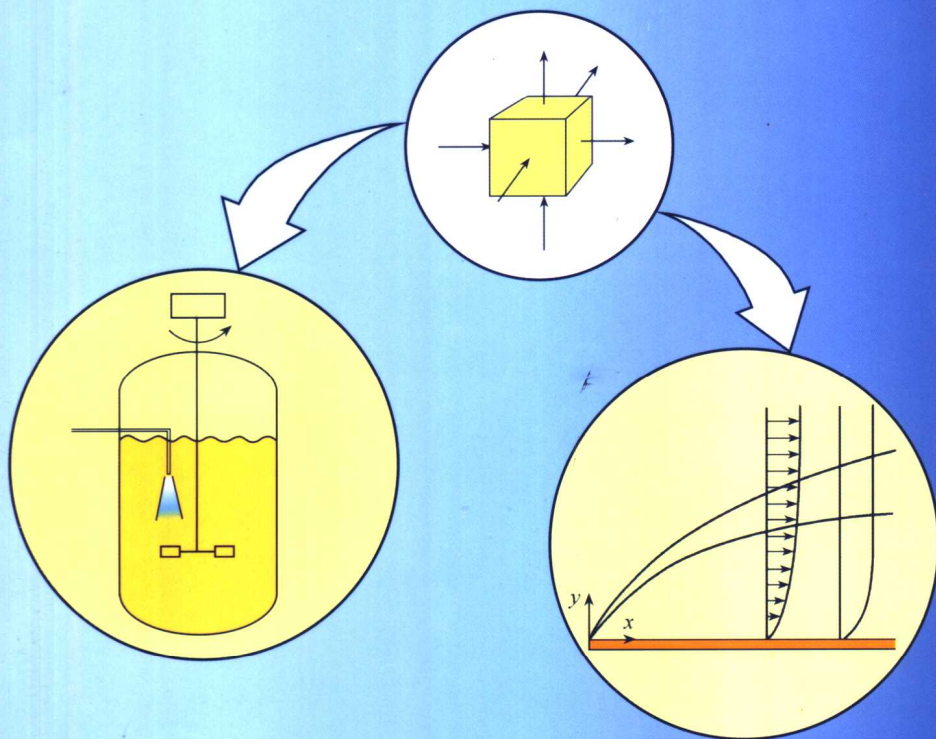


“研究生教育创新工程” 化工类研究生教学用书

化工问题的建模 与数学分析方法

李 希 编著



化学工业出版社
教材出版中心

“研究生教育创新工程”化工类研究生教学用书

化工问题的建模 与数学分析方法

李 希 编著



化学工业出版社
教材出版中心

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

化工问题的建模与数学分析方法/李希编著. —北京:
化学工业出版社, 2006.2
“研究生教育创新工程”化工类研究生教学用书
ISBN 7-5025-8225-8

I. 化… II. 李… III. ①化学工业-数学模型-研究
生-教材②化学工业-数学分析-分析方法-研究生-教材
IV. TQ01

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 006623 号

“研究生教育创新工程”化工类研究生教学用书

化工问题的建模与数学分析方法

李 希 编著

责任编辑: 徐雅妮 何 丽

文字编辑: 贾 婷

责任校对: 宋 玮

封面设计: 尹琳琳

*

化学工业出版社
教材出版中心 出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印装

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 20¼ 字数 451 千字

2006 年 5 月第 1 版 2006 年 5 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-8225-8

定 价: 39.80 元

版权所有 违者必究

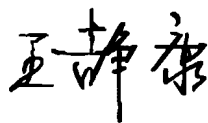
该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

序

“化工类研究生创新人才培养模式、教学内容、教学方法和教学技术改革的研究”是2005年获得教育部研究生教育创新计划专项立项的研究生教育创新工程项目。该项目由天津大学牵头，清华大学、华东理工大学、浙江大学、大连理工大学、北京化工大学、南京工业大学、中国石油大学、四川大学、华南理工大学、香港科技大学和化学工业出版社等共同承担。编著系列“化工类研究生教学用书”是该项目的重要内容之一。

高质量的教学用书是培养高素质创新人才的重要基础。上述化工学科著名的高等院校发挥各自的优势，共同组织优秀的化工教育教学专家编写了本系列教学用书。我们希望本系列教学用书既有中国特色又展示国际前沿，能够为规范研究生教学、开拓研究生视野、全面提高我国化工类研究生教育水平做出贡献。

中国工程院院士、天津大学教授

A stylized handwritten signature in black ink, likely belonging to Wang Hui, the author of the preface.

