

УДК 66.011:544.461:519.233.5  
DOI 10.17513/use.38106

## ТОПОХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА ФТОРИДНО-АММОНИЕВОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

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 топохимической кинетики твердофазных химических реакций фторидно-аммониевой переработки золошлаковых отходов тепловых электростанций и проводится с целью апробации разрабатываемой технологии на актуальном для Амурского региона сырье. Ранее объектом разработки данной технологии являлось силикатное и алюмосиликатное сырье как Амурского, так и других регионов Российской Федерации. Расчет кинетических параметров (констант скоростей, коэффициентов формы кинетических кривых, энергий активации) с последующим определением зон и уравнений протекания реакций проводится методом параметрического регрессионного и корреляционного анализов с пятью параметрическими функциями (степенным и экспоненциальным законами, уравнениями Ерофеева – Авраами, трехмерной диффузии и сжимающегося объема), выбор между которыми проводится по минимуму погрешностей аппроксимаций для каждой температуры. Расчет далее сопровождается вычислением для данной температуры статистических характеристик выбранной модели регрессии и проверкой пяти статистических гипотез: гипотез Фишера об однородности дисперсии воспроизводимости и об адекватности модели регрессии, а также гипотез Стьюдента о значимости коэффициентов регрессии, о практической ценности функции отклика и значимости коэффициента корреляции. Для расчетов используется созданная авторами программа на языке Visual Basic в интерактивной среде разработки программного обеспечения Visual Studio Community 2019.

**Ключевые слова:** топокинетика, кинетические и статистические характеристики, фторидно-аммониевая переработка, регрессионный анализ, погрешность аппроксимации, статистическая гипотеза

## TOPOCHEMICAL KINETIC OF FLUORIDE-AMMONIUM PROCESSING OF MAN-MADE ASH AND SLAG WASTE

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

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

The work is devoted to the study of topochemical kinetics of solid-phase chemical reactions of fluoride-ammonium processing of ash and slag waste from thermal power plants and is carried out with the aim of testing the developed technology on raw materials relevant for the Amur region. Previously, the objects of development of this technology were silicate and aluminosilicate raw materials, both the Amur region and the Russian Federation. Calculation of kinetic parameters (velocity constants, kinetic curve shape coefficients, activation energies) with subsequent determination of zones and reaction equations by parametric regression and correlation analysis with five parametric functions (power and exponential laws, Erofei-Avraham equations, three-dimensional diffusion, and shrinking volume) which are selected to minimize the approximation errors for each temperature. The calculation is further accompanied by the calculation for the given temperature of the statistical characteristics of the selected regression model and the verification of the 5 statistical hypotheses: the Fisher hypothesis on the homogeneity of the reproducibility dispersion and on the adequacy of the regression model, as well as the Student hypothesis about the importance of regression coefficients, the practical value of the response function and the relevance of the correlation coefficient. For calculations it is used by authors' program in Visual Basic language in interactive environment of software development Visual Studio Community 2019.

**Keywords:** topokinetics, fluoride-ammonium processing, kinetic and statistical characteristics, regression analysis, approximation errors, statistical hypothesis

В связи со сложностью политической ситуации в РФ становится актуальным импортозамещение не только в технологической, но и в сырьевой области. В частности, РУСАЛ планирует замещение импорта глинозема из-за рубежа его производством из небокситового сырья на территории РФ. В 2018 г. на Ачинском глиноземном комбинате РУСАЛ произвел 1,069 млн т глинозема из уртитовых руд. В 2023 г. РУСАЛ планирует создание опытно-промышленного производства в Ачинске по получению глинозема из каолина и к 2034 г. доведение

производства глинозема до 1 млн т. Помимо каолина в качестве предполагаемого сырья рассматривается зола [1].

В ИГиП ДВО РАН разрабатывается фторидно-аммониевая технология переработки небокситового алюмосиликатного сырья, которая может успешно использоваться для золошлаковых отходов предприятий теплоэнергетики в связи с их накоплением в золоотвалах ТЭС Амурского региона [2–4]. Отметим, что зола приравнивается к полезным ископаемым, находящимся на поверхности Земли и содержащим большое количество

ценных элементов, редкоземельных элементов, поэтому, например, ее изучение вызывает большой интерес [2; 5].

