Министерство науки и высшего образования
Саратовский государственный
технический университет имени Гагарина Ю.А.
Энгельсский технологический институт (филиал)

МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИКО – ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Методические указания к практическим занятиям
для студентов направления 18.03.01 - Химическая технология

Энгельс 2025

УДК 66.08.087

ББК 24.57

С 60

С60 Авторы – составители: Соловьева Н. Д., Горбачева Е. Ю. Моделирование химико-технологических процессов: Методические указания к практическим занятиям. – Энгельс: Изд-во ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А., 2025. – 16 с.

Методические рекомендации по дисциплине «Моделирование химико-технологических процессов» предназначены для студентов ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.» очной и заочной форм обучения направления 18.03.01 - Химическая технология.

Методические рекомендации подготовлены с учетом требований Федерального государственного образовательного стандарта и отражают сущность основных видов и требования к выполнению заданий на практических занятиях.

УДК 66.08.087

ББК 24.57

Одобрено редакционно-издательским советом

ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А.

Брошюра издается в авторской редакции

Введение

Целью освоения дисциплины «Моделирование химико-технологических процессов» является изучение бакалаврами метода моделирования для решения вопросов совершенствования химико-технологических процессов.

Задачи изучения дисциплины состоят:

- в освоении подходов и методик, позволяющих проводить моделирование технологических процессов;

- в освоении методики математического анализа и моделирования применительно к экспериментальным исследованиям.

Проведение практических занятий предусматривает освоение статистической обработки экспериментальных результатов, построение на их основе моделей электрохимических процессов, изучение этапов моделирования химико-технологической системы на примере

Модуль 1

Практическое занятие 1

Оценка воспроизводимости экспериментальных результатов с помощью критерия Кохрена.

Экспериментальные данные химических, электрохимических и физических измерений включают некоторые ошибки или погрешности. Оценить воспроизводимость экспериментальных результатов можно, используя критерий Кохрена.

Методика расчета воспроизводимости экспериментальных результатов:

Используются серии опытов (N). В каждой серии проводится k параллельных опыта. Для каждой серии параллельных опытов вычисляется среднее арифметическое значение функции отклика y_j.

$$\bar{y}_j = \frac{1}{k}\sum_{i=1}^{k} y_{ji}, \qquad (1)$$

где j – номер серии опытов;

к- число параллельных опытов.

Затем для каждой серии параллельных опытов определяется оценка дисперсии – S^2_{yj}:

$$S^2_{yj} = \frac{1}{k-1}\sum_{i=1}^{k}(y_{ji} - \bar{y}_j)^2 \qquad (2)$$

Среди всех оценок дисперсий находят наибольшую – max S^2_{yj}

Расчетное значение критерия Кохрена G_p определяется по уравнению:

$$G_P = \frac{\max s^2_{yj}}{\sum_{j=1}^{N} s^2_{yj}}, \qquad (3)$$

Опыты считаются воспроизводимыми, если выполняется соотношение

$$G_p \le G_{таб}, \qquad (4)$$

где $G_{таб}$ – предельно допустимые значения критерии Кохрена, приведенные в справочных данных [1].

Для нахождения $G_{таб}$ необходимо знать число степеней свободы f, определяемое по формуле:

$$f = k-1 \qquad (5)$$

Если опыты невоспроизводимы, то можно попытаться достигнуть воспроизводимости путем выявления и устранения источников нестабильности эксперимента, а также за счет использования более точных измерительных приборов.

Практическое занятие 2

<u>Расчет доверительного интервала при обработке экспериментальных результатов.</u>

Доверительный интервал ($x_{СР}$ - Δx, $x_{СР}$ + Δx) – это границы прогноза, в рамках которых с заданной вероятностью попадут фактические значения.

Для расчета доверительного интервала необходимо:

1. рассчитать среднее выборочное значение экспериментального параметра – $x_{ср}$;

2. Рассчитать величину стандартного отклонения – S

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - x_{cp})^2}{n(n-1)}} \qquad (1)$$

3. Определить доверительный интервал при

$$\Delta x = S \cdot t \qquad (2)$$

где t – значение распределения Стьюдента для различных доверительных вероятностей.