2005年9月

前 言

化工数学是与化工内容密切联系的、旨在用数学方法解决化工问题的一类数学课程。20世纪50年代以来,传统的化学工程学科由于与计算机科学技术结合而发生了很大的变革,一些新出现的学科如化学反应工程、过程系统工程,以高度的模型化与数学化为主要特征。从化学工程学科发展的趋势来看,今后对化工专业本科生和研究生的数学要求无疑会越来越高。化工数学不但已经作为国内外各高等院校化工专业重要的专业基础课程,而且正日益演变成一类高度专业化的课程。由于化学工程中涉及的数学内容十分广泛,许多专门的数学方法还在不断产生和发展之中,因此较难对化工数学的内容进行清楚的划分和明确的界定。目前出版的许多有关化工数学的教科书一般都将化工中涉及的数学内容归入化工数学的范畴,如线性代数、计算方法、微分方程、优化方法等,化工方面的专业内容则作为一些例题进行介绍。一些教科书甚至还包括了微积分与矢量代数的内容。这种编排虽然有利于系统地讲授数学内容并使学生了解其应用背景,但内容框架与一般的工科数学差别不大,难以体现出化工数学的课程特色与内容深度。另外,在教学计划的安排与落实方面也遇到不少困难。首先是内容衔接问题,由于在数学基础课的教学中涉及化工专业内容,课程教学计划要兼顾数学课与化工专业课两方面的内容衔接,有较大的难度;其次是师资问题,化工专业的数学课程一般都是由数学系或基础课程教研室的教师承担,对数学教学中涉及的化工内容,自然难以兼顾,而由化工专业教师承担数学基础课方面的教学又不够现实。因此,笔者认为,有必要将化工数学与一般的工科数学加以区别。将本科基础课中的数学内容,如微积分、线性代数、计算方法与算法语言、微分方程基础等归入一般工科数学的范畴,由基础课教师执教。而将与化工专业内容密切联系的有关数学内容和专门的数学方法归入化工数学的范畴,作为化工方面的专业课程分别在本科和研究生阶段系统地讲授。根据化工各专业的教学要求,笔者认为,化工数学的课程大致应包括以下三方面的内容。

1) 化工实验数学,包括:实验数据处理与误差分析、实验设计方法、量纲分析与相似理论等。

2) 化工问题的建模与数学分析方法,主要介绍以微分方程(常微分方程与偏微分方程)为主要工具的数学模型和数学分析方法,包括:模型化方法的原理与步骤、典型化工问题模型分析、数学模型的解析求解和近似求解方法、化学工程中一些专门的数学分析方法等。

3) 化工过程的模拟与优化,包括:化工过程模拟方法、通用模拟软件介绍、系统的分解与综合、最优化方法等。

目前,多倾向于将第1)部分内容合并到有关的化工实验课程中讲授,这样,构成化工数学主干内容的主要是2)与3)两个自成体系的部分。这两部分构成了化学工程中数学模型方法的主要内容。前者侧重于分析,以微分方程为主要工具,解决化学工程中“三传一反”现象的描述与分析;后者侧重于综合,以系统工程和优化方法为主要内容,解决化工过

程的集成与优化问题。

有关微分方程的内容应当是化工数学中的一个重点,因为构成化学工程基础的各类传递现象(动量传递、质量传递、能量传递)和化学反应过程大都由微分方程进行描述和分析,同时20世纪70年代以来化学工程学科的发展丰富和深化了微分方程的内容,并由此发展出一些专门的颇具特色的化工数学方法,如矩量分析方法、非线性色谱理论、稳定性分析方法、正交配置法等。工科数学中介绍的微分方程内容已不能满足化工学科的特点及教学要求,而目前国内外尚缺乏一本系统地反映以上内容的有特色的专业教材。有鉴于此,本书特选择微分方程(常微分方程与偏微分方程)作为主要内容,按照化学工程的专业特点及教学要求系统地介绍有关的理论及数学分析方法,以此作为化工系各专业研究生和高年级本科生的必修课教材。在撰写思路,本书力求做到数学方法与化工内容有机结合,以克服目前教学中存在的二者脱节的问题,重点在于培养学生运用数学工具解决化工问题的能力。一方面按照数学上的逻辑结构系统地介绍微分方程的知识和有关方法,另一方面力求与学科内容密切结合,融为一体,突出各种数学概念和方法的物理背景,给出清晰的物理图像,体现数学方法在分析和解决问题方面的特色。在取材方面,本书注意吸收现代化工文献和专著中的许多新鲜内容,特别是在化学工程中发展起来的一些有特色的数学方法。期望达到的效果是,学生通过课程学习,一方面能够确实掌握一些基本的以及较深层次的数学知识与数学方法,用于分析和解决化工问题;另一方面也可以深化对化工专业知识的理解与掌握,扩展其专业知识面。在内容安排上,本书将数学上的基本知识与联系化工内容的专门的分析方法合理编排,由浅入深地按照其逻辑关系逐步展开,以便于具有一般高等数学知识的学生接受和掌握。对书中涉及的许多传递现象和化学工程内容,也尽可能清楚地交代其背景,以使易于理解。

本书的重点在于系统介绍微分方程建模和获得解析解的方法,因为对现有的各种模型和分析求解方法的了解与掌握是工科学生学习数学的基本要求,这些方法本身也具有思想性和理论深度,是进一步研究各种复杂问题的出发点。至于其他常用的数值方法,如差分法和有限单元法,在“计算方法”和普通的数值分析课程中已有介绍,因此本书不再收入。

本书是为硕士生必修课和高年级本科生选修课编写的4学分化工数学教材,全部讲授书中的内容需要72~80学时。考虑到不同学校和专业不同要求,每章中偏难和比较专业的内容在目录中用*标出,省略这些内容后全书也能够自成体系,这就便于各学校、各专业根据教学要求灵活取舍,学分也可以进一步缩减到2~3学分。本书作为讲义在浙江大学化工系已使用多年,并根据历届研究生与本科生的意见进行过一些修改。书中全部的习题解答与教学内容ppt电子文件可由出版社责任编辑或编者免费提供。本书作为研究生精品课程建设和本科生重点教材建设的一项内容,被列入“研究生教育创新工程”化工类研究生教学用书,并得到了浙江省重点教材建设基金的资助,在此表示感谢。

