

## СТАТЬИ

УДК 66.011:544.461:519.233.5:519.233.32

**КИНЕТИКА ФТОРИДНО-АММОНИЕВОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛЫ УГЛЕЙ  
ПРЕДПРИЯТИЙ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКИ****Пушкин А.А., Римкевич В.С., Гиренко И.В.***Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск, e-mail: pushkin@ascnet.ru*

В данной статье обсуждается математическая обработка экспериментов по фторидно-аммониевой переработке золошлаковых техногенных отходов ТЭЦ. В работе проводится расчет кинетических параметров топохимических реакций со статистической проверкой его результатов: определяются уравнения и зоны реакций по результатам расчетов констант скоростей, коэффициентов формы кривых и энергий активации для каждой из исследуемых температур. Вычислительная программа на языке Visual Basic создана в интегрированной среде разработки Microsoft Visual Studio 2019. В качестве методов расчета используются регрессионный и корреляционный анализы с тремя топохимическими уравнениями в качестве параметрических функций. Для каждой параметрической функции строится линейная регрессионная модель путем соответствующих замен переменных и функция отклика. По минимуму погрешностей аппроксимаций для различных регрессионных моделей предварительно выбираем уравнение реакции со всеми соответствующими ему кинетическими и статистическими характеристиками для каждой исследуемой температуры. Окончательный выбор осуществляется после статистической проверки гипотез регрессионного и корреляционного анализа. Допустимость применения регрессионного анализа проверяем при помощи гипотезы Снедекора-Фишера об однородности дисперсии воспроизводимости по всему факторному пространству. Гипотеза регрессионного анализа об адекватности регрессионной модели по методу Снедекора-Фишера используется для статистической проверки линейной регрессионной модели. Значимость коэффициентов регрессии устанавливается с использованием t-критерия Стьюдента. Практическая ценность модели проводится путем проверки гипотезы корреляционного анализа о линейной зависимости между входными и выходными данными по величине коэффициента корреляции. Показатель согласованности Стьюдента используется для проверки значимости коэффициента корреляции. Объектом исследования являются продукты сжигания угля Благовещенской ТЭЦ Верхнего Приамурья России.

**Ключевые слова:** предварительный отбор, коэффициенты линейной регрессии, кинетические параметры, статистические параметры, уравнение реакции, окончательный отбор, функция отклика

**KINETICS OF FLUORIDE-AMMONIUM PROCESSING OF ERKOVETSKOYE  
DEPOSIT COAL ASH OF UPPER AMUR REGION****Pushkin A.A., Rimkevich V.S., Girenko I.V.***Institute of geology and nature management of FEB RAS, Blagoveshchensk, e-mail: pushkin@ascnet.ru*

Mathematical treatment of experimental results on fluoride-ammonium processing of ash and slag technogenic waste of TEC is discussed in this paper. Calculations of kinetic parameters of topochemical reactions with the statistical verification of their results are carried out. The rate constants, coefficients of curves shape and activation energies, zones and equations of reaction at each investigation temperatures are calculated. Visual basic computing program is created in Microsoft Visual Studio 2019 integrated development environment. The regression and correlation analysis with three typical topochemical equations as parametric functions are used as investigation methods. There are built the linear regression models by corresponding variables changes and the reply functions for each of three parametric functions. Reaction equation for each investigation temperature is preliminary selected by minimum of approximation errors of experimental data by reply functions for various parametric functions. Final selection is performed after statistical verification of hypothesis of regression and correlation analysis. The validity of regression analysis using is verified by Snedecor-Fisher hypothesis about homogeneity of reproducibility variance by overall factor space. Hypothesis about the regression model adequacy is used for statistical verification of linear regression model by Snedecor-Fisher. The significance of the regression coefficients is established by student's t-test. The practical value of the regression model is verified by using of the correlation analysis hypothesis about the linear dependence between the input and output variables by value of correlation coefficient. The value of Student cooperation index is used for the estimation of correlation coefficient significance. There are the ash and slag waste of burning of coal of Blagoveshchensk TEC of the Russia Upper Amur region selected as the objects of the researches.

**Keywords:** preliminary selection, coefficients of linear regression, kinetic parameters, statistical parameters, reaction equation, final selection, reply function

В настоящее время в ИГиП ДВО РАН разрабатываются фторидно-аммониевые технологии переработки минерального сырья Верхнего Приамурья [1; 2]. К ценному минеральному сырью приравниваются золошлаковые отходы ТЭЦ, содержащие многие полезные компоненты, включая оксиды алюминия, железа и кремния, редкие элементы и благородные металлы. В процессе отработки технологий проводятся как предва-

рительные расчеты вероятных направлений химических реакций, так и компьютерная обработка экспериментов по топохимической кинетике [3]. В данной статье выполняется математическая обработка кинетики фторирования гидрофторидом аммония (ГДФА) золы из Золотвала Благовещенской ТЭЦ (ЗБТЭЦ), применяется и усовершенствуется разрабатываемая методика расчетов по топохимической кинетике.

Отправной точкой исследований по топахимической кинетике являются массивы значений степеней превращения исследуемого вещества в последовательные отсчеты времени и исследуемых температур. В ходе компьютерной обработки рассчитываются значения ряда кинетических параметров реакций. Функция отклика, например, позволяет вычислить вероятное значение степени превращения продукта реакции в произвольный момент времени. Количественные знания о ходе реакции позволяют сравнивать её с аналогичными реакциями, как изучавшимися нами ранее, так и встречающимися в литературе, с целью выбора физико-химических условий комплексной переработки, включая выбор конкретной химической реакции на каждой стадии и оптимальных условий её протекания.

