

УДК 66.011:544.461:519.233.5

ПРИМЕНЕНИЕ СТАТИСТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА К РАСЧЕТАМ ПО ТОПОХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ ФТОРИДНО-АММОНИЕВОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ТЭЦ

© 2022 г. А. А. Пушкин^а, *, В. С. Римкевич^а, И. В. Гиренко^а

^аИнститут геологии и природопользования ДВО РАН, г. Благовещенск, Россия

*e-mail: pushkin@ascnet.ru

Поступила в редакцию 25.11.2021 г.

После доработки 02.06.2022 г.

Принята к публикации 14.06.2022 г.

Статья посвящена вычислению кинетических характеристик химических реакций в технологической цепи фторидно-аммониевой переработки алюмосиликатного сырья с целью извлечения полезных компонентов. Изучаются реакция фторирования золы гидрофторидом аммония и реакция разложения с сублимацией фтораммониевых солей. В работе для расчета кинетических характеристик используется параметрический регрессионный и корреляционный анализы. Расчет кинетики реакции фторирования проводится по степенному закону, а реакции разложения с сублимацией фтораммониевых солей – по уравнению Ерофеева–Авраами. Исследуются дифференциальные и интегральные кинетические кривые обеих реакций, строятся расчетные функции отклика. Построенная линейная регрессионная модель подвергается проверке при помощи пяти статистических гипотез, а именно гипотез об однородности дисперсии воспроизводимости, об адекватности регрессионной модели, о значимости коэффициентов регрессии, о практической значимости функции отклика и о значимости коэффициента корреляции. Для расчетов используется созданная нами программа на языке Visual Basic. Объектом исследования в данной работе являются продукты сжигания углей из золоотвала Благовещенской ТЭЦ.

Ключевые слова: фторидно-аммониевая переработка, константа скорости, коэффициент формы кривой, энергия активации, линейная регрессия, функция отклика

DOI: 10.31857/S0040357122050165

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в ИГиП ДВО РАН разрабатывается фторидно-аммониевая (ФА) технология комплексной переработки силикатного и алюмосиликатного сырья, которая, используя твердофазные реакции с гидрофторидом NH_4HF_2 и фторидом NH_4F аммония, позволяет извлекать полезные компоненты из вышеупомянутого сырья при значительном уменьшении материальных и энергетических затрат. Достоинством этой технологии является использование сублимации гексафторосиликата аммония, который образуется после фторирования исходного сырья. Преимуществом химического обогащения с применением сублимации гексафторосиликата аммония является отсутствие образования отходов, что улучшает экологию, уменьшает затраты на хранение и утилизацию отходов [1–4]. Основным сдерживающим фактором в развитии ФА технологии переработки алюмосиликатов являлось отсутствие ее реализации в промышленном масштабе, поэтому эта технология приобретает новый импульс в связи с проблемой импортозамещения. Так, например, UC Rusal до

2023 г. начнет опытно-промышленное производство глинозема из каолиновых руд на Ачинском глиноземном комбинате. А к 2024 г. UC Rusal построит завод мощностью 1 млн т глинозема в год [5].

Большой интерес в РФ вызывают накапливающиеся золошлаковые отходы промышленных предприятий теплоэнергетики. При сжигании углей содержание многих полезных компонентов в золошлаковых отходах возрастает в 5–6 раз: оксидов алюминия до (15–25%), железа до (6–15%), кремния до (40–60%), кроме того, в золе наблюдаются в виде микродобавок около 50 элементов периодической системы. По сложности и многокомпонентности вещественного состава отходы ТЭЦ соответствуют техногенным месторождениям нерудных и рудных полезных ископаемых, находящихся на поверхности и не требующих расходов на добычу из недр, причем их запасы значительны и постоянно увеличиваются [6–9]. В Благовещенске Амурской области, например, в результате сжигания угля в 4-х котлах Благовещенской ТЭЦ ежегодное поступле-

ние золы составляет 150 тыс. тонн, а ее общее накопление в золоотвале – 3.5 млн тонн [10, 11].

Изучение кинетики ХР требует математической обработки результатов экспериментов с целью сравнения их с ХР, изучавшимися ранее [12, 13].

Целью данной работы является расчет кинетических характеристик топохимических (ТХ) реакций фторирования гидрофторидом аммония (ГДФА) золы из Золоотвала Благовещенской ТЭЦ (ЗБТЭЦ), и реакций разложения с сублимацией фтораммониевых солей в процессе термообработки. Компьютерный расчет проводится с применением параметрического регрессионного и корреляционного анализа (РКА) [14, 15].

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

ХР фторирования алюмосиликатов является ТХ поскольку среди реагентов (Р) и продуктов (П), обязательно присутствуют твердые вещества [16]. Интегральные кинетические кривые (ИКК) изучаемых ХР монотонно возрастают или убывают в ходе реакции, поэтому в качестве параметрических функций (ПФ) $\alpha^i(t)$ выберем степенной ($i = 0$) и экспоненциальный ($i = 2$) законы, относящиеся к ТХ уравнениям ускоряющегося типа, а также ТХ уравнение Ерофеева–Авраами ($i = 1$) сигмоидного типа

$$\begin{cases} \alpha^0(t) = c_r t^{c_s}, & i = 0 \\ \alpha^1(t) = 1 - \exp(-c_r t^{c_s}), & i = 1, \\ \alpha^2(t) = 1 - \exp(-c_r t), & i = 2, \end{cases} \quad (1)$$

где $\alpha^i(t)$ – i -ая ПФ, c_r и c_s – константа скорости (КС) и коэффициент формы кинетической кривой (КФ), соответственно [16–18].

Регрессионные модели (РМ), строящиеся на основе нелинейных ПФ, также нелинейны. После проведения замен (2) и (3), аналогичных заменам в [12],

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

и

$$y^i = \begin{cases} \ln(\alpha^0(t)), & i = 0 \\ \ln(-\ln(1 - \alpha^1(t))), & i = 1, \\ \ln(1 - \alpha^2(t)), & i = 2 \end{cases} \quad (3)$$

получим линейную РМ для i -ой ПФ

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

где в формулах (2)–(4) индекс i ($i = 0, 1, 2$) нумерует линейные регрессионные модели (ЛРМ), соответствующие ПФ $\alpha^i(t)$; x^i и y^i – обобщенные абс-

циссы и ординаты; $(b_0)^i$ и $(b_1)^i$ – первый и второй коэффициенты ЛРМ.

