

УДК 662.614.2

## ВЛИЯНИЕ ОКИСЛИТЕЛЯ НА ВОЗГОРАНИЕ УГЛЕЙ

© 2020 г. Д. В. Мирошниченко<sup>1,\*</sup>, В. Н. Назаров<sup>1,\*\*</sup>, Ю. В. Николайчук<sup>1,\*\*\*</sup><sup>1</sup> Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, 61002 Харьков, Украина

\*e-mail: dvmir79@gmail.com

\*\*e-mail: PIREN66@yandex.ru

\*\*\*e-mail: nik.yurij@mail.ru

Поступила в редакцию 30.05.2019 г.

После доработки 29.07.2019 г.

Принята к публикации 25.11.2019 г.

Предложены схемы возможных химических реакций взаимодействия органической массы углей с продуктами разложения нитрита натрия при определении температур возгорания неокисленного (восстановленного), исследуемого и окисленного угля согласно ДСТУ 7611:2014 “Уголь каменный. Метод определения окисленности и степени окисленности”. Проведены исследования по определению температуры возгорания 170 проб неокисленных углей различных типов Украины, РФ, Канады, Австралии, Чехии, Польши и Индонезии и дана оценка влияния состава, строения и свойств этих углей на величину температуры возгорания. Установлена тесная взаимосвязь температуры возгорания неокисленных углей с содержанием в них органического ( $C^{daf}$ ) и ароматического ( $C_{ар}$ ) углерода, структурным параметром  $\delta$ , характеризующим степень ненасыщенности структуры ОМУ, а также показателями отражения витринита ( $R_o$ ) и выхода летучих веществ ( $V^{daf}$ ).

Ключевые слова: уголь, температура возгорания неокисленного угля, математические уравнения, свойства углей

DOI: 10.31857/S0023117720020097

## ВВЕДЕНИЕ

Для определения склонности углей к окислению и самовоспламенению, а также для установления степени их окисленности были предложены лабораторные методы, которые базируются на различии физических и химических свойств окисленных и неокисленных углей. В настоящее время указанные показатели определяют согласно ДСТУ 7611:2014 “Уголь каменный. Метод определения окисленности и степени окисленности”. Сущность метода состоит в нагревании навески угля в смеси с твердым окислителем в приборе специальной конструкции. В качестве окислителя используют нитрит натрия или смесь его с нитратом калия. Требования, предъявляемые к окислителям, изложены в [1].

Образец испытуемого воздушно-сухого угля крупностью менее 0.15 мм в количестве 0.5 г смешивают с 0.25 г тщательно высушенного измельченного нитрита натрия и помещают в пробирку с газоотводной трубкой. Пробирку с реакционной смесью нагревают в электрической печи со скоростью 4.5–5°С/мин. По достижении определенной температуры в пробирке создаются условия для прохождения бурной реакции окисления, сопровождающейся взрывообразным выделением газов и резким повышением давления, а в отдельных случаях появлением пламени. Эту тем-

пературу отмечают и принимают за температуру воспламенения (возгорания) испытуемого угля. Опыт повторяют, за результат принимают среднее значение из двух опытов. При этом для определения температуры возгорания неокисленного (восстановленного) угля ( $t_{3в}$ ) смешивают 0.5 г угля с 0.25 г нитрита натрия и 0.0125 г бензидина; температуры возгорания испытуемого угля ( $t_3$ ) – 0.5 г угля с 0.25 г нитрита натрия; температуры возгорания окисленного угля ( $t_{3о}$ ) – 2.0 г угля предварительно обрабатывают 1.0 см<sup>3</sup> перекиси водорода, смесь выдерживают в течение 24 ч в темном месте до полного испарения окислителя. От сухого окисленного образца угля отбирают навеску массой 0.5 г и смешивают с 0.25 г нитрита натрия [1].

Механизм взаимодействия углей с окислителем нитритом натрия до настоящего времени еще не выяснен. В данной статье сделана попытка рассмотреть наиболее вероятные химические реакции, которые могут происходить с угольной загрузкой под воздействием окислителя и нагревания.

