

核化数学



主 编	李金英	
副主编	石 磊	肖国平
	鲁盛会	王凤葵
	赵志军	侯艳丽

中国原子能出版社

核化工数学

主 编	李金英	
副主编	石 磊	肖国平
	鲁盛会	王凤葵
	赵志军	侯艳丽



中国原子能出版社

图书在版编目(CIP)数据

核化工数学/李金英主编. —北京:中国原子能出版社,2013.5

ISBN 978-7-5022-5902-0

I. ①核… II. ①李… III. ①数学—应用—核化学—研究 IV. ①O615.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 084453 号

内 容 简 介

本书介绍了数学在化工中的作用、线性与非线性方程组的数值求解、常微分方程(组)与复变函数、场论与积分变换、偏微分方程与特殊函数,以及核化学与化工中数学模型。希望本书能给读者带来实实在在的收获,以此推动我国核化工、核化学的发展。

核化工数学

出版发行 中国原子能出版社(北京市海淀区阜成路 43 号 100048)

责任编辑 卫广刚

责任印制 潘玉玲

印 刷 保定市中画美凯印刷有限公司

经 销 全国新华书店

开 本 787 mm×1092 mm 1/16

印 张 19 字 数 486 千字

版 次 2013 年 5 月第 1 版 2013 年 5 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5022-5902-0 定 价 76.00 元

网址: <http://www.aep.com.cn>

E-mail: atomep123@126.com

发行电话: 010-68452845

版权所有 侵权必究

序

随着科学的发展,数学方法逐渐应用到核化工、核化学等科学领域,根据核化工、核化学类专业以及相关专业的教学内容和工程实际的需要,本书广泛参考了相关文献、书籍,把数学方法应用在了实际的核化工、核化学过程中,主要介绍了通过建立数学模型,利用计算机语言来解决核化工、核化学过程中遇到的数学问题,以此来高效地推动核化工、核化学过程发展。

作者李金英先生等人长期工作在我国核工业的科研院所,他们曾经主持过和正在主持着一些重大国家级科研项目,非常熟悉我国核化工、核化学领域的研究情况,深深体会到数学在高精尖科研领域的重要性,因此一直想写一本把数学应用到核化工、核化学领域的专著,来完善我国的核化工、核化学教育。经过日积月累,终于厚积薄发,成稿此书。作者深厚的学识、丰富的阅历,使得该书很有特色:既突出基础培养,又总结科研成果,展望学科发展;既传授知识,又训练逻辑,启迪思维。据了解,这一类型的专业书籍在国内比较罕见。

本书还通过大量科研案例深入浅出地诠释了科学研究的过程和步骤,并且在讲解过程中不断鼓励读者,让读者理解科学研究原来是一个严谨而有感情,有血有肉,有生命,有品位与风格,可以促进人类福祉的工作。

对于广大相关领域研究生以及相关科研工作者和工程人员来说,本书都是一本很有价值的书籍,相信本书能为我国的核化工、核化学教育增砖添瓦。同时也希望本书能给读者带来实实在在的收获,以此来推动我国核化工、核化学的发展,更希望看到我国在核化工、核化学领域走在世界前列。

最后感谢核工业研究生部的黄永铨、李金英、石磊等老师,他们在核工业研究生部丰富的《核化工数学》、《化工数学模型》授课经验对本书编撰提供了宝贵的资料。感谢核工业研究生部的章超、王皖燕、付冉等同事在工作中的大力支持。

《核化工数学》编写委员会
2012年8月

目 录

第一章 绪论	(1)
1.1 数学在化工中的重要作用	(1)
1.2 建立化工数学模型的方法	(2)
1.2.1 化工数学模型的分类	(2)
1.2.2 化工数学模型的用途	(3)
1.3 化工机理模型化方法的原则步骤	(3)
1.4 在化工工程中应用数学的步骤	(4)
1.4.1 化学化工科研工作举例:草酸反萃铜体系的动力学研究	(4)
1.4.2 微分传质系数、平均传质系数的计算	(6)
1.4.3 反萃传质过程表观活化能的计算	(7)
1.4.4 铜反萃体系宏观反应动力学方程及相关计算	(7)
1.5 求解化工数学模型的计算机工具	(8)
1.5.1 求解化工数学模型的计算机工具	(8)
1.5.2 MATLAB 简介	(9)
1.5.3 MATLAB 在化学化工中的应用	(11)
1.5.4 Origin 简介	(12)
1.5.5 Origin 在化学化工中的应用	(13)
1.6 目的和方法	(25)
第二章 线性与非线性方程组的数值求解	(26)
2.1 线性方程组的数值解法	(26)
2.1.1 解线性方程组的直接法	(26)
2.1.2 解线性方程组的迭代法	(32)
2.1.3 线性方程组在化工中的应用实例	(35)
2.2 非线性方程(组)的数值求解	(43)
2.2.1 解非线性方程 Newton 迭代法	(44)
2.2.2 非线性方程组的解法	(45)
2.3 线性方程组在化工中的应用实例	(48)
2.3.1 根据 PVT 关系计算摩尔体积	(48)
2.3.2 多组分溶液体系的沸点	(50)

