

Міністерство освіти і науки України
ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ОДЕСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"
Хіміко-технологічний факультет

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
до лабораторних робіт з курсу
"Спецкурс мінеральних добрив та солей"
для здобувачів вищої освіти за спеціальністю
161 – Хімічні технології та інженерія

Затверджено на засіданні кафедри ТНРЕ
Протокол № 1 від 30.08.2021 р.

Методичні вказівки до лабораторних робіт з курсу "Спецкурс мінеральних добрив та солей" для здобувачів вищої освіти за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія / Уклад.: Л.В. Іванченко, В.Я. Кожухар, І.І. Усатюк, Держ. ун-т "Одеська політехніка". – Одеса, 2021. – 54 с.

Укладачі: Іванченко Л.В., к.т.н., доцент
Кожухар В.Я., д.т.н., проф.
Усатюк І.І., к.х.н., ст.н.с.

Л.В. Іванченко, В.Я. Кожухар, І.І. Усатюк. Методичні вказівки до лабораторних робіт з курсу "Спецкурс мінеральних добрив та солей". В методичних вказівках наведено короткі теоретичні відомості за темами робіт, планування експерименту, схеми експериментальних установок та методики проведення експериментів, а також надано рекомендації з оброблення отриманих експериментальних даних. Методичні вказівки призначено для здобувачів другого (магістерського) рівня вищої освіти за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
1 ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ПЛАНУВАННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ	4
1.1 Визначення та термінологія.....	4
1.2 Попередня підготовка об'єкта дослідження	6
1.3 Планування експерименту для пошуку оптимальних умов протікання процесу.....	7
1.4 Проведення експерименту	9
1.5 Обробка результатів експерименту.....	10
1.6 Круте сходження.....	12
1.7 Інтерпретація результатів.....	13
2 ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА	15
2.1 ДІАГРАМИ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ВОДНО-СОЛЬОВИХ СИСТЕМ В ТЕХНОЛОГІЇ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРИВ	15
2.2 УТИЛІЗАЦІЯ ВІДХОДІВ ШЛЯХОМ КОНВЕРСІЇ НЕРОЗЧИННИХ МІНЕРАЛІВ У РОЗЧИНІ	22
2.1.1 Опис лабораторної установки	22
2.1.2 Підготовка сировини.....	23
2.1.3 Розрахунок витрат реагентів	25
2.1.4 Порядок виконання роботи	26
2.1.5 Обробка результатів.....	26
2.3 ТЕРМІЧНЕ РОЗКЛАДАННЯ СОЛЕЙ.....	28
2.4 СПІКАННЯ СОЛЕЙ ТА ОКСИДІВ	33
2.5 КИСЛОТНЕ РОЗКЛАДАННЯ АПАТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТУ	37
ЛІТЕРАТУРА.....	44
Додаток А.....	45
Додаток Б.....	53

ВСТУП

Сучасний рівень розвитку техніки і технології висуває високі вимоги до загальнотеоретичної та практичної підготовки фахівців. Майбутні магістри з хімічної технології та інженерії повинні вміти творчо застосовувати отримані теоретичні знання для вирішення багатьох питань, що виникають при експлуатації та модернізації діючих виробництв. Важливою стороною практичної підготовки магістрів є оволодіння навичками постановки й проведення контролю технологічного експерименту для вироблення нових технічних рішень на основі точних фізико-хімічних уявлень про конкретний процес з урахуванням накопиченого експериментального матеріалу. Інший підхід до встановлення достовірних кількісних залежностей між вхідними і вихідними параметрами процесу полягає в застосуванні формалізованих методів планування експерименту, що дозволяє мінімізувати число самих дослідів, але не виключає необхідності фізико-хімічного обґрунтування прийнятих рішень. Обидва методи дають об'єктивний результат, можуть доповнювати один одного, хоча перший переважніше. Вибір кожного з них залежить від самого дослідника.

У кожній з представлених нижче лабораторних робіт запропоновано метод проведення досліджень. Робота за кожною темою має науково-дослідний характер і виконується протягом всіх семи запланованих для цього 4-годинних занять.

1 ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ПЛАНУВАННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ

1.1 Визначення та термінологія

Експеримент займає центральне місце в науці і природно виникає питання про підвищення ефективності його використання. Одним з декількох шляхів для цього є використання математичної теорії планування експерименту [1,2].

Планування експерименту – це вибір кількості та умов проведення дослідів, необхідних і достатніх для вирішення поставленої задачі з необхідною точністю. Завдання, для вирішення яких можна використовувати планування експерименту, дуже різноманітні; де є експеримент, там може бути використано його планування. Пошук оптимальних умов протікання технологічних процесів є найбільш поширеною науково-технічною задачею. Експеримент, який для цього ставиться, називається екстремальним. Характерною ознакою, за якою відрізняють екстремальну задачу, є пошук екстремуму деякої функції (мінімальної вартості, максимуму виходу реакції і т. д.).

Перш, ніж перейти до вивчення ідей планування експерименту, необхідно познайомитися з термінологією, яка нині прийнята в цій області.

Об'єкт дослідження. При використанні планування експерименту для опису об'єкта використовується уявлення про кібернетичну систему («чорний ящик»), представленої на рис. 1. На цьому малюнку стрілки ліворуч – вплив на об'єкт дослідження, які позначають буквою «х» і називають факторами. Стрілка праворуч – чисельна характеристика мети дослідження, тобто параметр оптимізації, який позначають буквою «у».

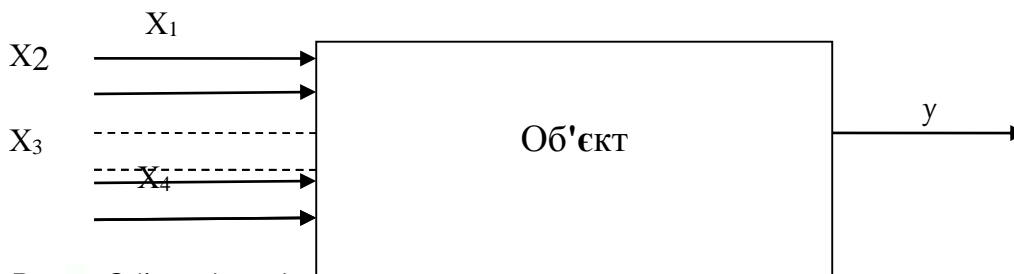


Рис. 1. Об'єкт дослідження

Математична модель. Під математичною моделлю розуміють рівняння, що зв'язують параметр оптимізації з факторами. У загальному вигляді це рівняння може бути записано так:

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n). \quad (1)$$

Рівняння (1) називають функцією відгуку. Це рівняння поверхні, яку називають поверхнею відгуку.

Фактори. Фактором називається вимірювана змінна величина, приймаюча під час дослідів певне значення. Таке значення називають рівнем. Набір рівнів факторів, який визначає стан «чорного ящика», - це і є умови проведення дослідів.

Фактори поділяються на кількісні та якісні. Якісні фактори – це різні речовини, технологічні способи, апарати різної конструкції, в яких здійснюється процес, і т. д. Їх не

можна оцінити чисельними значеннями. Кількісні фактори можна оцінювати чисельними значеннями, це, наприклад, температура, концентрація розчину, тиск, витрата і т. д.

При плануванні експерименту фактори повинні бути керованими, тобто експериментатор, вибравши потрібне значення фактора, повинен мати можливість підтримувати це значення протягом всього дослід з досить високою точністю. Якщо фактори вимірюються з великими помилками або значення факторів важко підтримувати на обраному рівні, експериментатору слід звернутися до конфлюентного аналізу, так як планування експерименту в таких випадках використовувати не можна.

Фактори повинні бути однозначними, тобто не бути складною функцією інших факторів.

Вимоги, що пред'являються до сукупності факторів, можна сформулювати так: сумісність і відсутність лінійної кореляції. Сумісність факторів означає, що всі включені в план комбінації здійсненні і безпечні. Відсутність лінійної кореляції означає, що кожен фактор може бути встановлений на заданому для нього рівні незалежно від рівнів інших факторів. Вибір факторів та діапазону їх зміни є досить відповідальним етапом у підготовці до проведення дослідження, так як від правильного вибору факторів може залежати успіх всієї роботи.

Параметр оптимізації. При вирішенні екстремальних задач дуже важливо визначити параметр, який потрібно оптимізувати. Це означає, що мета дослідження повинна бути сформульована дуже чітко і допускати кількісну оцінку. Вибір параметра оптимізації визначає зміст дослідження.

В реальних умовах часто потрібен облік кількох характеристик, що визначають якість роботи об'єкта дослідження. Однак рух до оптимуму можливий, коли вибраний один параметр оптимізації, який є узагальненою функцією від усіх характеристик, що визначають якість роботи об'єкта.

Параметр оптимізації повинен бути кількісним, тобто його значення повинно оцінюватися числом при будь-якій комбінації вибраних значень факторів. Параметри оптимізації бувають економічні, техніко-економічні, техніко-технологічні і т. д. Вибір параметра оптимізації в кожному конкретному випадку являє собою самостійну складну задачу, вирішення якої в даний час ще не формалізовано.

Вид моделі. Під моделлю розуміється вид функції $y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$.

Вибрати модель – означає вибрати вид цієї функції, записати рівняння поверхні відгуку. Простір, у якому будується поверхня відгуку, називають факторним простором. Це простір задається осями, на яких відкладаються значення факторів і параметра оптимізації. Розмірність факторного простору дорівнює $K + 1$, де K – число факторів.

На першому етапі дослідження в якості моделі зазвичай вибирається поліном першого ступеня – лінійна модель. За допомогою цієї моделі описується поверхня відгуку на невеликій ділянці поблизу початкової точки дослідження. Використання лінійної поліноміальної моделі дозволяє знайти напрям подальшого руху до оптимуму.

Лінійне рівняння ділянки поверхні відгуку представляється поліномом

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_kx_k \quad (2)$$

Це рівняння можна записати так

$$y = b_0 + \sum b_ix_i, \quad (3)$$

де $i = 1, 2, \dots, K$; K – кількість факторів, включених у розгляд.

Таким чином, на першому етапі дослідження експеримент необхідний для визначення значень коефіцієнтів $b_0, b_1, b_2, \dots, b_k$ у рівнянні (3).

1.2 Попередня підготовка об'єкта дослідження

Перш, ніж перейти до побудови математичної моделі та пошуку оптимуму необхідно налагодити експериментальну установку і досягти задовільної відтворюваності результатів.

Дослідна експериментальна робота завжди містить помилки спостережень.

Тому насамперед необхідно оцінити якість роботи експериментальної установки, знайти значення помилки відтворюваності. Ця помилка оцінюється по результату паралельних дослідів, тобто дослідів, які проводяться при одних і тих же значеннях факторів, що впливають на досліджуваний об'єкт. Зазвичай рівні факторів для визначення помилки відтворюваності задаються рівними середнім значенням інтервалів, в яких будуть вивчатися фактори.

За результатами кількох паралельних дослідів оцінюється середнє значення параметра оптимізації

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n} = \frac{y_1 + y_2 + \dots + y_n}{n}, \quad (4)$$

де y_i - значення y в даному досліді; i - порядковий номер дослідів; n - число паралельних дослідів.

Потім оцінюють середню квадратичну (стандартну) помилку відтворюваності результатів

$$S_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n-1}}. \quad (5)$$

Для проведення допоміжних розрахунків слід скласти таблицю (див. табл. I)

Таблиця I — Результати паралельних дослідів

№ дослідів	y_i	\bar{y}	$(y_i - \bar{y})$	$(y_i - \bar{y})^2$
1				
2				
•				
•				
n				
$\sum y_i =$		$\sum (y_i - \bar{y})^2 =$		

Величина S_y повинна становити не більше, ніж 4 – 5% значення \bar{y} . У разі, якщо помилка відтворюваності велика, необхідно зайнятися налагодженням експериментальної установки і відпрацюванням методик аналізів, щоб знизити величину помилки - S_y .

1.3 Планування експерименту для пошуку оптимальних умов протікання процесу

У 1951 р. Бокс і Вільсон запропонували спеціальні плани експериментів для того, щоб вирішувати задачі оптимізації реалізуючи мінімальне число дослідів. Для цієї мети використовувалися досягнення математичної статистики та метод факторного планування, запропонований у 20-х роках нашого століття англійським статистиком Р. Фішером.

Користуючись методом Бокса - Уільсона дослідник ставить невелику серію дослідів, за результатами яких знаходить найкоротший шлях руху до області, що відповідає оптимальним умовам досліджуваного процесу. Наблизившись до цієї галузі, він ставить велику серію дослідів і застосовує більш складні математичні методи обробки результатів, що дозволяють знайти оптимальні умови протікання даного процесу.

Далеко від оптимуму, на невеликій ділянці поверхня відгуку апроксимується площиною (3). Коефіцієнти рівняння (3) визначаються за результатами дослідів, їх чисельні значення і знак дають інформацію про напрямок руху до оптимуму.

Для визначення значень коефіцієнтів рівняння (3) використовуються лінійні плани Бокса, в яких всі фактори, які включені в розгляд, приймають в кожному досліді певні значення у відповідності з прийнятою схемою. Умови експерименту представляються у вигляді таблиці – матриці планування, де рядки відповідають різним дослідом, а стовпці – значенням факторів.

В найпростішому випадку, при числі факторів $k < 5$ і числі рівнів, що дорівнюють двом використовується так званий повний факторний експеримент, в якому число дослідів

$$N = 2^k, \quad (6)$$

де k – число факторів.

Матриця планування для випадку $k = 2$ наведена в табл. 2.

Таблиця 2 — Матриця планування експерименту

№	x ₁	x ₂	y
1	-1	-1	y ₁
2	+1	-1	y ₂
3	-1	+1	y ₃
4	+1	+1	y ₄

У матриці використовуються кодовані значення факторів

$$x_i = \frac{\tilde{x}_i - \tilde{x}_{i_0}}{I_i}, \quad (7)$$

де x_1 - кодоване поточне значення фактора; \tilde{x}_i - натуральне поточне значення фактора; \tilde{x}_{i_0} - натуральне значення нульового рівня; I_i - натуральне значення інтервалу варіювання.

Тепер слід розібратися у визначенні чисельних значень величин, зазначених у формулі (7).

Натуральні значення нульового рівня \tilde{x}_{i_0} визначаються на підставі аналізу апріорної інформації про процес і представляють комбінацію значень факторів, що відповідає найкращим відомим умовам. Якщо координати найкращої точки невідомі, але є відомості про області, де процес йде порівняно добре, основний рівень вибирається або в центрі, або у випадковій точці цієї області. Відомості про \tilde{x}_{i_0} можна отримати з теоретичних міркувань або попередніх налагоджувальних дослідів.

У тих випадках, коли відсутні такі дані, вибір координат початкової точки значною мірою довільний. У всякому разі вихідна точка не повинна знаходитися на межі області визначення, тобто координати її не повинні відповідати допустимим граничним значенням факторів.

Потім необхідно перейти до вибору інтервалу варіювання - I_i . Інтервалом варіювання фактора називають то чисельне значення його, додавання якого до нульового (основного) рівню дає верхній рівень, а віднімання – нижній рівень цього фактора. Для спрощення запису умов експерименту (див. табл. 2) і обробки експериментальних даних масштаби вибираються так, щоб верхній рівень відповідав + I, нижній –I, а основний – нулю. На вибір інтервалу варіювання накладаються обмеження зверху і знизу.

Інтервал варіювання повинен бути більше того максимального значення помилки, з якої експериментатор фіксує фактори:

$$I_i > 3Sx_i \quad (8)$$

де Sx_i – стандартна (середньоквадратична) помилка, з якою фіксується фактор. Точність фіксування фактора визначається точністю приладу і стабільністю рівня фактора в ході досвіду.

З іншого боку, інтервал не може бути настільки великим, щоб верхній або нижній рівень опинилися за межами області визначення.

Геометрична інтерпретація повних факторних планів: план 22 задається координатами вершин квадрата, план 23 – координатами вершин куба, при $K > 3$ – координатами вершин гіперкуба. Наприклад, повний факторний експеримент 23 має вісім дослідів і включає всі можливі комбінації двох рівнів трьох факторів.

Матриця повного факторного експерименту володіє рядом деяких оптимальних властивостей [1]:

- 1) симетричністю дослідів щодо центру експерименту;
- 2) умовою нормування;
- 3) ортогональністю;
- 4) ротатабельністю, тобто точки дослідів у матриці планування вибрані так, що точність прогнозів значень параметра оптимізації однакова на рівних відстанях від центру експерименту і не залежить від напрямку.

У результаті всіх цих властивостей матриці коефіцієнти при x у рівнянні (3) можуть бути оцінені за простою формулою:

$$b_i = \frac{\sum_{i=1}^N x_{iu} \cdot y_u}{N}, \quad (9)$$

де $i = 0, 1, 2, \dots, K$; K - число факторів, $u = 1, 2, \dots, N$; N - число дослідів.

Для обчислення b_0 в матрицю планування вводиться додатковий стовпець для фіктивного фактору – x_0 , у всіх дослідів значення x_0 записуються рівними +1, тобто $x_{0u} = +1$.

Значення коефіцієнтів b_i вказують на величину впливу факторів на параметр оптимізації. Чим більше чисельна величина коефіцієнта, тим більше впливає фактор. Якщо коефіцієнт має знак плюс, то зі збільшенням значення фактору величина параметру оптимізації збільшується, а якщо мінус - зменшується.

