

УДК 541.183

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ КУПРАТА ИТТРИЯ
И БАРИЯ ТЕРМОЛИЗОМ КАТИОНИТА КБ-4П-2
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА МАТЕМАТИЧЕСКОГО
ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Пимнева Л.А., Нестерова Е.Л.

*Тюменский государственный
архитектурно-строительный университет, Тюмень*

Для получения сложного оксида купрата иттрия и бария необходимо найти оптимальные условия, при которых сохраняется соотношение $Y:Ba:Cu = 1:2:3$. С этой целью проведен полный трехфакторный (типа 2^3) эксперимент, показывающий влияние концентрации ионов на сорбцию карбоксильным катионитом КБ-4п-2 при их совместном присутствии. Установлены эмпирические уравнения нелинейной регрессии, представляющие математическую модель процесса. Оптимальные значения факторов для иттрия, бария и меди определены крутым восхождением. Построен геометрический образ поверхности отклика.

Ключевые слова: ионный обмен, математическое планирование

Введение

Одним из наиболее изученных металлооксидных купратов является иттриевая керамика $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Получение материала $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($0,02 \leq \delta \leq 0,2$) в виде порошка, минуя стадию брикетирования, обладающего T_c не менее 88 К и $\Delta T \leq 2$ К, с содержанием сверхпроводящей фазы не менее 90% представляет важную практическую задачу. Независимо от метода получения сложного оксида, для обеспечения сверхпроводящих свойств эти соединения должны иметь определенную структуру. Наличие структурных микродефектов, химических неоднородностей значительно ухудшает электронные и магнитные свойства сверхпроводников, поэтому попытка модификации таких материалов должна быть направлена на устранение указанных недостатков.

Весьма перспективным методом получения порошков со сферической формой частиц является ионообменный. Такой способ был рекомендован [3] для получения ядерного топлива на основе оксида урана в виде микросфер.

В настоящей работе рассматривается способ получения порошков купратов ит-

трия и бария с использованием метода ионного обмена на карбоксильном катионите КБ-4п-2. В данном случае порошки получались без операции брикетирования. Это достигалось получением на начальных стадиях композиционного материала «ионит – сорбированные ионы». Затем полученный материал подвергался термической обработке.

Целью работы являлось определение условия синтеза композиции «ионит – сорбированные ионы» с определенным соотношением между сорбированными ионами металлов иттрия, бария и меди – 1:2:3.

Расчеты проводились по программе составленной в среде математического пакета «MathCAD 14»

Экспериментальная часть

Для получения купрата иттрия и бария с заданным соотношением сорбируемых ионов в качестве основных факторов были выбраны концентрации иттрия (c_1), концентрации бария (c_2) и концентрации иттрия (c_3). Параметром оптимизации или функцией отклика было значение сорбируемости или обменной емкости катионита по исследованным ионам. Значения ба-

зисных уровней: $c_{01} = 0,03$; $c_{02} = 0,08$; $c_{03} = 0,07$; интервал варьирования $\Delta c_1 = 0,01$; $\Delta c_2 = 0,04$; $\Delta c_3 = 0,02$.

В используемом методе математического планирования эксперимента приме-

няются безразмерные кодированные композиционные факторы X_1 и X_2 . Для перехода от концентрации ионов к соответствующим кодированным величинам применялись следующие формулы [2].

$$x_1 = \frac{c_1 - c_{01}}{\Delta c_1}; x_2 = \frac{c_2 - c_{02}}{\Delta c_2}; x_3 = \frac{c_3 - c_{03}}{\Delta c_3}, \quad (1)$$

В эксперименте реализован план 2^3 . Использовался центральный композиционный план, отвечающий требованию ротатабельности, т.е. план, позволяющий получать модель, способную предсказать значение параметра оптимизации с одина-

ковой точностью, независимо от направления на равных расстояниях от центра плана [1]. В таких условиях можно установить эмпирические уравнения регрессии, включающие линейные и нелинейные члены:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 \quad (2)$$

Условия опытов, матрица планирования и результаты о совместной сорбции катионов иттрия, бария и меди карбоксильным катионитом КБ-4п-2 представлены в табл. 1.

