

УДК 534.22

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СТАТИСТИЧЕСКОГО ПЛАНИРОВАНИЯ
ЭКСПЕРИМЕНТОВ К УСТАНОВЛЕНИЮ ЗАВИСИМОСТИ
МЕЖДУ СКОРОСТЬЮ УЛЬТРАЗВУКА И СОСТАВОМ
МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ

Н. Н. Барабанов, Л. Г. Сайчук

Выяснена возможность применения ультразвукового метода для контроля содержания воды в растворах ацетопропионата целлюлозы. С помощью математической модели изучено влияние концентрации метилхлорида, ацетопропионата целлюлозы и температуры раствора на скорость ультразвука. Показано, что ультразвуковой метод может быть применен для непрерывного контроля воды при производстве ацетопропионата целлюлозы.

Установление вида функциональной зависимости состав — свойство многокомпонентной системы является трудоемкой задачей. Тем не менее ее очень часто необходимо знать, так как это представляет определенный практический интерес.

Данная работа посвящена установлению зависимости состав — скорость ультразвука (c) в растворах ацетопропионата целлюлозы с целью определения независимых переменных и их взаимодействий, оказывающих доминирующее влияние на c и выяснению возможности применения ультразвукового метода для непрерывного контроля за содержанием воды в растворе при производстве ацетопропионата целлюлозы.

Известно, что любой фазе переменного состава в равновесной системе должны соответствовать свои уравнения состав — свойство. Эти уравнения должны быть непрерывными. Любая непрерывная функция, имеющая непрерывные частные производные, может быть разложена в ряд Тейлора, а следовательно, свойство может быть выражено в виде полинома некоторой степени от независимых переменных x_i . Если диапазон изменения независимых переменных не очень широк, то в разложении можно ограничиться членами первого и второго порядков. Вид зависимости состав — скорость ультразвука будет

$$\hat{c} = b_0 x_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^n b_{ij} x_i x_j, \quad (1)$$

где $x_0 = +1$ — фиктивная переменная, n — число независимых переменных, c — значение скорости ультразвука, предсказанное уравнением, b_0, b_i, b_{ij} — коэффициенты регрессии, x_i — стандартизованные безразмерные переменные (факторы), связанные с размерными переменными x_i соотношением:

$$x_i = \frac{X_i - X_{i0}}{h_i}, \quad (2)$$

где X_{i0}, h_i — соответственно, основной уровень и интеграл варьирования i -й переменной.

Для нахождения коэффициентов регрессии в уравнении (1) мы использовали метод Бокса и Уилсона [1]. Сущность метода состоит в том, что опыты планируются по некоторой схеме (активный эксперимент) так, чтобы в матрице планирования скалярные произведения всех векторов-столбцов были равны нулю:

$$\sum_{u=1}^N x_{iu}x_{ju} = 0, \quad N - \text{число опытов, } i \neq j - \text{номер столбца в матрице планирования; } u - \text{номер строки (см. табл. 1).}$$

При таком планировании матрица для определения коэффициентов нормальных уравнений будет диагональной, все коэффициенты регрессии определяются отдельно по формулам:

$$b_i = \frac{\sum_{u=1}^N x_{iu} (c_{\text{эксп}})_u}{N}; \quad b_{ij} = \frac{\sum_{u=1}^N x_{iu}x_{ju} (c_{\text{эксп}})_u}{N} \quad (3)$$

$(c_{\text{эксп}})_u$ — экспериментальное значение скорости ультразвука, соответствующее u -му опыту.

Значимость коэффициентов регрессии оценивается с помощью критерия Стьюдента [2], который вычисляется по формуле:

$$t_i = \frac{b_i \sqrt{N}}{\sigma\{c\}}, \quad (4)$$

где $\sigma\{c\}$ — средняя квадратичная ошибка опыта.

Адекватность представления результатов эксперимента полиномом первой степени оценивается при помощи критерия Фишера [2], который рассчитывается по формуле:

$$F = \frac{\sum_{u=1}^N \{c - (c_{\text{эксп}})_u\}_u^2}{\sigma^2\{c\} \cdot f}, \quad (5)$$

где $f = N - k - 1$ — число степеней свободы, k — число линейных членов и парных взаимодействий, $k = 4$.