2.3.3	绝热连续搅拌釜式反应器的转化率	(52)
2.3.4	绝热连续搅拌釜式反应器的转化率传热问题数值求解	(56)
第三章	常微分方程(组)与复变函数	(64)
3.1	常微分方程(组)	(64)
3.2	复变函数	(78)
3.2.1	复数的运算	(78)
3.2.2	复变函数	(80)
3.2.3	解析函数	(83)
3.2.4	泰勒级数	(84)
3.2.5	罗朗级数	(84)
3.2.6	留数理论	(85)
第四章	场论与积分变换	(87)
4.1	场论	(87)
4.1.1	场论的基本概念	(87)
4.1.2	场论在化学工程中的应用	(113)
4.2	积分变换	(125)
4.2.1	拉普拉斯逆变换	(132)
4.2.2	拉普拉斯变换的应用	(134)
第五章	偏微分方程与特殊函数	(139)
5.1	方程的分类及一般性问题	(139)
5.1.1	偏微分方程的分类	(139)
5.1.2	定解条件和定解问题	(142)
5.2	典型偏微分方程的建立	(147)
5.2.1	波动方程	(147)
5.2.2	输运方程	(151)
5.2.3	稳态方程	(154)
5.3	分离变量法	(155)
5.3.1	用傅里叶展开分离变量	(155)
5.3.2	斯图姆-刘维尔型方程的本征值问题	(159)
5.3.3	齐次偏微分方程的分离变量法	(161)
5.4	非齐次线性偏微分方程和非齐次边界条件	(166)
5.4.1	非齐次偏微分方程	(166)
5.4.2	非齐次边界条件的处理	(170)

5.5	柱坐标系中的分离变量法	(171)
5.5.1	柱贝塞尔方程的引出	(171)
5.5.2	柱贝塞尔方程的解	(173)
5.5.3	柱贝塞尔函数的性质	(178)
5.5.4	柱贝塞尔方程及其解的一般形式	(183)
5.5.5	柱贝塞尔函数应用举例	(184)
5.6	球坐标系中的分离变量法	(187)
5.6.1	勒让德方程的引出	(187)
5.6.2	勒让德方程的解	(190)
5.6.3	勒让德多项式和傅里叶-勒让德级数	(193)
5.6.4	关联勒让德函数与一般球函数	(196)
5.6.5	球贝塞尔方程	(200)
5.6.6	勒让德函数的应用举例	(201)
第六章	核化学与化工中数学模型举例	(203)
6.1	核工业化工冶金中数学模型与举例	(203)
6.1.1	核工业冶金化工生产与设计研究方法	(203)
6.1.2	核工业冶金化工原地浸出采矿数学模型举例	(203)
6.2	核燃料循环中数学模型与举例	(205)
6.2.1	燃烧的计算	(205)
6.2.2	对反应堆与核燃料模型的计算	(206)
6.2.3	后端的部分模型的计算	(208)
6.2.4	核燃料的存储模型的计算	(209)
6.3	水化学中数学模型与举例	(210)
6.3.1	大亚湾核电站液态排出物 ³ H浓度场分布	(210)
6.3.2	低中放核素在地下水环境运移的动力学研究	(213)
6.3.3	河流水环境有机污染物的自组织预测模型	(214)
6.3.4	盐湖水化学类型的判别分析研究	(215)
6.3.5	饮用水在蓄贮过程中二次污染数学模拟	(216)
6.4	乏燃料后处理中数学模型与举例	(218)
6.4.1	后处理以及 Purex 流程	(218)
6.4.2	Purex 流程中的数学模型	(219)
6.4.3	Purex 流程 1A 槽中 Pu(VI)行为的数学模型	(220)
6.4.4	Purex 流程 1B 槽中 U/Pu 分离数学模型	(222)

6.4.5	TBP 萃取铯的平衡分配数学模型	(223)
6.4.6	TBP 钍、铀核燃料后处理萃取过程的数学模型及工艺参数的优化	(225)
6.5	高放地质处置中模型举例	(227)
6.6	分离功中数学模型与举例	(232)
6.7	高放废液玻璃固化中数学模型与举例	(234)
6.7.1	玻璃固化模型建立的条件	(235)
6.7.2	玻璃固化体水解机理和模型的建立	(235)
6.8	放射性核素迁移的数学模型举例	(236)
6.9	钇稳定氧化锆(YSZ)陶瓷中模型研究	(238)
6.10	内照射防护的模型研究	(242)
6.11	锆英石抗 γ 射线辐照模型研究	(247)
6.12	改性材料防氚渗透性能模型研究	(249)
6.13	氢同位素平衡常数取值模型研究	(251)
6.14	核级机械结构设计中模型研究	(256)
6.15	催化剂表征研究中模型举例	(271)
6.16	核化学与放射化学分析中不确定度评价模型举例	(273)
6.17	核化学与放射化学分析方法的计算机模型模拟研究	(284)
6.18	氢同位素的单原子离子解离系数取值的模型研究	(288)
6.19	动力学模型研究举例	(293)
参考文献		(296)