Целью данной работы является расчет кинетических характеристик топохимических реакций спекания золы с гидродифторидом аммония (ГДФА) и разложения с улетучиванием и сублимацией фторидно-аммониевых солей в процессе термообработки их спека с определением зон и уравнений протекания данных реакций.

#### Материалы и методы исследования

Фторируемым реагентом для химической реакции спекания выбрана электромагнитная фракция золы состава в мас. %:  $\text{SiO}_2$  – 54,27;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 21,01;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – 7,82;  $\text{TiO}_2$  – 0,66;  $\text{CaO}$  – 8,24;  $\text{MnO}$  – 0,30;  $\text{MgO}$  – 2,49;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 0,40;  $\text{K}_2\text{O}$  – 1,23;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 0,08;  $\text{SO}_3$  – 0,27; п.п.п. – 2,91 [2]. ЭФ составляет 88,7 мас. % пробы золы из золоотвала Благовещенской ТЭЦ и характеризуется высоким содержанием глинозема и низким содержанием серы. Экспериментальная реализация химических реакций фторирования и разложения с улетучиванием и сублимацией детально описана в [2]. Данная статья посвящена расчету кинетических и статистических характеристик исследуемых реакций.

Расчет проводится с применением параметрического регрессионного и корреляционного анализов с проверкой ряда статистических гипотез Фишера и Стьюдента [6, с. 352]. В качестве параметрических функций  $\alpha^i(t)$  выберем степенной ( $i = 0$ ) и экспоненциальный ( $i = 2$ ) законы, относящиеся к уравнениям ускоряющегося типа, уравнению Ерофеева – Авраами ( $i = 1$ ) сигмоидного типа, а также уравнениям трехмерной диффузии замедляющегося типа ( $i = 3$ ) и сжимающейся сферы ( $i = 4$ ) геометрического типа

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha^0(t) = c_r t^{c_s}, i=0 \\ \alpha^1(t) = 1 - \exp(-c_r t^{c_s}), i=1 \\ \alpha^2(t) = 1 - \exp(-c_r t), i=2 \\ \alpha^3(t) = 1 - \left(1 - \sqrt{2c_r t/3}\right)^3, i=3 \\ \alpha^4(t) = 1 - \left(1 - c_r t/3\right)^3, i=4 \end{array} \right. \quad (1)$$

где  $\alpha^i(t)$  –  $i$ -я параметрическая функция,  $c_r$  и  $c_s$  – константа скорости и коэффициент формы кинетической кривой соответственно [7; 8, с. 438].

Регрессионные модели, строящиеся на основе нелинейных параметрических функций, также нелинейны. Модели для  $i = 0, 1, 2$  строим аналогично работе [9], для моделей с  $i = 3, 4$  учтем, что вместо проведения логарифмирования и решения уравнения регрессии с неравным нулю свободным членом, возможно сведение этих двух уравнений к регрессиям без свободного члена, угловой коэффициент в которых будет равен константе скорости  $c_r$ . После проведения замен (2) и (3)

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

и

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

получим линейную регрессионную модель для  $i$ -й параметрической функции

$$y^i = (b_0)^i + (b_1)^i \cdot x^i, \quad (4)$$

где в формулах (2)–(4) индекс  $i$  ( $i = 0, 1, 2, 3, 4$ ) нумерует линейные регрессионные модели, соответствующие параметрическим функциям  $\alpha^i(t)$ ;  $x^i(t)$  и  $y^i(t)$  – обобщенные абсциссы и ординаты;  $(b_0)^i$  и  $(b_1)^i$  – первый и второй коэффициенты соответствующей линейной регрессионной модели.

Точечные оценки коэффициентов линейной регрессионной модели  $(b_0^*)^i$  и  $(b_1^*)^i$  рассчитываются методом наименьших квадратов по уравнению (4), в котором

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

индекс  $j$  ( $j = 0, 1, \dots, m$ ) нумерует исследуемые температуры  $T_j$ ,  $k$  ( $k = 0, 1, \dots, n_j$ ) – моменты отсчетов времени,  $t_{jk}$  и  $\alpha_{jk}$  – массивы экспериментальных значений моментов отсчета времени и степеней превращения вещества, в общем случае размерностей  $(n_j, m)$ .

