

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Методические указания
к лабораторным занятиям по дисциплине
«Научные исследования в химической технологии»
для направления подготовки 18.03.01 Химическая технология
направленность (профиль) Технология неорганических веществ
очной формы обучения

Ставрополь 2022

Методические указания составлены в соответствии с программой по дисциплине «Научные исследования в химической технологии». В методических указаниях приводятся теоретическое обоснование практических работ, указаны методики их выполнения, требования к оформлению отчета, приведены вопросы для защиты работы и примеры выполнения работ.

В приложении приведены статистические таблицы, необходимые для обработки данных и варианты заданий для выполнения работ.

Настоящие указания разработаны для направления подготовки 18.03.01 Химическая технология.

Методические указания рассмотрены на заседании кафедры ХТМиАХП и рекомендованы к внутривузовскому изданию.

Составил доцент Е.Н. Павленко

Рецензент доцент А.И. Свидченко

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И КЛАССИКАЦИЯ МЕТОДОВ ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА.....	7
1.1 Основные понятия планирования эксперимента.....	7
1.2 Концепция оптимального использования факторного пространства.....	8
1.3 Планы экстремального эксперимента.....	9
1.4 Классификация методов планирования экстремального эксперимента.....	10
2 ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ.....	10
2.1 Выбор переменных состояния.....	11
2.2 Выбор факторов.....	11
2.3 Сбор информации в предварительном эксперименте.....	12
3 ОСНОВНОЙ ЭКСПЕРИМЕНТ, ПЛАНЫ ПЕРВОГО ПОРЯДКА.....	13
3.1 Основные определения.....	13
3.2 Кодированные значения факторов.....	14
3.3 Построение матрицы планирования.....	15
3.4 Реализация матрицы планирования.....	16
3.5 Алгоритм расчета полного факторного эксперимента типа 2^k	17
3.6 Дробный факторный эксперимент.....	21
4 ОСНОВНОЙ ЭКСПЕРИМЕНТ. ПЛАНЫ ВТОРОГО ПОРЯДКА.....	22
4.1 Построение матрицы планирования.....	22
4.2 Реализация матрицы планирования.....	24
4.3 Алгоритм расчета управления регрессии второго порядка.....	26
5 ОПТИМИЗАЦИЯ ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-СТАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ.....	29
5.1 Поиск оптимума.....	29
5.2 Канонический анализ поверхности отклика.....	30
6 СОСТАВЛЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭВМ.....	32

<u>7 МЕТОДИКА ОПТИМИЗАЦИИ</u>	<u>4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ</u>	
<u>ИССЛЕДОВАНИЙ</u>		33
<u>ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА</u>		34
<u>ПРИЛОЖЕНИЕ А</u>		35

ВВЕДЕНИЕ

5

Целью освоения дисциплины является формирование набора универсальных, общепрофессиональных и профессиональных компетенций будущего бакалавра по направлению подготовки 18.03.01 Химическая технология.

Дисциплина должна закладывать основы, на которых будет базироваться изучение последующих дисциплин в ВУЗе на современном уровне.

Задачи дисциплины:

– сформировать способность осуществлять поиск, критический анализ и синтез информации, применять системный подход для решения поставленных задач.

Перечень планируемых результатов обучения по дисциплине (модулю), соотнесённых с планируемыми результатами освоения образовательной программы

Код, формулировка компетенции	Код, формулировка индикатора	Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю), характеризующие этапы формирования компетенций, индикаторов
ПК-2 Способен организовать контроль качества продукции на всех стадиях производственного процесса	ИД-1 анализирует качество сырья и материалов, полуфабрикатов и комплектующих изделий на соответствие требованиям нормативной документации	Пороговый уровень понимает сущность и значения информации в развитии современного общества, способностью получать и обрабатывать информацию из различных источников, готовностью интерпретировать, структурировать и оформлять информацию в доступном для других виде Повышенный уровень понимает способы систематического изучения научно-технической информации, отечественного и зарубежного опыта по соответствующему профилю подготовки
	ИД-2 осуществляет внедрение новых методов и средств технического контроля	Пороговый уровень анализирует сущность и значения информации в развитии современного общества, способностью получать и обрабатывать информацию из различных источников, готовностью интерпретировать, структурировать и оформлять информацию в доступном для других виде Повышенный уровень принимает участие в работах по составлению научных отчетов по выполненному заданию и внедряет результаты исследований и разработок в области технологических машин и оборудования
	ИД-3 осуществляет проведение испытаний новых и модернизированных образцов продукции	Пороговый уровень применяет понимание сущности и значения информации в развитии современного общества, способностью получать и обрабатывать информацию из различных источников, готовностью интерпретировать, структурировать и оформлять информацию в доступном для других виде

		Повышенный уровень участвует в работе над инновационными проектами, используя базовые методы исследовательской деятельности
--	--	--

1 ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ 7 И КЛАССИКАЦИЯ МЕТОДОВ ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

1.1 Основные понятия планирования эксперимента

Эксперимент всегда служил средством познания окружающего мира, критерием истинности гипотез и теорий. Долгое время считалось, что выбор стратегии эксперимента и его реализации полностью определяются опытом и интуицией исследователя. Математики же принимали участие только в обработке результатов экспериментов.

Однако рост объёмов экспериментальных исследований сделал актуальной постановку вопроса об эффективности эксперимента; появление ЭВМ открыло дорогу для реализации таких схем экспериментирования, которые резко повысили его к.п.д. Возникли математическая теория эксперимента и планирование эксперимента как ее часть.

Современное планирование эксперимента было заложено Боксом и Уилсоном в 1951 г., которые дополнили факторное планирование обоснованным движением в область оптимума и описали его в виде полинома (ортогональные планы). Принципы ротатабельного планирования сформировали Бокс и Хантер в 1957 г.

Методы планирования эксперимента используются и при исследовании объектов химической технологии.

