

УДК 66.011

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ГИПОФОСФИТА НАТРИЯ ИЗ ФОСФОРНОГО ШЛАМА

Кольцова Э.М., Егоркин А.С.

ГОУ ВПО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»,
Москва, e-mail: kolts@muctr.ru

Рассматривается построение математической модели процесса переработки фосфорного шлама с получением гипофосфита натрия. На основании экспериментальных данных строится схема механизма синтеза гипофосфита натрия, используемая далее для построения математической модели в виде системы обыкновенных дифференциальных уравнений. Затем приводится решение разработанной математической модели с помощью полу-явной разностной схемы с n-разбиением по времени. Устойчивость разностной схемы проверяется методом тестов. После приведения системы уравнений к безразмерному виду кинетические константы находятся методом случайного поиска. Адекватность полученной математической модели проверяется с помощью критерия Фишера. Делается вывод о том, что полученная модель может быть использована для оптимизации рассматриваемого процесса.

Ключевые слова: гипофосфит натрия, фосфорный шлам, математическое моделирование

MATHEMATICAL SIMULATION OF THE SODIUM HYPOPHOSPHITE PRODUCING PROCESS FROM THE PHOSPHOROUS SLUDGE

Koltsova E.M., Egorkin A.S.

Moscow university of chemical technology of Russia, Moscow, e-mail: kolts@muctr.ru

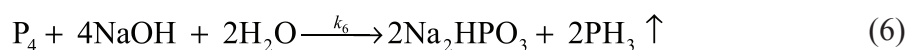
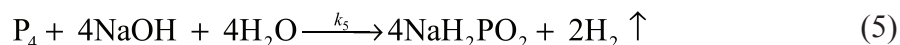
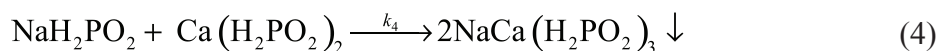
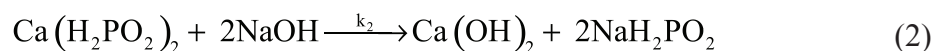
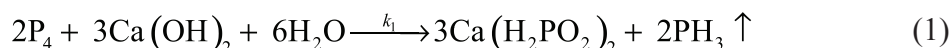
Under observation is the mathematical model construction of the phosphorus sludge to sodium hypophosphite processing. Mathematical model constructed as a system of ordinary differential equations based on experimentally substantiated sodium hypophosphite synthesis mechanism. Subsequently the mathematical model solved using a semi-implicit finite difference scheme with n-time decomposition. The stability of the finite difference scheme checked by tests. After reducing the system of equations to dimensionless form, the kinetic constants searched with a random search method. Finally the adequacy of the resulting mathematical model checked using Fisher criterion. As a result there is an adequate mathematical model that can be used for phosphorous sludge processing optimization.

Keywords: sodium hypophosphite, phosphorous sludge, mathematical simulation

Одним из способов утилизации отходов фосфорной промышленности, основу которых представляет фосфорный шлам, является его обработка щелочным раствором с последующим получением гипофосфита натрия [1].

Для оптимизации процесса получения гипофосфита натрия из фосфорного шлама необходимо построить формальную модель, описывающую кинетику образования гипофосфита натрия.

На разных этапах исследования взаимодействия фосфора с гидроксильными группами высказывались различные мнения о протекании данных реакций. На основании работ [2–6] и экспериментальных исследований [7] схему механизма синтеза гипофосфита натрия можно записать с помощью уравнений реакций следующим образом:



Наличие реакций (1) и (2) проверялось экспериментально [7]. В связи с тем, что вещество NaOH играет роль катализатора в реакции (1), скорость реакции W_1 была представлена в виде:

$$W_1 = k_1 \cdot C_1^2 \cdot C_2 \cdot C_3,$$

где C_1, C_2, C_3 – объемные концентрации в растворе, кг/м³; C_1 – фосфора; C_2 – гидроксида натрия; C_3 – гидроксида кальция.

Протекание (3), (4), (7) и (8) реакций подтверждается экспериментальными результатами [7]. Показано наличие в осадках синтеза фосфита кальция и двойной соли $\text{NaCa}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3$. Реакции (5) и (6) экспериментально исследованы и подтверждены [3, 4].

