

О.В. КОЖУРА, канд. хім. наук, **Б.І. МЕЛЬНИКОВ**, канд. техн. наук,
А.В. ДЕРІМОВА, **А. Г. МАНДРИКА**, ДВНЗ УДХТУ,
м. Дніпропетровськ, Україна

РОЗРАХУНОК ТЕРМОДИНАМІЧНОЇ РІВНОВАГИ СИСТЕМИ $\text{Fe}^{3+}/\text{H}^+/\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-/\text{H}_2\text{O}/\text{NO}$

Для розрахунку фазової рівноваги закритої багатофазної системи $\text{Fe}^{3+}/\text{H}^+/\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-/\text{H}_2\text{O}/\text{NO}$ була створена термодинамічна модель, яка відтворює властивості технологічних розчинів та газової фази, що контактує з ними, за умов процесу абсорбції NO ($T = 273 - 323$ К, $C_{\text{Fe}^{3+}} = 0,5$ моль/дм³, $C_{\text{NOg}} = 0,05$ моль/дм³, $P = 10^5$ Па). Термодинамічна модель параметризована на підставі чисельних літературних даних і точно відтворює параметри подібних багатокомпонентних систем.

A thermodynamic model has been developed for calculating phase equilibria of multiphase closed system $\text{Fe}^{3+}/\text{H}^+/\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-/\text{H}_2\text{O}/\text{NO}$. The model has been designed to reproduce the properties of process liquors and the corresponding vapor phases at NO absorption process conditions ($T = 273 - 323$ K, $C_{\text{Fe}^{3+}} = 0,5$ mol/dm³, $C_{\text{NOg}} = 0,05$ mol/dm³, $P = 10^5$ Pa). The model has been parameterized using a combination of an extensive literature database. The thermodynamic model accurately reproduces literature data for similar multicomponent systems.

Значну частку в загальному обсязі виробництва у галузі хімічної технології займають промислові процеси, пов'язані з утворенням оксидів азоту. В газових викидах багатьох виробництв ці високотоксичні сполуки містяться у порівняно невеликих кількостях і з концентрацією, що змінюється в широких межах (від 0,1 % до 10 %). При цьому, як у випадку утворення оксидів азоту у якості побічних продуктів, так і у разі їх цілеспрямованого одержання, виникає проблема утилізації оксидів азоту. Проте, не зважаючи на порівняно високу їх цінність як джерела зв'язаного азоту і великі капітальні витрати підприємств на знезараження викидів, у більшості випадках утилізація оксидів азоту звичайними методами у азотну кислоту є недоцільною. З цих причин для промисловості є актуальною розробка простих і компактних методів утилізації таких окислів в продукти зв'язаного азоту.

Для зв'язування та концентрування оксидів азоту С. Н. Ганзом [1] свого часу було запропоновано використовувати розчини FeCl_2 та FeSO_4 . На даний час в рамках вирішення проблеми очищення димних газів енергетичних установок широко використовуються технології знезараження оксидів азоту з використанням водних розчинів комплексних солей феруму (II). Такі проце-

си характеризуються високою ефективністю вилучення та у ряді випадків дозволяють накопичувати у абсорбенті сполуки зв'язаного азоту.

В системах на основі FeCl_2 та хлоридів лужних металів при використанні електрохімічних методів для регенерації абсорбенту в якості продуктів утилізації утворюються солі азотної кислоти, які доцільно виводити із системи у вигляді калійної селітри.

На виході зі стадії абсорбції у таких процесах розчини електролітів складають багатофазну систему, яка може містити залишки NO та хлористий нітрозил. Наявність останнього навіть у невеликих кількостях є небажаною по причині високої токсичності. З іншого боку, хлористий нітрозил, особливо вологий, є надзвичайно корозійним для більшості металів. Тому присутність його в абсорбційній системі вимагає прийняття додаткових заходів для захисту устаткування.

Максимально можливий вміст хлористого нітрозилу на виході з абсорберу як в технологічних розчинах, так і у газовій фазі, що контактує з ними, можна оцінити на підставі аналізу відомих термодинамічних та експериментальних даних закритої багатофазної системи $\text{Fe}^{3+}/\text{H}^+/\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-/\text{H}_2\text{O}/\text{NO}$.

Математична модель. Вирішення задачі термодинамічної рівноваги здійснювалося методом мінімізації термодинамічного потенціалу Гіббса шляхом розв'язання систем алгебричних нелінійних рівнянь, побудованих за законом діючих мас (метод констант рівноваги).