Процессы, протекающие в объектах химической технологии, характеризуются переменными, между которыми существуют определенные причинно-следственные связи. Переменные, играющие роль причин, называются *входными*, а переменные, отражающие последствия причин – *выходными*. Входные переменные контролируются, ими также можно управлять.

X – вектор входных переменных;

Y – вектор выходных
переменных;

Z – вектор возмущающих переменных.

Объект химической технологии, на котором будет осуществляться планируемый эксперимент, характеризуется обязательным условием – все входные переменные должны быть управляемыми.

Обозначим входные управляемые переменные x_1, x_2, \dots, x_n и, согласно принятой терминологии назовем их *факторами*: выходные переменные обозначим y_1, y_2, \dots, y_n , возмущающую переменную, которая не контролируется и является случайной переменной или помехой, имеющей определенный закон распределения Z .

Эксперимент планируется по определенному плану – заранее составленному, оптимальному в строгом смысле алгоритма изменения факторов, реализация которого позволит осуществить комплексное влияние на переменные состояния объекта исследования.

Планы эксперимента составляются исходя из заданных целей исследования, которых может быть множество. Разнообразие целей порождает многообразие планов эксперимента.

1.2 Концепция оптимального использования факторного пространства

Одной из самых распространенных идей теории эксперимента является концепция оптимального использования факторного пространства, или концепция *многофакторного эксперимента*.

Суть ее заключается в том, что состояние объекта в каждом опыте определяется по результату одновременного варьирования факторов, вызывающих изменение состояния объекта. Такое экспериментирование проводится в противовес поочередному изменению переменных, когда состояние объекта определяется по результатам изменения вначале одной переменной, затем другой и т.д. Оптимальное использование факторного пространства позволяет добиться значительного увеличения точности расчета коэффициентов математической модели (точнее – снижения дисперсии

коэффициентов) и хотя осуществление этой идеи дело сложное, в тех задачах, где она реализована, получен значительный положительный эффект.

1.3 Планы экстремального эксперимента

Химики-технологи наиболее широко пользуются планами так называемого экстремального эксперимента, разработанными для определения оптимальных условий протекания процессов в объектах исследования. Оптимум определяется по математической модели объекта исследования, которую ищут в виде полиномиального уравнения:

$$y = b_0 + \sum_{j=1, j \neq i}^k b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2, \quad (1)$$

которые часто называют *функциями отклика*.

В математической теории эксперимента разработаны оптимальные планы получения таких математических моделей и использование их для поиска экстремума.

Планы экстремального эксперимента реализуются в соответствии с концепцией последовательного анализа. В последовательности реализации планов можно выделить следующие этапы:

- 1) оценка априорной информации и отсеивание факторов, несущественных для конкретного объекта исследования;
- 2) получение математической модели объекта в виде линейной функции отклика;
- 3) поиск оптимальной области объекта по линейной функции отклика;
- 4) получение математической модели объекта исследования области оптимума в виде нелинейной функций отклика;
- 5) поиск оптимальной координаты факторного пространства области оптимума.

1.4 Классификация методов планирования экстремального эксперимента

Предлагается несколько классификационных признаков методов экстремального эксперимента. Прежде всего, различают объекты исследования *динамические* и *статические*.

По логике методы экстремального эксперимента можно разделить на методы предварительных и основных исследований.

К *предварительным экспериментам* принадлежат те, которые оценивают априорную информацию об объекте (корреляционный анализ, методы ранговой корреляции и др.) или используются для отсеивания факторов и решения вопросов организации основного эксперимента (метод случайного баланса, дисперсионный анализ и т.д.).

Задача *основного эксперимента* – получение математической модели процесса и использование ее для статической оптимизации объекта исследования. Здесь используются *планы факторного эксперимента* для получения линейных моделей и *композиционные планы* для получения нелинейных моделей объекта исследования.

По способу организации различают *пассивное* и *активное* экспериментирование. Более эффективным является целенаправленное изменение процесса и регистрация результатов, т.е. активное экспериментирование. Только активный эксперимент можно планировать. Методы, осуществляющие активное экспериментирование, называются *методами планирования эксперимента*.

2 ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Обычно еще до опыта об объекте исследования существуют определенные, но разрозненные сведения. Их сбор приводит к появлению так называемой *априорной информации*.

Чтобы иметь представления о том, как изменяются переменные процесса, экспериментатор проводит несколько опытов на лабораторной установке. Опыты могут быть организованы по определенным планам.

Главной задачей организации подобных исследований является выбор факторов и переменных состояния, которые войдут в план основного эксперимента. Все исследования, направленные на решение этой задачи, составляют суть предварительного эксперимента.

2.1 Выбор переменных состояния

Различают экономические и технологические переменные состояния. В качестве экономических переменных используют производительность, себестоимость и другие показатели.

Технологическими переменными служат качество продукта, выход целевого продукта, надежность получаемых изделий и др. Часто технологические переменные состояния тесно связаны с экономическими. При выборе переменной состояния необходимо учитывать следующие требования:

- а) переменная состояния должна иметь количественную характеристику, т.е. измеряться;
- б) переменная состояния должна однозначно измерять эффективность объекта исследования;
- в) переменная состояния должна быть статически эффективной, т.е. обладать возможно меньшей дисперсией при проведении опытов.

Правильный выбор переменной состояния объекта исследования повышает шансы экспериментатора на успех.

2.2 Выбор факторов

При выборе факторов нужно выполнять следующие требования:

- а) фактор должен быть регулируемым, т.е. с помощью определенного регулирующего устройства фактор можно изменять от значения x_1 до x_n .
- б) точность измерения и управления факторов должна быть известна и достаточно велика (хотя бы на порядок выше точности измерения выходной переменной).

К факторам и переменным состояния одновременно также предъявляется ряд требований:

1) факторы и переменные состояния должны иметь области определения, заданные технологическими или принципиальными ограничениями;

2) между факторами и переменными состояниями должно существовать однозначное соответствие; оно позволит в основном эксперименте построить математическую модель объектов исследования и решить поставленную задачу эксперимента.