**Материалы и методы исследования**

Методы исследования в данной работе – параметрический регрессионный и корреляционный анализы [4; 5]. Учитывая вид кинетических кривых в экспериментах по фторированию алюмосиликатов, выберем в качестве параметрических функций часто используемые для описания топахимических реакций уравнения: степенной ( $i = 0$ ) и экспоненциальный ( $i = 2$ ) законы, являющиеся уравнениями ускоряющегося типа

$$f^0(t) = c_r t^{c_s}, \tag{1}$$

$$f^2(t) = 1 - \exp(-c_r t), \tag{2}$$

а также уравнение Ерофеева-Авраами ( $i = 1$ ) сигмоидного типа

$$f^1(t) = 1 - \exp(-c_r t^{c_s}), \tag{3}$$

где  $f^i(t)$  –  $i$ -я параметрическая функция времени,  $c_r$  и  $c_s$  – константа скорости и коэффициент формы кинетической кривой, соответственно [6].

На основе параметрических функций строим регрессионные модели. Нелинейность параметрических функций обуславливает нелинейность регрессионных моделей. Линейную регрессионную модель для  $i$ -й параметрической функции получим после проведения замен переменных  $x_{jk}^i = x_{jk}^i(t_{jk})$ ,  $y_{jk}^i = y_{jk}^i(\alpha_{jk})$  аналогично [3]

$$y_{jk}^i = (b_0)_j^i + (b_1)_j^i \cdot x_{jk}^i + \delta_j^i, \tag{4}$$

где  $i, j$  и  $k$  – индексы регрессионной модели, исследуемой температуры и отсчета времени, соответственно ( $i = 0, 1, 2; j = 0, 1, \dots, m_j; k = 0, 1, \dots, n_j$ );  $x_{jk}^i$  и  $y_{jk}^i$ ;  $m_j$  и  $n_j$ ,  $t_{jk}$  и  $\alpha_{jk}$ ,  $(b_0)_j^i$  и  $(b_1)_j^i$ ,  $\delta_j^i$  – значения  $x$ -обобщенных

абсциссы и ординаты, количество исследуемых температур и отсчетов времени, отсчет времени и степень превращения вещества, первый и второй коэффициенты линейной регрессии, ошибка эксперимента для  $i$ -й регрессионной модели, соответственно, в момент отсчета времени  $t_{jk}$  при температуре  $T_j$ .

Точечные оценки  $(c_r^*)_j^i$  и  $(c_s^*)_j^i$  для  $i$ -й регрессионной модели при температуре  $T_j$  параметров  $c_r$  и  $c_s$ , соответственно, вычисляются согласно (3) из оценок коэффициентов регрессии  $(b_0^*)_j^i$  и  $(b_1^*)_j^i$ , которые, в свою очередь, рассчитываются методом наименьших квадратов по уравнению (4). После подстановки точечных оценок параметров  $(c_r^*)_j^i$  и  $(c_s^*)_j^i$  в  $i$ -ю параметрическую функцию получим  $i$ -ю функцию отклика для температуры  $T_j$

$$\begin{cases} f_j^0(t) = (c_r^*)_j^0 t^{(c_s^*)_j^0}, (i = 0) \\ f_j^1(t_k) = 1 - \exp\left(- (c_r^*)_j^1 t^{(c_s^*)_j^1}\right), (i = 1). \\ f_j^2(t) = 1 - \exp\left(- (c_r^*)_j^2 t\right), (i = 2) \end{cases} \tag{5}$$

Энергию активации  $E^i$  для  $i$ -й модели регрессии вычисляют по уравнению Аррениуса для констант скоростей  $i$ -й модели (6) [7]. При этом в качестве независимой компоненты выступает обратная температура, а в качестве случайной функции – логарифм константы скорости, возникающий после логарифмирования этого уравнения

$$(c_r^*)_j^i = (c_r)_{j0}^i \cdot \exp\left(-\frac{E^i}{RT_j}\right). \tag{6}$$

Погрешности кинетических параметров рассчитывались согласно [3] в соответствии с методикой [4].

Выбор между моделями регрессии при каждой температуре предварительно выполняем по минимуму погрешностей аппроксимаций [4], которые рассчитываются по формуле

$$\epsilon_j^i = \sqrt{\sum_{k=0}^{n_k} \left| \frac{\alpha_{jk}(t_{jk}) - f_j^i(t) \Big|_{t=t_{jk}}}{\alpha_{jk}(t_{jk})} \right|^2}, \tag{7}$$

где  $\alpha_{jk}(t_{jk})$  и  $f_j^i(t) \Big|_{t=t_{jk}}$  – экспериментальные значения степени превращения вещества и расчетные значения  $i$ -й функции отклика  $f_j^i(t)$  в момент времени  $t_{jk}$ ,  $n_k$  – количе-

ство отсчетов времени. После проведения предварительного выбора модели реакции при данной температуре по погрешностям аппроксимаций и последующего расчета кинетических характеристик проводится статистическая проверка гипотез регрессионного анализа, по окончании которой может быть скорректирован выбор модели.

С целью проверки пяти статистических гипотез, использующихся в работе, рассчитывается ряд соответствующих статистик. Статистики используются для проверки допустимости применения регрессионного анализа, адекватности выбранных регрессионных моделей, значимости их коэффициентов. Практическую ценность регрессионная модель имеет при наличии достаточно сильной линейной связи между входными и выходными данными, при которой коэффициент корреляции и показатель согласованности Стьюдента достаточно велики.

