

Практична робота № 1

Синергетичне моделювання процесу синтезу ацетилену

Мета роботи: провести моделювання реактору синтезу ацетилену шляхом розкладання етилену використовуючи синергетичний підхід та сучасне програмне забезпечення; навчитися визначати об'єм реактору для забезпечення необхідного значення ступеня перетворення ключового компоненту.

Теоретичні відомості

Нижчі ненасичені вуглеводні складу $C_2 - C_4$ є полімеризаційними мономерами. На їх основі отримують великий клас полімерних пластиків, які знаходять дуже широке використання в якості різноманітних матеріалів, які використовуються в різних галузях промисловості. До нижчих алкенів належать етилен, пропілен і бутени.

Етилен $CH_2=CH_2$ і широко відомий полімер поліетилен, який отримується на його основі, є продуктами великотонажного виробництва. Асортимент матеріалів з поліетилену є дуже широкий: плівки, пакувальна тара, труби, різноманітні ємності, волокна, електроізоляційні та конструкційні деталі технічного призначення.

Крім гомополімерів етилену важливе технічне використання знаходять його співполімери. Так, етилен-пропіленові полімери є каучуками спеціального призначення; промисловість випускає також співполімери етилену з вінілацетатом («севілен») і стиролом. Крім того, етилен використовується як вихідна речовина для синтезу мономерів: вінілхлориду, стиролу, вінілацетату і багатьох органічних напівпродуктів (ацетальдегід, оксид етилену, дихлоретан, ацетилен та ін.).

Серед різних методів промислового отримання етилену найважливішим є піроліз, на який припадає основний об'єм всього етилену, що виробляється. При цьому в якості сировини використовують частіше за все нафтові газы, при піролізі яких утворюється суміш етилену і пропілену в якості головного продукту.

Сировиною для піролізу можуть слугувати також рідкі продукти нафтопереробки: бензинові фракції прямої перегонки і більш важкі газойлеві фракції. У цьому випадку газы піролізу містять вуглеводні складу $C_2 - C_4$. Основними продуктами цього процесу є олефіни: етилен (26 %), пропілен (16 %), бутени (12 %). Крім них утворюються також водень-метанова фракція (18 %), рідкі фракції бензин-рафінату (до 20 %), які містять алкани нормальної, циклічної та ізобудови, а також ароматичні вуглеводні. При цьому смолисті продукти складають біля 3 %.

Промисловий піроліз проводиться в трубчастих печах за температури до $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ і тиску 0,3 МПа з використанням суміші вуглеводневої сировини з водяною парою. Розбавлення водяною парою призводить до зменшення швидкості вторинних реакцій, які призводять до утворення важких рідких продуктів (смоли) і твердого коксу. Цій самій меті слугує зниження тривалості перебування сировини в зоні високого нагріву до 0,2 – 0,4 секунди і подальше швидке охолодження

(загартування) продуктів піролізу. Принципова схема установки піролізу бензину наведена на рис. 2.1.

Бензин і водяну пару, попередньо нагріті в теплообмінниках 2 і 3, подають у трубчасту піч 1, яка обігривається теплом пального, що горить. Пальне надходить через пальники разом з повітрям у міжтрубний простір печі. Тепло топкових газів, після їх виходу з печі використовується в теплообмінниках 2, 3 і 4 для перегріву водяної пари, що йде на піроліз (2), випаровування і перегрів бензину (3) і нагрівання водного конденсату для отримання пари (4). Після цього топкові гази через димову трубу виводяться в атмосферу.

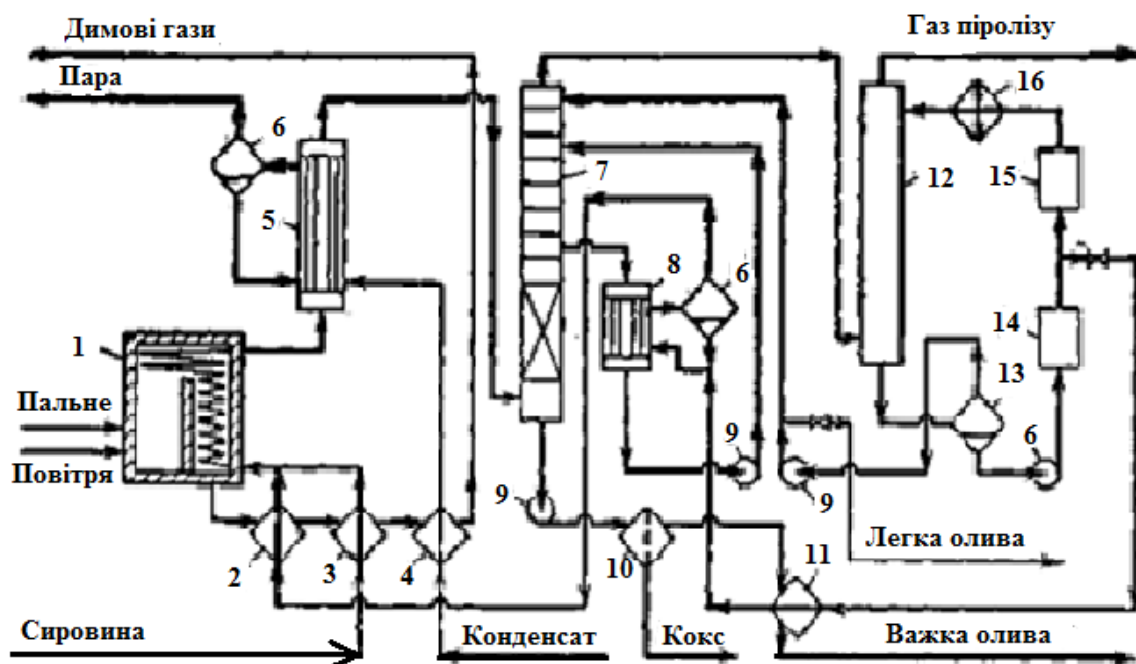


Рис. 2.1. Технологічна схема піролізу бензину:

1- піч піролізу; 2-4, 11 – теплообмінники; 5,8 – котли-утилізатори; 6 – парозбірник; 7 – колона важкої фракції; 9 – насоси; 10 – фільтр; 12 – колона легкої фракції; 9 – насоси; 10 – фільтр; 12 – колона легкої фракції; 13 – сепаратор; 14 – блок очищення оборотної води; 15 – блок рекуперації тепла оборотної води; 16 – холодильник.

