

УДК 622.7:622.791:66.011:544.461:519.233.5:519.233.32

**СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ  
ПО КИНЕТИКЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ****Пушкин А.А., Римкевич В.С.***Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск, e-mail: pushkin@ascnet.ru*

В статье описывается статистическая обработка результатов экспериментальных исследований по кинетике твердофазных химических реакций, которые являются звеньями процесса фторидной переработки алюмосиликатного сырья. В процессе математической обработки рассчитываются кинетические параметры топохимических реакций с определением уравнения реакции и его статистической проверкой. При обработке используется программа на языке Visual Basic, созданная в интегрированной среде разработки программного обеспечения Visual Studio Community 2017. Рассчитываются следующие кинетические параметры: константы скоростей, коэффициенты формы кинетических кривых, энергии активации, их погрешности, зоны реакций при каждой из исследуемых температур. В качестве метода расчета используются регрессионный и корреляционный анализы с тремя параметрическими функциями. В качестве параметрических функций используются популярные для топохимических реакций степенной и экспоненциальный законы и уравнение Ерофеева-Авраама. На их основе строятся нелинейные регрессионные модели, и впоследствии после замены переменных создается общая линейная модель. Уравнение реакции выбирается по минимуму погрешностей аппроксимаций для трех испытуемых функций. Статистическая проверка найденной регрессионной линейной модели выполняется с использованием ряда гипотез регрессионного и корреляционного анализов, среди которых гипотезы об однородности дисперсии воспроизводимости и об адекватности регрессионной модели по Снедекору-Фишеру, о значимости коэффициентов регрессии с использованием t-критерия Стьюдента, проводится оценка точности предсказанного отклика с использованием коэффициента корреляции и проверка его значимости с использованием показателя согласованности Стьюдента. В качестве объекта исследования выбраны каолиновые концентраты марок КН-73 и КМ-1 Чалганского месторождения Верхнего Приамурья Российской Федерации и реакция их спекания с фторидами аммония.

**Ключевые слова:** константа скорости, коэффициент формы кривой, энергия активации, зона реакции, уравнение реакции, линейная регрессия, процедура

**STATISTICAL PROCESSING OF EXPERIMENTS ON THE KINETICS  
OF CHEMICAL REACTIONS****Pushkin A.A., Rimkevich V.S.***Institute of geology and nature management of FEB RAS, Blagoveshchensk, e-mail: pushkin@ascnet.ru*

Statistical processing of experiments results on the kinetics of solid phase chemical reactions those are aluminosilicate raw fluoride treatment stages described in this paper. During processing, the topochemical reactions kinetic parameters are computed with the defining reaction equation and its statistical verification. Visual Basic program is created in integrated development medium of Visual Studio Community 2017 is used at the processing. Following kinetics parameters are calculated: rate constants, coefficients of kinetic curves shape, activation energies and their errors, zones of reactions at each studied temperatures. The calculation method uses regression and correlation analysis with three parametric functions. The power and exponential laws and the Yerofeyev-Avraami equation those are popular for topochemical reactions are used. Nonlinear regression models are built on their basis and, subsequently, after replacing the variables, a General linear model is created. The reaction equation is based on the minimum approximation errors for every tested function. Statistical verification of fitting regression linear model is performed by using a series of regression and correlation analyses hypotheses, among which the hypotheses of reproducibility variance homogeneity and of the regression model adequacy for Snedecor-Fisher, about the regression coefficients significance using student's t-test. It is performed the evaluation of the accuracy of the predicted response using the correlation coefficient and its significance test using the Student cooperation index. Kaolin concentrates of kN-73 and KM-1 grades of the Chalgany Deposit of the Russian Federation Upper Amur region and its sintering reaction with ammonium fluoride were selected as the object of research.

**Keywords:** rate constant, coefficient of curve form, activation energy, reaction zone, reaction equation, linear regression, procedure

В Институте геологии и природопользования Дальневосточного отделения Российской академии наук разрабатываются фторидные технологии переработки силикатного и алюмосиликатного сырья с извлечением алюминия, кремния, глинозема, кремнезема и других ценных продуктов [1; 2]. Изучаются как термодинамические вероятности, так и кинетика химических реакций [2]. Данная статья посвящена разрабатываемой нами методике математической

обработки экспериментальных результатов по кинетике топохимических реакций.

