

А. А. АЛЪКЕНОВ

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СОЕДИНЕНИЙ ВАНАДИЯ И ФОСФОРА МЕТОДОМ ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

(Представлена академиком НАН РК Е. И. Пономаревой)

По экспериментальным данным получено уравнение регрессии, с помощью которого определены оптимальные условия проведения процесса кристаллизации соединений ванадия и фосфора.

При изучении новых процессов весьма эффективным является метод планирования экспериментов [1–3]. С развитием математической теории экстремальных экспериментов появилась возможность выбора оптимальной стратегии исследования, что приводит к значительному сокращению объема экспериментальных работ, так как позволяет извлечь максимум информации при минимальном числе опытов. Кроме того, при использовании метода экстремальных экспериментов получают статистическую математическую модель исследуемого процесса, которая в дальнейшем может быть применена для нахождения оптимального режима процесса.

Исследования по кристаллизации солей ванадия и фосфора проводили на смешанных (маточный и оборотный) растворах следующего состава (г/дм<sup>3</sup>): Na<sub>2</sub>O<sub>общ</sub> = 180–204, Na<sub>2</sub>O<sub>ку</sub> = 170–175, Na<sub>2</sub>O<sub>кб</sub> = 22,4–29,0, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 82–93, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 0,88–1,10, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 0,7–0,9.

Начальная температура кристаллизации составляла 48–52 °С. Растворы охлаждали с постоянной скоростью (8°/ч) до заданной температуры и выдерживали 6–14 ч согласно матрице планирования. Извлечение пентаоксидов ванадия и фосфора в концентрат определяли по остаточному содержанию в растворах.

Реализован полный факторный эксперимент для следующей области факторного пространства: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 0,88–1,10 г/дм<sup>3</sup>, Na<sub>2</sub>O<sub>кб</sub> = 22,4–29,0 г/дм<sup>3</sup>, T = 15–27 °С, время кристаллизации 6–14 ч.

На основании предварительных данных химического анализа было установлено, что концентрация пентаоксида фосфора в алюминатных растворах находится в прямой зависимости от содержания пентаоксида ванадия (табл. 1).

Экспериментально установлено, что кристалли-

Таблица 1. Содержание V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в исходных растворах

№ п/п	Содержание в растворе, г/дм <sup>3</sup>		№ п/п	Содержание в растворе, г/дм <sup>3</sup>	
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1	0,88	0,575	9	0,87	0,57
2	1,07	0,890	10	0,91	0,81
3	1,08	0,890	11	0,86	0,72
4	0,85	0,690	12	1,01	0,83
5	1,12	0,950	13	1,05	0,83
6	0,93	0,760	14	0,98	0,80
7	1,08	0,890	15	0,96	0,89
8	1,12	0,940	16	1,03	0,84

зация соединений фосфора происходит по тем же закономерностям, что и соединений ванадия. Поэтому математическая модель, созданная для процесса кристаллизации солей ванадия, может быть успешно применена и к процессу кристаллизации соединений фосфора.

Уровни и интервалы варьирования факторов приведены в табл. 2.

Обозначения	Кодовые обозначения переменных	Уровни варьирования факторов			Интервал варьирования
		Основной (0)	Верхний (+)	Нижний (-)	
C <sub>v</sub>	X <sub>1</sub>	0,99	1,10	0,88	0,11
C <sub>c</sub>	X <sub>2</sub>	25,7	29,0	22,4	3,3
T <sub>k</sub>	X <sub>3</sub>	21,0	27,0	15,0	6,0
t	X <sub>4</sub>	10,0	14,0	6,0	4,0

Примечание. Обозначения: C<sub>v</sub> – содержание пентаоксида ванадия в смешанных растворах, г/дм<sup>3</sup>; C<sub>c</sub> – содержание карбонатной щелочи в смешанных растворах, г/дм<sup>3</sup>; T<sub>k</sub> – температура кристаллизации, °С; t – время кристаллизации.

