

## РАЗДЕЛ 3

## ХОЛОДИЛЬНЫЕ И СОПУТСТВУЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 621.56:621.74

**В.В. Клименко, М.В. Личук, М.В. Босий**

Кіровоградський національний технічний університет, пр. Університетський, 8, м. Кіровоград, 25006

### ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ БРАНДОНА ДЛЯ ОТРИМАННЯ ЕМПІРИЧНОГО РІВНЯННЯ КІНЕТИКИ ПРОЦЕСУ ГІДРАТОУТВОРЕННЯ

*Обґрунтовано доцільність застосування методу Брандона для отримання емпіричного рівняння кінетики процесу гідратоутворення. Розглянуто приклад обробки за алгоритмом Брандона експериментальних даних зі швидкості утворення газогідратів при акумулюванні холоду для отримання рівняння кінетики процесу. Оцінено адекватність отриманого рівняння за критеріями Фішера і Стьюдента та показано, що воно описує швидкість гідратоутворення зі середньою відносною похибкою 4,8%.*

**Ключові слова:** Газогідрати – Процес гідратоутворення – Акумулювання холоду – Метод Брандона – Емпіричне рівняння кінетики – Критерій Стьюдента – Критерій Фішера

**В.В. Клименко, М.В. Личук, Н.В. Босий**

Кіровоградский национальный технический университет, пр. Университетский, 8, г. Кіровоград, 25006

### ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА БРАНДОНА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭМПИРИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ

*Обоснована целесообразность применения метода Брандона для получения эмпирического уравнения кинетики процесса гидратообразования. Рассмотрен пример обработки по алгоритму Брандона экспериментальных данных по скорости образования газгидратов при аккумуляции холода для получения уравнения кинетики процесса. Оценена адекватность полученного уравнения по критерию Фисера и Стьюдента и показано, что оно описывает скорость гидратообразования со средней относительной погрешностью 4,8%.*

**Ключевые слова:** Газгидраты – Процесс гидратообразования – Аккумуляция холода – Метод Брандона – Эмпирическое уравнение кинетики – Критерий Стьюдента – Критерий Фисера

**V.V. Klymenko, M.V. Lychuk, M.V. Bosiy**

Kirovograd National Technical University, Avenue Universite, 8, Kirovograd, 25006

### BRANDON METHOD APPLICATION FOR OBTAINING OF HYDRATE FORMATION PROCESS KINETICS EMPIRICAL EQUATION

*The expedience of the Brandon method utilization for obtaining of the empirical equation for the kinetics of hydrate formation process is substantiated. An example of processing using Brandon algorithm of experimental data according the rate of formation of gas hydrates at cold accumulation for obtaining the equation of the process kinetics is considered. The sufficiency of the resulting equation by Fisher's and Student's measures is evaluated and it is shown that it describes the rate of hydrate formation with an average fractional error of 4,8 %.*

**Keywords:** Hydrates – The process of hydrate formation – Accumulation of cold – Brandon method – Empirical kinetic equation – Student's test – Fisher's test

#### I. ВСТУП

Процес утворення газогідратів відноситься до основних процесів різноманітних газогідратних технологій [1, 2].

Для розрахунку кінетики процесу, характеристикою якого є, найчастіше, швидкість гідратоутворення, використовують емпіричні та напівемпіричні рівняння, які у загальному вигляді можна виразити наступною залежністю:

$$r = f(x_1, x_2, x_3 \dots x_k) \quad (1)$$

де  $x_1, \dots, x_k$  – вхідні параметри, які впливають на швидкість гідратування.

Наближено цю функцію можна представити у вигляді добутку окремих функцій, що залежать від кожного з параметрів

$$r \approx f_1(x_1) \cdot f_2(x_2) \cdot f_3(x_3) \dots f_k(x_k). \quad (2)$$

Якщо зафіксувати значення всіх параметрів, крім одного  $x_i$ , то можна отримати емпіричним шляхом функцію:

$$r \approx A f_i(x_i). \quad (3)$$

Отримання цих рівнянь вимагає проведення досить складних експериментів, в яких необхідно, досліджувати залежність швидкості гідратування послідовно від кожного параметру підтримуючи при цьому постійними усі інші параметри. Якщо при проведенні експериментів такі умови не можна забезпечити, то тоді для отримання емпіричного рівняння кінетики доцільно використовувати метод Брандона [3, 4].

Нижче розглянуто застосування методу Брандона для подібного випадку.