Точечные оценки коэффициентов ЛРМ $(b_0^*)^i$ и $(b_1^*)^i$ рассчитываются методом наименьших квадратов (МНК) по уравнению (4), в котором $x_{jk}^i = x^i(t) \Big|_{t=t_{jk}}$, а $y_{jk}^i = y^i(t) \Big|_{t=t_{jk}}^{\alpha^i = \alpha_{jk}^i}$, индекс j ($j = 0, 1, \dots, m$) нумерует исследуемые температуры T_j , k ($k = 0, 1, \dots, n_j$) – моменты отсчетов времени (МОВ), t_{jk} и α_{jk}^i – массивы экспериментальных значений МОВ и степеней превращения вещества (СПВ), в общем случае размерностей $(n_j; m)$, $n_j m$ – количества МОВ при температуре T_j и количество исследуемых температур T_j .

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

$$\begin{cases} (c_r^*)^i = (x^i)^{-1} (b_0^*)^i, & (c_s^*)^i = (b_1^*)^i, & i = 0, 1 \\ (c_r^*)^i = (b_1^*)^i, & i = 2. \end{cases} \quad (5)$$

После подстановки точечных оценок параметров $(c_r^*)^i$ и $(c_s^*)^i$ в i -ую ПФ $\alpha^i(t)$ получим i -ую функцию отклика (ФО) $\alpha_j^i(t)$ при температуре T_j

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

Энергию активации (ЭА) E^i вычисляют по уравнению Аррениуса для КС [19], которое представимо в виде уравнения ЛРМ без свободного члена (7)

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

Предварительный выбор между ЛРМ при каждой температуре выполняем по минимуму погрешностей аппроксимаций (ПА) [20], которые рассчитываются как относительные средние ошибки аппроксимации

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

где $\alpha_j^i(t) \Big|_{t=t_{jk}}$ – расчетные значения i -ой ФО $\alpha_j^i(t)$ в МОВ t_{jk} .

Расчет погрешностей коэффициентов ЛРМ, имеющих интервальные оценки, осуществляется в соответствии с [21]

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

и

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

где t_β – критические точки распределения Стьюдента для уровня значимости β и числа степеней

свободы $p = n_j - 2$, $\sigma_x^* = \sqrt{\frac{\sum (x_{jk}^i - \bar{x}_{jk}^i)^2}{n_j}}$, σ_ε^* – точечная оценка среднеквадратического отклонения экспериментальных значений y_{jk}^i от ординат ЛРМ y_{jk}^{i*} ,

вычисляемого по формуле $\sigma_\varepsilon^* = \sqrt{\frac{\sum (y_{jk}^i - y_{jk}^{i*})^2}{n_j}}$.

Погрешности кинетических параметров связаны с погрешностями коэффициентов ЛРМ, в частности, погрешности КФ $(c_s)_j^i$ для $i = 0, 1$ и погрешности КС $(c_r)_j^i$ для $i = 2$ совпадают с погрешностями коэффициентов ЛРМ $(b_1)_j^i$. Относительные погрешности КС $(c_r)_j^i$ для $i = 0, 1$ в силу ее связи со свободным членом $(b_0)_j^i$ по формуле: $(b_0)_j^i = \ln((c_r)_j^i)$, равны абсолютным погрешностям $(b_0)_j^i$ и вычисляются в соответствии с (9) по формуле

$$\frac{\Delta(c_r)_j^i}{(c_r)_j^i} = t_\beta \frac{\sqrt{p}}{\sigma_\varepsilon^*}. \quad (11)$$

После предварительного отбора модели реакции и последующего расчета по этой модели статистических характеристик ХР проводится статистическая проверка гипотез РКА с возможной коррекцией отбора модели, а, следовательно, и соответствующих характеристик.

В первую очередь, проверяется однородность дисперсии воспроизводимости (ДВ) с целью установления допустимости применения РКА. В качестве нулевой выбираем следующую гипотезу H_0 : ДВ равны по всему факторному пространству (ФП). Проверка гипотезы выполняется методом Снедекора–Фишера: 1) рассчитываются оценки ДВ $(\sigma_{jk}^*)^2$ путем проведения l_{jk}

измерений в каждой точке ФП (t_{jk}, α_{jk}) ; 2) строится F-отношение максимальной и минималь-

ной ДВ $(f^*(h_1; h_2))_j = \frac{(\sigma_{\max}^*)^2}{(\sigma_{\min}^*)^2}$ по всему ФП при

каждой температуре T_j . Критическое значение $f_\beta(h_1; h_2)$ выбирается по таблице F-распределения на уровне значимости β и числах степеней свободы (ЧСС) h_1 и h_2 для $((\sigma_{\max}^*)^2)_j$ и $((\sigma_{\min}^*)^2)_j$, соответственно. Нулевая гипотеза принимается, если

$$(f^*(h_1; h_2))_j < f_\beta(h_1; h_2). \quad (12)$$

Для проверки адекватности ЛРМ при помощи F-отношения Снедекора–Фишера сравниваются остаточная дисперсия (ОД) $(\sigma_R^2)_j^i$ и общая ДВ $(\sigma_y^2)_j^i$. ОД

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

$(y_{jk}^i - y_{jk}^{i*})$ – отклонения значений обобщенной ординаты y_{jk}^i в точке t_{jk} от ее ординаты регрессии y_{jk}^{i*} . ДВ – по формуле

$(\sigma_y^2)_j^i = \frac{\sum_{k=0}^{n_j} \sum_{l=0}^{l_{jk}} (y_{jkl}^i - \bar{y}_{jk}^i)^2}{n_j (l_{jk} - 1)}$, где $(y_{jkl}^i - \bar{y}_{jk}^i)$ – отклонение экспериментальных значений переменной y_{jkl}^i от их математических ожиданий \bar{y}_{jk}^i в каждой точке ФП, индексы j и k нумеруют каждое из l_{jk} измерений в каждой из $\sum_{j=0}^m n_j$ точек ФП.

Рассчитываются статистики $(f^*(p_1, p_2))_j^i = \frac{(\sigma_y^2)_j^i}{(\sigma_R^2)_j^i}$, если $(\sigma_y^2)_j^i > (\sigma_R^2)_j^i$, где p_1 и p_2 – ЧСС для ОД и ДВ; или $(f^*(p_1, p_2))_j^i = \frac{(\sigma_R^2)_j^i}{(\sigma_y^2)_j^i}$, если $(\sigma_R^2)_j^i > (\sigma_y^2)_j^i$, где p_1 и p_2 – ЧСС для ДВ и ОД, соответственно. Нулевая гипотеза H_0 : дисперсии равны $(\sigma_y^2)_j^i = (\sigma_R^2)_j^i$, альтернативная гипотеза H_1 : дисперсии не равны $(\sigma_y^2)_j^i \neq (\sigma_R^2)_j^i$. Далее проверяем

$$\begin{cases} (\sigma_y^2)_j > (\sigma_R^2)_j \rightarrow (f^*(p_1, p_2))_j < f_\beta(p_1, p_2) \rightarrow \text{гипотеза } H_0 \text{ не отклоняется,} \\ (\sigma_R^2)_j > (\sigma_y^2)_j \rightarrow (f^*(p_1, p_2))_j > f_\beta(p_1, p_2) \rightarrow \text{гипотеза } H_1 \text{ принимается,} \end{cases} \quad (13)$$

где $f_\beta(p_1, p_2)$ – коэффициент Фишера на уровне значимости β с ЧСС p_1 и p_2 , имеющими тот же смысл, как и в случае статистики $(f^*(p_1, p_2))_j^i$.

