

УДК 66.074.387

ГРНТИ 31.15.35

<https://doi.org/10.47526/2022-1/2524-0080.03>

**А.К.МАМЫРБЕКОВА¹, А.Д.МАМИТОВА²,
А.К.МАМЫРБЕКОВА³, М.К.КАСЫМОВА⁴**

¹Кандидат химических наук, доцент
Международный казахско-турецкий университет имени Ходжи Ахмеда Ясави
(Казахстан, г. Туркестан),
e-mail: aigul.mamyrbekova@ayu.edu.kz, <https://orcid.org/0000-0002-4482-9430>

²Кандидат технических наук, и.о.доцента
Южно-Казахстанский университет имени М. Ауэзова
(Казахстан, г. Шымкент), e-mail: a-mamitova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2334-145X>

³Кандидат химических наук, доцент
Международный казахско-турецкий университет имени Ходжи Ахмеда Ясави
(Казахстан, г. Туркестан), e-mail: aizhan.mamyrbekova@ayu.edu.kz
<https://orcid.org/0000-0003-2798-9755>

⁴Кандидат химических наук, профессор
Южно-Казахстанский университет имени М. Ауэзова
(Казахстан, г. Шымкент), e-mail: mahabbat_67@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-4789-7148>

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МАТЕМАТИЧЕСКОГО ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА В ПРОЦЕССЕ АКТИВАЦИИ СКОРЛУПЫ ПЕРСИКОВЫХ КОСТОЧЕК

Аннотация. Для количественной оценки влияния определенных факторов на процесс активации скорлупы персиковых косточек, получения его математической модели, а также определения факторов при которых достигается развитая пористая структура, в работе использован метод планирования и статистической обработки эксперимента. Применение эффективных методов регулирования пористой структуры активированного угольного сорбента предполагает возможным и экономически целесообразным их использование в качестве адсорбентов для очистки природных и сточных вод и газовых выбросов. Использован экспериментально-статистический метод планирования эксперимента Бокса-Уилсона. Моделирование экспериментально-статистическим методом Бокса-Уилсона произведено в три этапа: первый этап – локальное описание малого участка поверхности отклика полиномом первой степени; второй этап – крутое восхождение по поверхности отклика, которое является геометрической интерпретацией функции отклика; третий этап – аппроксимация поверхности отклика полиномом второго порядка. В работе проведена оптимизация методом крутого восхождения по поверхности отклика. Рассмотрено решение задачи оптимизации и нахождение уравнения второго порядка. В результате математического моделирования процесса активации адсорбентов

экспериментально-статистическим методом Бокса-Уилсона найдены оптимальные факторы процесса активации скорлупы персиковых косточек хлористым цинком с концентрацией – 38,2% и температурой активации в потоке CO_2 – 743 К.

Ключевые слова: метод планирования эксперимента, метод Бокса-Уилсона, коэффициент пропитки активатора, хлорид цинка, температура активации, поток углекислого газа.

**А.К. МАМЫРБЕКОВА¹, А.Д. МАМИТОВА²,
А.К. МАМЫРБЕКОВА³, М.К. КАСЫМОВА⁴**

¹Химия ғылымдарының кандидаты, доцент
Қожа Ахмет Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті
(Қазақстан, Түркістан қ.), e-mail: aigul.mamyrbekova@ayu.edu.kz

²Техника ғылымдарының кандидаты, доцент м.а.
М. Ауэзов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті
(Қазақстан, Шымкент қ.), e-mail: a-mamitova@mail.ru

³Химия ғылымдарының кандидаты, доцент
Қожа Ахмет Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті
(Қазақстан, Түркістан қ.), e-mail: aizhan.mamyrbekova@ayu.edu.kz

⁴Химия ғылымдарының кандидаты, профессор
М. Ауэзов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті
(Қазақстан, Шымкент қ.), e-mail: mahabbat_67@mail.ru