第一章 绪 论

1.1 数学在化工中的重要作用

当今,科学计算、理论分析和实验被认为是当代科学研究的 3 种手段。计算机技术的飞速发展,以及科学计算方法和理论不断完善,促进了科学计算的发展。就化学化工领域而言,化学化工类科技人员在解决化学化工问题的理论研究和实践,也促进了科学研究方法的发展,而这些科学研究方法或手段都离不开数学基础知识和数学分支。

现代化学化工科技人员无论从事化工新产品、新工艺的研究,还是进行化工过程设计、化工自动控制等都需要应用数学知识,所用的数学知识需要涉及许多数学基础知识和数学分支,例如,线性代数方程、非线性代数方程、数理方程、特殊函数、差分方程、随机过程理论、数值分析、有限单元、边界元和最优化方法等。近年来,泛函分析、拓扑学、图论等在化工系统分析中也得到了应用。图 1.1.1 描述了各种数学方法与化学工程各分支的相互关系。从

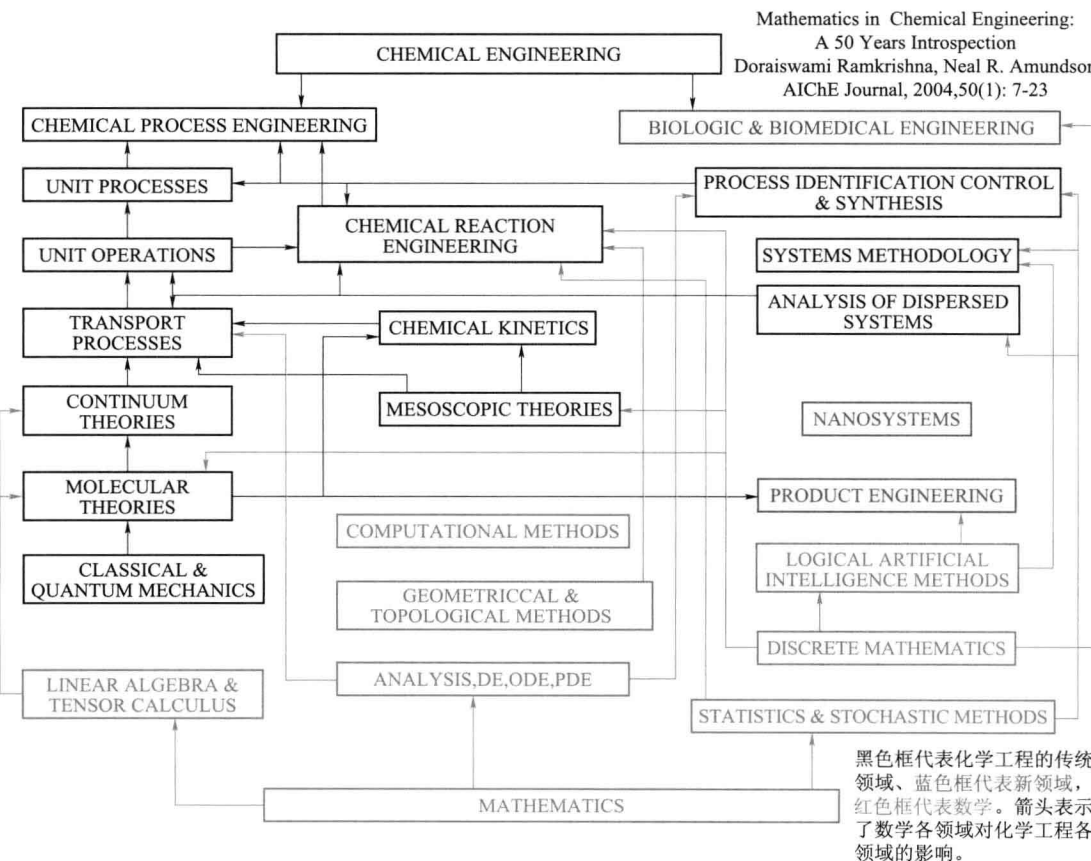


图 1.1.1 化学工业中的数学

图 1.1.1 中可以看出,各种数学方法如线性代数、常量微积分、几何和拓扑方法、微分方程、离散数学、统计和随机方法、逻辑人工智能方法在化工中的连续介质理论、经典和量子力学、传递过程、单元操作、化工过程工程、化学反应工程与反应动力学、介观理论、过程控制与辨识、离散系统分析等各个分支领域都有联系,并且可以预测,它们还将对目前正在兴起的纳米技术和产品工程等新兴研究领域起到推动作用。

