

УДК 519.233.5:544.461:66  
DOI

## ФИЗИКОХИМИЯ ФТОРИДНО-АММОНИЕВОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛЫ УГЛЕЙ ПРЕДПРИЯТИЙ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКИ

Пушкин А.А., Римкевич В.С., Гиренко И.В.

*ФГБУН Институт геологии и природопользования Дальневосточного отделения  
Российской академии наук, Благовещенск, e-mail: pushkin@ascnet.ru*

Работа посвящена изучению термодинамики и кинетики твердофазных химических реакций фторидно-аммониевой переработки золы углей предприятий теплоэнергетики Амурского региона. Расчет термодинамически вероятных направлений протекания химических реакций в зависимости от температуры проводился по изменению энергии Гиббса, а кинетики – построением парной регрессии с шестью параметрическими функциями (линейной, степенной и экспоненциальной, а также уравнениями Ерофеева – Авраами, трехмерной диффузии и сжимающейся сферы). Выбирались параметрические функции, имеющие минимальные погрешности аппроксимаций. Для выбранной модели регрессии рассчитывались ранее использовавшиеся статистики и проверялся ряд ранее использовавшихся статистических гипотез Фишера, Снедекора – Фишера и Стьюдента. Кроме того, рассчитывались новые статистики: индекс детерминации, индекс корреляции Фишера и проверялась гипотеза Фишера о значимости индекса корреляции. Ввиду большого количества проверяемых статистических параметров использовалась суммарная статистика в процентах от 0 до 100. Максимальное значение статистика принимала в случае, если выполняются все проверяемые гипотезы. Созданная авторами ранее расчетная программа на языке Visual Basic дополнена для расчетов с новой параметрической функцией, для новых статистических величин, в том числе суммарной статистики.

**Ключевые слова:** термодинамический анализ, парная регрессия, индекс детерминации, индекс корреляции Фишера, значимость индекса корреляции, суммарная статистика

*Исследования выполнены в рамках фундаментальных исследований ИГиП ДВО РАН (№ 122041800127-8 «Геодинамические обстановки, основные этапы тектонической эволюции и металлогения восточной части Центрально-Азиатского складчатого пояса»).*

## PHYSICO-CHEMISTRY OF FLUORIDE-AMMONIUM PROCESSING OF ASH OF COAL OF THERMAL ENGINEERING POWER PLANTS

Pushkin A.A., Rimkevich V.S., Girenko I.V.

*Institute of Geology and Nature Management of the Far East Branch  
of the Russian Academy of Sciences, Blagoveshensk, e-mail: pushkin@ascnet.ru*

This work is dedicated to the study of thermodynamics and kinetics of solid-phase chemical reactions in the fluorine-ammonium processing of ash from coal-fired power plants in the Amur region. The calculation of thermodynamically probable directions for chemical reactions, depending on temperature, was carried out by change in Gibbs energy, while kinetics was constructed using pair regression with six parametric functions (linear, power, and exponential, as well as Erofeev-Avraam equations, three-dimensional diffusion, and compressing sphere). Parametric functions with minimal approximation errors were selected. There were calculated the statistics for the chosen regression model and a number of previously used statistical hypotheses of Fischer, Snedekor-Fischer and Student were tested. In addition, the determination index and the correlation index were calculated. Fischer's hypothesis about the significance of the correlation index was tested. Due to the large number of statistical parameters being tested, total statistics were used as a percentage from 0 to 100%. The statistics assumed the maximum value if all testable hypotheses were fulfilled. The calculation program in the Visual Basic language, created by the authors earlier in the Microsoft Visual Studio 2022 environment, has been supplemented by the authors for calculations with new parametric functions, for new statistical quantities and summary statistics.

