УДК 661.56:504.06

Т.А. Зиновьева

СТАТИСТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ВЛИЯНИЯ ЗАКОНОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НИКЕЛЬ-МЕДЬ-МАРГАНЦЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОЧИСТКИ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ОТ ВРЕДНЫХ ВЫБРОСОВ

В процессе определения соотношений между активными компонентами, входящими в пропиточный раствор катализаторов часто приходится оперировать случайными величинами их процентного содержания, непосредственно влияющими на эффективность очистки отходящих газов от вредных выбросов. При этом эти величины могут быть распределены по различным законам. Целью настоящей работы является установление степени взаимовлияния химических компонентов, входящих в состав никель-медь-марганцевых катализаторов, при заданной величине эффективности очистки, например 98 %.

Для проверки степени влияния закона распределения процентного содержания одного оксида на законы распределения процентных содержаний других оксидов зададим, например, распределение случайной величины CuO следующими законами:

1. Закон нормального распределения -

$$f(CuO) = \frac{1}{\sigma_{CuO}\sqrt{2\pi}} e^{\frac{-(CuO-a)^2}{2\sigma_{CuO}^2}}, \qquad (1)$$

где $a = M(CuO) = 4$ - математическое ожидание, $\sigma_{CuO} = 0.66$ - среднее квадратичное отклонение (рис. 1, *а*);

Здесь следует отметить, что значения a и $M(CuO)$ находятся из условия, что значения CuO лежат в диапазоне от 2 до 6 процентов.

2. Закон логнормального распределения

$$f(CuO) = \frac{1}{\sigma_{CuO} CuO \sqrt{2\pi}} e^{\frac{-(\ln CuO - \ln a)^2}{2\sigma_{CuO}^2}} \qquad (2)$$

где $a = M(CuO) = 4$, $\sigma_{CuO} = 0.66$ (рис. 1, б);

3. Показательный закон распределения

$$f(CuO) = \lambda \quad e^{-\lambda\, CuO}, \qquad (3)$$

где $\lambda = 1/\ a = 1/\ 4 = 0.25$ (рис. 1, *в*);

4. Распределение Лапласа

$$f(CuO) = \frac{1}{2}\lambda \quad e^{-\lambda\,|CuO-4|} \text{ (рис. 1 г);} \qquad (4)$$

5. Равномерный закон распределения

$$f(CuO) = \frac{1}{\alpha - \beta}, \qquad (5)$$

где α и β границы интервала возможных значений CuO;

$$f(CuO) = \frac{1}{6-2} = \frac{1}{4} \text{ (рис. 1, } \partial\text{).} \qquad (6)$$

Для каждого вида распределения построим гистограммы распределения процентного содержания MnO_2, определим закон распределения MnO_2 и сравним результаты статистического анализа.

Предположим, что величина процентного содержания оксида меди распределена по нормальному закону. После проведения серии опытов получили совокупность значений процентного содержания оксида марганца. Данные значения сведены в табл. 1. Построим гистограммы распределения процентного содержания MnO_2.

Таблица 1

Номер интер-вала i	Граница интервала		Час-тота n_i
	MnO_{2i}	$MnO_{2(i+1)}$	
1	0	0,2	1
2	0,2	0,4	3
3	0,4	0,6	13
4	0,6	0,8	34
5	0,8	1,0	29
6	1,0	1,2	14
7	1,2	1,4	4
8	1,4	1,6	2

Вычислим выборочное математическое ожидание и выборочное среднее квадратичное отклонение методом произведений. Для этого воспользуемся следующей формулой:

$$\overline{MnO_2} = \frac{\sum_{i=1}^{8} MnO_{2i}^{*} \cdot n_i}{n}, \qquad (7)$$

где MnO_{2i}^{*} - величина середины интервала.