## II. ОСНОВНА ЧАСТИНА

В роботі [5] приведено результати неранжированих експериментальних досліджень кінетики утворення газогідратів R-12 при акумулюванні холоду. Досліджувався вплив різниці температур гідратування  $\Delta t_e$ , відносної кількості заправленого в кристалізатор гідратувального агента  $\psi$  і часу протікання процесу гідратування  $\tau$  на кінетику процесу. Оскільки умови проведення експериментів не дозволили отримати рівняння типу (3), тому автору [5] не вдалося отримати рівняння кінетики як залежність швидкості утворення газогідратів від згаданих вище параметрів.

Розглянемо встановлення за методом Брандона для цього випадку виду залежності  $r$  від  $\Delta t_e, \psi, \tau$ .

В процесі експериментів вхідні параметри змінювалися в наступних межах:  $\Delta t_e = 1 \dots 3,9$  °C,  $\psi = 0,063 \dots 0,17$ ,  $\tau = 6 \cdot 10^2 \dots 4,2 \cdot 10^3$  с, а  $r$  – в межах  $0,1296 \dots 0,6883$  кг H<sub>2</sub>O / м<sup>3</sup>·с (таблиця 1).

D.V. Brandon запропонував для отримання багатofакторної моделі розділити дослідження на два етапи: по-перше, встановити прості однофакторні залежності, які зв'язують кожен із факторів з вихідним параметром, а по-друге, побудувати загальну модель як добуток цих залежностей [3].

На основі вищевказаного рівняння кінетики для процесу гідратування, що розглядається, можна записати у загальному вигляді як

$$r = A \cdot f_1(\Delta t_e) \cdot f_2(\psi) \cdot f_3(\tau), \quad (4)$$

**Таблиця 1** – Експериментальні дані з дослідження кінетики процесу гідратування

№ п/п	$r, \frac{\text{кг} \cdot \text{H}_2\text{O}}{\text{м}^3 \cdot \text{с}}$	$\Delta t_e, \text{°C}$	$\psi, \frac{\text{кг}}{\text{кг}}$	$\tau, \text{с}$
1.	0,5157	2,8	0,064	576
2.	0,2263	2,5	0,0337	2376
3.	0,1370	2,3	0,0055	4176
4.	0,4820	4,4	0,0640	576
5.	0,1816	3,3	0,0359	2376
6.	0,1296	4,4	0,0180	4176
7.	0,3462	2,3	0,0640	317
8.	0,3880	0,4	0,0535	576
9.	0,3440	0,4	0,0530	900
10.	0,300	0,5	0,0160	1512
11.	0,2582	1,8	0,050	2088
12.	0,2456	2,1	0,064	2376
13.	0,6883	3,0	0,044	299
14.	0,4760	0,8	0,036	576
15.	0,3880	0,8	0,047	900
16.	0,3066	0,9	0,0420	1512
17.	0,2766	1,6	0,0144	1800
18.	0,5018	2,3	0,120	576
19.	0,3166	0,5	0,0450	2376
20.	0,2568	1,1	0,0476	2232

Для визначення виду залежності  $f_1(\Delta t_e)$  поле кореляції експериментальних даних, зображене в координатах  $r - \Delta t_e$  (рис. 1) розбиваємо на 5 рівних інтервалів. Всі точки, які потрапили в  $j$ -ий інтервал  $\Delta t_{ej}$  відносяться до його середини. Для цього визначаємо значення  $\bar{r}_j$  для кожного інтервалу.

$$\bar{r}_j = \sum_{i=1}^n r_j / n_j, \quad (5)$$

де  $n_j$  – число точок в інтервалі  $\Delta t_{ej}$  при цьому

$$\sum_{j=1}^n n_j = n \quad (n = 20, \text{ об'єм вибірки}).$$

З'єднуємо точки, які відповідають розрахованим значенням  $\bar{r}_j$  і отримаємо емпіричну лінію (ламану) регресії  $r_1$  по  $\Delta t_e$ , з характеру якої впливає доцільність її опису рівнянням регресії виду  $r_1 = a \cdot \Delta t_e^b$ .

Для степеневі функції коефіцієнти  $a$  і  $b$  розраховуються за наступними формулами [6]

$$b = \frac{\sum \ln x_i \cdot \ln y_i - 1/n \sum \ln x_i \cdot \sum \ln y_i}{\sum (\ln x_i)^2 - 1/n (\sum \ln x_i)^2}, \quad (6)$$

$$a = \exp \left[ 1/n \left( \sum \ln y_i - b \sum \ln x_i \right) \right], \quad (7)$$

де  $x_i = \Delta t_{ei}$ ,  $y_i = r_i$ .