**Keywords:** thermodynamic analysis, paired regression, coefficient of determination, Fisher correlation index, significance of the Fisher correlation index, overall statistics

*The research was carried out within the framework of fundamental research by the Institute of Geology and Nature Management of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences (No. 122041800127-8 “Geodynamic settings, main stages of tectonic evolution and metallogeny of the eastern part of the Central Asian folded belt”).*

### Введение

Ужесточение политики Запада в отношении России усиливает актуальность проблемы сырьевой безопасности в алюминиевой промышленности. Так, например, в планах РУСАЛа замещение импорта глинозема его производством на территории России из алю-

мосиликатного сырья. Планируется создание на территории Красноярского края завода по производству глинозема из каолиновой руды с годовой мощностью 1 млн т. Другой предполагаемый вид сырья – зола [1].

Сырьевой дефицит мотивирует научно-исследовательские работы по созданию

технологической безопасности страны в области переработки различных видов сырья с получением полезных продуктов [2; 3]. В Институте геологии и природопользования ДВО РАН изучается фторидно-аммониевая технология алюмосиликатов и ее применение для переработки золы сжигания углей ТЭС ввиду их значительного накопления в Амурском регионе и заметного содержания в ней широкого спектра химических элементов, в том числе редких, что является предметом большого интереса [4–6].

**Цель исследования** – проведение термодинамического и кинетического анализа физикохимии фторидно-аммониевой пере-

работки золы. Наиболее важными являются спекание золы с гидродифторидом аммония  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  [7] и процесс термообработки спека с разложением гексафтороалюмината аммония  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  и сублимацией гексафторосиликата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  [8]. С этими реакциями связаны основные достоинства данной технологии.

**Материалы и методы исследования**

Перед проведением эксперимента авторами проводился термодинамический расчет с определением вероятных направлений реакции в зависимости от температуры. Вычислялись температурные изменения энергий Гиббса  $\Delta G_T$

$$\Delta G_T = \Delta G_{298}^0 - \Delta S_{298}^0 (T - 298), \tag{1}$$

где  $\Delta G_{298}^0 = \sum_{\text{прод } i} k_{\text{прод } i} (\Delta G_{298}^0) - \sum_{\text{исх } j} k_{\text{исх } j} (\Delta G_{298}^0)$  – разность термодинамических потенциалов Гиббса продуктов и исходных веществ при 298 К,  $\Delta G_{298}^0$  и  $\Delta G_{298}^0$  – энергия Гиббса образования 1 моля данного продукта и данного реагента из простых веществ в стандартных условиях соответственно,

$$\Delta S_{298}^0 = \sum_{\text{прод } i} k_{\text{прод } i} (S_{298}^0 (T - 298)) - \sum_{\text{исх } j} k_{\text{исх } j} (S_{298}^0 (T - 298))$$
 – разность суммарных

энтропий продуктов и исходных веществ,  $S_{298}^0$  и  $S_{298}^0$  – значения молярной энтропии для данного продукта и данного реагента соответственно при стандартных условиях [9].

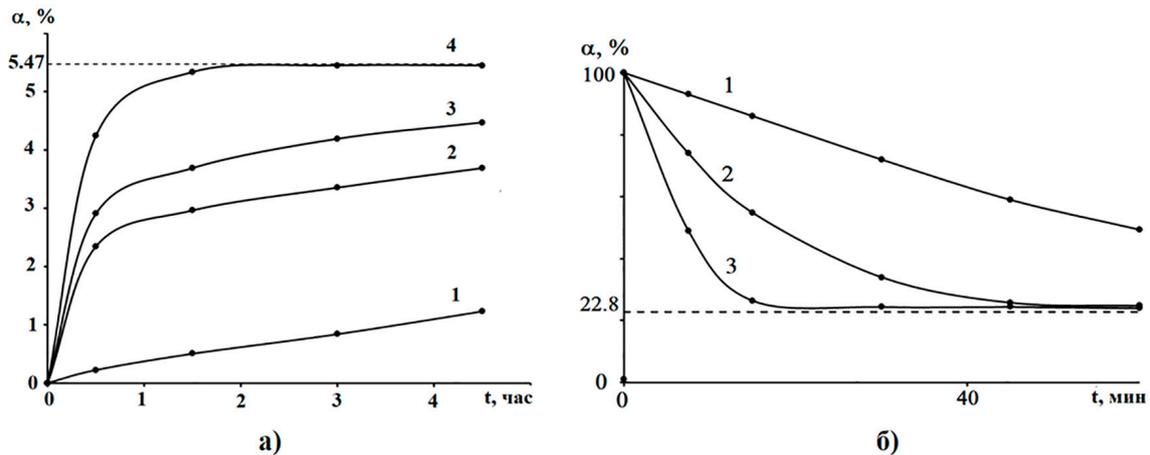
Эти изменения энергий Гиббса для реакций фторирования основных компонентов золы и реакции разложения с сублимацией фторидно-аммониевых солей приведены в табл. 1. Из табл. 1 видно, что реакции спекания (1–5) идут в прямом направлении, скорость реакций (1, 3–5) увеличивается с ростом температуры, скорость второй реакции почти не меняется с ростом температуры, немного уменьшается. Реакция разложения гексафтороалюмината аммония (6), согласно расчету, начинается при температуре 267°C.