По современным научным представлениям, среднестатистическая элементарная структурная единица макромолекул витринитов углей разной степени метаморфизма (содержание углерода от 70.5 до 89.0%) гибридная, т.е. построена из арома-

тического ядра и связанных с ним в качестве боковых цепей гидроароматическими, гетероциклическими и алифатическими группами атомов. При этом как с боковыми цепями, так и с ядерной частью структурных единиц макромолекул веществ углей химически связаны те или иные кислородсодержащие функциональные группы [2, 14]. Для спекающихся каменных углей 24–28% кислорода витринитов приходится на гидроксильные группы, около 8% – на карбонильные группы и 11–13% – на карбоксильные. В сумме это составляет 43–49%, и такой кислород, по мнению ряда авторов, считается реакционноспособным в отличие от неакционноспособного, к которому относят кислород мостикового типа, а также его атомы, входящие в состав различных гетероциклических структур [1, 2, 14].

Анализ спектров ЯМР витринитов каменных углей показал наличие значительного количества мостиковых метиленовых групп, меньшего метиленовых групп и значительно меньшего алифатических группировок, содержащих третичные атомы углерода [6]. В ядерной части макромолекул как правило насчитывается от 2 до 5 ароматических колец различного строения [2, 14].

Большинство из перечисленных атомных группировок способно вступать в реакцию с продуктами разложения нитрита натрия. Наиболее

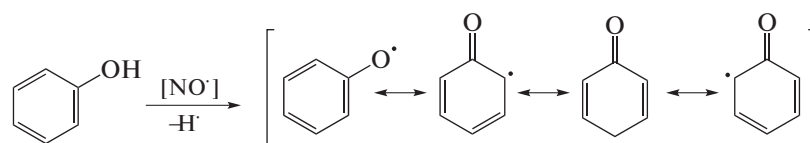
высокой реакционной способностью макромолекул витринитов углей обладают структуры фенолов. Способность фенолов углей легко окисляться отмечали многие исследователи [1, 2, 7, 10, 15]. Тронов – основатель фенольной теории окисления углей, считал, что “из всех изученных органических веществ первое место по активности при окислении занимают фенолы” [11]. С учетом этой позиции предложена следующая последовательность возможных химических реакций окисления углей под воздействием нитрита натрия, приводящая к их воспламенению.

Окислитель нитрит натрия плавится при температуре 271°C, а при дальнейшем нагревании разлагается, генерируя парамагнитные окислы азота [12], по схеме:



Появление в смеси с углем реакционноспособных свободных радикалов вызывает развитие процессов окисления продуктов термической деструкции угля, многие из которых протекают по цепному свободно-радикальному механизму [13, 15].

Атака радикалов окислителя начинается на фенольный гидроксил, что приводит к отрыву атомов водорода и образованию стабильных фенокси-радикалов [3]:

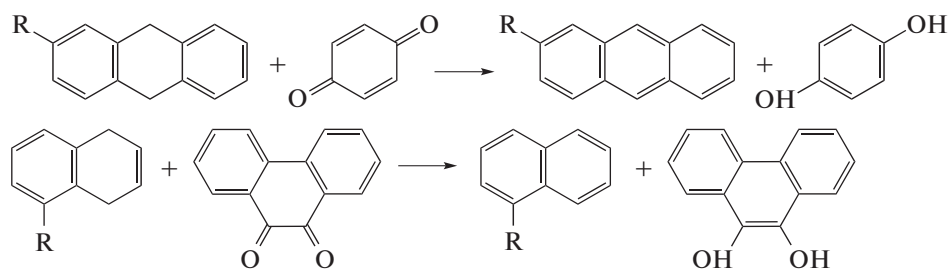


Последние могут легко димеризоваться, диспропорционировать, давать продукты замещения атомов водорода в ароматическом кольце и глубоко окисляться до двухатомных фенолов и хинонов [1, 3, 15].

По мнению авторов, наиболее важную роль на последующих стадиях процессов окисления и самоокисления углей играют образовавшиеся хиноны.