2.3 Сбор информации в предварительном эксперименте

В предварительном эксперименте информацию обычно собирают тремя способами:

1) Априорную информацию получают из литературных источников, оценкой результатов исследования аналогичных объектов, а также на основании опроса специалистов-технологов.

2) Часть информации об объекте исследования определяют из опытов, которые проводит экспериментатор при наладке лабораторной установки.

3) Основную часть информации предварительного эксперимента получают постановкой небольшого числа опытов по определенным планам. Эти эксперименты называют *отсеивающими*, а планы, по которым они ставятся, – *сверхнасыщенными*, поскольку число исследуемых переменных всегда больше числа самих экспериментов.

Методы постановки отсеивающих экспериментов и их обработка приведены в работе [3].

В результате предварительного эксперимента определяются:

- 1) области существования факторов;
- 2) интервалы варьирования факторов;
- 3) предварительное число параллельных опытов;
- 4) число факторов и их взаимодействий, включаемых в план основного эксперимента.

3 ОСНОВНОЙ ЭКСПЕРИМЕНТ, 13 ПЛАНЫ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

Сущность факторного эксперимента первого порядка состоит в одновременном варьировании всех факторов при его проведении по определенному плану, представлении математической модели (функции отклика) в виде линейного полинома и исследовании последнего методами математической статистики.

3.1 Основные определения

Уровнем фактора называют определенное значение фактора, которое будет фиксироваться при проведении эксперимента. Например, экспериментальное изучение процесса паровой конверсии природного газа проводят при температурах на выходе 790 и 830°C, при давлениях 3,8 и 4,2 МПа.

Очевидно, что уровнями фактора «температура на выходе» будут 790 и 830°C, уровнями фактора «давление» – 3,8 и 4,2 МПа.

Различают *верхний уровень фактора* – x_{iB} (это 830°C, 4,2 МПа) и *нижний уровень фактора* – x_{iH} (это 790°C и 3,8 МПа). Средние значения рассматриваемых интервалов, т.е. 810°C и 4,0 МПа, называются *нулевыми уровнями* – x_{i0} , значение фактора в натуральных единицах, прибавление которого к нулевому уровню дает верхний, а вычитание – нижний уровень фактора, называется *интервалом варьирования* – (это 20°C и 0,2 МПа).

Таким образом,

$$x_{iB} = x_{i0} + \Delta x_i,$$

$$x_{jH} = x_{j0} - \Delta x_j.$$

Экспериментальные значения, которые могут принимать факторы, не меняя своих физико-математических свойств и не искажая сути исследуемого процесса, называются *границами существования факторов*, а интервал ($x_{iMAX} - x_{iMIN}$) – *областью определения факторов*. На рисунке 2 это область L.

Рисунок 2 – Геометрическая интерпретация области определения факторов L и области проведения эксперимента

Очевидно, что интервал варьирования факторов должен составлять часть области определения факторов, если решается задача оптимизации. На рисунке 2 область проведения эксперимента обозначена буквой М.

3.2 Кодированные значения факторов

Для составления регрессивного уравнения используются не фактические значения факторов, а их кодированные значения. Верхний уровень фактора обозначается символом «+1». Нижний уровень фактора – символом «-1». Переход от фактических значений факторов к кодированным значениям осуществляется по формуле

$$x_i = \frac{x_i - x_{i0}}{\Delta x_i} \quad (2)$$

Для рассмотренного примера кодированные значения факторов (верхние и нижние уровни) следующие:

$$x_{1B} = \frac{x_{1B} - x_{10}}{x_1} = \frac{830 - 810}{20} = +1 \quad x_{1H} = \frac{x_{1H} - x_{10}}{x_1} = \frac{790 - 810}{20} = -1$$

$$x_{2B} = \frac{x_{2B} - x_{20}}{x_2} = \frac{4,2 - 4,0}{0,2} = +1 \quad x_{2H} = \frac{x_{2H} - x_{20}}{x_2} = \frac{3,8 - 4,0}{0,2} = -1$$

Кодирование факторов, по сути, означает переход от системы координат в натуральных единицах (рисунок 3,а) к системе координат в кодированной форме (рисунок 3,б). Каждая точка факторного пространства – (+1,+1), (-1,+1), (+1,-1), (-1,-1) – это опыт в исследованиях.

а) – в натуральных координатах б) – в координатной форме

Рисунок 3 – Геометрическая интерпретация плана 2 на плоскости

В общем случае эксперимент, в котором реализуются все возможные сочетания уровней факторов, называется **полным факторным экспериментом** (ПФЭ). Если каждый фактор варьируется на двух уровнях, то получается ПФЭ типа 2^k , где k – количество факторов.

Полный факторный эксперимент имеет следующие достоинства:

- 1) независимость дисперсии переменной состояния от вращения системы координат в центре плана;
- 2) одинаковую и минимальную дисперсию коэффициентов регрессии;
- 3) независимость определения коэффициентов регрессии друг от друга;
- 4) простоту в вычислениях коэффициентов.

3.3 Построение матрицы планирования

План, содержащий запись всей комбинаций факторов или их части в кодированной форме, называется *матрицей планирования*. Количество опытов – N зависит от количества изучаемых факторов и определяется по формуле

$$N = 2^k .$$

В таблице 1 проведена матрица планирования для двух факторов на двух уровнях.

Таблица 1 – Матрица планирования ПФЭ 2^2

Опыты	x_0	Планирование		Переменная состояния Y
		x_1	x_2	
1	+1	+1	+1	y_1
2	+1	-1	+1	y_2
3	+1	+1	-1	y_3
4	+1	-1	-1	y_4

Во второй графе таблицы 1б приведены значения фиктивной переменной x_0 (тождественно равной +1), которая понадобится при вычислении свободного члена полинома. В первой строке спланирован первый опыт, когда факторами x_1 и x_2 придают максимальные значения; во второй строке – когда фактору x_1 придают минимальное значение, а фактору x_2 – максимальное и т.д.