Коэффициент t используется, когда число измерений невелико ($n < 30$).

Для 95 % доверительного уровня (наиболее часто используемого при электрохимических, химических исследованиях) поправочный коэффициент t примет следующие значения:

Число опытов	2	3	4	5
t	12,7	4,3	3,18	2,78

Пример. Измерена электропроводность раствора (χ), содержащего $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ – 140 г/л, H_3BO_3 – 20 г/л, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ – x г/л, при температуре 25 ^{0}C. Концентрация $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ изменялась от 0 до 120 г/л. Проведено 3 параллельных опыта (n=3). Результаты измерений представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Концентрация $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, г/л (C)	x_i ($\chi \cdot 10^3$ См·см$^{-1}$)		
	1	2	3
0	19,34	19,25	19,30
40	23,97	23,54	23,67
60	31,75	31,10	31,25
80	35,59	35,20	35,70
100	39,14	39,40	39,86
120	43,49	43,68	43,73

Задание:

1. Перевести концентрацию $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ в моль/л;
2. Рассчитать среднее значение χ по 3-м параллельным опытам и результаты занести в таблицу 2 как $x_{ср}$;

3. Построить график зависимости $\chi_{ср}$, $C_{NiCl_2 \cdot 6H_2O}$

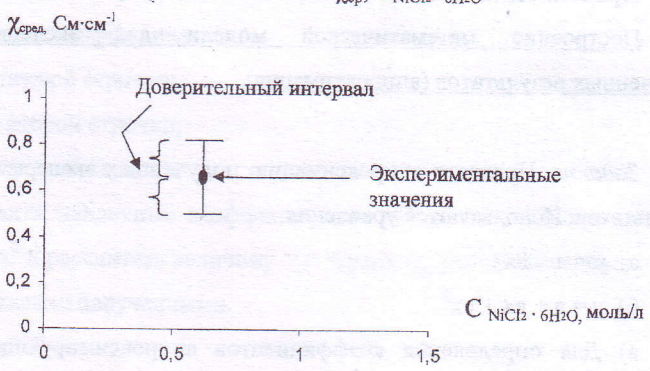

Рисунок – 1

4. Рассчитать S, Δx по уравнениям 1, 2. Результаты занести в таблицу 2.

5. Отметить доверительный интервал для экспериментальных точек на рисунке 1.

Таблица 2

$C_{NiCl_2 \cdot 6H_2O}$, моль/л	$x_{сред}$ ($\chi_{сред}$)	S^2	S	Δx
…				
…				
…				
…				
…				
…				

Практические занятия 3, 4

Построение математической модели для экспериментально полученных результатов (аппроксимация).

Задание. Провести аппроксимацию полученных экспериментальных результатов. Используются уравнения:

а) $y = a + вx$ (1)

б) $y = a + вx + cx^2$ (2)

а) Для определения коэффициентов аппроксимирующей прямой $y = a + вx$ используется нормальная система уравнений метода наименьших квадратов, имеющая вид:

$n \cdot a + (\sum x) \cdot в = \sum y$

$(\sum x) \cdot a + (\sum x^2) \cdot в = \sum xy$,

где n – число опытов.

Рассчитать коэффициенты уравнения «а» и «в».

Используя полученное уравнение (1) с расчетными коэффициентами «а» и «в» определить величину y и сопоставить ее с экспериментальными данными.

б) Нормальная система уравнений, служащая для отыскания коэффициентов аппроксимирующей параболы $y = a + вx + cx^2$ имеет вид:

$n \cdot a + (\sum x) \cdot в + (\sum x^2) \cdot c = \sum y$

$(\sum x) \cdot a + (\sum x^2) \cdot в + (\sum x^3) \cdot c = \sum x \cdot y$

$(\sum x^2) \cdot a + (\sum x^3) \cdot в + (\sum x^4) \cdot c = \sum x^2 \cdot y$

Приемы, используемые при решении системы уравнений:

1. каждую строчку уравнений разделить на коэффициент при «а»;
2. из 2-ой и 3-ей строчек вычесть первую строчку уравнения, первую строчку оставить без изменения;
3. 2-ую и 3-ю строчку уравнений разделить на коэффициент при «в»;

4. вычесть из 3-ей строчки 2-ю строчку уравнений.