Так как механизм синтеза гипофосфита до сих пор окончательно не изучен, то, хотя и выше приведенные реакции представляют собой скорее отдельные стадии образования веществ, эти реакции были взяты за основу при построении математической модели процесса синтеза.

Синтез гипофосфита натрия протекает при наличии двух фаз: твердой – обусловленной присутствием в фосфорном шламе неорганической составляющей, в которой фосфор находится в расплавленном виде, и жидкой. Математическая модель представляет собой систему обыкновенных дифференциальных уравнений, составленных по каждому веществу, участвующему в процессе синтеза. Обозначим следующим образом объемные концентрации участвующих веществ [кг/м³]:

$$C_1 = [\text{P}_4], \quad C_2 = [\text{NaOH}],$$

$$C_3 = \text{Ca}(\text{OH})_2, \quad C_4 = [\text{NaH}_2\text{PO}_2],$$

$$C_5 = [\text{Na}_2\text{HPO}_3], \quad C_6 = [\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2],$$

$$C_7 = [\text{CaHPO}_3], \quad C_8 = [\text{NaCa}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3].$$

Запишем выражение скоростей протекающих реакций для принятой схемы:

$$W_1 = k_1 \cdot C_1^2 \cdot C_2 \cdot C_3,$$

$$W_2 = k_2 \cdot C_6 \cdot C_2^2, \quad W_3 = k_3 \cdot C_1 \cdot C_3^2,$$

$$W_4 = k_4 \cdot C_4 \cdot C_6, \quad W_5 = k_5 \cdot C_1 \cdot C_2^2,$$

$$W_6 = k_6 \cdot C_1 \cdot C_2^2, \quad W_7 = k_7 \cdot C_3 \cdot C_5,$$

$$W_8 = k_8 \cdot C_4 \cdot C_2^2, \quad W_9 = k_9 \cdot C_6 \cdot C_5,$$

где W_1 – W_9 – скорости реакций (1)–(9).

В выражении W_8 , как и в W_1 , учитывается влияние гидроксида натрия как катализатора, поэтому концентрация гидроксида натрия в выражении W_8 имеет вторую степень.

При рассмотрении данных реакции считаем, что фосфор переходит из фосфорного

шлама в раствор, где реагирует с гидроксидами натрия и кальция. Рассмотрим частицу фосфорного шлама, тогда изменение массы фосфора в частице будет выражаться:

$$\frac{dm_1}{dt} = -k_0 S (\bar{C}_1^T - \bar{C}_1), \quad (10)$$

где $(\bar{C}_1^T - \bar{C}_1)$ – движущая сила процесса извлечения фосфора, кг/кг; m_1 – масса фосфора в частице шлама, кг; k_0 – константа массоотдачи, кг/(м² с); S – площадь поверхности частицы шлама (м²), которая рассчитывается следующим образом:

$$S = 4\pi \left[\left(V_{\text{ш}} + \frac{m_1}{\rho_1^0} \right) \frac{3}{4\pi} \right]^{2/3};$$

$V_{\text{ш}}$ – объем минеральной и водной части шлама, м³; ρ_1^0 – плотность фосфора, кг/м³; $\bar{C}_1^T = \frac{m_1}{m_1 + m_{\text{ш}}}$ – массовая концентрация фосфора в частице фосфорного шлама, кг/кг;

$m_{\text{ш}}$ – масса минеральной и водной части частицы фосфорного шлама, кг; $\bar{C}_1$ – массовая концентрация фосфора в растворе, кг/кг.

Объемная концентрация фосфора в растворе C_1 связана $\bar{C}_1$ следующим образом:

$$\bar{C}_1 = \frac{C_1}{\rho},$$

где ρ – плотность раствора, кг/м³.

Изменение концентрации фосфора в растворе C_1 будет выглядеть таким образом:

$$\frac{dC_1}{dt} = N k_0 (\bar{C}_1^T - \bar{C}_1) -$$

$$- \gamma_{11} W_1 - \gamma_{13} W_3 - \gamma_{15} W_5 - \gamma_{16} W_6, \quad (11)$$

где N – число частиц шлама в единице объема реактора.