При числі факторів більше трьох, при повному факторному експерименті число дослідів значно перевершує число визначених коефіцієнтів. При числі факторів $K = 4$, число дослідів $N = 16$, а оцінюється 5 коефіцієнтів (b_0, b_1, b_2, b_3, b_4) при $K = 5 = 2^5 = 32$, оцінюється 6 коефіцієнтів і т.д. Тому при $K \geq 4$ зазвичай для отримання лінійної моделі використовується так званий дробовий факторний експеримент, який представляє собою спеціальним чином обрану частину повного експерименту. Матриця планування при цьому охороняє свої оптимальні властивості, а число дослідів скорочується за рахунок тієї інформації, яка не дуже істотна для побудови лінійної моделі [1, 2]. Матриці дрібних планів наведені в роботі [1].

1.4 Проведення експерименту

Ретельне проведення експерименту є головною умовою успіху дослідження незалежно від того використовувалося планування експерименту чи ні. Ретельна підготовка до дослідів сприяє зменшенню помилок досвідом, які, як відомо, складаються з помилок при вимірюванні факторів і параметра оптимізації, помилок при проведенні самого дослідів (нерівномірне нагрівання реакційного середовища, погане перемішування та ін). Помилки поділяють на систематичні, і випадкові промахи.

Систематичні помилки необхідно виявити і вжити заходів для їх усунення. Причинами цих помилок можуть бути неправильні калібрування приладів, різниця в якості вихідної

сировини, зміни умов навколишнього середовища і т.д. Для усунення помилок, що виникають в результаті неправильного калібрування приладів, необхідно здійснювати відповідні перевірки, для усунення впливу якості сировини і умов навколишнього середовища досліду необхідно рандомізувати в часі. (Термін «рандомізація» - походить від англійського слова «random» - випадковий), тобто проводити їх у випадковому порядку [1].

Випадкових помилок уникнути не можна, але їх необхідно оцінити і по можливості зменшити [4, 5]

Дуже важливо виключити з експериментальних даних грубі помилки (промахи), які можуть мати місце в результаті неправильних дій при проведенні експерименту (пролили розчин, неправильно подивилися на шкалу приладу). Методи виявлення промахів розглядаються в ряді робіт [4, 5] .

1.5 Обробка результатів експерименту

Використання лінійних планів Бокса дозволяє обробити результати експерименту методом найменших квадратів [4], звівши всі обчислення до визначення коефіцієнтів поліному (3) за надзвичайно простою формулою (9). Метод найменших квадратів забезпечує мінімальне можливе значення суми квадратів відхилених експериментальних значень y_e від розрахункових y_p по рівнянню (3). Спрощення розрахунків досягається за рахунок ортогональності матриці планування.

Наступним етапом обробки результатів експерименту є перевірка придатності отриманої моделі, тобто перевірка адекватності, яка може бути виконана за допомогою F - критерію. Обчислюється значення F - критерію так:

$$F_{розр} = \frac{S_{ад}^2}{S_{ек}^2}; \quad (10)$$

$$\text{де } S_{ад}^2 = \frac{\sum_1^N (y_e - y_p)^2}{N - K - 1};$$

y_e - експериментальне значення параметра оптимізації; y_p - розрахункове значення (за рівнянням) параметра оптимізації; N - кількість реалізованих відповідно до плану дослідів; K - число факторів; $S_{ек}^2 = S_y^2$ (див. формулу 4).

Для обчислення $S_{ад}^2$ можна використовувати допоміжну таблицю (див. табл. 3).

Таблиця 3 - Розрахунок $\sum_1^N (y_e - y_p)^2$

№ досліду по плану	y_e	y_p	$y_e - y_p$	$(y_e - y_p)^2$
1				
2				
·				

· · N				
$\sum_1^N (y_e - y_p)^2 =$				

Число ступенів свободи у формулі (10) для чисельника:

$$f_1 = N - K - 1; \quad (11)$$

для знаменника:

$$f_2 = n - 1, \quad (12)$$

де n - число паралельних дослідів при визначенні помилки відтворюваності. Отримане значення $F_{розр}$ слід порівняти з табличним - $F_{табл}$.

У табл. 4 наведені відомості про табличні значення F - критерію при рівні значущості, відповідно рівня значущості прийнятому в звичайних технічних розрахунках [2].

Таблиця 4 – Значення F критерію при 5% рівні значущості

f_2	f_1							
	1	2	3	4	5	6	12	28
1	164,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	244,9	249,0
2	18,5	19,2	19,2	19,3	19,3	19,3	19,4	19,5
3	10,1	9,6	9,3	9,1	9,0	8,9	8,7	8,6
4	7,7	6,9	6,6	6,4	6,3	6,2	5,9	5,8
5	6,6	5,8	5,4	5,2	5,1	5,0	4,3	4,5
6	6,0	5,1	4,8	4,4	4,3	4,0	3,8	3,8
7	5,6	4,7	4,4	4,1	4,0	3,9	3,6	3,4
8	5,3	4,5	4,1	3,8	3,7	3,9	3,3	3,1
9	5,1	4,3	3,9	3,6	3,5	3,4	3,1	2,9
10	5,0	4,1	3,7	3,5	3,3	3,2	2,9	2,7
11	4,8	4,0	3,6	3,4	3,2	3,1	2,8	2,6
12	4,8	3,9	3,5	3,3	3,1	3,0	2,7	2,5

У разі, якщо $F_{розр} < F_{табл}$, то з відповідною довірчою ймовірністю, модель можна вважати адекватною.

Якщо $F_{розр} > F_{табл}$ - лінійна модель неадекватна, тобто на даній ділянці не вдалося апроксимувати поверхню відгуку площиною. Якщо модель адекватна можна перейти до наступного етапу - крутому сходженню. Якщо неадекватна - можуть бути прийняті рішення:

- 1) домогтися отримання адекватної моделі, для чого можна змінити (зменшити) інтервали варіювання факторів і перенести центр плану, або добудувати план, якщо був використаний дробовий план;
- 2) спробувати здійснити рух по градієнту (круте сходження) за отриманою моделі, не зважаючи на те, що вона неадекватна.

1.6 Круте сходження

Круте сходження найбільш короткий шлях до вершини поверхні відгуку - відповідають руху у напрямку градієнта функції відгуку. Здійснити круте сходження можна змінюючи чисельні значення факторів пропорційно величинам коефіцієнтів рівняння (3).

Оскільки при проведенні дослідів використовувалася ортогональна матриця планування, будуть отримані незалежні оцінки ефектів впливу факторів на величину параметра оптимізації. Для крутого сходження необхідно добуток коефіцієнтів рівняння (3) на відповідні інтервали варіювання. Ці добутки можуть всі одночасно множитися або ділитися на будь-яке позитивне число, від цього числа залежить тільки величина кроку крутого сходження. Крок ϵ в значній мірі довільним і повинен ґрунтуватися в кожному конкретному випадку. Невеликий крок вимагатиме значного числа дослідів при русі до оптимуму, великий крок збільшить ймовірність проскока області оптимуму. На розрахунок градієнта величина b_0 впливу не робить.

Досліди в напрямку градієнта розраховуються послідовним збільшенням до основного рівню кожного з факторів величини кроку для цього фактора.

У табл. 5 приводиться матриця планування і розрахунок крутого сходження. У графі «примітка» даються пояснення до розрахунків.

Таблиця 5 - Матриця планування і розрахунки крутого сходження

Позначення	\tilde{x}_1	\tilde{x}_2	...	\tilde{x}_k	у	Примітка
Основний рівень						Відповідно з матрицею планування для лінійної моделі
Інтервал варіювання						
b_i						Коефіцієнти рівняння (3), розраховані за результатами дослідів зі своїми знаками
$b_i \cdot I_i$						Добутки коефіцієнтів на відповідні інтервали варіювання
Крок						Округлене значення $b_i \cdot I_i$ помножене на будь-яке позитивне число
Досліди 1 2 3 ... m						Значення факторів в першому досліді визначаються додатком до основного рівню значення кроку, а в наступних дослідях додатком кроку до рівня попереднього досліду

Рух триває до тих пір, поки величина параметра оптимізації зростає або ж поки значення факторів не досягли своїх допустимих меж.

1.7 Інтерпретація результатів

Про ефективність руху по градієнту можна судити за величиною параметра оптимізації. Рух по градієнту вважається ефективним, якщо реалізація дослідів, розрахованих на стадії крутого сходження, призводить до поліпшення значення параметра оптимізації в порівнянні з самим хорошим результатом в матриці. Якщо область оптимуму при цьому досягнута і не ставало завдання детально вивчити цю область, дослідження може бути закінчено.

На жаль, не завжди в результаті одного циклу крутого сходження вдається знайти область оптимуму і не завжди вдається визначити знайдена вона чи ні. Визначити чи досягнута область оптимуму легко лише у випадках, коли параметр оптимізації має теоретичне обмеження (вихід реакції, відсоток окислення, коефіцієнт використання сировини і т.д.). Тому результати крутого сходження слід розглядати з точки зору можливої близькості максимального значення параметра оптимізації.

Якщо область оптимуму не досягнута і в невизначеній ситуації (положення оптимуму невизначене) можна переходити до нового лінійного плану з основними рівнями факторів, відповідними значеннями факторів в точці з найкращими результатами, і продовжувати дослідження. У тих випадках, коли ставиться завдання знайти координати оптимальної точки, необхідно детально вивчити області оптимуму використовуючи клонування експерименту більш високого порядку (другого або третього).

У даній роботі вивчення області оптимуму не розглядається.

Контрольні питання

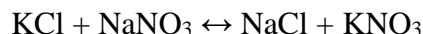
1. Що таке екстремальна задача?
2. Що таке параметр оптимізації?
3. Що таке фактор?
4. В якому вигляді може бути наданий об'єкт дослідження при використанні планування експерименту?
5. Що таке математична модель об'єкта?
6. Навіщо вона потрібна?
7. Які методи побудови математичної моделі Ви знаєте?
8. У якому вигляді може бути записана математична модель технологічного процесу при використанні планування експерименту?
9. Як визначається помилка відтворюваності результату на лабораторній установці?
10. Чи можна приступати до проведення дослідження не оцінивши помилку в відтворюваності установки?
11. Що дає планування експерименту при вирішенні задач оптимізації процесу?
12. Що таке повний факторний експеримент?
13. Який вигляд має лінійна математична модель процесу?

14. Скільки дослідів необхідно зробити для отримання лінійної математичної моделі при використанні повного факторного експерименту при двох, трьох, чотирьох, десяти факторів? Скільки коефіцієнтів треба буде визначити за результатами цих дослідів?
15. Що таке дробовий факторний експеримент?
16. Як кодується значення факторів в матриці планування?
17. Що таке основний рівень фактора?
18. Як вибрати значення інтервалу варіювання?
19. Що таке верхній і нижній рівень фактора?
20. Якими властивостями володіють лінійні плани Боксу?
21. Який метод використовується для визначення значень коефіцієнтів лінійної математичної моделі при використанні планів Боксу?
22. Що таке систематична помилка, випадкова помилка, промах?
23. Що таке перевірка адекватності?
24. Напишіть формулу перевірки адекватності.
25. Що робити якщо отримана модель неадекватна?
26. Що таке стрімке сходження?
27. Що таке крок крутого сходження?
28. Доки слід здійснювати круте сходження?
29. Як оцінити результати крутого сходження?
30. Як оцінити близькість оптимуму?

2 ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

2.1 ДІАГРАМИ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ВОДНО-СОЛЬОВИХ СИСТЕМ В ТЕХНОЛОГІЇ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРИВ

Короткі відомості про процес. Конверсійний спосіб виробництва калійної селітри заснован на реакції обмінного розкладання [14]:



Утворюється при цьому діаграма четверної взаємної системи $\text{K}^+, \text{Na}^+ \parallel \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-$, H_2O (її сольова проекція) зображена на рис. Склад системи для даної реакції зручно висловлювати в еквівалент-індексах:

$$X = E_{\text{екв K}} / (E_{\text{екв K}} + E_{\text{екв Na}})$$

$$Y = E_{\text{екв NO}_3} / (E_{\text{екв NO}_3} + E_{\text{екв Cl}})$$

$$W = E_{\text{екв H}_2\text{O}} / (E_{\text{екв K}} + E_{\text{екв Na}}) = E_{\text{екв H}_2\text{O}} / (E_{\text{екв NO}_3} + E_{\text{екв Cl}})$$

Ізотерми 25 і 100 °С відповідають температурному інтервалу, в якому ведуть процес.

При низьких температурах поле кристалізації KNO_3 займає більшу частину площі квадрата. Якщо приготувати розчин еквімолекулярної суміші KCl і NaNO_3 при 100 °С, то фігуративна точка a сольової маси такого розчину, що лежить на перетині діагоналей квадрата, виявиться в полі кристалізації NaCl . При випаровуванні з цього розчину води при 100 °С, коли буде досягнуто насичення, почнеться кристалізація NaCl , і склад сольової маси розчину буде змінюватися по лінії ab . В точці b розчин стане насиченим також і KCl . Якщо кристали NaCl , що виділилися до цього моменту, відокремити і потім охолодити розчин, наприклад до 5 °С, то точка b виявиться в полі кристалізації KNO_3 — ця сіль і буде виділятися в осад при охолодженні, причому склад розчину буде змінюватися по лінії bc .

Так як відстань між точками a і b невелика, то при випаровуванні води з розчину, що містить еквімолекулярні кількості NaNO_3 і KCl , в осад виділяється лише невелика кількість NaCl , і розчин незабаром стає насиченим також і KCl . Це зменшує і вихід кристалічного KNO_3 при охолодженні розчину. Щоб збільшити кількість відокремлюваного NaCl і підвищити вихід KNO_3 , як видно з діаграми, слід вводити в вихідний розчин надлишок NaNO_3 . Найбільший вихід вдається отримати, якщо до кінця виділення NaCl розчин насичений трьома солями — NaCl , KCl і KNO_3 , тобто сольова маса його зображується точкою E_2 . Тоді після відділення NaCl , що виділився, кристалізація KNO_3 при охолодженні розчину йде по найбільш довгому шляху E_2d , що забезпечує найбільший вихід продукту.

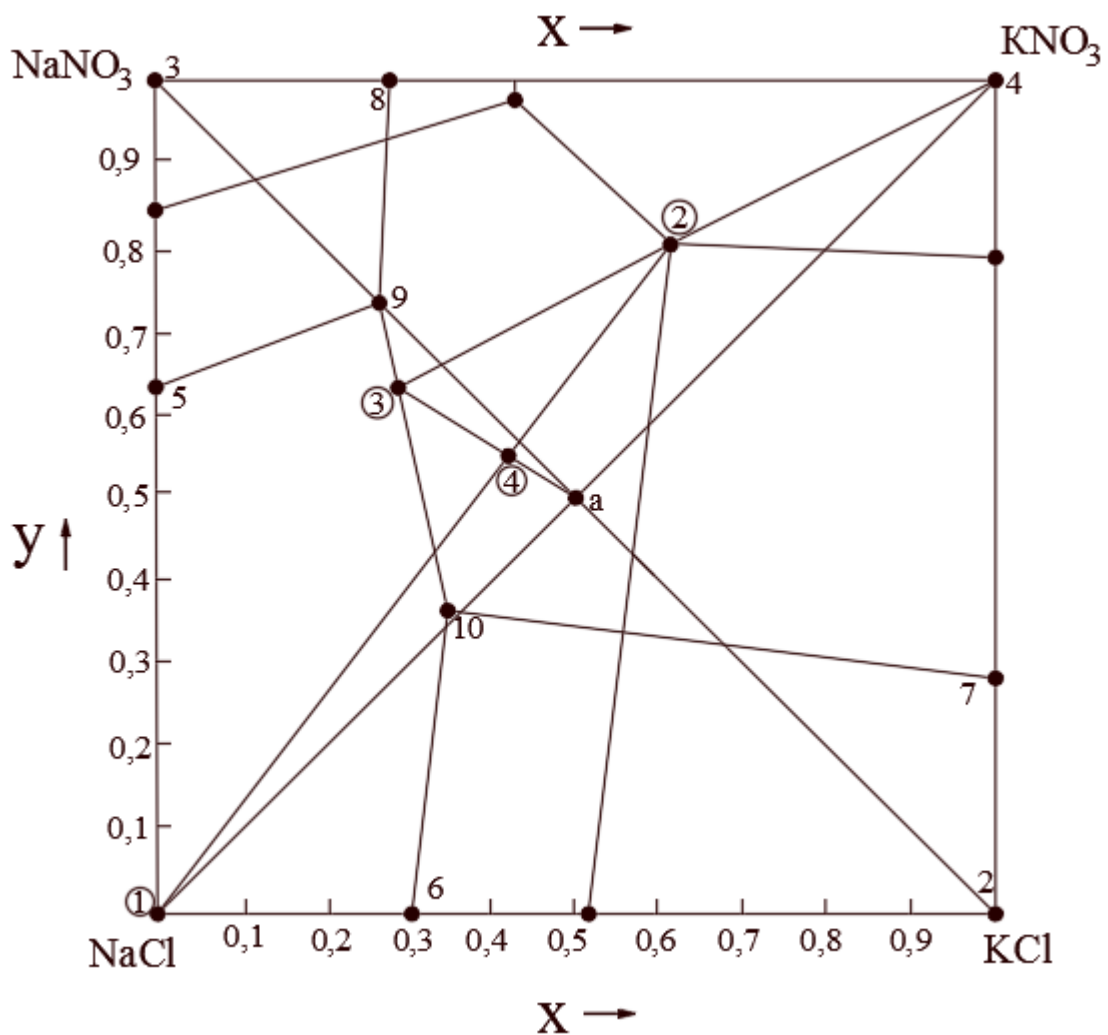


Рис. 2.1. Циклічний процес виробництва калійної селітри

Після відділення осаду кристалів KNO_3 до маточника, що залишився (ф.т. 3) додають еквімолярну суміш KCl і NaNO_3 в такій кількості, щоб знову потрапити на промінь кристалізації (ф.т. 4). Далі цикл повторюють.