Продукти піролізу, які виходять із трубного простору печі з температурою 850 – 870 °С, необхідно піддати «загартуванню», тобто швидкому охолодженню для запобігання полімеризації і осмолення продуктів піролізу. Для цього гази піролізу направляють в котел-утилізатор 5, де вони охолоджуються до температури 350 – 400 °С, яка є достатньою для припинення піролітичних реакцій. Тепло газового піролізу утилізується для вироблення пари високого тиску із водного конденсату зворотнього потоку.

Частково охолоджені продукти піролізу направляються для очищення від сажі і коксу і додаткового охолодження в колону 7, яка зрошується оливою. Охолоджені до 110 – 120 °С продукти піролізу разом з газом парою-розбавлювачем надходять в

колону 12, яка зрошується холодною водою. В результаті цього з газу-піролізу конденсується вода і пара оливи, яка регенерується після відстоювання в сепараторі 13. Гази піролізу відбираються з верхньої частини колони 12 і направляються на очищення. Газову фракцію піролізу необхідно очистити від різних шкідливих домішок, які утворюються в результаті побічних реакцій процесу і хімічних перетворень домішок сировини. До шкідливих домішок газів піролізату належать H_2S , який викликає корозію апаратури; CO_2 і H_2O , які затвердівають в результаті низькотемпературного охолодження; ацетиленові сполуки; сліди рідких вуглеводнів, які забруднюють отримані фракції.

Основна маса вищих вуглеводнів і води відділяється вже на початковій стадії стиснення (конверсії) газів піролізу. На проміжному і кінцевому ступенях стиснення газ очищується від залишкових кількостей цих домішок.

Очищення від H_2S і CO_2 проводиться при великих кількостях домішок за допомогою етаноламіну з подальшою нейтралізацією лугом у скрубберах або шляхом промивки газів водним розчином лугу (при малому вмісті кислих газів).

Для очищення від ацетиленових вуглеводнів використовують селективне гідрування на каталізаторах (Pd або Ni-Co-Cr), які не зачіпають подвійний зв'язок алкенів.

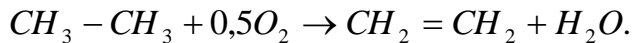
Таким чином виділення, очищення і розділення газів піролізу являє собою складний багатостадійний процес, який виносять за звичай в окрему технологічну лінію.

Очищений газ піролізату розділяють на фракції методом низькотемпературної ректифікації або абсорбційно-ректифікаційним методом. Перший із них дає чистіші фракції алкенів і потребує меншої енергії. Так, етилен отримують з чистотою 99,9 %.

Другим за важливістю джерелом отримання етилену є процеси термічного крекінгу і каталітичного риформінгу продуктів нафтопереробки. У газовій фракції цих процесів може міститися до 40 % етилену. Крім етилену в газах містяться водень, метан, етан, пропан, пропілен, бутани і пентан. Сумарний вихід нижчих алкенів (етилен + пропілен), якого досягають в процесах крекінгу, становить більше 6 % в розрахунку на вихідну нафтову сировину.

Із отриманої суміші газів етилен виділяють фракціонуванням і потім очищують його від домішок різними методами: адсорбцією, промиванням етаноламіном і лугом, осушенням. Ступінь частоти мономеру має складати 99,99 %, оскільки найменша кількість домішок ускладнює подальший процес полімеризації і знижує якість поліетилену.

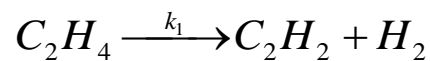
Вважаються досить перспективними процеси високотемпературного дегідрування етану і його парціального окиснення до етилену. Проте ці процеси ще не знайшли широкого промислового використання. Дані процеси супроводжуються наступними хімічними реакціями:



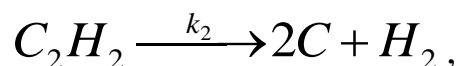
У першому з цих процесів утворення етилену відбувається за температури біля 900 °С і тиску 0,05 МПа. Каталізатором процесу є нікель (5%), нанесений на оксид хрому. Етан подається в реактор в суміші з азотом. У другому процесі окиснювального дегідрування реакція перебігає за тієї самої температури з попереднім нагріванням суміші етану з киснем у співвідношенні 3:1. Газ, що виходить з камери згорання, містить поряд з етиленом водень, етан, пропан і CO₂. Вміст цільового продукту – етилену в обох процесах приблизно однаковий і складає біля 30 %.

Вихідні дані до роботи

Під час синтезу ацетилену відбувається процес розкладання етилену на ацетилен і водень за реакцією:



Проте процес на цьому не закінчується. Може відбуватися подальше розкладання ацетилену на карбон і гідроген:



де k_1 і k_2 – константи швидкостей реакції.

Для проведення моделювання процесу синтезу ацетилену необхідно скористатися наступними допущеннями:

- будемо використовувати гідродинамічну модель реактора «Ідеального витиснення», оскільки довжина реактора значно перевищує його діаметр;
- температура в реакторі підтримується сталою по довжині труби і в часі.

Для розрахунку необхідні наступні вихідні дані:

- енергія активації першої реакції $E_1 = 30000$;
- енергія активації другої реакції $E_2 = 50000$;
- фактор частоти $A_1 = 2022$
- фактор частоти $A_2 = 8096$
- діаметр трубного простору в реакторі $D = 0,1$ м;
- тиск в реакторі $P = 200000$ Па;
- температура проведення процесу $T = 1200$ К;
- масова витрата етилену $m_{ет} = 1800$ кг/год;
- довжина трубного простору в реакторі $l = 200$ м.

Практична робота № 2

Застосування системно-синергетичного підходу при моделюванні та оптимізації процесу розділення близькокиплячих сумішей вуглеводнів

Мета: провести моделювання процесу розділення пропан-пропіленової фракції використовуючи при цьому системно-синергетичний підхід та сучасне програмне забезпечення.

Теоретичні відомості

Досить високий ступінь розділення однорідних рідких сумішей на компоненти може бути досягнутий шляхом ректифікації. Сутність процесів, з яких складається ректифікація, і одержувані при цьому результати можна простежити за допомогою $t-x-y$ діаграми (рис. 4.1).