ШАБДАЛЫ ҚАБЫҚТАРЫН АКТИВТЕНУ ПРОЦЕСІНДЕ ЭКСПЕРИМЕНТТІҢ МАТЕМАТИКАЛЫҚ ЖОСПАРЛАУ ӘДІСІН ҚОЛДАНУ

Андатпа. Шабдалы қабықтарын активтену процесіне белгілі бір факторлардың әсерін сандық бағалау, оның математикалық моделін алу, сондай-ақ дамыған кеуекті құрылымға қол жеткізетін факторларды анықтау үшін жұмыста эксперименттің жоспарлау және статистикалық өңдеу әдісі қолданылды. Активтелген көмір сорбентінің кеуекті құрылымын реттеудің тиімді әдістерін қолдану оларды табиғи және ағынды сулар мен газ шығарындыларын тазарту үшін адсорбенттер ретінде пайдалану мүмкін және экономикалық тұрғыдан маңызды болып табылады. Экспериментті жоспарлаудың эксперименттік-статистикалық Бокс-Уилсон әдісі қолданылды. Бокс-Уилсон эксперименттік-статистикалық әдісімен модельдеу үш кезеңде жүргізілді: бірінші кезең – бірінші дәрежелі полиномның жауап беру бетінің шағын бөлігін локалды сипаттау; екінші кезең – жауап беру функциясын геометриялық интерпретациялау болып табылатын жауап беру беті бойынша тік көтерілу; үшінші кезең – екінші ретті полиномның жауап беру бетін аппроксимациялау. Жұмыста жауаптың бетіне тік көтерілу әдісімен оңтайландыру жүргізілді. Оңтайландыру мәселесін шешу және екінші ретті тендеуді анықтау қарастырылған. Бокс-Уилсон эксперименталды-статистикалық әдісімен адсорбенттерді активтену процесін математикалық модельдеу нәтижесінде шабдалы қабықтарын активтену процесінің оптималды факторлары анықталды: мырыш хлоридінің концентрациясы – 38,2% және CO_2 ағынында активтену температурасы – 743 К.

Кілт сөздер: экспериментті жоспарлау әдісі, Бокс-Уилсон әдісі, активатордың сіңу коэффициенті, мырыш хлориді, активтену температурасы, көмірқышқыл газ ағыны.

**A.K. MAMYRBEKOVA¹, A.D. MAMITOVA²,
A.K. MAMYRBEKOVA³, M.K. KASSYMOVA⁴**

¹Candidate of chemical sciences, associate professor
Khoja Akhmet Yassawi International Kazakh-Turkish University
(Kazakhstan, Turkestan), e-mail: aigul.mamyrbekova@ayu.edu.kz

²Candidate of technical sciences, acting associate professor
M. Auezov South Kazakhstan University
(Kazakhstan, Shymkent), e-mail: a-mamitova@mail.ru

³Candidate of chemical sciences, associate professor
Khoja Akhmet Yassawi International Kazakh-Turkish University
(Kazakhstan, Turkestan), e-mail: aizhan.mamyrbekova@ayu.edu.kz

⁴Candidate of chemical sciences, professor
M. Auezov South Kazakhstan University
(Kazakhstan, Shymkent), e-mail: mahabbat_67@mail.ru

APPLICATION OF THE METHOD MATHEMATICAL PLANNING EXPERIMENT IN THE PROCESS OF ACTIVATION PEACH SHELLS

Abstract. For quantitative assessment of influence certain factors on the activation process of peach shells, for obtaining its mathematical model, as well as factors definition at which a developed porous structure is achieved, the method of planning and statistical processing experiment was used in the work. The use of effective methods for regulating the porous structure of activated carbon sorbent suggests that it is possible and economically feasible to use them as adsorbents for the treatment of natural and wastewater and gas emissions. The Box-Wilson experimental-statistical method of planning experiment was used. Modeling by the experimental-statistical Box-Wilson method was carried out in three stages: the first stage is a local description of a small section of the response surface by a polynomial of the first degree; the second stage is a steep ascent along the response surface, which is a geometric interpretation of the response function; the third stage is the approximation of the response surface by a polynomial of the second order. In the work, optimization was carried out by the method of steep ascent over the response surface. The solution of the optimization problem and the finding of a second-order equation were considered. As a result of mathematical modeling of the activation process of adsorbents by the experimental statistical Box-Wilson method, optimal factors of the activation process of peach shells with zinc chloride concentration of 38.2% and an activation temperature in the CO₂ stream of 743 K were found.

Keywords: experiment planning method, Box-Wilson method, activator impregnation coefficient, zinc chloride, activation temperature, carbon dioxide stream.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных проблем является разработка технологий качественной очистки промышленных сточных вод и атмосферного воздуха [1,2]. Известно, что сточные воды предприятий содержат нефтепродукты, ионы тяжелых металлов, множество различных химических соединений, представленных в основном солями аммония, фосфатами, хлоридами, гидрокарбонатами и т.д. [3,4]. Наиболее уязвимым объектом окружающей среды в этом случае является атмосферный воздух, загрязняемый огромными массами токсичных соединений и парниковых газов. Решить эту проблему можно совершенствованием методов очистки сточных вод при использовании современных высокоэффективных фильтрующих систем на основе природных наноструктурированных и модифицированных сорбентов, позволяющих осуществлять комплексную очистку вод от химических загрязнений [5,6].