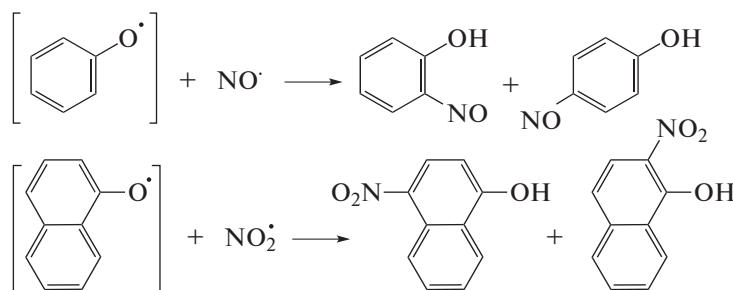
Последние, как известно, – продукты окисления фенолов, считаются сильными окислителями для некоторых классов органических соединений [3, 5]. Под воздействием хинонов особенно легко протекают реакции дегидрирования циклических углеводородов и переход их в ароматиче-

ские структуры, что является окислением. В литературе приведены значения окислительно-восстановительных потенциалов некоторых наиболее распространенных хинонов [5], анализ которых показывает, что подобные соединения с хиноидной структурой и высоким потенциалом вполне могут выступать в качестве окислителей для оставшейся неокисленной части макромолекул угля. Накопление хиноидных структур в элементарных единицах макромолекул витринитов скорее всего будет способствовать развитию процессов самоокисления:



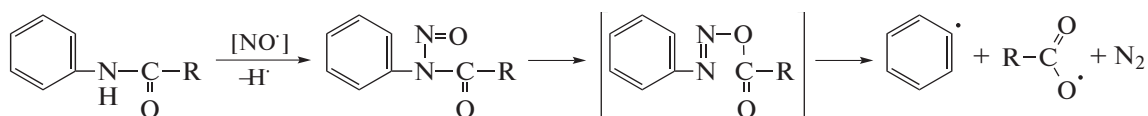
Ароматические ядра молекул фенолов также отличаются высокой реакционной способностью. Под влиянием электронов гидроксильных групп электронная плотность ароматических колец повышается, в результате чего облегчается прохождение

реакций с различными электрофильными частицами и радикалами, в том числе с парамагнитными окислами азота. При этом образуется смесь различных изомерных нитрозо- и нитросоединений согласно представленным схемам реакций:

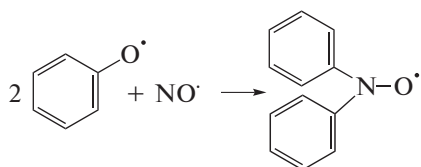


Продукты нитрования – ароматические нитросоединения, традиционно являются сильными окислителями, обладающими большим запасом химической энергии [1] и активно участвующими в реакциях дегидрирования и самоокисления угля.

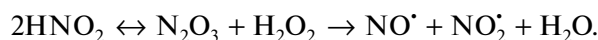
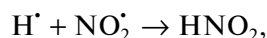
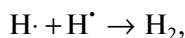
Подобные превращения возможны не только в конденсированных ароматических ядрах, но и в боковых алифатических структурах. Так, атака нитрозо-радикалов по вторичному атому азота может привести к появлению арильных радикалов [4]:



Сформировавшиеся арильные радикалы в свою очередь могут образовывать новые парамагнитные группировки, например дизамещенные нитроксильные радикалы:



Выделяющийся в реакциях атомарный водород может взаимодействовать между собой и с оксидами азота, что приводит к обрыву цепей отдельных реакций, однако накопившаяся азотистая кислота, как и нитрит натрия, в условиях опыта разлагается пополняя реакционную смесь новыми свободными радикалами:



Таким образом, повсеместное дегидрирование различных атомных группировок макромолекул угля под воздействием “своих” сформировавшихся окислителей – основа процесса самоокисления угля, который имеет циклический харак-

тер, так как сами окислители восстанавливаются при этом до первоначальных структур и становятся способными к новым процессам окисления.

Насколько интенсивно пройдут дальнейшие реакции самоокисления угля, закончится ли данный процесс воспламенением испытуемого образца зависит от температуры нагревания, химического строения и степени метаморфизма макромолекул угля, а также от соотношения скоростей экзотермических реакций окисления и отвода тепла в окружающее пространство [8, 9, 13]. Если скорость химических реакций будет существенно превышать скорость отвода тепла, то произойдет прогрессивное саморазогревание смеси, которое завершится тепловым самовоспламенением или взрывом [1, 7, 16].