当前,化学化工科技人员只工作在化学实验室的时代已经在逐步改变,几乎所有的化学和化工科学研究都要进行实验并解释所得到的实验结果,就必须采用数学方法,而且所采用的数学方法可能影响到研究的过程和结果。化学化工科技人员的兴趣不在于数学定理的严密论证,主要目的是运用现代数学解决研究开发中的实际问题。现代化工业生产规模超大、能量密集、产物众多,具有高温、高压、低温、低压、有毒和易燃易爆的特点。因此,化工过程安全历来是工业安全生产的重中之重,化工过程安全领域在技术上亟需解决的是本质安全过程设计以及事故在线早期诊断。

近年来,随着计算机技术的发展,化工计算机软件包随之产生并得到了应用。学会使用软件包可以省去编程、调试等许多工作量。即使使用通用软件包也必须具备数学基本原理和基础知识,必须具备数学方法的基本知识,才能正确使用软件包,不至于发生偏差和谬误。有时还需要结合化工问题的特点对软件包提供的程序进行一定的修改。人们如何在能力有限的计算机上运用数值方法模拟或仿真复杂的化学、生物、物理现象和复杂的工程问题,达到优化设计的目的,缺少必要的数学理论基础和有效的计算方法是无法做到的。

随着信息技术的发展,化学工程向着精细化发展,而这种发展要求化学化工科技人员必须有坚实的数学基础和应用信息技术的能力。具体表现在,运用现代数学和计算工具解决以下问题:建立化学和化工系统的现实而合理的数学模型,选用适当的数学方法开发相应的计算机程序求解,分析所求解的精确性和可靠性,解释模型解的物理意义,利用数学理论作为指导,进一步利用计算机静、动态模拟优化来指导并加速科研和开发过程等。

1.2 建立化工数学模型的方法

化学和化学工程的传统研究方法以经验归纳为主,通常采用因次分析和相似的方法整理归纳数据。随着生产过程大型化和自动化水平不断提高,特别涉及化学反应过程的复杂问题,因次分析和相似方法就很难满足研究的需要。例如,研究一个多组分、多级反应精馏塔操作过程,系统包含有流体动量、热量和质量传递,并且伴有化学反应机制的复杂过程,有多个变量,如塔板上组分、温度、压力和汽液流率之间呈强非线性。要了解过程中各参量随时间的变化规律,唯一有效的方法是利用计算机进行静、动态过程模拟。为此,首先要建立实用正确的数学模型以进行过程的计算机模拟。在具体建立什么样的模型时,需要考虑数学模型的类型和具体用途。

1.2.1 化工数学模型的分类

模型可根据性质及特点从不同角度进行分类:

1) 稳态、非稳态:根据模型与时间变量的关系分为稳态和非稳态。稳态模型不包含时

间变量,非稳态模型考察过程随时间的动态变化规律。数学上也称为定常和非定常。

2) 线性、非线性:从模型方程的结构来区分各类方程的线性和非线性。非线性方程较线性方程难求解得多,一般情况没有解析解。

3) 确定性、随机性:随机模型包含随机变量,对于一个确定的量,其输出呈概率分布,不是一个确定的量。如雷诺数很大的湍流,流动错综复杂,运动规律只能用统计规律描述。

4) 连续性、离散性:如描述系统状态变量随自变量的连续变化的微分方程是连续性模型,描述自变量在有限个节点的函数的差分方程是离散型模型。

5) 集中参数、分布参数:包含时间和空间位置多自变量的偏微分方程是分布参数模型,而集中参数模型因变量不随空间坐标变化。

总结来讲,一是由物理、化学化工机理推导出的机理模型;机理模型反映过程的本质特征,适用范围较广泛。二是根据观测实验数据归纳而得到的经验模型;经验模型由于模型参数是在一定范围内实验数据归纳得出,不宜大幅度外推。三是介于二者之间半经验半机理的混合模型。在条件许可的情况下,应尽可能建立机理模型。

1.2.2 化工数学模型的用途

在过程开发、过程设计、生产操作、优化控制及过程机理的研究等方面数学模型方法都有重要的实用意义。

(1) 过程开发、过程设计

在实验室小试基础上建立数学模型,运行计算机模拟小试数据,以确认模型可靠性及必要精度,在此基础上改变工艺条件,操作条件等,大大减少了实验工作量,实验费用,缩短开发周期。

(2) 生产操作,优化控制

应用动态仿真数学模型可以模拟实际生产的各种工况,学习处理各种工况。建立的模拟器可进行操作工人的培训。优化模拟计算可提供技术改造方案,降低能耗。建立优化控制方案可提高经济效益。

(3) 机理研究

应用数学模型化的方法,进行动量、热量、质量传递或反应动力学,热力学基础理论研究,进行化学反应和有机合成配方的模拟研究,进行实验数据处理和模型参数估值。例如,确定反应速率常数、相平衡参数等。