$$\overline{MnO_2} = \frac{0.1 \cdot 1 + 0.3 \cdot 3 + 0.5 \cdot 13 + 0.7 \cdot 34}{100} +$$
$$+ \frac{0.9 \cdot 29 + 1.1 \cdot 14 + 1.3 \cdot 4 + 1.5 \cdot 2}{100} = 0.81$$

Исправленная выборочная дисперсия

$$S^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{8} (MnO_2 \ (\%)_i^{*})^2 \cdot n_i - \overline{v}^2 \qquad (8)$$

$$S^2 = \frac{1}{99} (0.1^2 \cdot 1 + 0.3^2 \cdot 3 + 0.5^2 \cdot 13 +$$
$$+ 0.7^2 \cdot 34 + 0.9^2 \cdot 29 + 1.1^2 \cdot 14 +$$
$$+ 1.3^2 \cdot 4 + 1.5^2 \cdot 2) - 0.81^2 = 0.07$$

Исправленное выборочное среднее квадратичное отклонение

$$\sigma = \sqrt{S^2} = 0.26 \qquad (9)$$

Найдём интервалы z_i и z_{i+1}, по которым будем определять значения функции Лапласа. Для этого составим табл. 2, при этом левый конец первого интервала примем равным $-\infty$, а правый конец последнего интервала примем равным $+\infty$.

Найдём теоретические вероятности P_i и теоретические частоты $n_i^{'} = n \cdot P_i = 100 \cdot P_i$. Такие параметры должна была бы иметь статистическая совокупность, распределённая по нормальному закону. Для этого составим табл. 3

Сравним эмпирические и теоретические частоты, используя критерий χ^2 Пирсона. Вычислим наблюдаемое значение критерия Пирсона:

$$\chi^2_{набл} = \frac{\sum_{i=1}^{8} (n_i - n_i^{'})^2}{n_i^{'}} \qquad (11)$$

Для этого составим табл. 4.

По таблице приложения 4 [1] по заданному уровню значимости $\alpha = 0.05$ и числу степеней свободы $k = S - 3 = 8 - 3 = 5$, где S - число интервалов, находим $\chi^2_{кр} = 11.1$. $\chi^2_{набл} < \chi^2_{кр}$. Значит, параметры выборки не противоречат гипотезе о нормальном законе распределения MnO_2. Построим гистограмму распределения MnO_2 и график функции распределения случайной величины MnO_2 (рис. 2). Т.к. площадь под кривой плотности распределения или под гистограммой должна равняться единице, то по оси ординат на графике отложена величина отношения относительной частоты w случайной величины MnO_2 к длине интервала $h = 0.5$.

$$\frac{w_i}{h} = \frac{n_i}{n} \cdot \frac{1}{h} \qquad (10)$$

Таблица 2

Номер интер-вала i	Границы интервала		$\frac{MnO_{2i}}{-\overline{MnO_2}}$	$\frac{MnO_{2(i+1)}}{-\overline{MnO_2}}$	Границы интервала для функции Лапласа	
	MnO_{2i}	$MnO_{2(i+1)}$			$z_i = \frac{MnO_{2i} - \overline{MnO_2}}{\sigma}$	$z_{i+1} = \frac{MnO_{2(i+1)} - \overline{MnO_2}}{\sigma}$
1	0	0,2	-	-0.61	$-\infty$	-2.35
2	0,2	0,4	-0.61	-0.41	-2.35	-1.58
3	0,4	0,6	-0.41	-0.21	-1.58	-0.26
4	0,6	0,8	-0.21	-0.01	-0.26	-0.04
5	0,8	1,0	-0.01	0.19	-0.04	0.73
6	1,0	1,2	0.19	0.39	0.73	1.5
7	1,2	1,4	0.39	0.59	1.5	2.27
8	1,4	1,6	1.495	-	2.27	$+\infty$