Для определения температуры возгорания неокисленного (восстановленного) угля в реакционную смесь вместе с окислителем добавляют бензидин – типичный ароматический амин. Добавка бензидина, обладающего восстановительными свойствами, в опытах определения температуры возгорания неокисленного (восстановленного) угля сводится к нейтрализации действия избытка свободных радикалов в реакционной смеси, что позволяет получать значения температур возгора-

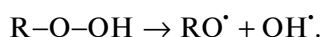
**Таблица 1.** Значения температур возгорания неокисленных углей разных марок

Марка	Температура возгорания неокисленного угля, $t_{зв}$ , °С
Г	320–340
Ж	350–360
К	365–370
ОС	375–380

ния, наиболее близкие к таковым для свежих неокисленных углей.

Для ускоренного окисления углей в лаборатории чаще всего используют перекись водорода или азотную кислоту. Доказано, что на первом этапе в результате воздействия указанных окислителей на поверхности угля формируются кислородсодержащие функциональные группы: карбоксильные и гидроксильные (фенольные и спиртовые) [17]. Более продолжительное действие окислителей приводит ко второму этапу окисления, при котором гидроксильные группы веществ угля образуют с окислителем гидропероксиды. Такие реакции с участием 30%-ной перекиси водорода протекают по схеме:  $R-OH + H_2O_2 \rightarrow R-O-O-H + H_2O$ , где R – углеродсодержащие вещества угля.

Гидропероксиды – неустойчивые соединения, при нагревании и в присутствии свободных радикалов легко разлагаются. Разложение обычно начинается гомолитическим разрывом связи O–O, которая наименее прочная в молекулах гидроперекисей. Энергия этой связи – 143 кДж/моль [18]:



Можно предположить, что бурное разложение гидропероксидов окисленного угля начинается под воздействием внесенного в него нитрита натрия (точнее продуктов его разложения), что вызывает цепные реакции окисления продуктов деструкции угля. Эти многочисленные экзотермические реакции приводят к выделению значительного количества тепла. Образец угля быстро разогревается, происходит его возгорание. Температура возгорания такого предварительно окисленного перекисью водорода угля, как правило, наиболее низкая.

Температура возгорания (воспламенения) – это наименьшая температура, при которой происходит резкое увеличение скорости экзотермических объемных реакций, приводящее к возникновению пламенного горения и/или взрыва. Такая температура требуется для достижения необходимой энергии активации реакции горения [19].

В работах [1, 8, 9, 13] показано, что важнейшим фактором, влияющим на температуру возгорания

**Таблица 2.** Технологические свойства исследованных проб углей

Значение	Технический анализ, %				Температура возгорания неокисленного угля, $t_{зв}$ , °С
	$W^a$	$A^d$	$S_t^d$	$V^{daf}$	
Максимальное	3.8	12.4	3.26	43.4	418
Минимальное	0.2	3.7	0,13	16.7	341
Среднее	1.4	8.4	0.83	30.0	384

неокисленных углей, является степень их метаморфизма.

Диапазон значений температур возгорания ( $t_{зв}$ ) неокисленных коксующихся углей, согласно работе [1], приведен в табл. 1.

Следует отметить, что предложенный в [1] диапазон изменения температур возгорания неокисленных углей имеет незаполненные интервалы на температурной шкале. Значения температур возгорания от 340 до 350, от 360 до 365, от 370 до 375°С не соответствуют ни одной марке угля, что может быть вызвано, недостаточным количеством исследованных проб углей. Кроме того, нет сведений о показателях качества марок углей в использованной автором классификации. Например, в каком диапазоне показателей отражения витринита, выхода летучих веществ или толщины пластического слоя находились исследованные угли каждой конкретной марки?

С учетом сказанного, а также внедрения метода определения окисленности в схему контроля качества углей на коксохимических производствах Украины были изучены факторы, влияющие на температуру возгорания неокисленных углей ( $t_{зв}$ ) на основе исследования углей различных типов.

Были исследованы 170 углей разных типов, в том числе: 50 проб углей Украины; 78 – РФ и 42 – дальнего зарубежья (США, Канада, Австралия, Чехия, Польша, Индонезия) [20–22].

В табл. 2–4 приведены максимальные, минимальные и средние значения показателей технологических свойств, петрографических характеристик, элементного состава и структурных параметров исследованных проб углей. Структурные параметры рассчитывали по формулам работ [20–22].

Для исследованной выборки рассчитывали коэффициенты парной корреляции между показателями свойств углей и величиной температуры возгорания  $t_{зв}$  (табл. 5).