С целью исследования вопроса о допустимости применения регрессионного анализа проводится проверка однородности дисперсии. В качестве нулевой гипотезы принимается гипотеза о равенстве дисперсий воспроизводимости в каждой точке факторного пространства. Статистическая проверка этой гипотезы выполняется методом Снедекора-Фишера. Сначала рассчитываются оценки дисперсий воспроизводимости  $\sigma_{jk}^{*2}$  в каждой точке  $(t_{jk}, \alpha_{jk})$  факторного пространства путем проведения  $l_{jk}$  измерений, затем строится F-отношение максимальной и минимальной дисперсии

$$f_j^*(h_1; h_2) = \left( \frac{\sigma_{\max}^{*2}}{\sigma_{\min}^{*2}} \right)_j \text{ по всему факторному}$$

пространству при температуре  $T_j$ . Критическое значение  $f_\beta^*(h_1; h_2)$  выбирается по таблице F-распределения на уровне значимости  $\beta$  и числа степеней свободы  $h_1$  и  $h_2$  для  $\sigma_{\max}^{*2}$  и  $\sigma_{\min}^{*2}$ , соответственно. Гипотеза об однородности принимается, если

$$f_j^*(h_1; h_2) < f_\beta^*(h_1; h_2). \quad (8)$$

$$\begin{cases} (\sigma_y^2)_j^i > (\sigma_R^2)_j^i \rightarrow (f^*)_j^i < f_\beta^*(p_1, p_2) \rightarrow \text{гипотеза } H_0 \text{ не отклоняется,} \\ (\sigma_R^2)_j^i > (\sigma_y^2)_j^i \rightarrow (f^*)_j^i > f_\beta^*(p_1, p_2) \rightarrow \text{гипотеза } H_1 \text{ принимается,} \end{cases} \quad (10)$$

где  $f_\beta^*(p_1; p_2)$  – коэффициент Фишера на уровне значимости  $\beta$  с числами степеней свободы  $p_1$  для остаточной дисперсии в первом случае, а во втором – для дисперсии воспроизводимости, и  $p_2$  в первом случае для дис-

Для проверки адекватности модели при помощи F-отношения Снедекора-Фишера сравниваются остаточная  $(\sigma_R^2)_j^i$  и общая дисперсия воспроизводимости  $(\sigma_y^2)_j^i$ . Первая вычисляется по формуле

$$(\sigma_R^2)_j^i = \frac{\sum_{k=1}^{n_j} (y_{jk}^i - y_{jk}^{i*})^2}{p}, \text{ где } (y_{jk}^i - y_{jk}^{i*}) -$$

отклонения значений обобщенной ординаты  $y_{jk}^i$  в точке  $t_{jk}$  от её значений  $y_{jk}^{i*}$  в этой точке по уравнению регрессии (4),  $p$  – число степеней свободы. Вторая – по формуле

$$(\sigma_y^2)_j^i = \frac{\sum_{k=0}^{n_j} \sum_{l=0}^{l_{jk}} (y_{jkl}^i - \overline{y_{jkl}^i})^2}{n_j \cdot (l_{jk} - 1)}, \text{ где}$$

$(y_{jkl}^i - \overline{y_{jkl}^i})$  – отклонение экспериментальных значений переменной  $y_{jkl}^i$  от их математических ожиданий  $\overline{y_{jkl}^i}$  в каждой точке факторного пространства, индексы  $j$  и  $k$  нумеруют каждое из  $l_{jk}$  измерений в каждой из  $n_j$  точек факторного пространства.

$$\begin{cases} (\sigma_y^2)_j^i > (\sigma_R^2)_j^i \rightarrow (f^*)_j^i(p_1, p_2) = \frac{(\sigma_y^2)_j^i}{(\sigma_R^2)_j^i} \\ (\sigma_R^2)_j^i > (\sigma_y^2)_j^i \rightarrow (f^*)_j^i(p_1, p_2) = \frac{(\sigma_R^2)_j^i}{(\sigma_y^2)_j^i} \end{cases}, \quad (9)$$

где в первом случае  $p_1$  – число степеней свободы в первом случае для остаточной дисперсии, во втором – для дисперсии воспроизводимости,  $p_2$  – число степеней свободы в первом случае для дисперсии воспроизводимости, во втором – для остаточной дисперсии. Гипотеза о равенстве дисперсий принимается в качестве нулевой гипотезы  $H_0$  при альтернативной гипотезе  $H_1$  о неравенстве дисперсии. Далее проверяем соотношение (10)

персии воспроизводимости, а во втором – для остаточной дисперсии, соответственно.

Значимость коэффициентов регрессии  $i$ -й модели при температуре  $T_j$  проверяется с применением t-критерия Стьюдента.

В качестве нулевой принимается гипотеза о равенстве нулю  $\gamma$ -го коэффициента регрессии ( $\gamma = 0, 1$ ) и рассчитывается статистика

$$t^* \left( (b_\gamma^*)^i \right) = \frac{(b_\gamma^*)^i}{\sigma^* \left[ (b_\gamma^*)^i \right]}, \quad (11)$$

где  $(b_\gamma^*)^i$  – точечная оценка  $\gamma$ -го коэффициента линейной регрессии, а  $\sigma^* \left[ (b_\gamma^*)^i \right]$  – точечная оценка стандартной ошибки для этого коэффициента. Расчетное значение статистики  $t^* \left( (b_\gamma^*)^i \right)$  сравнивается с табличным значением  $t_\beta$ . Если

$$t^* \left( (b_\gamma^*)^i \right) \geq t_\beta, \quad (12)$$

коэффициент считается значимым.