Исследования последних лет показывают, что весьма активные адсорбенты можно получать из растительного сырья (на основе люцерны, фасоли, рисовой и гречневой шелухи, древесных опилок, кокосового и грецких орехов, абрикосовых косточек и т.п.), подвергая его карбонизации и активации [7,8]. На предприятиях пищевой промышленности в Центрально-Азиатском регионе по производству фруктовых продуктов, скорлупа персиковых косточек является многотоннажным отходом. Отходы растительного происхождения могут служить дешевым сырьем для получения сорбентов, имеющих достаточно хорошие адсорбционные и физико-химические свойства. Применение эффективных методов регулирования пористой структуры активированного угольного сорбента предполагает возможным и экономически целесообразным их использование в качестве адсорбентов для очистки природных и сточных вод и газовых выбросов [9,10].

Решение проблемы разработки технологии получения модифицированных активированных углей на основе местных отходов производства, с предварительным исследованием их физико-химических свойств и активизацией адсорбционных свойств в заданном направлении, связанным с получением особо активных центров на поверхности, должно обеспечить улучшение технико-экономических показателей работы предприятий химической и пищевой промышленности, уменьшение загрязнения окружающей среды, и имеет большое экономическое, социальное и экологическое значение.

Целью работы являлось определение оптимальных значений основных технологических параметров процесса активации и получения модифицированных активированных углей из скорлупы персиковых косточек, при которых достигается наибольшее значение пористой структуры адсорбента.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для количественной оценки влияния определенных факторов на процесс активации, получения его математической модели, а также определения факторов при которых достигается развитая пористая структура, в работе использован метод планирования и статистической обработки эксперимента. В исследованиях часто приходится сталкиваться с поисками оптимального значения одного или нескольких показателей исследуемого процесса. В настоящей работе таким показателем является объем пор – критерий оптимальности. Эффективность адсорбента определяется условиями процесса активации – двумя факторами: коэффициентом пропитки активатора ($ZnCl_2$) и

температурой активации в потоке CO_2 . Поскольку предыдущие исследования выявили интервал варьирования этих факторов – 0,3 – 0,4, т.е. (30 – 40)% активатора и 673 – 873 К температура активации в потоке CO_2 , для нахождения наиболее оптимальных значений потребуется огромное количество экспериментов. Поэтому, в настоящей работе использован экспериментально-статистический метод планирования эксперимента Бокса-Уилсона [11-14]. Моделирование экспериментально-статистическим методом Бокса-Уилсона производят в три этапа: первый этап – локальное описание малого участка поверхности отклика полиномом первой степени; второй этап – крутое восхождение по поверхности отклика, которое является геометрической интерпретацией функции отклика; третий этап – аппроксимация поверхности отклика полиномом второго порядка.

АНАЛИЗ И РЕЗУЛЬТАТЫ

В работе проведено планирование методом полного факторного эксперимента первого порядка. Число опытов для первого этапа эксперимента по формуле:

$$N = 2^k \quad (1)$$

в нашем эксперименте равно 4, так как число факторов $k = 2$. Факторами являются: z_1 – концентрация (%), z_2 – температура (К). В таблице 1 приведены уровни варьирования факторов z_1 и z_2 .

Таблица 1. Уровни варьирования факторов z_1 и z_2 .

Уровни варьирования	z_1	z_2
Основной z_j^0	35	773
Интервал варьирования Δz_j	5	100
Нижний	30	673
Верхний	40	873

Верхний и нижний уровни варьирования концентрации и температуры были выбраны с учетом предварительных исследований. Каждый опыт в матрице планирования (таблица 2) повторен 2 раза.

Таблица 2. Реализация плана эксперимента.

№ опыта	x_0	x_1	x_2	y_1	y_2	\bar{y}	S_j^2
1	+1	-1	+1	8,90	9,30	9,10	0,080
2	+1	+1	+1	10,10	9,80	9,95	0,045
3	+1	-1	-1	9,40	9,00	9,20	0,080
4	+1	+1	-1	10,90	11,30	11,10	0,080

Однородность дисперсий S_j^2 (для $l = 1 \dots 4$) проверялась по критерию Кохрена. Табличное значение критерия Кохрена для уровня значимости $p = 0,05$ и степеней свободы $f_1 = 1$, $f_2 = N = 4$ составляет

$$G_{0,95}(1, 4) = 0,9065;$$

Из таблицы 2 находим максимальную дисперсию $S^2_{\max} = 0,080$ и сумму дисперсий

$$\sum_{j=1}^4 S_j^2 = 0,2850$$

Тогда экспериментальное значение критерия Кохрена составляет:

$$G = \frac{S_{\max}^2}{\sum_{j=1}^4 S_j^2} = 0,2807$$

Значение $G_{\text{эксп}}$ меньше $G_{\text{теор}}$, что показывает однородность выборочных дисперсий.