Мета роботи.

1. Освоїти метод графічного відображення та аналізу конверсійного процесу отримання калійної селітри в діаграмі системи $\text{K}^+, \text{Na}^+ \parallel \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-, \text{H}_2\text{O}$ при різних значеннях мольного співвідношення $\text{KCl} : \text{NaNO}_3$ в межах від 1 до 1,5 і температури від 25 до 100 °С.
2. Визначити склад і уточнити температуру кристалізації матеріальних потоків в вузлових точках обраного виробничого циклу.
3. Обґрунтувати температурно-концентраційний режим проведення конверсійного процесу.

Порядок проведення роботи і аналізу результатів.

1. Відобразити в масштабі сольову і водну проекції ізотерм розчинності в системі $\text{K}^+, \text{Na}^+ \parallel \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-, \text{H}_2\text{O}$ при заданих значеннях нижньої і верхньої меж температури виробничого циклу, додаток 1.

2. На сольовій проекції побудувати виробничий цикл при заданому значенні співвідношення реагентів $KCl : NaNO_3$, визначити по ній індекси іонів солей X і Y в вузлових точках циклу, і по водній проекції - індекс води W ; по знайденим значенням індексів розрахувати склад сольової маси і склад насиченого розчину в вузлових точках.
3. Візуально-політермічним методом вивчити розчинність сольової маси у воді в кожній вузловій точці, побудувати політерму розчинності і перевірити відповідність отриманих результатів з літературними даними.
4. Розрахувати вихід калійної селітри в вивченому циклі і перейти до розгляду виробничих циклів з іншим значенням співвідношення реагентів.
5. Обґрунтувати вибір оптимального значення співвідношення реагентів в конверсійному процесі отримання калійної селітри в заданому температурному інтервалі як максимуму на кривій залежності виходу продукту від величини ($KCl : NaNO_3$).

Методика дослідження розчинності в складних системах

Візуально-політермічний метод у своїй експериментальній частині складається в спостереженні за появою перших кристалів при охолодженні розчину і зникненні останніх кристалів при нагріванні. Одночасно фіксується відповідні температури.

Для визначення дійсного значення температури кристалізації необхідно досить повільно наближатися до шуканої точки, так як багато розчинів схильні до переохолодження або сповільненого розчинення кристалів. Оскільки зазначені властивості специфічні для різних розчинів, швидкість нагріву або охолодження повинна бути різною в залежності від досліджуваної системи, і визначається дослідним шляхом. У всіх випадках вона повинна бути достатньо малою, щоб забезпечити рівновагу між твердою і рідкою фазами. Тільки в цьому випадку різниця між температурами появи і зникнення твердої фази буде мінімальною, що, власне, і визначає якість проведеного експерименту.

Зазначеним вимогам може відповідати установка, яка не володіє тепловою інерційністю, легко регульована по швидкості охолодження і нагріву.

На рис. 2.2 зображена установка, запропонована нами, випробувана і застосована в даній роботі при вивченні розчинності систем візуально-політермічним методом [109]. Посудину 1, в якій знаходиться досліджуваний розчин, має на зовнішній поверхні прозору напівпровідникову плівку з оксидів олова, нанесену за методикою, описаною А. Я. Кузнецовим [55]. У верхній частині посудини 1 на плівку вжигаются срібні електроди 4 шляхом відновлення срібла з Ag_2CO_3 .

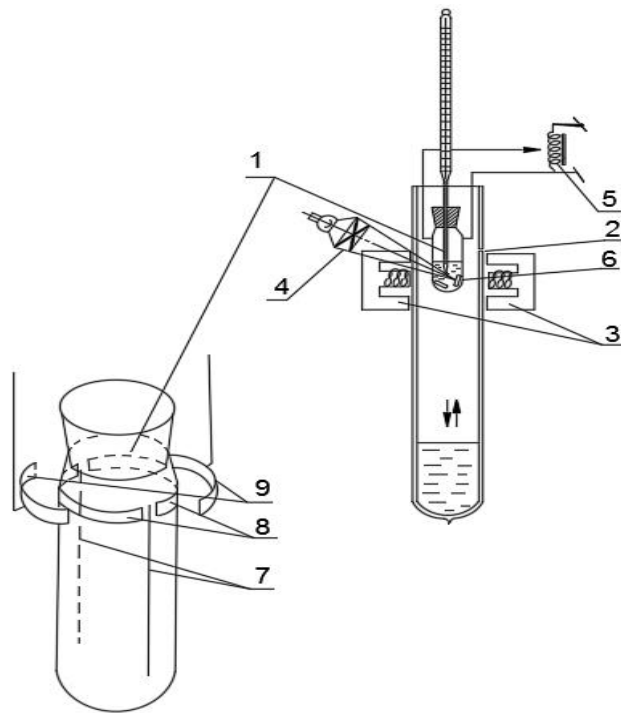


Рис. 2.2. Установа для дослідження розчинності візуально – політермічним методом

1 – посудина з досліджуванним розчином; 2 – посудина Дьюара; 3 – електромагніти; 4 – освітлювач; 5 – ЛАТР; 6 – мішалки; 7 – смуги; 8 – електроди; 9 – провідники.

На електроди накладають смужки мідної фольги 3 з припаяними до них провідниками, які закріплюються на посудині 1 за допомогою тefлонової стрічки. Для запобігання короткого замикання вздовж циліндричної частини посудини 1 прошкрябані дві вертикальні смуги 5, що проходять між електродами 4. У деяких випадках посудина 1 містилася в скляну муфту.

У цьому випадку напівпровідникова плівка наносилася на зовнішню поверхню муфти.

Напруга від мережі подається на плівку через ЛАТР 6, що дозволяє в широких межах регулювати швидкість нагріву. Посудина 1 міститься в дьюар з прозорими (непосрібляними) стінками, заповнена приблизно на 1/3 частину рідким азотом або іншим хладагентом. Дьюар 7 легко переміщається щодо нерухомої посудини 1, і, завдяки цьому, можна змінити швидкість охолодження розчину.

Таким чином, наявні джерела тепла і холоду, які дозволяють регулювати швидкість нагріву або охолодження розчину і, в разі необхідності, витримувати його при постійній температурі.

Дослід проводиться наступним чином. В посудину 1 заливається досліджуваний розчин, потім вона закривається щільно пробкою з вбудованим термометром або термопарою. Необхідно стежити, щоб кулька термометра або спай термопари були повністю занурені в розчин. Для перемішування розчину зовні дьюара встановлені два електромагніти 9, які включаються поперемінно за допомогою реле (на схемі не показано); в розчині знаходяться відкриті поліхлорвінілом сталеві мішалки 8. Збоку дьюара розміщений освітлювач 2 з

вузьким пучком світла, направленим у розчин, що полегшує спостереження за появою кристалів, особливо якщо вони дрібнодисперсні.

На цій установці проводилося визначення температур кристалізації від -100° до $+250^{\circ}$. Природно, при високих температурах відпадає потреба в хладоагенті.

З метою точності розробленої візуально-політермічної методики були проведені серії дослідів з визначенням температури кристалізації трьох розчинів, склад яких вказано в таблиці 2.2. Дані по температурам кристалізації, отримані в кожному досліді, зведені в таблицю 2.1.

Таблиця 2.1

Номер спостереження	Найменування розчину		
	К	L	М
1	+10,2	-6,3	+5,2
2	+10,3	-6,3	+5,0
3	+10,4	-6,4	+5,0
4	+10,5	-6,4	+4,8
5	+10,2	-6,4	+5,1
6	+10,3	-6,5	+5,1
7	+10,4	-6,6	+5,4
8	+10,3	-6,6	+5,0
9	+10,1	-6,5	+5,3
10	+10,2	-6,4	+5,3
$\sum t$	103,1	-64,5	+51,2
$\sum t^2$	1063,13	416,13	262,44
n	10	10	10

У нижніх рядках таблиці 2 вказані результати під результати сум кожної колонки, сум квадратів цих даних, а також число дослідів у кожній серії (число даних в колонці).

Ці числа потрібні для обчислення середньоквадратичних відхилень (дисперсій) за формулою (2.1):

$$S^2 = \frac{1}{f} \left[\sum t^2 - \frac{(\sum t)^2}{n} \right] \quad (2.1)$$

де n - число спостережень в кожній серії дослідів;

$f = (n - 1)$ - число ступенів свободи дисперсії.

Значення обчислень дисперсій для кожного розчину вказані в таблиці 2.

Таблиця 2.2

Найменування розчину	Склад, вага. %	Температура кристалізації, $^{\circ}\text{C}$		Рівноважна тверда фаза
		За вимірами		

	CO(NH ₂) ₂	(NH ₄) ₂ CO	H ₂ O	t _{ср}	S ²	За літературним и даними	
К	46,0	0	54,0	+10,3 1	0,018 9	+10,47	CO(NH ₂) ₂
L	22,0	0	78,0	-6,45	0,011 7	-6,7	лід
М	0	42,0	58,0	+5,12	0,033 9	+4,9	(NH ₄) ₂ CO ₃ ·H ₂ O

Як видно з цієї таблиці дисперсія максимальна для розчину М і мінімальна для розчину L. Можна було припустити, що відмінність дисперсії пояснюється тим, що рівноважними твердими фазами в розглянутих розчинах є сечовина, лід і моногідрат карбонату амонію, які володіють різною швидкістю розчинення і росту кристалів, а також різною їх формою і розмірами.

З метою перевірки цього припущення було проведено порівняння отриманих дисперсій за законами математичної статистики. Для порівняння декількох дисперсій, що володіють однаковими ступенями свободи, може бути застосований *F*-критерій. При цьому потрібно порівняти тільки максимальну і мінімальну дисперсію. У нашому випадку:

$$F = \frac{S_M^2}{S_L^2} = \frac{0,0333}{0,0117} = 2,68 \quad (2.2)$$

Табличне значення *F*-критерію [6] прихилене до ймовірності в 0,95 при 9 ступенях свободи S_M^2 і 9 ступенях свободи S_L^2 дорівнює $F = 3,18$.

Так отримане значення $F = 2,68$ менше табличного, можна зробити висновок, що розглянуті вибіркові дисперсії належать до однієї і тієї ж генеральної дисперсії, тобто точність результатів вимірювання температур кристалізації не залежить від виду твердої фази, що є свідченням об'єктивності візуально-політермічної методики.

Тому для оцінки генеральної дисперсії (σ^2) можуть бути використані всі 30 вимірів. В якості оцінки σ^2 потрібно взяти середнєарифметичну дисперсію:

$$S^2 = \frac{S_K^2 + S_L^2 + S_M^2}{3} = \frac{0,0189 + 0,0117 + 0,0333}{3} = 0,0213 \quad (2.3)$$

Цій дисперсії відповідають 27 ступенів свободи, в силу чого можна вважати, що $\sigma^2 = S^2$ [34].

У подальших дослідженнях при вивченні багатоконпонентних систем зазвичай проводилося по три вимірювання температури кристалізації для кожного з розчинів, що відповідають складу. В якості температури кристалізації приймалося середнє значення трьох вимірів.

Для характеристики, виникаючої при цьому помилці, може служити довірчий інтервал $\Delta T_{ср}$, розрахований за формулою:

$$T_{cp} = \pm \frac{T(P, f) \cdot \sqrt{\sigma^2}}{\sqrt{n}} = \frac{4,3 \cdot \sqrt{0,0213}}{\sqrt{3}} = 0,36 \approx 0,4^\circ \quad (2.4)$$

де $T(P, f) = 4,3$ - табличне значення T -критерію [3,5] для ймовірності $P = 0,95$ і числа ступенів свободи $f = 3-1 = 2$.

Таким чином, створена нова установка для вивчення розчинності візуально-політермічним методом, що дає можливість визначати температуру кристалізації з точністю до $0,5^\circ$.

Приклад виконання експериментальної частини

Як приклад розглянемо визначення (перевірку) температури кристалізації розчину в вузловій точці 3 циклічного процесу, відображеного на рис. 2.2. За квадратною діаграмою визначаємо еквівалент-індекси компонентів сольової маси розчину: $X=0,28$; $Y=0,62$. Відповідне значення $W=3,3$ знаходимо по водній проекції.

Як видно з рис. 2.2, точка 3 розташована в площині двох потрійних підсистем: $\text{NaCl} - \text{NaNO}_3 - \text{KCl}$ і $\text{NaCl} - \text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$. Відповідно до цього сольовий склад можна уявити в двох варіантах:

Таблиця 2.3 — 1-ий варіант: підсистема $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{NaNO}_3$:

Компонент	N, моль	m, г	W, %
KCl	0,28	20,87	26,3
NaCl	0,1	5,84	7,4
NaNO ₃	0,62	52,7	66,3
Всього	1	79,4	100

Таблиця 2.4 — 2-ий варіант: підсистема $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{NaCl}$:

Компонент	N, моль	m, г	W, %
KNO ₃	0,28	28,3	35,6
NaNO ₃	0,34	28,9	36,4
NaCl	0,38	22,2	28
Всього	1	79,4	100

Порядок проведення експерименту.

У посудину з досліджуваним розчином, рис. 2.2 поміщають 10 г суміші солей, розраховану по вар. 1, додають поступово, через кожні 2.5% воду і визначають температуру розчинення, як описано в методиці. За отриманими даними будують політерму розчинності, по якій визначають величину W . Дослід повторюють з сольовою масою розчину, розрахованою за другим варіантом. Порівнюють результати, які повинні показати однакові значення W .

2.2 УТИЛІЗАЦІЯ ВІДХОДІВ ШЛЯХОМ КОНВЕРСІЇ НЕРОЗЧИННИХ МІНЕРАЛІВ У РОЗЧИНІ

Мета роботи:

- Практичне вивчення методики дослідження та контролю за процесом конверсії фосфогіпсу на лабораторній установці
- Вивчення впливу на ступінь конверсії норми розчину карбонату амонію, його концентрації, температури, часу протікання процесу конверсії.

2.1.1 Опис лабораторної установки

Вивчення процесу конверсії фосфогіпсу розчинами карбоната амонію проводять на лабораторній установці періодичної дії, схема якої представлена на рис. 2.3.

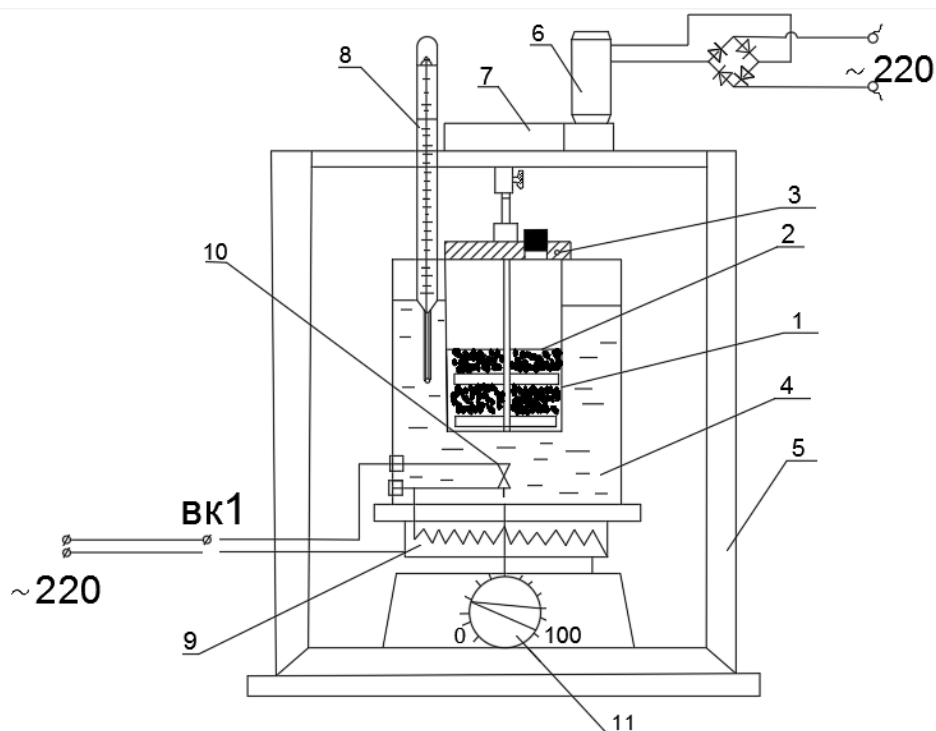


Рис.2.3. Лабораторний реактор конверсії фосфогіпсу

1 – реактор, 2 – мішалка, 3 – кришка реактора з отвором для завантаження сировини, 4 – баня-термостат, 5 – каркас, 6 – електродвигун, 7 – редуктор, 8 – термометр, 9 – електронагрівач, 10 – регулятор температури (біметалічна пластина), 11 – датчик температури.