Для построения матрицы планирования с большим числом факторов используют ряд приемов. Чаще используют прием чередования знаков: в первом столбце знаки не меняются, в третьем они чередуются через два, в четвертом – через 4 и т.д. (см. таблицу 2).

3.4 Реализация матрицы планирования

После построения матрицы планирования приступают непосредственно к эксперименту. Обычно матрицу планирования представляют в виде, удобном для реализации опытов – все кодированные значения факторов заменяют натуральными. Такую матрицу планирования называют *рабочей*.

План либо реализует несколько раз, получая m параллельных значений переменной состояния, либо параллельные опыты проводят только в одной точке, как правило, в центре плана. Последний метод используют, когда известна заранее хорошая воспроизводимость опытов на объекте исследования.

Ошибку опытов S_0^2 рассчитывают по формуле

$$S_0^2 = \frac{1}{N_0 - 1} \sum_{n=1}^{N_0} (y_{0n} - \bar{y}_0)^2, \quad (3)$$

где: y_{0n} – значения переменной состояния в центре плана;

\bar{y}_0 – среднее

значение переменной состояния в центре плана; N_0 – число опытов в центре плана.

3.5 Алгоритм расчета полного 17 факторного эксперимента типа 2^k

Алгоритм расчета и анализа математической модели экспериментально-статистическими методами приведен на рисунке 4.

Таблица 2 – Организация матриц планирования ПФЭ от 2^2 до 2^5

Номера опытов					Факторы					
					X ₀	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅
1	Полный факторный эксперимент ПФЭ 2^5	ПФЭ 2^2	ПФЭ	ПФЭ	+1	+1	+1	+1	+1	+1
2					+1	-1	+1	+1	+1	+1
3					+1	+1	-1	+1	+1	+1
4					+1	-1	-1	+1	+1	+1
5			ПФЭ 2^3	+1	+1	+1	-1	+1	+1	
6				+1	-1	+1	-1	+1	+1	
7				+1	+1	-1	-1	+1	+1	
8				+1	-1	-1	-1	+1	+1	
9		ПФЭ 2^4		+1	+1	+1	+1	-1	+1	
10				+1	-1	+1	+1	-1	+1	
11				+1	+1	-1	+1	-1	+1	
12				+1	-1	-1	+1	-1	+1	
13				+1	+1	+1	-1	-1	+1	
14				+1	-1	+1	-1	-1	+1	
15				+1	+1	-1	-1	-1	+1	
16				+1	-1	-1	-1	-1	+1	
17				+1	+1	+1	+1	+1	-1	
18				+1	-1	+1	+1	+1	-1	
19				+1	+1	-1	+1	+1	-1	
20				+1	-1	-1	+1	+1	-1	
21				+1	+1	+1	-1	+1	-1	
22				+1	-1	+1	-1	+1	-1	

23		+1	+1	-1	-1	+1	-1
24		+1	-1	-1	-1	+1	-1
25		+1	+1	+1	+1	-1	-1
26		+1	-1	+1	+1	-1	-1
27		+1	+1	-1	+1	-1	-1
28		+1	-1	-1	+1	-1	-1
29		+1	+1	+1	-1	-1	-1
30		+1	-1	+1	-1	-1	-1
31		+1	+1	-1	-1	-1	-1
32		+1	-1	-1	-1	-1	-1

Рисунок 4 – Блок-схема алгоритма расчета и анализа математической модели экспериментально-статистическими методами

Для линейной формы уравнения:

$$\hat{y}_i = \sum_{i=0}^k b_i x_i \quad (i = 0, 1, \dots, k), \quad (4)$$

где k – переменная состояния расчетная.

На основании результатов реализации матрицы планирования коэффициенты уравнения регрессии рассчитываются по формуле

$$b_i = \frac{1}{y_{iu}} \sum_{u=1}^N x_{iu} \quad (i = 0, 1, \dots, k). \quad (5)$$

После вычисления 20 коэффициентов регрессии переходят к статическому анализу уравнения регрессии, который состоит из трех этапов:

- оценка ошибки опыта (по уравнению (3));
- оценка значимости коэффициентов уравнения регрессии;
- оценка адекватности модели.

Оценку значимости коэффициентов регрессии осуществляют по формуле

$$t_{ip} = \frac{|b_i|}{S_{bi}} \quad (6)$$

и условию $t_{ip} > t_T$, (7)

где $|b_i|$ – абсолютное значение коэффициента регрессии; t_T – табличное значение критерия Стьюдента, которое находят по числу степеней свободы $f_0 = N_0 - 1$ и уровню значимости q (смотри таблицу А1 приложения А.); S_{bi} – среднеквадратичное отклонение.

Дисперсию коэффициентов регрессии находят по формуле

$$S_{bi}^2 = \frac{S_0^2}{N}, \quad (8)$$

т.е. дисперсии всех коэффициентов равны, поскольку зависят только от ошибки опыта S_0^2 и числа строк матрицы планирования N (числа опытов).

Если для какого-то коэффициента условия (6) и (7) не выполняются, то соответствующий фактор можно признать незначимым и исключить его из уравнения регрессии.

Проверка адекватности линейного уравнения регрессии осуществляется путем сравнения двух дисперсий – одна показывает рассеяние опытных данных переменной состояния y_u относительно тех значений переменной состояния \hat{y}_u , которые предсказаны полученным линейным уравнением регрессии.

Эта дисперсия называется дисперсией адекватности и рассчитывается по формуле

$$S_{ad}^2 = \frac{m}{N-l} \sum_{u=1}^N (y_u - \hat{y}_u)^2, \quad (9)$$

где m – число параллельных опытов; l – число членов в уравнении регрессии, оставшихся после оценки значимости.

