

Ногаева К.А

**ЭКСПЕРИМЕНТТЕРДИ ОПТИМАЛДАШТЫРУУНУН
TiO (ТИОМОЧЕВИНА), Fe⁺³ ЖАНА H₂SO₄ ЫКМАСЫ МЕНЕН ЭКИНЧИЛИК ЧИЙКИ
ЗАТТАРДЫ ТИОМОЧЕВИНАДА ЭРИТҮҮДӨ ЭРИТМЕЛЕРДЕН АЛТЫН ЖАНА
КҮМҮШТҮ БӨЛҮП АЛУУ ДАРАЖАСЫНЫН КОНЦЕНТРАЦИЯДАН КӨЗ
КАРАНДЫЛЫГЫН АНЫКТОО**

Ногаева К.А

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СТЕПЕНИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ
ЗОЛОТА И СЕРЕБРА ИЗ РАСТВОРОВ ТИОМОЧЕВИННОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ
ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ TiO (ТИОМОЧЕВИНЫ),
Fe⁺³ и H₂SO₄ МЕТОДОМ ОПТИМИЗАЦИИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ**

Nogaeva K.A.

**THE DEFINITION ACCORDING TO THE DEGREE
OF EXTRACTION OF GOLD AND SILVER FROM SOLUTIONS TIMESAVING
LEACHING OF SECONDARY RAW MATERIALS FROM THE CONCENTRATION OF
TiO (THIOUREA), Fe⁺³ and H₂SO₄ METHOD OPTIMIZATION EXPERIMENTS**

УДК: 669.213.634

Экинчилик чийки заттарды эритмеге өткөрүүнүн эксперименталдык статистикалык моделинин негизинде алтын менен күмүштү бөлүп алуу эриткичтердин концентрациясынан көз каранды экендиги аныкталган.

На основе экспериментально статистической модели выщелачивание вторичного сырья установлены зависимости извлечение золота и серебра от концентрации растворителя.

Based on the experimental statistical model of leaching of secondary raw materials we established the dependence of extraction of gold and silver from the solvent concentration.

С каждым годом накапливается положительный опыт использования методов математического планирования эксперимента. Исследователи на практике убеждаются в высокой эффективности этих методов, позволяющих сокращать сроки выполнения эксперимента, упорядочивать поиск оптимальных условий проведения процессов и в конечном счете, сокращать путь новых разработок от лаборатории до промышленного производства /1/.

В настоящее время имеется ряд хорошо сформулированных критериев оптимального планирования. Для них разработаны алгоритмы, пользуясь которыми можно располагать экспериментальные точки в факторном пространстве и производить обработку результатов наблюдений /2/.

В данной статье рассматривается определение зависимости извлечения золота и серебра из растворов тиомочевинного выщелачивания отходов электронной промышленности от концентрации выщелачивающего агента (Thio), Fe⁺³ и H₂SO₄ методом оптимизации экспериментов. Экспериментально-статистические модели в виде уравнений регрессии получены методом дробных реплик, а оптимизация процесса проведена по симплекному методу.

1. Построение экспериментально-статистической модели тиомочевинного выщелачивания

Проверка воспроизводимости опытов

Для определения воспроизводимости опытов проводили несколько серий опытов в рассматриваемой области изменения влияющих факторов на выщелачивание. На процесс выщелачивания влияют концентрации выщелачивающего агента, окислителя, и окислительно-восстановительный показатель раствора.

В качестве влияющих факторов на поверхность отклика выбраны (%): концентрация тиомочевины(Thio), Fe⁺³ и H₂SO₄, соответственно x₀₁, x₀₂, x₀₃ – ОВП раствора в данном случае, является постоянным.

Оценка дисперсии для каждой серии опытов вычисляется по формуле 1.

$$S_{\text{ji}}^2 = 1 / R - 1 \sum (y_{\text{ji}} - \bar{y}_j)^2 \quad (1)$$

Для воспроизводимости опытов находили отношение наибольшей из оценок дисперсий к сумме всех оценок дисперсий для расчета критерия Кохрена по формуле 2:

$$G_p = \max S_{ji}^2 / \sum S_{ji}^2 \quad (2)$$

Табличное значение критерия Кохрена для следующих параметров:

$$P = 0,95; N = 4; f = k - 1 = 2 \text{ равен } G_T = 0,768 / 3/.$$

Условие $G_p < G_T$ выполнено, следовательно проведенные опыты воспроизводимы.