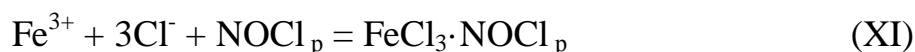
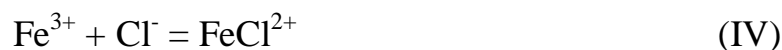
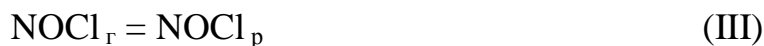
За рахунок коефіцієнтів активності, розрахованих по методу Дебая-Гюккеля у третьому наближенні, теорія враховує ефекти сольватації, комплексоутворення або асоціації, коротких (причому враховується взаємодія нейтрально заряджених часток) взаємодій, зміни концентрації і температури у водних розчинах електролітів з помірною іонною силою.

При плануванні розрахунку термодинамічної рівноваги досліджуваної системи і визначення впливу концентрацій іонів H^+ , Cl^- і NO_3^- на рівновагу використовувався центральний композиційний ротатабельний план.

Для виявлення міри впливу іонів Fe^{3+} і величини іонної сили розчину на рівноважний склад досліджувана система була також розглянута в умовах відсутності іонів Fe^{3+} .

Основні положення. В літературі представлено багато даних стосовно реакцій, що можуть протікати в досліджуваній системі, проте за для спро-

щення розв'язання задачі термодинамічної рівноваги у якості основних було обрано одинадцять кінетично незалежних реакцій, а саме:



З урахуванням розчинності компонентів та з огляду на робочі концентраційні умови процесу синтезу калійної селітри були обрані наступні початкові концентрації речовин: $C_0(\text{Fe}^{3+}) = 0,5$ моль/кг, $C_0(\text{Cl}^-) = 1 \div 3$ моль/кг, $C_0(\text{NO}_3^-) = 2 \div 4$ моль/кг, $C_0(\text{H}^+) = 0,5 \div 2,5$ моль/кг, $C_0(\text{NO}_r) = 0,05$ моль/л.

Залежність константи рівноваги від температури розраховувалась відповідно до рівняння:

$$\ln K_j = \frac{-\Delta G_{T,j}}{R \cdot T} \quad (1)$$

Величина енергії Гіббса j -ї реакції при температурі T приблизно визначалась за рівнянням:

$$\Delta G_{T,j} = \Delta G_{r,j}^0 \frac{T}{T_r} - \frac{T \cdot (T - T_r)}{T_r^2} \Delta H_r^0 \quad (2)$$

де $\Delta G_{r,j}^0$ – вільна енергія Гіббса j -ї реакції при стандартній температурі T_r , Дж/моль; ΔH_r^0 – стандартна ентальпія хімічної реакції, Дж/моль; T – температура, К.

Енергії Гіббса і теплоти утворення речовин, що беруть участь в реакціях, були взяті з роботи [2] і приведені в табл. 1.

Значення розрахованих за рівнянням (1) констант реакцій (I – III), а також величини констант рівноваги реакцій (IV – XI) [3] вказані в табл. 2.

Таблиця 1

Термодинамічні властивості реагентів і продуктів в реакціях (I – III)

Речовина	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	ΔH_{298}^0 , кДж/моль
H ⁺	0	0
NO ₃ ⁻	-108,74	-205,0
Cl ⁻	-131,228	-167,159
NOCl _ж	67,16	20,138
H ₂ O	-241,294	-287,718
NO _ж	102,133	78,819
NOCl _г	66,096	51,714
NO _г	86,6	90,291

Таблиця 2

Константи рівноваги реакцій (I – XI)

Реакція	K ₂₉₈	K ₃₂₃
(I)	$1,03 \cdot 10^{-3}$	$3,23 \cdot 10^{-3}$
(II)	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
(III)	0,65	0,22
(IV)	26,3	47,86
(V)	95,5	190,5
(VI)	5,25	20,89
(VIII)	$6,6 \cdot 10^{-3}$	$19,5 \cdot 10^{-3}$
(IX)	$1,7 \cdot 10^6 \cdot \gamma_{H^+} \cdot \gamma_{Cl^-}$	$2,8 \cdot 10^5 \cdot \gamma_{H^+} \cdot \gamma_{Cl^-}$
(X)	$15,4 \cdot \gamma_{H^+} \cdot \gamma_{NO_3^-}$	$1,665 \cdot \gamma_{H^+} \cdot \gamma_{NO_3^-}$

Коефіцієнти активності розраховувалися за рівнянням (3):

$$\lg(\gamma_i) = \frac{-A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + a_i \cdot B \cdot \sqrt{I}} + B^* \cdot \sqrt{I} \quad (3)$$

де z_i – заряд i -го іона; I – іонна сила розчину; A , B і B^* – константи, які залежать від температури; a_i – ефективний діаметр гідратованого i -го іона; $B \cdot \sqrt{I}$ – відображає поправку на короткі взаємодії.