1.3 化工机理模型化方法的原则步骤

(1) 根据研究的对象,确立系统

确立所研究的系统,画出略图,列出所有工艺要求和实验得到的数据。

确定自变量与因变量,变量由问题的类型而定,对于非稳定过程,时间是自变量。

(2) 建立数学模型

运用质量、能量、动量守恒定律,反应动力学、化学平衡及相平衡等所有的物理、化学等基本原理,进行总平衡及某特定物质的物料平衡或能量平衡,建立平衡关系。

运用工程判断能力,简化研究的问题,给出必要和合理的简化假设。使简化后的模型能够反映过程本质,满足应用的要求,给出必要条件。建模时一定要考察模型的可解性。

在简化假设条件下,建立数学模型,检查方程个数与自变量个数是否相等。系统的自由度应为零。

(3) 确定边界条件和初始条件

列出对应自变量数值的因变量数值,通常初始条件是已知的。

(4) 模型的求解

化简微分方程,选择适当的求解方法。可以采用解析法或数值法求解。解析法给出系统变量的连续函数值,可以准确地分析变量间相互关系。对于化学化工中复杂的、非线性的问题使用数值法求解。

(5) 模型解的验证,结果的分析讨论

数学物理模型是假设条件下系统物理模型的数学抽象,它只能近似地反映过程的本质特性。模型的可靠性与精确度依赖于建模假设偏离实际问题的程度、基础理论和基础数据的精度。分析讨论解析解和数值解。用解分析变量间相互关系,找出其内在变化的规律。用实验或生产现场数据来考核解的可靠性,如果差距太大,则需要完善修改模型或校验基础数据。

1.4 在化工工程中应用数学的步骤

数学应用的第一步是数学建模,即通过调查,收集数据、资料,观察和研究其固有的特征和内在规律,抓住问题的主要矛盾,提出假设,经过抽象和简化,建立反映实际问题的数量关系,也就是数学模型;然后,再运用数学的方法和技巧去分析和解决实际问题。这时,对数学模型的研究就相当于对实际系统的研究,改变各种参数进行计算,就相当于在实际系统中进行各种试验。这种方法被称为数学模拟。由于模拟计算需在计算机上进行,因而也叫计算机模拟,或计算机仿真。由于这种方法较常规实验研究方法有着无法比拟的优点(易于实现、容易操作、速度快、成本低、安全、可做灵敏度分析等),因而受到广泛重视,并已在化工过程开发、过程设计、过程优化、过程控制等许多方面发挥重要作用。在其他学科中的应用也非常广泛。

1.4.1 化学化工科研工作举例:草酸反萃铜体系的动力学研究

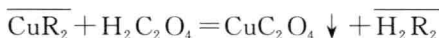
液-液传质体系是以草酸反萃铜体系作为研究对象,液-液反萃体系主体装置为改进型传质池(见图 1.4.1),圆柱形,内径 50.4 mm,外径 70.4 mm,外面有可调温的水循环保温层,使反应在可以控制的温度下进行。两相中各有 1 个桨状搅拌器,利用它们使各相内的浓度迅速达到平衡。由于在一定浓度范围内,电导与稀草酸的浓度呈函数关系。因此,只要将电导率仪的电极伸入水相,通过检测水相电导率的变化来定量反映草酸的浓度变化。

在宏观传质动力学及反应动力学的研究中,需要得到无机相中草酸的浓度变化。根据

草酸浓度和电导率的一一单值对应关系,测量电导率值,然后由浓度—电导率标准曲线就可确定水相中草酸的浓度值。

因此,在实验中需要进行在线直接测量的是水相中的电导率值。检测对象为反萃过程中无机相中稀草酸浓度的变化,由传质相关理论,表面活性剂、反应体系的温度以及电场、周期性机械激励等有可能对两相间的传质或反应产生影响。因此,需要测量在这些不同条件下传质过程的不同规律。可以通过对无机相的电导率值进行动态测量,从而获得宏观动力学过程的动态规律。

对于本研究体系反萃过程过程发生的反应如下:



草酸浓度与测量的电导率采集值如表

1.4.1 所示。

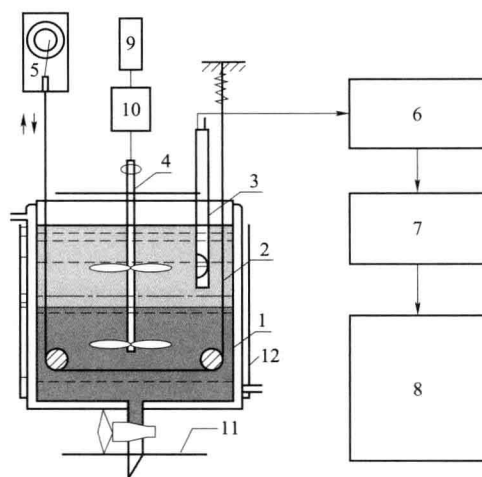


图 1.4.1 改进的可对界面进行激励的传质池示意图

- 1—保温水套;2—带子;3—电导电极探头;
4—搅拌器;5—往复运动装置;6—浓度测定计;
7—数模转换器;8—计算机;9—转速表;
10—恒流调速电机;11,12—电场板