Вторая дисперсия – это ошибка опыта. Адекватность проверяют, оценивая отношение

$$F_p = \frac{S_{ad}^2}{S_0^2} \quad (10)$$

и сравнивая расчетное (F_p) и табличное (F_T) значение критерия Фишера. Критерий Фишера F_T определяется для степеней свободы $f_{ad} = N - l$ и $f_0 = N(m - 1)$ и заданного уровня значимости q по таблице А2 приложения.

$$\begin{array}{l} \text{Если выполняется} \\ \text{условие} \end{array} \quad F_p < F_T, \quad (11)$$

то линейное уравнение признается *адекватным*.

Полученный линейный полином можно использовать для поиска области оптимума объекта исследования. Если условие (11) не выполняется, то линейное уравнение признается *неадекватным*. При неадекватной линейной модели наиболее часто принимают решение об уменьшении интервалов варьирования факторов и повторении эксперимента.

3.6 Дробный факторный эксперимент

Полный факторный эксперимент является весьма эффективным для получения математической модели исследуемого объекта особенно при числе факторов $k > 3$. Однако увеличение числа факторов приводит к резкому увеличению числа опытов. Так, ПФЭ 2^6 требует постановки 64 опытов, а 2^7 уже 128.

Практика показывает, что для получения достаточно точных оценок коэффициентов регрессии можно обойтись небольшим количеством опытов,

введя понятие дробного факторного эксперимента (или дробных реплик), который представляют собой некоторую часть

$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{8} \right)$ от полного факторного эксперимента.

4 ОСНОВНОЙ ЭКСПЕРИМЕНТ. ПЛАНЫ ВТОРОГО ПОРЯДКА

После достижения области оптимума перед исследователем встает задача детального изучения поверхности отклика. Описать область оптимума линейным уравнением регрессии не удастся из-за крутизны гиперплоскостей факторов и квадратичных эффектов. Поэтому область оптимума описывается полиномами более высоких порядков, среди которых самые распространенные уравнения второго порядка:

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{\substack{j \\ j>i}}^k b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 \quad (12)$$

Для получения математической модели области оптимума в виде уравнения (12) используются специальные планы.

4.1 Построение матрицы планирования

Бокс и Уилсон показали, что, дополнив двухуровневый план ПФЭ определенными точками факторного пространства, можно получить необходимые планы, которые называются *центральными* и *композиционными*. Общее число опытов при таком планировании определяется формулой:

$$N = n_1 + n_{3B} + n_0 \quad (13)$$

где n_1 – число опытов в ядре плана; n_{3B} – число опытов в «звездных» точках; n_0 – число опытов в центре плана.

Рассмотрение композиционных планов можно провести на примере $k = 2$ (рисунок 4). Точки 1, 2, 3, 4 образуют полный факторный эксперимент 2^2 , точки, обозначенные звездочками (5, 6, 7, 8) образуют «звездные» точки с

координатами $(\pm\alpha, 0)$ и $(0, \pm\alpha)$ В²³ центре плана проводятся нулевые опыты с координатами $(0, 0)$.

Рисунок 4 – Расположение точек факторного пространства в композиционных планах второго порядка

Наиболее часто используют два типа центрального композиционного планирования (ЦКП) – *ортогональное* и *ротатабельное*. Более надежным способом получения полинома второй степени является ротатабельное планирование, основанное на постоянстве дисперсий в опытах, равно удаленных от центрального опыта, которое и рассмотрено в настоящей работе.

Общее число опытов, число «звездных» и нулевых точек, величина звездного плеча α зависят от числа факторов k (см. табл. 3).

Таблица 3 – Показатели ротатабельных планов второго порядка

Наименование	Полный факторный эксперимент типа 2^k				Дробный ФЭ типа 2^{k-P} $k=5$
	$k=2$	$k=3$	$k=4$	$k=5$	
Число опытов ядра матрицы – n_1	$2^2=4$	$2^3=8$	$2^4=16$	$2^5=32$	$2^{5-1}=16$
Число «звездных» точек – $n_{зв}$	4	6	8	10	10
Число нулевых точек – n_0	5	6	7	10	6
Общее число опытов – N	13	20	31	52	32
Величина α	1,414	1,682	2,000	2,378	2,000

Из структуры ЦКП следует, что каждый фактор варьируется на пяти уровнях:

Ядро планов ЦКП составляет полный факторный эксперимент 2^k при $k < 5$ или полуреплика от него при $k \geq 5$. Возможность использования в качестве ядра плана полуреплики при $k \geq 5$ обусловлена тем, что уже полуреплика обеспечивает получение несмешанных оценок для линейных эффектов и эффектов парного взаимодействия.

В качестве примера в таблице 4²⁴ представлена матрица пятифакторного композиционного плана второго порядка. Ядро плана представляет собой полуреплику 2^{5-1} с генерирующим переменных x (различных факторов) к безразмерным x_i проводится по формуле (2). Например, см. таблицу 2.

4.2 Реализация матрицы планирования

На основе матрицы планирования, представленную в таблицу 4, составляют рабочую матрицу планирования, в которой кодированные значения факторов ($\pm 1, 0, \pm \alpha$) заменяют натуральными. Так, например, при изучении процесса паровой конверсии природного газа, переменными факторами являются:

x_1 – температура на выходе, °С;

x_2 – температура на входе, °С;

x_3 – общее давление в реакторе, МПа;

x_4 – мольное отношение H_2O /природный газ, моль/моль;

x_5 – объемная скорость, $ч^{-1}$.