Точечные оценки  $(c_r^*)^i$  и  $(c_s^*)^i$  кинетических параметров  $c_r$  и  $c_s$ , соответственно, для  $i$ -й регрессионной модели при температуре  $T_j$  вычисляются по формулам

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

Подставив точечные оценки параметров  $(c_r^*)_j^i$  и  $(c_s^*)_j^i$  в  $i$ -ю параметрическую функцию  $\alpha^i(t)$ , при температуре  $T_j$  получим функцию отклика  $\alpha_j^i(t)$ .

$$\left\{ \begin{aligned} \alpha_j^0(t) &= (c_r^*)_j^0 \cdot t^{(c_s^*)_j^0}, i=0 \\ \alpha_j^1(t) &= 1 - \exp\left(- (c_r^*)_j^1 \cdot t^{(c_s^*)_j^1}\right), i=1 \\ \alpha_j^2(t) &= 1 - \exp\left(- (c_r^*)_j^2 t\right), i=2 \\ \alpha_j^3(t) &= 1 - \left( 1 - \sqrt{2(c_r^*)_j^3 t / 3} \right)^3, i=3 \\ \alpha_j^4(t) &= 1 - \left( 1 - (c_r^*)_j^4 t / 3 \right)^3, i=4 \end{aligned} \right. \quad (6)$$

Энергию активации (ЭА)  $E^i$  вычисляют по уравнению Аррениуса для констант скоростей [10, с. 83], которое представимо в виде уравнения линейной регрессии без свободного члена:

$$\ln\left((c_r^*)_j^i\right) = -\frac{E^i}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_j}\right). \quad (7)$$

Предварительный выбор между регрессионными моделями (4) при каждой температуре выполняем по минимуму погрешностей аппроксимаций [6, с. 369], которые рассчитываются как относительные средние погрешности

$$\varepsilon_j^i = \frac{1}{n_j} \sum_{k=0}^{n_j} \left| \frac{\alpha_{jk}(t_{jk}) - \alpha_j^i(t) \Big|_{t=t_{jk}}}{\alpha_{jk}(t_{jk})} \right|, \quad (8)$$

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

Расчет погрешностей коэффициентов линейных регрессионных моделей, имеющих интервальные оценки, осуществляется в соответствии с [6, с. 359]:

$$\left[ (b_0^*)_j^i - t_\beta \cdot \frac{\sqrt{p}}{\sigma_\varepsilon^*} * (b_0^*)_j^i ; (b_0^*)_j^i + t_\beta \cdot \frac{\sqrt{p}}{\sigma_\varepsilon^*} * (b_0^*)_j^i \right] \quad (9)$$

и

$$\left[ (b_1^*)_j^i - t_\beta \cdot \frac{\sqrt{p}}{\sigma_\varepsilon^*} \sigma_x^* * (b_1^*)_j^i ; (b_1^*)_j^i + t_\beta \cdot \frac{\sqrt{p}}{\sigma_\varepsilon^*} \sigma_x^* * (b_1^*)_j^i \right], \quad (10)$$

где  $t_\beta$  – критические точки распределения Стьюдента [11] для уровня значимости  $\beta$  и числа

степеней свободы  $p = n_j - 2$ ,  $\sigma_x^* = \sqrt{\frac{\sum (x_{jk}^i - \bar{x}_{jk}^i)^2}{n_j}}$ ,  $\sigma_\varepsilon^* = \sqrt{\frac{\sum (y_{jk}^i - y_{jk}^{i*})^2}{n_j}}$ ,  $y_{jk}^i$  и  $y_{jk}^{i*}$  –

экспериментальные значения и ординаты линейной регрессии.

Как следует из формулы (5), погрешности кинетических параметров связаны с погрешностями коэффициентов линейной регрессионной модели, в частности погрешности констант скоростей  $(c_r^*)_j^i$  совпадают с погрешностями коэффициентов  $(b_1^*)_j^i$  для  $i = 2, 3, 4$ , а погрешности коэффициентов формы  $(c_s^*)_j^i$  – с погрешностями ко-

эффициентов  $(b_1^*)_j^i$  для  $i = 0, 1$ . Относительные погрешности констант скоростей  $(c_r^*)_j^i$  для  $i = 0, 1$  в силу их логарифмической связи с постоянным членом  $(b_0^*)_j^i$  равны его аб-

солютным погрешностям  $\frac{\Delta(c_r^*)_j^i}{(c_r^*)_j^i} = \Delta(b_0^*)_j^i$ .

