Доклады Академии наук СССР
1974. Том 217, № 2

УДК 542.6+546.83

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Л. С. НИКОЛАЕВА, Ю. В. ГРАНОВСКИЙ, Л. Н. КОМИССАРОВА, Н. С. СМИРНОВА

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЭКСТРАКЦИИ СОЕДИНЕНИЙ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ В ШИРОКИХ ИНТЕРВАЛАХ ИЗМЕНЕНИЯ ФАКТОРОВ

(Представлено академиком С. И. Вольфковичем 25 III 1974)

Методы математического моделирования сложных и мало изученных химических процессов позволяют решить целый ряд задач, связанных с оптимизацией этих процессов, созданием интерполяционных формул для управления, оценкой влияния факторов на параметры оптимизации и т. д. В настоящее время достаточно широкое распространение получили математические методы планирования эксперимента, моделирующие химический объект с помощью полиномиальной множественной регрессии порядка обычно не выше третьего. Однако, как показывает накопленный опыт, полиномиальные модели адекватно описывают химические процессы лишь в узких интервалах варьирования факторов, и то не всегда. Например, наши работы по математическому моделированию процессов экстракции циркония и гафния трибутилфосфатом и высшими алифатическими спиртами из азотнокислых и солянокислых растворов неизменно приводили к неадекватным уравнениям второго порядка для фактора извлечения, как только значения независимых переменных выходили за пределы указанных областей: по концентрациям металла $\tilde{x}_1=7-9$ г/л, кислоты $\tilde{x}_2=9-10$ мол/л, спирта $\tilde{x}_3=60-90$ об.% и соотношению фаз $\tilde{x}_4=1:1-2:1$.

Рекомендуемые в литературе варианты продолжения исследования в случае неадекватности уравнения 2-го порядка — сужение интервалов варьирования и повторение эксперимента или композиционная достройка опытов до полинома 3-го порядка — не являются эффективными применительно к экстракционным процессам: первый вариант приводит к снижению информативности модели, второй не всегда устраняет ее неадекватность.

В настоящей работе предлагается новый подход к описанию экстракционных процессов — построение нелинейной по параметрам модели в широких интервалах варьирования факторов. Такое построение основано на анализе априорной информации об изучаемом процессе, исследовании функционального поведения параметра оптимизации химического процесса, его асимптотики. В качестве примера рассмотрим процесс экстракции циркония и гафния из солянокислых растворов октиловым спиртом в широкой области изменения перечисленных независимых переменных: $4\leqslant\tilde{x}_1\leqslant12$ г/л; $6{,}5\leqslant\tilde{x}_2\leqslant12{,}5$ мол/л; $65\leqslant\tilde{x}_3\leqslant85$ об.%; $0{,}5:1\leqslant\tilde{x}_4\leqslant2{,}5:1$. В этой области был реализован центральный композиционный ротатабельный план 2-го порядка. Условия опытов, матрица планирования и результаты эксперимента приведены в табл. 1. Выбранные границы изменения независимых переменных значительно превосходят соответствующие границы полиномиального описания фактора извлечения. Полиномиальные модели поверхности отклика оказались неадекватными: F-отношение для полинома 1-ой степени равно 64, для уравнения 2-го порядка 37.

Построение нелинейной модели включает несколько этапов.

1. Определение принадлежности функции отклика к одному из трех классов функций: одноэкстремальных, многоэкстремальных, не имеющих внутренних экстремумов.

Из априорной информации о механизме изучаемой эстракционной системы, экспериментальных и литературных данных следует, что любое одномерное сечение поверхности отклика представляет собой монотонную функцию изменяющегося фактора и, следовательно, такая поверхность не имеет экстремумов внутри области изменения переменных.

Таблица 1

Условия, матрица планирования и результаты экстракции циркония и гафния октиловым спиртом

	$[MeO]_2$ г/л (x_1)	$[HCl]$, моль/л (x_2)	$[ROH]$, об. % (x_3)	$V_b : V_o$ (x_4)	Фактор извлечения, % $\bar{y}$
Основной уровень					
	8	9,5	75	1,5 : 1	
Интервал варьирования					
	2	1,5	5,0	0,5	
Верхний уровень					
	10	11	80	2 : 1	
Нижний уровень					
	6	8	70	1 : 1	
Кодированные значения факторов					
1	−1	−1	−1	−1	2,29
2	+1	−1	+1	−1	1,92
3	−1	−1	+1	+1	0,99
4	−1	+1	−1	+1	53,8
5	+1	+1	−1	−1	71,87
6	+1	−1	−1	+1	1,00
7	−1	+1	+1	−1	71,88
8	+1	+1	+1	+1	59,87
9	−1	−1	−1	+1	1,38
10	+1	−1	−1	−1	1,38
11	−1	+1	−1	−1	69,67
12	−1	−1	+1	−1	2,70
13	+1	+1	+1	−1	75,06
14	−1	+1	+1	+1	58,08
15	+1	−1	+1	+1	0,95
16	+1	+1	−1	+1	56,53
17	−2	0	0	0	9,33
18	+2	0	0	0	17,27
19	0	−2	0	0	0,34
20	0	+2	0	0	71,10
21	0	0	−2	0	14,00
22	0	0	+2	0	15,73
23	0	0	0	−2	34,29
24	0	0	0	+2	10,06
25	0	0	0	0	15,77
26	0	0	0	0	16,35
27	0	0	0	0	15,62
28	0	0	0	0	17,06
29	0	0	0	0	16,26
30	0	0	0	0	16,26
31	0	0	0	0	16,26