$$S_{\text{воспр}}^2 = (\sum_{j=1}^4 S_j^2) / 4 = 0,07125$$

Поэтому дисперсия воспроизводимости равна

со степенью свободы $f_{\text{воспр}} = 4$. Среднеквадратичное отклонение коэффициентов уравнения регрессии:

$$S_{b_j} = (S_{\text{воспр}} / 8)^{1/2} = 0,0944$$

Для оценки значимости коэффициентов уравнения регрессии использовали критерий Стьюдента, экспериментальные значения которого определяли по формуле:

$$t_j = |b_j| / S_{b_j} \quad (2)$$

Коэффициенты уравнения регрессии:

$$b_0 = (\sum_{j=1}^4 x_{0j} \cdot \bar{y}_j) / 4 = 9,8375$$

$$b_1 = (\sum_{j=1}^4 x_{1j} \cdot \bar{y}_j) / 4 = 0,6875$$

$$b_2 = (\sum_{j=1} x_{2j} \cdot y_j) / 4 = -0,3125$$

Табличное значение критерия Стьюдента для уровня значимости $p = 0,05$ и степени свободы $f = 4$ $t_{0,05} = 2,78$. Экспериментальные значения критерия Стьюдента:

$$t_0 = |b_0|/S_{b_j} = 104,24$$

$$t_1 = |b_1|/S_{b_j} = 7,28$$

$$t_2 = |b_2|/S_{b_j} = 3,31$$

Так как t_0 больше $t_{0,05} (4)$, t_1 больше $t_{0,05} (4)$, t_2 больше $t_{0,05} (4)$, то соответствующие коэффициенты уравнения являются значимыми. Уравнение регрессии принимает вид:

$$\hat{y} = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 = 9,84 + 0,688 \cdot x_1 - 0,313 \cdot x_2 \quad (3)$$

Проверяем адекватность этого уравнения эксперименту по критерию Фишера. Дисперсия адекватности:

$$S_{ад}^2 = (m \cdot \sum_{j=1}^N (\bar{y}_j - \hat{y}_j)^2) / (N-1) = 0,138$$

составляем дисперсионное отношение:

$$F = S_{ад}^2 / S_{воспр}^2 = 2,57$$

Число степеней свободы дисперсии адекватности $F_1 = N - 1 = 2$, а число степеней свободы дисперсии воспроизводимости $F_2 = 4$. Тогда табличное значение критерия Фишера $F_{1-p} (\alpha_1, \alpha_2) = 6,9$. Из неравенства $F < F_{1-p} (\alpha_1, \alpha_2)$ следует адекватность уравнения регрессии эксперименту.

Таким образом, на данном этапе планирования эксперимента получены предварительные данные о зависимости объёма пор ($m^3/кг$) от концентрации хлорида цинка и температуры процесса активации в потоке CO_2 .

В работе проведена оптимизация методом крутого восхождения по поверхности отклика. На первом этапе моделирования по методу Бокса-Уилсона намечены пути, по которым следует изменять значения факторов, чтобы достигнуть область оптимальных значений показателя процесса. На втором этапе моделирования задача оптимизации ставится следующим образом: необходимо экспериментально определить координаты экспериментальной точки ($z_1^{опт}, z_2^{опт}$) функции $y = f(z_1, z_2)$. Для этого полученное на первом этапе уравнение регрессии использовали для крутого восхождения по поверхности отклика. При крутом восхождении брали начальную точку и ставили эксперимент для локального описания поверхности отклика. При необходимости повторяли серию опытов с центром в точке, которая соответствует наибольшему значению из предыдущей серии опытов, получили следующие исходные данные (таблица 3).

Таблица 3.

	Z_1	Z_2
z_j^0	35	773
Δz_j	5	100
b_j	0,6875	-0,575
$b_j \cdot \Delta z_j$	3,44	-31,25
шаг	0,5	-5,00

Проведенные опыты с заданными z_1 и z_2 имеют результаты, показанные в таблице 4.

Таблица 4. Значения функции отклика при проведенных опытах с заданными z_1 и z_2 .

№ опыта	z_1	z_2	у
1	35,00	773	10,80
2	35,50	768	11,20
3	36,00	763	11,20
4	36,50	758	11,40
5	37,00	753	11,90
6	37,50	748	12,10
7	38,00	743	12,00
8	38,50	738	11,70
9	39,00	733	11,50

Из результатов проведенных опытов (таблица 4) видно, что наибольшее значение функции отклика получено в шестом опыте. Таким образом, концентрация активатора ($ZnCl_2$) $z_1 = 37,5\%$ и температура активации скорлупы косточек в потоке CO_2 $z_2 = 748\text{ K}$ – являются оптимальными значениями на втором этапе моделирования.