В качестве независимых переменных в растворах ацетопропионата целлюлозы были выбраны выраженные в весовых % концентрация воды — X_1 , концентрация метилхлорида — X_2 , концентрация ацетопропионата целлюлозы в растворе — X_3 , температура раствора — X_4 .

Растворителем служила смесь пропионовой и уксусной кислот в отношении 11 : 1, соответственно. Концентрация растворителя рассчитывалась из условия: $100 - X_1 - X_2 - X_3$.

Скорость распространения ультразвука измерялась прибором УЗАС-7. Воспроизводимость результатов измерения, вычисленная из пяти параллельных опытов, поставленных на основном уровне независимых переменных, составляла $\pm 1,5$ м/сек.

Был поставлен полный факторный эксперимент типа 2^4 *. Интервалы варьирования, матрица планирования и результаты экспериментов представлены в табл. 1.

На основании проведенного эксперимента по формуле (3) были вычислены коэффициенты регрессии:

$$\begin{array}{lll} b_0 = 1093,2 & b_1 = +18,4 & b_2 = -6,8 \\ b_3 = -15,7 & b_4 = +12,3 & b_{12} = -2,8 \\ b_{13} = +0,008 & b_{14} = +0,60 & b_{23} = -1,3. \\ b_{24} = -2,00 & b_{34} = -0,2 & \end{array}$$

* При традиционном классическом подходе к решению задачи для полного описания исследуемой поверхности, при условии постановки трех опытов по каждой координатной оси, максимальное число опытов будет $4^3 = 64$.

Таблица 1

Наименование переменных	H ₂ O, % вес	CH ₂ Cl ₂ , % вес	t, °C	Ацетопропионата целлюлозы, % вес	Шаг варьирования h _i	2,5	5	5	5
Обозначение переменных	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Верхний уровень (+)	5,5	50	45	20
Основной уровень	3	45	40	15	Нижний уровень (-)	0,5	40	35	10

Кодовые обознач. перемен. опыт	x ₀	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	x ₁ x ₂	x ₁ x ₃	x ₁ x ₄	x ₂ x ₃	x ₂ x ₄	x ₃ x ₄	c _{эксп} , м/сек
1	+	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	1083,4
2	+	+	+	-	-	+	-	-	-	-	+	1105,8
3	+	+	-	+	-	-	+	-	-	+	-	1088,2
4	+	-	+	+	-	-	-	+	+	-	-	1047,1
5	+	-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	1096,1
6	+	-	-	+	+	+	-	-	-	-	+	1074,9
7	+	+	-	-	+	-	-	+	+	-	-	1152,7
8	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	1096,5
9	+	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+	1123,1
10	+	-	+	-	-	-	+	+	-	-	+	1073,4
11	+	-	-	+	-	+	-	+	-	+	-	1048,4
12	+	-	-	-	+	+	+	-	+	-	-	1108,9
13	+	+	+	+	-	+	+	-	+	-	-	1077,8
14	+	-	+	+	+	-	-	-	+	+	+	1066,1
15	+	+	-	+	+	-	+	+	-	-	+	1120,7
16	+	+	+	-	+	+	-	+	-	+	-	1127,9

Ошибка в определении коэффициентов вычисляется по формуле [1]: $\sigma\{b_{ij}\} = \sigma\{c\} / \sqrt{N}$ и составляет 0,36. Проверка значимости коэффициентов по формуле (4) показала, что всеми $b_{ij} < 0,65$ можно пренебречь.

Таким образом, эмпирическое уравнение, описывающее зависимость состав — свойство, может быть написано в виде

$$\hat{c} = 1093,2 + 18,4x_1 - 6,8x_2 - 15,7x_3 - 2,8x_1x_2 + 12,3x_4 - 1,3x_2x_3 - 2,0x_2x_4, \quad (6)$$

где

$$x_1 = \frac{X_1 - 3}{2,5}; \quad x_2 = \frac{X_2 - 45}{5}; \quad x_3 = \frac{X_3 - 40}{5}; \quad x_4 = \frac{X_4 - 15}{5}.$$

Проверка гипотезы адекватности представления результатов исследования полиномом второй степени (6) показала, что дисперсионное отношение Фишера, вычисленное по формуле (5), меньше табличного, найденного для тех же степеней свободы, для уровня значимости 0,5. Следовательно, математическая модель адекватна.