Установка включає реактор із нержавіючої сталі 1, ємністю 250 см³. Реактор розміщений у водній бані-термостаті 4, у якій автоматично підтримується задана температура за допомогою електронагрівача 9 та реле 10 з точністю 0,5°C. Контроль температури здійснюється за допомогою термометра 8. Реактор забезпечений мішалкою 2 з регульованою частотою обертання за допомогою мотор-редуктора 6-7. Ввод реагентів здійснюється через отвір у кришці реактора 3.

2.1.2 Підготовка сировини

Фосфогіпс. В роботі використовують промислові зразки фосфогіпсу, утвореному в дигідратному режимі одержання екстракційної фосфорної кислоти [6]. Властивості та середній склад такого фосфогіпсу (у перерахунку на зневожену речовину) розглянуті вище, див. розд. 1.1.

Для одержання відтворюваних результатів та полегшення дозування промисловий фосфогіпс довідмивають від фосфорної кислоти і сушать. З цією метою його репульпують у воді, відокремлюють на фільтрі і промивають до відсутності кислотності у фільтраті (по індикатору). Сушку проводять при 50-60°C до практичної відсутності гігроскопічної вологи (остаточний вміст $F_{\text{гір}} = 1-1,5\%$).

В промитому і висушеному фосфогіпсі визначають вміст SO_3 , вміст загальної $F_{\text{заг}}$ і кристалізаційної $F_{\text{крист}}$ води по методикам, приведеним у додатках 6.1 і 6.2. По аналітичним показникам розраховують вміст основної речовини у фосфогіпсі.

Приклад. У результаті аналізу фосфогіпсу одержано: $\text{SO}_3=44,6\%$; $F_{\text{крист}} = 20,1\%$; $F_{\text{заг}} = 21,6\%$.

Вміст дигідрата сульфата кальцію розраховуємо

$$\text{по } \text{SO}_3 \quad C_{\text{с.к.}} = \frac{44,6 \cdot 172}{80} = 95,9 \%,$$

$$\text{або по } F_{\text{крист}} \quad C_{\text{с.к.}} = \frac{20,1 \cdot 172}{36} = 96,1 \%,$$

$$\text{середнє} \quad C_{\text{с.к.}} = 96,0 \%$$

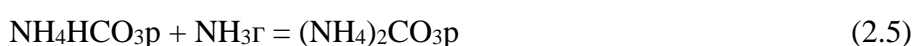
Вміст гігроскопічної вологи $F_{\text{гір}} = 21,6 - 20,1 = 1,5 \%$.

Вміст домішок находимо по різниці до 100 %:

$$C_{\text{дом}} = 100 - (96 + 1,5) = 2,5 \%$$

Розчини $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Розчин карбоната амонію потрібної концентрації можна приготувати шляхом сумісної абсорбції аміаку і діоксида вуглецю водним розчином, потрібно тому, як це здійснюють в промисловій схемі за реакцією (1.12).

В лабораторних умовах з цією метою зручніше використовувати вуглеамонійну сіль (ВАС), яка представляє собою продукт, який складається в основному із гідрокарбоната амонію NH_4HCO_3 з домішками інших вуглекислих солей амонію (ГОСТ 9325-79). При насиченні розчину ВАС аміаком гідрокарбонат перетворюється в карбонат амонію



Приклад. Потрібно одержати 1000 г 53%-го розчину $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.
 Вихідні речовини: ВАС, дистилірована вода, газоподібний аміак.
 Склад ВАС: 20,6% NH_3 ; 53,5% CO_2 ; решта - H_2O .

Розв'язок: В 1000г 53%-го розчину $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ міститься:

$\text{NH}_3 = 1000 \cdot 0.53 \cdot (2 \cdot 17 / 96) =$	187,7 г	18,8 %
$\text{CO}_2 = 1000 \cdot 0.53 \cdot (44 / 96) =$	242,9 г	24,3 %
$\text{H}_2\text{O} = 1000 \cdot 0.53 \cdot (18 / 96) + 1000 \cdot 0.47 = 569.4$	г	56,9 %
	1000 г	100 %

Для одержання цього розчину необхідно взяти ВАС (знаходимо по CO_2):

$$\text{ВАС} = 242,9 \cdot 100 / 53,5 = 454,0 \text{ г.}$$

З такою кількістю ВАС приходять

$$\begin{aligned} \text{NH}_3 &= (454 / 100) \cdot 20,6 = 93,5 \text{ г.} \\ \text{H}_2\text{O} &= 454 - (242,9 + 93,5) = 117,6 \text{ г.} \end{aligned}$$

Недостатню кількість води і газоподібного аміаку знаходимо по різницях

$$\begin{aligned} \text{NH}_3 &= 187,7 - 93,5 = 94,2 \text{ г.} \\ \text{H}_2\text{O} &= 569,4 - 117,6 = 451,8 \text{ г.} \end{aligned}$$

Відповідь: Для одержання 1000г 53%-го розчину $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ необхідно взяти
 $\text{ВАС} = 454,0$ г.
 $\text{NH}_3 = 94,2$ г.
 $\text{H}_2\text{O} = 451,8$ г,

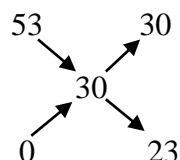
Приготування розчину ведуть на установці рис.2. 4.

В колбу 1 поміщають розрахункові кількості ВАС (454 г) і дистилірованої води (451,8 г). Потім в колбу через барботер подають аміак із балона 3, установлюють за допомогою редуктора 4 помірні його витрати, так щоб можна було розпізнавати окремі бульбашки, слідкують за поступовим розчиненням кристалів гідрокарбонату амонію. Теплоту абсорбції аміаку відводять за допомогою проточної води, так щоб температура не перевищувала 40-45°C. Кількість поглинутого аміаку в ході процесу орієнтовано оцінюють по установленим витратам 5 і продовжуваності насичення. У готовому розчині карбоната амонію визначають вміст NH_3 і CO_2 методом потенціометричного титрування, (див. додаток 6.3.). При необхідності розчин коригують. Для подальшого об'ємного дозування розчину визначають його густину за допомогою ареометра або пікнометра.

Вказівка. Підготовка сировини представляє собою окрему самостійну роботу і проводиться при необхідності по завданню викладача. Звичайно використовується заздалегідь підготовлений фосфогіпс з відомим вмістом $\%SO_3$ і концентрований розчин сульфата амонію, який розбавляють водою для одержання розчину потрібної концентрації.

Приклад. В якому співвідношенні потрібно змішати 53%-ий розчин карбонату амонію і воду для приготування 30%-го розчину $(NH_4)_2CO_3$?

Згідно «правила хреста»



щоб розбавити 53%-ий розчин до 30%-го, на 30 мас. частин розчину потрібно 23 мас. частин води.

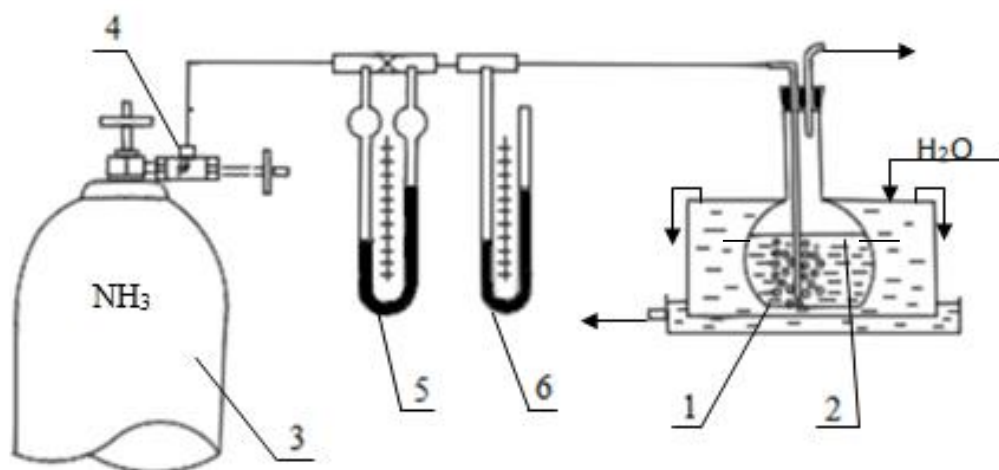


Рис.2.4. Одержання розчинів карбоната амонію

1 – колба з розчином, 2 – охолоджувана ванна, 3 – балон з аміаком, 4 – редуктор, 5 – витратомір, 6 – манометр.

2.1.3 Розрахунок витрат реагентів

Кількість реагентів в натурі визначають по відомому складу підготовленої сировини і заданій практичній нормі карбоната амонію.

Приклад. Конверсію фосфогіпсу, вміщуючого 44,7 % SO_3 , ведуть 30%-им розчином карбоната амонію при нормі $N_{пр} = 110\%$ від стехіометрії. Розрахувати кількість розчину, яку необхідно взяти на 25 г фосфогіпсу.

Розрахунок:

Стехіометрична норма

$$N_{\text{ст}} = 1,2 \cdot 44,7 = 53,64 \text{ г } (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 / 100 \text{ г фг.}$$

Практична норма

$$N_{\text{пр}} = 53,44 \cdot 1,1 = 59,0 \text{ г } (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 / 100 \text{ г фг.}$$

Кількість 30%-го розчину карбоната амонію в натурі на 100 г фосфогіпсу

$$R_{\text{к.а.}} = (59 / 30) \cdot 100 = 196,7 \text{ г р-ну к. а.} / 100 \text{ г фг,}$$

або

$$V_{\text{к.а.}} = 196,7 / 1,08 = 182,1 \text{ см}^3 \text{ р-ну к.а.} / 100 \text{ г фг,}$$

де 1,08 - густина розчину, г/см³.

Кількість 30%-го розчину карбоната амонію в натурі на 25 г фосфогіпсу

$$R_{\text{к.а.}} = (196,7 / 100) \cdot 25 = 49,2 \text{ г,}$$

або

$$V_{\text{к.а.}} = 49,2 / 1,08 = 45,6 \text{ см}^3.$$

2.1.4 Порядок виконання роботи

Беруть наважку фосфогіпсу $G_{\text{фг}}$ (25 або 50 г) на технічних терезах в фарфорову чашку, необхідну кількість карбонатного розчину $R_{\text{к.а.}}$ поміщають в мірний циліндр (по об'єму $V_{\text{к.а.}}$).

Реагенти подають в реактор у слідуєчому порядку. На початку вводять відмірений розчин, включають мішалку і нагрів термостата. Після досягнення температури досліду поступово на протязі 1-2 хв при працюючій мішалці дозують приготовлену наважку фосфогіпсу. Це попереджує утворення грудок та забезпечує однорідність пульпи. Через визначений проміжок часу (15-20 хв) мішалку зупиняють і пульпу беруть на аналіз для визначення коефіцієнта конверсії. Із-за труднощів при відборі представницької проби, для одержання достовірних результатів на аналіз беруть весь вміст реактора. Для цього пульпу кількісно переносять у фарфорову чашу і відфільтровують під вакуумом (див. рис. 2.4). Осад на фільтрі промивають невеликими порціями води від окклюзованого розчину, вміщуючого сульфат і карбонат амонію (до нейтральної реакції). Фільтрат і промивну воду збирають в мірну колбу на 250 см³, доводять до позначки дистилірованою водою, старанно перемішують. Осад з фільтру, вміщуючий CaCO_3 , непрореагований $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і домішки, сушать при 80-100°C до постійної маси і зважують.

2.1.5 Обробка результатів

Коефіцієнт конверсії можна визначити двома способами:

Ваговим методом (див. додаток 1) визначають вміст $\text{SO}_3\text{р}$ у вигляді $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ у фільтраті і вміст $\text{SO}_3\text{нр}$ у вигляді $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в осаді, в г.

Загальний вміст сульфатів:

$$SO_{3\text{заг}} = (SO_{3\text{р}} + SO_{3\text{нр}}), \text{ г} \quad (2.6)$$

Коефіцієнт конверсії

$$K_{\text{конв}} = \frac{SO_{3\text{р}}}{SO_{3\text{заг}}} \cdot 100, \% \quad (2.7)$$

Цей метод, незважаючи на високу точність визначення сульфатів, довгий та клопіткий. Тому такий аналіз проводиться періодично в якості контрольного.

В спрощеному методі визначають вміст тільки водорозчинних сульфатів. Мірною піпеткою із колби відбирають аліквотну кількість розчину (звичайно 50 см³), переносять у попередньо зважену на аналітичних терезах фарфорову чашку і випарюють на пісковій бані. При цьому карбонат амонію розкладається, NH₃ і CO₂ виділяються разом з парами води. Виділені кристали сульфата амонію сушать до постійної маси. Масу кристалів визначають по привіску чашки.

Кількість водорозчинних сульфатів у перерахунку на SO₃

$$SO_{3\text{вр}} = \frac{a \cdot 80 \cdot 250}{132 \cdot 50}, \text{ г} \quad (2.8)$$

де а - привіска чашки, г.

Загальна кількість сульфатів у перерахунку на SO₃ знаходять, знаючи наважку фосфогіпсу, введеного в реактор:

$$SO_{3\text{заг}} = \frac{G_{\text{фг}} \cdot \%SO_{3\text{фг}}}{100}, \text{ г} \quad (2.5)$$

Коефіцієнт конверсії розраховують за формулою (2.3)

$$K_{\text{конв}} = (SO_{3\text{вр}} / SO_{3\text{заг}}) \cdot 100\%.$$

Співвідношення Р:Т в пульпі знаходять із матеріального балансу:

- кількість твердої фази Т дорівнює масі висушеного осаду, г
- кількість рідкої фази Р визначають по різниці між масою введених в реактор реагентів (фосфогіпс + розчин к.а.) і масою осаду:

$$P = (G_{\text{фг}} + R_{\text{к.а.}}) - T, \text{ г}$$

Одержані результати заносять до табл. 2.5.

$N_{\text{пр}} = \%$; $C_{\text{к.а.}} = \%$; $t = \text{°C}$; $\tau_{\text{конв}} = \text{сек}$;

Одержавши значення $K_{\text{конв}}$, розраховують повний матеріальний баланс реакторного процесу (див. нище розд. 2.2.4.1).

Таблиця 2.5 — Технологічні показники процесу конверсії фосфогіпсу

Фосфогіпс		Норма к.а. г/100 г фг		К-ть р-ну в натурі, г		Пульпа, г					K _{конв} %
наважка, г	%SO ₃ фг	N _{ст}	N _{пр}	на 100г фг	на 25 г фг	P	T	P:T	SO ₃ вр	SO ₃ заг	

Слідуючі досліді проводять при тих же значеннях N_{пр}, C_{к.а.} и t, проте збільшуючи продовжуваність τ_{конв} кожного послідуемого досліді . Рекомендована продовжуваність від початку досліді τ_{конв} = 15, 30, 45, 60, 90 хв. Одержані дані обробляють графічно у вигляді кінетичної кривої K_{конв} = f(τ_{конв}) і визначають час, достатній для практично повного завершення реакції (K_{конв} = 95-97 %). По результатам аналізу готової пульпи (в останньому досліді) розраховують карбонатне число, як відношення маси сухої фосфокрейді до маси сухого фосфогіпсу в наважці

$$k = \frac{T \cdot 100}{25 \cdot (100 - F_{ггп})} \quad (2.9)$$

Аналогічно проводять і обробляють нові серії дослідів, змінюючи технологічні параметри в слідуючих межах: N_{пр} = 100...130 %, C_{к.а.} = 20...40 %, t = 30...50°C. Результати використовують для обґрунтування раціонального режиму процесу конверсії.

2.3 ТЕРМІЧНЕ РОЗКЛАДАННЯ СОЛЕЙ

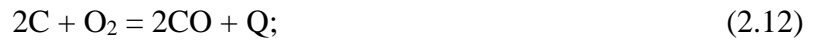
Короткі відомості про процес. Вапно є в'язкою речовиною, що складається в основному з окису кальцію CaO. Чисте вапно (продукт білого кольору) малорозчинне у воді (0,13% при 20°C); з підвищенням температури розчинність падає; t плав.=2585°C; при взаємодії CaO з водою утворюється гідрат окису кальцію Ca(OH)₂. Водний розчин вапна (вапняна вода) володіє лужними властивостями. Одержують вапно випаленням вапняку або крейді у вапняно-випалювальних печах (шахтних або обертових).

Випал вапняку належить до типових високотемпературних процесів. Загальна швидкість випалювання карбонатної сировини, як і для інших високотемпературних процесів випалу при температурах вище 600°C лімітується дифузійними стадіями процесу, підведенням реагентів та відведенням продуктів із зони реакції. Дисоціація вапняку протікає по ендотермічній реакції:



Розкладання починається при температурах близько 600°C і прийнятних швидкостей досягає при 900°C, коли парціальний тиск стає рівним 1 атм (рис.2.5). Однак, у виробничих умовах, у зв'язку з поганою теплопровідністю утворюється дуже пористий CaO, процес ведуть при 1000-1200°C. Паливом служать кокс, антрацит і тонкі сорти кам'яного вугілля.