Модель имеет практическую ценность, если коэффициент корреляции  $(r_{xy})^i$  и показатель согласованности Стьюдента  $(t_r)^i$ , вычисляемые по формулам

$$(r_{xy})^i = \frac{\sum_{k=0}^{n_j} x_{jk}^i \cdot y_{jk}^i - \frac{1}{n} \left( \sum_{k=0}^{n_j} x_{jk}^i \right) \left( \sum_{k=0}^{n_j} y_{jk}^i \right)}{\sqrt{\left[ \sum_{k=0}^{n_j} (x_{jk}^i)^2 - \frac{1}{n} \left( \sum_{k=0}^{n_j} x_{jk}^i \right)^2 \right] \left[ \sum_{k=0}^{n_j} (y_{jk}^i)^2 - \frac{1}{n} \left( \sum_{k=0}^{n_j} y_{jk}^i \right)^2 \right]}}$$

и  $(t_r)^i = (r_{xy})^i \cdot \sqrt{\frac{N-2}{1-r_{xy}^2}}$ , соответственно, удовлетворяют неравенствам

$$\begin{cases} (r_{xy})^i > 0.7 \\ (t_r)^i > t_\beta \end{cases} \quad (13)$$

### Результаты исследования и их обсуждение

Для экспериментального изучения были выбраны химические реакции в цепочке фторидной переработки золы ЗБТЭЦ с получением полезных компонентов. Объект исследования – электромагнитная фракция золы. Состав в мас. %: SiO<sub>2</sub> – 54.27; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 21.01; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – 7.82; TiO<sub>2</sub> – 0.66; CaO – 8.24; MnO – 0.30; MgO – 2.49; Na<sub>2</sub>O – 0.40; K<sub>2</sub>O – 1.23; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 0.08; SO<sub>3</sub> – 0.27; п.п.п. – 2.91.

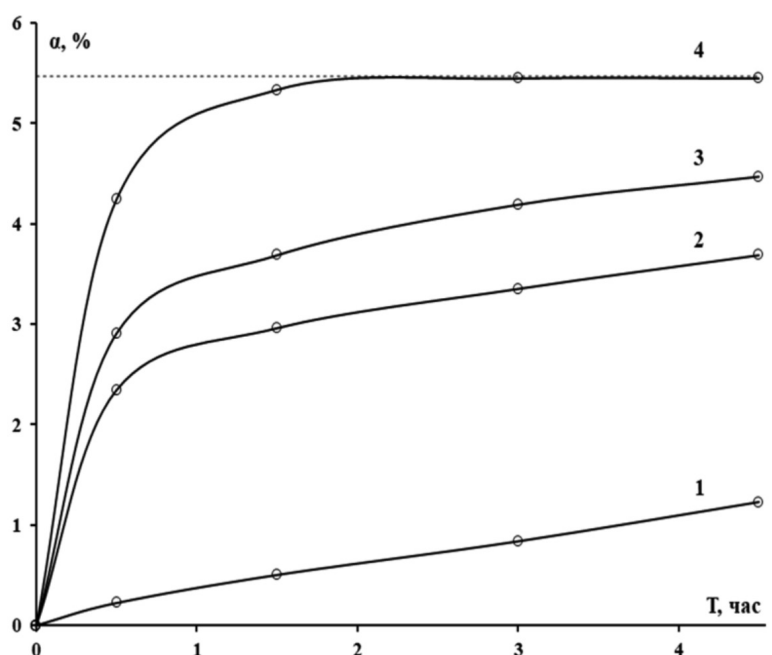
Полезные компоненты извлекаются из золы фторидно-аммониевой переработкой в течение 0.5–4.5 часа при температурах 100–200 °С. В ходе реакции образуются следующие продукты: порошок спекшихся гексафторосиликата аммония ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>) и гексафтороалюмината аммония ((NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>), фторидов щелочных металлов (NaF и KF), флюорита (CaF<sub>2</sub>) и гематита (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), а также летучих аммиака (NH<sub>3</sub>), фтороводорода (HF) и паров воды (H<sub>2</sub>O). Термической обработкой полученного спека в течение 1 часа при температурах 350–550 °С пу-

тем сублимации отделяется гексафторосиликат аммония ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>), далее в процессе его гидролиза аммиачной водой (NH<sub>4</sub>OH) образуется аморфный кремнезем (SiO<sub>2</sub>). Остальные компоненты извлекаются из порошкообразного спека в результате водной и кислотной обработки. Изучается химическая реакция спекания образца золы с ГДФА. В эксперименте измеряется убыль массы образца в последовательные отсчеты времени при каждой из исследуемых температур.