Первый член уравнения описывает количество фосфора, приходящее из фосфорного шлама в раствор, а последующие четыре члена описывают расход фосфора в ходе химических реакций (1), (3), (5) и (6). Расходование щелочной суспензии, состоящей из гидроксидов натрия и кальция, представлено следующими двумя уравнениями:

Изменение концентрации гидроксида натрия:

$$\frac{dC_2}{dt} = -\gamma_{12} W_2 - \gamma_{25} W_5 -$$

$$- \gamma_{26} W_6 + \gamma_{27} W_7 - \gamma_{28} W_8 + \frac{v_q}{V} C_2^0. \quad (12)$$

Уравнение описывает расход гидроксида натрия по (1), (2), (5), (6), (8) реакциям, и образование гидроксида натрия по реакции (7) и поступление щелочи при приливах суспензий, где v_q – расход суспензии, м³/с; V – объем реакционной массы, м³; C_2^0 – концентрация гидроксида натрия в подаваемой суспензии, кг/м³.

Изменение концентрации гидроксида кальция:

$$\frac{dC_3}{dt} = -\gamma_{31}W_1 + \gamma_{32}W_2 - \gamma_{33}W_3 - \gamma_{37}W_7 + \frac{v_q}{V}C_3^0, \quad (13)$$

где C_3^0 – концентрация гидроксида кальция в подаваемой суспензии, кг/м³.

Изменение остальных компонентов реакций описывается следующими уравнениями:

$$\frac{dC_4}{dt} = \gamma_{42}W_2 - \gamma_{44}W_4 + \gamma_{45}W_5 - \gamma_{48}W_8 + \gamma_{49}W_9; \quad (14)$$

$$\frac{dC_5}{dt} = \gamma_{56}W_6 - \gamma_{57}W_7 + \gamma_{58}W_8 - \gamma_{59}W_9; \quad (15)$$

$$\frac{dC_6}{dt} = \gamma_{61}W_1 - \gamma_{62}W_2 - \gamma_{64}W_4 - \gamma_{69}W_9; \quad (16)$$

$$\frac{dC_7}{dt} = \gamma_{73}W_3 + \gamma_{77}W_7 + \gamma_{79}W_9; \quad (17)$$

$$\frac{dC_8}{dt} = \gamma_{84}W_4. \quad (18)$$

Принятая схема протекания реакций и математическая модель содержит пять обратных связей по гидроксидам натрия (реакция (7)) и кальция (реакция (2)), гипофосфиту натрия (реакции (4) и (8)), фосфиту натрия (реакции (7) и (9)) и гипофосфиту кальция (реакции (2), (4), (9)).

В математической модели коэффициенты γ_{ij} (где $i = 1, 9$ – номер, соответствующий индексу вещества; $j = 1, 9$ – соответствует номеру реакции) находили следующим образом. Записывали материальный баланс образования и расходования всех компонентов, участвующих в реакции. Коэффициенты γ_{ij} рассчитывали пропорционально массовой доле каждого компонента в каждой рассматриваемой реакции.

Для реакции (1):

$$\Sigma \text{прихода массы} = \Sigma \text{расхода массы} = \Sigma \text{массы} \\ \gamma_{11}W_1 + \gamma_{31}W_1 + \gamma_{\text{вода}_1}W_1 = \gamma_{61}W_1 + \gamma_{\text{PH}_3}_1W_1; \quad (19)$$

$$\gamma_{11} = \frac{\text{масса } 2P_4}{\Sigma \text{масса}} = \frac{248}{578} = 0,430;$$

$$\gamma_{31} = 0,384; \quad \gamma_{61} = 0,882;$$

$$\gamma_{\text{вода}_1} = 0,187; \quad \gamma_{\text{PH}_3}_1 = 0,1176.$$

Аналогичным образом для остальных реакций (2)–(9) и участвующих в них реагентов находим коэффициенты γ_{ij} .