Після нагрівання вихідної суміші складу x_1 до температури кипіння, отримаємо пару, що знаходиться в рівновазі з рідиною (точка b). Відбір і конденсація цієї пари дають рідину складу x_2 , збагачену низькокиплячим компонентом. Нагріваючи цю рідину до температури кипіння t_2 , одержимо пару (точка d), конденсація якої дає рідину з ще більшим вмістом низькокиплячого компоненту, що має склад x_3 , і т. д. Проводячи таким чином послідовно ряд процесів випаровування рідини і конденсації пари, можна отримати в результаті рідину (дистиллят), що представляє собою практично чистий низькокиплячий компонент (НК).

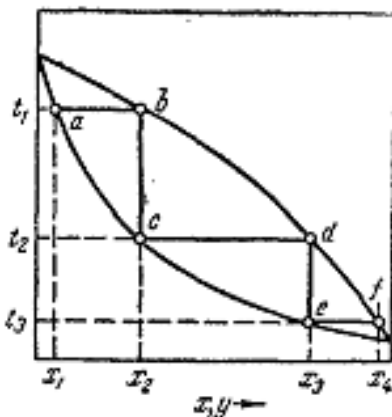


Рис. 4.1. Зображення процесу розділення бінарної суміші шляхом ректифікації на діаграмі $t-x-y$.

Аналогічно, виходячи з парової фази, що відповідає складу рідини x_4 , шляхом проведення ряду послідовних процесів конденсації і випаровування можна отримати рідину (залишок), що складається майже цілком з висококиплячого компоненту (ВК).

Економічне, повне і чітке розділення сумішей на компоненти досягається в процесах ректифікації, що проводяться в компактних апаратах - ректифікаційних колонах.

Процеси ректифікації здійснюються періодично або безперервно при різних тисках: при атмосферному тиску, під вакуумом (для розділення сумішей із високою

температурою кипіння речовин), а також під тиском більше атмосферного (для розділення сумішей, які є газоподібними при нормальних температурах).

Схеми ректифікаційних установок для розділення бінарних сумішей

Безперервно діючі установки. Розглянемо, як реалізуються зазначені вище умови в ректифікаційних колонах безперервної дії (рис. 4.2), які найбільш широко застосовуються в промисловості.

Ректифікаційна колона 1 має циліндричний корпус, всередині якого встановлені контактні пристрої у вигляді тарілок або насадки. Знизу вгору по колоні рухається пара, що надходить в нижню частину апарата з кип'ятильника 2, який знаходиться поза межами колони, тобто є виносним, або розміщується безпосередньо під колоною. Отже, за допомогою кип'ятильника створюється **висхідний потік пари**.

Пара проходить через шар рідини на нижній тарілці, яку вважають першою, ведучи нумерацію тарілок умовно знизу вгору.

Нехай концентрація рідини на першій тарілці дорівнює x_1 , (по низькокиплячому компоненту), а її температура t_1 . В результаті взаємодії між рідиною і паром, що має більш високу температуру, рідина частково випаровується, причому в парі переходить переважно НК. Тому на наступну (другу) тарілку надходить пара з вмістом НК $y_1 > x_1$.

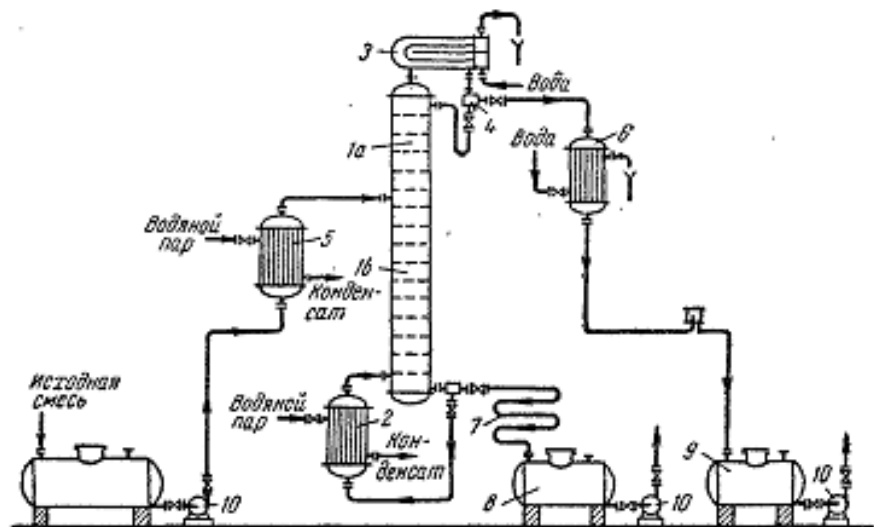


Рис. 4.2. Схема неперервно діючої ректифікаційної установки:

1 – ректифікаційна колона (а – концентраційна частина; б – вичерпна частина); 2 – кип'ятильник; 3 – дефлегматор; 4 – розділювач флегми; 5 – підігрівач вихідної суміші; 6 – холодильник дистилляту або холодильник-конденсатор; 7 – холодильник залишку (або нижнього продукту); 8, 9 – збирачі; 10 – насоси.

Випаровування рідини на тарілці відбувається за рахунок тепла конденсації пари. Із пари конденсується і переходить в рідину переважно ВК, вміст якого в парі, що надходить на тарілку, вищий рівноважного вмісту зі складом рідини на тарілці. У разі рівного розподілу теплот випаровування компонентів бінарної суміші для

випаровування 1 моль НК необхідно конденсувати 1 моль ВК, тобто фази на тарілці обмінюються еквімолекулярними кількостями компонентів.

На другий тарілці рідина має склад x_2 , містить більше НК, ніж на першій ($x_2 > x_1$), і відповідно кипить при більш низькій температурі ($t_2 < t_1$). Стикаючись з нею, пара складу y_1 частково конденсується, збагачується НК і переходить на тарілку, що розташована вище, маючи склад $y_2 > x_2$ і т. д.

Таким чином пар, що представляє собою на виході з кип'ятильника майже чистий ВК, по мірі руху вгору все більше збагачується низько-киплячим компонентом і залишає верхню тарілку колони у вигляді майже чистого НК, який практично повністю переходить в парову фазу на шляху пари від кип'ятильника до верху колони.

Пари конденсуються в дефлегматорі 3, який охолоджується водою, і отримана рідина розділяється в розділювачі 4 на дистилат і флегму, яка направляється на верхню тарілку колони. Отже, за допомогою дефлегматора в колоні створюється **низхідний потік рідини**.

Рідина, яка надходить на зрошення колони (флегма), являє собою майже чистий НК. Однак, стікаючи по колоні і взаємодіючи з паром, рідина все більш збагачується ВК, який конденсується з пари.

