность с применением статистических критериев.
3. Результаты исследований полезны для разработки методов математического моделирования и анализа стационарных химико-технологических процессов, протекающих в растворах.

6 Brooks G., Write C.R. An algorithm for finding optimal or near optimal solutions to the production schedulind problem // The Journal of Industrial Engineering. 1965. V. 16. № 1.

7 Cumdwell F.K. Progress in the mathematical modeling of leaching reactors // Hydrometallurgy. № 4. P. 118–124.

8 Dixon D.G. Impruvud methods for the desing of multistage leaching systems // Hydrometallurgy. 2015. V. 16. № 4. P. 118–123.

9 Дьяконов В.П. VisSim+Mathcad+MATLAB. Визуальное математическое моделирование. Москва: Солон-пресс, 2004. 384 с.

10 Кафаров В.В., Глебов М.Б. Математическое моделирование основных процессов химических производств: учебное пособие для вузов. Москва: Высшая школа, 2017. 400 с.

REFERENCES

- 1 Dudnikov E.G., Balakirev V.S., Krivosunov V.N., Tsirlin A.M. Construction of mathematical models of chemical-technological objects [Construction of Mathematical Models of Chemical-Technological Objects]. Leningrad, Chemistry, 2013. 312 p. (in Russian).

2 Zarochetsev V., Starikova V.V. Optimization of the static characteristics of ideal reactors using the MATHCAD software package. *Cvetnaya metallurgiya* [Non-ferrous metallurgy]. 2005. no. 3. pp. 31–34. (in Russian).

3 Kunieda Y., Sawamoto H., Takeo O. Effects of dissolved oxygen on dissolution of ZnS in sulfuric acid solution. *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*. 2013. vol. 37. no. 8. pp. 803–808. (in Japanese).

4 Zhongwey Z., Hougguy L., Mocoshend L., Peimei S. et al. New leaching method in a wide range of particle sizes. *J. Zhonghon gongue daxue bao S. Cent Univ. Techol.* 2016. vol. 27. no. 2. pp. 177–180.

5 Zarochentsev V.M., Kondratenko T.V. Makoeva A.K. Solving material balance equations for a perfect mixing cell. *Fundamental'nye i prikladnye nauchnye issledovaniya: aktual'nye voprosy, dostizheniya i innovacii* [Fundamental and applied research: current issues, achievements and innovations: materials of the XI International Scientific and Practical Conference]. Penza, 2018. (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Владимир М. Зароченцев к.т.н., доцент, МЦММП, Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технический университет), ул. Николаева 44, г. Владикавказ, 362021, Россия, vlazarm@gmail.com

Татьяна В. Кондратенко к.т.н., доцент, МЦММП, Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технический университет), ул. Николаева 44, г. Владикавказ, 362021, Россия, starikova.tatiana@yandex.ru

Алла К. Макоева аспирант, МЦММП, Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технический университет), ул. Николаева 44, г. Владикавказ, 362021, Россия, makoeva_alla@mail.ru

КРИТЕРИЙ АВТОРСТВА

Владимир М. Зароченцев консультация в ходе исследования
Татьяна В. Кондратенко обзор литературных источников по исследуемой проблеме, выполнила расчёты
Алла К. Макоева написала рукопись, корректировала её до подачи в редакцию и несёт ответственность за плагиат

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ПОСТУПИЛА 14.09.2018

ПРИНЯТА В ПЕЧАТЬ 02.11.2018

6 Brooks G., Write C.R. An algorithm for finding optimal or near optimal solutions to the production scheduling problem. *The Journal of Industrial Engineering*. 1965. vol. 16. no. 1.

7 Cumdwell F.K. Progress in the mathematical modeling of leaching reactors. *Hydrometallurgy*. no. 4. pp. 118–124.

8 Dixon D.G. Improved methods for the desing of multistage leaching systems. *Hydrometallurgy*. 2015. vol. 16. no. 4. pp. 118–123.

9 Dyakonov V.P. VisSim+Mathcad+MATLAB. Vizual'noe matematicheskoe modelirovanie [VisSim+Mathcad+MATLAB. Visual mathematical modeling]. Moscow, Solon-Press, 2014. 384 p. (in Russian).

10 Kafarov V.V., Glebov M.B. Matematicheskoe modelirovanie osnovnyh processov himicheskikh proizvodstv: uchebnoe posobie dlya vuzov [Mathematical modeling of the main processes of chemical production: a manual for higher education institutions]. Moscow, Higher school, 2017. 400 p. (in Russian).

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Vladimir M. Zarochentsev Cand. Sci. (Engin.), associate professor, North Caucasian mining and metallurgical institute (State Technical University), Vladikavkaz, 362021, Russia, vlazarm@gmail.com

Tatiana V. Kondratenko Cand. Sci. (Engin.), associate professor, North Caucasian mining and metallurgical institute (State Technical University), Vladikavkaz, 362021, Russia, starikova.tatiana@yandex.ru

Alla K. Makoeva graduate student, North Caucasian mining and metallurgical institute (State Technical University), Vladikavkaz, 362021, Russia, makoeva_alla@mail.ru

CONTRIBUTION

Vladimir M. Zarochentsev consultation during the study
Tatiana V. Kondratenko review of the literature on an investigated problem, performed computations
Alla K. Makoeva wrote the manuscript, correct it before filing in editing and is responsible for plagiarism

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare no conflict of interest.

RECEIVED 9.14.2018

ACCEPTED 11.2.2018