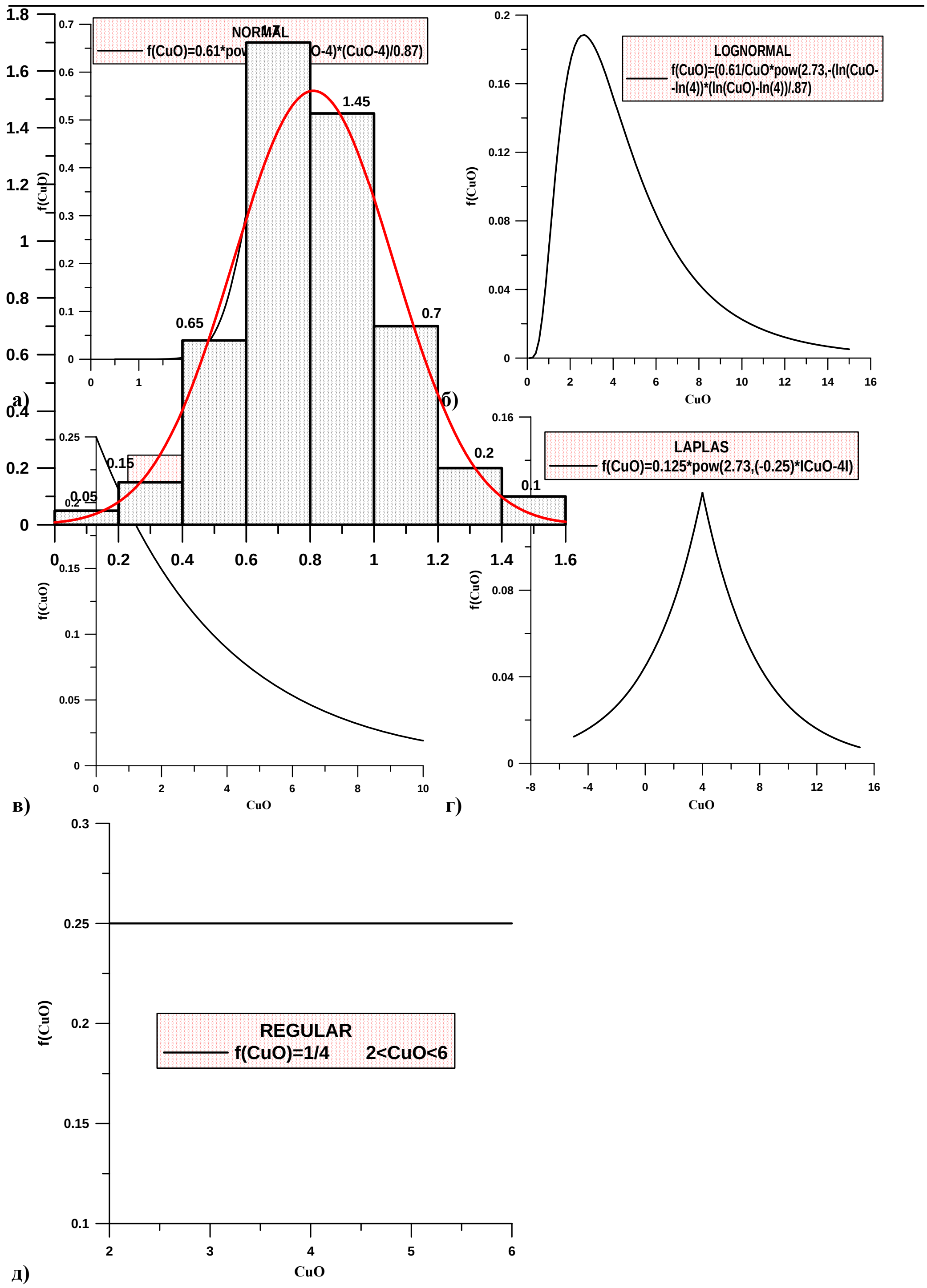
Таблица 3

Номер ин-тер-вала i	Границы интервала для функции Лапласа		$\Phi(z_i)$	$\Phi(z_{i+1})$	$P_i = \Phi(z_{i+1}) - -\Phi(z_i)$	n_i'
	z_i	z_{i+1}				
1	$-\infty$	-2.35	-0.5	-0.4906	0.0094	0.94
2	-2.35	-1.58	-0.4906	-0.4429	0.0477	4.77
3	-1.58	-0.26	-0.4429	-0.3026	0.1403	14.03
4	-0.26	-0.04	-0.3026	-0.0016	0.3010	30.1
5	-0.04	0.73	-0.0016	0.2673	0.2689	26.89
6	0.73	1.5	0.2673	0.4332	0.1659	16.59
7	1.5	2.27	0.4332	0.4884	0.0552	5.52
8	1.57	$+\infty$	0.4884	0.5	0.0116	1.16

Таблица 4

i	n_i	n_i'	$n_i - n_i'$	$(n_i - n_i')^2$	$\frac{(n_i - n_i')^2}{n_i'}$
1	1	0.94	-0.06	0.0036	0.004
2	3	4.77	-1.77	3.13	0.66
3	13	14.03	-1.03	1.06	0.08
4	34	30.1	3.9	15.21	0.51
5	29	26.89	2.11	4.45	0.17
6	14	16.59	-2.59	6.71	0.4
7	4	5.52	-1.52	2.31	0.42
8	2	1.16	0.84	0.71	0.61
$\sum$	100	100			$\chi^2_{набл} = 2.854$

Рис. 1. Законы распределения случайной величины процентного содержания CuO ***в никель-медь-марганцевом катализаторе:*** а) - нормальный; б) - логнормальный; в) - показательный; г) - Лапласа; д) - равномерный


NORMAL
f(CuO)=0.61*pow
O-4)*(CuO-4)/0.87)
f(CuO)
а)
LOGNORMAL
f(CuO)=(0.61/CuO*pow(2.73,-(ln(CuO-
-ln(4))*(ln(CuO)-ln(4))/.87)
f(CuO)
CuO
б)
f(CuO)
CuO
в)
LAPLAS
f(CuO)=0.125*pow(2.73,(-0.25)*ICuO-4I)
f(CuO)
CuO
г)
REGULAR
f(CuO)=1/4 2<CuO<6
f(CuO)
CuO
д)

В законе нормального распределения величины MnO_2 примем:

математическое ожидание