本书力求简明易懂、条理清晰、特色鲜明。这要求作者除了对所撰写的内容有透彻的理解之外,还要有较强的文字表达能力。然而本人在这两方面的水平可能还难以满足读者的期望。因此,书中有不妥之处在所难免,诚恳地希望读者予以批评指正。

李 希

2005年10月于浙江大学求是园

目 录

第 1 章 化工问题的数学建模	1
1.1 数学模型在化学工程中的意义与作用	1
1.2 数学建模的一般步骤与方法	3
1.3 化工问题的数学表述	7
1.3.1 守恒方程	7
1.3.2 本构关系	15
1.3.3 定解条件	16
1.4 数学模型的无量纲化	17
1.5 催化剂颗粒模型	23
1.6 固定床反应器的拟均相模型	27
1.6.1 二维拟均相模型	27
1.6.2 一维瞬态模型	28
1.7 色谱过程的数学模型	30
1.7.1 固定床平衡色谱模型	30
1.7.2 非平衡色谱过程模型	32
* 1.7.3 移动床吸附分离过程的数学模型	34
1.8 结晶过程的粒数衡算模型	38
1.9 边界层中的流动与传递	41
* 1.10 多孔介质中的流动与传递	45
本章小结	47
问题与练习	48
参考文献	52
第 2 章 常微分方程的分析解法	53
2.1 初等解法	53
2.1.1 微分方程的分类及有关概念	53
2.1.2 一阶方程的初等解法	56
2.1.3 二阶方程的初等解法	58
2.2 二阶线性常微分方程的解法	60
2.2.1 常系数方程的代数解法	60
2.2.2 变系数方程的幂级数解法	64

2.2.3 扩散限制的瞬时反应	70
2.3 特殊函数	73
2.3.1 Bessel 方程与 Bessel 函数	73
2.3.2 Legendre 方程与 Legendre 函数	79
2.4 一阶线性常系数微分方程组的矩阵解法	81
2.4.1 矩阵解法	81
2.4.2 复杂网络的解耦	86
* 2.5 矩阵函数与矩阵多项式	89
2.5.1 矩阵函数的多项式表示	90
2.5.2 矩阵多项式的确定	93
2.5.3 非齐次方程组与串联系统的动态响应	96
2.6 线性稳定性分析方法	99
2.6.1 稳定性的定义和失稳判据	99
2.6.2 稳态点的分类和相平面上解的性态	102
2.6.3 化学反应器的热稳定性	104
本章小结	106
问题与练习	108
参考文献	112
第 3 章 一阶偏微分方程与特征线法	113
3.1 特征线法	113
3.1.1 一阶偏微分方程的定解问题	113
3.1.2 特征线法的几何原理	115
3.1.3 特征线法的物理意义	119
3.2 非线性波与追赶现象	124
3.2.1 追赶现象	124
3.2.2 激波间断条件	127
3.3 典型问题分析	131
3.3.1 化学剂段塞的色谱运动	131
3.3.2 交通流问题与颗粒群的沉降模型	134
3.3.3 注水驱油问题	139
* 3.4 多组分非线性色谱理论	142
3.4.1 浓度空间的组成路线与 $x-t$ 平面的特征线法	143
3.4.2 双组分 Langmuir 吸附问题的解	148
本章小结	155
问题与练习	157
参考文献	159
第 4 章 二阶偏微分方程与分离变量法	160
4.1 二阶方程的分类与定解问题的提法	160

4.2 分离变量法	163
4.2.1 分离变量法的一般步骤	163
4.2.2 非齐次边值的处理: 叠加特解	169
4.2.3 非齐次方程的处理: 级数展开	172
4.3 特征值理论	174
4.4 特殊函数的应用	181
4.5 典型化工问题分析	189
4.5.1 催化剂颗粒的瞬态响应	189
4.5.2 管式反应器的动态行为	193
4.5.3 管道中的层流换热	195
* 4.5.4 反应-扩散体系的线性稳定性分析	196
* 4.6 变量组合方法	200
4.6.1 半无限空间区域上的不定常热传导	200
4.6.2 壁面与降膜之间的传热	202
本章小结	204
问题与练习	205
参考文献	209
第5章 积分变换与矩量分析方法	210
5.1 Fourier 变换	210
5.1.1 Fourier 级数与 Fourier 变换	210
5.1.2 Fourier 变换的基本性质	213
5.2 Laplace 变换	217
5.2.1 Laplace 变换与 Fourier 变换	217
5.2.2 Laplace 变换的基本性质	219
5.2.3 Laplace 逆变换	221
5.3 基本解与传递函数	224
5.3.1 δ 函数的概念和性质	224
5.3.2 微分方程的基本解	225
5.3.3 传递函数	228
5.4 矩量分析方法	231
5.4.1 矩的概念	232
5.4.2 停留时间分布与脉冲动态实验	235
5.5 线性色谱过程的矩量分析	238
5.5.1 考虑扩散阻力时的线性色谱过程	239
5.5.2 传递阻力的等效模型	243
* 5.6 结晶过程与聚合过程的矩量分析	244
5.6.1 结晶过程的矩量分析	244
5.6.2 聚合过程的矩量分析	249
* 5.7 空间矩与分布函数的多项式近似	252