表 1.4.1 草酸浓度与测量的电导率采集值(无表面活性剂)

草酸浓度	20.0 ℃	29.2 ℃	39.2 ℃	44.5 ℃
1.18E-8	20.695 3	80.695	275.683	425.638
1.18E-5	386.213	687.3	870.356 9	1 056.33
4.87E-5	996	1 051.297	1 176.758	1 274.41
7.31E-5	1 331.296 88	1 400	1 721.191	1 796.88
4.874 8E-4	1 620.855 47	1 994.629	2 343.75	2 526.86
9.749 5E-4	1 995.898 44	2 165.527	2 539.063	2 714.84
4.874 76E-3	4 267.578 13	4 514.16	5 148.926	5 593.26

不同条件下稀草酸浓度与测量的电导率数值的函数关系式采用以下方法求出:取 29.2 ℃ 下,不加表面活性剂时不同草酸浓度的数据进行拟合,过程如下,把此条件下不同草酸浓度和对应的测量电导率采集值输入 Origin6.0 软件中,采用 $Y = AX + BX^2$ 进行拟合,即得草酸浓度与测量电导率的函数关系式为

$$Y = -1.3934 \times 10^{-7} X + 2.6612 \times 10^{-10} X^2 \quad (1.4.1)$$

式中:Y 为草酸的浓度, mol/L; X 为测量的电导采集值。

对以上不同条件下草酸的浓度和测量电导率的数据利用以上方法进行二次多项式拟合得到不同条件下草酸的标准曲线方程。

不加入表面活性剂时,浓度和测量电导率的函数关系式如下:

$$20.0\text{ }^{\circ}\text{C}, C = -2.348\ 1 \times 10^{-7} H + 3.235\ 9 \times 10^{-10} H^2 \quad (1.4.2)$$

$$29.2\text{ }^{\circ}\text{C}, C = -1.393\ 4 \times 10^{-7} H + 2.661\ 2 \times 10^{-10} H^2 \quad (1.4.3)$$

$$39.2\text{ }^{\circ}\text{C}, C = -2.928\ 4 \times 10^{-7} H + 2.407\ 5 \times 10^{-10} H^2 \quad (1.4.4)$$

$$44.5\text{ }^{\circ}\text{C}, C = -2.525\ 7 \times 10^{-7} H + 2.010\ 4 \times 10^{-10} H^2 \quad (1.4.5)$$

应用 Datafit6.0 进行拟合得到浓度与温度及电导采集值的函数为

$$C = 0.001\ 327\ 939\ 909 - 0.033\ 511\ 404\ 22/H - 9.137\ 226\ 027 \times 10^{-6} T \quad (1.4.6)$$

实验数据处理是整个实验中的重要环节。应对实验所得数据进行综合处理,分析其规律性。在所研究的实验体系中,由于稀草酸溶液中草酸在水中电离生成 H^+ 、 HC_2O_4^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, 所以对于稀草酸的浓度,采用了电导率仪在线测定水相电导率。利用浓度与测量的电导率函数,使用工作曲线法将记录下来的电导率与时间的对应数据转化为草酸在水相中的浓度随时间的函数 C_t ,进而得到动力学曲线进行动力学研究。

1.4.2 微分传质系数、平均传质系数的计算

为简化计算,以双膜传质模型为例,浓度变化为

$$\partial C/\partial t = -\alpha D(C_i - C^*)/\delta = \alpha k(C^* - C_i)$$

过程的微分传质系数 k_t 可由以下公式求出

$$k_t = \frac{dC_t/dt}{(C_p - C_t)(s/v)}$$

令 $a = 1/(s/v)$, 则

$$k_t = a \frac{dC_t/dt}{(C_p - C_t)}$$

平均传质速率系数 k_p 中的 t_1 、 t_2 为平均传质系数计算的起止时间

$$k_p = \frac{\int_{t_1}^{t_2} k_t dt}{\int_{t_1}^{t_2} dt}$$

对实验数据进行整理,首先是对所得实验数据进行曲线拟合。主要包括如下步骤:根据草酸标准曲线将实验中测得的电导率采集值转换为浓度值(可在 Excel 中完成);进行曲线拟合采用了专业的数据处理软件 Origin6.1,将数据输入其表格中进行曲线拟合获得拟合公式(同时可以进行相应的误差分析)。下面以 $29.2\text{ }^{\circ}\text{C}$, 一组电导率采集值处理过程为例,简要介绍数据处理过程。

将实验中测得的电导率值及时间、平衡浓度等数据导入 Excel 表格中,调用不同温度条件下的草酸标准曲线处理以获得相应的浓度值。将转换的浓度转入 Origin6.1 中。选择恰当的拟合算法进行拟合:在没有具体的模型机理的情况下,可以先根据数据得出曲线的大致形状,据此选择合理的拟合函数,因为四次、五次多项式和式(1.4.7)与实验数据曲线吻合得比较近,所以在本数据处理中选择四次、五次多项式和式(1.4.7)对实验数据进行模拟,比较选取最优、最吻合的模型,以式(1.4.7)为拟合函数进行说明

$$C_t = \sum_{i=l}^n a_i t^i + A \ln(t), (l = -2, -1, 0; n = 0, 1, 2, \dots) \quad (1.4.7)$$