$a = \overline{MnO_2} = 0.81$,

рассчитанное по формуле (7), и исправленное выборочное среднее квадратичное отклонение $\sigma = 0.26$, рассчитанное по формуле (9). Таким образом, закон нормального распределения величины MnO_2 будет иметь вид:

$$f(MnO_2) = $$

$$= \frac{1}{\sigma_{MnO_2}\sqrt{2\pi}} e^{\frac{-(MnO_2 - a)^2}{2\sigma_{MnO_2}{}^2}} =$$

$$= 1.53\ e^{\frac{-(MnO_2 - 0.81)^2}{0.13}} \quad (11)$$

График функции распределения случайной величины MnO_2, показанный на рис. 2, построен по формуле (11).

Рис. 2. Гистограмма и закон распределения случайной величины процентного содержания оксида марганца MnO_2 в никель-медь-марган-цевом катализаторе при условии нормального закона распределения оксида меди CuO.

Аналогично определяется закон распределения оксида марганца при условии распределения оксида меди по другим вышеперечисленным законам. В результате произведённых вычислений доказано, что вне зависимости от закона распределения оксида меди, оксид марганца (MnO_2)всегда распределён по нормальному закону. Принимаем данный закон распределения для дальнейших вычислений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вентцель Е.С.* Теория вероятностей. Москва, Высшая школа, 2002 г. 576 с.

Коротко об авторах

Зиновьева Т.А. – помощник проректора по воспитательной работе Новомосковского института Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.