5.7.1 分布函数的正交多项式展开	252
5.7.2 单峰型空间分布函数的构造	254
本章小结	257
问题与练习	259
参考文献	262
第 6 章 近似解析方法	264
6.1 摄动法	264
6.1.1 正则摄动与奇异摄动	264
6.1.2 空间陡峭分布问题的边界层方法	268
6.1.3 时间多尺度问题的边界层方法	271
* 6.1.4 移动的空间边界层问题	274
6.2 试验函数方法	277
6.2.1 试验函数与方程残差	277
6.2.2 空间积分近似	282
6.2.3 加权余量法	285
* 6.3 正交配置法	288
6.3.1 以待定参数为未知量的正交配置法	288
6.3.2 以节点函数值为未知量的正交配置法	291
6.3.3 有限元正交配置法	296
本章小结	299
问题与练习	300
参考文献	304
附录 正交配置法通用子程序	305

第 1 章 化工问题的数学建模

运用数学方法解决化工问题一般包括三个步骤：1) 模型化 (modeling)，又称建模，即对于实际问题或现象进行分析与综合，建立起清晰的物理图像或物理模型，再运用数学语言进行恰当的描述，化为数学模型；2) 求解 (solution)，即选择适当的数学方法对模型进行运算以获取问题的解答；3) 结果解释 (interpretation)，是根据所得结果解决实际问题（如分析、预测、控制、优化等）以及对模型进行检验和修正。其中最重要和难度最大的控制步骤是数学模型的建模工作，建模不仅需要一定的数学知识和素养，而且更重要的是要求建模者对研究对象有深刻的理解和丰富的专业知识。本章 1.1~1.3 节将介绍模型的意义、作用以及建模方法的若干要点；1.5~1.10 节介绍一些典型的化工问题数学模型，作为以后各章讨论问题的基础。

1.1 数学模型在化学工程中的意义与作用

化学工程的基本研究对象是工业装置中的各类传递现象（动量传递、质量传递、能量传递）和化学反应过程，其主要任务是根据传递与反应的规律采取经济有效的技术手段（装置和工艺条件）实现有关过程的工业化。实验方法与数学模型方法是化学工程中的两种主要研究方法。早期的化学工程研究主要采用实验方法，通过量纲分析与相似理论，将实验室研究的结果外推到工业条件。对于没有化学反应的传递过程与单元操作，采用相似方法进行外推和放大在许多情况下是有效的，但是对于化学反应过程，实验模型与工业原型之间一般难以满足相似条件，致使相似放大方法往往失效。因此，长期以来，化学反应过程的开发大多采用经验放大的办法，即逐次增大模型的尺寸进行实验以探索放大的规律，同时逐级搜索合适的工艺条件。这种方法需要经过多层次的中间试验，耗时费钱。随着人们对化学工程中各类传递现象的深入了解和定量把握，数学模型方法逐渐得到了应用和发展。20 世纪 50 年代后期，化学反应工程开始形成，该学科将反应过程与传递过程予以解耦，分别进行研究，再运用数学模型进行综合描述和处理。这种开发思路构成了化学工程典型的方法论，从此，化学工程的研究方法产生了很大的变革。60 年代以后，随着计算机科学技术的发展，产生了过程系统工程这一学科，以高度的模型化和数学化为其特征，在过程的模拟和系统的综合方面发展出一系列有效的数学方法。至此，化学工程形成了比较成熟和完整的学科体系。

从方法论上来讲，典型的化学工程开发思路包括过程的分解和过程的综合两个方面，即首先将化学过程与传递过程解耦，分别研究问题的化学方面和物理方面，再通过数学模型和

中间试验,进行工业放大结果的预测、设计和优化。因此,一般说来,一个新过程的开发工作大体包括以下几个方面。

(1) 热模实验研究 侧重于考察过程的化学反应规律,如反应机理与反应动力学,包括温度、压力、浓度、催化剂等因素对主、副反应过程的影响。化学反应的规律一般通过相应的动力学模型来归纳和描述。为了排除传递因素的掩盖和影响,获得本征的反应动力学信息,一般热模实验尺寸和规模都比较小,以使温度、浓度、流动状态尽可能地均匀。

(2) 冷模实验研究 侧重于考察过程的传递规律,即反应装置内的流动、混合、传热、传质特性,建立有关的流动与传递模型,测取相应的传递参数。由于传递规律可能因设备尺寸而异,冷模实验宜采用一系列不同尺寸的装置以探讨传递因素的放大规律。为可靠起见,有时甚至采用与工业规模相仿的大型实验装置。由于传递实验不包括化学反应,可用廉价的模拟物系(如空气、水、沙子)代替实际反应物系进行实验,实验数据也可以用无量纲相似特征数进行关联以便进行外推应用。

(3) 数学模型研究 在热模和冷模实验的基础上,建立综合考虑反应与传递两方面因素的反应器和反应过程数学模型。通过模型计算与模拟,预测工业放大结果,并对反应器类型、尺寸和工艺条件进行初步的设计和优化。

(4) 中间试验 即以一定的规模实验模拟工业生产过程,一方面检验和修正所建立的数学模型;一方面考察模型中难以包括的因素,如杂质的影响、材料的腐蚀、颗粒的磨损等,使之在工业放大的预测、设计和优化方面更有把握。