Материальный баланс системы уравнений (1) и (9) с использованием рассчитанных коэффициентов γ_{ij} полностью сохраняется.

$$\sum_{j=1}^9 \sum_{i=1}^8 \frac{dC_i}{dt} = \frac{v_q}{V} (C_2^0 + C_3^0). \quad (20)$$

В окончательном виде математическая модель процесса синтеза гипофосфита натрия выглядит следующим образом:

$$\frac{dm_1}{dt} = -k_0 S (\bar{C}_1^T - \bar{C}_1); \quad (21)$$

$$\frac{dC_1}{dt} = Nk_0 S (\bar{C}_1^T - \bar{C}_1) - 0,158W_1 - 0,403W_3 - 0,403W_5 - 0,388W_6; \quad (22)$$

$$\frac{dC_2}{dt} = -0,32W_2 - 0,449W_5 - 0,5W_6 + 0,4W_7 - 0,313W_8 + \frac{v_q}{V}C_2^0; \quad (23)$$

$$\frac{dC_3}{dt} = -0,566W_1 + 0,296W_2 - 0,481W_3 - 0,37W_7 + \frac{v_q}{V}C_3^0; \quad (24)$$

$$\frac{dC_4}{dt} = 0,704W_2 - 0,34W_4 + 0,989W_5 - 0,688W_8 + 0,595W_9; \quad (25)$$

$$\frac{dC_5}{dt} = 0,788W_6 - 0,63W_7 + 0,984W_8 - 0,426W_9; \quad (26)$$

$$\frac{dC_6}{dt} = 0,882W_1 - 0,68W_2 - 0,659W_4 - 0,574W_9; \quad (27)$$

$$\frac{dC_7}{dt} = 0,779W_3 + 0,6W_7 + 0,405W_9; \quad (28)$$

$$\frac{dC_8}{dt} = 1,0W_4; \quad (29)$$

где

$$\begin{aligned} W_1 &= k_1 \cdot C_1^2 \cdot C_2 \cdot C_3, \\ W_2 &= k_2 \cdot C_6 \cdot C_2^2, \quad W_3 = k_3 \cdot C_1 \cdot C_3^2, \\ W_4 &= k_4 \cdot C_4 \cdot C_6, \quad W_5 = k_5 \cdot C_1 \cdot C_2^2, \\ W_6 &= k_6 \cdot C_1 \cdot C_2^2, \quad W_7 = k_7 \cdot C_3 \cdot C_5, \\ W_8 &= k_8 \cdot C_4 \cdot C_2^2, \quad W_9 = k_9 \cdot C_6 \cdot C_5. \end{aligned}$$

Начальные условия системы

$$m_1(t_0) = m_1^0; \quad C_1(t_0) = C_1^0; \quad i = 2, 3, \dots, 8.$$

Для решения разработанной математической модели процесса синтеза гипофосфита натрия используем полу-явную разностную схему с n -разбиением по времени. Производную по времени от C_i концентрации в момент времени t^n аппроксимировали «правой» конечной разностью:

$$\frac{dC_i}{dt} \approx \frac{C_i^{n+1} - C_i^n}{\Delta t}. \quad (30)$$

Аппроксимацию правых частей системы уравнений (43) производили следующим образом: если рассматривается изменение во времени концентрации C_i , и в правой части уравнения имеются члены, наименьшие по C_i -концентрации (например член $C_i^2(t^n)$), то этот член в правой части уравнения представляется в виде произведения: $C_i^n \cdot C_i^{n+i}$ (то есть используем метод «замораживания»). Таким образом, схема становится линейной, разрешимой относительно C_i^{n+i} и более устойчивой по сравнению со схемой, где член $C_i^2(t^n)$ аппроксимируется соотношением $(C_i^n)^2$.

Разностная схема для системы уравнений (30) имеет вид:

$$\frac{m_1^{n+1} - m_1^n}{\Delta t} = -k_0 S^n (\bar{C}_1^{Tn} - \bar{C}_1^n);$$

$$\frac{C_1^{n+1} - C_1^n}{\Delta t} = Nk_0 S^n (\bar{C}_1^{Tn} - \bar{C}_1^n) - 0,158k_1 C_1^n C_1^{n+1} C_2^n C_3^n -$$

$$-0,403k_3 C_1^n (C_3^n)^2 - 0,403k_5 C_1^n (C_2^n)^2 - 0,388k_6 C_1^n (C_2^n)^2;$$