2. Изучение функции отклика на границе факторного пространства. В целях проведения достоверного прогноза процесса по его математической модели необходимо иметь информацию о поведении отклика при стремлении фактора к границе экспериментальной области. Известно, что при уменьшении концентраций металла (x_1), кислоты (x_2), экстрагента (x_3) до весьма низких пределов и увеличении соотношения объемов фаз (x_4) происходит асимптотическое уменьшение извлечения металла до минимального значения. Это означает существование гиперплоскости $y=y_{\min}$, к которой асимптотически стремится поверхность отклика при приближении факторов x_1, x_2, x_3 к их минимальным, а x_4 к максимальному значениям.

Поведение экстракционной системы при увеличении концентрации металла, кислоты, экстрагента и уменьшении соотношения фаз априори не известно; может иметь место как интенсивное извлечение металла без достижения максимально возможного значения, так и процесс насыщения, характеризующийся асимптотическим стремлением извлечения к его предельному значению.

Первое возможное поведение функции отклика может быть описано суммой минус первых членов ряда Лорана для всех факторов

$$y(x_1, x_2, x_3, x_4) = y_{\min} + \sum_{i=1}^{4} \frac{\alpha_i}{x_i - \beta_i}. \quad (1)$$

Ввиду неадекватности модели (1), по-видимому, для изучаемой экстракционной системы имеет место процесс насыщения. Это определяет гиперплоскость $y=y_{\max}$, к которой асимптотически стремится поверхность отклика при приближении факторов x_1, x_2, x_3 к максимальным, а x_4 к минимальному значениям.

3. Ранжирование независимых переменных по степени их значимости. С помощью серии экспериментов, поставленных по ортогональным планам в небольших экспериментальных областях, был выделен наиболее значимый фактор x_2 (концентрация кислоты).

4. Математическое описание однофакторных зависимостей отклика по наиболее значимым факторам. Выбор аналитического вида функции для описания отклика, как функции многих переменных, разумно начать с математического описания его одномерных сечений по наиболее значимому фактору (x_2). На основании информации о поверхности отклика (п. п. 1, 2) ясно, что ее одномерное сечение по x_2 есть монотонно возрастающая функция, асимптотически стремящаяся к различным константам при стремлении x_2 к границам интервала варьирования. Исходя из непрерывной зависимости фактора извлечения металла от концентрации кислоты, можно сделать вывод, что в некоторой внутренней окрестности изменения фактора x_2 изучаемое сечение функции отклика имеет точку перегиба. Такой сигмоидный вид зависимости может быть описан, например, функцией гиперболического тангенса:

$$y(x_2)=\theta_0+\theta_1 \mathrm{th}(\theta_2 x_2+\theta_3), \tag{2}$$

где $\theta_i (i=0, 1, 2, 3)$ — неизвестные параметры, оценки которых находятся методом наименьших квадратов (м. н. к. оценки). Эта же аналитическая функция является решением дифференциального уравнения, составленного из условий равенства нуля производной функции отклика по направлению x_2 при достижении фактором извлечения минимального и максимального значений:

$$\partial y/\partial x_2=\kappa(y-y_{\min})(y-y_{\max}).$$

Применение этой рабочей гипотезы без учета влияния остальных факторов уже привело к уменьшению оценки остаточной дисперсии более чем в 3 раза по сравнению с ее оценкой для множественной полиномиальной регрессии 2-го порядка.

Аналитический вид модели (2) может быть сохранен (п. 1, 2) и для описания одномерных сечений отклика по другим факторам

$$y(x_i)=\theta_0^i+\theta_1^i \mathrm{th}(\theta_2^i x_i+\theta_3^i), \quad i=1, 2, 3, 4. \tag{3}$$

5. Построение многомерной модели отклика. Объединение однофакторных моделей единой функцией можно получить, если взять в качестве аргумента тангенса линейную формулу от независимых переменных:

$$y(x_1, x_2, x_3, x_4)=\theta_0+\theta_1 \mathrm{th}\left(\sum_{i=1}^{4} \theta_{i+1} x_i+\theta_6\right). \tag{4}$$

Тогда при фиксации любых 3 переменных обобщенная модель (4) дает соответствующую однофакторную модель 4-го независимого переменного. Функция (4) описала экспериментальные данные с небольшой неадекватностью (F-отношение равно 8).