(5) 工业设计 包括概念设计、基础设计、详细设计等由粗到细的设计步骤。

热模、冷模和中试虽属实验性质,但目前大多以建立和修正有关的数学模型为目的,同时在实验设计、机理辨识和数据处理方面需要借助于有关的数学模型。由于数学模型方法的应用,工业放大从经验型的逐级摸索转变为科学的开发,中间试验的目的、内容与性质也发生了根本的变化。一个合理、可靠的数学模型,具有很强的模拟与预测功能,根据模型运算和计算机试验,可以大大提高放大倍数,减少甚至完全省略中间试验步骤,从而缩短开发周期和降低开发费用。国内外在这方面已不乏成功的实例。最后,在工业设计乃至随后的工业生产阶段,还需要运用数学模型进行过程的分析与模拟、系统的集成与优化,以便及时发现并消除工业生产中的瓶颈,合理安排各种生产要素,做到优化设计和优化生产。

一般说来,数学模型方法在化工过程开发中的应用主要包括两个方面:一是在建立模型和给定有关参数后,通过模型计算预测单元或系统的输出结果,解决过程的模拟、优化、控制等问题,这类应用称为正问题;二是在给定研究对象的有关输入、输出信息后,通过模型来进行机理辨识和参数求取,这类应用称为反问题。前者是过程开发的一种重要方法,后者则是实验研究的一种辅助手段。需要强调的是,化学工程作为一门工程科学,实验研究仍然是基本的和主要的研究手段。模型的建立必须以实验为基础,模型的检验和修正也必须以实验为依据。但是,数学模型方法的应用和发展,促进了传统的实验研究方法的根本变革,从早期的经验型摸索,逐步转变为一种以认识过程规律和建立数学模型为目的的技术手段。同时,数学模型由于其特有的功能,在科学研究中发挥着独特的作用。首先,模型具有很强的表述功能,以极其简练的符号语言高度概括和浓缩关于原型的大量信息,表达了研究者对于研究对象的认识,具有丰富的内涵;其次,模型具有很强的演绎功能,通过模型的运算和求解,可以直接模拟真实过程,获取有关信息,为预测、控制、优化和决策服务;最后,模型具有高度的综合能力,一个模型,可以充分描述和包括各种类型的物理-化学因素,不同的

模型也可以组合在一起联立求解与运算,从而演绎出更加丰富的内容。正是由于数学模型的这种综合能力,使得对过程的分解或解耦成为可能。人们可以设计一系列独立的实验,分门别类地研究与过程有关的各种现象和因素,然后通过模型的综合,预测过程的结果,从而使过程开发的效率得到很大提高。随着化学工程学科的发展日益成熟,模型方法与实验方法的结合也日益紧密,二者相辅相成。由于化学工程研究对象的复杂性,受研究手段和认识水平的限制,一些过程开发目前还不能排除经验型的逐级放大方法,但是随着化学工程的发展,研究开发过程中经验的、未知的因素将不断减少,科学的、理性的成分将日益增加。马克思说过:“一门科学只有成功地运用数学时,才算达到了完善的地步”^①。化学工程的发展,正在趋向于马克思所说的这种完善的境界。

数学模型方法不仅在化学工程中,而且在自然科学和工程技术的各个领域中都发挥着极其重要的作用。一个比较典型的例子是关于印巴核试验的技术背景。1998年5月11日,印度在48小时内连续进行了五次地下核试验。5月28日和5月30日,邻国巴基斯坦也相应地进行了六次核试验。而此前不久,第50届联合国大会于1996年9月通过了《全面禁止核试验条约》,世界上绝大多数国家都签署了这一条约。因此,国际社会对印巴核试验反应强烈,南亚紧张局势加剧。在当时的国际形势下,印巴敢于顶着国际社会的巨大压力,违禁犯禁,这其中除了政治上的考虑之外,也有技术上的原因。从技术上看,世界上几个主要核大国在签署核禁试条约之前,已经进行过近两千次的核试验,积累了大量的基础数据,具备了计算机模拟核试验的能力。也就是说,这些国家已经建立了比较可靠的描述核反应器(原子弹、氢弹、中子弹)和核反应过程的数学模型,不再需要进行各种规模的核试验,凭据现有的数学模型通过计算机模拟就可以进行核武器与核装置的设计开发工作。而印度虽然在1974年试爆过核装置,之后又生产出了一定数量的核原料,但尚不具备核反应过程的计算机模拟能力。因此,为了发展核武器,还必须进行一系列核试验以获得今后进行计算机模拟所必需的数据资料。这就是此次印度等国冒险违禁进行核试验的技术目的^②。从这个例子可以看到数学模型方法在国防尖端技术开发中的巨大作用。

1.2 数学建模的一般步骤与方法

建模,又称模型化,指建立能够反映研究对象(原型)某种属性的数学模型的过程。数学模型一般可分为两类:一类是机理模型;另一类是经验模型。机理模型一般是从基本原理出发,通过对真实过程机理或对象结构的分析所建立起来的数学模型,其特点是模型具有可预测性和较强的演绎功能,但建模比较困难,取决于研究者认识的深度与水平。经验模型又称黑箱模型,其主要着眼点不在于系统的结构而在于其输入-输出信息,对这种信息采用一定的数据处理方法,如拟合、回归、人工神经网络方法等归纳出其中的规律性,并用某种简单的数学关系式表示,即得到了相应的经验模型。经验模型的特点是建模较为容易,但应用范围较窄,难以外推。本章所述的建模方法与步骤,主要针对机理模型。经验模型的建模及有关的数据处理方法,读者可参见相应的专著与教材。

数学模型作为原型(真实对象)的代表与反映,是一种主观的产物。为使模型能够如实

① 保尔·拉法格等. 回忆马克思恩格斯. 北京: 人民文学出版社, 1973.