За формулами (6) і (7) визначаємо коефіцієнти  $a$  і  $b$ , використовуючи програму Mathcad і отримуємо рівняння залежності  $r_1$  від  $\Delta t_e$

$$r_1 = f_1(\Delta t_e) = \Delta t_e^{0,525}. \quad (8)$$

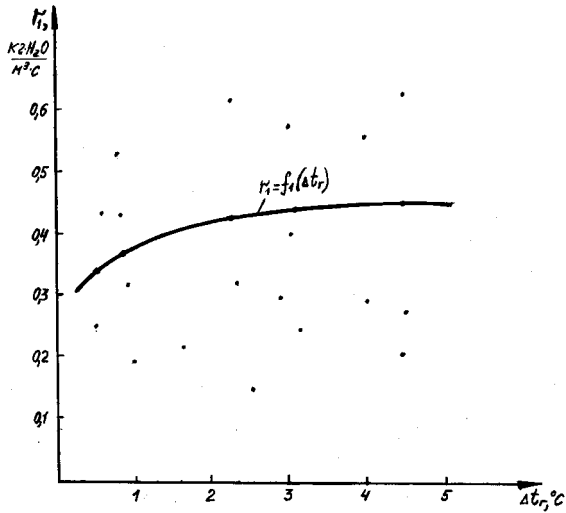


Рисунок 1 – Залежність  $r_1$  від  $\Delta t_2$

Далі розраховуємо дані нового фіктивного параметра  $r_2$ :

$$r_2 = r_1 / f_2(\psi). \quad (9)$$

Провівши відповідну обробку даних, як і для випадку  $r_1 = a\Delta t_2^b$ , отримаємо рівняння

$$r_2 = f_2(\psi) = \psi^{0,288}. \quad (10)$$

Графічне зображення залежності  $r_2$  від  $\psi$  наведено на рисунку 2.

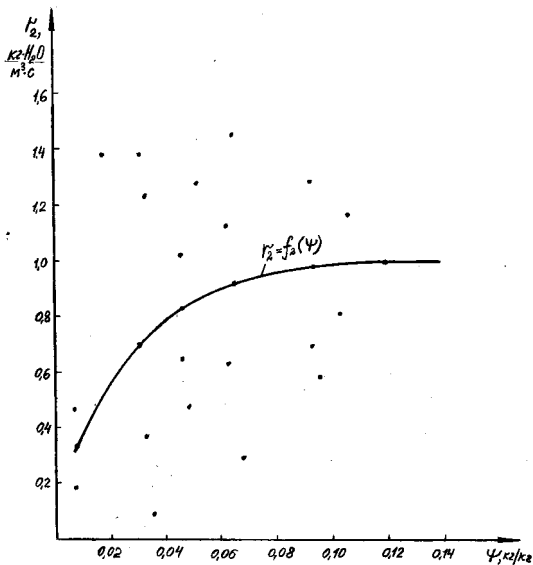


Рисунок 2 - Залежність  $r_2$  від  $\psi$

Наступний етап: розраховуємо дані нового фіктивного параметра  $r_3$  аналогічно обробкою даних, як і при визначенні  $r_1 = a \cdot \Delta t_2^b$  та  $r_2 = r_1 / f_2(\psi)$

$$r_3 = r_2 / f_3(\tau). \quad (11)$$

Графік залежності  $r_3$  від  $\tau$  зображено лінійною регресією виду  $r_3 = f_3(\tau) = 1,1571 \cdot \tau^{-0,452}$  на рис. 3.

Розрахувавши значення  $r_1, r_2, r_3$  визначаємо значення коефіцієнта  $A$ .

$$A = \frac{1}{20} \sum_{i=1}^n r_i = \frac{1}{20} \cdot 6,7564 = 0,3378. \quad (12)$$

Загальне рівняння кінетики процесу гідратуутворення має наступний вигляд:

$$r = 0,3378 \cdot \Delta t_2^{0,525} \cdot \psi^{0,288} \cdot 1,1571 \tau^{-0,452} = 0,391 \cdot \Delta t_2^{0,525} \cdot \psi^{0,288} \cdot \tau^{-0,452} \quad (13)$$

Адекватність рівняння кінетики процесу гідратуутворення перевіряємо за критерієм Фішера [7]

$$F = S_{\text{зал}}^2 / S_{\text{г}}^2 = 0,837 / 2,174 = 0,385, \quad (14)$$

де  $S_{\text{зал}}^2$  – залишкова дисперсія визначає розкид експериментальних даних відносно рівняння регресії,