Коли рідина досягає нижньої тарілки, вона стає практично чистим ВК і надходить в кип'ятильник, що обігрівається глухою паром або іншим теплоносієм.

На деякій відстані від верху колони до рідини з дефлегматора приєднується вихідна суміш, яка надходить на так звану **тарілку живлення** колони. Для того щоб зменшити теплове навантаження кип'ятильника, вихідну суміш зазвичай попередньо нагрівають в підігрівачі 5 до температури кипіння рідини на тарілці живлення.

Тарілка живлення ніби ділить колону на дві частини, які мають різне призначення. У верхній частині 1а (від живильної до верхньої тарілки) має бути забезпечено якомога більшу зміцнення пари, тобто збагачення її НК з тим, щоб в дефлегматор прямували пари, близькі за складом до чистого НК. Тому дана частина колони називається **концентраційна (зміцнювальна)**. У нижній частині 1б (від тарілки живлення до нижньої тарілки) необхідно в максимально видалити з рідини НК, тобто вичерпати рідину для того, щоб в кип'ятильник стікала рідина, близька за складом до чистого ВК. Тому ця частина колони називається **вичерпною (відгінною)**.

У дефлегматорі 3 можуть бути конденсовані або всі пари, що надходять з колони, або тільки частина їх, що відповідає кількості повертається в колону флегми. У першому випадку частина конденсату, що залишається після відділення флегми, представляє собою дистилат (ректифікат), або, верхній продукт, який після охолодження в холодильнику 6 направляється в збірник дистилату 9. У другому випадку несконденсована в дефлегматорі пара одночасно конденсується і охолоджується в холодильнику 6, який при такому варіанті роботи слугує конденсатором-холодильником дистилату.

Рідина, що виходить з низу колони (близька за складом ВК), також ділиться на дві частини. Одна частина, як вказувалося, направляється в кип'ятильник, а інша – залишок (нижній продукт) після охолодження водою в холодильнику 7 направляється в збірник 8.

На рис. 4.2 наведена лише принципова схема безперервної дії ректифікаційної установки. Такі установки оснащуються необхідними контрольно-вимірвальними приладами і приладами регулювання, що дозволяють автоматизувати їх роботу і проводити процес за допомогою програмного управління в оптимальних умовах. Шляхом автоматичного регулювання зводяться до мінімуму коливання кількості, складу і температури вихідної суміші, тиску і витрати грючої пари і витрати охолоджуючої води.

Установки періодичної дії. У виробництвах невеликого масштабу використовуються ректифікаційні установки періодичної дії (рис. 4.3).

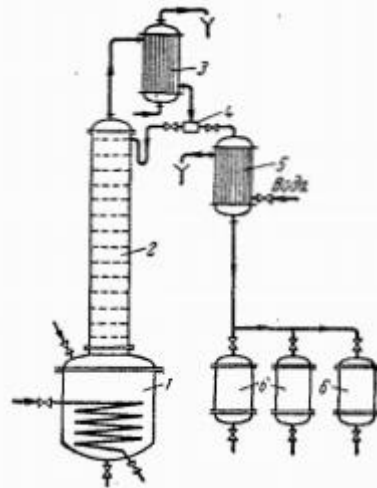


Рис. 4.3. Схема ректифікаційної установки періодичної дії: 1 – куб; 2 – ректифікаційна колонна; 3 – дефлегматор; 4 – розділювач флегми; 5 – холодильник; 6 – збірники дистилату.

Вихідну суміш завантажують в куб 1, який оснащений нагрівальним пристроєм. Суміш підігривається до кипіння і її пара надходить під нижню тарілку ректифікаційної колони 2. Піднімаючись по колоні, пара збагачується НК, яким збіднюється флегма, що стікає вниз, яка надходить з дефлегматора 3 на верхню тарілку колони. Пара з колони направляється в дефлегматор 3, де вона повністю або частково конденсується. У разі повної конденсації рідина розділяється за допомогою розділювача 4 на флегму і дистилат. Кінцевий продукт (дистилат) охолоджують в холодильнику 5 і направляють в збірники 6.

Після того як досягнуто заданий склад залишку в кубі (про це судять по температурі кипіння рідини в ньому) залишок зливають, завантажують куб вихідної сумішшю і операцію повторюють.

Завдання для проведення моделювання

Провести розділення близькокиплячої суміші в ректифікаційній колоні. В якості такої суміші взяти пропан-пропіленову фракцію з параметрами:

Температура 40 °С;
Тиск 70 бар;

Витрати компонентів:

Етан 10 кг/год;
Пропілен 10500 кг/год;
Пропан 4400 кг/год;
н-Бутан 90 кг/год.

Забезпечити якість розділення з часткою пропілену по верхній частині колони 95 % мас., з часткою пропану по кубу колони 95 % мас.

Практична робота № 3

Математичне моделювання процесу теплообміну та визначення впливу різних факторів на даний процес

Мета роботи: володіючи методологією системно-синергетичного моделювання провести математичне моделювання процесу теплообміну в теплообмінному апараті типу «труба в трубі» із застосуванням методу Ейлера.

Теоретичні відомості

За звичай приймають, що рух потоків теплоносія і холодоагенту характеризується гідродинамічними моделями ідеального змішування, ідеального витіснення, комірковою моделлю, однопараметричною дифузійною моделлю або їх комбінацією.

Якщо гідродинамічна структура потоків у теплообмінному апараті відповідає **моделі ідеального змішування**, то у всьому потоці відбувається повне змішування молекул потоку. У такому випадку будь-яка зміна температури потоку на вході в зону ідеального змішування миттєво поширюється по всьому об'єму зони.

Гідродинамічна структура потоку теплоносія, який відповідає моделі ідеального змішування, має місце в теплообмінних апаратах зі зміною агрегатного стану потоків – в конденсаторах, кип'ятильниках, випаровувачах. Рівняння, що описує зміну температури для теплообмінника в зоні ідеального змішування, має вигляд:

$$VC_p \frac{dT}{dt} = \nu C_p (T_{\text{вх}} - T), \quad (3.3)$$

де V – об'єм зони ідеального змішування;

ν – об'ємна швидкість;

$T_{\text{вх}}$, T – температура потоку на вході і в зоні ідеального змішування;

C_p – теплоємність потоку;

t – час.