**Таблица 1**

Расчетные значения изменений потенциала Гиббса  $\Delta G$  (кДж) для реакций фторидно-аммониевой переработки золы. Температуры приведены в °С

T, °C	25	100	300	500	700
1	$\text{SiO}_2 + 3\text{NH}_4\text{HF}_2 = (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}\uparrow + \text{NH}_3\uparrow$				
	-40,0	-58,6	-150,8	-243,0	-335,2
2	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{NH}_4\text{HF}_2 = 2(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 + 3\text{H}_2\text{O}\uparrow$				
	-319,0	-293,5	-289,5	-285,5	-281,5
3	$\text{CaO} + \text{NH}_4\text{HF}_2 = \text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{O}\uparrow + \text{NH}_3\uparrow$				
	-170,0	-184,0	-242,8	-301,7	-360,5
4	$\text{Na}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{HF}_2 = 2\text{NaF} + \text{H}_2\text{O}\uparrow + \text{NH}_3\uparrow$				
	-291,0	-304,9	-334,1	-363,3	-392,5
5	$\text{K}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{HF}_2 = 2\text{KF} + \text{H}_2\text{O}\uparrow + \text{NH}_3\uparrow$				
	-354	-368,9	-399,4	-429,9	-460,4
6	$(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 = \text{AlF}_3 + 3\text{NH}_3\uparrow + 3\text{HF}\uparrow + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6\uparrow$				
	262,0	180,7	-36,1	-252,9	-469,7

Источник: составлено авторами на основании расчетов энергий Гиббса по формуле (1).



Интегральные кинетические кривые для реакций а) спекания золы с гидродифторидом аммония для температур: 1 – 50°C, 2 – 100°C, 3 – 150°C и 4 – 200°C; б) разложения с сублимацией фтор-аммониевых солей при температурах: 1 – 350°C, 2 – 450°C, 3 – 550°C  
Источник: составлено авторами на основании экспериментальных исследований

Фторирующим реагентом являлся гидродифторид аммония, более экологичный и менее агрессивный, чем фтор или плавиковая кислота [10], фторируемым реагентом являлась зола, состав которой приведен в [11].

Время спекания 0,5–4,5 ч, температуры 50–200°C. Рентгенофазовый анализ показал, что результатом спекания (процесс протекал по реакции 1–5–5) являлся твердый спек фторидно-аммониевых солей алюминия и кремния, флюорита (Ca, Y)F<sub>2</sub>, магнетита и фторидов NaF и KF, улетучивались аммиак NH<sub>3</sub>, фтороводород HF и водяной пар H<sub>2</sub>O.

