

ПОСТРОЕНИЕ РЕГРЕССИОННОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ КАРБОНАТОВ НА ОСНОВЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Киктев Н.А.

Донецкий государственный технический университет, кафедра ПЭ

Abstract

Kiktev N.A. The set of the factors influencing speed of technological process and quality of received kinds karbonates is investigated from which the following are accepted in attention for realization of the subsequent experiments: concentration two-carbonic Na, concentration carbonic Na, concentration Na_2SO_4 , anodi density of a current, temperature of reaction, hydrogen parameter δI . The plan fractional factors is made, the statistical processing of experimental data, in particular, check of the importance of factors regressy, check of adequacy regresing of model of process of reception karbonates is carried out.

Рассмотрим все существенные факторы, влияющие на процесс получения углекислых солей металлов: концентрация двууглекислого натрия, углекислого натрия и серноокислого натрия в растворе электролита, кислотность (щелочность) электролита (величина pH), расстояние между электродами, соотношение между площадями электродов, уровень электролита, плотность тока, время проведения эксперимента, температура электролита, способ проведения электролиза, искусственное создание диффузии процесса, регулирование или отсутствие регулирования температуры и плотности тока, объем ванны, материал катода, форма и чистота материала анода, проточность электролита в процессе опыта и др.

Для отсеивания несущественных факторов в условиях описываемого эксперимента целесообразно воспользоваться формализацией априорной информации. Список варьируемых факторов, включенных в реальный эксперимент по получению углекислых солей металлов, приведен в табл. 1. Из

таблицы видно, что совокупность факторов удовлетворяет требованиям совместимости и независимости (отсутствию линейной корреляции).

Таблица 1 — Список факторов, включасмых в рсальный эксперимент.

№ фактора	Название	Размерность	Уровни факторов			Интервал варьир.
			-1	0	+1	
1	Концентрация NaHCO_3	%	1	1,5	2	0,5
2	Концентрация Na_2CO_3	%	0	0,5	1	0,5
3	Концентрация Na_2SO_4	%	0,1	0,4	0,7	0,3
4	pH электролита	ед.	2	5	8	3
5	Плотность тока	$\text{A}/\text{м}^2$	7,0	8,6	10,0	1,5
6	Температура среды	$^{\circ}\text{C}$	20	35	50	15

Исходя из числа влияющих факторов и желательного числа опытов, для составления матрицы планирования выбирается 1/8-реплики 2^{6-3} . В результате имеем следующую матрицу планирования 2^{6-3} , которая представлена в табл. 2. Соотношения результатов восьми опытов отображено на диаграмме (рис. 1).

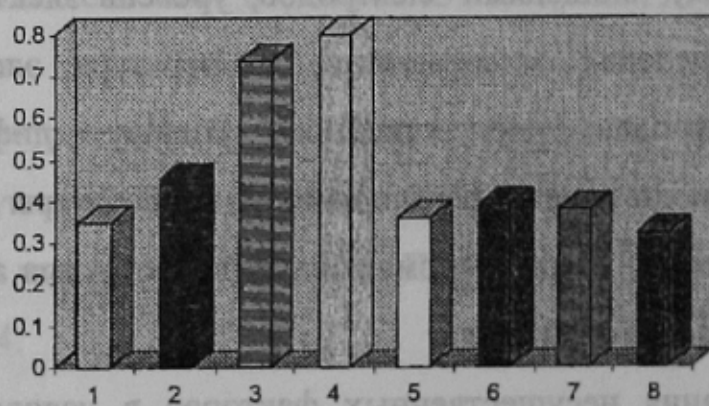


Рисунок 1 — Соотношение значений функции отклика в опытах при проведении дробного факторного эксперимента по получению меди углекислой основной.

Таблица 2 — Матрица планирования 2^{6-3} , результаты эксперимента и значения коэффициентов уравнения регрессии.

Опыты	Кодированные значения факторов							y
	x ₀	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	x ₅	x ₆	
1	+	+	+	+	+	+	+	0.35
2	+	+	-	+	-	+	-	0.45
3	+	+	+	-	-	-	-	0.74
4	+	+	-	-	+	-	+	0.8
5	+	-	+	+	-	-	+	0.36
6	+	-	-	+	+	-	-	0.39
7	+	-	+	-	+	+	-	0.38
8	+	-	-	-	-	+	+	0.32
b _j		1.2	-1.1	-8.6	0.2	-2.8	-0.1	

Для проведения многофакторного эксперимента выберем математическую модель, т.е. вид функции отклика:

$$y=f(x_1, x_2, \dots, x_k).$$

Расчет коэффициентов уравнения регрессии, выполненный при помощи стандартного пакета MathCad 7.0 Professional, приведен ниже.