Умова фізичної реалізованості **моделі ідеального витіснення** виконується у випадку поршневого потоку, коли припускається, що в напрямку його руху змішування повністю відсутнє, а в напрямку, який перпендикулярний його руху відбувається ідеальне змішування. Гідродинамічна структура потоку, яка відповідає моделі ідеального витіснення, характерна для руху потоків у трубному просторі кожухотрубних теплообмінників різних конструкцій, а також для теплообмінного апарату типу «труба в трубі».

Рівняння, що описує зміну температури в зоні ідеального витіснення, має вигляд:

$$S C_p \frac{\partial T}{\partial t} = -v \cdot C_p \frac{\partial T}{\partial l}, \quad (3.4)$$

де S – площа поперечного перерізу потоку ідеального витіснення;
 l – координата довжини апарату.

Дифузійна модель гідродинамічної структури потоків відповідає такому руху потоків, коли в напрямку його руху відсутнє повздовжнє перемішування, а в перпендикулярному напрямі передбачається наявність ідеального змішування.

Дифузійна модель значно краще, ніж модель ідеального витіснення, описує гідродинамічні умови в реальних кожухотрубчастих теплообмінниках. Рівняння, що характеризує зміну температури по довжині зони, має вигляд:

$$S_B C_p \frac{\partial T}{\partial t} = S_B E_T \frac{\partial T}{\partial l} - v \cdot C_p \frac{\partial T}{\partial l},$$

де E_T – коефіцієнт повздовжнього перенесення теплоти.

Теплообмінник типу «змішування-змішування»

Математична модель такого теплообмінника (рис. 3.3) являє собою систему рівнянь типу (3.3), які записані для теплоносія та холодоагенту:

$$V_1 C_{p1} \frac{dT_1}{dt} = v_1 C_{p1} (T_{\text{вх1}} - T_1) - F \cdot K \cdot (T_1 - T_2),$$

$$V_2 C_{p2} \frac{dT_2}{dt} = v_2 C_{p2} (T_{\text{вх2}} - T_2) + F \cdot K \cdot (T_1 - T_2),$$

де $T_1 - T_2 = \Delta T$, при цьому T_1 і T_2 мають сталі значення у кожній точці об'єму ідеального змішування V_1 і V_2 ;

$T_{\text{вх1}}, T_{\text{вх2}}$ – температури первинного і вторинного теплоносіїв на вході в апарат;

$T_{\text{к1}} = T_1$ і $T_{\text{к2}} = T_2$ – кінцеві температури первинного і вторинного теплоносіїв;

F – площа поверхні теплообміну;

K – коефіцієнт теплопередачі.

Величина $F \cdot K \cdot (T_1 - T_2)$ має знак «мінус» в рівнянні опису потоку теплоносія, який віддає тепло і знак «плюс», якщо тепло приймається теплоносієм.

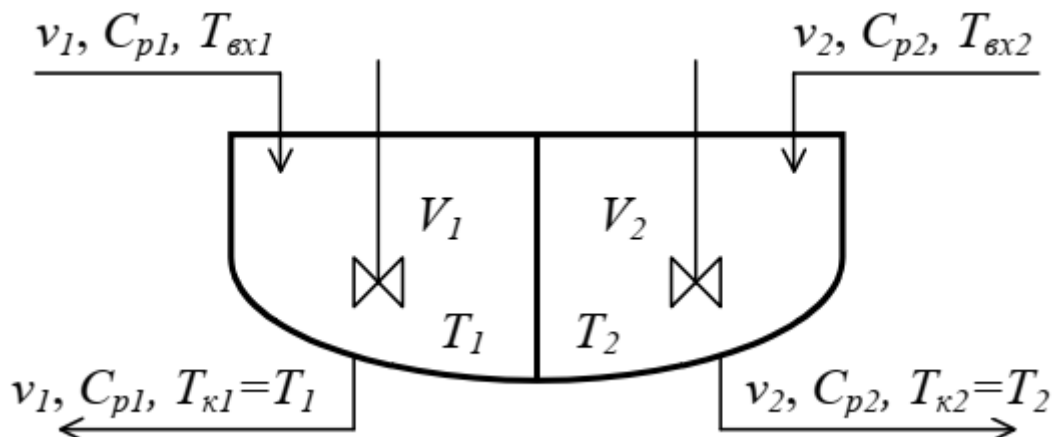


Рис. 3.3. Схематичне зображення теплообмінника типу «змішування-змішування»

Теплообмінник типу «змішування - витіснення» (рис. 3.4)

Математична модель такого теплообмінника включає рівняння моделі ідеального змішування для потоку теплоносія і рівняння моделі ідеального витіснення для холодоагенту:

$$\begin{cases} V_1 \cdot C_{p1} \cdot \frac{dT_1}{dt} = v_1 \cdot C_{p1} \cdot (T_{ex1} - T_1) - F \cdot K \cdot \Delta T; \\ S_{B2} \cdot C_{p2} \cdot \frac{dT_2}{dt} = -v_2 \cdot C_{p2} \cdot \frac{\partial T_2}{\partial l} + \frac{F}{L} \cdot K \cdot \Delta T. \end{cases}$$

де $\Delta T = T_1 - T_2$, причому значення T_1 залишаються однаковими у кожній точці об'єму ідеального змішування, а значення T_2 змінюються по довжині зони ідеального витіснення;

L – довжина зони ідеального витіснення.

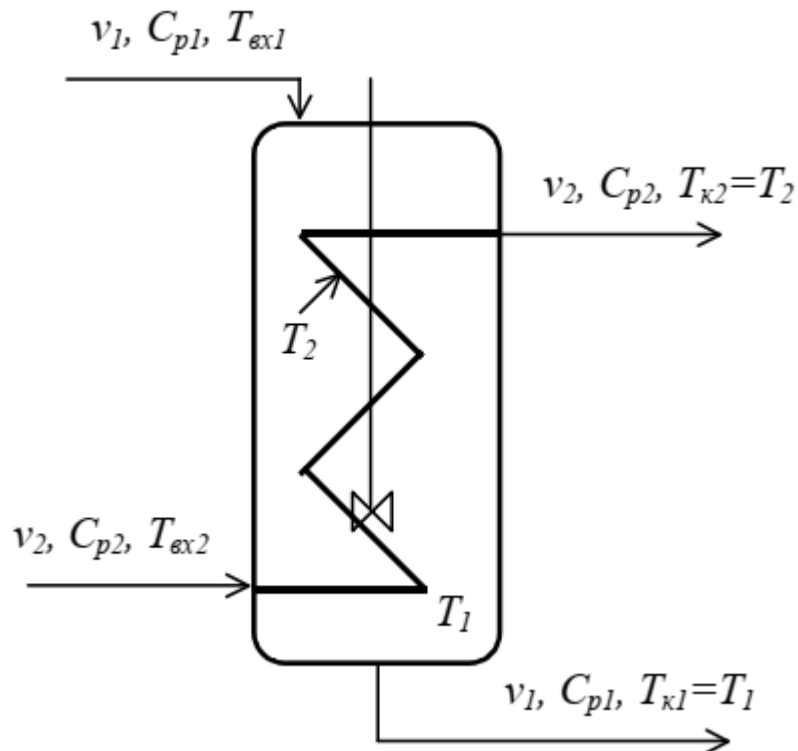


Рис. 3.4. Схема теплообмінника типу «змішування - витіснення»