Обсуждение результатов

Коэффициенты регрессии b_i были вычислены с помощью уравнений, приве-

денных в [2]. С применением критерия Стьюдента была проверена значимость этих коэффициентов с доверительной вероятностью 95%. Приведенные ниже сокращенные уравнения выражают зависимость параметров оптимизации от значений основных факторов:

$$y(Y) = 0,457 + 0,072x_1 - 0,03x_2 - 0,07x_3 + 0,035x_1x_2 + 0,027x_1x_3 - 0,02x_2^2; \quad (3)$$

$$y(Ba) = 0,205 + 0,004x_1 + 0,079x_2 - 0,04x_3 + 0,091x_1x_3 - 0,15x_2x_3 + 0,12x_2^2; \quad (4)$$

$$y(Cu) = 1,178 - 0,24x_1 + 0,22x_3. \quad (5)$$

Чтобы проверить адекватность этих уравнений, были проведены 6 дополнительных опытов в центре плана. С помощью критерия Фишера была проверена адекватность полученных уравнений. Установлено, что на 5% процентном уровне значимости уравнения адекватно описывают экспериментальные данные.

Для получения сложного оксида на основе Y-Ba-Cu-O необходимо, чтобы в результате сорбции ионов иттрия, бария и меди на катионите выполнялось мольное соотношение Y:Ba:Cu = 1:2:3. Анализ

уравнений делает очевидным, что увеличение параметра оптимизации необходимо перемещение в факторное пространство от центра плана по направлению, которое соответствует одновременному увеличению всех основных факторов. После применения метода крутого восхождения были получены оптимальные значения факторов для иттрия, бария и меди $x_1 = 0,2$, $x_2 = 1,825$, $x_3 = 0,3$.

На основании анализа уравнений можно заключить:

Таблица 1

Матрица планирования и результаты опытов по совместной сорбции ионов иттрия, бария и меди катионитом КБ-4п-2

Условия опытов	X ₁	X ₂	X ₃	Y ₁	Y ₂	Y ₃
	Концентрация, МОЛЬ/ДМ ³			Г, моль Me ⁿ⁺ /г		
	Y	Ba	Cu	Y	Ba	Cu
Основной уровень (x _i = 0)	0,03	0,08	0,07			
Интервал варьирования (ΔX _i)	0,01	0,04	0,02			
Верхний уровень (x _i = +1)	0,04	0,04	0,05			
нижний уровень (x _i = -1)	0,02	0,12	0,09			
верхнее звездное плечо α=1,682	0,047	0,147	0,104			
нижнее звездное плечо α=-1,682	0,013	0,013	0,036			
№						
1	+	+	+	0,467	0,2	1,175
2	-	+	+	0,2	0,275	1,625
3	+	-	+	0,4	0,6	1,2
4	+	+	-	0,533	0,5	0,7
5	-	-	-	0,5	0,25	1,2
6	+	-	-	0,517	0,15	0,725
7	-	+	-	0,417	0,775	1,25
8	-	-	+	0,317	0,175	1,625
9	α	0	0	0,617	0,325	0,8
10	-α	0	0	0,317	0,275	1,6
11	0	α	0	0,35	0,65	1,125
12	0	-α	0	0,517	0,425	1,2
13	0	0	α	0,4	0,3	1,55
14	0	0	-α	0,65	0,35	0,8
15	0	0	0	0,433	0,25	1,2
16	0	0	0	0,483	0,1	1,275
17	0	0	0	0,45	0,175	1,175
18	0	0	0	0,45	0,2	1,15
19	0	0	0	0,467	0,175	1,15
20	0	0	0	0,483	0,225	1,125

• Зависимости сорбции иттрия и бария от основных факторов имеют экстремальный характер, поскольку квадратичные эффекты (b₁₂, b₁₃, b₂₃) отличаются от нуля. Следовательно, поверхности отклика имеют так называемые «особые точки» (s), что указывает на существенное искривление поверхностей.

• Отличие от нуля b₁₂ и b₁₃ для сорбции иттрия и b₁₃ и b₂₃ для сорбции бария говорит о значительном взаимодействии основных факторов. Это указывает на то, что влияние концентрации иттрия на его сорбцию существенно зависит от концентрации бария и меди, а влияние концен-

трации меди на сорбцию бария зависит от концентраций иттрия и бария. Положительное значение этих факторов говорит о том, что их взаимодействие усиливает сорбцию иттрия, а взаимодействие бария и меди приводит к снижению сорбции бария.

• Для сорбции меди коэффициенты b₁₂, b₁₃, b₂₃ равны нулю. Это говорит о том, что поверхность отклика не имеет центра, оптимум будет лежать на границе области определения факторов.