Під час випалу поряд з основною реакцією дисоціації вапняку протікає екзотермічні реакції горіння вугілля з утворенням окису і двоокису вуглецю:



Створення оптимального температурного режиму по зонам вапняно-обпалювальної печі забезпечує найбільш повне використання тепла і зменшення витрати палива.

Крім температури, час процесу випалу вапняку залежить від розміру шматків (рис. 2.6).

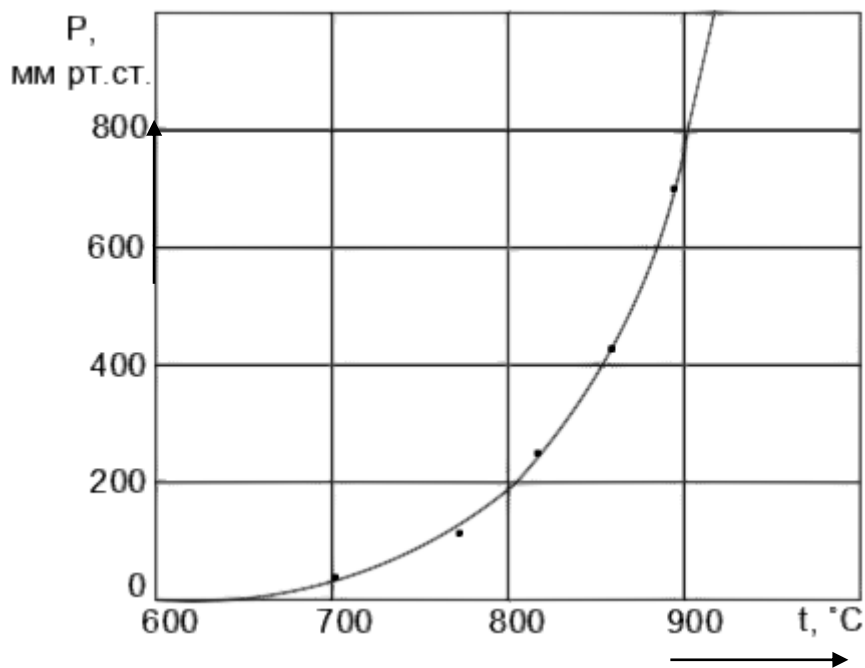


Рис. 2.5. Залежність парціального тиску CO₂ від температури

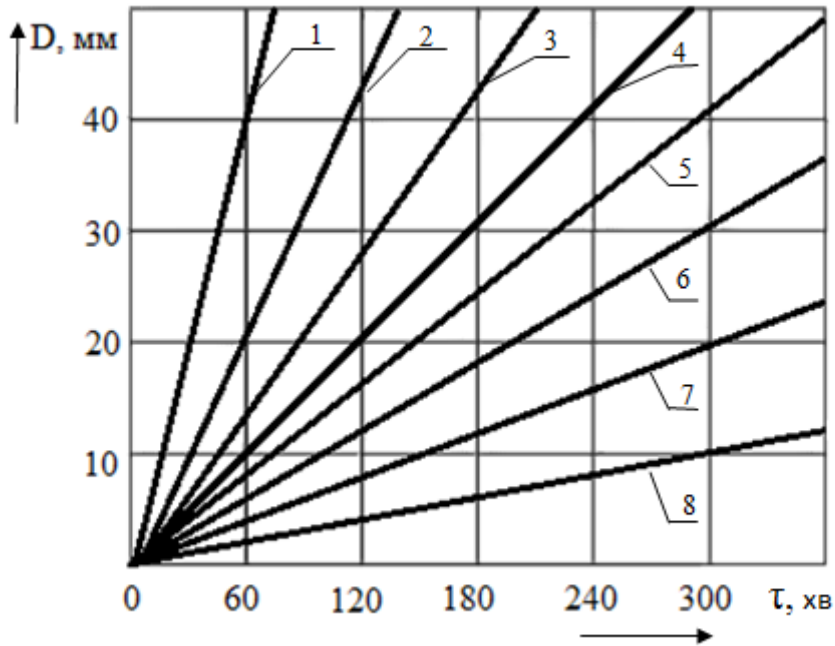


Рис. 2.6. Залежність часу випалу від розмірів шматків вапна і температури.

1. $t = 800^\circ$; 2. $t = 850^\circ$; 3. $t = 900^\circ$; 4. $t = 950^\circ$; 5. $t = 1000^\circ$; 6. $t = 1100^\circ$; 7. $t = 1150^\circ$.

Гашене вапно (пушонка) є продуктом гасіння комового вапна водою з реакції, що супроводжується виділенням значної кількості тепла:



Процес гасіння досить тривалий, так як малорозчинний гідрат окису кальцію, що утворився, оболікає шматки вапна і ускладнює доступ води до непрореагуючих шарів.

Основною характеристикою процесу випалу вапняку (для випадку випалу вапняків в лабораторних умовах) є кількість утворюючого активного CaO, вираженого в % до маси наважки, взятої на аналіз:

$$B_{\text{CaO}} = \frac{x \cdot N \cdot \alpha \cdot 0,028 \cdot 100}{\alpha} \%, \quad (2.16)$$

Мета роботи.

1. З'ясувати вплив на величину B_{CaO} наступних параметрів:

- а) температуру, при якій протікає процес, в межах $t=600 \div 1000^\circ\text{C}$;
- б) розмірів шматків вапняку в межах $D=0,5 \div 7$ мм;
- в) тривалості випалу $=15 \div 75$ хв.

2. Визначити оптимальний режим протікання процесу випалу за рахунок підбору найкращих значень температури, розміру шматків вапняку і часу випалу, що забезпечують

максимальний вміст активної СаО в наважках після випалу, тобто максимальне значення V_{CaO} .

Методика проведення роботи і аналізу [6]. Випал вапняку в лабораторних умовах здійснюється в муфельній печі. Задана температура процесу підтримується автоматично.

Вапняк, певного гранулометричного складу висипають в шамотні тиглі і встановлюють в муфельну піч. Піч включають і після досягнення заданої температури витримують вапняк в печі необхідний час. Після закінчення зазначеного строку тигель виймають з печі, вміст його висипають на керамічну підставку і дають вапну охолонути. Залишати вапно на повітрі надовго не можна, так як він поглинає вологу і CO_2 , що спотворює результати аналізів.

Для визначення вмісту у вапні активної СаО (ваг.%) відбирають наважку вапна близько 5 г, подрібнюють у ступці до отримання тонкого порошку і беруть на аналітичних терезах наважку 0,75 г. Наважку поміщають у конічну колбу місткістю 300-400 мл, вливають в неї 150 мл попередньо прокип'яченої дистильованої води. Колбу накривають годинниковим склом і нагрівають протягом 10 хвилин на електроплитці. Дають колбі охолонути, додають 2 краплі індикатора фенолфталеїну і титрують розчином НСІ. Титрування закінчують, якщо після 5 хвилинної витримки забарвлення не з'являється знову. Кислоту слід доливати по краплях і повільно. Кількість СаО (у ваг.%) визначають за формулою (7).

Аналогічні досліди роблять з наважками вапняку різного гранулометричного складу, при різному часі прожарювання і температурах процесу.

Пуск і робота на установці.

1. Роздрібнити вапняк, приготувати проби необхідного гранулометричного складу і заповнити тиглі.
2. Встановити тиглі і муфельну піч.
3. Перевірити роботу приладу автоматичного контролю температури. Встановити задатчик регулятора на необхідну температуру.
4. Провести випал вапняку. Тиглі з печі виймати обережно довгими металевими щипцями на азбестову підставку.

В даній роботі слід розглянути наступні фактори:

- 1) температура процесу - t , °С;
- 2) розміри шматків вапняку - D , мм;
- 3) тривалість випалу - τ , хв.

Таким чином, завдання полягає в тому, щоб встановити зв'язок між факторами t , D та τ параметром оптимізації V_{CaO} . Іншими словами ми хочемо провести експерименти, щоб отримати інформацію про функції $V_{CaO} = f(t, D, \tau)$.

Перш ніж приступити до вирішення цього завдання необхідно визначити помилку експерименту (див. гл. 1, розділ 2). Для визначення помилки експерименту - S_y (відтворюваності результатів) слід провести кілька паралельних дослідів при значеннях факторів, що відповідають основному (нульовому) рівню.

Підготуйте таблицю. Узгодьте її з викладачем. Проведіть досліді. Оцініть помилку - S_y .

Далі слід приступити до складання матриці планування (див. гл. 1, розділ 3).

Складіть матрицю планування в кодованих значеннях для одержання лінійної моделі. Узгодьте її з викладачем. Приступайте до реалізації плану (див. гл. 1, розділ 4).

Далі необхідно за результатами дослідів обчислити коефіцієнти лінійної моделі і перевірити адекватність (див. гл. 1, розділ 5).

Наступним етапом є пошук оптимальних умов протікання процесу. Для цієї мети слід провести круте сходження (див. гл. 1, розділ 6).

Підготуйте таблицю крутого сходження. Узгодьте з викладачем. Приступайте до експериментів.

Кроки в напрямку градієнта слід здійснювати до тих пір, поки величина V_{CaO} не перестане збільшуватися або ж поки який-небудь фактор досягне обмеження.

Подальше вивчення області, в якій лежить точка оптимуму в цій роботі не розглядається.

Зміст звіту.

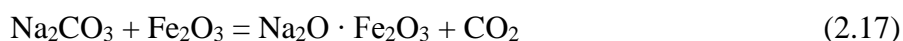
1. Опис фізико-хімічних основ процесу випалу вапняку.
2. Опис технологічної схеми.
3. Опис методик експерименту.
4. Таблиці експериментальних даних, отриманих на лабораторній установці.
5. Графіки, що відображають залежність виходу V_{CaO} при різних значеннях факторів, що впливають на процес.
6. Розрахунок помилки експерименту.
7. Розрахунок коефіцієнтів лінійної математичної моделі процесу.
8. Результати перевірки адекватності моделі.
9. Значення факторів, що відповідають максимальному значенню V_{CaO} .
10. Висновки (див. гл. 1, розділ 7).

2.4 СПІКАННЯ СОЛЕЙ ТА ОКСИДІВ

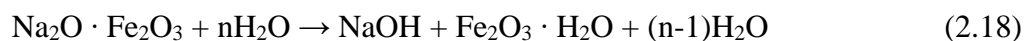
Короткі відомості про процес. Їдкі луги (кальцинована сода, їдкий натр, їдкий калій) застосовуються майже у всіх галузях народного господарства: в хімічній промисловості для одержання солей і багатьох мінеральних добрив; в металургії - для виробництва алюмінію; в скляній промисловості для виробництва скла, кристалю; в нафтовій промисловості для очищення нафтопродуктів; в миловарінні; в жировій промисловості - для очищення рослинних масел.

Їдкий натр отримують в промисловості електрохімічним і хімічним способами. Хімічних способів виробництва натру існує два: вапняний і феритний. Вихідним продуктом для обох способів є кальцинована сода. У даній роботі розглядається феритний спосіб отримання їдкого натру.

Суху кальциновану соду (або суміш, що складається на 50% кальцинованої соди і 50% сирого бікарбонату) змішують з подрібненим окисом заліза в певних співвідношеннях (1:1, 1:2, 1:3) і прожарюють в горизонтальних обертових печах при температурі близько 1000 °С, при цьому утворюється плав - ферит натрію:



При дії гарячої води ферит розкладається з утворенням розчину NaOH і окису заліза:



Новоутворений окис заліза відокремлюється від розчину і в виробничих умовах знову повертається в процес.

Технологічний процес отримання NaOH на лабораторній установці по феритному способу складається з наступних операцій:

1. Підготовки шихти (змішування окису заліза і соди).
2. Прожаренні шихти для отримання фериту.
3. Розкладання фериту гарячою водою з утворенням розчину їдкого натру.

Основною характеристикою процесу отримання їдкого натру феритним способом є ступінь каустифікації, тобто вихід їдкого натру в % до суми NaOH і Na₂CO₃ в розчині.

Мета роботи:

1. Вивчити кінетику процесу;
2. З'ясувати вплив на ступінь каустифікації - *K* наступних параметрів:
 - а) температури, при якій протікає процес, в межах 700...900 °С;
 - б) складу шихти, тобто молярного співвідношення Fe₂O₃:Na₂CO₃ в межах *M* = 1:1 до 3:1;
 - в) додати NaCl в шихту в межах *D* = 1...2% ваг.
3. Знайти оптимальний режим протікання процесу каустифікації за рахунок підбору найкращих значень температури, складу шихти і величини добавки, що забезпечують максимальну ступінь каустифікації - *K*.

Опис лабораторної установки

Установка (рис. 2.7) складається на циліндричній печі (1), в яку поміщена реакційна трубка (2). Піч обігрівается електричним струмом від мережі. Системи калій-апарати (3) служать для поглинання CO₂, що утворюється в процесі випалу. Триходовий кран (5) і

двоходові крани (6) використовуються для перемикавання подачі CO_2 від однієї пари поглиначів (3) на іншу. Аспіратор (8) служить для створення невеликого вакууму в системі, необхідного для протягування CO_2 через неї. Вимірювання температури в печі здійснюється термопарою (4), підключеної до потенціометра (7), за допомогою якого здійснюється контроль і регулювання температури в печі.

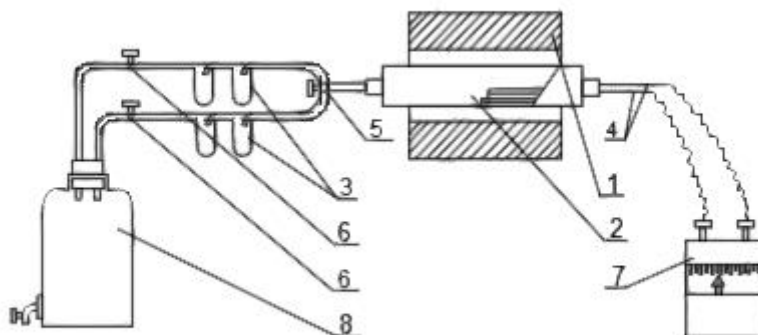


Рис.2.7. Установка для отримання їдкою натру феритним способом

1 – циліндрична піч, 2 – реакційна трубка, 3 – поглиначі, 4 – термопара, 5 – триходовий кран, 6 – двоходовий кран, 7 – потенціометр, 8 – аспіратор.

Методика проведення експерименту

Кожний дослід проводиться протягом години. За даними, отриманими при зважуванні калій-апаратів (зважування проводиться кожні 15 хв), судять про кінетику процесу.

Після закінчення досліду човник з феритом видаляють з печі і поміщають в ексикатор для охолодження. Вилуговування окису роблять у такий спосіб. Вміст човника переносять в сухий стакан ємністю 200 мл. Якщо спік важко витягти з човника, поміщають в стакан човник зі спеком. Попередньо в іншому стакані або колбі підігривають до кипіння 200-250 мл дистильованої води. У склянку з феритом вливають приблизно 50 мл гарячої води і протягом декількох хвилин масу перемішують скляною паличкою. Після цього розчин підігривають до початку кипіння на електричній плитці. Вилуговування фериту в зазначеній кількості води здійснюється в цілому близько 10 хв. Потім дають спеку осісти і обережно декантацією зливають розчин на фільтр. Після цього в склянку з осадом наливають наступну порцію (50 мл) гарячої води і проводять вилуговування при перемішуванні маси в склянці, підігриваючи її як було зазначено вище. Аналогічним способом обробляють спік гарячою водою ще два рази, при цьому кожен раз зливають розчин декантацією через фільтр в мірну колбу. Отриманий фільтрат охолоджують, розбавляють в мірній колбі до 250 мл і аналізують його на утримання NaOH і Na_2CO_3 .

Визначення вуглекислого і їдкою лугу при спільній їх присутності засноване на титруванні проби розчину з різними індикаторами. Загальна лужність ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$) визначається титруванням з метиловим оранжевим, а їдкий луг і половина Na_2CO_3 - титруванням з фенолфталеїном. Для проведення аналізу відбирають з фільтрату, отриманого після вилуговування спеку, 25 мл рідини, переносять в конічну колбу, розбавляють дистильованою водою водою і титрують 0,1N розчином кислоти в присутності

фенолфталеїну до знебарвлення. Відзначають кількість витраченої кислоти (a , мл), потім додають в колбу метиловий оранжевий і титрують розчин до переходу забарвлення в рожеву, помічаючи загальну кількість витраченої кислоти (b , мл).

Ступінь каустифікації може бути обчисленим за такою формулою:

$$K = \frac{(2a - b) \cdot 100}{b} \%,$$

де K - ступінь каустифікації, %; a - кількість кислоти, що пішла на титрування їдкого лугу і половини Na_2CO_3 , мл; b - загальна кількість кислоти, витраченої на титрування NaOH і Na_2CO_3 , мл.

Результати дослідів зводяться в таблицю (табл. 2.6).

Порядок проведення лабораторної роботи.

1. Ретельно вивчити інструкцію до даної роботи.
2. Ознайомитися з лабораторною установкою, пристроєм і роботою.
3. Вивчити пристрій регулятора температури і його налаштування.
4. Перевірити герметичність лабораторної установки.
5. Включити установку відповідно до порядку пуску.