式中: a_i 、 A 为拟合系数, 求出导数 dC/dt , 公式为

$$\frac{dC_t}{dt} = \sum_{i=1}^n i a_i t^{i-1} + \frac{A}{t} \quad (1.4.8)$$

式中: C_t 为拟合后的浓度值; t 为时间。该拟合函数为

$$Y = P_1 t^{-2} + P_2 t^{-1} + P_3 + P_4 \ln(t) \quad (1.4.9)$$

利用该拟合软件首先赋参数的初值, 经过适当次数的迭代, 可以直接得出以上函数式的各参数值。

水相中稀草酸的浓度与对应的时间的函数关系式为

$$Y = 0.194\ 25X^{-2} - 0.024\ 38X^{-1} + 0.009\ 78P_3 - 0.001\ 08\ln(X) \quad (1.4.10)$$

式中: X 为时间; Y 为拟合后的浓度值。因为涉及微分传质系数的计算, 所以求出瞬时草酸浓度对时间的导数 dY/dX 也是必要的

$$dY/dX = -2 \times 0.194\ 25X^{-3} + 0.024\ 38X^{-2} - 0.001\ 08X^{-1} \quad (1.4.11)$$

根据公式求取微分传质速率 k_t 值。由传质理论: 设平衡浓度为 C_p , 拟合后的瞬时浓度值为 C_t , a 为常数, 根据式(1.4.5)、式(1.4.6)进行计算, 求取微分传质速率 k_t 值和平均传质速率系数 k_p 值。

1.4.3 反萃传质过程表观活化能的计算

改变实验温度, 得到不同温度下的 k_p 值。根据阿累尼乌斯公式回归计算出反应传质宏观动力学活化能 E_a 的数值。在一般情况下, 一定温度范围内, 阿伦尼乌斯经验公式中 E_a 可以看做是与温度无关的常数, 因此, 根据下式, 以 $1/T$ 为横坐标, $\lg k_p$ 为纵坐标作图, 式中 A 由实验决定。求出直线的斜率就可以计算出表观活化能 E_a (该表观活化能包括缔合分子的解离、克服界面阻力及扩散传质所需要的能量)

$$\lg k = \lg A - \frac{E_a}{2.303RT}$$

1.4.4 铜反萃体系宏观反应动力学方程及相关计算

反应动力学是对各种反应物质接触后化学反应速度的描述。研究反应过程中的各种因素(草酸浓度、反应温度、激励等)对反应速度的影响, 是反应动力学的主要研究内容。在一定的温度、压力下, 化学反应速率与反应物浓度的一定方次的乘积成正比

$$(-r_A) = k_c C_{CuR_2}^m C_{H_2C_2O_4}^n$$

本实验体系中 CuR_2 的浓度(大量过量)可视为定值, 反应系统的反应速度可表示为

$$(-r_A) = k'_c C_{H_2C_2O_4}^n$$

式中: $-r_A$ 为反应速度; $k'_c = k_c C_{CuR_2}$; k_c 为反应速度常数; C 为浓度; n 为反应级数。对上式两边取对数, 可得

$$\lg(-r_A) = \lg(k'_c) + n \lg(C_{H_2C_2O_4})$$

将 $\lg(-r_A)$ 对 $\lg C$ 作图, 可得一直线, 用直线的截距可求得反应速度常数, 直线的斜率可求得反应级数 n 值。从而可以得到草酸反萃反应动力学方程。由于温度对反应速度的影响很大, 因此必须确定反应系统的反应活化能, 建立更为实用的反应动力学模型。根据 Arrhenius 理论, 反应速度常数和温度的变化规律可表示为

$$k = k_0 \exp(-E/RT)$$

$$(-r_A) = k_0 \exp(-E/RT) C_{H_2C_2O_4}^n$$

式中: k_0 为指前因子; E 为反应活化能; R 为气体常数, $R=8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$; T 为绝对温度, K 。

上式描述了不同温度、不同浓度下反应速度的变化规律。对上式两边取自然对数可得

$$\ln(-r_A) = \ln(k_0 C_{H_2C_2O_4}^n) - E/RT$$

实验中,使用同一浓度的草酸溶液在不同温度下进行反应,得到不同温度下的反应速度,这样在半对数坐标中绘制 $\ln(-r_A) - 1/T$ 的关系曲线,曲线应为一直线,直线斜率为 $-(E/R)$,截距为 $\ln(k_0)$,用图解法或用线性回归分析法就可以确定 E 、 k_0 值。