Зависимость степени извлечения пентаоксида

ванадия от исследуемых факторов моделировалась уравнением регрессии 1-й степени, где извлечение пентаоксида ванадия из раствора  $Y_1$  (%) представлено в следующем виде:

$$Y_1 = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_4 X_4 + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + a_{14} X_1 X_4 + a_{23} X_2 X_3 + a_{24} X_2 X_4 + a_{34} X_3 X_4 + a_{123} X_1 X_2 X_3 + a_{234} X_2 X_3 X_4 + a_{124} X_1 X_2 X_4 + a_{134} X_1 X_3 X_4 + a_{1234} X_1 X_2 X_3 X_4.$$

(1)

Здесь  $a_i$  – постоянные коэффициенты,  $X_1 - X_4$  – основные факторы (Cv, Cc, T, t) в кодированном виде.

Коэффициенты уравнения (1) вычисляли по формулам

$$a_i = \frac{\sum_{n=1}^N x_{in} \cdot Y_n}{N}; \quad a_o = \frac{\sum_{n=1}^N x_{on} \cdot y_n}{N} = \frac{\sum_{n=1}^N y_n}{N}; \quad (2)$$

где  $i = 0, 1 \dots K$  – количество постоянных коэффициентов в (1);  $N = 16$  – количество опытов в матрице экспериментов;  $Y_n$  – извлечение  $V_2O_5$  в соответствующей строке матрицы;  $X_{in}$  – значение  $i$ -го фактора в  $n$ -м опыте.

Полученное уравнение регрессии для степени извлечения пентоксида ванадия из растворов в результате имеет следующий вид:

$$Y_1 = 80,60 + 2,69X_1 - 0,29X_2 - 6,98X_3 - 0,24X_4 - 0,17X_1X_2 - 0,68X_1X_3 - 0,64X_1X_4 - 0,22X_2X_3 + 0,42X_2X_4 - 1,42X_3X_4 - 0,34 X_1X_2X_3 + 0,49 X_2X_3X_4 - 0,56X_1X_2X_4 - 0,47X_1X_3X_4 - 1,43X_1X_2X_3X_4. \quad (3)$$

Для проверки адекватности уравнения (3) и упрощения его вида были рассчитаны статистические оценки значимости коэффициентов.

В наших исследованиях при реализации матрицы планирования каждый опыт дублировался трижды. Данные по извлечению пентаоксида ванадия из растворов в параллельных опытах приведены в табл. 3.

В соответствии с данными табл. 3 по методике, приведенной в работах [1, 2], с использованием критерия Кохрена была оценена степень дисперсии данных в опытах и определена область доверительных интервалов для коэффициентов уравнения (3). В результате расчетов получено, что область доверительных интервалов (Да) для коэффициентов  $a_i$  в уравнении математической модели при 5%-м уровне зна-

Таблица 3. Воспроизводимость экспериментальных данных по результатам параллельных опытов

№ п/п	$Y_{i1}$	$Y_{i2}$	$Y_{i3}$	$\bar{Y}_i$	$\sum (Y_{ij} - \bar{Y}_i)^2$	$S_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^m (Y_{ij} - \bar{Y}_i)^2}{m-1}$
1	81,8	84,1	80,7	82,2	6,02	3,010
2	89,2	91,6	90,9	90,6	3,05	1,525
3	83,6	82,5	84,7	83,6	2,42	1,410
4	73,5	75,0	76,7	75,1	5,13	2,565
5	84,7	88,6	87,0	86,7	8,54	4,270
6	89,0	91,2	87,4	89,2	7,28	3,640
7	71,0	67,5	69,3	69,3	6,13	3,065
8	68,2	67,0	69,1	68,1	2,22	1,110
9	77,0	79,8	78,2	78,3	3,95	1,975
10	84,1	83,0	85,7	84,3	3,69	1,845
11	89,6	90,9	92,8	91,1	5,18	2,590
12	78,2	80,0	76,9	78,4	4,85	2,425
13	91,4	92,7	94,5	92,9	4,85	2,425
14	75,4	76,6	73,1	75,0	6,33	3,165
15	73,9	72,4	75,3	73,9	4,21	2,105
16	72,4	69,0	70,9	70,8	5,81	2,905