Одним из основных результатов экспериментов по кинетике твердофазных химических реакций являются массивы последовательных отсчетов времени и степеней превращения исследуемого вещества при каждой из изучаемых температур. Результатами обработки являются кинетические параметры химических реакций: константы скоростей, коэффициенты формы кинети-

ческих кривых, энергии активации, а также зоны протекания и уравнения реакций. Знание этих характеристик позволяет сравнивать различные реакции, понимать условия их протекания и позволяет управлять ходом реакции.

**Материалы и методы исследования**

Методами исследования являются параметрический регрессионный и корреляционный анализы [3]. В качестве параметрических функций выбираем три наиболее часто используемых уравнения:

$$\alpha_i = kt_i^m, \tag{1}$$

$$\alpha_i = 1 - \exp(-kt_i^m), \tag{2}$$

$$\alpha_i = 1 - \exp(-kt_i), \tag{3}$$

где  $\alpha_i$  – степень превращения вещества в моменты отсчетов времени  $t_i$   $k$  – константа скорости,  $m$  – коэффициент формы кривой.

Степенной закон (1) применяется для описания топахимических реакций на участке нарастания реакции. Экспоненциальный закон (3) описывает процессы в диффузионной зоне, а также описывает реакции первого порядка [4]. Топохимическое уравнение Ерофеева-Авраами описывает реакции как в диффузионной, так и в кинетической зоне, также используется в переходной зоне при равенстве скоростей реакции и диффузии [5].

Зона реакции определяется по значению энергии активации  $E$ . При  $E < 20$  кДж/моль реакция протекает в диффузионной зоне, при  $E > 50$  кДж/моль – в кинетической зоне. Реакцию, для которой  $20 < E < 50$  кДж/моль, рассматриваем протекающей в переходной зоне [2].

Выбор между параметрическими функциями при каждой температуре осуществляем по минимуму погрешностей аппроксимаций соответствующих им моделей регрессии [2]. Поскольку используемые параметрические функции нелинейны, получаемые регрессионные модели также нелинейны.

$$\ln \alpha_i = \ln k + m \cdot \ln t_i, \tag{4}$$

$$\ln(-\ln(1 - \alpha_i)) = \ln k + m \cdot \ln t_i, \tag{5}$$

$$\ln(1 - \alpha_i) = -kt_i. \tag{6}$$

Проводя замены

$$\{x = \ln t, y = \ln \alpha, y_0 = \ln k, \tag{7}$$

$$\{x = \ln t, y = \ln(-\ln(1 - \alpha)), y_0 = \ln k, \tag{8}$$

$$\{x = -t, y = \ln(1 - \alpha), \tag{9}$$

для степенного закона (7), для Ерофеева-Авраами (8) и для экспоненциального закона (9), получаем линейные уравнения со свободным членом и без свободного члена

$$y_i = y_0 + m \cdot x_i \tag{10}$$

и

$$y_i = k \cdot x_i, \tag{11}$$

соответственно, (10) для степенного и Ерофеева-Авраами и (11) для экспоненциального закона. Значения угловых коэффициентов и свободных членов этих уравнений рассчитываются методом наименьших квадратов. Исходя из расчётных значений коэффициентов по формулам (7)–(9) рассчитываем значения параметров  $k, m$ .

Энергии активации для каждого из законов рассчитываются по уравнению Аррениуса для констант скоростей [4]

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right). \tag{12}$$

После преобразований уравнения (12) и проведения замены получим уравнение (11)

$$\left\{x = \frac{1}{T}, y = \ln k, k = \frac{E_A}{R}\right. \tag{13}$$

Погрешности аппроксимаций рассчитываются в соответствии с (13) по формуле

$$\epsilon_{jk} = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{|\alpha_{ik}(t_{ik}) - f_j(t)|_{t=t_{ik}}}{\alpha_{ik}(t_{ik})}}, \tag{14}$$

где  $\alpha_{ik}(t_{ik})$  – экспериментальные значения степени превращения вещества в момент времени  $t_i$  при температуре  $T_k$ ,  $f_j(t)|_{t=t_{ik}}$  – расчетные значения функции отклика  $f_j(t)$  в момент времени  $t_i$  при температуре  $T_k$ .