$$\frac{C_2^{n+1} - C_2^n}{\Delta t} = -0,32k_2 C_6^n C_2^n C_2^{n+1} - 0,449k_5 C_1^n C_2^n C_2^{n+1} -$$

$$-0,5k_6 C_1^n C_2^n C_2^{n+1} - 0,313k_8 C_4^n C_2^n + 0,4k_7 C_3^n C_5^n + \frac{v_q}{V} C_2^0;$$

$$\frac{C_3^{n+1} - C_3^n}{\Delta t} = -0,566k_1 (C_1^n)^2 C_2^n C_3^n - 0,481k_3 C_1^n C_3^n C_3^{n+1} - 0,37k_7 C_3^n C_5^n + 0,296k_2 C_6^n (C_2^n)^2 + \frac{v_q}{V} C_3^0;$$

$$\frac{C_4^{n+1} - C_4^n}{\Delta t} = 0,989k_5 C_1^n (C_2^n)^2 + 0,704k_2 C_6^n (C_2^n)^2 + 0,595k_9 C_6^n C_5^n - 0,688k_8 C_4^n C_2^n - 0,341k_4 C_4^n C_6^n;$$

$$\frac{C_5^{n+1} - C_5^n}{\Delta t} = 0,788k_6 C_1^n (C_2^n)^2 + 0,984k_8 C_4^n C_2^n - 0,426k_9 C_6^n C_5^n - 0,63k_7 C_3^n C_5^n;$$

$$\frac{C_6^{n+1} - C_6^n}{\Delta t} = 0,882k_1 (C_1^n)^2 C_2^n C_3^n - 0,68k_2 C_6^n (C_2^n)^2 - 0,574k_9 C_6^n C_5^n - 0,659k_4 C_4^n C_6^n;$$

$$\frac{C_7^{n+1} - C_7^n}{\Delta t} = 0,779k_3 C_1^n (C_3^n)^2 + 0,6k_7 C_3^n C_5^n + 0,405k_9 C_6^n C_5^n;$$

$$\frac{C_8^{n+1} - C_8^n}{\Delta t} = k_4 C_4^n C_6^n.$$

Так как полу-неявная разностная схема, аппроксимирующая систему уравнений (30) с первым порядком по времени, является, в целом, нелинейной, то для проверки ее устойчивости аналитического метода (типа метода гармоник) не существует.

Проверка устойчивости схемы осуществлялась системой тестов, где нужно было подобрать такое значение величины шага при всех наборах констант, чтобы относительная ошибка

$$\frac{C_i^{(n)} - [C_i^n]}{[C_i^n]} 100\%$$

не превышала 5% для каждого n , где $C_i^{(n)}$ – решение разностного уравнения; $[C_i^n]$ – истинное решение дифференциального уравнения; $i = 1, 8$ – индекс, соответствующий компоненту.

Такому требованию отвечали значения шагов Δt : 0,001; 0,004; 0,008. Так как, в дальнейшем разностная схема должна использоваться для поиска кинетических

констант процесса синтеза, для целей оптимизации режимов синтеза, и мы заинтересованы в более быстром счете, то выбрали из полученного набора значений шага наиболее крупный шаг $\Delta t = 0,008$.

Для дальнейшей работы система дифференциальных уравнений была приведена к безразмерному виду для того, чтобы при поиске кинетических констант можно было работать с выбранным нормированным шагом $\Delta t = 0,008$. Константы математической модели искались стандартным методом случайного поиска.

При проведении расчетов использовали экспериментальный материал 22 синтезов [7]. Температура синтезов поддерживалась в интервале $T = 85-95^\circ\text{C}$, использовался шлам, содержащий 68% фосфора. Количество молей воды на 1 г/атом фосфора вводили оптимально-необходимое для протекания реакций, а именно 18–20 молей.