В данной задаче область определения факторов представляет собой 6-мерное пространство, поверхность отклика строится в 7-мерном факторном пространстве. Поэтому, для наглядного отображения поверхности отклика, воспользуемся субъективной характеристикой, при которой попарно варьируются только два значимых фактора, а другие принимаются фиксированными - минимальный и максимальный. Вид поверхности отклика представлен на рис. 2. В связи с тем, что количество опытов минимально, принимаем линейную модель без эффекта взаимодействия факторов.

Регрессионная математическая модель в этом случае имеет вид:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_5x_5 + b_6x_6$$

Нижче приведені результати розрахунку коефіцієнтів рівняння регресії при допомозі стандартного пакета MathCad 7.0 Professional.

Матриця кодированих значень факторів і вектор експериментальних значень відклику:

$$X := \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \quad y_{\text{э}} := \begin{bmatrix} 0.35 \\ 0.45 \\ 0.74 \\ 0.8 \\ 0.36 \\ 0.39 \\ 0.38 \\ 0.32 \end{bmatrix}$$

j := 0..6
i := 0..7

Розрахунок значень коефіцієнтів множинної регресії: Розрахункове значення функції відклику:

$$b_j := \frac{\left(\sum_{i=0}^7 x_{i,j} \cdot y_{\text{э}_i} \right)}{8} \quad b = \begin{bmatrix} 0.474 \\ 0.111 \\ -0.016 \\ -0.086 \\ 6.25 \cdot 10^{-3} \\ -0.099 \\ -0.016 \end{bmatrix} \quad y_{\text{p}_i} := \sum_{j=0}^6 b_j \cdot x_{i,j} \quad y_{\text{p}} = \begin{bmatrix} 0.374 \\ 0.426 \\ 0.764 \\ 0.776 \\ 0.336 \\ 0.414 \\ 0.356 \\ 0.344 \end{bmatrix}$$

Розрахунок погрешності вичислень.

$$\delta_i := \frac{|y_{\text{э}_i} - y_{\text{p}_i}|}{y_{\text{p}_i}} \quad \delta = [0.064 \ 0.056 \ 0.031 \ 0.031 \ 0.071 \ 0.057 \ 0.067 \ 0.069]^T$$

Таким образом, рівняння регресії для багаточинного експерименту по отриманню міді углекислою основою має вигляд:

$$y = 0.474 + 0.111x_1 - 0.016x_2 - 0.086x_3 + 0.00625x_4 - 0.099x_5 - 0.016x_6$$

В табл. 3 представлены данные для построения поверхности отклика, а вид самой поверхности изображен на рис. 2.

Таблица 3 — Исходные данные для построения линейной поверхности отклика без эффекта взаимодействия факторов.

Линейная зависимость при варьируемых факторах x_1 и x_3	
$i := 0..20 \quad j := 0..20 \quad x_{1i} := -1 + 0.1i \quad x_{3j} := -1 + 0.1j$	
а) при минимальных значениях факторов x_2, x_4, x_5, x_6 .	б) при максимальных значениях факторов x_2, x_4, x_5, x_6 .
$x_{2i} := 0 \quad x_{4i} := 0 \quad x_{5i} := 0 \quad x_{6i} := 0$	$x_{2i} := 1 \quad x_{4i} := 1 \quad x_{5i} := 1 \quad x_{6i} := 1$
$y_{1i,j} := 0.238 + 1.2 \cdot x_{1i} - 1.1 \cdot x_{2j} - 8.6 \cdot x_{3i} + 0.2 \cdot x_{4i} - 2.8 \cdot x_{5i} - 0.1 \cdot x_{6i}$ $y_{2i,j} := 0.238 + 1.2 \cdot x_{1i} - 1.1 \cdot x_{2j} - 8.6 \cdot x_{3i} + 0.2 \cdot x_{4i} - 2.8 \cdot x_{5i} - 0.1 \cdot x_{6i}$	
Линейная зависимость при варьируемых факторах x_2 и x_5	
$x_{2j} := -1 + 0.1j \quad x_{5j} := -1 + 0.1j$	
в) при минимальных значениях факторов x_1, x_3, x_4, x_6	г) при максимальных значениях факторов x_1, x_3, x_4, x_6 .
$x_{1i} := 0 \quad x_{3i} := 0 \quad x_{4i} := 0 \quad x_{6i} := 0$	$x_{1i} := 1 \quad x_{3i} := 1 \quad x_{4i} := 1 \quad x_{6i} := 1$
$y_{1i,j} := 23.8 + 1.2 \cdot x_{1i} - 1.1 \cdot x_{2j} - 8.6 \cdot x_{3i} + 0.2 \cdot x_{4i} - 2.8 \cdot x_{5i} - 0.1 \cdot x_{6i}$ $y_{2i,j} := 23.8 + 1.2 \cdot x_{1i} - 1.1 \cdot x_{2j} - 8.6 \cdot x_{3i} + 0.2 \cdot x_{4i} - 2.8 \cdot x_{5i} - 0.1 \cdot x_{6i}$	