Разложение гексафтороалюмината и сублимация гексафторосиликата аммония (по уравнению (6) из табл. 1) проходили при термообработке (350–550°C) образовавшегося при спекании твердого осадка. Газообразные продукты разложения гексафтороалюмината аммония улетучивались и собирались в сосуде с водой, а сублимат гексафторосиликата аммония осаждался на холодных стенках сосуда. После удаления летучих продуктов переработка продуктов твердых (смесь фтористого алюминия с ранее упоминавшимся магнетитом, флюоритом и щелочными фторидами Na и K) с получением полезных продуктов подробно описана в [9; 11].

В обеих реакциях навеска взвешивалась, измерялось уменьшение ее массы  $m$ , которое далее пересчитывалось в степень превращения вещества (СПВ)  $\alpha$  по формуле  $\alpha = (m / m_0) \times 100\%$ , где  $m_0$  – расчетное значение массы. Временная зависимость СПВ в ходе фторирования описывается кривыми на рисунке, а, а в ходе разложения и сублимации – кривыми на рисунке, б. В результате математической обработки экспериментальных данных, по которым построены

интегральные кинетические кривые на рисунке, а и б, получаем кинетические характеристики этих реакций.

При расчете использовался параметрический регрессионный и корреляционный анализ (ПРКА), а также проверялись статистические гипотезы Фишера, Снедекора – Фишера и Стьюдента [12, с. 362]. В качестве параметрических функций (ПФ)  $\alpha^i(t)$  авторами ранее в работе [7] выбирались степенная ( $i = 0$ ) и экспоненциальная ( $i = 1$ ), уравнения Ерофеева – Авраами ( $i = 2$ ), трехмерной диффузии ( $i = 3$ ) и сжимающейся сферы ( $i = 4$ ). Также, учтя форму интегральной кривой 1 на рисунке, а, близкую к прямой линии, к этим ПФ авторами в данной работе добавлен линейный закон ( $i = 5$ ). Правда, учитывая более ярко выраженную нелинейность интегральных кинетических кривых при других температурах, линейный закон применим, по-видимому, только для нижней температуры эксперимента по спеканию

$$\alpha^i(t) = \begin{cases} c_r t^{c_s}, & i = 0 \\ 1 - \exp(-c_r t^{c_s}), & i = 1 \\ 1 - \exp(-c_r t), & i = 2 \\ 1 - \left(1 - \sqrt{2c_r t/3}\right)^3, & i = 3, \\ 1 - \left(1 - c_r t/3\right)^3, & i = 4 \\ c_f + c_r t, & i = 5 \end{cases} \quad (2)$$

где  $\alpha^i(t)$  –  $i$ -я ПФ,  $c^r$ ,  $c^s$  и  $c^f$  – константа скорости, коэффициент формы и свободный член

соответственно [13]. На основе этих ПФ аналогично [6; 10] строилась модель обобщенной линейной регрессии (МОЛР)

$$y^i = (b_0)^i + (b_1)^i \cdot x^i, \quad (3)$$

где в формуле (3) индекс  $i$  ( $i=0, 1, \dots, 5$ ) нумерует МОЛР, соответствующие ПФ  $\alpha^i(t)$ ,  $(b_0)^i$  и  $(b_1)^i$  – первый и второй коэффициенты МОЛР;  $x^i(t)$  и  $y^i(t)$  – обобщенные абсциссы и ординаты, задаваемые формулами

$$x^i(t) = \begin{cases} \ln t, & i = 0, 1 \\ t, & i = 2, 3, 4, 5 \end{cases} \quad (4)$$

и

$$y^i(t) = \begin{cases} \ln(\alpha^0(t)), & i = 0 \\ \ln(-\ln(1 - \alpha^1(t))), & i = 1 \\ \ln(1 - \alpha^2(t)), & i = 2 \\ 1.5 * \left(1 - (1 - \alpha^3(t))^{1/3}\right)^2, & i = 3 \quad (5) \\ 3 * \left(1 - (1 - \alpha^4(t))^{1/3}\right), & i = 4 \\ \alpha^5(t), & i = 5 \end{cases}$$