Таблица 4 – Рототабельный план второго порядка для пяти факторов ($\alpha=2,000$)

Номер опыта	Фрагмент плана	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	y
1	ЯДРО	+1	+1	+1	+1	+1	y_1
2		-1	+1	+1	+1	-1	y_2
3		+1	-1	+1	+1	-1	y_3
4		-1	-1	+1	+1	+1	y_4
5		+1	+1	-1	+1	-1	y_5
6		-1	+1	-1	+1	+1	y_6

7		+1	-1	-1	+1	+1	y ₇
8		-1	-1	-1	+1	-1	y ₈
9		+1	+1	+1	-1	-1	y ₉
10		-1	+1	+1	-1	+1	y ₁₀
11		+1	-1	+1	-1	+1	y ₁₁
12		-1	-1	+1	-1	-1	y ₁₂
13		+1	+1	-1	-1	+1	y ₁₃
14		-1	+1	-1	-1	-1	y ₁₄
15		+1	-1	-1	-1	-1	y ₁₅
16		-1	-1	-1	-1	+1	y ₁₆
17	ЗВЕЗДНЫЕ	+	0	0	0	0	y ₁₇
18	ТОЧКИ	-	0	0	0	0	y ₁₈
19		0	+	0	0	0	y ₁₉
20		0	-	0	0	0	y ₂₀
21		0	0	+	0	0	y ₂₁
22		0	0	-	0	0	y ₂₂
23		0	0	0	+	0	y ₂₃
24		0	0	0	-	0	y ₂₄
25		0	0	0	0	+	y ₂₅
26		0	0	0	0	-	y ₂₆
27	ЦЕНТР	0	0	0	0	0	y ₂₇
28		0	0	0	0	0	y ₂₈
29		0	0	0	0	0	y ₂₉
30		0	0	0	0	0	y ₃₀
31		0	0	0	0	0	y ₃₁
32		0	0	0	0	0	y ₃₂

Натуральные значения факторов приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Значения факторов

Наименование	Факторы				
	$x_1, \text{ }^\circ\text{C}$	$x_2, \text{ }^\circ\text{C}$	$x_3, \text{ МПа}$	$x_4, \text{ МОЛЬ/МОЛЬ}$	$x_5, \text{ Ч}^{-1}$
Нулевой уровень x_{i0}	810	520	4,0	3,6	2500
Интервал варьирования, Δx_i	20	10	0,2	0,4	500
Верхний уровень, x_{iB}	830	530	4,2	4,0	3000
Нижний уровень, x_{iH}	790	510	3,8	3,2	2000
Уровень «+2.0»	850	540	4,4	4,4	3500
Уровень «-2.0»	770	500	3,8	2,8	1500

После этого проводятся экспериментальные исследования и определяются значения y_i .

4.3 Алгоритм расчета управления регрессии второго порядка

Результаты реализации планов лучше всего обрабатывать на ЭВМ. Расчет и статистический анализ уравнения регрессии по плану второго порядка проводится в соответствии с алгоритмом рисунок 3, только изменяются расчетные формулы.

Коэффициенты уравнения регрессии (12) рассчитываются по данным таблицы 4 по следующим формулам:

$$b_0 = D \sum_{i=1}^N y_i + L \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^N x_j^2 y_i ;$$

$$b_j = l^{-1} \sum_{i=1}^N x_{ji} \cdot y_i , \quad j = 1, 2, \dots, k ;$$

$$b_{ij} = m \bar{l}^{-1} \sum_{i=1}^N x_{ui} \cdot x_{ji} \cdot y_i \quad u \neq j, \quad j = 1, 2, \dots, k ;$$

$$b_{jj} = (F - G) \sum_{i=1}^N x_{ji}^2 y_i + G \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k y_i +$$

$$\sum_{i=1}^N 2\alpha^4 \left[f + (K - 1) \cdot y_i + L \sum_{i=1}^N y_i \right]$$

27

Σ

$$D = \frac{\quad}{H};$$

$$H = 2\alpha^4 [N \cdot f + (K - 1) \cdot N \cdot n_1 - K \cdot l_0^2];$$

$$F = \frac{N \cdot f + (K - 2) \cdot N \cdot n_1 - (K - 1) \cdot l_0^2}{H};$$

$$L = -2\alpha^4 \cdot l_0 / H; \quad G = (l_0^2 - N \cdot n_1) / H;$$

$$l_0 = m_1 + 2 \cdot \alpha^2; \quad f = m_1 + 2 \cdot \alpha^4$$

Дисперсии коэффициентов рассчитываются по формулам:

$$\begin{aligned} S_{b_0}^2 &= D \cdot S^2 & S_{b_{ij}}^2 &= m^{-1} \cdot S^2 \\ S_{b_i}^2 &= l^{-1} \cdot S^2 & S_{b_{jj}}^2 &= F \cdot S^2 \end{aligned}$$

где S_0^2 – дисперсия воспроизводимости.

Значимость рассчитанных коэффициентов регрессии проверяют по критерию Стьюдента:

$$t_{bi} > t_T(q, f_0)$$

где t_T – табличное значение критерия Стьюдента, соответствующее q, f_0 (см. таблицу 1, приложения);

$f_0 = n_0 - 1$ – число степеней свободы дисперсии воспроизводимости;

q – уровень значимости.

Расчетные значения критерия Стьюдента равны:

$$t_{b_0} = \frac{|b_0|}{S_{b_0}}; \quad t_{b_{ij}} = \frac{|b_{ij}|}{S_{b_{ij}}}; \quad t_{b_i} = \frac{|b_i|}{S_{b_i}}; \quad t_{b_{jj}} = \frac{|b_{jj}|}{S_{b_{jj}}}.$$

Незначимые коэффициенты принимаются равные нулю. Если незначимым оказался один из квадратичных эффектов, то после его

распоряжении экспериментатора29имеется математическая модель, заново.

Дисперсию воспроизводимости определяют по опытам в центре плана:

$$S_0 = \frac{\sum_{u=1}^{n_0} (y_u^0 - \bar{y}^0)^2}{n_0 - 1} \quad ; \quad \bar{y}^0 = \frac{\sum_{u=1}^{n_0} y_u^0}{n_0} ,$$

а остаточную дисперсию по формуле

$$S_{ост}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{f_{ост}} ,$$

где \hat{y}_i – значение переменной состояния, рассчитанное по уравнению

регрессии; $f_{ост} = (N - l)$ – число степеней свободы остаточной дисперсии; l – число значимых коэффициентов в уравнении регрессии.