Далее в работе было рассмотрено решение задачи оптимизации и нахождение уравнения второго порядка. При описании области, близкой к экстремуму, функция отклика обычно представляется полиномом второго порядка. Для описания поверхности отклика полиномом второго порядка независимые факторы в плане должны принимать не менее трех разных значений. Полный факторный эксперимент (ПФЭ) типа 3^2 представлен следующей матрицей планирования (таблица 5). В факторном пространстве этот план имеет вид (рисунок 1). На рисунке 1 цифры соответствуют номерам опытов в матрице планирования.

Условия эксперимента приведены в таблице 6. За основной уровень взяты данные из предыдущего этапа ($z_1 = 37,5\%$, $z_2 = 748\text{ K}$).

Таблица 5. Матрица планирования эксперимента.

№ опыта	x_0	x_1	x_2	y
1	+1	0	0	y_1
2	+1	+1	0	y_2
3	+1	-1	0	y_3
4	+1	0	+1	y_4
5	+1	+1	+1	y_5
6	+1	-1	+1	y_6
7	+1	0	-1	y_7
8	+1	+1	-1	y_8
9	+1	-1	-1	y_9

Для перехода от переменных z_j к новым – x_j используем следующее линейное преобразование:

$$x_j = (z_j - z_j^0) / \Delta z_j \quad (4)$$

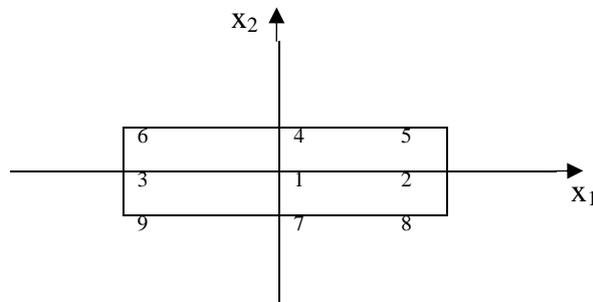


Рисунок 1. Полный факторный эксперимент типа 3^2

Таблица 6. Условия проведения эксперимента.

Уровни варьирования	z_1	z_2
Основной z_j^0	37,50	748,0
Интервал варьирования Δz_j	2,5	20,0
Нижний	35,00	722,0
Верхний	40,00	768,0

Полученная матрица планирования с результатами эксперимента приведена в таблице 7. Уравнение регрессии второго порядка имеет вид:

$$\hat{y} = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{11} \cdot x_1^2 + b_{22} \cdot x_2^2$$

Таблица 7. Матрица планирования с результатами эксперимента

№ опыта	x_1	x_2	y
1	0	0	11,90
2	+1	0	11,60
3	-1	0	11,30
4	0	+1	11,20
5	+1	+1	11,00
6	-1	+1	10,80

№ опыта	x_1	x_2	y
7	0	-1	11,50
8	+1	-1	11,40
9	-1	-1	11,30
10	0	0	12,10
11	0	0	12,00
12	0	0	11,80

Для нахождения коэффициентов уравнения регрессии применяется метод наименьших квадратов [15]. Следуя этому методу необходимо найти минимум следующей функции от $b_0, b_1, b_2, b_{12}, b_{11}, b_{22}$:

$$\Phi = \sum_{j=1}^N (y_j - \hat{y}_j)^2$$

Необходимым условием минимума $\Phi (b_0, b_1, b_2, b_{12}, b_{11}, b_{22})$ является выполнение равенств:

$$\partial\Phi / \partial b_0 = 0; \partial\Phi / \partial b_1 = 0; \dots; \partial\Phi / \partial b = 0,$$

или, расписывая частные производные, получим систему линейных уравнений относительно неизвестных коэффициентов:

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^9 2 \cdot (y_j - \hat{y}_j) \cdot (x_{2j}) &= 0, \quad \sum_{j=1}^9 2 \cdot (y_j - \hat{y}_j) \cdot (x_{2j}^2) = 0, \\ \sum_{j=1}^9 2 \cdot (y_j - \hat{y}_j) \cdot (x_{1j}) &= 0, \quad \sum_{j=1}^9 2 \cdot (y_j - \hat{y}_j) \cdot (x_{1j}^2) = 0, \\ \sum_{j=1}^9 2 \cdot (y_j - \hat{y}_j) &= 0, \quad \sum_{j=1}^9 2 \cdot (y_j - \hat{y}_j) \cdot (x_{1j} \cdot x_{2j}) = 0, \end{aligned} \quad (6)$$