Точечные оценки (ТО) коэффициентов МОЛР  $(b_0^*)^i$ ,  $(b_1^*)^i$  рассчитывались методом наименьших квадратов из уравнения (3), в котором

$$x_{jk}^i = x^i(t) \Big|_{t=t_{jk}}, \text{ а } y_{jk}^i = y^i(t) \Big|_{t=t_{jk}}^{\dot{\alpha}^i(t)=\alpha_{jk}},$$

индексы  $j$  ( $j = 0, 1, \dots, m$ ) и  $k$  ( $k = 0, 1, \dots, n_j$ ) отмечают исследуемые температуры  $T_j$  и моменты отсчетов времени (МОВ)  $t_{jk}$  соответственно, а  $t_{jk}$  и  $\alpha_{jk}$  – экспериментальные массивы данных о МОВ и СПВ соответственно, имеющих размерность  $(n_j; m)$ .

ТО  $(c_r^*)^i$ ,  $(c_s^*)^i$  и  $(c_f^*)^i$  кинетических характеристик  $c_r$ ,  $c_s$  и  $c_f$  соответственно для  $i$ -й МОЛР при  $j$ -й исследуемой температуре  $T_j$  рассчитывались по следующим формулам

$$\begin{cases} (c_r^*)^i = \left(x^i\left(\left(b_0^*\right)^i\right)\right)^{-1}, (c_s^*)^i = (b_1^*)^i, & i = 0, 1 \\ (c_r^*)^i = (b_1^*)^i, & i = 2, 3, 4 \\ (c_r^*)^i = (b_1^*)^i, (c_f^*)^i = (b_0^*)^i, & i = 5 \end{cases} \quad (6)$$

Подставив ТО  $(c_r^*)^i$ ,  $(c_s^*)^i$  и  $(c_f^*)^i$  в уравнение для  $i$ -й ПФ  $\alpha^i(t)$  при температуре  $T_j$  получим уравнение для функции отклика:

$$\alpha_j^i(t) = \begin{cases} (c_r^*)^0 \cdot t^{(c_s^*)^0}, & i = 0 \\ 1 - \exp\left(-\left(c_r^*\right)^1 \cdot t^{(c_s^*)^1}\right), & i = 1 \\ 1 - \exp\left(-\left(c_r^*\right)^2 t\right), & i = 2 \\ 1 - \left(1 - \sqrt[3]{\frac{2(c_r^*)^3 t}{3}}\right)^3, & i = 3 \quad (7) \\ 1 - \left(1 - \frac{(c_r^*)^4 t}{3}\right)^3, & i = 4 \\ (c_f^*)^5 + (c_r^*)^5 \cdot t, & i = 5 \end{cases}$$

Энергии активации  $E^i$  рассчитывались по уравнению Аррениуса [14, с. 83]:

$$\ln\left((c_r^*)^i\right) = -\frac{E^i}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_j}\right). \quad (8)$$

Выбор при исследуемой температуре  $T_j$  МОЛР (3) осуществлялся с минимальной погрешностью аппроксимации [11, с. 394], рассчитываемой как среднее относительное отклонение функций отклика от экспериментальных значений СПВ:

$$\varepsilon_j^i = \frac{1}{n_j} \sum_{k=0}^{n_j} \left| \frac{\alpha_{jk}(t_{jk}) - \alpha_j^i(t) \Big|_{t=t_{jk}}}{\alpha_{jk}(t_{jk})} \right|, \quad (9)$$

где  $\alpha_j^i(t) \Big|_{t=t_{jk}}$  – значения  $i$ -й функции отклика  $\alpha_j^i(t)$  при  $t = t_{jk}$ .

Расчетные формулы для погрешностей коэффициентов МОЛР, кинетических и статистических параметров с последующей проверкой статистических гипотез приведены в работе [11].