УДК 661.56:504.06

Т.А. Зиновьева

УСТАНОВЛЕНИЕ ЗАВИСИМОСТЕЙ МЕЖДУ ЗАКОНАМИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОЦЕНТНОГО СОДЕРЖАНИЯ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ В НИКЕЛЬ-МЕДЬ-МАРГАНЦЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Ежегодно миллионы тонн продукции, полученной химическими методами переработки сырья, обеспечивают потребности народного хозяйства в строительных материалах, удобрениях, предметах повседневного спроса и т.д. Однако вместе с ростом объёмов химических производств увеличиваются выбросы в атмосферу газов, содержащих вредные примеси. Поэтому особую актуальность приобретает разработка методов очистки отходящих газов от наиболее опасных загрязнителей атмосферы, к которым помимо прочих, относятся оксиды азота, углерода и аммиак и др.

Одним из наиболее эффективных способов, позволяющих решить данную проблему, в производствах, например, азотной кислоты, является использование никель-медь-марганцевых катализаторов. Оптимизация состава нанесённого никель-медь-марганцевого катализатора требует проведения большого числа экспериментальных исследований, что без применения современных методов численного анализа является трудновыполнимой задачей. Процентные содержания окислов металлов, входящих в состав катализаторов, представляют собой величины, распределённые по различным законам. Статистическими методами нами было оценено влияние законов распределения химического состава никель-медь-марганцевых катализаторов на эффективность очистки отходящих газов от вредных выбросов [1]. Исследованию подвергалась величина процентного содержания оксида марганца MnO_2, распределённая по нормальному закону, в зависимости от процентного содержания в катализаторе оксида меди, также распределённого по нормальному закону. В настоящей работе с помощью интервальных оценок распределения случайных величин определим число опытов, необходимое для проверки статистических гипотез. Для этого задаём уровень значимости $\alpha = 0.05$ и точность оценки $\delta = 0.06$ (%). Данная точность не превышает 7.5 % от абсолютного значения математического ожидания, что вполне приемлемо для инженерных расчётов. Таким образом, доверительный интервал для оценки математического ожидания величины процентного содержания MnO_2 будет иметь границы:

$\overline{MnO_2} - \delta < \overline{MnO_2} < \overline{MnO_2} + \delta$ или

$0.81 - 0.06 < \overline{MnO_2} < 0.81 + 0.06$ или

$0.75 < \overline{MnO_2} < 0.87$

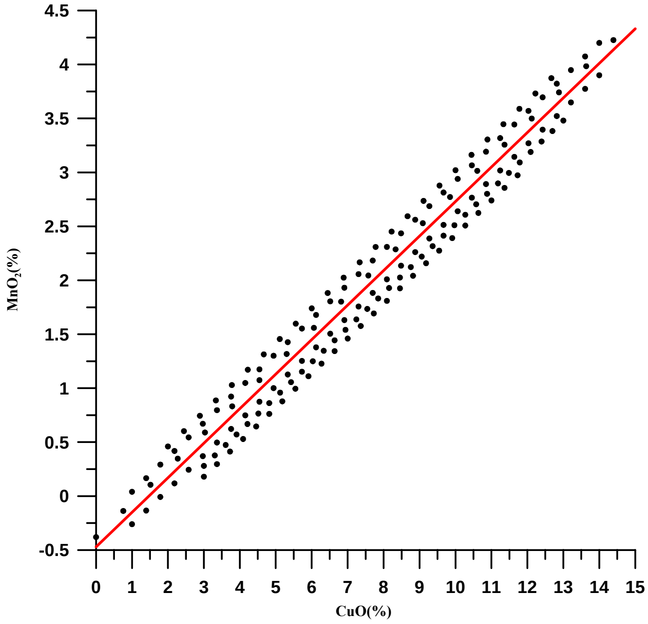
Минимальный объём выборки (количество опытов) найдём по формуле:

$$n = \frac{t^2 \cdot \sigma^2}{\delta^2}, \qquad (1)$$

где t - аргумент функции Лапласа.