Значимость коэффициентов ЛРМ проверяется с применением t -критерия Стьюдента. Нулевая гипотеза H_0 : коэффициент ЛРМ $(b_\gamma)_j^i = 0$, ($\gamma = 0, 1$). Рассчитывается статистика

$$t^* \left((b_\gamma)_j^i \right) = \frac{(b_\gamma)_j^i}{\sigma^* \left[(b_\gamma)_j^i \right]}, \text{ где } (b_\gamma)_j^i \text{ и } \sigma^* \left[(b_\gamma)_j^i \right] \text{ – ТО}$$

$(b_\gamma)_j^i$ и его стандартной ошибки $\sigma \left[(b_\gamma)_j^i \right]$. Расчетное значение статистики $t^* \left((b_\gamma)_j^i \right)$ сравнивается с табличным значением t_β . Коэффициент считается значимым, если

$$t^* \left((b_\gamma)_j^i \right) \geq t_\beta. \quad (14)$$

ЛРМ имеет практическую ценность, если коэффициент корреляции (КК) и показатель согласованности Стьюдента (ПСС), $(r_{xy})_j^i =$

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

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

$$\begin{cases} (r_{xy})_j^i > 0.7 \\ (t_r)_j^i > t_\beta \end{cases}. \quad (15)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фторируемым Р для ХР спекания выбрана электромагнитная фракция (ЭФ) золы состава в мас. %: SiO₂ – 54.27; Al₂O₃ – 21.01; Fe₃O₄ – 7.82; TiO₂ – 0.66; CaO – 8.24; MnO – 0.30; MgO – 2.49; Na₂O – 0.40; K₂O – 1.23; P₂O₅ – 0.08; SO₃ – 0.27; п.п.п. – 2.91 [10]. ЭФ составляет 88.7 мас. % пробы золы из ЗБТЭЦ и характеризуется высоким содержанием глинозема и низким содержанием серы. По данным минералогического анализа, в электромагнитной фракции преобладают про-

зрачные и полупрозрачные частицы раскристаллизованного пузырчатого стекла силикатного состава и их шлакоподобные агрегаты, присутствуют зерна полевых шпатов и кварца с включениями магнетита и гематита [11]. Исходное сырье перед фторированием истиралось в планетарной мельнице “Пульверизетте 5” до размеров частиц менее 25 мкм, в которой происходило постоянное перемешивание мелющихся частиц и мелющих тел, в результате чего воздействие мелющих тел на частицы, находящиеся в равных условиях и испытывающих большое количество ударов, усредняется, и частицы приобретают приблизительно форму сфер с диаметром около 25 мкм.

В качестве фторирующего Р использовался ГДФА (NH₄HF₂) марки ч. д. а., который при комнатной температуре менее агрессивен и более экологичен, например, чем фтор или плавиковая кислота. Но при нагревании выше точки плавления (126.8°C), становится химически активным реагентом.

Р, взятые в заданных соотношениях, растирали, перемешивали и помещали в фарфоровые чашки. ФА обработку осуществляли внутри сушильного шкафа SNOL 20/300, поддерживающего температуру с точностью 0.1%, неравномерность температуры внутри сушильного шкафа составляла менее 4%.

Спекание происходило при фторировании золы ГДФА и продолжалось в течение 0.5–4.5 ч при температурах 50–200°C. В ходе ХР образовывался по данным рентгенофазового анализа порошок спекшихся гексафторосиликата (ГФСА) (SiO₂ + 3NH₄HF₂ = (NH₄)₂SiF₆ + NH₃↑ + 2H₂O↑), гексафтороалюмината (ГФАА) (Al₂O₃ + 6NH₄HF₂ = 2(NH₄)₃AlF₆ + 3H₂O↑) и небольшого количества гексафтортитаната (ГФТА) (TiO₂ + 3NH₄HF₂ = (NH₄)₂TiF₆ + 2H₂O↑ + NH₃↑) аммония, минерала (Ca, Y)F₂ (CaO + NH₄HF₂ = CaF₂ + H₂O↑ + NH₃↑), гематита (4Fe₃O₄ + O₂ = 6Fe₂O₃) и незначительного количества фторидов щелочных металлов NaF и KF (Na₂O + NH₄HF₂ = 2NaF + H₂O↑ + NH₃↑ и K₂O + NH₄HF₂ = 2KF + H₂O↑ + NH₃↑), а также улетучивались аммиак (NH₃), фтороводород (HF) и пары воды (H₂O).

Термообработка полученного после фторирования спека при температурах 350–550°C с разложением ГФАА (2(NH₄)₃AlF₆ = 2AlF₃ + 6NH₃↑ + 6HF↑) и сублимацией ГФСА ((NH₄)₂SiF₆ = (NH₄)₂SiF₆↑) и незначительного количества ГФТА ((NH₄)₂TiF₆ = (NH₄)₂TiF₆↑) проводилась в платиновых тиглях. В работе [22] ГФТА и ГФСА разделялись пирогидролизом

при температуре при температурах 500–800°C в течение 3–5 ч. Сублимирующий ГФСА оседал на стенках сосуда при температурах 270–25°C, а улетучивающиеся после разложения ГФАА аммиак и фтороводород отводились через отверстие в крышке при помощи трубки в сосуд с водой. Оставшийся после улетучивания твердый осадок представлял собой смесь фторида алюминия, гематита и минерала $(Ca, Y)F_2$ и незначительного количества фторидов щелочных металлов (NaF и KF). Этот твердый осадок после выщелачивания водой с растворением щелочных фторидов, подвергался выщелачиванию соляной кислотой при $T = 50–60^\circ C$ и выдержке 3 ч. В результате образовывался раствор хлорида железа $FeCl_3$ ($Fe_2O_3 + 6HCl = 2FeCl_3 + 3H_2O$), который отделялся фильтрованием от нерастворимого в соляной кислоте осадка фторидов алюминия и кальция. Хлорид железа гидролизировался под действием аммиачной воды (25 мас. % NH_3) при $T = 80^\circ C$ и $pH = 7–8$ с образованием красного железоксидного пигмента Fe_2O_3 ($2FeCl_3 + 6NH_4OH = Fe_2O_3 \downarrow + 6NH_4Cl + 3H_2O$), который выпадал в осадок, выдерживался при заданной температуре не менее 1 ч и отделялся путем фильтрования от хлорида аммония NH_4Cl .

