

УДК 628.474:66.097

Белоконь К. В., к.т.н., доцент

Чейлитко А. О., д.т.н., доцент

Запорізький національний університет, м. Запоріжжя, Україна

Проскурнін О. А., к.т.н., старший науковий співробітник

Науково-дослідна установа «Український науково-дослідний інститут екологічних проблем», м. Харків, Україна

ВИЗНАЧЕННЯ ОПТИМАЛЬНОГО СКЛАДУ ІНТЕРМЕТАЛІДНОГО КАТАЛІЗАТОРА ДЛЯ ОКИСНЕННЯ ОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ ТА ВУГЛЕВОДНІВ З ВИКОРИСТАННЯМ НЕПАРАМЕТРИЧНИХ СТАТИСТИЧНИХ МЕТОДІВ

Техногенними джерелами забруднення атмосферного повітря оксидом вуглецю та вуглеводнями є теплоелектростанції, двигуни внутрішнього згоряння, підприємства хімічної, нафтохімічної та металургійної галузей промисловості. Хімічні і біологічні властивості оксиду вуглецю та вуглеводнів, а також їх значні обсяги в газових викидах обумовлюють підвищену екологічну небезпеку в районі об'єктів, де вони утворюються. Перспективним напрямком в області очищення викидів є розробка каталізаторів з заміною благородних металів на інтерметалідні з'єднання.

Однією з підзадач при реалізації теоретичних напрацювань є знаходження оптимального складу каталізаторів. В роботі [1] розглядається ефективність даних каталізаторів, і наведено механізм визначення оптимального вмісту в ньому кобальту, марганцю і міді. В якості критерію оптимізації була обрана активність каталізатора при 200°C. Змінними були концентрації зазначених металів. Обмеження визначалися технологічними можливостями промислового виробництва каталізаторів.

При оптимізації було враховано ту обставину, що активність каталізатора та концентрації металів знаходяться в стохастичній залежності, що дозволяє побудувати регресійну залежність $Y = Y(X_1, X_2, X_3)$, де Y – значення активності каталізатора, %; X_1, X_2, X_3 – концентрації відповідно кобальту, марганцю і міді, мг/дм³.

В роботі [2] при відновленні регресійної залежності був використаний метод найменших квадратів. Однак даний метод належить до групи параметричних методів і тому він є надійним лише за умови нормального розподілу розглянутих випадкових величин [3].

В даному ж випадку ця умова може бути нездійсненна через складність процесу знезараження відхідних газів. Крім того, малий обсяг вибірки спостережень може не дозволити провести перевірку статистичної гіпотези про закон розподілу.

Таким чином, в рамках пошуку оптимального складу каталізатора ставиться наступне завдання. Необхідно відновити регресійну залежність активності каталізатора на основі непараметричних методів статистики, тобто

методів, достовірність яких не залежить від параметрів імовірнісного розподілу розглянутих випадкових величин.

Для вирішення поставленого завдання може бути використаний метод непараметричного регресійного аналізу, заснований на методі статистичних випробувань (метод Монте-Карло) [3]. В основі цього методу лежить наступна математична закономірність: функція розподілу будь-якої випадкової величини розподілена рівномірно на чисельному відрізку $[0, 1]$ незалежно від виду розподілу вихідної випадкової величини.

Центральним поняттям розробленого методу прогнозування є інтегральний показник – величина, яка може бути визначена як

$$A = \int_{\Omega} a(\omega) d\omega, \quad (1)$$

де $a(\omega)$ – щільність розподілу показника A в заданій області Ω ($\omega \in \Omega$) обсягу $V(\Omega)$ деякого простору.

Методами математичного аналізу доведена можливість подання інтегрального показника у вигляді інтеграла по функції розподілу

$$A = V(\Omega) \int_0^1 a(w) dw, \quad (2)$$

де $a(w)$ – функція, зворотна до функції розподілу $w(a)$:

$$w(a) = \int_{a_{\min}}^a \rho(a) da, \quad (3)$$

де $\rho(a)$ – щільність розподілу величини a в області її зміни $a_{\min} < a < a_{\max}$.