Определить коэффициенты:

«а»- из первой строчки;

«в»- из второй строчки;

«с»- из третьей строчки.

Подставить найденные коэффициенты «а», «в», «с» в уравнение $y = a + вx + cx^2$ и рассчитать величину – y. Сравнить расчетные значения y с экспериментально полученными.

Пример.

Используя экспериментальные данные по электропроводности водного раствора $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, H_3BO_3, определить, какая из аппроксимационных формул лучше описывает результаты. Результаты эксперимента приведены в таблице 1.

Число опытов – N в приведенном примере равно 6.

Таблица 1.

$C_{NiCl_2 \cdot 6H_2O}$, моль/л, x	0	0,19	0,29	0,39	0,48	0,58
χ, См·см$^{-1}$, y	$32,7 \cdot 10^{-3}$	$39,14 \cdot 10^{-3}$	$49,95 \cdot 10^{-3}$	$58,48 \cdot 10^{-3}$	$62,88 \cdot 10^{-3}$	$71,01 \cdot 10^{-3}$

Провести предварительные расчеты, заполнить таблицу 2.

Таблица 2.

N	x $C_{NiCl_2 \cdot 6H_2O}$, моль/л	y, χ См·см$^{-1}$	xy	x^2	x^2y	x^3	x^4
1 … … … 6							
∑							

Рассчитать коэффициенты в уравнениях:

$y = a + вx$ (1)

$y = a + вx + cx^2$ (2)

Провести сравнение расчетных и экспериментальных данных $y(\chi)$. Сделать вывод о применимости уравнений (1) и (2), исходя из сравнения расчетных и экспериментальных данных.

Аппроксимация экспериментальных результатов с использованием программы Excel

1. Ввод экспериментальных данных;
2. Копирование экспериментальных данных;
3. Вставка: «точечная диаграмма» (точки соединены линиями);
4. Полученный график скопировать столько раз, сколько уравнений хотим получить;
5. Курсор на линию графика и правой кнопкой линий выбрать линию тренда;
6. Из форматы линии тренда выбрать:

- построить линии тренда (линейные, экспоненциальные, полиномиальные зависимости);
- выделить:
- уравнение на диаграмме;
- поместить на диаграмму величину достоверности аппроксимации (R^2);

7. Закрыть

По величине достоверности аппроксимации сделать вывод о применимости используемых уравнений.

Практическое занятие 5

Определение механизма зародышеобразования гальваностатическим методом.

Задание. Определение механизма зародышеобразования из гальваностатических кривых при электроосаждении Ni из электролита состава путем построения зависимостей $i - 1/\eta_{кр}$, $i - 1/\eta^2_{кр}$ и анализа полученных уравнений:

а) $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ – 140 г/л

$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ – 70 г/л

H_3BO_3 – 25 г/л

б) $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ – 140 г/л

$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ – 70 г/л

H_3BO_3 – 25 г/л

РАДО – 2 мл

Состав электролита	$i_к \cdot 10^3$, А/см^2	$\eta_{кр}$, в
	t = 25 ^{0}C	
а)	35	0,0010
	40	0,0015
	45	0,0020
	50	0,0026
	60	0,0030
б)	35	0,0066
	40	0,0090
	45	0,0092
	50	0,0094
	60	0,0098
Состав электролита	$i_к \cdot 10^3$, А/см^2	$\eta_{кр}$, в

t = 35 ^{0}C		
а)	35	0,003
	40	0,005
	45	0,006
	50	0,008
	60	0,009
б)	35	0,002
	40	0,004
	45	0,006
	50	0,006
	60	0,007

Модуль 2. Технологическая система с мембранным переносом (электродиализатор)

Практические занятия 6, 7

Разработать топологическую и стехиометрическую модели электродиализатора (на примере обессоливания воды)