Значимость коэффициентов корреляции  $r$  проверяли путем сравнения абсолютной величи-

**Таблица 3.** Петрографическая характеристика исследованных проб углей

Значение	Средний показатель отражения витринита, %	Петрографический состав (без учета минеральных примесей), %				
Максимальное	1.60	99	4	77	10	79
Минимальное	0.53	20	0	1	0	1
Среднее	1.04	71	1	26	2	27

**Таблица 4.** Элементный состав и структурные параметры исследованных проб углей

Значение	Элементный состав, %					Структурный параметр	
	$C^{daf}$	$H^{daf}$	$N^{daf}$	$S_t^d$	$O_d^{daf}$	$\delta$	$C_{ap}$ , %
Максимальное	91.19	6.42	2.99	3.26	10.75	10.42	35.19
Минимальное	80.79	4.64	0.85	0.13	1.31	7.62	14.30
Среднее	86.81	5.43	1.95	0.83	4.96	9.18	23.03

**Таблица 5.** Коэффициенты парной корреляции  $r$  и значения  $|r|\sqrt{n-1}$  исследованных взаимосвязей

Показатель	$V^{daf}$ , %	$V_t$ , %	$\Sigma OK$ , %	$R_0$ , %	$C^{daf}$ , %	$H^{daf}$ , %	$O_d^{daf}$ , %	$\delta$	$C_{ap}$ , %
$r$	-0.915	-0.389	0.410	0.917	0.914	-0.637	-0.113	0.880	0.910
$ r \sqrt{n-1}$	10.763	3.827	4.051	7.878	10.901	6.106	1.218	9.949	7.974

ны произведения  $|r|\sqrt{n-1}$  с его критическим значением ( $H$ ) при заданной надежности вывода ( $P$ ) [23]. Критическое значение  $H$  при вероятности  $P = 0.999$  для 170 проб составляет 3.291.

В табл. 5 показаны значения коэффициентов корреляции  $r$  и указанного произведения  $|r|\sqrt{n-1}$  для каждой изученной взаимосвязи. Как видно из приведенных данных, наибольшие значения коэффициентов корреляции ( $r = 0.88-0.915$ ) установлены между температурой возгорания и показателями  $C^{daf}$ ,  $C_{ap}$ ,  $\delta$ ,  $R_0$ ,  $V^{daf}$ , характеризующими состав, строение и свойства органической массы угля (ОМУ). Для указанных взаимосвязей характерны также максимальные значения произведения  $|r|\sqrt{n-1}$ , что свидетельствует об их высокой надежности.

На рис. 1–5 приведены графические зависимости температуры возгорания  $t_{зв}$  от основных показателей свойств углей. Анализируя графические зависимости, можно констатировать, что они носят линейный характер.

В табл. 6 приведены математические уравнения (1)–(5) и статистическая оценка зависимостей температуры возгорания от исследованных показателей свойств углей. Анализ полученных уравнений и их статистической оценки показывает, что изученные взаимосвязи характеризуются

высокими коэффициентами корреляции (0.88–0.92) и детерминации (77.4–84.2%).

Исходя из показателей, с которыми закоррелирована величина  $t_{зв}$ , можно сделать вывод, что последняя является параметром, зависящим от содержания углерода и степени упорядоченности структуры органической массы неокисленного угля. Повышение ее абсолютной величины связано с ростом в угле содержания общего ( $C^{daf}$ ) и ароматического ( $C_{ap}$ ) углерода, а также степени ненасыщенности ( $\delta$ ) его структуры.

Величина температуры возгорания также возрастает с ростом величины показателя отражения витринита и снижением выхода летучих веществ угля.

По разработанным математическим уравнениям (1) и (2) были рассчитаны значения температур возгорания коксующихся углей разных марок в рамках вновь введенного в Украине ДСТУ 3472:2015 “Угли бурые, каменные и антрацит. Классификация”. В табл. 7 приведены расчетные значения температур возгорания, а также их интервалы для марок и групп коксующихся углей.