После преобразования получим систему нормальных уравнений:

$$\begin{cases} 9 \cdot b_0 + 6 \cdot b_{11} + 6 \cdot b_{22} = 102,00 \\ 6 \cdot b_0 + 6 \cdot b_{11} + 4 \cdot b_{22} = 67,40 \\ 6 \cdot b_0 + 4 \cdot b_{11} + 6 \cdot b_{22} = 67,20 \\ 6 \cdot b_1 = 0,96 \\ 6 \cdot b_2 = -1,20; 4 \cdot b_{12} = 0,10 \end{cases} \quad (7)$$

Сразу же находим

$$b_1 = 0,16, b_2 = -0,20, b_{12} = 0,025.$$

Оставшиеся неизвестные находим из первых трех уравнений методом Гаусса-Жордана [18]. Расширенная матрица системы имеет вид:

$$\begin{bmatrix} 9 & 6 & 6 & 102,00 \\ 6 & 6 & 4 & 67,40 \\ 6 & 4 & 6 & 67,20 \end{bmatrix}$$

Чтобы первый коэффициент первого уравнения стал равен единице, разделим первое

$$\begin{bmatrix} 1 & 2/3 & 2/3 & 11,33 \\ 6 & 6 & 4 & 67,40 \\ 6 & 4 & 6 & 67,20 \end{bmatrix}$$

уравнение на 9, получим систему

Теперь обратим коэффициенты, стоящие в первом столбце, кроме первого в ноль. Для этого из второй строки вычтем умноженную на 6 первую строку. Первую строку умножим

$$\begin{bmatrix} 1 & 2/3 & 2/3 & 11,53 \\ 0 & 2 & 0 & -0,6 \\ 0 & 0 & 2 & -0,8 \end{bmatrix}$$

на 6 и вычтем произведение из третьей строки:

Теперь надо обратить в единицу диагональный элемент второй строки. Для этого второе уравнение разделим на этот диагональный элемент, получим систему:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 2/3 & 11,83 \\ 0 & 1 & 0 & -0,3 \\ 0 & 0 & 2 & -0,8 \end{bmatrix}$$

Далее обратим в ноль элементы второго столбца, кроме второго элемента. Из первой строки вычтем вторую строку, умноженную на (2/3), получим:

$$\begin{bmatrix} 1 & 2/3 & 2/3 & 11,53 \\ 0 & 1 & 0 & -0,3 \\ 0 & 0 & 2 & -0,8 \end{bmatrix}$$

Третью строку разделим на 2, чтобы обратить в единицу диагональный элемент, получим:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 2/3 & 11,83 \\ 0 & 1 & 0 & -0,3 \\ 0 & 0 & 1 & -0,4 \end{bmatrix}$$

Осталось обратить в ноль недиагональные элементы третьего столбца. Для этого из первой строки вычитаем третью строку, умноженную на $(2/3)$, получим:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 12,2 \\ 0 & 1 & 0 & -0,3 \\ 0 & 0 & 1 & -0,4 \end{bmatrix}$$

Отсюда получаем оставшиеся коэффициенты уравнения регрессии:

$$b_0 = 12,2; b_{11} = -0,3; b_{22} = -0,4.$$

Получаем уравнение регрессии:

$$\hat{y} = 12,2 + 0,16x_1 - 0,2x_2 + 0,025x_1x_2 - 0,3x_1^2 - 0,4x_2^2 \quad (8)$$

Для определения значимых коэффициентов уравнения регрессии предварительно рассчитаем дисперсии коэффициентов. Выпишем матрицу системы нормальных уравнений:

$$C = \begin{bmatrix} 9 & 0 & 0 & 0 & 6 & 6 \\ 0 & 6 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 6 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 4 & 0 & 0 \\ 6 & 0 & 0 & 0 & 6 & 4 \\ 6 & 0 & 0 & 0 & 4 & 6 \end{bmatrix}$$

Стандартными методами линейной алгебры определяем обратную матрицу C^{-1} :

$$C^{-1} = \begin{bmatrix} 0,555 & 0 & 0 & 0 & -0,333 & -0,333 \\ 0 & 0,166 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0,166 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0,25 & 0 & 0 \\ -0,3336 & 0 & 0 & 0 & 0,5 & 0 \\ -0,3336 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0,5 \end{bmatrix}$$