Осадок фторидов кальция и алюминия подвергался фторированию ГДФА при температуре 180°C, после чего образовавшийся растворимый ГФАА отделялся водой от непрореагировавшего обогащенного редкими и другими элементами минерала-концентратора $(Ca, Y)F_2$. Раствор ГФАА гидролизировался аммиачной водой с образованием гидроксида алюминия ($(NH_4)_3AlF_6 + 3NH_4OH = Al(OH)_3 \downarrow + 6NH_4F$), из которого кальцинацией получался глинозем ($2Al(OH)_3 = Al_2O_3 + 3H_2O$). Осадок ГФСА в конденсаторе гидролизировался аммиачной водой с образованием мелкодисперсного аморфного кремнезема ($(NH_4)_2SiF_6 + 4NH_4OH = SiO_2 \downarrow + 6NH_4F + 2H_2O$).

В процессе комплексной переработки 100 кг золы на выходе получались 54.26 кг аморфного кремнезема, 21.01 глинозема, 8.09 кг красного железоксидного пигмента, а также 11.47 кг обогащенного редкими элементами минерала-концентратора $(Ca, Y)F_2$ [11].

Исходное сырье, промежуточные фазы и конечные продукты исследовали химическим, рентгенофазовым, спектральным и другими видами анализов. Химический анализ на содержание элементов (Si, Al, Fe, Na, K и др.) в пробах проводили на спектрометре BRUKER S4 PIONEER. Концентрацию фтора определяли ионометрическим методом, аммиака – титрованием. Для рентгенофазового анализа применяли рентгеновский дифрактометр MAXIMA XRD-700 (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) с базой данных для фазового анализа ICDD PDF 2008. Эмиссионный спектральный анализ микропримесей

выполняли на спектрографе СТЭ-1 со скрещенной дисперсией со стандартным определением 44 элементов. Измерение содержания редких элементов осуществляли методом $icp-ms$ на масс-спектрометре ICP-MS Elan 9000.

В ХР фторирования при исследуемой температуре T в момент времени t измерялись убыли масс навесок. На основании данных химического анализа на элементы данные по убыли массы навесок m пересчитывались в СПВ по формуле $\alpha = (m/m_0) \times 100\%$ (m_0 – теоретически возможное количество вещества). Зависимость СПВ α от МОВ t изображена в виде ИКК на рис. 1а. Из рисунка видно, что реакция при трех нижних температурах продолжалась в течение всего эксперимента, а при верхней – прекращалась к 2 часам. Такое различие между длительностями реакции при различных температурах согласуется с соотношением значений констант скоростей в табл. 1: скорость реакции при верхней температуре примерно в 5 раз выше, чем при нижней.

Дифференциальные кинетические кривые (ДКК) изучаемой ХР спекания изображены на рис. 1б, из которого видно, что ДКК 2, 3 и 4, начинаются с высоких значений скоростей реакции, обусловленных большими количествами контактирующих частиц P в начале реакции, но в течение получаса скорость реакции уменьшается из-за израсходования атомов P : ДКК убывают на порядок величины. Но вследствие увеличения площади реакционной зоны [23] реакция не прекращается: ИКК 2, 3 и 4 только уменьшают свой наклон. К моменту 2 ч от начала опыта ДКК 4 обращается в 0, а ДКК 2 и 3 сохраняют неравные нулю значения до конца реакции, ИКК 2 и 3 не выходят на плато до конца реакции. ХР при ИТ 2, 3 и 4, вначале протекающие за счет химического взаимодействия между частицами, замедляются по мере уменьшения числа частиц P . В результате увеличивается среднее расстояние между частицами и увеличивается роль диффузии частиц P через обедненные частицами области. Низкие значения скоростей реакции на протяжении длительного времени (рис. 1б) говорит о протекании реакции в зоне диффузии [23], что подтверждается значениями энергии активации в табл. 1.

Термическая обработка в восстановительных условиях при температурах 350–550°C полученного порошкообразного спека приводит к образованию нелетучего остатка, который состоит по данным рентгенофазового анализа из фторида алюминия AlF_3 , минерала $(Ca, Y)F_2$ и гематита Fe_2O_3 , а также небольшого количества щелочных фторидов, и улетучивающихся аммиака, фтороводорода, водяного пара и оседающего на стенках конденсатора сублимирующего ГФСА. В ХР разложения с сублимацией при исследуемой температуре T в момент времени t измерялись убыли массы навесок аналогично тому, как

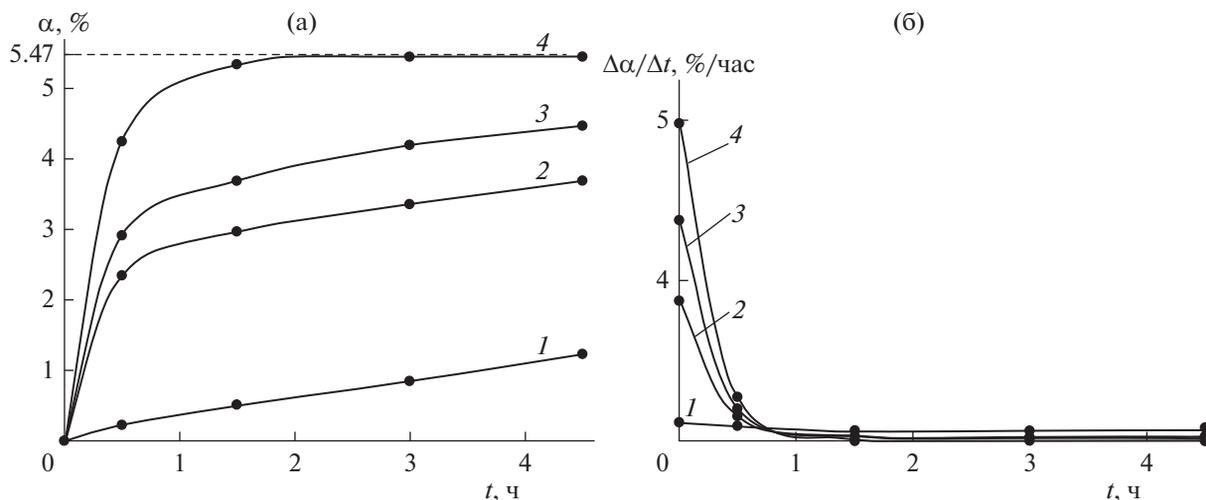


Рис. 1. Графики экспериментальных кинетических кривых для реакции спекания образца золы с ГДФА при температурах: 1 – 50°С, 2 – 100°С, 3 – 150°С, 4 – 200°С: (а) интегральная кинетическая кривая $\alpha(t)$; (б) дифференциальная кинетическая кривая $\Delta\alpha(t)/\Delta t$. Штриховой линией показан теоретический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