В отличие от приведенной табл. 1 градации температуры возгорания неокисленных коксующихся углей в зависимости от их марочной принадлежности, в табл. 7 дополнительно приведены значения показателей качества ( $R_0$  и  $V^{daf}$ ) угля каждой марки или группы, а также ликвидирован-

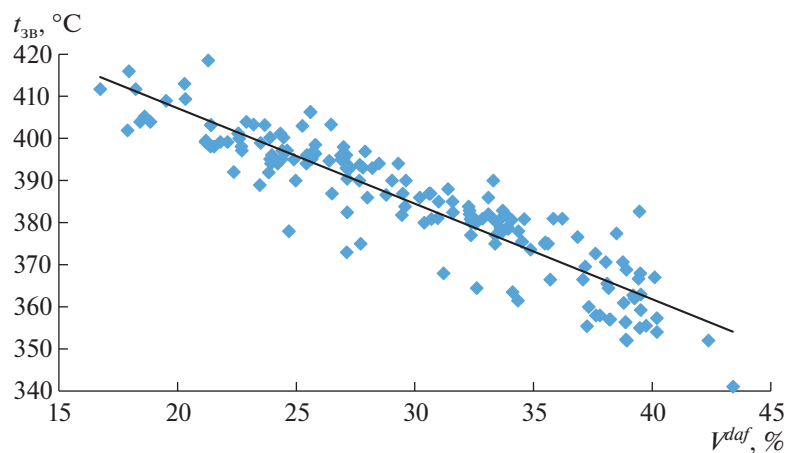


Рис. 1. Зависимость  $t_{3B}$  от  $V^{daf}$ .

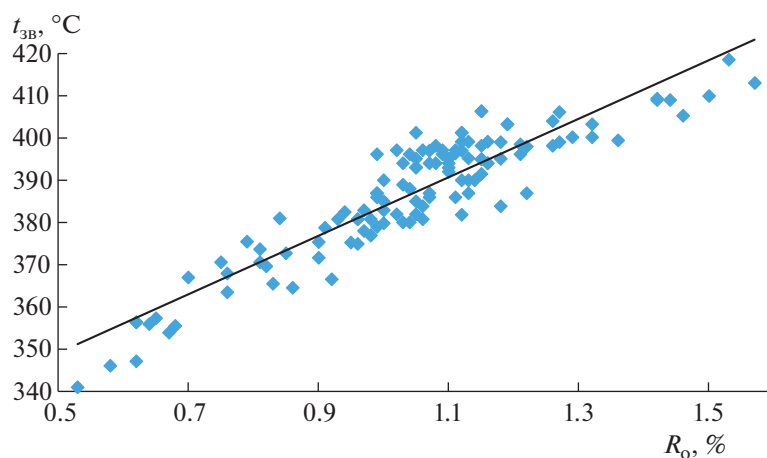


Рис. 2. Зависимость  $t_{3B}$  от  $R_0$ .