Электродиализатор представляет собой многосекционный аппарат, в котором отдельные секции разделены мембранами. Электроды расположены в крайних секциях, ток проходит через все мембраны. Вода с примесями электролитов подается на входе параллельно во все секции (камеры) аппарата, а на выходе поток разделяется на двѐ части: очищенный и концентрированный. Секции, через которые проходят оба раствора, расположены поочередно (рисунок 1). Каждая из них ограничена двумя мембранами: с одной стороны проницаемой для катионов (катионообменной), с другой – проницаемой для анионов. Конструктивно

оба типа камер идентичны, а их функциональные различия возникают из-за того, что при чередующемся расположении мембран (А-К-А-К-А-К) поочередно меняется порядок их ориентации относительно направления тока (К-А или А-К). Раствор концентрируется в тех камерах, где мембраны обоих типов пропускают ионы, мигрирующие внутрь, и очищается в соседних. Таким образом, электродиализатор выполняет две функции – концентрирование и очистку.

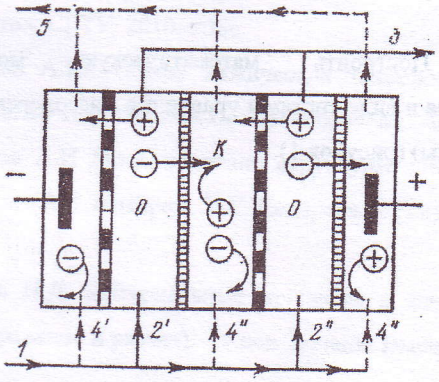

Рисунок 1 – Принципиальная схема работы электродиализатора: 1 – входящий поток воды с примесью электролита; 2', 2", 4', 4" – потоки воды после разделения; 3, 5 – потоки очищенной воды и концентрированного электролита на выходе; О, К – очищающие и концентрирующие камеры.

Особенностью электродиализатора как электрохимического аппарата является отсутствие процессов превращения (за исключением крайних камер, в которых расположены электроды). Изменение состава раствора в камерах происходит только за счет избирательного переноса через мембраны.

Задание 1: Разработать топологическую (структурную) схему электродиализатора, представленного на рисунке 1.

Задание 2: Разработать стехиометрическую схему электродиализатора, представленного на рисунке 1.

Практические занятия 8,9

Задание: Построить математическую модель работы электродиализатора в виде системы уравнений массопереноса (на примере обессоливания воды) (рисунок 1).

СПИСОК ЛИТЕРТУРЫ

1. Саутин С.Н., Пунин А.Е. Мир компьютеров и химическая технология. – Л.: Химия, 1991. – 144 с.

2. Бабенкова Т.В. Математическая обработка результатов эксперимента: учеб. пособие / Т.В. Бабенкова, Д.А. Бредихин, В.Н. Филатов. – Саратов: СГТУ, 2010. - 112с.

3. Клинаев Ю.В Методы и технологии компьютерных вычислений в математическом моделировании: учеб. пособие / Клинаев, Д.В. Терин – Саратов: СГТУ, 2010.-208с.

4. Закгейль А.Ю. Общая химическая технология. Введение в моделирование химико-технологических процессов. М.: Логос, 2009 г.

5. Жихарев А.И Моделирование структуры электроосаждаемых металлов и сплавов /А.И.Жихарев, И.Г.Жихарева. –Тюмень, Тюм И.И , 1992. -124с.

6. Кошель Н.Д. Материальные процессы в электрохимических аппаратах (моделирование и расчет). – Киев-Донецк: Высш. школа, 1986. – 192 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Методические указания к практическим занятиям

Авторы-составители:
Соловьева Нина Дмитриевна
Горбачева Екатерина Юрьевна

Ответственный за выпуск Горбачева Е.Ю.
Оригинал-макет Горбачева Е.Ю.

Подписано в печать 17.05.2016г.
Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная. Гарнитура Times New Roman. Печать RISO.
Объем 1,0 усл.печ.л. Тираж 30 экз. Заказ № 268

413100, Россия, Саратовская область, г. Энгельс, пл. Свободы, 17
ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А.