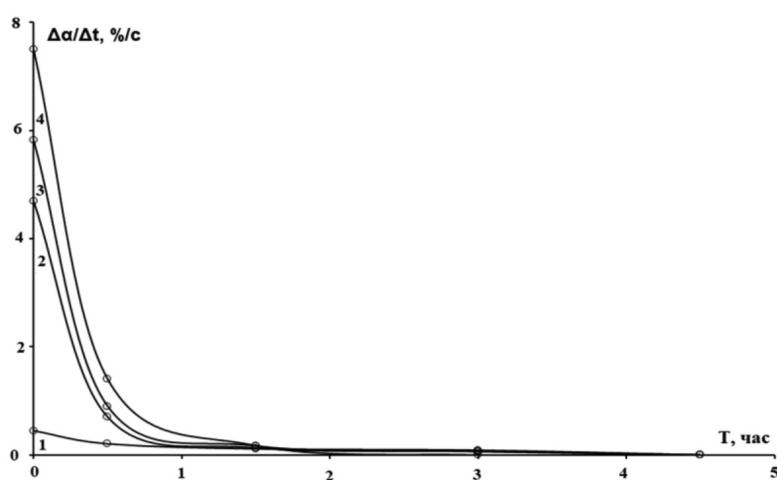
Кинетические кривые, интегральная и дифференциальная, исследуемой реакции спекания показаны на рис. 1. Из рис. 1а видно, что реакция при трех нижних температурах продолжается в течение всего эксперимента, причем при нижней температуре насыщение вообще отсутствует, а при второй и третьей, несмотря на то что наклон кривых к концу эксперимента сильно уменьшается, на плато они все равно не выходят до конца эксперимента. При верхней температуре степень превращения вещества достигает насыщения между 1,5 и 2 часами,

т.е. в течение двух часов реакция прекращается. Такое различие между временами протекания реакции при различных температурах очевидно из соотношения значений констант скоростей в табл. 1 (приблизительно 1: 5: 8: 22). Скорость реакции при верхней температуре в 22 раза выше, чем при нижней температуре. На рис. 1б изображены дифференциальные кинетические кривые изучаемой реакции спекания. Из рис. 1б видно, что дифференциальные

кривые 2, 3 и 4 начинаются с высоких значений скоростей реакции и быстро (в течение часа) спадают почти на порядок величины. Высокие значения скоростей реакции связаны с большими количествами контактирующих частиц реагентов в начале реакции. По мере израсходования атомов реагентов скорость реакции уменьшается (рис. 1б), однако степень превращения вещества нарастает (рис. 1а) из-за увеличения площади реакционной зоны [8].



а)



б)

Рис. 1. Графики экспериментальных кривых для реакции спекания образца золы с ГДФА:  
а) интегральная кинетическая кривая  $\alpha(t)$ ; б) дифференциальная кинетическая кривая  $\Delta\alpha(t)/\Delta t$   
при температурах: 1 – 50 °С, 2 – 100 °С, 3 – 150 °С, 4 – 200 °С

Таблица 1

Предварительные кинетические характеристики (кинетические характеристики, полученные в результате предварительного отбора по величине погрешностей аппроксимаций) для реакции спекания золы ЗБТЭЦ с ГДФА

№	1	2	3	4	5
1	$T_j$ , °C	50	100	150	200
2	$(c_r)_j^i$	0.000804	0.003733	0.006622	0.017998
3	$(c_s)_j^i$	0.76	0.25	0.39	0.48
4	$\epsilon_j^i$	3	3	2	2
5	$E^i$	13	24		
6	$\alpha_j^i(t)$	Степ	ЕА		
7	ЗР	Диффузионная	Переходная		
8	$f_{ij}^i(t)$	$\alpha = 0.000804 * t^{0.76}$	$\alpha = 1 - \exp(-0.003733t^{0.25})$	$\alpha = 0.006622 * t^{0.39}$	$\alpha = 1 - \exp(-0.017998 * t^{0.48})$

Примечания: в строке 2 размерность констант скоростей мин<sup>-1</sup>, сокращения ЗР – зона реакции, Степ – Степенной закон, ЕА – уравнение Ерофеева-Авраами.

Тем не менее примерно через 0.5 часа, скорость реакции уменьшается на порядок величины: кривые 2, 3 и 4 на рис. 1а переходят в режим насыщения (и выходят на плато, как кривая 4, через 2 часа после начала реакции) или близкий к насыщению (сильно уменьшают наклон, как кривые 2 и 3). На рис. 1б к этому моменту (2 часа) кривая 4 обращается в 0, а кривые 2 и 3 сохраняют небольшие, но неравные нулю значения до конца реакции. Реакция при 2-й и 3-й температурах с небольшой скоростью продолжается, и поэтому кривые 2 и 3 на рис. 1а не выходят на плато до конца реакции. Отметим, что в течение 1 часа реакция при этих температурах, по-видимому, протекает за счет химического взаимодействия между частицами, скорость которого постепенно убывает из-за уменьшения концентрации частиц. Уменьшение концентрации частиц приводит к увеличению среднего расстояния между ними, поэтому через 1 час после начала реакции существенное значение приобретает диффузия частиц через обедненные частицами области. Небольшое значение скорости реакции при нижней температуре по сравнению со скоростями реакций при других температурах говорит о том, что вся реакция протекает в зоне диффузии при этой температуре, что подтверждается значением энергии активации в табл. 1 (строка 5, столбец 2).

Математической обработкой экспериментальных результатов рассчитываются кинетические характеристики реакции спекания и помещаются в табл. 1.