1.5 求解化工数学模型的计算机工具

1.5.1 求解化工数学模型的计算机工具

随着计算机技术的飞速发展,对于数学模型的求解也有了多种方法,其中,最便捷的方法是采用针对特定模型体系的专有商业软件,这些商业软件的实质是数学模型和计算方法的有机集成。例如,在化学工程领域的一些典型软件有:

- 1) 过程模拟: ASPEN PLUS、PRO/II、CHEMCAD、gPROMS 等;
- 2) 分子模拟: Gaussian、Cerius2、Materials Studio、HyperChem、CHEMOFFICE;
- 3) 计算流体力学: CFX、FLUENT、StarCD 等。

采用商业专有软件的优势是技术成熟、系统稳定、资料丰富、技术交流方便。其缺陷也十分明显,那就是价格高,解决对象为已有的成熟的工程问题,缺少新的研究课题的数学模型。因此,对于科学研究领域,通过建模、编程解决新的模型问题成为必要。

编程求解数学模型就需要能够实现数值计算的计算机工具,目前可以分为两大类:

1) 程序设计语言。典型的程序设计语言和对应的开发工具有: BASIC(开发工具有 Visual BASIC)、PASCAL(开发工具有 Delphi)、C/C++(开发工具有 Visual C++、C++ Builder)、FORTRAN(开发工具有 Compac Visual Fortran、Intel Visual Fortran)。

2) 数学软件包。典型的数学软件包由用于数学演算、符号计算和数值计算的 Mathematica、MathCAD、Maple 和 MATAB 等;用于统计分析的 SAS、SPSS、STATISTCA 等。

程序设计语言的特点是执行效率高、有丰富的数值计算源程序或库文件,如 Numerical Recipes、IMSL 库以及网络资源 NetLib,但是对编程能力的要求高。

数学软件包的特点是算法齐全,计算、图形可视化和符号运算功能强大,且简单易学、扩展性好,也支持与其他高级语言混合编程,既是专业数学软件,又是一种编程语言,编程效率高,且代码公开,内建丰富的函数和工具箱。

对于数值计算的计算机工具的选择,当前已经从程序设计语言逐步向使用数学软件包过渡。1996年,University of Texas at Austin 的 Kantor 和 Edgar 两位教授提出传统计算机程序设计不是工业化学工程师的重要技能,但是软件维护比较艰难。

Dahm 教授的调查表明美国 84% 的化工系讲授程序设计的语言由传统的 FORTRAN、

C/C++向更高水平的开发环境如 MAPLE、MATLAB 等转变。化学工程本科生所需要的数学应用软件调查结果如下：

PLOYMATH	MATLAB	MAPLE	MATHCAD	EZ-Solver	Spreadsheets	Mathematica	Other
37%	65%	24%	37%	5%	82%	13%	15%

从结果中可以看出,在化工领域中应用 Spreadsheets 和 MATLAB 的学校占绝大多数。

Swinnea 教授从 43 份调查问卷中得出大部分的化工系讲授不止一门程序设计语言,其分布如下：

C/C++	FORTRAN	MATLAB	Excel	VB	MATHCAD	Other
17	10	16	13	7	6	4

作为学习化学工程的学生来说,为了应付在工作中可能遇到的更多复杂问题,除了数学工具外,还需要掌握其他的软件,美国高校的计算中心一般都提供相当数量的各类软件供学生选择使用。

如 Colorado 大学化工系本科阶段接触的软件包括:Office、MATHCAD、MATLAB、MATHEMATICA、Simulink、Polymath、EZ-Solver、HYSYS、ASPEN+、Minitab、Control Station、Labview、Ladsim、Autocad。

University of Texas at Austin 化工系课程中所用计算机软件有：

- 1) 物料衡算和能量衡算: EZ-Solver、Polymath;
- 2) 热力学: Mathcad、Polymath 等;
- 3) 分离: Aspen;
- 4) 过程控制: Matlab、Excel;
- 5) 化学反应工程: Polymath、Octave;
- 6) 产品与过程设计: Aspen、Hysys、Chemcad、Pro/ II ;
- 7) 统计: JMP、SAS、Minitab。

可以看出,不计 Excel、CAD,一个美国化学工专业的学生需会用 3 个以上软件。

由于课程学时的限制,本课程选择 MATLAB 和 Origin 两个软件作为本课程的教学用计算机工具。

1.5.2 MATLAB 简介

1978 年,美国新墨西哥大学计算机科学系主任 Cleve Moler 教授使用 FORTRAN 编写了用于一组调用 LINPACK 和 EISPACK 程序库的接口,用于矩阵、线性代数和数值分析,这就是 MATLAB。它是取 MATrix LABoratory(矩阵实验室)两个单词的前 3 个字符组合而成的。它是一种科学计算软件,专门以矩阵的形式处理数据。

1984 年,斯坦福大学的 Jack Little 使用 C 重写 MATLAB 内核,软件兼具数值分析和数据可视化两大功能,并成立了 MathWorks 公司,将 MATLAB 软件商业化并推向市场。