6. Расширение аналитического класса функций для улучшения адекватности модели. С целью достижения адекватности описания отклика математической моделью аналитический класс функций (4) можно включить в более широкий класс введением под аргумент тангенса линейной формы от неизвестных степеней факторов:

$$y(x_1, x_2, x_3, x_4)=\theta_0+\theta_1 \mathrm{th}\left(\sum_{i=1}^{4} \theta_{i+1} x_i^{\alpha_i}+\theta_6\right). \tag{5}$$

После нахождения м. н. к. оценок неизвестных параметров $\hat{\theta}_i$, $\hat{\alpha}_i$, $i=1, 2, 3, 4$ модель (5) адекватно описала экспериментальные данные с F-отношением меньше 3. Она имеет вид:

$$y=37{,}3+34{,}9\,\mathrm{th}\,(0{,}013x_1^{10}+10{,}4x_2^{1{,}8}+0{,}61x_3^{1{,}6}-0{,}13x_4^{4}-9{,}94),$$

где $x_1=\tilde{x}_1\cdot 10^{-1}$; $x_2=\tilde{x}_2\cdot 10^{-1}$; $x_3=\tilde{x}_3\cdot 10^{-2}$; $x_4=\tilde{x}_4$.

Функция (5) характеризуется тремя замечательными множествами:

а) множество точек перегиба, описываемое уравнением $\sum_{i=1}^{4}\theta_{i+1}x_i^{\alpha i}+\theta_6=0$,

в которых $y=\theta_0$;

б) множество точек максимального извлечения $y=\theta_0+\theta_1$, задаваемое уравнением $\sum\theta_{i+1}x_i^{\alpha_i}+\theta_6\geqslant\mathrm{const}$; в) множество точек минимального извлечения $y=\theta_0-\theta_1$, характеризуемое уравнением $\Sigma\theta_{i+1}x_i^{\alpha_i}+\theta_6\leqslant-\mathrm{const}$.

Предложенная математическая модель вида (5) позволила адекватно описать процесс извлечения циркония и гафния и другими алифатическими спиртами (гептиловый, каприловый) в широких экспериментальных областях. Как указывалось ранее, полиномиальные регрессии для этих спиртов были неадекватны. Новая же модель адекватно описывает, например, процесс экстракции циркония и гафния в системе с гептиловым спиртом в таких широких пределах независимых переменных, как $1\leqslant\tilde{x}_1\leqslant 14$; $8\leqslant\tilde{x}_2\leqslant 12$; $7\leqslant\tilde{x}_3\leqslant 98$; $1\leqslant\tilde{x}_4\leqslant 4$. Фактор извлечения изменялся в интервале 1,5–89%. Было исследовано применение модели (5) и на других экстракционных системах: экстракция скандия из роданидных растворов, экстракция соляной кислоты бензолом и др. Во всех случаях уравнение (5) давало описание, адекватное экспериментальным данным.

Для описания экстракции циркония трибутилфосфатом из азотнокислых растворов оказалась пригодной более простая модель (4) и расширение аналитического класса модели неэффективно. В этом случае независимые переменные также варьировались в широких пределах: $10\leqslant\tilde{x}_1\leqslant 30$; $4\leqslant\tilde{x}_2\leqslant 9$; $20\leqslant\tilde{x}_3\leqslant 60$; $0{,}5\leqslant\tilde{x}_4\leqslant 1{,}5$; при этом фактор извлечения изменялся от 30 до 85%. Здесь следует учитывать, что цирконий экстрагируется ТБФ по сольватному механизму ([2], [3]), описываемому более простыми зависимостями. Модель (4) адекватно описала также экстракцию скандия и железа из солянокислых растворов трибутилфосфатом. В связи с этим возникает возможность применения моделей (4), (5), в целях дискриминации гипотез о механизме процесса — по виду модели формулирование гипотезы о механизме процесса: гидратно-сольватном или сольватном.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
7 II 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] *Н. С. Смирнова*, Кандидатская диссертация, М., 1972. [2] *А. С. Соловкин, Г. А. Ягодин*, В сборн. Неорганическая химия (Итоги науки), М., 1969. [3] *Ю. А. Золотов, Б. З. Иофа, Л. К. Чучалин*, Экстракция галогенидных комплексов металлов, «Наука», 1973, стр. 23.