② 张召忠. 谁能打赢下一场战争. 北京: 中国青年出版社, 1999.

地反映原型的结构与属性,就必须遵循认识论的规律,在掌握大量原型信息的基础上,进行深入的分析与综合,透过表象抓住本质,给错综复杂的事物安排出一种顺序或者结构,形成某种图像,也就是认识模式,然后再运用恰当的数学方法进行描述。最后,还要通过实验与现场数据对模型进行检验和修正。因此,机理模型的建模问题,首先是认识问题,其次才是数学表述的问题。一般说来,机理模型的建立大体需经过以下几个步骤(见图1.1)。

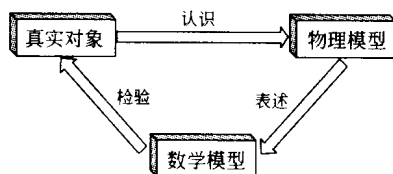


图 1.1 建模过程的一般步骤

(1) 获取有关对象与过程的丰富资料 通过文献调研、数据库使用、实验室研究以及生产现场数据的收集等途径,掌握尽可能丰富的资料与数据,了解有关过程的热力学、动力学、流动与传递等各方面的综合信息,作为建模的基础与依据。

(2) 建立有关真实过程的清晰的物理图像 物理图像又称物理模型,是关于真实过程的某种认识模式,也是理性认识的产物。例如,确定出过程的主要因素和控制步骤,明确各因素之间的相互关系及作用方式,了解各种参数的量级大小、敏感性程度及影响趋势,从而在头脑中形成一幅有关真实对象的结构轮廓和运动图像,定性地把握对象的特征。这一步是数学建模中的关键步骤,只有形成了清晰的物理图像,才能得到合理的数学模型。

(3) 进行恰当的数学描述 物理模型仅仅是定性的图像,还需要运用数学语言对其进行合理的表达与确切的描述,以得到定量的数学模型,然后通过模型的运算求解,得到有关的结果。

(4) 模型的检验与修正 由数学模型得到的结果还必须经过实验和现场数据的检验,重新修正原来的认识和模型,才能够应用于解决实际问题。如同认识过程一样,建模工作往往也需要多次的检验—修正—再检验的循环往复过程,才能得到一个正确合理的模型。

一个好的数学模型应当符合两条标准:一是内容真实;二是形式简单。真实,就是模型内容要如实地反映客观对象的内在规律,模拟和预测结果要能够检验并与实际结果一致。简单,就是模型的结构与形式要尽可能简洁以突出过程的主要特征并便于数学处理。真实是模型的生命,模型越真实,其内涵就越丰富,应用价值就越大。许多数学模型存在的问题,如解的适定性(存在性、唯一性、稳定性)、模型与原型的等效性、模型的可应用性等,归根结底是真实性的问题。模型一旦失真,研究工作就容易陷入数学游戏的泥潭。因此,建模者要不断修正自己的认识使之符合实际,还要注意检查模型的假设、近似、简化等技术环节,以避免失真。另一方面,真实不等于烦琐。模型仅仅是根据人们一定的目的去描述和反映原型在某一方面属性的数学结构,不可能也不需要包罗客观事物的所有方面、所有层次上的内容。如果不分主次,既要西瓜又抓芝麻,这样的模型即便能够得到,其复杂性也将使之失去应用上的价值。按照认识论的观点,只有抓住了事物本质的抽象或简化,才是更逼近真实;而包罗万象的模型掩盖了事物的特征,反而更远离真实。因此,合理的简化是建模的一项基本要求。有些教科书中介绍的各种建模方法,实际上主要也是简化的方法和技巧。

模型的简化并不仅仅是忽略某些因素使之变成更为简单的问题,更重要的是为了抓住过程的主要因素,突出其主要特征。只有善于抓住主要的,才能善于忽略次要的。因此,分清

主次是合理简化的关键。主次因素的划分原则，一是根据建模的目的与要求；二是要突出问题的特征。以化学反应器的流动模型为例，工业反应器中的化学反应往往受流动与传递因素的显著影响，因此对流动与传递现象的了解对于反应器的开发具有重要意义。然而，对于同样的流动现象，化学工程师与流体力学家给出的模型有很大的区别，原因就在于建模目的不同。流体力学家的主要兴趣在于了解流动与传递现象本身的机理与规律，因而建模时往往从支配这类现象的基本原理出发（如牛顿第二定律），结合特定的本构关系（黏性定律），给出一套由复杂的微分方程组表示的数学模型，如 Navier-Stokes 方程、湍流的 $k-\epsilon$ 方程、多相流动方程等。而化学工程师关心的则主要是反应器内所进行的化学反应过程，因而对流动与传递过程往往做出很大的简化，简化的依据主要考虑这些因素对化学反应的影响大小，影响大的因素在模型中予以考虑和突出，影响小的或不影响反应的传递因素则予以忽略。因此，同样一个流动过程，流体力学家用湍流方程描述，而化学工程师则用轴向返混模型或多釜串联模型描述；流体力学中的边界层模型与绕球（或绕气泡、液滴）流动模型，在化学工程中则等效地简化为一层静止的阻力膜（气膜或液膜）来表示界面附近的传递阻力。这都是因为建模目的不同。对于化学工程师来说，如果建模时一味追求流动细节上的真实则难以获得有应用价值的结果。但另一方面，如果对流动与传递过程的过分简化又有可能导致模型失真。不同类型的反应，如快反应与慢反应、简单反应与复杂反应、均相反应与多相反应等，流动与传递因素的影响有很大的不同，模型中对这些因素的考虑方式与处理方法也应各不相同。因此，模型的复杂度或简化的程度还要根据反应的特点与要求来确定。下面以均相搅拌反应器的模型为例说明这一点。