Теплообмінник типу «витіснення – витіснення»

Це теплообмінник прямоочного типу (рис. 3.5), модель якого має наступний вигляд:

$$\begin{cases} S_1 \cdot C_{p1} \cdot \frac{\partial T_1}{\partial t} = -v_1 \cdot C_{p1} \cdot \frac{\partial T_1}{\partial l} - \frac{F}{L} \cdot K \cdot \Delta T; \\ S_2 \cdot C_{p2} \cdot \frac{\partial T_2}{\partial t} = -v_2 \cdot C_{p2} \cdot \frac{\partial T_2}{\partial l} + \frac{F}{L} \cdot K \cdot \Delta T. \end{cases}$$

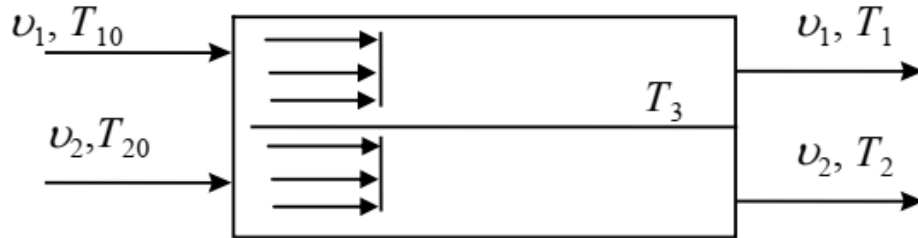


Рис. 3.5. Схема теплообмінника типу «витіснення – витіснення»

Завдання для проведення моделювання

В теплообміннику типу «труба в трубі» охолоджується рідина. Холодоагент і рідина, що охолоджується рухаються прямою током.

Необхідно розрахувати температуру теплоносіїв на виході з апарату і отримати температурні профілі по довжині апарату.

У табл. 3.1 наведено вихідні дані для розрахунку.

Таблиця 3.1

Параметри	Теплоносіїв	
	гарячий	холодний
Температура, °С	200	35
Об'ємна швидкість, м ³ /с	2,3 · 10 ⁻⁴	5,1 · 10 ⁻⁴
Густина, кг/м ³	900	1000
Теплоємність, Дж/(кг·°С)	3,35 · 10 ³	4,19 · 10 ³
Діаметр труби, м	0,01	0,03

У даному теплообміннику реалізується режим «витіснення-витіснення», тому математичний опис буде мати вигляд

$$\begin{cases} S_1 \cdot \rho_1 \cdot C_{p1} \cdot \frac{\partial T_1}{\partial t} = -v_1 \cdot \rho_1 \cdot C_{p1} \cdot \frac{\partial T_1}{\partial l} - \frac{F_1}{L} \cdot K_T \cdot (T_1 - T_2); \\ S_2 \cdot \rho_2 \cdot C_{p2} \cdot \frac{\partial T_2}{\partial t} = -v_2 \cdot \rho_2 \cdot C_{p2} \cdot \frac{\partial T_2}{\partial l} + \frac{F_2}{L} \cdot K_T \cdot (T_1 - T_2). \end{cases}$$

У стаціонарному режимі роботи теплообмінника, коли $\partial T_1 / \partial t = 0$; $\partial T_2 / \partial t = 0$, рівняння теплового балансу приймуть такий вигляд:

$$\begin{cases} \frac{dT_1}{dl} = -\frac{K_T \cdot \pi \cdot d}{\nu_1 \cdot \rho_1 \cdot C_{p1}} \cdot (T_1 - T_2) \\ \frac{dT_2}{dl} = \frac{K_T \cdot \pi \cdot d}{\nu_2 \cdot \rho_2 \cdot C_{p2}} \cdot (T_1 - T_2), \end{cases}$$

де d – діаметр труби теплообмінника, м.

Для зручності обчислення введемо позначення:

$$b_1 = \frac{K_T \cdot \pi \cdot d}{\nu_1 \cdot \rho_1 \cdot C_{p1}};$$

$$b_2 = \frac{K_T \cdot \pi \cdot d}{\nu_2 \cdot \rho_2 \cdot C_{p2}}.$$

Систему отриманих диференціальних рівнянь вирішуємо за допомогою чисельного методу Ейлера:

$$\begin{cases} T_1^i = T_1^{i-1} - hb_1(T_1^{i-1} - T_2^{i-1}); \\ T_2^i = T_2^{i-1} + hb_2(T_1^{i-1} - T_2^{i-1}), \end{cases}$$

де i - номер кроку по довжині теплообмінника; h - крок інтегрування по довжині теплообмінного апарату.

Практична робота № 4

Статистична обробка експериментальних даних при значних вибірках при значних вибірках

Мета роботи: навчитися виконувати статистичну обробку при значних вибірках значень експериментальних даних.

Теоретичні відомості

Завданням більшості фізико-хімічних експериментів є кількісне вивчення яких-небудь величин. Метою статистичної обробки результатів повторних вимірювань є подання результату у формі

$$x = \bar{x} \pm \Delta x,$$

де \bar{x} — середнє арифметичне значення; Δx — надійний інтервал прямого вимірювання.

Статистична обробка результатів повторних вимірювань складається з двох етапів: перший — виявлення грубих похибок; другий — розрахунок надійного інтервалу Δx .

Для виявлення грубих похибок найчастіше використовують розглянуті далі чотири методи.

1. Найпростішим методом знаходження грубих похибок є таке правило: відхилення випадкових величин від середнього значення ($d = x_i - \bar{x}$) за модулем не має перевищувати $3S$ ($3S$ -критерій).