Легко проверить, что это действительно обратная матрица, т.к. выполняется равенство $C \cdot C^{-1} = E$, где E – единичная матрица того же размера. По общей схеме дисперсионного анализа, дисперсии коэффициентов уравнения регрессии определяются через диагональные элементы обратной C_{jj}^{-1} матрицы по формуле [16]:

$$O_{B_j}^2 = c_{jj}^{-1} \cdot O_y^2 \quad (9)$$

С учетом оценки дисперсии O_y^2 через дисперсию воспроизводимости выборочные дисперсии коэффициентов можно записать в виде:

$$S_{B_j}^2 = c_{jj}^{-1} \cdot S_{\text{воспр}}^2 \quad (10)$$

Дисперсию воспроизводимости определяем по четырем опытам в центре плана (опыты № 1, № 10, № 11 и № 12):

$$S_{\text{воспр}}^2 = 0,0125$$

Тогда

$$S_{B_0}^2 = c_{00}^{-1} \cdot S_{\text{воспр}}^2 = 0,00694; \quad S_{B_0} = 0,08329$$

$$S_{B_1}^2 = c_{11}^{-1} \cdot S_{\text{воспр}}^2 = 0,002075; \quad S_{B_1} = 0,04555$$

$$S_{B_2}^2 = S_{B_1}^2 = 0,002075; \quad S_{B_2} = S_{B_1} = 0,04555$$

$$S_{B_{12}}^2 = c_{33}^{-1} \cdot S_{\text{воспр}}^2 = 0,003125; \quad S_{B_{12}} = 0,0559$$

$$S_{B_{11}}^2 = S_{B_{22}}^2 = c_{44}^{-1} \cdot S_{\text{воспр}}^2 = 0,00625; \quad S_{B_{11}} = S_{B_{22}} = 0,079$$

Значимость коэффициентов проверяется по критерию Стьюдента. Для всех коэффициентов уравнения регрессии составляется t-отношение:

$$t_j = |b_j| / S_{b_j},$$

которое сравнивается с табличным значением. Для уровня значимости $p = 0,05$ и числа степеней свободы $f = m-1 = 3$ табличное значение критерия Стьюдента $t_{0,05}(3) = 3,18$, тогда

$$t_0 = |b_0| / S_{B_0} = 146,74; \quad t_1 = |b_1| / S_{B_1} = 3,51$$

$$t_{11} = |b_{11}| / S_{B_{11}} = 3,79; \quad t_{22} = |b_{22}| / S_{B_{22}} = 5,06$$
$$t_2 = |b_2| / S_{B_2} = 4,39; \quad t_{12} = |b_{12}| / S_{B_{12}} = 0,44$$

После отсева незначимых коэффициентов, для которых t -отношение меньше табличного, уравнение регрессии имеет вид:

$$\hat{y} = 12,2 + 0,16x_1 - 0,2x_2 - 0,3x_1^2 - 0,4x_2^2 \quad (11)$$

Для определения координат оптимума необходимо решить систему уравнения:

$$\begin{cases} \partial \hat{y} / \partial x_1 = 0, \\ \partial \hat{y} / \partial x_2 = 0, \end{cases} \quad (12)$$

или

$$\begin{cases} 0,16 - 2 \cdot 0,3x_1 = 0, \\ -0,2 - 2 \cdot 0,4x_2 = 0, \end{cases}$$

Решение системы дает следующие координаты центра поверхности

$$x_{1s} = 0,267, \quad x_{2s} = -0,25$$

Подставив их в уравнение регрессии получим значение функции отклика в центре

$$y_s = 12,2 + 0,16 \cdot 0,267 - 0,2 \cdot 0,25 - 0,3 \cdot 0,267^2 - 0,4 \cdot 0,25^2 = 12,15$$

Переход к натуральному масштабу осуществляется по формулам:

$$x_j = (z_j - z_j^0) / \Delta z_j \quad (13)$$

Для центра поверхности в натуральном масштабе получим значения:

$$z_1 = 38,17 \quad z_2 = 743$$

Для изучения свойств поверхности отклика в окрестности оптимума переходят от полинома второго порядка, полученного по результатам опыта, к стандартному, каноническому уравнению:

$$\hat{y} = y_s = \lambda_{11} \cdot (X_1')^2 + \lambda_{22} \cdot (X_2')^2 \quad (14)$$

Сначала переносится начало координат в точку $S(x_{1s}, x_{2s}, y_s)$. Старые координаты (x_1, x_2, y) связаны с новыми (X_1', X_2', Y') соотношениями:

$$x_1 = x_{1s} + X_1', \quad x_2 = x_{2s} + X_2', \quad y = y_s + Y'$$

В новой системе координат уравнение регрессии примет вид:

$$\hat{y} - y_s = -0,3 \cdot (X_1')^2 - 0,4 \cdot (X_2')^2 \quad (15)$$

Получили каноническую форму. Оба коэффициента имеют одинаковый знак – отрицательный. Поэтому поверхность отклика вблизи центра является эллиптическим параболоидом (рисунок 2). Следовательно, в центре поверхности находится максимум.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате математического моделирования процесса активации адсорбентов экспериментально-статистическим методом Бокса-Уилсона найдены оптимальные факторы активации хлористым цинком с концентрацией – 38,2%, т.е. коэффициент пропитки равен 0,382; температура активации в потоке CO_2 – 743 К.