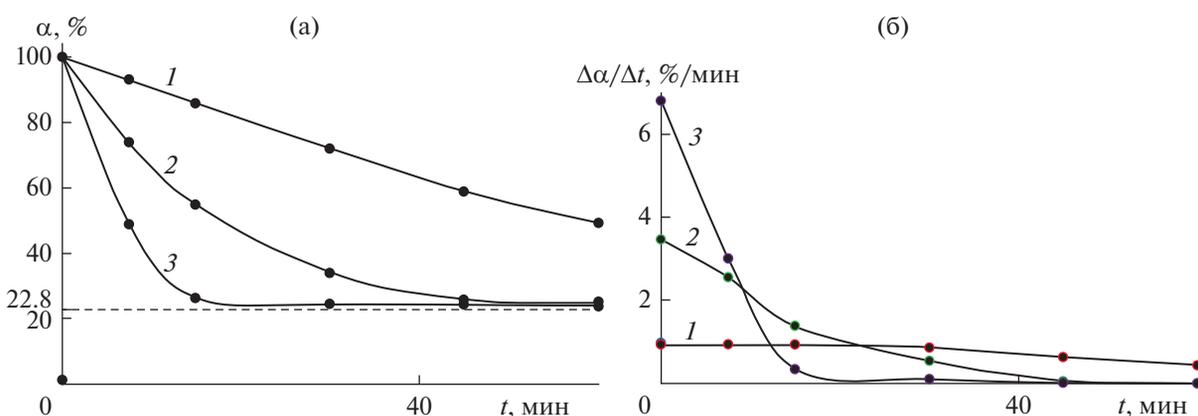


Рис. 2. Графики экспериментальных кинетических кривых улетучивания для термообработки порошкообразного спека в восстановительных условиях при температурах: 1 – 350°С, 2 – 450°С, 3 – 550°С: (а) интегральная кинетическая кривая $\alpha(t)$; (б) дифференциальная кинетическая кривая $\Delta\alpha(t)/\Delta t$.

это делалось в экспериментах по фторированию и пересчет убылей массы навесок в СПВ проводился по той же формуле.

На рис. 2а показаны ИКК реакции разложения с сублимацией фтораммониевых солей, полученные по данным убыли массы нелетучего остатка в процессе термообработки в восстановительных условиях, а на рис. 2б показаны соответствующие ДКК. Из рис. 2а видно, что реакция не прекращается при нижней температуре до конца эксперимента, тогда как при верхней протекает в течение 20–25 мин. Кривая 1 на рис. 2б только к концу эксперимента незначительно убывает, что говорит о малой скорости реакции, в то время как кривая 3 на рис. 2б быстро (в течение 20–25 мин) убывает практически до нуля, что свидетельствует об израсходовании реагирую-

щих частиц. Из табл. 2 следует, что реакция разложения с сублимацией при всех температурах протекает в переходной зоне [24, 25].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как отмечалось выше, при математическом моделировании химических реакций нами по форме кинетических кривых выбраны три параметрических функции: степенной и экспоненциальный законы и уравнение Ерофеева–Авраами. Все эти уравнения получены, исходя из предположений о правильной форме зерен исходного вещества и сферической формы зародышей [16]. Как показывают данные минералогического анализа с учетом процедуры подготовки сырья истиранием в планетарной

Таблица 1. Кинетические и статистические характеристики, полученные в результате предварительного отбора по величине погрешностей аппроксимаций, для реакции спекания золы из ЗБТЭЦ с ГДФА

Температура T_j , °С	50	100	150	200
Константа скорости $(c_r)_j^i$, мин ⁻¹	0.000804	0,002356	0.003131	0.003787
Коэффициент формы $(c_s)_j^i$	0.76	0.16	0.39	0.48
Погрешность аппроксимации ϵ_j^i	3	4	3	3
Энергия активации E^i , кДж/моль	13	13	13	13
Уравнение реакции $\alpha^i(t)$	Степ	Степ	Степ	Степ
Зона реакции	Д	Д	Д	Д
Статистика Фишера для однородности дисперсии $f_j^*(h_1; h_2)$	4.74	4.21	1.64	3.75
Коэффициент Фишера для однородности дисперсии $f_\beta(h_1; h_2)$	19.37	19,37	19.37	19.37
Статистика Фишера для адекватности регрессии $(f^*)_j^i(p_1, p_2)$	2.0	3,59	2.9	3.72
Коэффициент Фишера для адекватности регрессии $f_\beta(p_1; p_2)$	4.46	4,46	4.46	4.46
Статистика для свободного члена $t^*(b_0)_j^i$	94.28	25.36	12.83	1,12
Статистика для углового коэффициента $t^*(b_1)_j^i$	39.19	7.66	12.19	4,4
Коэффициент корреляции $(r_{xy})_j^i$	1	0.97	0.99	0.91
Показатель согласованности Стьюдента $(t_r)_j^i$	27.71	5.42	9,25	3.11
Коэффициент Стьюдента (t_β)	4.3	4.3	4.3	4.3

мельнице, приблизительно эти условия выполняются. 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, недопустимо в случае противоречия с его физическим смыслом, например, при наличии диффузионного торможения или в случае ускорения реакции в результате образования жидкой фазы [16]. В нашем случае, в реакции спекания золы с ГДФА фторирующий реагент ГДФА плавится при третьей и четвертой температурах. Поскольку в эксперименте при двух верхних температурах присутствовала жидкая фаза применение уравнения Ерофеева–Авраами для реакции спе-

кания недопустимо при этих температурах. Кроме того, при расчете по t -критерию Стьюдента статистика для свободного члена при 100°С для уравнения Ерофеева–Авраами меньше коэффициента Стьюдента $t^*(b_0)_1^1 = 0.25 < t_\beta = 4.3$, т.е. свободный член незначим (для сравнения $t^*(b_0)_1^0 = 25.36 > t_\beta = 4.3$), а при 50°С погрешность аппроксимации меньше для степенного закона ($\epsilon_0^0 = 3\% < \epsilon_0^1 = 4\%$). Для реакции разложения с сублимацией фтораммониевых солей применение уравнения Ерофеева–Авраами возможно и будет конкурировать с другими параметрическими функциями по величине погрешностей аппроксимации и значениям статистических характеристик.