Адекватность уравнения регрессии эксперименту проверяется по критерию Фишера

$$F_p = \frac{S_{ад}^2}{S_0^2} ,$$

где $S_{ад}^2$ – дисперсия адекватности, которую определяют по формуле

$$S_{ад}^2 = \frac{S_{ост}^2 \cdot f_{ост} - S_0^2 \cdot f_0}{f_{ад}} ,$$

где $f_{ад} = (f_{ост} - f_0)$ – число степеней свободы дисперсии адекватности.

Уравнение адекватно, если

$$F_p < F_T(q, f_{ад}, f_0),$$

где F_T – табличное значение критерия Фишера (см. таблицу А2).

исключения коэффициенты уравнения регрессии необходимо пересчитать
Если обработка экспериментальных данных планов второго порядка дает
адекватную модель, то задача исследования на этом этапе выполнена: в

распоряжении экспериментатора²⁹ имеется математическая модель, описывающая область оптимума. Дальнейшее исследование зависит от поставленной задачи.

5 ОПТИМИЗАЦИЯ ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-СТАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

5.1 Поиск оптимума

В экстремальном эксперименте ставится задача поиска координатора оптимума по имеющейся математической модели.

Задачи статической оптимизации очень часто решают поисковыми методами, которые отличаются большим разнообразием. Вместе с различными модификациями их насчитывают несколько десятков. К основным методам поиска можно отнести следующие:

- метод градиента;
- метод наискорейшего спуска или метод крупного восхождения;
- метод Гаусса-Зейделя;
- метод симплексов;
- метод случайного поиска.

Многомерная оптимизация заключается в поиске экстремумом функции многих переменных $F(x_1, x_2, \dots, x_n)$.

Метод координатного спуска заключается в поочередном поиске минимума по координате x_1 , затем x_2 и т.д. После нахождения точки минимума по координате x_1 переходим к нахождению точки минимума по координате x_2 и т.д. Поиск ведется с одинаковым шагом, который уменьшается после нахождения всех значений $\tilde{x}_1, \dots, \tilde{x}_{nm}$. Таким образом, алгоритм

реализации этого метода подобен алгоритму метода поразрядного приближения и лишь дополняется циклом задания переменных x_1, x_2, \dots, x_n внутри которого оценивается погрешность нахождения x_{im} для каждой переменной.

5.2 Канонический анализ 30поверхности отклика

Для оптимизации исследуемого объекта, который описывается уравнением второго порядка, существует преобразование, позволяющее получить графическую и аналитическую интерпретацию области оптимума. Это преобразование называют *каноническим*.

Каноническое преобразование исходного уравнения регрессии второго порядка

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{i=1}^r b_i x_i + \sum_{\substack{i=1 \\ i < j}}^r b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^r b_{ii} x_i^2$$

представляет собой переход к стандартному уравнению

$$y - y_S = \sum_{i=1}^r B_{ii} X_i^2,$$

где y_S – значение выходной переменной в центре поверхности отклика; X_i^2 – канонические переменные; B_{ii} – коэффициенты канонического уравнения.

Переход к новому уравнению осуществляют переносом начала координат в точку центра поверхности отклика и поворотом осей на определенный угол. Перенос начала координат устраняет линейные члены и свободный член в уравнении: поворот осей исключает взаимодействие факторов.

При числе факторов $r > 3$ дать наглядное представление о геометрии функции отклика невозможно, однако и в этом случае каноническое преобразование дает хорошие результаты, если последовательно рассматривать изменение двух факторов при остальных застabilизированных. Такой прием позволяет получить серию контурных на плоскости.

При каноническом преобразовании уравнения регрессии второго порядка для двух факторов ($r = 2$) получают уравнение:

$$\hat{y} - \hat{y}_S = B_1 x_1^2 + B_2 x_2^2.$$

Для уравнения (27) в зависимости от знака и величины B_{11} и B_{22} возможны четыре вида контурных кривых с равными значениями параметра оптимизации (рисунок 5).

5.2.1 Коэффициенты B_{11} и B_{22} имеют одинаковые знаки

Контурные кривые в этом случае являются эллипсами.

При $B_i < 0$ центр эллипса будет максимумом, при $B_i > 0$ – минимумом.

Если $|B_{11}| < |B_{22}|$, то эллипс вытянут по оси x_2 , то и наоборот (рисунок 5,а).

5.2.2 Коэффициенты B_{11} и B_{22} имеют разные знаки

Контурные кривые в этом случае являются гиперболами. Центр фигуры называется «седлом» или «минимаксом». В зависимости от соотношения абсолютных величин коэффициентов B_{11} и B_{22} изменение выходной

переменной по осям x_1, x_2 будет различным (рис. 5,б).

Рисунок 5 – Контурные кривые функции отклика области оптимума, описываемой уравнением второго порядка

5.2.3 Один из коэффициентов близок или равен нулю

Если $B_{22} = 0$ – центр находится на бесконечности. Поверхность отклика представляет собой возрастающее возвышение "гребень". Иногда $B_{22} \approx 0$ и центр фигуры находится в любом месте оси x_2 . Поверхность отклика представляет собой "стационарное возвышение". На практике этот случай встречается редко.

Алгоритм канонического преобразования следующий:

а) Для переноса начала координат в новую точку факторного пространства S уравнение регрессии второго порядка (25) дифференцируют по каждому фактору и приравнивают нулю. Решая систему уравнений, находят координаты нового центра, подставляют их в уравнение регрессии и получают значение выходной переменной \hat{y}_S

5.2 Канонический анализ поверхности отклика

в центре S . В уравнении регрессии

исчезают члены первой степени и изменяется свободный член:

4. Поиск оптимальных значений факторов на основе уравнения

$$\hat{y}_s = \sum_{j,i,j} b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^2 b_{ii} x_i^2 ;$$

б) Оси в новом центре поворачивают до совмещения с главными осями поверхности функции отклика. Эта операция осуществляется по известным правилам аналитической геометрии.