Згідно з цим правилом похибка вважається грубою, якщо

$$|d_{\text{груб}}| > 3S,$$

де $d_{\text{груб}} = x_{\text{підозріле}} - \bar{x}$, а $x_{\text{підозріле}}$ — найменше або найбільше з вимірюваних значень.

2. Q -критерій. Якщо кількість повторних вимірювань незначна ($n < 10$), обчислюють відношення

$$Q = \frac{|x_1 - x_2|}{R},$$

де x_1 — підозріле значення вимірюваної величини; x_2 — найближче значення до величини x_1 ; R — інтервал варіювання, $R = x_{\text{max}} - x_{\text{min}}$ — різниця між найбільшим і найменшим значеннями.

Обчислене значення Q порівнюють із табличними значеннями $Q_{\text{табл}}(p, n)$ (табл. Д.1.3). Похибка вважається грубою за умови, що

$$Q > Q_{\text{табл}}(p, n).$$

3. β -критерій. Нехай маємо вибірку x_1, x_2, \dots, x_n значень нормально розподіленої випадкової величини x . Позначимо через x_{max} (x_{min}) найбільший (найменший) результат вимірювань. Величини

$$\beta = \frac{x_{\text{max}} - \bar{x}}{S \sqrt{\frac{n-1}{n}}} \quad (4.1)$$

та

$$\beta' = \frac{\bar{x} - x_{\min}}{S \sqrt{\frac{n-1}{n}}} \quad (4.2)$$

мають спеціальний розподіл, який залежить тільки від кількості степенів вільності $f = n - 2$. У табл. Д.1.4 наведено максимальні значення β (β') для рівня значущості $\alpha = 1 - p = 0,1; 0,05$ та $0,01$ для кількості степенів вільності від 1 до 22. Значення x_{\max} (x_{\min}) виключається з вибірки як результат грубого вимірювання (на рівні значущості α), якщо визначене за формулою (4.1) або (4.2) значення β або β' виявиться більшим від табличного.

Якщо сумнів викликають два або три елементи вибірки, діють у такий спосіб. Для всіх сумнівних елементів обчислюють β (β') і починають дослідження з елемента, що має найменше значення β (β'). Інші сумнівні елементи з вибірки виключаються. Для цієї зменшеної вибірки обчислюють \bar{x} , S та нове значення β (β') для досліджуваного елемента. Якщо досліджуваний елемент не є результатом грубого вимірювання, його приєднують до вибірки та починають досліджувати наступний за абсолютною величиною β (β') елемент вибірки, при цьому знову обчислюючи нові значення \bar{x} та S , і т. д.

4. *Критерій Романівського.* Цей критерій використовують для малих вибірок. Із цією метою для заданого рівня значущості $1 - p$ залежно від кількості степенів вільності $f = n - 2$ обчислюють максимально припустиме, тобто граничне, значення абсолютної похибки окремого вимірювання:

$$\Delta x_{\text{гран}} = Sq,$$

де стандартне відхилення S обчислюється за значенням x з виключенням підозрілих значень можливих промахів:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}};$$

значення q для заданого рівня значущості $1 - p$ залежно від n наведено в табл. Д.1.5.

Якщо $|d_{\text{зруб}}| > \Delta x_{\text{гран}}$, то похибка вважається грубою і підозріле значення не враховується.

Після виявлення грубих похибок їх відкидають і для решти значень провадять дальшу статистичну обробку — оцінку надійного інтервалу вимірювання Δx . З цією метою задаються певним значенням надійності p і розраховують Δx за формулою

$$\Delta x = t_{\alpha, f} S_x,$$

де $t_{\alpha, f}$ — коефіцієнт Стюдента, значення якого знаходять за табл. Д.1.2 залежно від вибраної надійної ймовірності p і кількості степенів вільності f ($f = n - 1$).

Надійний інтервал Δx визначає точність вимірювань і тому може виражатись як абсолютною величиною, так і відносною похибкою, вираженою у відсотках:

$$\frac{\Delta x}{\bar{x}} \cdot 100 \%$$

Отже, можна скласти поетапну схему обробки результатів повторних вимірювань.

1. Розрахунок середнього значення вимірюваної величини та відхилень значень вимірюваних величин від середнього значення.

2. Розрахунок дисперсії, стандартного відхилення і стандартного відхилення середнього значення.

3. Визначення і виключення грубих похибок за розглянутими критеріями.

4. Після виключення грубих похибок повторюють попередні розрахунки. Якщо немає грубих похибок, розраховують надійний інтервал Δx .

Після статистичної обробки остаточний запис результатів повторних вимірювань фізичних величин матиме вигляд:

$$x = \bar{x} + \Delta x.$$

Завдання для виконання практичної роботи

Провести статистичну обробку наведених у таблиці даних повторних вимірювань рН, скориставшись поетапною схемою обробки результатів вимірювань.

рН	5,1	5,2	5,3	5,4	5,5	5,6	5,7	5,8	6,0
N	1	16	28	36	28	14	2	1	1

1. Визначити середнє значення вимірюваної величини рН.

2. Розрахувати відхилення значень окремих вимірювань величини рН від середнього.

3. Розрахувати дисперсію, стандартне відхилення та стандартне відхилення середнього значення.

4. Визначити та виключити грубі похибки за $3S$ -критерієм.

5. Після виключення грубих похибок знову розрахувати значення дисперсії, стандартного відхилення та стандартного відхилення середнього значення.

6. Розрахувати точність прямого вимірювання і остаточний запис результатів статистичної обробки подати у вигляді:

$$pH = \overline{pH} + \Delta pH.$$

7. Після виключення грубих похибок розрахувати величини, які необхідні для побудови:

1) графіка розподілу ймовірностей значень рН (гістограма);

2) графіка інтегральної функції розподілу рН;

Далі побудувати вказані графіки.

8. Побудувати залежність функції густини ймовірності від значень рН за законом нормального розподілу.

9. Скориставшись вбудованою в MS EXCEL функцією НОРМРАСП (pH_i ; \overline{pH} ; S ; истина), обчислити значення інтегральної функції розподілу значень рН (для всіх значень рН) та значення функції густини розподілу значень рН. За знайденими розрахунковими (теоретичними) даними побудувати графіки залежності інтегральної функції розподілу рН та функції густини ймовірності від значень рН.

Практична робота № 5

Застосування методу найменших квадратів при обробці калібрувальних залежностей

Мета роботи: застосовуючи системно-синергетичний підхід та метод найменших квадратів провести визначення концентрації йонів в досліджуваному розчині та відповідний надійний інтервал.