Математическая обработка данных по кинетике исследуемой реакции проводилась с использованием разрабатываемой нами расчетной

Таблица 2. Кинетические и статистические характеристики, полученные в результате предварительного отбора по величине погрешностей аппроксимаций, для процесса термообработки спека золы из ЗБТЭЦ с ГДФА

Температура T_j , °С	350	450	550
Константа скорости $(c_r)_j^i$, мин ⁻¹	0.017579	0.05915	0.071877
Коэффициент формы $(c_s)_j^i$	0.97	0.51	0.19
Погрешность аппроксимации ϵ_j^i	2	2	4
Энергия активации E^i , кДж/моль	30.8	30.8	30.8
Уравнение реакции $\alpha^i(t)$	ЕА	ЕА	ЕА
Зона реакции	П	П	П
Статистика Фишера для однородности дисперсии $f_j^*(h_1; h_2)$	2.91	7.38	12.14
Коэффициент Фишера для однородности дисперсии $f_\beta(h_1; h_2)$	19	19	19
Статистика Фишера для адекватности регрессии $(f^*)_j^i(p_1, p_2)$	5.42	2.42	1.49
Коэффициент Фишера для адекватности регрессии $f_\beta(p_1; p_2)$	10	10	10
Статистика для свободного члена $t^*(b_0)_j^i$	4.05	34.27	20.65
Статистика для углового коэффициента $t^*(b_1)_j^i$	67.08	20.61	6.61
Коэффициент корреляции $(r_{xy})_j^i$	1	0.99	0.95
Показатель согласованности Стьюдента $(t_r)_j^i$	51.96	15.96	5.12
Коэффициент Стьюдента (t_β)	3.18	3.18	3.18

программы на языке *Visual Basic* [26], являющейся одним из результатов исследования.

В программе используются два типа координат: естественные относительные двумерные координаты $Time(j, k)$ и $Alpha(j, k)$, получаемые нормировкой МОВ t_{jk} и СПВ α_{jk} , и обобщенные трехмерные переменные $abs(i, j, k)$ и $ord(i, j, k)$, обозначаемые в работе x^i и y^i , соответственно, и получаемые по формулам (2) и (3) из естественных относительных координат и параметрических функций $\alpha^i(t)$ и принимающие значения x_{jk}^i и y_{jk}^i .

В программе вычисляются точечные оценки коэффициентов ЛРМ в уравнении (4) по МНК. Затем по формулам (5) вычисляем точечные оценки КС $(c_r^*)_j^i$ и КФ $(c_s^*)_j^i$, по формулам (6) – ФО α_j^i , а по уравнению (7) – ЭА E^i для каждого из законов. Выбор закона протекания реакции (ее ФО α_j^i) при исследуемой температуре T_j происходит по минимуму ПА, вычисляемых по фор-

муле (8) для каждой ФО α_j^i при каждой исследуемой температуре T_j .

Расчет показал, что реакция фторирования образца золы ГДФА при всех температурах протекает по степенному закону с энергией активации 13 кДж/моль (табл. 1). Зона реакции – диффузионная [27] ($13 < 20$ кДж/моль). Выбранные ПФ с параметрами $(c_r)_{j_0}^i$ и $(c_s)_{j_0}^i$ (строки 2 и 3 в таблице 1) для каждой температуры представляют собой функции отклика $\alpha_{j_0}^i(t)$ (формула (6)) для данной температуры, которые показаны на рис. 3. Из рисунка видно хорошее соответствие между экспериментальными и теоретическими значениями.

Проверка достоверности полученных предварительных результатов расчета осуществляется путем сравнения значений соответствующих статистик для каждой из 5 статистических гипотез: для первых двух гипотез – статистик из строк 8 и 10 табл. 1 с коэффициентами Фишера из строк 9 и 11 той же таблицы по формулам (12) и (13) – первые две гипотезы достоверны. Срав-

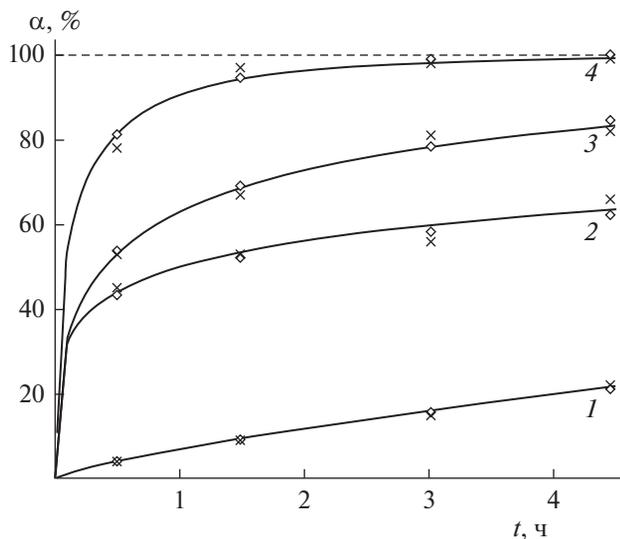


Рис. 3. Графики расчетных функций отклика $\alpha(t)$ для реакции спекания образца золы с ГДФА. Температуры: 1 – 50°C, 2 – 100°C, 3 – 150°C, 4 – 200°C. Ромбиками показаны значения точек, рассчитанные по степенному закону, крестиками экспериментальные точки. Штриховой линией показан теоретический уровень степени превращения выделившегося аммиака, соответствующий теоретическим 5.47% нелетучего остатка.

нение по формулам (15) значений КК и ПСС из 14-ой и 15-ой строк с числом 0.7 и коэффициентом Стьюдента из строки 16, соответственно, означает высокую степень связи между входными и выходными данными и статистическую значимость коэффициента корреляции.

Сравнение статистик для коэффициентов ЛРМ из строк 12 и 13 с коэффициентом Стьюдента из строки 16 по формуле (14) показывает, что все коэффициенты значимы за исключением свободного члена при четвертой температуре ($1.12 < 4.3$). Значения коэффициента корреляции из 14 строки говорят о наличии корреляции между входными и выходными данными, а значения показателя согласованности в 15 строке о достоверности коэффициента корреляции, во всех случаях кроме четвертой температуры ($(t_r)_3^0 = 3.1 < t_\beta = 4.3$, хотя значение показателя согласованности и близко к значению коэффициента корреляции. Значения статистических характеристик, рассчитанных по экспоненциальному закону не лучше, при этом погрешности аппроксимаций больше. Поэтому продолжаем считать реакцию при 200°C протекающей по степенному закону.