Например, для $r = 2$ характеристический детерминант имеет вид:

$$\begin{vmatrix} b_{11} - B & 0,5 \cdot b_{12} \\ 0,5 \cdot b_{12} & b_{22} - B \end{vmatrix}.$$

Решение (29) записывают в виде уравнения

$$B^2 - a_1 B + a_2 = 0 ,$$

где $a_1 = (b_{11} + b_{22})$, $a_2 = (b_{11} b_{22} - 0,25 b_{12}^2)$

Два корня этого уравнения дают искомые значения коэффициентов уравнение в канонической форме.

в) Проверяют правильность расчетов по формуле

$$\sum_{i=1}^n B_i = \sum_{i=1}^n b_{ii} .$$

6 СОСТАВЛЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭВМ

Для составления математической модели исследуемого объекта на основе экспериментальных данных, полученных в соответствии с рабочей матрицей планирования, анализа этой модели и ее оптимизации разработана программа на ЭВМ «ММОД», которая включает несколько подпрограмм и позволяет производить следующие расчеты:

1. Определение ошибки опыта для расчета линейного регрессионного уравнения;
2. Расчет линейного регрессионного уравнения;
3. Расчет уравнения регрессии;

регрессии второго порядка;

5. Канонический анализ поверхности отклика уравнения второго порядка для двух переменных;

6. Построение таблиц на основе регрессионного уравнения.

7 МЕТОДИКА ОПТИМИЗАЦИИ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Ниже приведен алгоритм организации экспериментальных исследований, позволяющий при минимальном количестве экспериментальных опытов получить достоверную математическую модель исследуемого процесса и провести анализ модели:

1. Выбрать факторы, интервалы их варьирования и переменные состояния

2. Построить матрицу планирования полного или дробного (при $K > 5$) факторного эксперимента первого порядка для выбранного числа факторов.

3. Составить рабочую матрицу планирования и провести по ней экспериментальные исследования, а также несколько параллельных опытов в центре плана для определения ошибки опыта.

4. Рассчитать линейное регрессионное уравнение и проверить его адекватность экспериментальным данным. Если уравнение адекватно экспериментальным данным, то необходимо провести его анализ. Если уравнение неадекватно экспериментальным данным, то перейти к пункту 5.

5. Построить матрицу ротатабельного композиционного планирования второго порядка.

6. Составить рабочую матрицу планирования и провести дополнительные экспериментальные исследования (в звездных точках).

7. Рассчитать регрессионные уравнения второго порядка и определить его, адекватность экспериментальным данным.

оптимальные значения факторов, позволяющие получить максимальные значения откликов.

9. Провести каноническое преобразование исходного уравнения регрессии второго порядка и осуществить его анализ.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Рогов В.А., Позняк Г.Г. Методика и практика технических экспериментов : Учебное пособие. – М. : Академия, 2012.

2. Фаддеев М.А. Элементарная обработка результатов эксперимента: Учебное пособие. – СПб. : Лань, 2009.

3. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии: Учеб. пособие для химико-технологических вузов. – М.: Высш.школа, 1978. – 319 с.

4. Рузинов Л.П., Слободчикова Р.И. Планирование эксперимента в химии и химической технологии.– М.,: Химия, 1980. – (серия «Химическая кибернетика») – 280с.

8. На основе полученного ³⁴регрессионного уравнения определить

Таблица А1 – Значения критерия Стьюдента

Число степеней свободы, f	Уровни значимости q , %			Число степеней свободы, f	Уровни значимости q , %		
	10	5	2		10	5	2
1	6,31	12,72	31,82	11	1,8	2,20	2,72
2	2,92	4,30	6,96	12	1,78	2,18	2,68
3	2,35	3,18	4,54	13	1,77	2,16	2,65
4	2,13	2,78	3,75	14	1,76	2,14	2,62
5	2,02	2,57	4,03	15	1,75	2,13	2,60
6	1,94	2,45	3,14	16	1,75	2,12	2,58
7	1,89	2,36	3,00	17	1,74	2,11	2,57
8	1,86	2,31	2,90	18	1,73	2,10	2,55
9	1,83	2,26	2,82	19	1,73	2,09	2,54
10	1,81	2,23	2,76	20	1,72	2,09	2,53

Таблица АПРИЛОЖЕНИЕ 1 Критерия Фишера для уровня значимости $q=5\%$

Число степеней свободы (для знаменателя) – f_2	Число степеней свободы (для числителя – f_1)									
	1	2	3	4	5	6	8	12	24	∞
1	161,40	199,50	215,70	224,60	230,20	234,00	238,90	234,90	249,00	254,30
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,37	19,41	19,45	19,50
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,84	8,74	8,64	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,04	5,91	5,77	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,82	4,68	4,53	4,36
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,15	4,00	3,84	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,57	3,41	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,44	3,28	3,12	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,23	3,07	2,90	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,07	2,91	2,74	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	2,95	2,79	2,61	2,40
12	4,75	3,88	3,49	3,26	3,11	3,00	2,85	2,69	2,50	2,30
13	4,67	3,80	3,41	3,18	3,02	2,92	2,77	2,60	2,42	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,70	2,53	2,35	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,64	2,48	2,29	2,07

16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,59	2,42	2,24	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,55	2,38	2,19	1,86
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,51	2,34	2,15	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,48	2,31	2,11	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,45	2,28	2,08	1,84
	3,84	2,99	2,60	2,37	2,21	2,09	1,94	1,75	1,52	1,00

Научные исследования в химической технологии

Методические указания

к практическим занятиям по дисциплине «Научные исследования в химической технологии» для студентов направления

18.03.01 Химическая технология

Составил доцент Е.Н. Павленко

Рецензент доцент А.И. Свидченко