Из соотношения $2 \cdot \Phi(t) = 1 - \alpha$, где $1 - \alpha = \gamma$ - надёжность оценки, получим $\Phi(t) = 0.475$. По таблице приложения 1 [2] находим $t = 1.96$.

Рис. 1. Линейная регрессионная зависимость между процентным содержанием оксидов меди и марганца в никель-медь-марганцевых катализаторах



$$n = \frac{1.96^2 \cdot 0.26^2}{0.06^2} = 72.13 .$$

Таким образом, для надёжной проверки гипотезы о нормальном распределении величины MnO_2 необходимо провести 73 опыта. В нашем случае [1] проводилось 100 опытов, что удовлетворяет условиям поставленной задачи.

Определим тесноту связи между случайными величинами CuO и MnO_2. Для этого рассчитаем выборочный коэффициент корреляции и составим уравнение регрессии MnO_2 на CuO. Т. к. данные величины распределены нормально, то из теоремы о двух нормально распределённых случайных величинах следует, что они связаны линейной корреляционной зависимостью. При этом уравнение регрессии MnO_2 на CuO будет иметь вид [2]:

$$MnO_2 = \overline{MnO_2} + r \cdot \frac{\sigma_{MnO_2}}{\sigma_{CuO}} \cdot (CuO - \overline{CuO}), \qquad (2)$$

где σ - соответствующие средние квадратичные отклонения, r - выборочный коэффициент корреляции.

$$r = \frac{\sum_{1}^{100}(CuO \cdot MnO_2) - n \cdot \overline{CuO} \cdot \overline{MnO_2}}{n \cdot \sigma_{CuO} \cdot \sigma_{MnO_2}}, \qquad (3)$$

где $\overline{CuO}$ и $\overline{MnO_2}$ - соответствующие математические ожидания

Составим корреляционную таблицу 1, по которой определим величину $\sum_{1}^{100}(CuO \cdot MnO_2)$

$$r = \frac{338.07 - 100 \cdot 4 \cdot 0.81}{100 \cdot 0.66 \cdot 0.26} = 0.82$$

Найденное значение коэффициента корреляции близко к единице, что говорит о почти функциональной зависимости MnO_2 от CuO. Подставляем найденное значение r в формулу (2) и получаем:

$$MnO_2 = 0.81 + 0.82\frac{0.26}{0.66}(CuO - 4) \text{ или}$$

$$MnO_2 = 0.81 + 0.32 \cdot (CuO - 4) \qquad (4)$$

Выражение (4) является уравнением линейной регрессии MnO_2 на CuO. Оно свидетельствует о том, что процентное содержание оксида марганца линейно зависит от процентного содержания оксида меди, причём, судя по величине тангенса угла наклона прямой, эти две случайные величины при прочих равных условиях отличаются почти в три раза (рисунок).

В результате проведённого статистического анализа стало возможным исследо-

i	CuO	MnO_2	$CuO \cdot MnO_2$
1	2	0	0
2	2.05	0.01	0.0205
3	2.1	0.02	0.042
4	2.15	0.04	0.1849
…………	…………………..	…………………	……………………..………..
100	5.95	1.58	9.401
			$\sum_{1}^{100}(CuO \cdot MnO_2) = 338.07$

вание «почти стационарной области» значений процентного содержания окислов металлов, входящих в состав никель-медь-марганцевых катализаторов. В итоге были получены величины математических ожиданий указанных величин, при которых достигается максимальное значение эффективности очистки отходящих газов от вредных выбросов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Зиновьева Т.А.* Статистические методы оценки влияния законов распределения химического состава никель-медь-марганцевых катализаторов на эффективность очистки отходящих газов от вредных выбросов. Неделя горняка, Москва 2006 г.

2. *Вентцель Е.С.* Теория вероятностей. Москва, Высшая школа, 2002 г. 576 с.

Коротко об авторах

Зиновьева Т.А. – помощник проректора по воспитательной работе Новомосковского института Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.