Расчет реакции разложения с сублимацией фтораммониевых солей показал, что она протекает при температурах 350–550°C по уравнению Ерофеева–Авраами с энергией активации 30.8 кДж/моль в переходной зоне [27].

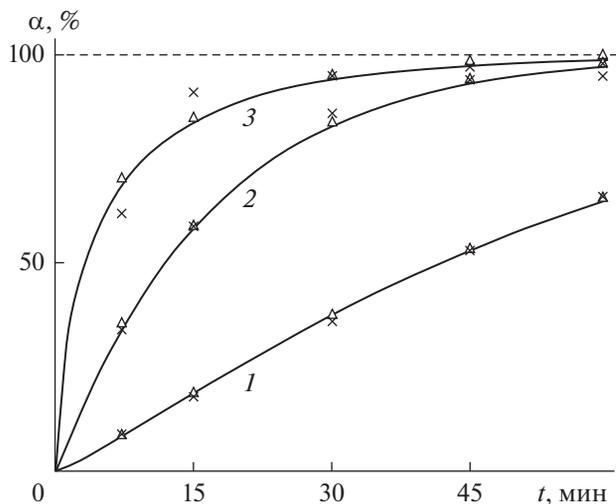


Рис. 4. Графики расчетных функций отклика $\alpha(t)$ для реакции разложения с сублимацией фтораммониевых солей в ходе термообработки в восстановительных условиях при температурах: 1 – 350°C, 2 – 450°C, 3 – 550°C. Крестиками показаны экспериментальные значения, треугольниками – расчетные по уравнению Ерофеева–Авраами. Пунктиром показан теоретический уровень улетучившихся продуктов реакции, соответствующий теоретическим 22.8% нелетучего остатка.

Константы скоростей и коэффициенты формы кинетических кривых указаны в табл. 2. Значения статистических характеристик в таблице 2 показывают, что для данной реакции статистические гипотезы об однородности дисперсии $f_j^*(h_1; h_2) < f_\beta(h_1; h_2) = 19$ и об адекватности регрессионной модели $(f^*)_j(p_1, p_2) < f_\beta(p_1; p_2) = 10$ достоверны при любой температуре, статистики для свободного члена $t^*(b_0)_j^1$ и для углового коэффициента $t^*(b_1)_j^1$ превышают при любой температуре значения коэффициента Стьюдента $t_\beta = 4.3$. Значения коэффициента корреляции близки к 1, что говорит о хорошей корреляции, а значения показателя согласованности Стьюдента $(t_r)_j^1$ больше, чем коэффициент Стьюдента $t_\beta = 4.3$ при всех температурах. Функции отклика процесса улетучивания для температур 350–550°C изображены на рис. 4.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено исследование кинетики топочимических реакций фторирования золы ГДФА и реакции разложения фтораммониевых солей с сублимацией. Изучены экспериментально и теоретически интегральные и дифференциальные кинетические кривые обеих реакций,

определены кинетические параметры кривых, зоны протекания обеих реакций, уравнения обеих реакций (степенное для реакции фторирования и Ерофеева—Авраами для реакции разложения с сублимацией) и построены функции отклика в изучаемых температурных интервалах 50–200°С и 350–550°С. В ходе топахимических расчетов проводилась проверка статистических гипотез РКА. Для реакции спекания все проверяемые гипотезы достоверны за исключением реакции при температуре 200°С. При этой температуре оказываются незначимыми свободный член по t -критерию Стьюдента и коэффициент корреляции по значению показателя согласованности Стьюдента. Поскольку применение уравнения Ерофеева—Авраами при этой температуре недопустимо, а экспоненциальный закон показывает не лучшую статистику, по-видимому, потребуются введение в рассмотрение других параметрических функций. Реакция разложения с сублимацией протекает при всех температурах по уравнению Ерофеева—Авраами с кинетическими и статистическими характеристиками из таблицы 2. Проверка статистических гипотез показывает, что гипотезы об однородности дисперсии, об адекватности регрессионной модели выполняются, коэффициенты регрессии и корреляции значимы, коэффициент корреляции близок к 1.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

α степень превращения вещества
 $\alpha^i(t)$ i -ая параметрическая функция
 $\alpha_j^i(t)$ i -ая функция отклика при j -ой температуре
 α_{jk} массив значений СПВ при j -ой температуре в k -ый МОВ
 $(b_0)_j^i$ первый коэффициент i -ой ЛРМ при температуре T_j
 $(b_0^*)_j^i$ точечная оценка первого коэффициента i -ой ЛРМ при T_j
 $(b_1)_j^i$ второй коэффициент i -ой ЛРМ при T_j
 $(b_1^*)_j^i$ точечная оценка второго коэффициента i -ой ЛРМ при T_j
 $(b_\gamma^*)_j^i$ общее обозначение для $(b_0^*)_j^i$ и $(b_1^*)_j^i$, $\gamma = 0,1$
 c_r константа скорости ХР
 c_s коэффициент формы кинетической кривой
 E^i энергия активации для i -ой ЛРМ
 $(f^*(h_1; h_2))_j$ статистика Снедекора—Фишера для гипотезы об однородности ДВ при температуре T_j с ЧСС h_1 и h_2

$(f^*(p_1, p_2))_j^i$ статистика Снедекора—Фишера для гипотезы об адекватности i -ой ЛРМ при температуре T_j с ЧСС p_1 и p_2
 $f_\beta(h_1, h_2)$ коэффициент Фишера для гипотезы об однородности ДВ при температуре T_j с ЧСС h_1 и h_2 на уровне значимости β
 $f_\beta(p_1, p_2)$ коэффициент Фишера для гипотезы об адекватности i -ой ЛРМ при температуре T_j с ЧСС p_1 и p_2 на уровне значимости β
 l_{jk} количество измерений в точке ФП с МОВ t_{jk}
 m количество исследуемых температур
 m_0 теоретически возможная убыль массы навески
 m_{jk} убыль массы навески к МОВ t_{jk}
 n_j количество отсчетов времени при j -ой температуре
 p число степеней свободы
 R универсальная газовая постоянная (8.31 Дж/(моль К))
 $(r_{xy})_j^i$ коэффициент корреляции для i -ой ЛРМ при j -ой температуре
 σ_ϵ^* точечная оценка среднеквадратического отклонения экспериментальных значений ординат от ЛРМ
 $(\sigma_{jk}^*)^2$ точечная оценка ДВ в МОВ t_{jk}
 $(\sigma_{\max}^*)^2$ максимальное значение ДВ при данной температуре
 $(\sigma_{\min}^*)^2$ минимальное значение ДВ при данной температуре
 $(\sigma_y^2)_j^i$ дисперсия воспроизводимости,
 $(\sigma_R^2)_j^i$ дисперсия остаточная.
 $\sigma\left[(b_\gamma^*)_j^i\right]$ стандартная ошибка коэффициента $(b_\gamma^*)_j^i$
 $\sigma^*\left[(b_\gamma^*)_j^i\right]$ ТО стандартной ошибка коэффициента $(b_\gamma^*)_j^i$
 t текущее время
 t_β коэффициент Стьюдента
 t_{jk} k -ый МОВ при j -ой температуре
 $(t_r)_j^i$ показатель согласованности Стьюдента,
 $r^*\left((b_\gamma^*)_j^i\right)$ статистика для t -критерия Стьюдента
 T_j j -ая исследуемая температура
 x_{jk}^i обобщенная абсцисса
 $\frac{x_{jk}^i}{x_{jk}^i}$ среднее значение обобщенной абсциссы