В данной работе авторами добавлен ряд ранее не использованных статистических величин. Одна из них – индекс детерминации, величина, которая характеризует долю факторной дисперсии в общей дисперсии [12, с. 392]:

$$R^2 = \frac{\sigma_{y^*}^2}{\sigma_y^2}, \quad (10)$$

где  $\sigma_{y^*}^2$  – факторная дисперсия,  $\sigma_y^2$  – общая дисперсия. Также используется индекс корреляции (ИК)

$$R = \sqrt{\frac{\sigma_y^2 - \sigma_\varepsilon^2}{\sigma_y^2}} = \sqrt{1 - \frac{\sigma_\varepsilon^2}{\sigma_y^2}}, \quad (11)$$

где  $\sigma_\varepsilon^2$  – остаточная дисперсия. Значимость ИК оценивается по показателю согласованности Фишера

$$f_R = \frac{R^2}{1 - R^2} * \frac{n_j - s}{s - 1}, \quad (12)$$

где  $s$  – число коэффициентов в уравнении регрессии. Входами в таблицу распределения Фишера [12, с. 484–486] при заданном уровне доверительной вероятности  $\alpha$  служат величины  $k_1 = s - 1$  и  $k_2 = n_j - s$ . Если  $f_R > f_{\alpha, k_1, k_2}$ , то величина ИК признается значимой [12, с. 392].

#### Результаты исследования и их обсуждение

Химические реакции фторирования и разложения с сублимацией фторидно-аммониевых солей подробно описаны в [10]. Ход кинетических кривых этих реакций, как интегральных, так и дифференциальных, полученных авторами, проанализирован в [10] на основе данных [15, с. 74].

В работе [11] приведены результаты вычислений с ПФ, которые имеют индекс  $i = 0, \dots, 2$  в выражении (2). В статье [7] эти результаты дополнены ПФ с  $i = 3, 4$  (соответственно уравнениями непрерывной диффузии и сжимающейся сферы). Данная работа дополняет выполненные ранее исследования шестой ПФ с  $i = 5$  (линейным законом).

После того, как кинетические и статистические характеристики рассчитаны и выбрана ОЛРМ с наименьшей погрешностью аппроксимации, проводится проверка каждой из девяти статистических гипотез. Проверяется, как и ранее в [11], однородность дисперсии воспроизводимости и адекватность МОЛР, значимости обоих коэффициентов МОЛР, сила связи между входной и выходной переменными по величине коэффициента корреляции (КК), значимость КК. Кроме того, авторами принимаются в рассмотрение также индекс детерминации, который показывает долю вариации выходной переменной, которая обусловлена вариацией входной переменной, расчет индекса корреляции (ИК) Фишера и проверка гипотезы о его значимости.

Отметим, что количество статистических параметров, оценивающих регрессионные модели, велико и зависит от количества проверяемых гипотез, в работе [11] использовалось 6 гипотез, в данной работе 9, при четырех исследуемых температурах приходится оперировать с 36 значениями статистик и 9 значениями критических точек. Поэтому есть смысл ввести суммарную характеристику, комплексно оценивающую исследуемую модель, принимающую значения от 0 до 100%, предполагая равные вклады различных гипотез. Предположение о равных вкладах представляется естественным, так как гипотезы выбраны неслучайно, каждая имеет существенное значение. Поясним их выбор. Традиционными являются гипотезы Фишера и Снедекора – Фишера об однородности дисперсии воспроизводимости и об адекватности регрессионной модели, которые определяют применимость регрессионного анализа. Далее, рассматриваются гипотезы о влиянии факторов при помощи индекса детерминации Фишера и по t-критерию Стьюдента о значимости коэффициентов регрессии (углового коэффициента и постоянного члена). Кроме того, проверяется гипотеза о достоверности функции отклика при помощи КК и показателя согласованности Стьюдента, с одной стороны, а также ИК и показателя согласованности Фишера, с другой стороны. Если соответствующая гипотеза при сравнении значения ее статистики с критическими значениями коэффициентов Фишера или Стьюдента соответственно отвергается, то ее вклад в суммарную статистику равен нулю, если принимается, то равен приблизительно 11,11%, так как всего проверяемых гипотез 9 ( $100\% / 9 = 11,11\%$ ). Среди девяти характеристик гипотез имеются индекс детерминации, ИК и КК, которые сравниваются с величиной 0,7. Если меньше, то влияние входного фактора пренебрежимо мало и вклад нулевой, если больше или равно, то вклад равен 11,11%. Вклады суммируются и округляются до целых величин. В итоге, если суммарная статистика в эксперименте при данной температуре равна 100%, на значения статистик при данной температуре можно не отвлекаться. В табл. 2 авторами показаны значения кинетических параметров для исследуемых реакций и статистик, суммирующих вклады всех проверяемых гипотез. Как показывает таблица, реакция фторирования при температурах 100, 150 и 200°C подчиняется степенному закону, при этом ее энергия активации 13 кДж/моль, а при температуре 50°C – линейному закону, при этом ее энергия активации 4 кДж/моль, ход реакции при всех температурах определяется диффузией.