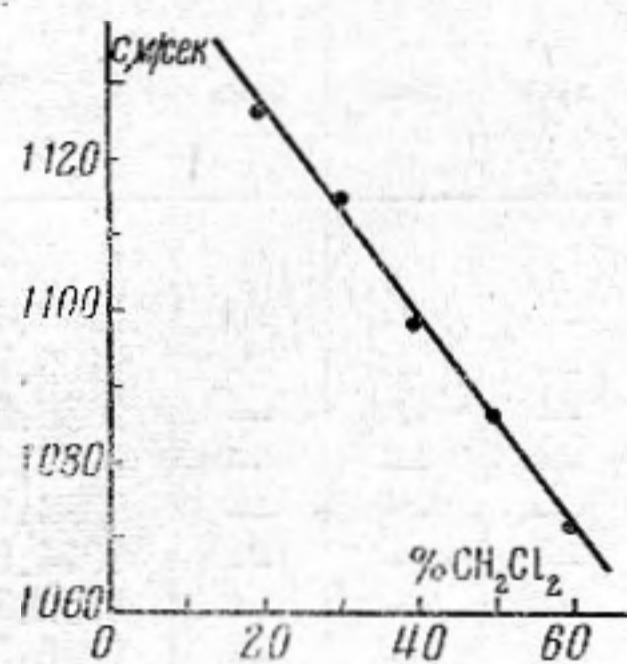
Для проверки полученного уравнения (6) внутри использованных интервалов изменения переменных были поставлены дополнительно опыты, результаты которых приведены на фиг. 1, 2, 3. Из них видно хорошее соответствие между расчетными (по уравнению (6)) (сплошная линия) и экспериментальными значениями. На фиг. 1 представлена зависимость $c = f(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ при $X_1 = 3\%$ вес, $X_3 = 40^\circ$, $X_4 = 15\%$ вес; на фиг. 2 — $c = f(\text{H}_2\text{O})$ при $X_2 = 50\%$ вес, $X_3 = 40^\circ$, $X_4 = 15\%$ вес; на фиг. 3 — $V = f(t^\circ \text{C})$ при $X_1 = 3\%$ вес, $X_2 = 40\%$ вес, $X_4 = 15\%$ вес.

Анализируя полученное уравнение (6), видим, что кроме линейных эффектов оказались значимыми и некоторые парные взаимодействия. Это приводит к тому, что наличие метилхлорида в растворе уменьшает чув-

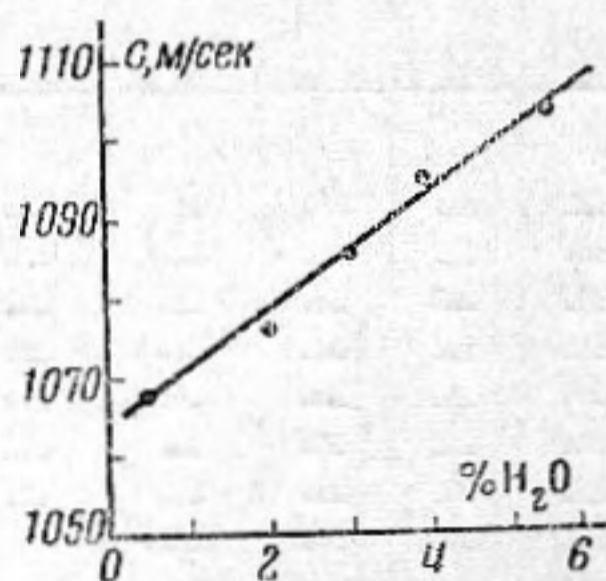
ствительность ультразвукового метода по всем исследованным переменным. Это хорошо видно, если продифференцировать уравнение (6) по независимым переменным: $\frac{\partial \hat{c}}{\partial x_3} = -15,7 - 1,3$ — чувствительность ультра-

звукового метода к изменениям температуры, $\frac{\partial \hat{c}}{\partial x_1} = 18,4 - 2,8$ то же