y_{jk}^i	обобщенная ордината
y_{jk}^{i*}	обобщенная ордината линейной регрессии
\bar{y}_{jk}^i	среднее значение обобщенной ординаты

ПРИМЕЧАНИЯ К ТАБЛИЦАМ

В таблицах используются следующие сокращения:

ЗР	зона реакции
Степ	степенной закон
ЕА	уравнение Ерофеева—Авраами
Д	диффузионная зона
П	переходная зона

Коэффициенты Стьюдента и Фишера приводятся в соответствии с [28].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мельниченко Е.И. Фторидная переработка редкометалльных руд Дальнего Востока. Владивосток: Дальнаука. 2002.
2. Римкевич В.С., Пушкин А.А., Маловицкий Ю.Н., Еранская Т.Ю., Гиренко И.В. Физико-химические процессы фторидной переработки алюминиевых руд // Теорет. основы хим. технологии. 2010. Т. 44. № 6. С. 626. [Rimkevich V.S., Pushkin A.A., Malovitskii Yu.N., Eranskaya T.Yu., Girenko I.V. Physicochemical processes of the fluoride processing of aluminum ores // Theor. Found. Chem. Eng. 2010. V. 44. № 6. P. 844]
3. Макаров Д.В., Беляевский А.Г., Меньшиков Ю.П., Нестеров Д.П., Юсупов М.Ф. Исследование механизма и кинетики взаимодействия порошкового нефелина с гидродифторидом аммония // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. № 2. С. 177.
4. Андреев В.А., Буйновский А.С., Андреев А.А., Дьяченко А.Н. Обескремнивание топазового концентрата // Известия Томского политехнического университета. 2007. Т. 311. № 3. С. 30.
5. US Rusal хочет отказаться от импортного сырья – Ведомости (vedomosti.ru)
6. Фомина Е.Ю., Артемова О.С. Исследование возможности переработки золошлаковых отходов ТЭС металлургическими методами // ГИАБ. 2011. № 8. С. 273.
7. Кондратьев В.В., Немчинова Н.В., Иванов Н.А., Ершов В.А., Сысов И.А. Новые технологические решения по переработке отходов кремниевого и алюминиевого производств // Металлург. 2013. № 5. С. 92.
8. Лебедев В.В., Рубан В.А., Шпирт М.Я. Комплексное использование углей. М.: Недра, 1980. 387 с.
9. Сорокин А.П., Конюшок А.А. Распределение редких металлов и редкоземельных элементов в бурогольных месторождениях Верхнего и Среднего Приамурья // ДАН. 2018. № 6. С. 658–661.
10. Римкевич В.С., Пушкин А.А., Чарушова О.В. Комплексная переработка угольной золы ТЭЦ // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2015. № 6. С. 250.
11. 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. [Rimkevich V.S., Sorokin A.P., Pushkin A.A., Girenko I.V. Physicochemical analysis of distribution of useful components in waste in the thermal energy sector // J. mining science. 2020. № 3. P. 464]
12. Пушкин А.А., Римкевич В.С. Статистическая обработка экспериментов по кинетике химических реакций // Журн. успехи современного естествознания. 2020. № 3. С. 76.
13. Пушкин А.А., Римкевич В.С., Гиренко И.В. Кинетика фторидно-аммониевой переработки золы углей предприятий теплоэнергетики // Современные наукоемкие технологии. 2021. № 5. С. 114.
14. Гмурман В.Е. Теория вероятностей и математическая статистика: Учеб. пособие для вузов. 8-е изд., стер. М.: Высш. шк., 2002.
15. Колемаев В.А., Староверов С.В., Турундаевский В.Б. Теория вероятностей и математическая статистика. Учеб. пособие для экономических специальностей вузов. М.: Высш. шк., 1991.
16. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. М.: Химия, 1974.
17. Свиридова Т.В. Химия твердого тела. Топохимическая кинетика. Электронное учебное пособие. Минск, 2011.
18. Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия. С.-Пб.: АНО НПО “Профессионал”. 2004.
19. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики: Учеб. Пособие для университетов и химико-технологических вузов. 2-е изд., доп. М.: Высш. Шк., 1976.
20. Балдин К.В., Башлыков В.Н., Рукосуев А.В. Основы теории вероятностей и математической статистики. Учебник. 4-е издание. М.: Флинта. 2016. 489 с.
21. Балдин К.В., Башлыков В.Н., Рукосуев А.В. Теория вероятностей и математическая статистика. Учебник. 2-е изд. М.: Издательско-торговая корпорация “Дашков & К⁰”, 2014. 473 с.
22. Мельниченко Е.И., Этов Д.Г., Шека С.А., Крысенко Г.Ф. Способ переработки титансодержащего минерального сырья. RU2136771C1 Российский патент 1999 года по МПК C22B34/12 C22B1/02 C01G23/04.
23. Продан Е.А., Павлюченко М.М., Продан С.А. Закономерности топохимических реакций. Минск: Наука и техника. 1976.
24. Бочкарев В.В. Теория химико-технологических процессов органического синтеза. Гетерофазные и гетерогенно-каталитические реакции. Учебное пособие. Томск: Издательство ТПУ, 2005.
25. Евдокимов А.Н. Теория химико-технологических процессов органического синтеза. Ч. 1. Гетерофазные реакции. Учебное пособие. Санкт-Петербург, 2011.
26. Дукин А.Н., Пожидаев А.А. Самоучитель Visual Basic 2010. Санкт-Петербург: БХВ-Петербург. 2010.
27. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. 4-е изд., испр. М.: Высшая школа, 1999.
28. Статистические таблицы. URL: <https://math.semestr.ru/corel/table.php>.