Таблиця 2.6 – Результати дослідів

№ дослідів	Наважка суміші	Молекулярне співвідношення Fe_2O_3 і Na_2CO_3	Добавка NaCl , мол %, від навіски соди	Температура, °C	Виділилось CO_2 від вмісту CO_2 в соді через хв				Вихід кислоти на титрування, мл		Ступінь каустифікації – K , %
					1 5	3 0	4 5	6 0	a	b	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1											
2											
3											
·											
·											
N											

Пуск установки.

1. Приготувати шихту заданого складу (наважка береться на аналітичних вагах). Заповнити поглиначі 20% -им розчином лугу і зважити їх.
2. Включення пакетного вимикача, здійснити подачу напруги на установку.
3. Тумблером, вбудованим в прилад, здійснити включення потенціометра ПСРІ-04, що регулює температуру в печі. Після прогріву приладу показуюча стрілка його

повинна зупинитися на дійсному значенні температури в печі. Стрілку задатчика встановити на задану температуру для даного конкретного досліду.

4. Ручкою реостата встановити струм в печі рівним 8...9 А.
5. Після досягнення в печі заданої температури, помістити човник з наважкою в піч, закрити реакційну трубку і відрегулювати потік газу через поглинач (час випалу - 1 година).
6. Кожні 15 хвилин проводити перемикання потоку газу на нову пару поглиначів і зважувати попередні.

Вивчення процесу каустифікації з використанням планування експерименту.

У цій задачі слід розглянути наступні фактори:

1. Температуру - t , °C;
2. Склад шихти (молярне співвідношення Fe_2O_3 : Na_2CO_3) - M .
3. Добавки NaCl – D , %.
4. Параметр оптимізації (ступінь каустифікації) - K , %.

Таким чином, завдання полягає в тому, щоб встановити зв'язок між факторами t , M , D і параметром оптимізації K , щоб отримати інформацію про функції $K = f(t, M, D)$.

Перш ніж приступити до вирішення цього завдання необхідно визначити помилку експерименту.

Для визначення помилки експерименту - S_y (відтворюваності результатів) слід провести кілька паралельних дослідів при значеннях факторів, що відповідають основному (нульовому) рівню.

Підготуйте таблицю. Узгодьте з викладачем. Проведіть досліди. Оцініть помилку S_y .

Далі слід приступити до складання матриці планування.

Складіть матрицю планування в кодованих значеннях для отримання лінійної моделі. Узгодьте її з викладачем. Складіть план експерименту. Узгодьте його з викладачем.

Приступайте до реалізації плану.

Далі необхідно за результатами дослідів обчислити коефіцієнти лінійної моделі і перевірити адекватність.

Наступним етапом є пошук оптимальних умов протікання процесу. Для цієї мети слід провести круте сходження.

Підготуйте таблицю крутого сходження. Узгодьте з викладачем. Приступіть до експериментів.

Кроки напрямки градієнта слід здійснювати доти, поки величина K не перестане збільшуватися або ж поки який-небудь фактор досягне обмеження.

Подальше вивчення області, в якій лежить точка оптимуму, в цій роботі не розглядається.

Зміст звіту по роботі.

1. Опис фізико-хімічних основ процесу виробництва їдкого натру.
2. Опис пристрою, принципу дії та електричної схеми лабораторної установки.
3. Опис пристрою, принципу дії та схеми регулятора температури.
4. Опис методики експерименту.
5. Таблиця експериментів, проведених на установці.
6. Графіки, що відображають кінетику процесу $\text{CO}_2 = f(\tau)$ при різних значеннях факторів, що впливають на процес.
7. Розрахунок помилки експерименту.
8. Розрахунок коефіцієнтів в лінійній математичній моделі процесу.
9. Результати перевірки адекватності моделі.
10. Графіки, що характеризують вплив окремих факторів на ступінь каустифікації $K = f_1(t)$; $K = f_2(M)$; $K = f_3(D)$.
11. Значення факторів, відповідних максимальному ступеню каустифікації, отриманого на установці.
12. Висновки.

2.5 КИСЛОТНЕ РОЗКЛАДАННЯ АПАТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТУ

Короткі відомості про процес. Суперфосфат - найбільш поширене фосфорне добриво. Простий суперфосфат отримують розкладанням природних фосфатів, апатитового концентрату або фосфоритного борошна сірчаної кислоти. Суперфосфат є порошок або зерна сірого кольору. Його основними складовими частинами є монокальційфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і безводний сульфат кальцію - CaSO_4 . Якість суперфосфату оцінюють за вмістом у ньому засвоюваного P_2O_5 , тобто суми водорозчинного P_2O_5 (що містить у вигляді вільної фосфорної кислоти, монокальцій і мономагній фосфатів) і цитратнорозчинного (в формі дикальцій і димагній фосфатів, фосфатів заліза і алюмінію).

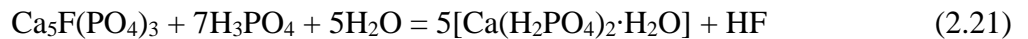
При отриманні суперфосфату розкладання основного компонента фосфатної сировини - фторапатиту - йде відповідно до загального рівняння:



Насправді процес розкладання протікає в дві стадії. На початку процес йде на поверхні твердих частинок фосфату при надлишку кислоти і утворюється вільна фосфатна кислота:



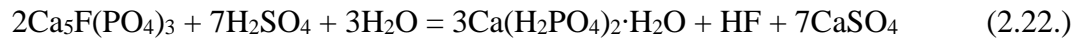
Після повного витрачання сірчаної кислоти починається друга стадія процесу - розкладання залишкового апатиту накопиченою фосфорною кислотою по реакції:



Розрахункові норми. Існують затверджені норми технологічного режиму (технологічний регламент), які включають ряд показників: норм сірчаної кислоти, концентрацію, температуру кислоти і ін.

Норма сірчаної кислоти визначається кількістю 100 % H_2SO_4 , необхідної для розкладання апатитового концентрату.

Теоретичну норму розраховують за рівнянням:



Відповідно до цього рівняння на 3 P_2O_5 потрібно 7 молей H_2SO_4 .

Молекулярна вага P_2O_5 - 142, H_2SO_4 - 98.

На 3×142 ваг.ч. P_2O_5 потрібно 7×98 H_2SO_4 в.ч.

На 1 в.ч. P_2O_5 потрібно $(7 \times 98) / (3 \times 142) = 1,61$ в.ч. H_2SO_4 .

При утриманні в апатитовому концентраті 39,4% P_2O_5 норма H_2SO_4 (моногідрату) на 100 ваг.ч. апатиту складе $\frac{100 \cdot 39,4}{100 \cdot 1,61} = 63,4$ ваг.ч.

У зв'язку з наявністю в апатитовому концентраті до 3% нефеліна та інших домішок на його розкладання також витрачається сірчана кислота. Тому практично норму кислоти збільшують на 9-12% в порівнянні з розрахунковою. Чим вище норма H_2SO_4 , тим повніше розкладання.

Основною характеристикою процесу розкладання апатиту є коефіцієнт розкладання, що є відношенням засвоювання P_2O_5 до загального його змісту, вираженого в %.

Мета роботи:

1. З'ясувати вплив на коефіцієнт розкладання $K_{\text{розк}}$ наступних параметрів:
 - А) температури, при якій протікають процеси, $T = 50-80$ °С;
 - Б) норми кислоти в % від теоретичного $N = 70-120$ %;
 - В) концентрації кислоти, $C_k = 60-65$ %.
2. Знайти оптимальний режим розкладання апатитового сировини підбором відповідних значень температури, норми кислоти і її концентрації.

Опис лабораторної установки.

Лабораторна установка (рис. 2.8) складається з водяної бані (1), в яку поміщений реактор (2). Нагрівання здійснюється електроплиткою (9). Термометри (5) і (6) служать для виміру температур в водяній бані і в реакторі. Трубка (7) служить для відводу газів, що утворюються в процесі варіння. Перемішування маси в реакторі проводиться склянкою мішалкою (8) з напаяними на ній лопастями (3), привід який здійснюється електродвигуном (4).

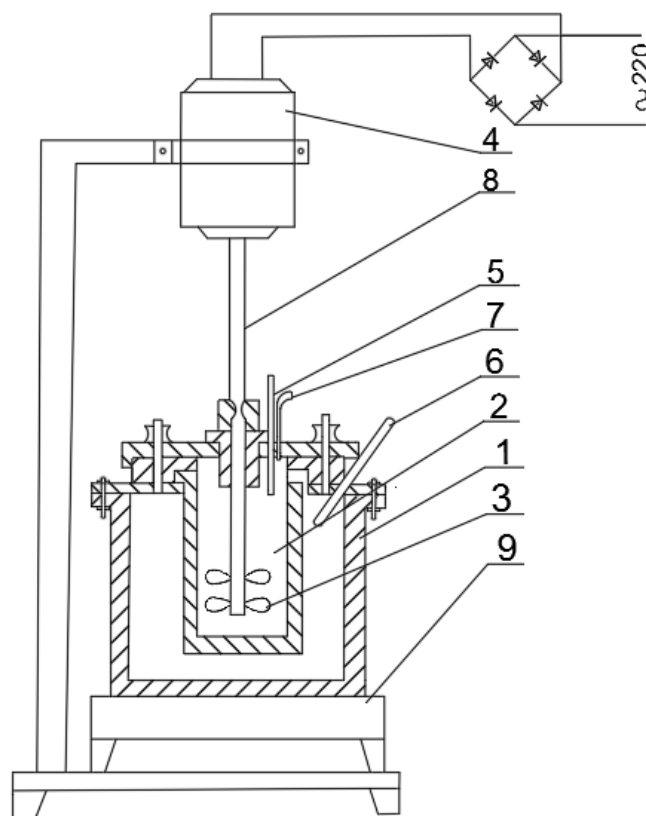


Рис. 2.8. Установа для отримання суперфосфату розкладанням апатитового концентрату

1 – водяна баня, 2 – реактор, 3 – лопасті, 4 – електродвигун, 5, 6 – термометри, 7 – трубка, 8 – скляна мішалка, 9 – електроплитка.

Методика аналізів. Для оцінки якості суперфосфату визначається P_2O_5 вільн, P_2O_5 заг, P_2O_5 засв.

А) Визначення вільної фосфорної кислоти P_2O_5 вільн.

Наважку 10 г простого суперфосфату, взяту з точністю до 0,001 г, поміщають в ступку, розтирають і переносять за допомогою воронки в мірну колбу, місткістю 500 мл, куди наливають близько 400 мл води. Колбу закривають пробкою і безперервно збовтують 30 хв. на апараті (або вручну). Потім обсяг розчину доводять водою до мітки, ретельно перемішують і фільтрують через сухий фільтр (біла стрічка), відкидаючи перші порції фільтра. Переносять 25 мл фільтра піпеткою в конічну колбу, місткістю 200-250 мл, розбавляють водою до 100-150 мл і титрують 0,1 Н розчином їдкого натру в присутності індикатора метилового жовтого до переходу забарвлення розчину в явно жовтий. Розчин до кінця титрування повинен залишатися прозорим, в іншому випадку титрують нову порцію розчину, яку перед титруванням розбавляють трохи більшим об'ємом води. Зміст вільної фосфорної кислоти в перерахунку на P_2O_5 в процентах обчислюють за формулою:

$$P_2O_5 \text{ вільн.} = \frac{a \cdot 0,0071 \cdot 500 \cdot 100}{g \cdot 25} \%, \quad (2.23)$$

де а - обсяг 0,1 Н розчину їдкого натру, витраченого на титрування, мл; g - наважка, г.

Тут NaOH відповідає 0,0071 г P₂O₅.

Б) Визначення P₂O₅ заг і P₂O₅ засв.

Для визначення використовується фотоколориметричний метод, який заснований на отриманні розчину відновленого фосфорномолібденового комплексу, що відповідає приблизно формулі (MoO₂·4MoO₃)H₃PO₄ і пофарбованого в синій колір. Оптичну щільність розчину вимірюють за допомогою фотоколориметра. Перед проведенням аналізів необхідно приготувати серію стандартних розчинів для зняття калібрувальної кривої:

- 1) 20% -ий розчин соляної кислоти;
- 2) розчин сірчаної кислоти щільністю 1,84 г/см³;
- 3) 10 Н розчин сірчаної кислоти;
- 4) відновлюваний розчин готують наступним чином: 5 г кристалічного сульфату натрію вносять в стакан ємністю 500-600 мл і розчиняють в 400 мл дистильованої води, додають 1 г метола (застосовуваного для фотографування) і після розчинення вводять 15,0 г сухого бісульфіту натрію. Після розчинення бісульфата натрію вміст склянки переносять в мірну колбу ємністю 500 мл, доводять об'єм дистильованою водою до мітки, розчин перемішують і фільтрують.
- 5) При відсутності сухого бісульфіту натрію відновлюваний розчин готують таким чином: 2 г метола + 10 г кристалічного сульфату натрію розчиняють в 150 мл дистильованої води, додають 600 мл рідкого бісульфіту натрію, що містить 20-22 % SO₂, доводять об'єм дистильованою водою до 1 л і фільтрують ;
- б) молібдат амонію (розчин в сірчаної кислоти), який готується так: 50 г молібдату амонію (х.ч.) переносять в стакан ємністю 700-800 мл і розчиняють в 500 мл 10 Н розчині сірчаної кислоти. Вміст склянки переносять в мірну колбу ємністю 1 л і доводять об'єм дистильованою водою до мітки. Потім перемішують і фільтрують;
- 7) ацетат натрію - 600 г ацетату натрію (х.ч.) розчиняють в 2-х літрах дистильованої води і фільтрують;
- 8) фосфат калію KN₂PO₄ однозаміщений (х.ч.). 1,917 г однозаміщеного фосфату калію розчиняють в дистильованій воді в мірній колбі ємністю 1 л, додають 10 мл сірчаної кислоти (щільність 1,84 г/см³), доводять об'єм водою до мітки і розчин перемішують (розчин 1). 1 мл розчину 1 містить 1 мг P₂O₅. Потім 50 мл цього розчину переносять в мірну колбу ємністю 1 л, розбавляють водою до мітки і перемішують (розчин 2). 1 л розчину 2 містить 0,05 мг P₂O₅.

Далі слід побудувати калібрований графік. Для цього в мірні колби ємністю по 100 мл відмірюють за допомогою бюретки розчину 25-45 мл (через кожні 5 мл), що відповідає 0,25-2,25 мг P₂O₅. Обсяг розчину в кожній колбі доводять дистильованою водою до 50 мл, доливають 5 мл відновлюючого розчину, 10 мл розчину молібдату амонію і залишають стояти 10 хв. Потім додають 20 мл розчину ацетату натрію, доводять обсяг до мітки і перемішують. Після цього проводять вимірювання оптичної щільності в фотоколориметрі по шару рідини 10 мл. За результатами будується калібрований графік (оптична щільність - функція концентрації розчину 2).

Визначення P_2O_5 заг. Наважку 2 г простого суперфосфату, взяту з точністю до 0,001 г, розчиняють в 50 мл 20%-го розчину соляної кислоти. Стакан або колбу накривають годинниковим склом, повільно нагрівають і кип'ятять 30 хвилин, час від часу перемішуючи скляною паличкою. Після цього розчин розбавляють водою приблизно вдвічі і переносять разом з осадом в мірну колбу ємністю 250 мл, ретельно обмиваючи стінки склянки водою. Після охолодження до кімнатної температури об'єм розчину доводять водою до мітки, розчин перемішують і фільтрують через сухий фільтр, відкидаючи перші порції фільтрату. У мірну колбу ємністю 100 мл переносять піпеткою 1 мл фільтрату, доливають 50 мл дистильованої води і роблять так, як зазначено при приготуванні розчину для побудови каліброваної кривої. Зміст P_2O_5 заг обчислюють за формулою:

$$P_2O_5 \text{ заг} = \frac{a \cdot 250 \cdot 100}{g \cdot 1000 \cdot 1} \%, \quad (2.24)$$

де a - кількість P_2O_5 , знайдене по побудованій раніше каліброваній кривій, мг; g - наважка, г.

Визначення P_2O_5 засв. Наважку 2,5 г простого суперфосфату, взяту з точністю до 0,001 г, поміщають в мірну колбу ємністю 250 мл і доливають 100 мл 0,05 н розчину сірчаної кислоти. Колбу щільно закривають пробкою і ставлять на 30 хвилин в апарат для струшування. Потім розчин в колбі розбавляють дистильованою водою до мітки, ретельно перемішують і фільтрують через сухий фільтр (біла стрічка), відкидаючи перші порції фільтрату. Переносять 1 мл фільтрату піпеткою в мірну колбу ємністю 100 мл, доливають 50 мл дистильованої води, а потім додають 5 мл відновлюючого розчину, 10 мл розчину молібдату амонію і залишають стояти 10 хвилин. Потім додають 20 мл розчину ацетату натрію, доводять об'єм водою до мітки, перемішують і роблять виміри оптичної щільності в фотоколориметрі. Зміст P_2O_5 засв обчислюють за формулою:

$$P_2O_5 \text{ засв} = \frac{a \cdot 250 \cdot 100}{g \cdot 1000} \%, \quad (2.25)$$

де a - кількість P_2O_5 , знайдена по побудованій раніше каліброваній кривій, мг; g - наважка, г.