Расчет статистических характеристик для проверки гипотез Фишера и Стьюдента с формулами для расчета проводится подробно в работе [9].

### Результаты исследования и их обсуждение

Параметрические функции, выбранные при математическом моделировании химических реакций, получены исходя из предположений о сферической форме зародышей продукта. Дополнительно следует обсудить уравнение Ерофеева – Авраами. Следует заметить, что уравнение Ерофеева – Авраами, в силу того, что при замене переменных в нем возникает двойной логарифм, сглаживающий многие отклонения экспериментальных точек от линейной регрессии, обладает «широкой описательной способностью». Поэтому его применение должно быть осторожным и, в частности, недопустимым в случае противоречия с его физическим смыслом, например при наличии диффузионного торможения или в слу-

чае ускорения реакции в результате образования жидкой фазы [12, с. 50]. В нашем случае в реакции спекания золы с ГДФА фторидный реагент при третьей и четвертой температурах находится в расплавленном состоянии. Поэтому применение уравнения Ерофеева – Авраами для реакции спекания допустимо только при нижних температурах, а также оно может использоваться для реакции разложения с улетучиванием и сублимацией фторидно-аммониевых солей.

Эксперимент с химическими реакциями фторирования и разложения с улетучиванием и сублимацией фторидно-аммониевых солей, как отмечалось выше, описан в [2], интегральные и дифференциальные кинетические кривые исследуемых реакций и их графики подробно обсуждены в [9]. Расчет в работе [9] проводился для параметрических функций с  $i = 0, 1, 2$  в формуле (1). В данной работе авторы дополнили расчет функциями с номерами  $i = 3, 4$  с соответствующим изменением всех формул.

Кинетические и статистические характеристики, полученные в результате предварительного отбора по величине погрешностей аппроксимаций, для реакций спекания золы с ГДФА и разложения с улетучиванием и сублимацией фторидно-аммониевых солей

$T_j, ^\circ\text{C}$	50	100	150	200	350	450	550
$(c_r)_j^i, \text{мин}^{-1}$	0,000804	0,002356	0,003131	0,003787	0,017579	0,05915	0,071877
$(c_s)_j^i$	0,76	0,16	0,39	0,48	0,97	0,51	0,19
$\varepsilon_j^i$	3	4	3	3	2	2	4
$E^i, \text{кДж/моль}$	13				30,8		
$\alpha^i(t)$	Степенной				Ерофеева – Авраами		
Зона реакции	Диффузионная				Переходная		
$f_j^*(h_1; h_2)$	4,74	4,21	1,64	3,75	2,91	7,38	12,14
$f_\beta(h_1; h_2)$	19,37				19		
$(f^*)_j^i(p_1; p_2)$	2,0	3,59	2,9	3,72	5,42	2,42	1,49
$f_\beta(p_1; p_2)$	4,46				10		
$t^*(b_0)_j^i$	94,28	25,36	12,83	1,12	4,05	34,27	20,65
$t^*(b_1)_j^i$	39,19	7,66	12,19	4,4	67,08	20,61	6,61
$(r_{xy})_j^i$	1	0,97	0,99	0,91	1	0,99	0,95
$(t_r)_j^i$	27,71	5,42	9,25	3,11	51,96	15,96	5,12
$(t_\beta)$	4,3				3,18		

Примечания:  $\alpha^i(t)$  – уравнение реакции,  $f_j^*(h_1; h_2)$  и  $f_\beta(h_1; h_2)$  – статистика и коэффициент Фишера для однородности дисперсии [13],  $(f^*)_j^i(p_1; p_2)$  и  $f_\beta(p_1; p_2)$  – статистика и коэффициент Фишера для адекватности регрессии,  $t^*(b_0)_j^i$  и  $t^*(b_1)_j^i$  – статистика для свободного члена и углового коэффициента,  $(r_{xy})_j^i$  – коэффициент корреляции,  $(t_r)_j^i$  – показатель согласованности Стьюдента, остальные обозначения в таблице как в тексте.