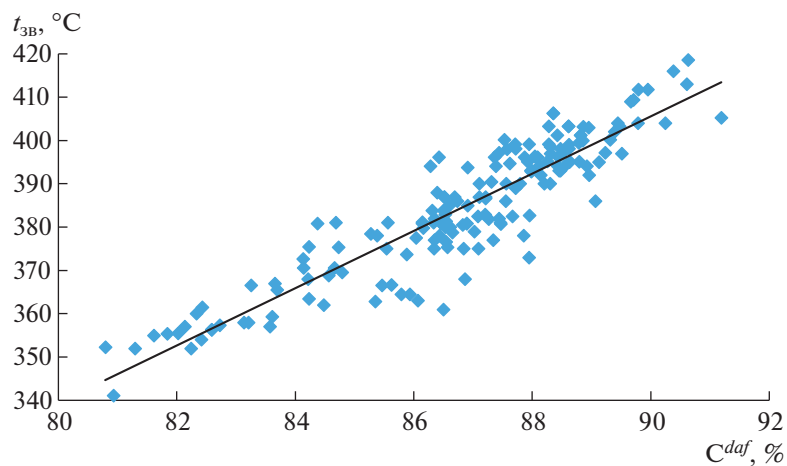
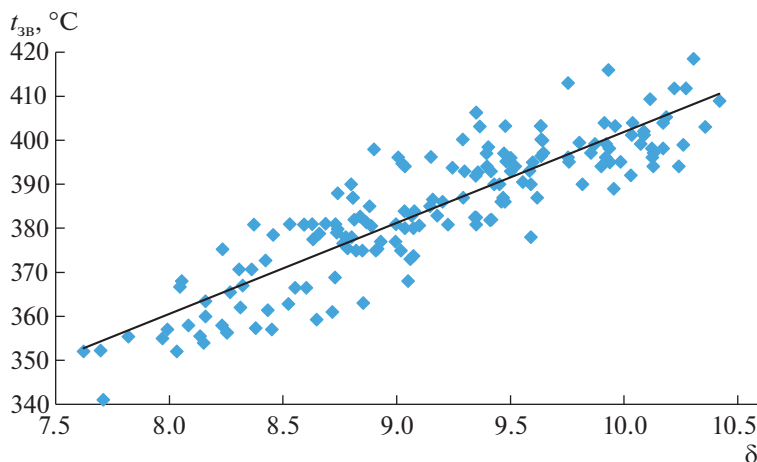
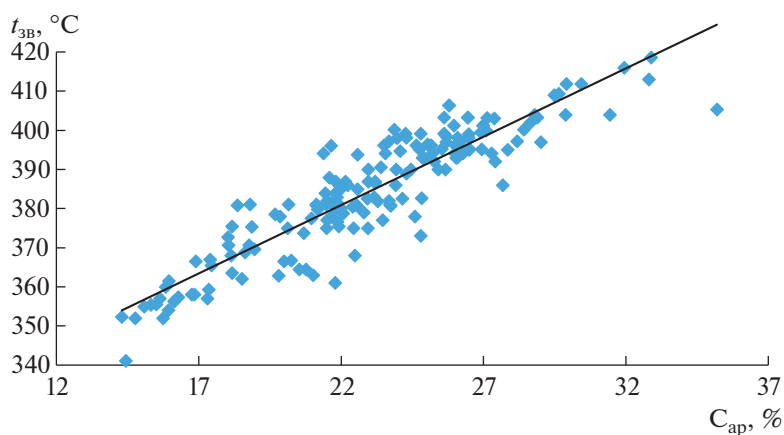


Рис. 3. Зависимость  $t_{3B}$  от  $C^{daf}$ .

Рис. 4. Зависимость  $t_{зв}$  от  $\delta$ .Рис. 5. Зависимость  $t_{зв}$  от  $C_{ар}$ .

ны “пробелы” в значениях температур возгорания между отдельными марками и группами каменных углей во всем температурном диапазоне.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

впервые комплексно проанализированы и показаны схемы возможных химических реакций взаимодействия вещества угля с продуктами разложения нитрита натрия в процессе определения температуры возгорания угля;

установлено что величина  $t_{зв}$  – технологический параметр, зависящий от состава и степени упорядочения органической массы неокисленного угля. Повышение величины температуры возгорания вызвано ростом в угле содержания общего ( $C^{daf}$ ) и ароматического ( $C_{ар}$ ) углерода, а также степени ненасыщенности ( $\delta$ ) его структуры. Соответственно, увеличение выхода летучих веществ и снижение показателя отражения витри-

нита приводит к снижению температуры его возгорания;

рассчитаны значения температур возгорания коксующихся углей отдельных марок и групп в

Таблица 6. Математические уравнения и их статистическая оценка

Номер уравнения	Вид уравнения	Статистическая оценка*	
		$r$	$D$ , %
(1)	$t_{зв} = -2.2691V^{daf} + 452.59$	0.91	83.7
(2)	$t_{зв} = 69.31R_o + 314.47$	0.92	84.2
(3)	$t_{зв} = 6.6134C^{daf} - 189.63$	0.91	83.7
(4)	$t_{зв} = 20.673\delta + 195.16$	0.88	77.4
(5)	$t_{зв} = 3.4929C_{ар} + 304.04$	0.91	82.7

\* Величина  $r$  – коэффициент парной корреляции;  $D$  – коэффициент детерминации.