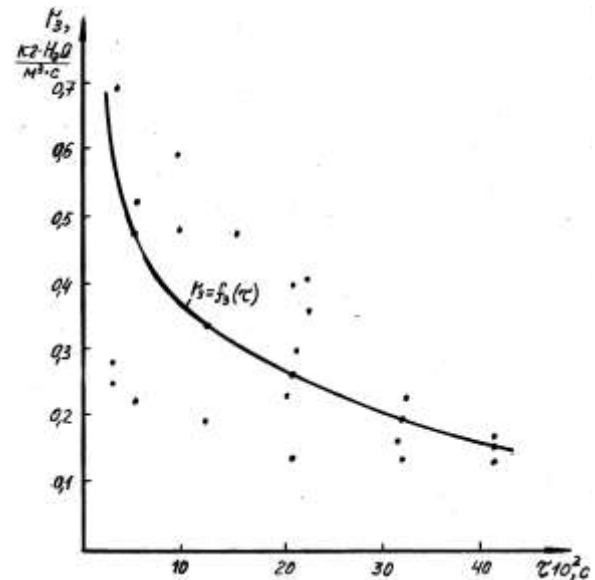


Рисунок 3 – Залежність  $r_3$  від  $\tau$

$S_{\text{г}}^2$  – дисперсія відтворюваності, визначає величину випадкової похибки.

Значення  $S_{\text{зал}}^2$  розраховуємо за формулою

$$S_{\text{зал}}^2 = \frac{1}{n - (m + 1)} \sum_{i=1}^n (r_i - f_1(x_1) \cdot f_2(x_2) \cdot f_3(x_3))^2, \quad (15)$$

де  $n - (m + 1) = f_1$  – число степенів свободи, визначається як різниця кількості дослідних точок  $n$  і числа факторів, які оцінені за цими ж точками.  $f_1 = 20 - (3 + 1) = 16$

$$S_{\text{зал}}^2 = \frac{\sum (6,765 - 6,770 \cdot 1,0838 \cdot 0,422)^2}{20 - (3 + 1)} = 0,837. \quad (16)$$

Значення дисперсії відтворюваності знаходять на стадії попереднього аналізу експериментальних даних. Для цього використовуємо залежність

$$S_e^2 = \frac{\sum (r_i - \bar{r})^2}{n-1}, \quad (17)$$

де  $n-1 = f_2$  – число степенів свободи:  $f_2 = 20 - 1 = 19$

$$S_e^2 = \frac{(6,7654 - 0,3378)^2}{20-1} = 2,174. \quad (18)$$

Визначивши розрахункове значення критерія Фішера за формулою (14) і порівнявши його з табличним  $F_T = 2,30 > F = 0,385$  [7] для вибраних рівнів значущості  $\alpha = 0,05$  і чисел степенів свободи  $f_1 = 16$  і  $f_2 = 19$ , можна зробити висновок, що рівняння кінетики процесу гідратуутворення адекватно відтворює результати експерименту.

За критерієм  $t$ -відношення Стьюдента встановлюємо статистичну достовірність різниці двох середніх експериментальних даних за формулою

$$t = \frac{\bar{x} - \bar{y}}{S_d}, \quad (19)$$

де  $S_d = \sqrt{S_x^2 + S_y^2}$ ,  $S_x^2$ ,  $S_y^2$  – оцінки дисперсій;

$$S_d = \sqrt{S_x^2 + S_y^2} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x}) + (y_i - \bar{y})^2}{(n-1) \cdot 2}} = \sqrt{\frac{(29,938 + 0,1661 + 2,399) + 0,3745}{(20-1) \cdot 2}} = 0,930. \quad (20)$$

$$\text{Критерій Стьюдента} \quad t = \frac{(1,910 + 0,0661 + 0,463) - 0,338}{0,930} = 2,26. \quad (21)$$

Порівняння розрахункового значення критерія Стьюдента з табличним, для даного числа степенів свободи

$$f = (n-1) \cdot 2 = (20-1) \cdot 2 = 38 \quad t_T = 3,980 > t = 2,26$$

показує, що виконується вимога достовірності експериментальних значень для відповідної вибірки.

Середню відносну похибку визначення  $r$  за рівнянням (13) розраховуємо за формулою:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{100}{n} \cdot \sum_1^n \left( \frac{r_i - \bar{r}}{r_i} \right), \quad (22)$$

де  $r_i, \bar{r}$  – експериментальне і середнє значення вихідного параметра

$$\varepsilon = \frac{100}{20} \cdot \sum_1^n \left( \frac{6,7654 - 0,3378}{6,7654} \right) = 4,8\%. \quad (23)$$

Порівняння розрахункових і експериментальних значень швидкості гідратуутворення наведено на рисунку 4.