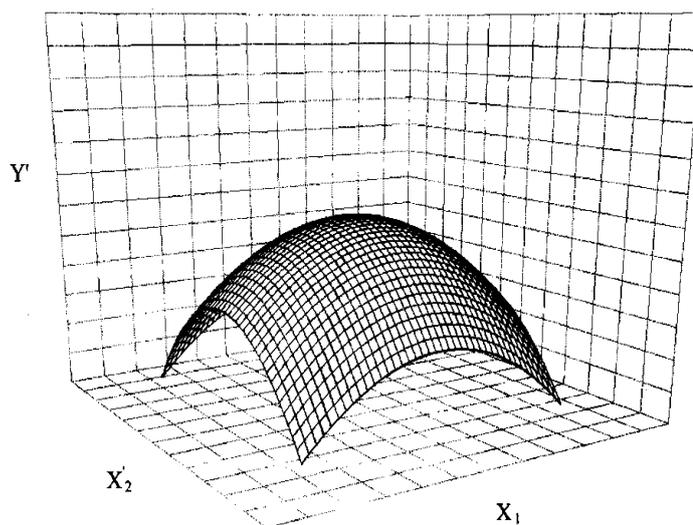


Рисунок 2. Эллиптический параболоид – геометрическое изображение результата математического моделирования процесса активации экспериментально-статистическим методом Бокса-Уилсона.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Абдрахимов Ю.Р., Шарафутдинова Г.М., Хангильдин Р.И., Хангильдина А.Р. Анализ химико-технологических водных систем нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело, 2011.- № 6.- С. 222-260.

2. Мухаматдинова А.Р., Сафаров А.М., Магасумова А.Т., Хатмуллина Р.М. Оценка влияния предприятий нефтехимического комплекса на объекты окружающей среды // Георесурсы, 2012. - №8 (50). – С. 46-50.
3. Собгайда Н.А. Сорбционные материалы для очистки сточных и природных вод от нефтепродуктов // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного ун-та, 2011. - № 52. - С. 120–124.
4. Веденеева Н.В. Инновационные методы очистки поверхностных и сточных вод с использованием наноструктурированных сорбентов // Инновационная деятельность, 2014. - № 4. - С. 27-31.
5. Белопухов С.Л., Козлов Д.В., Барыкина Ю.А. Новый сорбент (СЦЛ-1) для очистки воды от тяжелых металлов // Природообустройство, 2017. - №1. - С.31-36.
6. Долгих О.Г., Овчаров С.Н. Использование углеродных адсорбентов на основе растительных отходов для очистки нефтезагрязненных сточных вод // Вестник Северо-Кавказского государственного технического университета, 2010. - №1 (22). - С. 6–12.
7. Wang J., Chen C. Biosorbents for heavy metals removal and their future // Biotechnol. Adv., 2009. - №27. – P.195–226. DOI:10.1016/j.biotechadv.2008.11.002
8. Левчук А.А., Александрова А.В., Шурай К.Н., Согомонян Т.К. Кукуруза в дело. Отходы переработки кукурузы как вторичный сырьевой ресурс// Энергосбережение, 2013. - №5 (162). – С. 17-19.
9. Saka C. BET, TG-DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl₂ // J. Anal. Appl. Pyrolysis., 2012. - №95. – P. 21–24. DOI: 10.1016/j.jaap.2011.12.020
10. Kilic M., Araydin-Varol E. Preparation and surface characterization of activated carbons from Euphorbia rigida by chemical activation with ZnCl₂, K₂CO₃, NaOH and H₃PO₄ // Appl. Surf. Sci., 2012. - №261.- P. 247–254. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.07.155>
11. Румшицкий Л.З. Математическая обработка результатов эксперимента. Справочное пособие. –М.: Наука, 1971. –192 с.
12. Рузинов Л.П., Слободчикова Р.И. Планирование эксперимента в химии и химической технологии. –М.:Химия, 1980. –280 с.
13. Рузинов Л.П. Статистические методы оптимизации химических процессов. –М.: Химия, 1972. –200 с.
14. Юдин Ю.В., Майсурадзе М.В., Водолазский Ф.В. Организация и математическое планирование эксперимента: Учебное пособие. – Екатеринбург: Изд-во Урал. Ун-та, 2018.-124 с.
15. Кокшарова Т.Е. Основы научных исследований: Учебно-методическое пособие. - Улан-Уде: Изд-во ВСГТУ, 2007.-111 с.
16. Швецова-Шиловская Т.Н., Полехина О.В., Иванов Д.Е., Скворцов Ф.И. Планирование эксперимента при исследовании загрязнения воздушной среды производственных помещений // Вычислительные технологии, 2020. – Том 25, № 3.- С.152-159.