Таблица 7. Значения температур возгорания марок и групп коксующихся углей в рамках ДСТУ 3472:2015

Марка угля	Обозначение		Показатель отражения витринита, $R_o$ , %	Выход летучих веществ, $V_{daf}$ , %	Температура возгорания, $t_{зв}$ , °C		
	марка	группа			по (2)	по (1)	объединенный интервал
Газовый	Г	Г1	0.60–0.69	38–44	356–362	353–366	353–366
		Г2	0.70–0.79	36–42	363–369	357–371	357–371
Газовый жирный отощенный	ГЖО		0.80–0.89	33–39	370–376	364–378	364–378
Газовый жирный	ГЖ		0.80–0.89	33–38	370–376	366–378	366–378
Жирный	Ж		0.90–1.19	28–36	377–397	371–389	371–397
Коксовый	К	К1	1.04–1.19	28–30	387–397	385–389	385–397
		К2	1.20–1.49	18–28	398–418	389–412	389–418
Отощенный спекающийся	ОС		1.50–1.69	14–22	418–432	403–421	403–432

рамках ДСТУ 3472:2015 “Уголь каменный. Метод определения окисленности и степени окисленности”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Веселовский В.С.* Химическая природа горючих ископаемых. М.: АН СССР, 1955. 424 с.
2. *Нестеренко Л.Л., Бирюков Ю. В., Лебедев В.А.* Основы химии и физики горючих ископаемых. Киев: Вища шк., 1987. 360 с.
3. *Робертс Дж., Касерио М.* Основы органической химии. М.: Мир, 1968. Т. 2. 550 с.
4. *Кери Ф., Сандберг Р.* Углубленный курс органической химии. М.: Химия, 1981. Т. 1. 520 с.
5. *Лейрд Т.* Хиноны. Общая органическая химия. Кислородсодержащие соединения. М.: Химия, 1982. Т. 2. 856 с.
6. *Глуценко И.М.* Теоретические основы технологии горючих ископаемых. М.: Metallurgia, 1990. 296 с.
7. *Кучер Р.В., Бутузова Л.Ф., Компанец В.А.* Структура ископаемых углей и их способность к окислению. Киев: Наук. думка, 1980. 168 с.
8. *Butuzova L., Krzton A., Saranchuk V., et al.* // Fuel. 1994. V. 73. P. 945.
9. *Бутакова В.И., Попова В.К., Посохов Ю.М., Кузнецова Н.П.* // Кокс и химия. 2013. № 7. С. 2 [Coke and Chemistry. 2013. V. 56. № 7. P. 225. DOI: 10.3103/S1068364X13070028].
10. *Тронов Б.В.* О механизме окисления каменного угля кислородом воздуха // Изв. Томского индустриального ин-та, 1940. Т. 60. Вып. 3. С. 11.
11. *Тронов Б.В.* // ЖПХ. 1940. Т. 13. № 7. С. 1053.
12. *Девис Д., Перрет М.* Свободные радикалы в органическом синтезе. М.: Мир, 1980. 206 с.
13. *Саранчук В.И., Ошовский В.В., Власов Г.А.* Физико-химические основы переработки горючих ископаемых. ДонГТУ. Східний видавничий дім, 2001. 304 с.
14. *Улановский М.Л.* // Кокс и химия. 2012. № 7. С. 5 [Coke and Chemistry. 2012. V. 55. № 7. P. 256. DOI: 10.3103/S1068364X12070095]
15. *Саранчук В.И., Русчев Д., Семенов В.К.* Окисление и самовозгорание твердого топлива. Киев: Наук. думка, 1994. 264 с.
16. *Rosema H., Guan H.* // Fuel. 2001. V. 80. P. 7.
17. *Кузин Н.А.* // Адсорбция и адсорбенты. 1974. № 2. С. 10.
18. *Нейланд О.Я.* Органическая химия. М.: Высш. шк., 1990. 752 с.
19. *Корольченко А.Я., Корольченко А.А.* Пожаро-взрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. М.: Асс. “Пожнаука”, 2004. Ч. 1. 713 с.
20. *Головко М.Б., Дроздник И.Д., Мирошниченко Д.В., Кафтан Ю.С.* // Кокс и химия. 2012. № 6. С. 9 [Coke and Chemistry. 2012. V. 55. № 6. P. 204. DOI: 10.3103/S1068364X12060038]
21. *Мирошниченко Д.В., Головко М.Б.* // Кокс и химия. 2014. № 3. С. 32 [Coke and Chemistry. 2014. V. 57. № 3. P. 117. DOI: 10.3103/S1068364X14030041]
22. *Мирошниченко Д.В.* // Кокс и химия. 2003. № 4. С. 3–7.
23. *Румшинский Л.З.* Математическая обработка результатов эксперимента: справочное пособие. М.: Наука, 1971. 192 с.