чимости составляет 0,838. После отбрасывания в уравнении (3) незначимых членов, т. е. тех, у которых  $a_i < |Da_i|$ , уравнение математической модели принимает вид

$$Y_1 = 80,60 + 2,69X_{1i} - 6,98X_{3i} - 1,42X_{3i}X_{4i} - 1,43X_{1i}X_{2i}X_{3i}X_{4i}. \quad (4)$$

Оценку адекватности уравнения (4) проводили по  $f$  – критерию Фишера [1, 2]. Расчетное значение критерия Фишера получено равным 1,303, что меньше его табличного значения, равного 2,17 при заданных условиях опытов и 5%-ном уровне значимости.

В связи с тем что расчетное значение критерия Фишера ( $F_p$ ) меньше его табличного значения ( $F_{табл}$ ), гипотеза об адекватности модели, описываемой уравнением (4), принимается с 5 %-ным уровнем значимости.

Кодированные переменные уравнения (4) связаны с натуральными следующими соотношениями:

$$X_1 = \frac{C_v - C_{v0}}{\Delta C_v}; \quad X_2 = \frac{C_c - C_{c0}}{\Delta C_c};$$

$$X_3 = \frac{T - T_o}{\Delta T}; \quad X_4 = \frac{\tau - \tau_o}{\Delta \tau}; \quad (5)$$

где  $C_{V_0}, C_{C_0}, T_0, \tau_0$  – соответственно основные (нулевые) уровни переменных;  $C_v, C_c, T, \tau$  – текущие переменные;  $ДС_v, ДС_c, ДТ, Д\tau$  – интервалы варьирования переменных.

При переходе от кодированных переменных к натуральным уравнение (4) принимает вид

$$Y_1 = 80,60 + 2,69\left(\frac{C_v}{0,11} - 9\right) - 6,98\left(\frac{T_k}{6} - 3,5\right) - 1,42\left(\frac{T_k}{6} - 3,5\right) \cdot \left(\frac{\tau}{4} - 2,5\right) - 1,43\left(\frac{C_v}{0,11} - 9\right) \cdot \left(\frac{C_c}{3,3} - 7,79\right) \cdot \left(\frac{T_k}{6} - 3,5\right) \cdot \left(\frac{\tau}{4} - 2,5\right). \quad (6)$$

Результаты вычислений показали, что степень извлечения соединений ванадия и фосфора в осадке сильно зависит от их исходной концентрации в растворе и температуры кристаллизации. Чем больше концентрация ванадия и фосфора и ниже температура кристаллизации, тем выше степень осаждения.

Изменение концентрации карбонатной щелочи в исходных растворах практически не влияет на сте-

пень извлечения ванадия и фосфора, но существенно влияет на содержание данных элементов в первичном концентрате.

Таким образом, на основании полученной математической модели кристаллизации солей ванадия и фосфора найдены оптимальные условия проведения процесса: скорость охлаждения раствора 8 град/ч, конечная температура 15 °С. При этом степень извлечения  $V_2O_5$  и  $P_2O_5$  достигает 80–90 %.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Назимов В.В., Чернова Н.А.* Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. М.: Наука, 1965. 126 с.
2. *Адлер Ю.П.* Введение в планирование эксперимента. М.: Металлургия, 1969. 276 с.
3. *Кютек М., Войта Р., Шеву Ш.* Анализ металлургических процессов методами математической статистики. М.: Металлургия, 1968. 320 с.

#### Резюме

Тәжірибе мәліметінен регрессия теңдеуі алынды, ванадий және фосфор қоспасының кристаллизациялану үрдісінің оңтайлы жағдайын жүргізу арқылы анықталды.

#### Summary

Equation of regression, with no help of which optimal conditions of crystallization process execution of vanadium and phosphorus compounds, has been received as of experimental data.