Оценку дисперсии воспроизводимости и дисперсии среднего значения вычисляли по формулам 3, 4:

$$S_y^2 = 1/N \sum S_j^2 \quad (3)$$

$$S_y^2 = S_j^2 / R \quad (4)$$

Результаты проведенных опытов и расчетов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты проведения опытов и расчетов

№. №	Условия опытов, %			Результаты измерений, %						Функция		Дисперсия	
	x ₁	x ₂	x ₃	Y _i		i		h		Уз		Au	Ag
				Au	B	Au	Ag	Au	Ag	Au	Ag		
1	0,7	0,15	0,55	74,2	3,6	73,7	63,8	74,5	62,3	73,9	63,2	0,465	0,685
2	0,7	0,25	0,45	81,4	1,0	79,8	68,6	79,5	70,7	80,23	70,1	1,04	1,69
3	0,8	0,2	0,5	89,5	3,5	90,1	82,9	87,3	84,0	88,9	83,4	2,17	0,31
A	0,9	0,15	0,45	79,1	4,3	79,6	83,6	80,4	82,6	79,7	83,5	0,4	0,73

Металл	Расчетное значение G _p	Табличное значение G _T	Дисперсия воспроизводимости S ² %	Дисперсия средн. значения S ²
Золото	0.532	0.768	1,01»	0.339
Серебро	0,495		0.853	0.284

Основные характеристики плана проведения экспериментов приведены в табл.2.

Таблица 2

Основные характеристики плана эксперимента

Характеристика	Факторы эксперимента		
	X ₁ %	x ₂ %	x ₃ %
Основной уровень	0,8	0,2	0,5
Интервал варьирования	0,1	0,05	0,05
Верхний уровень	0,9	0,25	0,55
Нижний уровень	0,7	0,15	0,45

С увеличением количества факторов резко возрастает количество опытов полного факторного эксперимента. В данном случае для трех-факторного эксперимента необходимо провести 8 опытов. Однако эту задачу можно решить и с помощью меньшего количества опытов. В матрице двухфакторного эксперимента приравняем произведение двух факторов к фактору x₃, и ограничимся 4 опытами, проведя оптимизацию методом дробных реплик.

Матрица планирования приведена в табл.3.

Таблица 3

Планирование 2³⁻¹ дробных реплик

№	Матрица планирования				Факторы			Функция отклик.	
	X ₁	x ₂	x ₁ x ₂	X ₃	X ₁	x ₂	X ₃	A ₁ , %	A ₂ , %
1	-	-	+	+	0,7	0,15	0,55	73,96	80,85
2	+	-	-	-	0,9	0,15	0,45	79,7	83,5
3	.	+	-	-	0,7	0,25	0,45	80,23	70,1
4	+	+	+	+	0,9	0,25	0,55	75,0	76,4

Математическое описание рассматриваемого процесса ищали в виде уравнения регрессии:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + (b_{12} + b_3)(X_1X_2 + X_3) \quad (5)$$

На основании полного факторного эксперимента находили коэффициенты регрессии по формулам 6,7:

$$b_0 = 1 / N \sum y_j \quad (6)$$

$$b_i = 1 / N \sum x_{ji} y_{ji} \quad (7)$$

Как видно из табл.3 столбцы для произведения X₁X₂ и фактора X₃ полностью совпадают. Поэтому коэффициенты b₂ и b₃ не могут быть определены раздельно. С помощью формулы 7 может быть найдена только их сумма.

Ошибку в определении коэффициентов регрессии находили по формуле 8:

$$S_b = (S^2_y / n)^{1/2} \quad (8)$$

Пользуясь приложением 3 /3/, для доверительной вероятности P = 0,95 и 3 степеней свободы значение критерия Стьюдента равно t = 3.18.

Для оценки значимости коэффициента регрессии сравниваются величины коэффициента с величиной доверительного интервала, который рассчитывается по формуле 9:

$$\Delta d = S_{b_{Au}} t \quad (9)$$

Признак незначимости – абсолютное значение доверительного интервала больше, чем абсолютное значение коэффициента регрессии.