Встановлена закономірність дозволяє за вибіркою даних спостережень $\{a_i\}$ методом Монте-Карло за допомогою чисельного інтегрування робити оцінку інтегрального показника A через розподіл випадкової величини

$$A'(\{w_i\}) = \frac{V(\Omega)}{2} \sum_{i=1}^{N+1} (a_i + a_{i-1})(w_i - w_{i-1}), \quad (4)$$

де $\{w_i\}$, $i = 1 \div N$, – варіаційний ряд рівномірно розподілених випадкових чисел відрізка $[0, 1]$, $\{a_i\}$, $i = 0 \div N+1$, – варіаційний ряд вимірювань; $a_0 = a_{\min}$, $a_{N+1} = a_{\max}$, $w_0 = 0$, $w_{N+1} = 1$.

Ставлячи за допомогою генератора випадкових чисел велику кількість разів вибірки $\{w_i\}$, можна отримати розподіл величини A' , за яким оцінюється значення інтегрального показника, а також знаходиться довірчий інтервал $[A^-, A^+]$, якому належить справжнє значення інтегрального показника A із заданою вірогідністю. З довірчого інтервалу $[A^-, A^+]$ перевіряється нульова гіпотеза – рівність нулю інтегрального показника A .

Якщо регресійна залежність визначається як елемент евклідова функціонального простору із заданим скалярним добутком елементів і ортогональним базисом $\{\Theta_i(x)\}$, то кожен коефіцієнт регресії γ_k , виходячи з ортогональності базису, дорівнює:

$$\gamma_k = \frac{(y, \Theta_k)}{\|\Theta_k\|^2} \quad (5)$$

і може оцінюватися як інтегральний показник за вибіркою $\{(y_i, \Theta_k(x_i))\}$ методом Монте-Карло з подальшою перевіркою нульової гіпотези через розподіл випадкової величини:

$$\gamma'_k(\{w_i\}) = \frac{V}{2} \sum_{i=1}^{N+1} (a_i + a_{i-1})(w_i - w_{i-1}), \quad (6)$$

де $\{a_i\}$, $i = 1 \div N$, – варіаційний ряд по вибірці $\{(y_i, \Theta_k(x_i))\}$; V – обсяг області визначення величини a .

З метою представлення регресійної залежності у вигляді степеневого ряду (найбільш зручної форми для аналізу результату рішення) в якості базису функціонального простору доцільно вибирати ортогональну систему поліномів.

Нижче наведено приклад визначення оптимального складу каталізатора для окиснення оксиду вуглецю при температурі 200°C. Вихідні дані для розрахунку були взяті з роботи [2]. Параметром оптимізації обрано активність каталізатора при окисненні оксиду вуглецю при 200°C. Як функціональний базис була взята ортогональна система поліномів Чебишава 2-го роду.

В результаті регресійного розрахунку отримана залежність каталітичних властивостей від вмісту легуючих елементів:

$$Y = 23,7 + 4,3X_1 + 3,4X_2 + 4,68X_3 - 0,133X_1^2 - 0,084X_2^2 - 0,21X_3^2 + 0,07X_1X_2 - 0,175X_2X_3 \quad (7)$$

де X_1 , X_2 , X_3 – вміст кобальту, марганцю та міді відповідно.

Оптимальне рішення легко визначається за допомогою системи Excel:

$$X_1 = X_2 = 10; X_3 = 5.$$

Дане рішення відповідає активності каталізатора на рівні $Y = 95,4 \%$.

Рекомендований оптимальний склад каталізатора, мас. %: кобальт – 10, марганець – 10, мідь – 5.

Список літератури

1. Серeda Б. П., Кожемякин Г. Б., Рыжков В. Г., Савела К. В. Влияние состава никель-алюминиевого сплава с добавками Со, Мп и Си на структуру и удельную активность катализатора на их основе. *Строительство, материаловедение, машиностроение*. 2009. Вып. 48. С. 101–104.

2. Белоконь К.В., Белоконь Ю.А. Оптимизация состава интерметаллидного катализатора для окисления углеродсодержащих компонентов промышленных газов. *Еколого-правові та економічні аспекти екологічної безпеки регіонів* : матеріали Х Міжнарод. наук.-практ. конф., 20-21 жовт. 2015 р. Харків : ХНАДУ, 2015. С. 14–16.

3. Проскурнін О. А. Прогнозування впливу техногенного забруднення на довкілля методом непараметричного регресійного аналізу: автор. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 21.06.01 «Екологічна безпека». Харків, 2007. 22 с.