Для расчета кинетических констант математической модели была составлена функция рассогласования:

$$F = \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{C_{\text{ГПФNa}}^{\text{Эi}} - C_{\text{ГПФNa}}^{\text{Pi}}}{C_{\text{ГПФNa}}^{\text{Эi}}} \right)^2 + \left(\frac{C_{\text{ФNa}}^{\text{Эi}} - C_{\text{ФNa}}^{\text{Pi}}}{C_{\text{ФNa}}^{\text{Эi}}} \right)^2 + \left(\frac{C_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{Эi}} - C_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{Pi}}}{C_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{Эi}}} \right)^2 + \left(\frac{C_{\text{NaOH}}^{\text{Эi}} - C_{\text{NaOH}}^{\text{Pi}}}{C_{\text{NaOH}}^{\text{Эi}}} \right)^2 \right]. \quad (31)$$

Как видно из приведенной функции рассогласования, константы математической модели искались, приводя в соответствие расчетные и экспериментальные значения концентраций четырех компонентов в растворе: гипофосфита натрия и фосфита натрия, гидроксида натрия ионов кальция.

Результатом расчетов являлся следующий набор констант:

$$\begin{aligned} k'_0 &= 0,5, & k'_1 &= 3,8, & k'_2 &= 120,0, \\ k'_3 &= 14,45, & k'_4 &= 1,88, & k'_5 &= 9,6, \\ k'_6 &= 15,0, & k'_7 &= 3,0, & k'_8 &= 0,012, \\ k'_9 &= 1,5 \end{aligned}$$

Зная характерные значения констант, найденные ранее, определяем истинные значения констант.

$$\begin{aligned} k_0 &= 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{мин}); \\ k_1 &= 64000,0 \text{ см}^9/(\text{г}^3 \cdot \text{мин}); \\ k_2 &= 20000,0 \text{ см}^6/(\text{г}^2 \cdot \text{мин}); \\ k_3 &= 2400,0 \text{ см}^6/(\text{г}^2 \cdot \text{мин}); \\ k_4 &= 3,0 \text{ см}^3/(\text{г} \cdot \text{мин}); \\ k_5 &= 1600,0 \text{ см}^6/(\text{г}^2 \cdot \text{мин}); \\ k_6 &= 2500,0 \text{ см}^6/(\text{г}^2 \cdot \text{мин}); \\ k_7 &= 5,0 \text{ см}^3/(\text{г} \cdot \text{мин}); \\ k_8 &= 2,0 \text{ см}^6/(\text{г}^2 \cdot \text{мин}); \\ k_9 &= 2,5 \text{ см}^3/(\text{г} \cdot \text{мин}). \end{aligned}$$

С полученными значениями констант была проведена проверка адекватности математической модели.

Дисперсия адекватности рассчитывалась следующим образом:

$$S_{ad}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{C_{\text{ГПФNa}}^{\text{Exp}_i} - C_{\text{ГПФNa}}^{\text{Calc}_i}}{C_{\text{ГПФNa}}^{\text{Exp}_i}} \right)^2 + \left(\frac{C_{\text{ФNa}}^{\text{Exp}_i} - C_{\text{ФNa}}^{\text{Calc}_i}}{C_{\text{ФNa}}^{\text{Exp}_i}} \right)^2 + \left(\frac{C_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{Exp}_i} - C_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{Calc}_i}}{C_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{Exp}_i}} \right)^2 + \left(\frac{C_{\text{NaOH}}^{\text{Exp}_i} - C_{\text{NaOH}}^{\text{Calc}_i}}{C_{\text{NaOH}}^{\text{Exp}_i}} \right)^2 \right]}{N-l},$$

где N – число опытов; l – число вычисляемых параметров (в данном случае $l = 10$); $f_l = N - l$ – число степеней свободы дисперсии адекватности.

Дисперсия воспроизводимости рассчитывалась по следующей зависимости:

$$S_{prec}^2 = \frac{\sum_{i=1}^m \left[\left(\frac{C_{\text{ГПФNa}}^{\text{Exp}_i} - \bar{C}_{\text{ГПФNa}}^{\text{Exp}}}{\bar{C}_{\text{ГПФNa}}^{\text{Exp}}} \right)^2 + \left(\frac{C_{\text{ФNa}}^{\text{Exp}_i} - \bar{C}_{\text{ФNa}}^{\text{Exp}}}{\bar{C}_{\text{ФNa}}^{\text{Exp}}} \right)^2 + \left(\frac{C_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{Exp}_i} - \bar{C}_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{Exp}}}{\bar{C}_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{Exp}}} \right)^2 + \left(\frac{C_{\text{NaOH}}^{\text{Exp}_i} - \bar{C}_{\text{NaOH}}^{\text{Exp}}}{\bar{C}_{\text{NaOH}}^{\text{Exp}}} \right)^2 \right]}{ml},$$

где m – число параллельных опытов (брали $m = 3$);

$$\overline{C}^{Exp} = \frac{\sum_{i=1}^m C^{Exp_i}}{m};$$

$f_2 = m - 1$ – число степеней свободы дисперсии воспроизводимости.