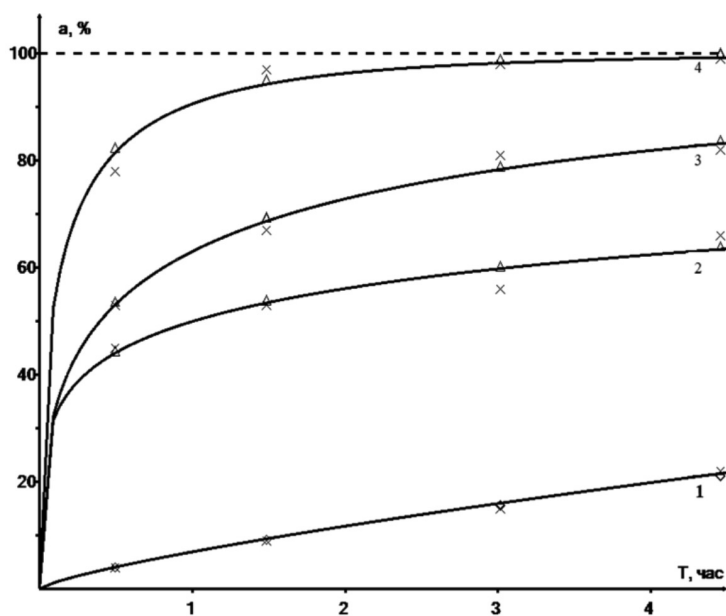
Оценки коэффициентов линейной регрессии  $(b_0^*)_j^i$  и  $(b_1^*)_j^i$  для  $i$ -й модели при  $j$ -й температуре рассчитываются по уравнению (4), а по ним кинетические параметры реакции  $(c_r)_j^i$  и  $(c_s)_j^i$  (строки 2 и 3 в табл. 1) для каждой температуры  $T_j$  (строка 1 в той же таблице) и каждой модели (формулы (1)–(3) и (4)).

Уравнение реакции для  $i$ -й модели и  $j$ -й температуры  $\alpha_j^i(t)$  (строка 6) определялось параметрической функцией с минимальной погрешностью аппроксимации  $\epsilon_j^i$  (строка 4). Для выбранного  $i_0$ -го уравнения реакции при температуре  $T_{j_0}$  сего кинетическими параметрами  $(c_r)_{j_0}^{i_0}$  и  $(c_s)_{j_0}^{i_0}$  рассчитывалась энергия активации  $E^{i_0}$  для  $i_0$ -го уравнения реакции (строка 5) по формуле (5). По величине этой энергии активации для каждой температуры определялась зона реакции (строка 7). Выбранные параметрические функции (формулы (1)–(3)) с параметрами  $(c_r)_{j_0}^{i_0}$  и  $(c_s)_{j_0}^{i_0}$  из строк 2 и 3 для каждой температуры представляют собой функции отклика  $f_{i_0,j_0}^i(t)$  для данной температуры (строка 8), изображенные на рис. 2а.

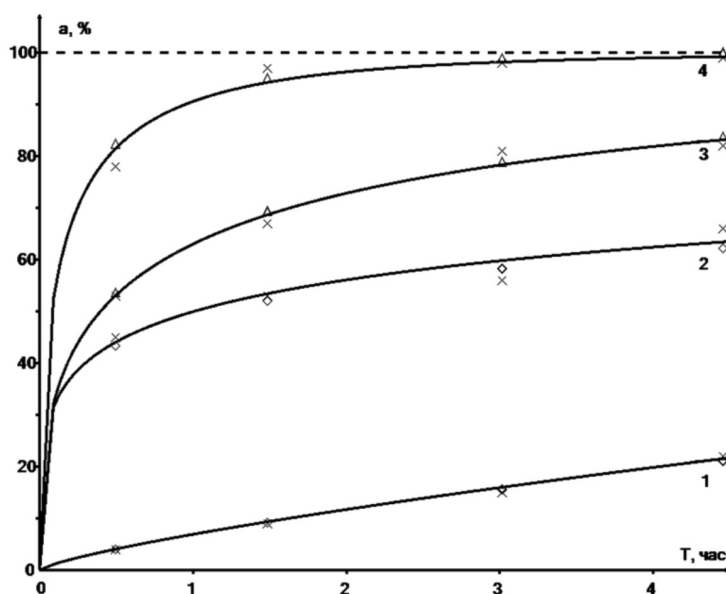
Как видно из табл. 1, по предварительным результатам отбора реакция фторирования образца золы ГДФА протекает при температуре 50 °C по степенному закону с энергией активации 13 кДж/моль и при температурах 100, 150 и 200 °C по уравнению Ерофеева-Авраами с энергией активации

24 кДж/моль. По величине энергии активации определяем зоны реакции при каждой температуре: при нижней температуре  $13 \text{ кДж/моль} < 20 \text{ кДж/моль}$ , следовательно, зона диффузионная, а при верхних температурах значение энергии активации  $24 \text{ кДж/моль}$  попадает в интервал  $20 \text{ кДж/моль} < 24 \text{ кДж/моль} < 50 \text{ кДж/моль}$ , следовательно, зона переходная [9; 10].

На рис. 2а изображены предварительные расчетные функции отклика для данной реакции при каждой исследуемой температуре, которая показывает неплохое соответствие между экспериментальными значениями (крестики) и теоретическими значениями (для степенного закона ромбики, для уравнения Ерофеева-Авраами – треугольники).



а)



б)

Рис. 2. Графики расчетных функций отклика для реакции спекания образца золы с ГДФА: а) предварительные и б) окончательные. Температуры: 1 –  $50^\circ\text{C}$ , 2 –  $100^\circ\text{C}$ , 3 –  $150^\circ\text{C}$ , 4 –  $200^\circ\text{C}$ . Треугольниками обозначены кривые, рассчитанные по уравнению Ерофеева-Авраами, а ромбиками – по степенному закону

Проверка достоверности полученных предварительных результатов расчета кинетических характеристик осуществляется при помощи ряда статистических гипотез, имеющих вспомогательный характер и описанных выше. Предварительные статистические характеристики, которые рассчитываются, исходя из предварительных кинетических характеристик по формулам (8)–(14), и используются для проверки статистических гипотез для каждой температуры, сведены в табл. 2.