Расчеты погрешностей констант скоростей и коэффициентов формы кривых выполнялись в соответствии с [3]. Формулы для расчета погрешностей констант скоростей имеют вид (для (4) и (5))

$$\left[ k^* \cdot \exp\left(-k_{p,\beta} \cdot \frac{\sigma_y}{\sqrt{n}}\right); k^* \cdot \exp\left(k_{p,\beta} \cdot \frac{\sigma_y}{\sqrt{n}}\right) \right], \tag{15}$$

где  $k^*$  – точечная оценка константы скорости,  $k_{p,\beta}$  – коэффициент Стьюдента для  $p$  степеней свободы при уровне значимости

$\beta$ ,  $\sigma_y$  – среднее квадратическое отклонение переменной  $y$  от линии регрессии,  $n$  – количество отсчетов времени.

Формулы для расчета погрешностей констант скоростей для (6) имеет вид

$$\left[ k^* - k_{p,\alpha} \cdot \frac{\sigma_y}{\sigma_x}; k^* + k_{p,\alpha} \cdot \frac{\sigma_y}{\sigma_x} \right], \quad (16)$$

где  $\sigma_x$  – среднеквадратическое отклонение переменной  $x$  от среднего значения.

Расчеты погрешностей коэффициентов формы кривых проводятся для (4) и (5)

$$\left[ m^* - k_{p,\alpha} \cdot \frac{\sigma_y}{\sigma_x}; m^* + k_{p,\alpha} \cdot \frac{\sigma_y}{\sigma_x} \right], \quad (17)$$

где  $m^*$  – точечная оценка коэффициента формы кривой.

Погрешности расчета энергии активации вычисляются по формуле

$$\left[ E^* - 8,31 \cdot k_p \cdot \frac{\sigma_y}{\sigma_x}; E^* + 8,31 \cdot k_p \cdot \frac{\sigma_y}{\sigma_x} \right], \quad (18)$$

где  $E^*$  – точечная оценка энергии активации. Энергии активаций, как и их погрешности, рассчитываются для каждой испытуемой функции.

Как видно, погрешности всех параметров имеют интервальные оценки. Для удобства работы с ними в программе и таблицах статьи приводятся полуинтервалы, как в случае симметричных интервалов (16)–(18), так и несимметричных (15).

В работе, кроме расчетов кинетических параметров и их погрешностей, проводится проверка ряда гипотез регрессионного и корреляционного анализов. Кратко скажем об этих гипотезах.

Статистическая проверка гипотезы об однородности дисперсии выполняется методом Снедекора-Фишера. Рассчитывается дисперсия воспроизводимости в каждой точке факторного пространства и строится F-отношение максимальной и минимальной дисперсии по всему факторному пространству  $f^* = \frac{\sigma_{\max}^{*2}}{\sigma_{\min}^{*2}}$ . Критическое значение

$f_\beta$  выбирается по таблице F-распределения на уровне значимости  $\beta$  и числах степеней свободы  $h_1$  и  $h_2$  для  $\sigma_{\max}^{*2}$  и  $\sigma_{\min}^{*2}$  соответственно. Если  $f^* < f_\beta$ , тогда гипотеза об однородности принимается.

Для проверки гипотезы об адекватности регрессионной модели по методу Снедекора-Фишера сравнивают остаточную дисперсию  $\sigma_R^2$ , которая вычисляется по формуле  $\sigma_R^2 = \frac{\sum (y_i - y_i^*)^2}{n}$  (где  $y_i$  – экспериментальные значения выходной переменной,  $y_i^*$  – значения выходной переменной, полученные по уравнению регрессии,  $n$  – число степеней свободы), с общей дисперсией воспроизводимости  $\sigma_y^2$ , рассчитанной по всему факторному пространству.

Для сравнения используется F-отношение Снедекора-Фишера  $f^*(k_1, k_2) = \frac{\sigma_R^2}{\sigma_y^2}$ , где

$k_1$  – число степеней свободы для остаточной дисперсии,  $k_2$  – число степеней свободы для дисперсии воспроизводимости. Гипотеза об адекватности не отклоняется, если  $f^*(k_1, k_2) < f_\beta(k_1, k_2)$ , где  $f_\beta(k_1, k_2)$  – значение в таблице F-распределения для уровня значимости  $\beta$  с числами степеней свободы  $k_1$  и  $k_2$  для остаточной дисперсии и для дисперсии воспроизводимости соответственно.