В данном случае условие b_i > Δd выполняется, следовательно коэффициенты регрессии значимы.

Результаты расчетов приведены в табл.4

Таблица 4

Металл	b ₀	b ₁	b ₂	b ₁₂ + b ₃	S _b	Δd
Золото	78.12	1.02	1.29	-1.84	0.29	0.92
Серебро	77.7	1.23	-4.46	0.91	0.266	0.845

Уравнения регрессии, после постановки коэффициентов имеют вид:

$$Y_{Au} = 78.12 + 1.02X_1 + 1.29X_2 - 1.84(X_1X_2 + X_3)$$

$$Y_{Ag} = 77.2 + 1.23X_1 - 4.46X_2 + 0.91(X_1X_2 + X_3)$$

Для проверки адекватности уравнения регрессии находили расчетные значения функции отклика, подставляя значения из матрицы планирования.

Табличное значение критерия Фишера берется из приложения 4 /3/, для этого необходимо знать число степеней свободы связанных с числителем и знаменателем формулы 11. Для числителя он равен 3, а для знаменателя 1.

Результаты проведенных расчетов введем в табл.5.

Таблица 5

Результаты проверки адекватности уравнений регрессий

Расчетное значение функции отклика		Экспериментальное значение функции отклика		Оценка дисперсии адекватности		Расчетное значение критерия Фишера		Табличное значение критерия Фишера	
Y _{Au} ^p	Y _{Ag} ^p	Y _{Au} ³	Y _{Au} ³	S _{адAu} ²	S _{адAu} ²	F _{pAu}	F _{pAg}	F _{tAu}	F _{tAg}
73,97	81,84	73,96	80,85	0,0003	4,06	0	14,2 9	215,71	18,51
79,69	82,48	79,7	83,5						
80,23	71,1	80,23	70,1						
78,59	75,38	78,6	76,4						

Условие $F_p < F_T$ выполняется, следовательно уравнения регрессии адекватны.

Для расчета функций отклика полученные уравнения регрессии преобразовали с учетом натуральных величин:

$$X_i = (x_i - x_{oi}) / \Delta x_i \quad (12)$$

где, x_{oi} – начальная концентрация влияющих факторов (Thio, Fe^{+3} , H_2SO_4);

Δx_i – интервал варьирования;

x_i – концентрации Thio, Fe^{+3} , H_2SO_4 (%).

После постановки натуральных величин уравнения регрессии имеют вид:

$$Y_{Al} = 24,32 + 83,8x_1 + 320,2x_2 - 368x_1x_2 - 36,8x_3 \quad (13)$$

$$Y_{Ag} = 105,7 - 24,1x_1 - 234,8x_2 + 182x_1x_2 + 18,2x_3 \quad (14)$$

Это экспериментально-статистический модель тиомочевинного выщелачивания в виде уравнения регрессии.

Оптимизация процесса проведена по симплексному методу. Оптимизация представляет собой целенаправленный поиск значений влияющих факторов, при которых достигается экстремум критерия оптимальности.

Таблица 5

Условия начальной серии опытов

Номер опыта	X ₁	X ₂	X ₃
1	0,5	0,289	0,204
2	-0,5	0,289	0,204
3	0	-0,578	0,204
4	0	0	-0,612
5	0	0	0

Приступая к оптимизации, с помощью таблицы 5 необходимо рассчитать матрицу исходной серии опытов в физических переменных, пользуясь формулой:

$$X_i = x_{oi} + \Delta x_i x_i$$

где, X_i – физическая переменная

x_{oi} – начальная концентрация Thio

Δx_i – шаг варьирования

x_i факторы рассматриваемой области

Выведем основные уровни и шаги варьирования факторов и введем в таблицу 5

Таблица 6

Значения уровней факторов и шагов варьирования

Фактор	Основной уровень	Шаг варьирования
Концентрация Thio, % X ₁	0,8	0,1
Концентрация Fe^{3+} , % X ₂	0,2	0,05
Концентрация H_2SO_4 , % X ₃	0,5	0,05