Сравнением статистик Фишера для однородности дисперсии из 3-й строки табл. 2 с соответствующим коэффициентом Фишера для гипотезы об однородности дисперсии (строка 4 в той же таблице) по формуле (8) подтверждаем однородность дисперсии воспроизводимости.

Адекватность линейной регрессионной модели следует из справедливости формулы (10), в которой статистики Фишера для адекватности регрессии из 5-й строки меньше, чем соответствующие коэффициенты Фишера из 6-й строки. Значения коэффициента корреляции в 9-й строке по формуле (13) означают высокую степень связи между входными и выходными данными и, соответственно, практическую ценность функции отклика. Статистическую значимость коэффициента корреляции подтверждают значения показателя согласованности Стьюдента из 10-й строки, большие коэф-

фициента Стьюдента из 11-й строки (формула (13)).

Значимость коэффициентов регрессии вытекает из того, что статистики, как для свободного члена из 7-й строки, так и для углового коэффициента из 8-й строки, больше, чем коэффициент Стьюдента в 11-й строке (формула (12)). Исключением является вторая температура (столбец 3), при которой соответствующая статистика 0.25 (в строке 8) меньше коэффициента Стьюдента 4.3 (в строке 11), что означает справедливость нулевой гипотезы о равенстве нулю данного коэффициента. Положение может исправить использование конкурирующего с уравнением Ерофеева-Авраами для этой температуры степенного закона, который дает чуть большую погрешность аппроксимации (4% вместо 3%), но статистически значимый свободный член при данной температуре (статистика 25.36 в 7 столбце в табл. 4). В итоге результаты предварительного расчета, проведенного по величине погрешности аппроксимации, должны быть пересмотрены. Реакцию при температуре 100 °С мы будем считать протекающей по степенному закону и, следовательно, должны заменить кинетические и статистические характеристики реакции спекания при температуре 100 °С в табл. 1 и 2, рассчитанные для уравнения Ерофеев-Авраами, на аналогичные характеристики для степенного закона и поместить их в табл. 3 и 4.

Таблица 2

Предварительные статистические характеристики (статистические характеристики, полученные в результате предварительного отбора по величине погрешностей аппроксимаций) и их значения для реакции фторирования ГДФА золы ЗБТЭЦ

№	1	2	3	4	5
1	Температура ( $T_j$ ), °С	50	100	150	200
2	Уравнение протекания реакции ( $\alpha_{jk}(t)$ )	Степ	ЕА		
3	Статистика Фишера для однородности дисперсии ( $f^*(h_1; h_2)$ )	4,74	6,72	6,17	14,49
4	Коэффициент Фишера для однородности дисперсии ( $f'_\beta(h_1; h_2)$ )	19,37	19,37		
5	Статистика Фишера для адекватности регрессии ( $f^*(p_1; p_2)$ )	2,0	2,66	3,38	4,1
6	Коэффициент Фишера для адекватности регрессии ( $f'_\beta(p_1; p_2)$ )	4,46	4,46		
7	Статистика для свободного члена ( $t^*(b_{0j}^*)$ )	94,28	0,25	21,87	25,06
8	Статистика для углового коэффициента ( $t^*(b_{1j}^*)$ )	39,19	6,58	12,19	6,29
9	Коэффициент корреляции ( $r_{xy}$ )	1	0,96	0,99	0,95
10	Показатель согласованности Стьюдента ( $t_p$ )	27,71	4,65	8,62	4,45
11	Коэффициент Стьюдента ( $t_\beta$ )	4,3	4,3		

Примечание: коэффициенты Стьюдента и Фишера приводятся в соответствии с [11] и [12].



Таблица 3

Окончательные кинетические характеристики (кинетические характеристики, полученные после статистической проверки пяти гипотез регрессионного анализа) для реакции фторирования ГДФА золы ЗБТЭЦ для температуры 100 °С

№	1	2	3	4	5	6	7
1	Закон	$k_{01}$	$m_{01}$	$\epsilon_{01}$	$E_0$	Зона реакции	$f_{01}(t)$
2	$\alpha_{01}(t)$	0,002356	0.16	4	13	Диффузионная	$\alpha = 0.002356t^{0.16}$

Примечание: в строках 1 и 2 табл. 3 приведены обозначения величин и их значения, соответственно, для величин из столбца 1 табл. 1.

Таблица 4

Результаты статистической проверки гипотез регрессионного анализа

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	$\alpha_{ik}(t)$	$(f^*(h_1; h_2))$	$(f_\beta(h_1; h_2))$	$(f^*(p_1; p_2))$	$(f_\beta(p_1; p_2))$	$t^*(b_0^*)$	$t^*(b_1^*)$	$r_{xy}$	$t_r$	$t_\beta$
2	Степ	4,21	19,37	3,59	4,46	25.36	7.66	0.97	5.42	4.3
3	$i=0, j=1.$	Дисперсия однородна (8)		Модель адекватна (10)		Коэффициенты значимы (12)		$f_{01}(t)$ практически ценна (13)	$(r_{xy})_1^0$ значим (13)	$\beta = 0.05$

Примечание: в строках 1, 2 и 3 табл. 4 приведены величины, их значения и результаты проверки гипотез, соответственно, для столбца 1 табл. 2. В 3 строке в столбцах с (2) по (9) в скобках приведены номера формул, по которым вынесено заключение о проверке гипотезы.