Статистическая проверка гипотезы о значимости коэффициентов регрессии выполняется по t-критерию Стьюдента. Выдвигается нулевая гипотеза о равенстве 0 коэффициента регрессии и рассчитывается статистика  $t^* = \frac{b_i^*}{\sigma^*[b_i^*]}$ , где  $b_i^*$  – точечная

оценка  $i$ -го коэффициента линейной регрессии,  $\sigma^*[b_i^*]$  – точечная оценка стандартной ошибки для  $i$ -го коэффициента. Расчетное значение  $t^*$  сравнивается с табличным значением  $t_\beta$  на уровне значимости  $\beta$ . Если  $t^* \geq t_\beta$ , нулевая гипотеза отклоняется и коэффициент признается значимым.

Практическая ценность полученной модели проверяется по значению коэффициента корреляции

$$r_{xy} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i \cdot y_i - \frac{1}{n} (\sum_{i=1}^n x_i) (\sum_{i=1}^n y_i)}{\sqrt{\left[ \sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{1}{n} (\sum_{i=1}^n x_i)^2 \right] \left[ \sum_{i=1}^n y_i^2 - \frac{1}{n} (\sum_{i=1}^n y_i)^2 \right]}}$$

где  $x_i$  и  $y_i$  – координаты экспериментальных точек. Если  $r_{xy} > 0,7$ , то модель представ-

ляет практическую ценность. Значимость коэффициента корреляции оценивается

по значению показателя согласованности Стьюдента  $t_r = r_{xy} \cdot \sqrt{\frac{N-2}{1-r_{xy}^2}}$ , если  $t_r > t_{\beta}$ , то коэффициент корреляции значим.

**Результаты исследования и их обсуждение**

Результаты расчета кинетических характеристик реакции фторирования гидрофторидом аммония каолинового концентрата месторождения Верхнего Приамурья в Чалганах и их погрешностей приведены в табл. 1. Расчеты погрешностей приведены для уровня значимости  $\beta = 0,05$ . Значения коэффициентов Стьюдента принимаются в соответствии с [6].

Выбор уравнения, которое описывает реакцию при каждой температуре, осуществляется по минимуму погрешностей аппроксимации каждой из параметрических функций экспериментальных данных. Реакция при

разных температурах может описываться разными уравнениями. В нашем случае реакция описывается уравнением Ерофеева-Авраама при всех температурах. По значению энергии активации определяем зону реакции при данной температуре: в нашем случае энергия активации равна 17 кДж/моль, она меньше 20 кДж/моль, а, следовательно, зона реакции диффузионная. Уравнением реакции определяются также константа скорости и коэффициент формы кинетической кривой, рассчитанные для данной функции при данной температуре. В нашем случае значения констант скоростей принимаются значения (0,0022 ± 0,0001; 0,0029 ± 0,0001; 0,0039 ± 0,0001; 0,0204 ± 0,0014) мин<sup>-1</sup>, коэффициенты формы кривых при трех нижних температурах близки к нулю (0,17; 0,16; 0,14), а при верхней температуре коэффициент формы кривой близок к 1 (0,93). Значения коэффициентов формы кривой можно оценить по рисунку, а.

**Таблица 1**

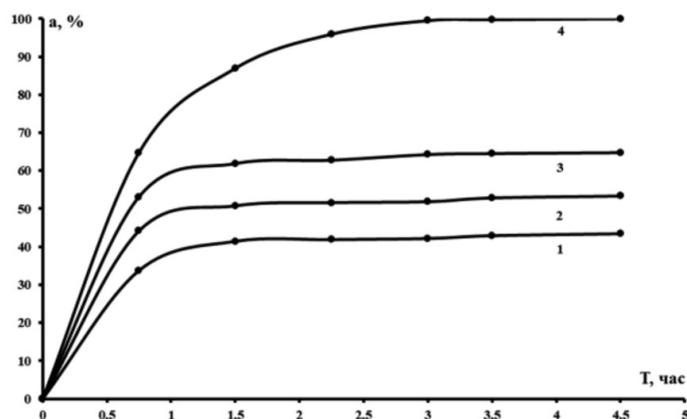
Результаты расчета кинетических характеристик и их погрешностей для реакции фторирования каолина Чалганского месторождения гидрофторидом аммония