Рассчитаем условия проведения первых четырех опытов пользуясь формулой:

$$X_i = X_{io} + \Delta X_i X_i$$

Таблица 7

Условия и результаты планирования по симплексному методу

Номер опыта	X ₁	X ₂	X ₃	Функция отклика	
				Y _{Al} , %	Y _{As} , %
1	0,85	0,214	0,51	78,37	77,368
2	0,75	0,214	0,51	77,85	75,878
3	0,8	0,171	0,51	77,0	80,442
4	0,8	0,2	0,47	79,23	77,134
5	0,8	0,247	0,483	79,97	73,18
6	0,88	0,226	0,465	80,13	76,093
7	0,8	0,234	0,435	81,4	73,38
8	0,85	0,27	0,452	80,92	71,82

9	0,886	0,24	0,418	81,74	74,3
10	0,81	0,27	0,4	83,45	69,86
11	0,814	0,286	0,394	83,93	68,5
12	0,873	0,296	0,38	83,18	69,1
13	0,78	0,328	0,36	87,3	80,01
14	0,73	0,293	0,39	86,24	65,3

Сравнивая между собой результаты первых четырех опытов, видим, что самое низкое извлечение целевого продукта- золота получился в третьем опыте. Этот опыт следует исключить из дальнейшего рассмотрения.

Заменим его опытом №5, условия проведения которого рассчитываем по формуле:

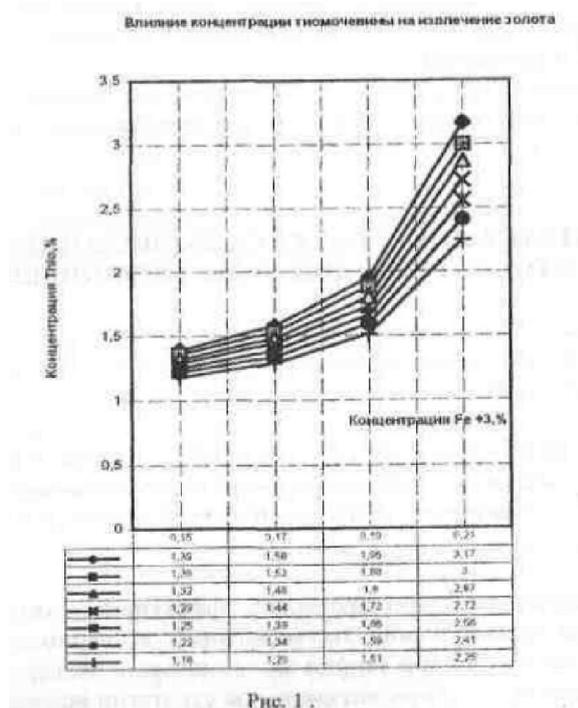
$$X_i = \frac{1}{n} (\sum_{j=1}^{n+1} X_{ji} - X_i^*) - X_i^*$$

n – число факторов в матрице планирования;

j – номер опыта;

i – номер фактора

X_i^* – значение 1-го фактора в самом «неудачном» опыте предыдущего симплекса



По результатам проведенных расчетов выяснилось, что экстремум критерия оптимальности достигнут в опыте №13, в связи с этим дальнейшее движение симплекса прекращается.

Влияние факторов поверхности отклика на извлечение целевых благородных металлов делал примерно в следующем закономерности. ОВП выщелачивающего раствора влияет на извлечение очень ощутимо, так как при высокой ОВП раствора происходит пассивация реакции растворения благородных металлов за счет отрицательного действия на тиомочевину. Влияние концентрации тиомочевины на извлечение золота изображено на рисунке 1.

Список литературы

1. *Белай Т.Е.*, и др. Организация металлургического эксперимента.- М, 1993, с. 162.
2. АСУ, планирование, оптимизация процессов металлургии цветных металлов / ВИНТИ. Итоги науки и техники. - М. 1994. Т.23. / Под ред. В.С.Балахина. с.120.
3. *Саутин С.Н., Лукин А.К.* Теоретические основы планирования экспериментальных исследований в химии и химической технологии. -Л., 1979. С.64.

Рецензент: к.х.н., доцент Молдобаев Э.С.