После расчета кинетики, выбора регрессионной модели с минимальной погрешностью аппроксимации и расчета статистических характеристик для выбранной модели проводим проверку пяти статистических гипотез регрессионного и корреляционного анализа: об однородности дисперсии воспроизводимости, об адекватности модели регрессии и о значимости ее коэффициентов, о практической ценности функции отклика и значимости коэффициента корреляции. При проверке гипотез соответствующие статистики рассчитываются и сравниваются с табличными значениями аналогично [9]. Результаты расчета кинетических и статистических характеристик приведены в таблице.

Из таблицы видно, что реакция фторирования золы ГДФА протекает при всех температурах по степенному закону в диффузионной зоне, а реакция разложения с улетучиванием и сублимацией фторидно-аммониевых солей – в переходной зоне по уравнению Ерофеева – Авраами. Проверка статистических гипотез показала, что для реакции спекания гипотезы об однородности дисперсии воспроизводимости и об адекватности модели регрессии выполняются при всех температурах. Гипотеза о значимости свободного члена выполняется только при трех нижних температурах, в то время как угловой член значим при всех температурах. Высокие значения коэффициента корреляции говорят о практической ценности функции отклика, а высокие значения показателя согласованности – о значимости коэффициента корреляции. Для реакции разложения с сублимацией фторидно-аммониевых солей проверка показывает, что гипотезы об однородности дисперсии воспроизводимости и об адекватности регрессионной модели выполняются при всех температурах, оба коэффициента регрессии значимы при всех температурах, функция отклика имеет практическую ценность, а коэффициент корреляции значим при всех температурах.

### Заключение

Расчет кинетики топохимических реакций является неотъемлемой частью общей проблемы разработки фторидно-аммониевой технологии переработки минерального силикатного и алюмосиликатного сырья, а также золошлаковых техногенных отходов. Расчет проводился методом параметрического регрессионного и корреляционного

анализов с выбором между параметрическими функциями по минимуму погрешностей аппроксимаций и с последующей проверкой статистических гипотез Фишера и Стьюдента с целью придания убедительности результатам расчета. При отдельных температурах наблюдается нарушение гипотез, что свидетельствует о необходимости как более тщательного подбора параметрических функций, так и нахождения новых параметрических функций. Вместе с тем описание хода химической реакции степенной функцией в случае спекания и уравнением Ерофеева – Авраами в случае разложения с улетучиванием и сублимацией, по-видимому, является достаточно хорошим приближением.

### Список литературы

1. Полина Трифонова. 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: 07.09.2023).
2. 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.
3. Пушкин А.А., Римкевич В.С. Статистическая обработка экспериментов по кинетике химических реакций // Успехи современного естествознания. 2020. № 3. С. 76–81.
4. Пушкин А.А., Римкевич В.С. Кинетика фторидно-аммониевой переработки золы углей предприятий теплоэнергетики // Современные наукоемкие технологии. 2021. № 5. С. 114–123.
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.
6. Балдин К.В., Башлыков В.Н., Рукосуев А.В. Теория вероятностей и математическая статистика: учебник. 2-е изд. М.: Дашков & К°, 2014. 473 с.
7. Артамонова И.В., Чернышева Е.Н. Методика расчета кривых термоанализа кальцита // Известия МГТУ «МАМИ». Серия Естественные науки. 2013. Т. 3, № 1 (15). С. 9–12.
8. Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия. СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. 838 с.
9. Пушкин А.А., Римкевич В.С., Гиренко И.В. Применение статистического анализа к расчетам по топохимической кинетике фторидно-аммониевой переработки золошлаковых техногенных отходов ТЭЦ // Теоретические основы химической технологии. 2022. Т. 56, № 5. С. 596–606.
10. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики: учеб. пособие для университетов и химико-технологических вузов. 2-е изд., доп. М.: Высшая школа, 1976. 375 с.
11. Таблица критических точек t-распределения Стьюдента. [Электронный ресурс]. URL: <https://100task.ru/sample/120.aspx> (дата обращения: 07.09.2023).
12. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. М.: Химия, 1974. 224 с.
13. Распределение Фишера (F-распределение). [Электронный ресурс]. URL: <https://math.semestr.ru/corel/tablefisher.php> (дата обращения: 07.09.2023).