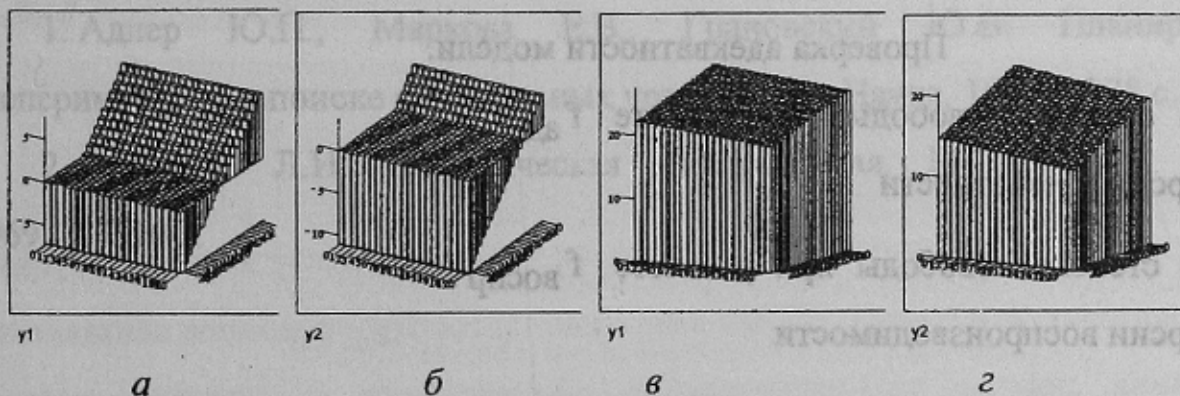


Рисунок 2 — Вид поверхности отклика при оптимизации процесса получения меди(II) углекислой основной

Проверка значимости коэффициентов регрессии

Дисперсия воспроизводимости:

$$y_{cp} = \frac{\sum_{i=0}^7 y_{z_i}}{N} \quad s_{воспр} = \frac{\sum_{i=0}^7 (y_{z_i} - y_{cp})^2}{N - 1} \quad N = 8 \quad y_{cp} = 0.474$$

$$s_{воспр} = 0.035$$

Дисперсия коэффициента регрессии

$$s_b = \frac{s_{воспр}}{N} \quad s_b = 4.385 \cdot 10^{-3}$$

Число степеней свободы $f = n - 1 = 7$

Уровень значимости $\alpha = 0.05$

Значение критерия Стьюдента $t = 2.36$

Доверительный интервал $\Delta b = t \cdot s_b \quad \Delta b = 0.01$

Таким образом, значимыми являются все коэффициенты за исключением b_4 .

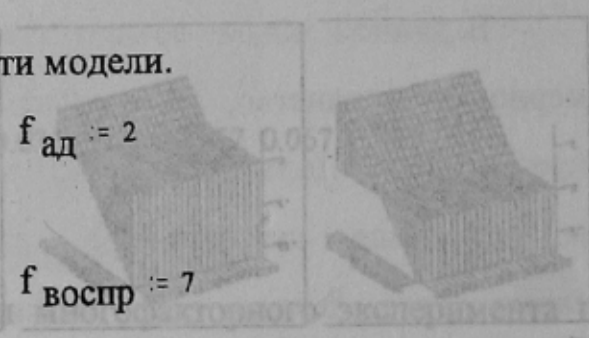
Проверка адекватности модели.

Число степеней свободы при расчете дисперсии адекватности $f_{ад} = 2$

Число степеней свободы при расчете дисперсии воспроизводимости $f_{воспр} = 7$

Значение критерия Фишера при 5%-ном уровне значимости для данного числа степеней свободы $F = 4.7$.

уровне значимости для данного числа степеней свободы



Дисперсия адекватности:

$$s_{ад} := \frac{\sum_{i=0}^{N-1} \left[\left[(y_{э})_i - y_{ср} \right]^2 \right]}{f_{ад}} \quad s_{ад} = 0.123$$

Дисперсия воспроизводимости:

$$s_{воспр} := \frac{\sum_{i=0}^{N-1} \left[\left(y_{эi} - y_{ср} \right)^2 \right]}{f_{воспр}} \quad s_{воспр} = 0.03$$

Расчетное значение критерия Фишера:

$$F_p := \frac{s_{ад}}{s_{воспр}} \quad F_p = 3.5$$

Вывод

Вследствие того, что расчетное значение критерия Фишера меньше табличного при 5%-ном уровне значимости, построенная модель принимается адекватной.

Литература

1. Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. М., Наука, 1976. - 278 с.
2. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М., Высшая школа, 1969. - 510 с.