В табл. 3 показаны кинетические характеристики реакции спекания исследуемого образца с ГДФА при температуре 100 °С при пересчете их в соответствии со степенным законом. Закон протекания символически изобразен при помощи зависимости степени превращения вещества от температуры  $\alpha_{ij}(t)$ , в которой индексы  $i$  и  $j$  принимают значения 0 и 1 для степенного закона и температуры 100 °С, соответственно. Таким образом, имеем  $\alpha_{01}(t)$  в столбце 1 второй строки табл. 3. Значения остальных кинетических характеристик – в других столбцах второй строки этой таблицы.

Из строки 3 табл. 4 видно, что все гипотезы регрессионного и корреляционного анализа, которые проверяются в работе, выполняются для новой (степенной) регрессионной модели при температуре 100 °С, а также указаны формулы, по которым эта проверка осуществляется.

На рис. 2а, как отмечалось выше, показаны функции отклика, найденные по результатам отбора по величине погрешностей аппроксимации, а на рис. 2б – после статистической проверки. Отличие заключается в кривой 2, показанной на рис. 2а треугольниками, а на рис. 2б ромбиками: кривая на рис. 2а отклоняется сильнее от эксперимента на отклик 2 часа, а кривая на рис. 2б в точке 4,5 часа. Расхождения в других точках незначительны. Расхождения возника-

ют потому, что погрешность аппроксимации отражает отклонения от эксперимента функции отклика (формулы 5), которая является нелинейной регрессией и строится в естественных координатах, а статистические характеристики вычисляются для линейной регрессии (формула (4)), которая строится в обобщенных координатах.

### Заключение

В данной работе проводится расчет кинетики спекания образца золы ЗБТЭЦ с ГДФА. Топохимические расчеты выполняются по созданной нами программе на языке Visual Basic. В ходе расчетов апробируется программа и усовершенствуется методика расчета, включая статистическую проверку гипотез регрессионного и корреляционного анализов. Статистическая проверка гипотез регрессионного анализа проводится после предварительного выбора модели регрессии и последующего расчета кинетических характеристик реакции с целью выяснения вопроса о достоверности результатов расчета.

Так, при температуре 100 °С предварительно отбирается уравнение Ерофеева-Авраами, однако модель оказывается неадекватной по результатам статистической проверки гипотезы о значимости коэффициентов регрессии. При температуре 100 °С степенной закон имеет немного

большую, чем уравнение Ерофеева-Авраами, погрешность аппроксимации (4% вместо 3%), но все рассчитываемые для него статистические величины проходят проверку. Поэтому окончательно считаем, что изучаемая реакция протекает при двух нижних температурах по степенному закону, а при двух верхних – по уравнению Ерофеева-Авраами и имеет кинетические характеристики, указанные в табл. 1 и 3 для температур 50, 150, 200 °С и температуры 100 °С, соответственно.

#### Список литературы

1. Римкевич В.С., Сорокин А.П., Пушкин А.А., Гиренко И.В. Физико-химические исследования распределения полезных компонентов в техногенных отходах предприятий теплоэнергетики // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2020. № 3. С. 152–165.
2. Римкевич В.С., Пушкин А.А., Маловицкий Ю.Н., Еранская Т.Ю., Гиренко И.В. Комплексная переработка каолиновых концентратов способом фторидной металлургии // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2010. № 2. С. 29–36.
3. Пушкин А.А., Римкевич В.С. Статистическая обработка экспериментов по кинетике химических реакций // Успехи современного естествознания. 2020. № 3. С. 76–81.
4. Балдин К.В., Башлыков В.Н., Рукосуев А.В. Теория вероятностей и математическая статистика. Учебник. 2-е изд. М.: Издательско-торговая корпорация «Дашков и К<sup>о</sup>», 2014. 473 с.
5. Балдин К.В., Башлыков В.Н., Рукосуев А.В. Основы теории вероятностей и математической статистики. Учебник. 4-е изд. М.: Флинта, 2016. 489 с.
6. Свиридова Т.В. Химия твердого тела. Топохимическая кинетика: электронное учебное пособие. Минск, 2011. 23 с.
7. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики: Учебник для университетов и химико-технологических институтов. 2-е изд, доп. М.: Высшая Школа, 1976. 376 с.
8. Продан Е.А., Павлюченко М.М., Продан С.А. Закономерности топахимических реакций. Минск: Наука и техника, 1976. 264 с.
9. Бочкарев В.В. Теория химико-технологических процессов органического синтеза. Гетерофазные и гетерогенно-каталитические реакции. Учебник. Томск: Издательство ТПУ, 2005. 118 с.
10. Евдокимов А.Н. Теория химико-технологических процессов органического синтеза. Ч. 1. Гетерофазные реакции. Учебное пособие. СПб.: Ризограф СПбГТУРП, 2011. 64 с.
11. Таблица критических точек t-распределения Стьюдента. [Электронный ресурс]. URL: <https://100task.ru/sample/120.aspx> (дата обращения: 11.05.2021).
12. Распределение Фишера (F-распределение). [Электронный ресурс]. URL: <https://math.semestr.ru/corel/tablefisher.php> (дата обращения: 11.05.2021).