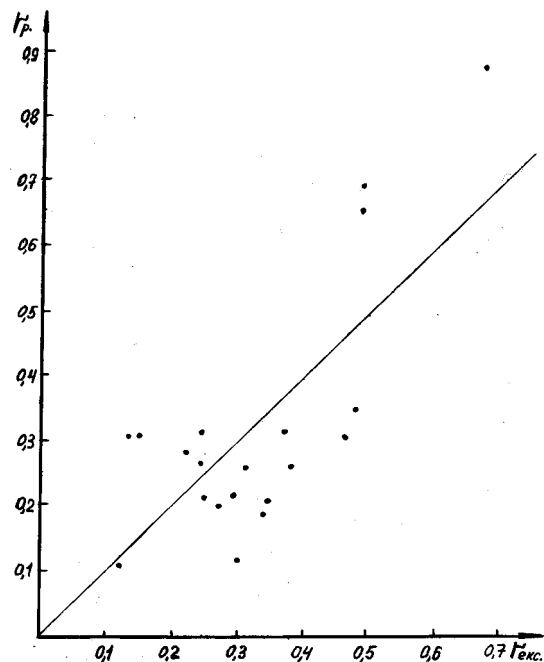


Рисунок 4 – Порівняння розрахункових і експериментальних значень швидкості гідратуутворення

### III. ВИСНОВКИ

Розглянуто використання методу отримання рівняння кінетики гідратуутворення шляхом обробки неранжированих експериментальних даних за алгоритмом Брандона.

Підтверджена адекватність отриманого рівняння кінетики в межах вихідних експериментальних даних з середньою відносною похибкою визначення швидкості гідратуутворення 4,8%.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Клименко В.В. Научно-технические основы газгидратной технологии (термодинамика та кінетика процесів, схемні рішення); автореф. дис. докт. техн. наук: 05.14.06. – К., 2012. – 40 с.
2. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. – М.: Химия, 1980. – 296 с.
3. Brandon D.B. Developing mathematical models for computer control // Instrument Society of America (ISA) Journal. 1959. V.6. № 7. P. 70-73.
4. Поляков Б.Н. Некоторые особенности аппроксимации функций двух переменных в алгоритме «Метод Брандона» / Б.Н. Поляков // Прикладная информатика. – 2008. – № 6(18). – С. 103-105.
5. Клименко В.В. Экспериментальная оценка процесса гидратообразования при аккумуля-

лировании холода / В.В. Клименко // Холодильная техника. – 1986. – № 10. – С. 33-36.

6. **Мисак В.Ф.** Методи ідентифікації статичних характеристик об'єктів керування. Навчальний посібник. – К.: НТУ КПІ, 2009. – 62 с.

7. **Налимов В.В., Чернова Н.А.** Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. – М.: Наука, 1965. – 340 с.

#### REFERENCES

1. **Klymenko V.V.** Naukovo-tehnichni osnovy gazgidratnoi tehnologii (termodinamika ta kinetika procesiv, shemni rishennya): avtoref. dis. doct. tehn. nauk: 05.14.06. – К., 2012. – 40 s.

2. **Byk S. Sh., Makogon Y.F., Fomina V.I.** Gazovye gidraty. – М.: Himiya, 1980. – 296 s.

3. **Brandon D.B.** Developing mathematical models for computer control // Instrument Society of America (ISA) Journal. 1959. V.6. № 7. P. 70-73.

4. **Polyakov B.N.** Nekotore osobennosti aproksimacii funkciy dvuh peremennih v algoritme "Metod Brandona" / B. N. Polyakov // Prikladnaya informatika. – 2008. - № 6(18). – S. 103-105.

5. **Klymenko V.V.** Eksperimentalnaya oцenka gidratoobrazovaniya pri akumulirovani holoda / V.V. Klymenko // Holodilnaya tehnika. – 1986. - № 10. – S. 33-36.

6. **Mysak V.F.** Metody identifikacii statichnih harakteristik obektiv keruvannya. Navchalniy posibnyk. – К.: NTU KPI, 2009. – 62 s.

7. **Nalimov V.V., Chernova N.A.** Statisticheskie metody planirovaniya ekstremalnih experimentov . – М.: Nauka, 1965. – 340 s.

---

Получена в редакции 10.10.2013, принята к печати 14.10.2013