Таблица 2

Кинетические и статистические характеристики для реакций спекания золы с ГДФА и разложения с сублимацией фторидно-аммониевых солей

$T_j, ^\circ\text{C}$	50	100	150	200	350	450	550
$(c_p)_j^i, \text{мин}^{-1}$	0,000765	0,002356	0,003131	0,003787	0,017579	0,05915	0,071877
$\epsilon_j^i$	4	2	2	2	2	2	4
$E^i, \text{кДж/моль}$	4	13			31		
Уравнение реакции	Линейный	Степенной			Ерофеева – Авраами		
Зона реакции	Диффузионная				Переходная		
Суммарная статистика	100				100	89	

Источник: составлено авторами на основании расчетов кинетики по формулам (2)–(9) и статистики по формулам в работе [11], а также по формулам (10)–(12) в данной работе. Столбец 2 ( $T_j = 50^\circ\text{C}$ ) и строка «Суммарная статистика» являются оригинальными.

Термическая обработка, в ходе которой разлагается гексафтороалюминат аммония и сублимирует гексафторосиликат аммония, определяется как процессами диффузии частиц, так и химическим взаимодействием веществ, то есть зона переходная, реакция подчиняется уравнению Ерофеева – Авраами, энергия активации 31 кДж/моль.

Равенство суммарных статистик 100% во всех температурных диапазонах означает, что все гипотезы выполняются. Результаты статистической проверки второй реакции говорят, что при температурах 350 и 450°C все гипотезы принимаются, но при верхней температуре суммарная статистика равна 89%, менее 100%, что значит, что не все гипотезы проходят проверку. Проверка все гипотезы при температуре 550°C, например используя таблицу из работы [9], приходим к выводу, что нарушается гипотеза о достоверности функции отклика, так как оказывается незначимым КК (значение показателя согласованности Стьюдента 3,11 меньше коэффициента Стьюдента 4,3). Однако выполняется добавленная авторами гипотеза Фишера о значимости ИК (значение показателя согласованности Фишера 24,69 больше, чем коэффициент Фишера 9,55). Следует отметить, что в данной работе для оценки достоверности функции отклика дополнительно к более популярным КК и показателю согласованности Стьюдента используются также ИК и показатель согласованности Фишера, и данный случай интересен тем, что по критерию Стьюдента достоверность функции отклика отвергается, а по критерию Фишера принимается.

### Заключение

Топохимический расчет неизменно сопровождает технологию переработки сырья или техногенных отходов с использованием фторидно-аммониевых солей. Программа на языке Visual Basic, созданная авторами в среде Visual Studio, дополнена авторами для расчетов с новой параметрической функцией и новых статистических величин, в том числе суммарной статистики. При расчетах используется ПРКА, проверяется достоверность девяти статистических гипотез Фишера, Снедекора – Фишера и Стьюдента. Поскольку проверяется большое количество статистических параметров, некоторые гипотезы нарушаются в каких-то температурных диапазонах. Поэтому имеет смысл введение обобщенной статистики, которая суммирует результаты проверки отдельных гипотез. Убедительным результатом статистической проверки, по-видимому, может считаться суммарная статистика не менее 70%.