• Анализируя коэффициенты b₁, b₂, b₃ можно сказать, что сорбцию иттрия можно увеличить, увеличив концентрацию иттрия и уменьшив концентрации

бария и меди. Сорбцию бария можно увеличить, увеличив концентрации иттрия и бария и уменьшив концентрацию меди. Сорбцию меди можно усилить, уменьшив концентрацию иттрия и увеличив концентрацию меди.

- Коэффициенты b_0 равные средним значениям факторов сорбции ионов в центре плана возрастают в ряду $\text{Cu} > \text{Y} > \text{Ba}$,

что согласуется с размерами гидратированных радиусов ионов.

Уравнения регрессии второго порядка, адекватно описывающие почти стационарную область, несут в себе обширную информацию о влиянии основных факторов на отклик. Однако для получения целостной картины зависимости сорбции от концентрации ионов представляет интерес изучение свойств поверхностей откликов (рис. 1).

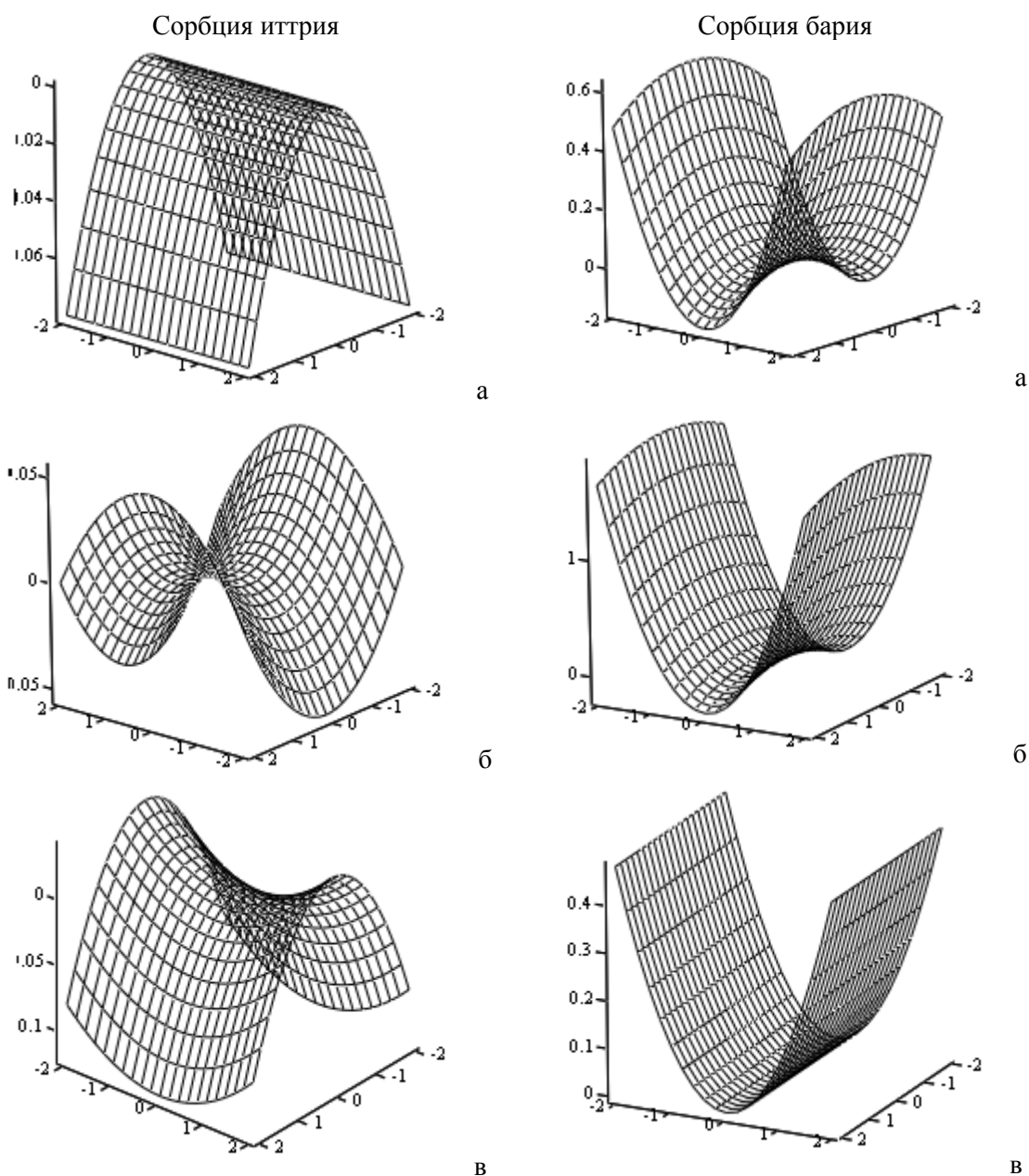


Рис. 1. Геометрический образ поверхности отклика $y_i = f(X_1, X_2)$, определяемой уравнением (6): а - $x_1 = 0,2$, б - $x_2 = 1,825$, в - $x_3 = 0,3$