设在一半分批式搅拌釜内进行着某种（简单或复杂的）化学反应，今欲建立一反应器模型，考察混合因素（搅拌转速、加料位置、反应器几何构型与尺寸等）对反应结果的影响，试确定该模型的复杂程度。

我们知道，模型的复杂度取决于对器内流动和湍动所做的简化程度。反应器的输出是混合与反应两方面因素综合作用的结果，而混合过程则由反应器内流体的循环流动和湍动所决定，受反应器构型和操作条件多种因素的影响。要全面了解反应器内的流动与湍动规律是一件极为困难的工作，涉及流场分布、脉动速度和能量耗散速率分布、不同尺度的涡旋结构及能量传递机制等，其中一些问题至今仍是流体力学中的理论难题。但是，由于我们关心的主要是化学反应的结果，因而可以根据反应的特点与要求对反应器内的流动与混合过程做出适当的简化。在该问题中，过程的特征由混合速率与反应速率的相对大小决定，可以选择混合时间 t_M 与反应时间 t_R （本征反应速率常数的倒数）来表征。由于混合有着不同的时间和空间尺度（如宏观混合与微观混合），因此对于不同速率的反应，其影响方式将会有很大的不同，建模时需区别对待，抓住问题的特征来进行描述和简化。例如，若选择宏观混合时间 t_M 来表征混合速率，则根据 t_R 与 t_M 的相对大小，可以确定以下几类具有不同复杂度的模型。

（1）慢反应（ $t_R \gg t_M$ ） 即混合速率远大于反应速率，加入釜内的反应物还未发生显著的化学反应时，物料即已达到均匀的混合状态。此时可以假设釜内浓度处处均匀，混合不再对反应产生影响。这样，仅仅根据反应动力学和物料衡算方程即可得到完整的反应器模型，而不必考虑流动与混合因素。这是最简单的模型 [见图 1.2(a)]。

（2）快反应（ $t_R \ll t_M$ ） 即反应速率远大于混合速率，在混合达到均匀状态之前，反应已完成或接近完成，因此，反应是在局部的浓度非均匀环境中进行的。这种局部的非均匀状

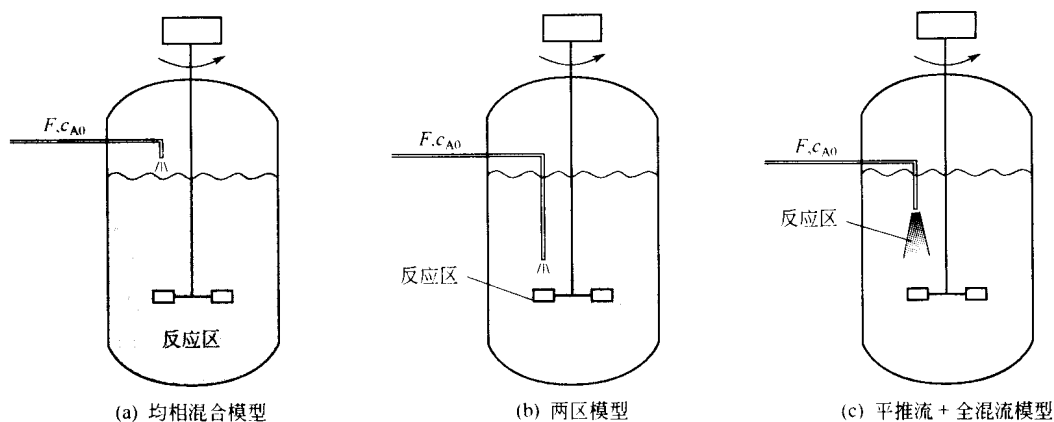


图 1.2 不同反应速率下的混合反应器模型

态对复杂反应的选择性有显著影响。此时若采用上述理想混合模型，便会导致严重的失真。通过流动显示可以观察到，快速反应是在釜内的局部区域中进行的，仅在这一反应区内的混合状况对反应结果有影响，而釜内其他部分的混合对反应影响不大。为简明起见，不妨设加料点和反应区位于搅拌桨附近的局部区域 [见图 1.2(b)]，则反应器模型由两个区域组成：桨区和釜区。其中桨区的混合速率与能量耗散远较釜内其他区域为高（约大数十倍至上百倍），甚至快于某些快速反应的速率，因此可以假设桨区物料处于均匀混合状态。这样，两区模型仅涉及两个与混合有关的参数：桨区体积与两区之间的流体质量交换速率，这可以通过流动显示和流体力学测量来进行确定。对两个区域分别进行数学描述，即得到相应的反应器模型。虽然两区模型较均匀混合模型复杂，需要了解釜内流动与混合的某些特征，但这种复杂度是模拟快速反应所必需的。它保留了真实过程的主要特征，因而可以更为合理地模拟和预测混合条件和操作方式对反应结果的影响。由于两区模型避开了求取流动细节的困难，它仍然是一种十分简化的模型。