Отримані дані використовують для розрахунку коефіцієнта розкладання вихідного апатиту - $K_{\text{розк}}$

$$K_{\text{розк}} = \frac{P_2O_5 \text{ засв}}{P_2O_5 \text{ заг}} \cdot 100 \%, \quad (2.26)$$

Порядок проведення роботи.

1. Ретельно вивчити інструкцію до даної роботи.
2. Ознайомитися з лабораторною установкою, її пристроєм і роботою.
3. Підготувати лабораторну установку до роботи (термостат заливають водою, в реактор заливається розрахована кількість кислоти).
4. Включити установку на задану температуру.

5. Після досягнення заданої температури включити мішалку і здійснити подачу апатиту (час подачі апатиту 4 хвилини).
6. Провести заміс (час замісу 2 хвилини).
7. Зупинити мішалку, вийняти реактор і помістити його на визрівання в сушильну шафу (час визрівання - 2 години).

Вивчення процесу отримання суперфосфату з використанням планування експерименту.

У даній роботі слід розглянути наступні фактори:

- 1) температуру кислоти - $T, ^\circ\text{C}$;
- 2) норму кислоти - $N, \%$;
- 3) концентрацію кислоти - $C_K, \%$.

Таким чином завдання полягає в тому, щоб встановити зв'язок між факторами T , N і C_K і параметром оптимізації $K_{\text{розк}}$, тобто щоб отримати інформацію про функції $K_{\text{розк}} = f(T, N, C_K)$.

Перш ніж приступити до вирішення цього завдання, необхідно визначити помилку експерименту.

Для визначення помилки експерименту - S_y (відтворюваність результатів) слід провести кілька паралельних дослідів при значеннях факторів, що відповідають основному (нульовому) рівню.

Підготуйте таблицю. Узгодьте її з викладачем. Проведіть досліді. Оцініть помилку - S_y . Далі слід приступити до складання матриці планування.

Складіть матрицю планування в кодованих значеннях для отримання лінійної моделі. Узгодьте з викладачем. Приступіть до реалізації плану.

Далі необхідно за результатами дослідів обчислити коефіцієнти лінійної моделі і перевірити адекватність.

Наступним етапом є пошук оптимальних умов протікання процесу. Для цієї мети слід провести круте сходження.

Підготуйте таблицю крутого сходження. Узгодьте з викладачем. Приступіть до експерименту.

Кроки в напрямку градієнта слід здійснювати доти, доки величина $K_{\text{розк}}$ не перестане збільшуватися або ж поки будь-який фактор досягне обмеження. Подальше вивчення області, в якій лежить точка оптимуму в цій роботі не розглядається.

Зміст звіту по роботі.

1. Опис фізико-хімічних основ процесу виробництва суперфосфату.
2. Опис лабораторної установки.
3. Опис методик експерименту.

4. Таблиця експериментів, проведених на установці.
5. Калібрувальний графік.
6. Графіки, що відображають залежність виходу при різних значеннях факторів, що впливають на процес.
7. Розрахунок помилки експерименту - S_y .
8. Розрахунок коефіцієнтів лінійної математичної моделі процесу.
9. Результати перевірки адекватності моделі.
10. Значення факторів, відповідні максимальному значенню коефіцієнта розкладання - $K_{розк}$.
11. Висновки.

ЛІТЕРАТУРА

1. Конспект лекцій з дисципліни "Спецкурс мінеральних добрив та солей" для студентів спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія, спеціалізації – Хімічні технології неорганічних речовин / Л.М. Ерайзер, Л.В. Іванченко. – Одеса: ОНПУ, 2017. – 47 с. (КЛ08980 від 22.11.2017; № 5323 – РС – 2017).
2. Ерайзер Л. М. Перероблення полімінеральних руд Прикарпаття в калійні добрива методом сульфатного вилуговування : [монографія] / Л. М. Ерайзер, Л. В. Іванченко. – Одеса : Екологія, 2015. – 136 с. (90 екз.)
3. Лунькова Ю.Н. Производство концентрированных калийных удобрений из полиминеральных руд / Ю.Н. Лунькова, Н.В. Хабер – К.: Техника, 1980. – 158 с. (2 екз).
4. Грабовенко В.А. Производство бесхлорных калийных удобрений / В.А. Грабовенко –Л.: Химия, 1980. – 256 с. (10 екз.)
5. Позин М.Е. Технология минеральных удобрений / М.Е. Позин. – Л.: Химия, 1989. – 352 с. (15 екз).
6. Галургия. Теория и практика. / под ред. И.Д. Соколова. – Л.: Химия, 1983. – 368 с.
7. Кашкаров О.Д. Технология калийных удобрений/ О.Д. Кашкаров, М.Д. Соколов – Л.: Химия, 1978. – 248 с.
8. Технология калийных удобрений / под ред. Печковского В.В. – Минск: Высшая школа, 1978. – 304 с.
9. Методичні вказівки до лабораторних робіт з дисципліни "Технологія мінеральних добрив та солей" для студентів спеціальності 7.05130101 – Хімічні технології неорганічних речовин / В.Я. Кожухар, Л.М. Ерайзер, Л.В. Іванченко. – Одеса: ОНПУ, 2014. – 51 с. (МВ05992 від 11.11.2014; № 2463 – РС – 2014).
10. Методичні вказівки до лабораторних робіт "Фосфогіпс та його використання" / Л.М. Ерайзер, А.М. Андріанов, Т.В. Косс, В.О. Горнєв – Одеса: ОДПУ, 2001 – 41 с.
11. Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. Программированное введение в планирование эксперимента. Изд. «Наука», М., 1971.
12. Адлер Ю.П. Введение в планирование эксперимента. Изд. «Металлургия», М., 1969.
13. Маркова Е.В., Рохваргер А.Е. Математическое планирование химического эксперимента. Изд. «Знание», М., 1971.
14. Батунер Л.М., Позин М.Е. Математические методы в химической технике. Изд. «Химия», Ленинградское отд., 1971.
15. Кельцин Ю.В. Теория ошибок измерений. Изд. «Недра», М., 1967.
16. Копылев Б.А. и др. Руководство к практическим занятиям по общей химической технологии. Изд. Химической литературы. Л.-М., 1953.
17. Бабко А.К. и Пятницкий И.В. Количественный анализ. Изд. «Высшая школа», М., 1962.
18. Іванченко Л.В. Технологія соди та лугів : навчальний посібник / Л.В. Іванченко, В.Я. Кожухар, В.В. Брем, І.В. Шаповал. Одеса: ОП, 2021. 207 с.
<http://dspace.opu.ua/jspui/handle/123456789/11626>
19. Іванченко, Л. В. Технологія сульфатної кислоти : навч. посібник / Л. В. Іванченко, В. Я. Кожухар, І. І. Усатюк ; Держ. ун-т "Одес. політехніка". - Одеса, 2021. - 196 с.
<http://dspace.opu.ua/jspui/handle/123456789/11630>
20. Кожухар, В. Я. Технологія зв'язаного азоту : навч. посібник / В. Я. Кожухар, Ю. М. Єпутатов, Л. В. Іванченко ; Держ. ун-т "Одес. політехніка". - Одеса, 2021. - 279 с.
<http://dspace.opu.ua/jspui/handle/123456789/11632>

Керівництво до проведення досліджень з плануванням експериментів на прикладі лабораторної роботи «Одержання вапна випаленням вапняку».

1. Підготовка експериментальної установки до роботи

Мета підготовки — досягти задовільної збіжності результатів, знайти значення помилки відтворюваності.

Помилка оцінюється за результатами паралельних дослідів, проведених при одних і тих же значеннях факторів (температура t , розмір часток вапняку d , тривалість випалу τ), що впливають на параметр оптимізації — вихід активного кальцій оксиду «В». Рівні факторів задаються рівними середнім значенням інтервалів, в яких будуть вивчатися фактори. В якості прикладу за вихідну точку досліджень (нульовий рівень) приймемо для конкретності $t = 800$ °С, $d = 5$ мм, $\tau = 35$ хв. Умови проведення паралельних дослідів випалу вапняку і їх результати зводимо в табл. 1.

Таблиця 1 — Умови дослідів і їх результати

№ п.п.	Рівні факторів			V_{0i} , %	Примітка
	t , °С	d , мм	τ , хв		
1	800	5	35	V_{01}	Після кожного дослідів установку зупинити, зробити витримку 15-20 хв і знову запустити
2	800	5	35	V_{02}	
3	800	5	35	V_{03}	
4	800	5	35	V_{04}	
.....					
n	800	35	5	V_{0n}	

Середнє значення параметра оптимізації:

$$\bar{V} = \frac{V_{01} + V_{02} + V_{03} + V_{04} + \dots + V_{0n}}{n} \quad (1)$$

Середня квадратична (стандартна) помилка відтворюваності:

$$S_V = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (V_{0i} - \bar{V})^2}{n-1}} \quad (2)$$

Для розрахунку чисельника підкорінної частини формули (2) складаємо допоміжну табл. 2.

Таблиця 2 — Допоміжні величини для розрахунку S_V

№	V_{0i}	\bar{V}	$(V_{0i} - \bar{V})$	$(V_{0i} - \bar{V})^2$
1	V_{01}	\bar{V}	$(V_{01} - \bar{V})$	$(V_{01} - \bar{V})^2$
2	V_{02}	\bar{V}	$(V_{02} - \bar{V})$	$(V_{02} - \bar{V})^2$
3	V_{03}	\bar{V}	$(V_{03} - \bar{V})$	$(V_{03} - \bar{V})^2$
4	V_{04}	\bar{V}	$(V_{04} - \bar{V})$	$(V_{04} - \bar{V})^2$

.....				
n	B_{0n}	\bar{B}	$(B_{0n} - \bar{B})$	$(B_{0n} - \bar{B})$
			$\sum \approx 0$	$\sum_{i=1}^n (B_{0i} - \bar{B})^2$

Тепер розраховуємо чисельне значення середньоквадратичної помилки відтворюваності S_B за формулою (2). Отримана величина S_B не повинна складати більше 10% середнього значення \bar{B} :

$$(S_B / \bar{B}) 100 \leq 10.$$

Якщо ця умова виконується, установка придатна до роботи. В іншому випадку необхідно зайнятися налагодженням установки, щоб знизити S_B .

2. Планування експерименту для пошуку оптимальних умов випалу вапняку.

На першому етапі потрібно визначити коефіцієнти лінійної поліноміальної моделі ділянки поверхні відгуку (див. розділ) поблизу початкової точки дослідження. Іншими словами, потрібно знайти коефіцієнти лінійного рівняння 3 (див. нижче), що описує залежність параметра оптимізації — виходу активного кальцій оксиду від трьох визначальних вихід факторів — температури, розміру часток вапняку і тривалості випалу:

$$B = a_0 + a_t \cdot X_t + a_d \cdot X_d + a_\tau \cdot X_\tau \quad (3)$$

де $a_0, a_t, a_d, i a_\tau$ — коефіцієнти,

X_t, X_d, X_τ — так звані кодовані значення факторів.

Для визначення коефіцієнтів $a_0, a_t, a_d, i a_\tau$ проводимо серію експериментів у відповідності з матрицею планування, табл. 3, де рядки відповідають різним дослідом, а стовпці – значенням факторів. При числі факторів, що дорівнює трьом, і числі рівнів, що дорівнює двом, використовується так званий повний факторний експеримент, в якому число дослідів:

$$N = 2^3 = 8.$$

Таблиця 3 — Матриця планування експерименту.

№	X_t	X_d	X_τ
1	+1	+1	+1
2	-1	+1	-1
3	+1	-1	-1
4	-1	-1	+1
5	+1	+1	-1
6	-1	+1	+1
7	+1	-1	+1
8	-1	-1	-1

Кодовані значення факторів, що використовуються в матриці, дорівнюють:

$$X_i = (X_i - X_{i0}) / I_i \quad (4)$$

де X_i — кодоване поточне значення фактора;

X_i — натуральне поточне значення фактора;

X_{i0} — натуральне значення нульового рівня;

I_i — натуральне значення інтервалу варіювання.

Натуральні значення нульових рівнів факторів, використовуваних у формулі (4), прийняті вище в розд. 1: $X_{t0} = 800$ °С, $X_{d0} = 5$ мм, $X_{\tau 0} = 35$ хв. Натуральні значення інтервалів варіювання вибираємо наступні: $I_t = 100$, $I_d = 2$ мм, $I_{\tau} = 10$ хв.; збільшення кожного з них до нульового (основного) рівня дає верхній рівень даного фактора (+1), а віднімання – нижній рівень (-1). Тоді згідно з формулою (4) кодовані значення температури, розміру часток вапняку і часу випалу в рівнянні (3) будуть наступні:

$$X_t = (t - 800)/100; \quad X_d = (d - 5)/2; \quad X_{\tau} = (\tau - 35)/5. \quad (5)$$

Замінивши потім у рівнянні (3) кодовані величини X_t , X_d , X_{τ} їх виразами в натуральних значеннях факторів (5), можна отримати нормоване рівняння регресії:

$$B = a_0 + a_t \cdot (t - 800)/100 + a_d \cdot (d - 5)/2 + a_{\tau} \cdot (\tau - 35)/5. \quad (6)$$

3. Проведення експерименту

На основі матриці планування експериментів складаємо таблицю 4 умов проведення дослідів в натуральних значеннях факторів, використовуючи співвідношення (5).

Таблиця 4 — Умови проведення дослідів — план експерименту.

№/№	Кодовані значення факторів (матриця)			Натуральні значення факторів (умови дослідів)		
	X_t	X_d	X_{τ}	$t, ^\circ\text{C}$	$d, \text{мм}$	$\tau, \text{хв}$
1	+1	+1	+1	900	7	40
2	-1	+1	-1	700	7	30
3	+1	-1	-1	900	3	30
4	-1	-1	+1	700	3	40
5	+1	+1	-1	900	7	30
6	-1	+1	+1	700	7	40
7	+1	-1	+1	900	3	40
8	-1	-1	-1	700	3	30

Проводимо досліді по визначенню виходу активного кальцій оксиду при різних комбінаціях умов випалу. Результати всіх восьми дослідів зводимо в табл. 5.

Таблиця 5 — Експериментальні дані.

№/№	Умови дослідів			B_E
	$t, ^\circ\text{C}$	$d, \text{мм}$	$\tau, \text{хв}$	
1	900	7	40	B_{E1}
2	700	7	30	B_{E2}
3	900	3	30	B_{E3}
4	700	3	40	B_{E4}
5	900	7	30	B_{E5}

6	700	7	40	B_{E6}
7	900	3	40	B_{E7}
8	700	3	30	B_{E8}

4. Обробка результатів експериментів.

Експериментальні дані табл. 5 служать основою для обчислення коефіцієнтів a_0 , a_1 , a_2 , a_3 лінійного рівняння (3), (і аналогічного йому рівняння (6)). Завдяки особливим властивостям матриці повного факторного експерименту розрахунок цих коефіцієнтів зводиться до простої формули:

$$a_i = (\sum X_{iu} \cdot B_{Eu}) / N \quad (7)$$

де $i = 0, 1, 2, \dots, k$ ($k=3$ кількість факторів – t, d, τ); $u = 1, 2, \dots, N$ ($N=8$ – кількість дослідів).

В табл. 6 представлені дані для розрахунку коефіцієнтів лінійної моделі.

Таблиця 6 — Коефіцієнти лінійної моделі

№	X_0	X_t	X_d	X_τ	B_{Ei}
1	+1	+1	+1	+1	B_{E1}
2	+1	-1	+1	-1	B_{E2}
3	+1	+1	-1	-1	B_{E3}
4	+1	-1	-1	+1	B_{E4}
5	+1	+1	+1	-1	B_{E5}
6	+1	-1	+1	+1	B_{E6}
7	+1	+1	-1	+1	B_{E7}
8	+1	-1	-1	-1	B_{E8}

Для обчислення коефіцієнта a_0 в матрицю планування вводять додатковий стовпець для фіктивного фактора X_0 , причому у всіх дослідях значення X_0 записуються рівними +1.

Тепер за формулою (7), використовуючи експериментальні дані табл. 6, розраховуємо чисельні значення кожного коефіцієнта:

$$a_0 = (B_{E1} + B_{E2} + B_{E3} + B_{E4} + B_{E5} + B_{E6} + B_{E7} + B_{E8}) / 8 \quad (8)$$

$$a_t = (B_{E1} - B_{E2} + B_{E3} - B_{E4} + B_{E5} - B_{E6} + B_{E7} - B_{E8}) / 8 \quad (9)$$

$$a_d = (B_{E1} + B_{E2} - B_{E3} - B_{E4} + B_{E5} + B_{E6} - B_{E7} - B_{E8}) / 8 \quad (10)$$

$$a_\tau = (B_{E1} - B_{E2} - B_{E3} + B_{E4} - B_{E5} + B_{E6} + B_{E7} - B_{E8}) / 8 \quad (11)$$

Підставивши чисельні значення коефіцієнтів a_0 , a_t , a_d і a_τ в (3) і (6), отримуємо відповідно рівняння моделі ділянки поверхні відгуку з кодованими факторами:

$$B = a_0 + a_t \cdot X_t + a_d \cdot X_d + a_\tau \cdot X_\tau \quad (12)$$

і рівняння з нормалізованими факторами:

$$B = a_0 + a_t \cdot (t - 800) / 100 + a_d \cdot (d - 5) / 2 + a_\tau \cdot (\tau - 35) / 5. \quad (13)$$

Рівняння (12) дозволяє легко розрахувати значення виходу активного оксиду кальцію «В» в точках повного факторного експерименту, заданих матрицею планування; рівняння (13) дозволяє розрахувати при необхідності значення «У» у будь-якій точці на всій ділянці лінійної моделі поверхні відгуку, заданій граничними значеннями натуральних факторів.