При этом полезно перейти от полинома второго порядка, полученного по результатам опыта, к стандартному каноническому уравнению:

$$\hat{y} - y_s = \lambda_1 X_1^2 + \lambda_2 X_2^2, \tag{6}$$

где y_s - значение выхода в центре поверхности; X_1 и X_2 - канонические переменные, являющиеся линейными функциями факторов X_1 и X_2 ; λ_1 и λ_2 - коэффициенты канонической формы.

Параметры λ_1 и λ_2 в уравнении (6) определяют вид поверхностей откликов, которые классифицируются по их каноническим формам.

Для исключения линейных членов (b_0) в уравнениях регрессии начала координат в факторном пространстве были перенесены в «особые точки», затем координатные оси повернуты таким образом, чтобы в уравнениях исключить члены двойного взаимодействия (b_{12}, b_{13}, b_{23}) [4].

Т.к. в уравнения регрессии описываются при помощи трех факторов, приходится решать компромиссную задачу – определять экстремальные значения функции отклика при ограничениях, принимая попеременно оптимальные значения факторов. Полученные значения представлены в табл. 2.

Т.к. в уравнения регрессии описываются при помощи трех факторов, приходится решать компромиссную задачу – определять экстремальные значения функции отклика при ограничениях, принимая попеременно оптимальные значения факторов. Полученные значения представлены в табл. 2.

Таблица 2

Значения канонических коэффициентов, рассчитанных для сорбции иттрия и бария

Сорбция	Ион, значения которого приняты постоянными	λ_1	λ_2	Сорбция	λ_1	λ_2
	иттрия	$x_1 = 0,2$, иттрий	-0,02		0	бария
	$x_2 = 1,825$ барий	-0,0135	0,0135		-0,0455	0,0455
	$x_3 = 0,3$ медь	-0,03	0,01		0	0,12

Для сорбции иттрия при постоянной его концентрации и сорбции бария при постоянной концентрации меди коэффициент $\lambda_{11} = 0$. Это говорит том, что центр лежит далеко за областью экспериментирования. Поверхности такого типа называются «возрастающим возвышением».

В остальных исследуемых системах коэффициенты λ_1 и λ_2 имеют разные знаки, это означает, что поверхность отклика – гиперболический параболоид. В центре поверхности – минимум. Поскольку $\lambda_1 < \lambda_2$, то влияние основных факторов на сорбцию характеризуется неаддитивностью действия.

Заключение

В результате проведенных исследований получены уравнения регрессии для

сорбции ионов иттрия, меди и бария в зависимости от концентрации ионов. Показаны возможности метода полного факторного эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адлер Ю.П. Введение в планирование эксперимента. – М.: Металлургия - 1969. – 157 с.
2. Ахназарова С.Л. Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М.: Высшая школа, 1985. 327с.
3. Бек М. Химия равновесных реакций комплексообразования. – Пер. с англ. М.: Мир. - 1973. – 358 с.
4. Рухадзе М.Д., Безарашвили Г.С., Сидамонидзе Ш.И., Кутхашвили М.Г.// Журн. физ. химии. 1998. Т.72. №11. С. 2055.

OPTIMIZATION OF PROCESS OF RECEIVING OF CUPRATE OF YTTRIUM AND BARIUM BY THERMOLYSIS OF CARBOXYL CATION (-EXCHANGE) RESIN CB-4p-2 WITH METHOD OF MATHEMATICAL PLANNING OF EXPERIMENT

Pimneva L.A., Nesterova E.L.

Tyumen state architecture – building university, Tyumen, Russia

Discover the optimal conditions for receiving complex oxide of cuprate of yttrium and barium it is necessary. Correlation of copper, barium and yttrium ions must be 1:2:3. For this paper total three-factor experiment was realized. Empirical equation of nonlinear regression, that represent mathematical model of process, was determined. Optimal value of factors of copper, barium and yttrium ions was fined with method of steep rise. Geometric image of surface of reaction was draw up.

Keywords: ion exchange, mathematical planning