Температура, °С		50	100	150	200	Энергия активации, кДж/моль	Погрешность энергии активации, %
Вид параметрической функции	Параметры						
Степенной закон	Константа скорости, мин <sup>-1</sup>	0,001648	0,002008	0,002419	0,003903	7	33
	Погрешность константы скорости, %	4	1	1	5		
	Коэффициент формы кривой	0,13	0,11	0,08	0,24		
	Погрешность коэффициента формы кривой, %	50	17	29	38		
	Погрешность аппроксимации, %	5	5	5	5		
Уравнение Ерофеева-Авраама	Константа скорости, мин <sup>-1</sup>	0,002174	0,002886	0,00391	0,020449	17	56
	Погрешность константы скорости, %	5	2	2	7		
	Коэффициент формы кривой	0,17	0,16	0,14	0,93		
	Погрешность коэффициента формы кривой, %	50	16	28	12		
	Погрешность аппроксимации, %	3	1	1	1		
Экспоненциальный закон	Константа скорости, мин <sup>-1</sup>	0,000562	0,000811	0,000906	0,019188	25	72
	Погрешность константы скорости, %	81	38	56	23		
	Погрешность аппроксимации, %	80	77	79	3		

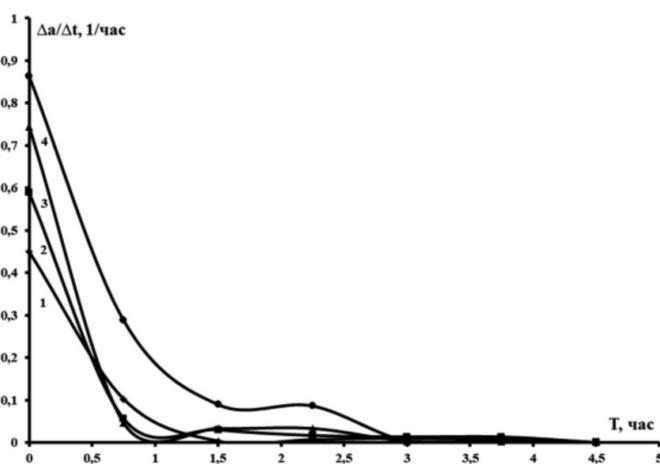
Из рисунка, *а* видно, что три нижних кривых выходят на плато в течение полутора часов: кривая 1 при 1,5 часа, что согласуется с точкой, в которой обращается в 0 кривая 1 на рисунке, *б*; кривые 2 и 3 выходят на плато уже к 1 часу, что также согласуется с поведением кривых 2 и 3 на рисунке, *б*; кривая 4 выходит на плато к 3 часам (рисунк, *а*) и обращается в 0 в этой точке (рисунка, *б*). Коэффициент формы кривой определяет различия в формах кривых при разных температурах, которые мы сейчас отметили. Различия констант скоростей (константа скорости для верхней температуры больше в 9, 7 и 5 раз, соответственно, константы скорости для 1, 2 и 3-й температур) определяют высоту кривой, т.е. достигнутые мак-

симальные степени превращения: верхняя кривая лежит значительно выше, чем три нижние.

Мы обсудили значения кинетических характеристик, а также их влияние на графики кинетических кривых, но мы пока не обсуждали достоверность полученных результатов. Проведем с этой целью проверку ряда статистических гипотез. Результаты проверки статистических гипотез для уравнения Ерофеева-Авраами сведены в табл. 2. Однородность дисперсии воспроизводимости следует из того, что статистики Фишера из 3-й строки меньше, чем коэффициент Фишера из 2-й строки. Адекватность линейной регрессионной модели следует из того, что статистики из 5-й строки меньше, чем коэффициент Фишера из 4-й строки.



а)



б)

Экспериментальные кинетические кривые: а) интегральная кривая  $\alpha(t)$ ;  
б) дифференциальная кинетическая кривая  $\Delta\alpha(t)/\Delta t$  для реакции спекания каолинового концентрата с гидродифторидом аммония: 1 – 50 °С, 2 – 100 °С, 3 – 150 °С, 4 – 200 °С

**Таблица 2**

Результаты статистической проверки гипотез для уравнения Ерофеева-Авраами. Коэффициенты Фишера приводятся в соответствии с [7]