### Список литературы

1. Трифонова П. UC Rusal хочет отказаться от импортного сырья // Ведомости (vedomosti.ru). [Электронный ресурс]. URL: <https://www.vedomosti.ru/business/articles/2019/12/09/818254-uc-rusal-otkazatsya-siryu> (дата обращения: 23.04.2025).
2. Горячева Н.И., Полтавец А.В., Богомолов А.Р., Темникова Е.Ю. Подходы к способу гранулирования золы уноса теплоэлектростанций // Известия ТПУ. Инжиниринг георесурсов. 2024. Т. 335. № 11. С. 210–218.
3. Малышев Д.Ю., Сыродой С.В. Обоснование ресурсоэффективности технологий сжигания водоугольных топлив с добавками биомассы // Известия ТПУ. Инжиниринг георесурсов. 2020. Т. 331. № 6. С. 77–85.
4. 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 разра-

ботки полезных ископаемых. 2020. № 3. С. 152–165. DOI: 10.15372/FTP20200315.

5. Zaixing Huang, Maohong Fan, and Hanjing Tian. Rare Earth Elements of fly ash from Wyoming's Powder River Basin coal // *J. Rare Earth*. 2020. Vol. 38. P. 219–226. DOI: 10.1016/J.JRE.2019.05.004.

6. Lanzerstorfer C. Pre-processing of coal combustion fly ash by classification for enrichment of rare earth elements // *J. Energy Reports*. 2018. Vol. 4. P. 660–663. URL: <https://hdl.handle.net/10419/243548> (дата обращения: 25.04.2025).

7. Пушкин А.А., Римкевич В.С., Гиренко И.В. Топохимическая кинетика фторидно-аммониевой переработки золошлаковых техногенных отходов // *Успехи современного естествознания*. 2023. № 9. С. 77–81. URL: <https://natural-sciences.ru/ru/article/view?id=38106> (дата обращения: 25.05.2025).

8. Федин А.С., Ворошилов Ф.А., Кантаев А.С., Ожерельев О.А. Исследование процесса сублимации гексафторосиликата аммония // *Изв. ТПУ. Инжиниринг георесурсов*. 2013. Т. 323. № 3. С. 23–27.

9. Пушкин А.А., Римкевич В.С., Гиренко И.В. Химическая термодинамика фторидно-аммониевой переработки золошлаковых техногенных отходов // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. 2024. Т. 335. № 12. С. 38–47. DOI: 10.18799/24131830/2024/12/4551.

10. O'Hara M.J., Kellogg C.M., Parker C.M., Morrison S.S., Corbey J.F., and Grate J.W. Decomposition of diverse solid inorganic matrices with molten ammonium bifluoride salt for constituent elemental analysis // *Chem. Geol.* 2017. Vol. 466. P. 341–351. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2017.06.023.

11. Пушкин А.А., Римкевич В.С., Гиренко И.В. Применение статистического анализа к расчетам по топахимической кинетике фторидноаммониевой переработки золошлаковых техногенных отходов ТЭЦ // *Теоретические основы химической технологии*. 2022. Т. 56. № 5. С. 596–606. DOI: 10.1134/S0040579522050347.

12. Балдин К.В., Башлыков В.Н., Рукусуев А.В. Основы теории вероятностей и математической статистики: учебник. 5-е изд., стер. М.: ФЛИНТА, 2021. 489 с. ISBN 978-5-9765-2069-1.

13. Артамонова И.В., Чернышева Е.Н. Методика расчета кривых термоанализа кальцита // *Известия МГТУ «МАМИ»*. Серия Естественные науки. 2013. № 1 (15). Т. 3. С. 9–12. eLIBRARY ID: 19397384. EDN: QIMHON.

14. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики: учеб. пособие для университетов и химико-технологических вузов. 2-е изд., доп. М.: Высшая школа, 1976. 375 с.

15. Розовский А.Я. Кинетика топахимических реакций. М.: Химия, 1974. 224 с.