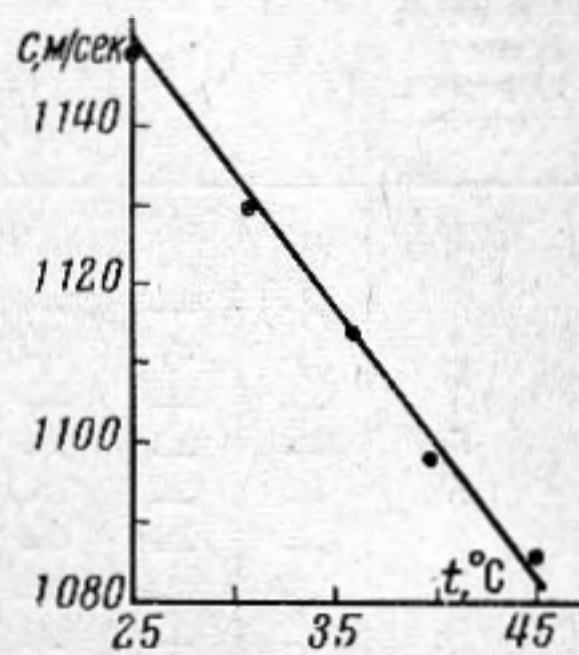
к изменениям воды в растворе, $\frac{\partial \hat{c}}{\partial x_4} = 12,3 - 2,0 x_2$ то же к изменениям концентрации ацетопропионата целлюлозы в растворе.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

Учитывая, что колебания концентраций X_i ограничены технологическим регламентом на данный процесс и не превышают $\pm 4\%$ от значения переменной, можно рассчитать среднеквадратическую ошибку σ при определении воды ультразвуковым методом в производственном растворе по формуле [3]:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=2}^4 \left(\frac{\frac{\partial \hat{c}}{\partial x_i} \Delta x_i}{\frac{\partial \hat{c}}{\partial x_1}} \right)^2}, \quad (7)$$

где Δx_i — возможный интервал изменения i -й переменной (задается технологическим регламентом), n — число мешающих факторов (в нашем слу-

Таблица 2

X_1	X_2	$\pm \Delta X_2$	X_3	$\pm \Delta X_3$	X_4	$\pm \Delta X_4$	σ
% вес	% вес	% вес	°C	°C	% вес	% вес	% абс
0,5	40	1,8	35	0,2	15	1,0	0,208
0,5	50	1,8	35	0,2	15	1,0	0,221
5,5	40	1,8	35	0,2	15	1,0	0,280
5,5	50	1,8	35	0,2	15	1,0	0,341
3,0	45	1,8	40	0,2	15	0,6	0,275
3,0	45	0,5	40	0,2	15	1,0	0,206

Примечание. Среднеквадратическая ошибка σ рассчитана при условии введения термокомпенсации с точностью $\pm 0,2^\circ$.

чае $n = 3$). В табл. 2 приведены расчетные значения для различных значений X_i и их изменений ΔX_i . Из табл. 2 видим, что с увеличением концентрации метилхлорида среднеквадратическая ошибка σ возрастает. Однако при технологических колебаниях параметров σ составляет $\pm 0,275\%$ абс, что удовлетворяет требованиям на данный технологический процесс.

Выводы

1. Показано, что применение метода Бокса и Уилсона дает возможность достаточно быстро получить количественную зависимость между скоростью ультразвука и параметрами многокомпонентной системы.

2. Применение ультразвукового метода для контроля воды в растворах ацетопропионата целлюлозы позволит осуществить автоматический контроль содержания воды в растворах при получении ацетопропионатов целлюлозы.

В заключение авторы выражают благодарность И. Г. Михайлову за консультации, полученные при выполнении данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Налимов, Н. А. Чернова. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. М., «Наука», 1966.
2. Л. М. Батунер, М. Е. Позин. Математические методы в химической технике. М., Госхимиздат, 1960.
3. М. А. Берлинер. Электрические измерения, автоматический контроль и регулирование влажности. М., «Энергия», 1965.

Владимирский н.-и. институт
синтетических смол

Поступила в редакцию
17 февраля 1969 г.