Температура, °С	50	100	150	200
Коэффициент Фишера	19			
Статистика Фишера для однородности дисперсии	4	7	3,57	2,33
Коэффициент Фишера	6,39			
Статистика Фишера для адекватности регрессии	1,35	3,02	4,45	5,01
Коэффициент Стьюдента	2,78			
Статистика для свободного члена	29,78	45,15	6,61	69,63
Статистика для углового коэффициента	5,68	17,68	10,08	22,81
Коэффициент корреляции	0,92	0,99	0,97	0,99
Показатель согласованности Стьюдента	4,63	14,44	8,23	18,62

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 6-й строке. Значения коэффициента корреляции в 9-й строке  $> 0,7$  обуславливают высокую степень связи между входными и выходными данными и, соответственно, точность предсказанного отклика. Статистическую значимость коэффициента корреляции подтверждают значения показателя согласованности Стьюдента из 10-й строки, большие коэффициента Стьюдента из 6-й строки.

### Заключение

Таким образом, в данной работе апробируется методика расчета кинетических параметров: констант скоростей, коэффициентов формы кинетической кривой, энергии активации и их погрешностей, а также зоны и уравнения реакции при каждой температуре, включая статистическую проверку описанных выше гипотез регрессионного и корреляционного анализов, разрабатываемая в ИГиП ДВО РАН с целью математической обработки экспериментов по фторированию алюмосиликатов фторидами аммония.

### Список литературы / References

1. Римкевич В.С., Пушкин А.А., Миловицкий Ю.Н., Еранская Т.Ю., Гиренко И.В. Физико-химические процессы фторидной переработки алюминиевых руд // Теоретические основы химической технологии. 2010. Т. 44. № 6. С. 626–634.  
Rimkevich V.S., Pushkin A.A., Malovitskii Yu.N., Eran-skaya T.Yu., Girenko I.V. Physical-chemical processes of fluo-

ride processing of aluminium ores. Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2010. V. 44. № 6. P. 844–852. DOI: 10.1134/S0040579510060035.

2. Пушкин А.А., Римкевич В.С. Установление зон гетерофазных реакций // Международный научно-исследовательский журнал. 2017. № 3–3 (57). С. 35–38. DOI: 10.23670/IRJ.2017.57.143.

Pushkin A.A., Rimkevich V.S. The determination of heterophase reaction zones // Mezhdunarodny nauchno-issledovatel'skiy zhurnal. 2017. № 3–3 (57). P. 35–38 (in Russian).

3. Балдин К.В., Башлыков В.Н., Рукосуев А.В. Теория вероятностей и математическая статистика. Учебник. 2-е издание. М.: Издательско-торговая корпорация «Дашков и К<sup>о</sup>», 2014. 473 с.

Baldin K.V., Bashlykov V.N., Rukosuev A.V. The theory of probability and mathematical statistics. Tutorial. 2-d edition. M.: Izdatel'sko-torgovaya korporatsiya «Dashkov I K<sup>o</sup>», 2014. 473 p. (in Russian).

4. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики: Учебник для университетов и химико-технологических институтов. 2-е издание, доп. М.: Высшая Школа, 1976. 376 с.

Eremin E.N. The foundations of chemical kinetics: The tutorial for universities and chemical engineering institutes. 2-d edition. M.: Vysshaya shkola, 1976. 376 p. (in Russian).

5. Бочкарев В.В. Теория химико-технологических процессов органического синтеза. Гетерофазные и гетерогенно-каталитические реакции. Учебник. Томск: Изд. ТПУ, 2005. 118 с.

Bochkarev V.V. The theory of chemically-technological processes of organic synthesis. Heterophase and heterogenic-catalytical reactions. Tutorial. Tomsk: Izd. TPU, 2005. 118 p. (in Russian).

6. Таблица критических точек t-распределения Стьюдента. [Электронный ресурс]. URL: <https://100task.ru/sample/120.aspx> (дата обращения: 10.04.2020).

The table of critical points of Student t-distribution. [Electronic resource]. URL: <https://100task.ru/sample/120.aspx> (date of access: 10.04.2020) (in Russian).

7. Распределение Фишера (F-распределение). [Электронный ресурс]. URL: <https://math.semestr.ru/corel/table-fisher.php> (дата обращения: 10.04.2020).

The Fisher distribution (F-distribution). [Electronic resource]. URL: <https://math.semestr.ru/corel/table-fisher.php> (date of access: 10.04.2020) (in Russian).