(3) 极快反应 ($t_R < t_{mi} \ll t_M$) 这里 t_{mi} 为微观混合时间。此时反应是如此之快（如瞬时反应），以至于器内任何宏观区域均不能考虑为理想混合区。这种情况下，就需要采用另一种两区模型，如图 1.2(c) 所示，反应区位于加料点附近的局部区域，仅在这一很小的区域内混合与流动状况才对反应结果（如复杂反应的选择性）有显著影响，釜内其他区域不存在反应，仍然可以假设为均匀混合状态。建模的关键是如何去描述和表征此局部反应区内的流动与混合状况，这需要了解更小尺度上的流动细节。一种尝试是^①，假设局部反应区内的流动为扩展的平推流，采用湍流场中的点源扩散来描述反应区的扩散与膨胀，结合局部湍流测量数据即可表征反应区内的流动状况；另外，采用高速显微摄影实验了解微观混合机理，提出微观混合模型去描述分子尺度上的非均匀状态对反应的影响。这种情况下的模型具有更高的复杂度和更为精细的结构，但由于其反映了更小尺度上的混合与反应相互作用的特征，因而比前两类模型具有更好的模拟与预测功能。同时，由于反应区很小，模型的精细化仅限于釜内的局部区域，其他区域的流动与混合仍然可以做最大限度的简化。

① 李希，陈甘棠. 不同尺度上的混合对于快速化学反应过程的影响. 化学反应工程与工艺, 1994, 10(3): 239~246.

以上例子说明,模型的简化程度需要根据建模的要求和过程的特征来决定。对于慢反应,可以大刀阔斧地略去所有尺度上的混合因素;对于快反应,需考虑一定尺度上(与反应速率相匹配的混合尺度)的流动特征;而对于瞬时反应,则需考虑最小尺度上的流动与混合细节。只有这样,才能得到合理简化的真实过程模型。

除流动与传递过程以外,在化学工程的文献与教科书中还有许多针对化学反应过程所做的简化。动力学研究中的“集总”模型和速率控制步骤模型,就是经典的例子。前者将含有许多个反应组分的复杂反应体系归并为若干个代表性组分所构成的反应网络;后者抓住串联过程的速率控制步骤建立动力学模型,而将其余步骤考虑为稳态过程,使过程的分析 and 建模得到很大的简化。读者可以从这些不同类型的具体实例中,进一步体会模型简化的方法与技巧。

1.3 化工问题的数学表述

对于一个具体的化工问题,当通过一定的研究手段获得了比较清楚的认识图像之后,还必须通过数学语言的表述将图像转化为用符号表示的数学模型,完成从形象思维到抽象思维的过渡。

一个数学模型一般都由各类数学方程(代数方程、常微分方程、偏微分方程)表出,方程中含变量与参数两类物理量。对于由微分方程表示的模型,变量又可分为自变量与因变量。自变量一般选取时间和空间坐标,因变量则为浓度、温度、压力、速度、粒度等各类物理量。自变量与因变量之间的函数关系由微分方程确定。微分方程一般都是各类守恒定律(质量、动量、能量守恒)的定量表达式,方程中的参数及附加的补充关系式则代表了各类物理量之间所满足的特定关系(本构关系)。为了确定问题的解答,模型中还必须给定问题的定解条件(初始条件与边界条件)。因此,一个数学模型一般由守恒方程、本构关系和定解条件三部分组成。本节将对模型的这三部分内容以及建模中的注意事项分别予以介绍。

1.3.1 守恒方程

守恒方程(conservation equation)也称衡算方程(balance equation),是各类普遍适用的物理定律的数学表述,主要有质量守恒、动量守恒、能量守恒、粒数守恒及其他物理量的守恒。对于一个所考虑的对象,守恒方程的通用表达式为

$$\text{输入项} - \text{输出项} + \text{生成项} = \text{积累项} \quad (1.3.1)$$

建立守恒方程时,应注意以下几点:一是选择合适的衡算对象。对象一般有微元体和有限体积的系统或单元两类。选择微元体为衡算对象时,得到的方程是以空间坐标为自变量的微分方程,描述物理量的空间分布,这种模型也称为分布参数模型;当选择系统或单元为衡算对象时,得到的是代数方程(稳态问题)或以时间为自变量的微分方程(瞬态问题),这种模型也称为集中参数模型。二是正确区分和描述输入、输出、生成、积累各项,特别是对于不同类型的传递过程,各项的含义有较大的不同。对于质量传递,传递方式主要有对流输送(平均流动所携带的质量流)、扩散(偏离平均流动所引起的质量流)、相间传质(包括相变)三类,因此模型中的输入/输出项应包括由以上三种传递方式进入或离开微元与系统的质量。生成项主要考虑化学反应引起的各组分物质的消长,积累项则表示所考虑的体积元内