Величини констант рівняння Дебая-Хюккеля (3) представлені в табл. 3 [4, 5].

Таблиця 3

Значення констант рівняння Дебая-Хюккеля

Т, К	A , (кг·моль ⁻¹) ^{1/2}	$B \cdot 10^{-10}$, кг ^{1/2} ·моль ^{-1/2} ·м ⁻¹	B^* , кг·моль ⁻¹
273	0,509	0,3284	0,0410
323	0,534	0,3326	0,0430

Для розрахунку рівноважного складу при всіх початкових умовах було прийнято значення множника $a_i \cdot B$ рівним 1,5 кг^{1/2}·моль^{-1/2} [6], осмотичний коефіцієнт розчину рівним $\Phi = 1,1$.

Коефіцієнт активності води в розчинах електролітів розраховувався за рівнянням:

$$\lg(\gamma_{H_2O}) = \frac{-\Phi \cdot \sum_i x_i}{\ln(10) \cdot 55,51} \quad (4)$$

де Φ – осмотичний коефіцієнт розчину; x_i – концентрація i -го іона, моль/кг.

Матеріальний баланс по Fe^{3+} , Cl^- і NO має наступний вигляд (5):

$$\begin{aligned} C_0(Fe^{3+}) &= C(Fe^{3+}) + C(FeCl^{2+}) + C(FeCl_2^+) + C(FeCl_{3p}) + C(Fe(OH)^{2+}) \\ C_0(Cl) &= C(Cl^-) + C(FeCl^{2+}) + 2 \cdot C(FeCl_2^+) + 3 \cdot C(FeCl_{3p}) + C(NOCl_p) + C(NOCl_2) \\ C_0(NO_2) &= C(NO_p) + C(NO_2) + \frac{2}{3} \cdot C(NOCl_p) + \frac{2}{3} \cdot C(NOCl_2) \end{aligned} \quad (5)$$

де C_i – рівноважна концентрація A_i речовини, моль/кг.

На підставі матеріального балансу (5) складено дві системи рівнянь, в одній з яких рівноважні концентрації NO виражені через рівноважну концен-

трацію NOCl у газовій фазі, а в другій – через рівноважну концентрацію NOCl у рідкій фазі.

Нехай $C(\text{Fe}^{3+}) = x$, $C(\text{Cl}^-) = y$, $C(\text{NOCl}_2) = z$, тоді після підстановки констант рівноваги і алгебричних перетворень маємо систему з трьох рівнянь з трьома невідомими x , y і z (6).

$$C_0(\text{Fe}^{3+}) - x \cdot \left(1 + \frac{K_{IV}}{K_{IV\gamma}} \cdot y + \frac{K_V}{K_{V\gamma}} \cdot y^2 + \frac{K_{VI}}{K_{VI\gamma}} \cdot y^3 + \frac{K_{VII}}{K_{VII\gamma}} \cdot \frac{C(\text{H}_2\text{O})}{C(\text{H}^+)}\right) = 0;$$

$$C_0(\text{Cl}^-) - y - x \cdot \left(\frac{K_{IV}}{K_{IV\gamma}} \cdot y + 2 \cdot \frac{K_V}{K_{V\gamma}} \cdot y^2 + 3 \cdot \frac{K_{VI}}{K_{VI\gamma}} \cdot y^3\right) - z \cdot \left(1 + \frac{R \cdot T \cdot K_{III}}{K_{III\gamma}}\right) = 0;$$

$$C_0(\text{NO}_2) - \sqrt{\left(\frac{z \cdot R \cdot T \cdot K_{III}}{K_{III\gamma}}\right)^3 \cdot \frac{K_{I\gamma}}{y^3 K_{OI}}} \cdot \left(1 + \frac{K_{II\gamma}}{R \cdot T \cdot K_{II}}\right) - \frac{2}{3} z \cdot \left(1 + \frac{R \cdot T \cdot K_{III}}{K_{III\gamma}}\right) = 0. \quad (6)$$

де $K_{OI} = K_I \cdot \frac{[\text{NO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$, K_n – константи рівноваги реакцій (I – VI, VIII);

$K_{n\gamma}$ – константа рівноваги n -ої реакції, виражена через коефіцієнти активності; T – температура в хімічній системі, К; R – універсальна газова постійна, $R = 8,3145$ Дж/моль.