Значення коефіцієнтів a_t , a_d , a_τ вказують на ступінь впливу факторів t , d , τ на параметр оптимізації «В». Чим більше чисельна величина коефіцієнта, тим більший вплив робить фактор. Якщо коефіцієнт має знак плюс, то зі збільшенням значення фактора величина параметра оптимізації збільшується, якщо мінус — зменшується.

5. Перевірка адекватності моделі.

Наступним етапом обробки результатів експериментів є перевірка адекватності отриманої моделі, тобто перевірка її відповідності досліджуваного процесу. Така перевірка може бути проведена за допомогою критерію Фішера – F-критерію, який обчислюють за формулою:

$$F_{\text{розр.}} = S^2_{\text{ад.}} / S^2_{\text{експ.}} \quad (14)$$

Тут, в (14), чисельник дорівнює $S^2_{\text{ад.}}$:

$$S^2_{\text{ад.}} = \frac{\sum_1^N (B_{Ei} - B_{Pi})^2}{N - k - 1} \quad (15)$$

де B_{Ei} — експериментальні значення «В», табл. 6,

B_{Pi} — розраховане по рів. (12) значення «В»,

N — число реалізованих у відповідності з планом дослідів, ($N = 8$),

k — число факторів, ($k = 3$).

Для полегшення розрахунку $S^2_{\text{ад.}}$ за формулою (15) складаємо допоміжну табл. 7.

Таблиця 7 — Допоміжні величини для розрахунку $\sum_1^8 (B_{Ei} - B_{Pi})^2$

№	B_{Ei}	B_{Pi}	$B_{Ei} - B_{Pi}$	$(B_{Ei} - B_{Pi})^2$
1	B_{E1}	B_{P1}	$B_{E1} - B_{P1}$	$(B_{E1} - B_{P1})^2$
2	B_{E2}	B_{P2}	$B_{E2} - B_{P2}$	$(B_{E2} - B_{P2})^2$
3	B_{E3}	B_{P3}	$B_{E3} - B_{P2}$	$(B_{E3} - B_{P2})^2$
4	B_{E4}	B_{P4}	$B_{E4} - B_{P4}$	$(B_{E4} - B_{P4})^2$
5	B_{E5}	B_{P5}	$B_{E5} - B_{P5}$	$(B_{E5} - B_{P5})^2$
6	B_{E6}	B_{P6}	$B_{E6} - B_{P6}$	$(B_{E6} - B_{P6})^2$
7	B_{E7}	B_{P7}	$B_{E7} - B_{P7}$	$(B_{E7} - B_{P7})^2$
8	B_{E8}	B_{P8}	$B_{E8} - B_{P8}$	$(B_{E8} - B_{P8})^2$

$$\sum_1^8 (B_{Ei} - B_{Pi})^2$$

Тепер за формулою (15) можна розрахувати величину $S^2_{\text{ад.}}$, тобто чисельник у рівнянні (14):

$$S_{ад}^2 = \frac{\sum_1^8 (B_{Ei} - B_{Pi})^2}{8-3-1} \quad (16)$$

Знаменник $S_{ад}^2$ в рівнянні (14) дорівнює квадрату середньоквадратичної помилки експерименту S_B , знайденої (2) раніше:

$$S_{експ}^2 = (S_B)^2. \quad (17)$$

Підставивши отримані значення $S_{ад}^2$ і $S_{експ}^2$ (14), знаходимо розрахункове значення F-критерію:

$$F_{розр} = \frac{S_{ад}^2}{S_{експ}^2} \quad (18)$$

Число ступенів свободи чисельника у рівнянні (18):

$$f_1 = 8 - 3 - 1 = 4,$$

знаменника

$$f_2 = n - 1,$$

де n — число паралельних дослідів при визначенні помилки відтворюваності.

Розрахункове значення $F_{розр}$ слід порівняти з табличним $F_{табл}$ при тих же значеннях ступенів свободи f_1 і f_2 , табл. 7.

Таблиця 8 — Значення F-критерію при 5 % -му рівні значущості.

f ₂	f ₁							
	1	2	3	4	5	6	12	28
1	164,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	244,9	254,3
2	18,5	19,2	19,2	19,3	19,3	19,3	19,4	19,5
3	10,1	9,6	9,3	9,1	9,0	8,9	8,7	8,5
4	7,7	6,9	6,6	6,4	6,3	6,2	5,9	5,6
5	6,6	5,8	5,4	5,2	5,1	5,0	4,7	4,4
6	6,0	5,1	4,8	4,5	4,4	4,3	4,0	3,7
7	5,6	4,7	4,4	4,1	4,0	3,9	3,0	3,2
8	5,3	4,5	4,1	3,8	3,7	3,6	3,3	2,9
9	5,1	4,3	3,9	3,6	3,5	3,4	3,1	2,7
10	5,0	4,1	3,7	3,5	3,3	3,2	2,9	2,5
11	4,8	4,0	3,6	3,4	3,2	3,1	2,8	2,4
12	4,8	3,9	3,5	3,3	3,1	3,0	2,7	2,3

Якщо $F_{розр}$ менше $F_{табл}$, модель можна вважати адекватною і переходити до наступного етапу – крутого сходження. У іншому випадку модель неадекватна і потрібно добитися її адекватності, змінивши, наприклад, інтервали варіювання, перенісши центр плану.

5. Круте сходження

Круте сходження по напрямку градієнта функції відгуку «В» здійснюють шляхом зміни чисельних значень факторів t , d , τ пропорційно величинам коефіцієнтів рівняння (12). В табл. 9 дана матриця крутого сходження з поясненнями по її складанню у стовпці «додатки»:

1. Основний рівень факторів та інтервали їх варіювання переписують з матриці лінійної моделі.
2. Записують коефіцієнти a_t , a_d і a_τ рівняння (12), розраховані за результатами дослідів, взяті зі своїми знаками.
3. Складають добутки коефіцієнтів на інтервали варіювання $\Pi_i = a_i \cdot I_i$ ($a_t \cdot 100$, $a_d \cdot 2$, $a_\tau \cdot 5$).
4. Беруть крок w_i зміни рівня факторів. Для цього округлені значення добутків $\Pi_i = a_i \cdot I_i$ множать на будь-яке позитивне число, наприклад, на число 0,5 { $w_t = (a_t \cdot 100) \cdot 0,5$; $w_d = (a_d \cdot 2) \cdot 0,5$; $w_\tau = (a_\tau \cdot 5) \cdot 0,5$ }.
5. Складають умови проведення дослідів по стрімкому сходженню. У першому досліді значення факторів визначаються додаванням до основного рівня значення кроку:

$$t_1 = 800 + (a_t \cdot 100) \cdot 0,5; \quad d_1 = 5 + (a_d \cdot 2) \cdot 0,5; \quad \tau_1 = 35 + (a_\tau \cdot 5) \cdot 0,5.$$

У кожному наступному досліді значення кроку додають до рівнів попереднього досліді:

$$t_2 = t_1 + (a_t \cdot 100) \cdot 0,5; \quad d_2 = d_1 + (a_d \cdot 2) \cdot 0,5; \quad \tau_2 = \tau_1 + (a_\tau \cdot 5) \cdot 0,5,$$

$$t_3 = t_2 + (a_t \cdot 100) \cdot 0,5; \quad d_3 = d_2 + (a_d \cdot 2) \cdot 0,5; \quad \tau_3 = \tau_2 + (a_\tau \cdot 5) \cdot 0,5$$

і т.п.

Таблиця 9 — Матриця планування крутого сходження

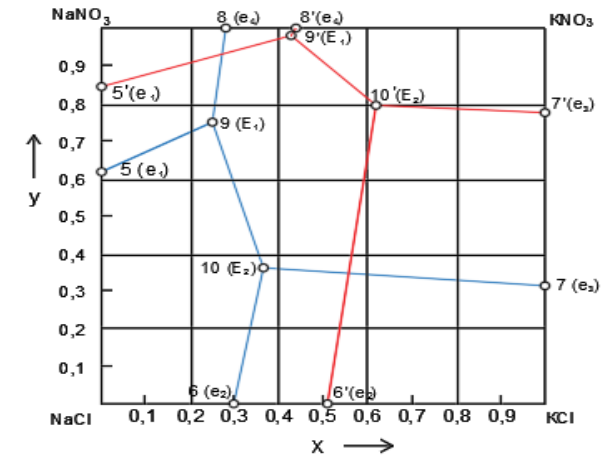
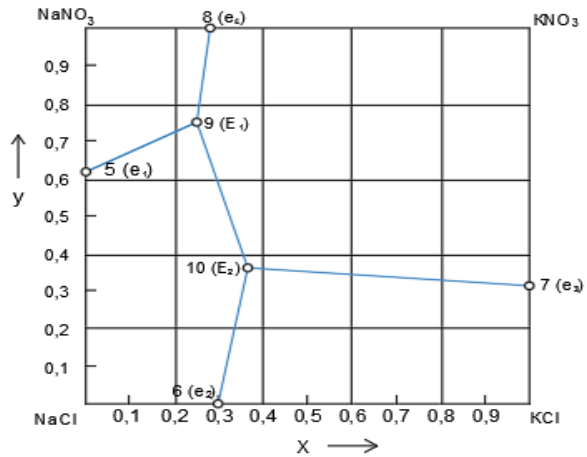
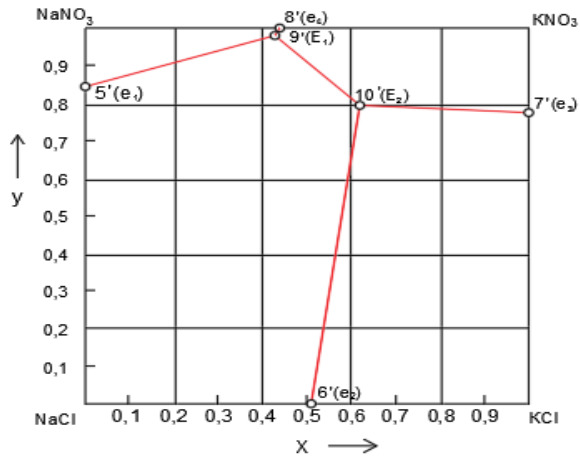
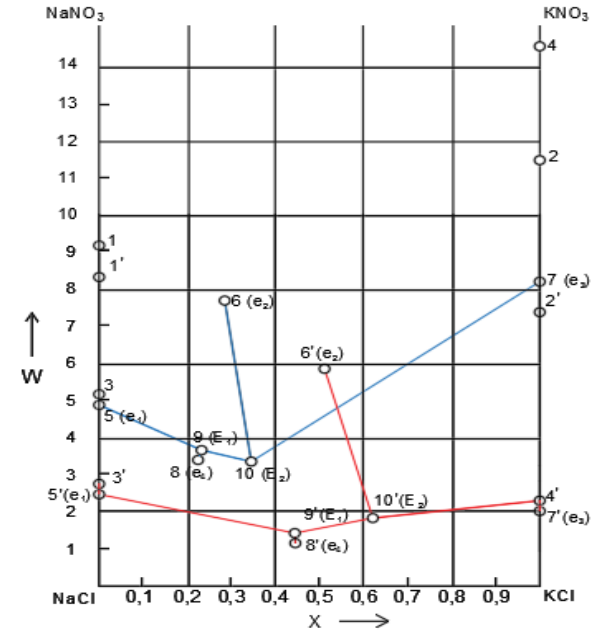
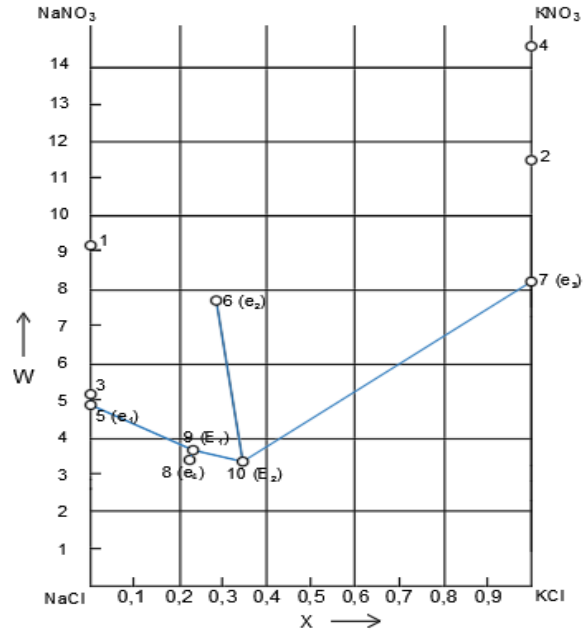
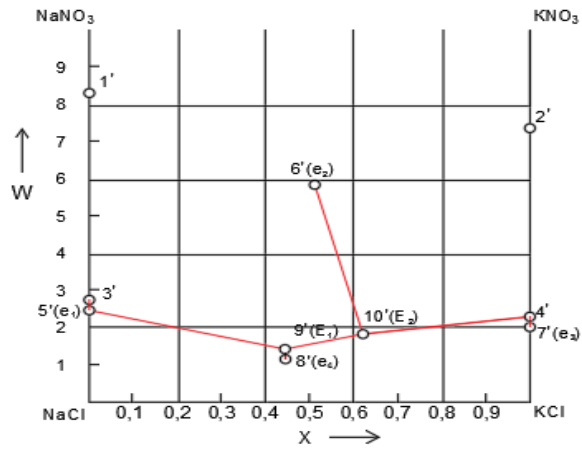
Позначення	$t, ^\circ\text{C}$	$d, \text{мм}$	$\tau, \text{хв}$	$V_{\text{експ}}$	Примітки
Основний рівень	800	5	35		1. У відповідності з матрицею планування для лінійної моделі 2. Чисельні значення коефіцієнтів рівняння (12) зі своїми знаками 3. Добутки коефіцієнтів a_i на інтервали варіювання Π_i 4. Округлені значення $\Pi_i = a_i \cdot I_i$, помножені на довільне додатне число k .
Інтервал варіювання I_i	100	2	5		
a_i	a_t	a_d	a_τ		
$\Pi_i = a_i \cdot I_i$	$\Pi_t =$ $= a_t \cdot 100$	$\Pi_d =$ $= a_d \cdot 2$	$\Pi_\tau =$ $= a_\tau \cdot 5$		
Крок w_i $w_i = \Pi_i \cdot k$	$w_t = \Pi_t \cdot k$	$w_d =$ $= \Pi_d \cdot k$	$w_\tau =$ $= \Pi_\tau \cdot k$		

Досліди	1	$(800+w_t)$	$(5+ w_d)$	$(35+w_\tau)$	V_1	5. Значення факторів у 1-му досліді визначаються додаванням до основного рівня значення кроку, а в подальших дослідях – збільшенням кроку до рівня попереднього досліді.
	2	$(800+2w_t)$	$(5+ 2w_d)$	$(35+2w_\tau)$	V_2	
	3	$(800+3w_t)$	$(5+ 3w_d)$	$(35+3w_\tau)$	V_3	
	
	
	

Ізотерми розчинності 25 С⁰ і 100 С⁰ в системі К⁺, Na⁺ || NO₃⁻, Cl⁻, H₂O

№	Індекси фігуративних точок насичених розчинів			Рівноважні тверді фази	Наймен. точки
	x	y	w		
	Температура 25 °С				
1	0	0	9,01	NaCl	
2	1	0	11,5	KCl	
3	0	1	5,14	NaNO ₃	
4	1	1	14,5	KNO ₃	
5	0	0,6	5,11	NaNO ₃ , NaCl	e ₁
6	0,3	0	7,64	NaCl, KCl	e ₂
7	1	0,32	8,01	KCl, KNO ₃	e ₃
8	0,28	1	3,33	NaNO ₃ , KNO ₃	e ₄
9	0,26	0,74	3,54	NaCl, NaNO ₃ , KNO ₃	E ₁
10	0,36	0,36	5,01	NaCl, KCl, KNO ₃	E ₂

№	Індекси фігуративних точок насичених розчинів			Рівноважні тверді фази	Наймен. точки
	x	y	w		
	Температура 100 °С				
1	0	0	8,28	NaCl	
2	1	0	7,4	KCl	
3	0	1	2,68	NaNO ₃	
4	1	1	2,28	KNO ₃	
5	0	0,85	2,54	NaNO ₃ , NaCl	e ₁
6	0,51	0	5,83	NaCl, KCl	e ₂
7	1	0,78	2,2	KCl, KNO ₃	e ₃
8	0,44	1	1,13	NaNO ₃ , KNO ₃	e ₄
9	0,43	0,98	1,24	NaCl, NaNO ₃ , KNO ₃	E ₁
10	0,62	0,8	1,81	NaCl, KCl, KNO ₃	E ₂



Сольова та водна проекції діаграми розчинності 25 C⁰ і 100⁰ C в системі K⁺, Na⁺ || NO₃⁻, Cl⁻, H₂O