Используем критерий Фишера:

$$F = \frac{S_{ad}^2}{S_{prec}^2}.$$

Для уровня значимости $p = 0,05$ и $f_1 = 12$, $f_2 = 2$ табличное значение критерия Фишера равно 19,4; расчетное – 11,2. $F_{calc} < F_{tabl}$, следовательно математическая модель процесса синтеза гипофосфита натрия адекватна описываемому процессу.

Таким образом, на базе экспериментальных данных была построена математическая модель синтеза гипофосфита натрия, отвечающая критериям адекватности, которая может использоваться для исследования влияния различных технологических параметров на ход процесса.

Работа выполнена в рамках государственного контракта № 11.519.11.5005 с Министерством образования и науки РФ.

Список литературы

1. Лотош В.Е. Переработка отходов природопользования. – Екатеринбург: Полиграфист, 2007. – 503 с.
2. Мелихов И.В., Меркулова М.С. Сокристаллизация. – М., 1975. – 279 с.
3. Моргунова Э.М., Авербух Т.Д. Изучение процесса синтеза гипофосфита натрия // Журнал прикладной химии. – 1967. – №. 40. – С. 274–284.
4. Моргунова Э.М., Авербух Т.Д. К вопросу о механизме синтеза растворов гипофосфитов // Журнал прикладной химии. – 1967. – №. 40. – С. 1660–1667.

5. Латимер В.М. Окислительное состояние элементов и их потенциалы в водных растворах. – М.: Изд-во ИЛ, 1954. – 402 с.

6. Стрежнев И.В., Моргунова Э.М., Габова Е.Л. Получение гипофосфита натрия из желтого фосфора и едкого натра в присутствии гидроокиси бария // Журнал прикладной химии. – 1963. – №. 36. – С. 1873–1832.

7. Лисицина В.В. Моделирование и оптимизация процесса получения гипофосфита натрия: дис. ... канд. техн. наук. – М., 1994.

References

1. Lotosh V.E. *Pererabotka othodov prirodopol'zovaniya*. Ekaterinburg: Poligrafist, 2007. pp. 503.
2. Melihov I.V., Merkulova M.S. *Sokristallizacija*. Moskva, 1975. pp. 279.
3. Morgunova Je.M., Averbuh T.D. *Izuchenie processa sinteza gipofosfita natrija* // *Zhurnal prikladnoj himii*. 1967. Vol. 40, pp. 274–284.
4. Morgunova Je.M., Averbuh T.D. *K voprosu o mehanizme sinteza rastvorov gipofosfitov* // *Zhurnal prikladnoj himii*. 1967. Vol. 40, pp. 1660–1667.
5. Latimer V.M. *Okislitel'noe sostojanie jelementov i ih potencialy v vodnyh rastvorah*. Moskva, Izdatel'stvo IL, 1954. pp. 402.
6. Strezhnev I.V., Morgunova Je.M., Gabova E.L. *Pолучение gipofosfita natrija iz zheltogo fosfora i edkogo natra v prisutstvii gidrookisi barija* // *Zhurnal prikladnoj himii*. 1963. no. 36, pp. 1873–1832.
7. Lisicina V.V. *Modelirovanie i optimizacija processa poluchenija gipofosfita natrija*: Dis. ... kand. teh. nauk. M., 1994.

Рецензенты:

Софиев А.Э., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Техническая кибернетика и автоматика», ФГБ ОУ ВПО «Московский государственный университет инженерной экологии», г. Москва;

Урманчиев С.Ф., д.физ.-мат.н., профессор, директор Учреждения Российской академии наук Института механики Уфимского научного центра РАН, г. Уфа.

Работа поступила в редакцию 19.03.2012.