Теоретичні відомості

При визначенні концентрації речовини в розчині за допомогою фізико-хімічних методів аналізу використовуються різні прийоми. Найчастіше в такому разі застосовують метод градуювального графіку. Для цього готують серію розчинів досліджуваного компонента, відомої, але різної концентрації та вимірюють деяку фізико-хімічну властивість (наприклад, оптичну густину) кожного такого розчину або додають до кожного розчину потрібну кількість реагенту і вимірюють зазначену фізико-хімічну властивість. Далі будують графік залежності розглянутої властивості від концентрації C або кількості m розчиненої речовини в координатах: $y - C$ або $y - m$ (y — розглядувана властивість).

Значення концентрації відкладають на осі абсцис, а значення розглядуваної властивості — на осі ординат. Через знайдені точки проводять лінію, навколо якої групуються дослідні (експериментальні) дані, — так званий *тренд*. Найчастіше дістають пряму лінію, що і являє собою градуювальний графік. Для визначення коефіцієнтів лінії тренду використовують метод найменших квадратів.

Для побудови градуювального графіка зазвичай готують 5–7 стандартних розчинів, що відрізняються концентрацією не менш ніж на 30 %. Концентрації вибирають так, щоб властивість досліджуваного розчину була приблизно в середині градуювального графіку. Коли досліджується багато зразків, необхідно, щоб градуювальний графік охоплював усі межі, в яких може коливатися вміст досліджуваного елемента.

Коли виконують фізико-хімічні вимірювання з використанням калібрувального графіка, здобуте рівняння регресії (найчастіше лінійної) часто використовують для того, щоб за експериментальною величиною певної фізико-хімічної характеристики ($y_{\text{екс}}$) знайти концентрацію речовини (C_x) у досліджуваному об'єкті. Якщо вимірювання величини $y_{\text{екс}}$ виконуються кілька разів (m) для однієї концентрації C_x , то визначення проводиться за величиною $\bar{y}_{\text{екс}}$.

З рівняння лінійної регресії (4.2), що описує калібрувальну залежність ($y = a + bC$), дістаємо

$$C_x = (y_{\text{екс}} - a)/b. \quad (3.1)$$

Величину надійного інтервалу (ΔC_x) можна розрахувати за формулою

$$\Delta C_x = S_{C_x} t_{p,f} = \frac{t_{p,f}}{b} \sqrt{S^2 \left[\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{n(\bar{y}_{C_x} - \bar{y}_i)^2}{b^2 [n \sum C_i^2 - (\sum C_i)^2]} \right]}, \quad (3.2)$$

де $f = n - 2$; $S^2 = \frac{\sum (y_i - a - bC_i)^2}{n - 2}$.

Отже, остаточний запис результатів аналізу набирає вигляду:

$$C_x = (y_{\text{екс}} - a)/b \pm \Delta C_x.$$

Для визначення концентрації невідомої речовини застосовують також метод добавок. Вимірюють властивість y досліджуваного розчину з невідомою концентрацією C_x , до якого додають відому кількість стандартного розчину визначуваної речовини $C_{\text{ст}}$ (добавки).

У цьому разі градувальний графік описується залежністю

$$y = \text{const} (C_x + C_{\text{ст}}) = \text{const} C_x + \text{const} C_{\text{ст}} = a + bC_{\text{ст}},$$

звідки

$$C_x = a / b.$$

Величину надійного інтервалу в разі використання методу добавок розраховують за формулою:

$$\Delta C_x = S_{C_x} t_{p,f} = t_{p,f} \frac{S_b}{b} \sqrt{C_{\text{ст}}^2 + \frac{a^2}{b^2}}.$$

Інший спосіб застосування методу добавок — метод аліквотних добавок. У цьому разі в мірні колби (наприклад, на 100 мл) додають однаковий об'єм $V_{\text{ал}}$ (аліквоти) досліджуваного розчину з невідомою концентрацією C_x і додають різні об'єми V стандартного розчину визначуваної речовини та додають воду до мітки, тобто доводять об'єм розчину до об'єму $V_{\text{к}}$ мірної колби.

Тоді градувальна залежність описується рівнянням

$$\begin{aligned} y &= \text{const} (C_x V_{\text{ал}} / V_{\text{к}} + C_{\text{ст}} V / V_{\text{к}}) = \\ &= \text{const} C_x V_{\text{ал}} / V_{\text{к}} + \text{const} C_{\text{ст}} V / V_{\text{к}} = a + bV, \end{aligned}$$

звідки

$$C_x = C_{\text{ст}} a / (bV_{\text{ал}}).$$

Надійний інтервал у разі використання методу аліквотних добавок визначають за формулою

$$\Delta C_x = (C_{\text{нб}} / V_{\text{ае}}) S_{C_x} t_{p,f} = (C_{\text{нб}} / V_{\text{ае}}) t_{p,f} \frac{S_b}{b} \sqrt{V^2 + \frac{a^2}{b^2}}.$$

Метод добавок застосовується для аналізу складних об'єктів, оскільки дає змогу враховувати вплив сторонніх речовин, а також для апробації нових методик.

Завдання для виконання практичної роботи

При колориметричному визначенні концентрації в розчині іонів міді у 8 мірних колб ємністю 100,00 мл додавали по 20,00 мл досліджуваного розчину і зазначений далі об'єм V стандартного розчину солі міді ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) та додавали воду до мітки.

При визначенні оптичної густини цих розчинів дістали наведені в таблиці результати (варіанти 7–18):

Номер варіанта	V, мл							
	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0
7	0,05	0,1	0,29	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
8	0,04	0,1	0,28	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8

9	0,06	0,1	0,28	0,3	0,5	0,6	0,7	0,8
10	0,04	0,1	0,26	0,3	0,4	0,6	0,7	0,8
11	0,07	0,1	0,30	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
12	0,05	0,1	0,28	0,3	0,5	0,6	0,7	0,8
13	0,05	0,16	0,27	0,39	0,50	0,61	0,72	0,83
14	0,067	0,07	0,29	0,40	0,51	0,62	0,73	0,85
15	0,074	0,19	0,31	0,43	0,55	0,67	0,79	0,91
16	0,076	0,17	0,27	0,37	0,47	0,57	0,67	0,77
17	0,064	0,16	0,26	0,36	0,46	0,56	0,66	0,76
18	0,054	0,15	0,25	0,35	0,45	0,55	0,65	0,75

Обчисліть концентрацію іонів міді в розчині та відповідний надійний інтервал.