Нехай $C(\text{Fe}^{3+}) = x$, $C(\text{Cl}^-) = y$, $C(\text{NOCl}_p) = z$. Після підстановки констант рівноваги і алгебричних перетворень маємо систему з трьох рівнянь з трьома невідомими x , y і z (7).

$$C_0(\text{Fe}^{3+}) - x \cdot \left(1 + \frac{K_{IV}}{K_{IV\gamma}} \cdot y + \frac{K_V}{K_{V\gamma}} \cdot y^2 + \frac{K_{VI}}{K_{VI\gamma}} \cdot y^3 + \frac{K_{VII}}{K_{VII\gamma}} \cdot \frac{C(\text{H}_2\text{O})}{C(\text{H}^+)}\right) = 0;$$

$$C_0(\text{Cl}^-) - y - x \cdot \left(\frac{K_{IV}}{K_{IV\gamma}} \cdot y + 2 \cdot \frac{K_V}{K_{V\gamma}} \cdot y^2 + 3 \cdot \frac{K_{VI}}{K_{VI\gamma}} \cdot y^3\right) - z \cdot \left(1 + \frac{K_{III\gamma}}{R \cdot T \cdot K_{III}}\right) = 0;$$

$$C_0(\text{NO}_2) - \sqrt{\frac{z^3 \cdot K_{I\gamma}}{y^3 \cdot K_{OI}}} \cdot \left(1 + \frac{K_{II\gamma}}{R \cdot T \cdot K_{II}}\right) - \frac{2}{3} z \cdot \left(1 + \frac{K_{III\gamma}}{R \cdot T \cdot K_{III}}\right) = 0. \quad (7)$$

Рівняння для розрахунку рівноважних концентрацій $C(\text{NO}_p)$ і $C(\text{NO}_2)$, отримані на основі матеріального балансу (5), мають наступний вигляд:

$$C(NO_p) = \left[C_0(NO_2) - \frac{2}{3} \cdot (C(NOCl_p) + C(NOCl_2)) \right] \cdot \left(1 + \frac{K_{II\gamma}}{R \cdot T \cdot K_{II}} \right)^{-1} \quad (8)$$

$$C(NO_2) = \left[C_0(NO_2) - \frac{2}{3} \cdot (C(NOCl_p) + C(NOCl_2)) \right] \cdot \left(1 + \frac{R \cdot T \cdot K_{II}}{K_{II\gamma}} \right)^{-1} \quad (9)$$

При відсутності заліза в системі матеріальний баланс, складений по Cl⁻ і NO, є наступним (10):

$$C_0(Cl) = C(Cl) + C(NOCl_p) + C(NOCl_2)$$

$$C_0(NO_2) = C(NO_p) + C(NO_2) + \frac{2}{3} \cdot C(NOCl_p) + \frac{2}{3} \cdot C(NOCl_2) \quad (10)$$

При $C(Cl) = y$, $C(NOCl_2) = z$, а також після підстановки констант рівноваги та відповідних алгебричних перетворень отримана система з двох рівнянь з двома невідомими y і z (11).

$$C_0(Cl) - y - z \cdot \left(1 + \frac{R \cdot T \cdot K_{III}}{K_{III\gamma}} \right) = 0;$$

$$C_0(NO_2) - \sqrt{\left(\frac{z \cdot R \cdot T \cdot K_{III}}{K_{III\gamma}} \right)^3 \cdot \frac{K_{I\gamma}}{y^3 K_{OI}}} \cdot \left(1 + \frac{K_{II\gamma}}{R \cdot T \cdot K_{II}} \right) - \frac{2}{3} z \cdot \left(1 + \frac{R \cdot T \cdot K_{III}}{K_{III\gamma}} \right) = 0. \quad (11)$$

Розв'язання систем нелінійних рівнянь (6, 7, 11) і рівнянь (8, 9) для всіх комбінацій вихідного складу компонентів при температурах 298 і 323 К здійснювалося методом Ньютона.

Обговорення результатів. Аналіз планів експериментів проводився методом найменших квадратів. В результаті термодинамічного моделювання були отримані трьохвимірні графіки, що відображають вплив різних параметрів на рівноважний склад досліджуваної системи. А саме, було виявлено, що при збільшенні концентрації іонів Cl⁻, NO₃⁻ та H⁺ в розчині концентрація нітрозил хлориду в газовій фазі змінюється нерівномірно. В області низької кислотності при температурі 298 °С спостерігається слабка нелінійна залежність концентрації нітрозил хлориду в газовій фазі від концентрації іонів Cl⁻ та NO₃⁻, яка проходить через мінімум функції відгуку (рис. 1 та рис. 2).

Зі збільшенням температури розчину до 50 °С не лінійність поверхні відгуку стає більш вираженою. З іншого боку, при збільшенні концентрації іонів Cl^- та NO_3^- ця нелінійна ділянка зменшується.

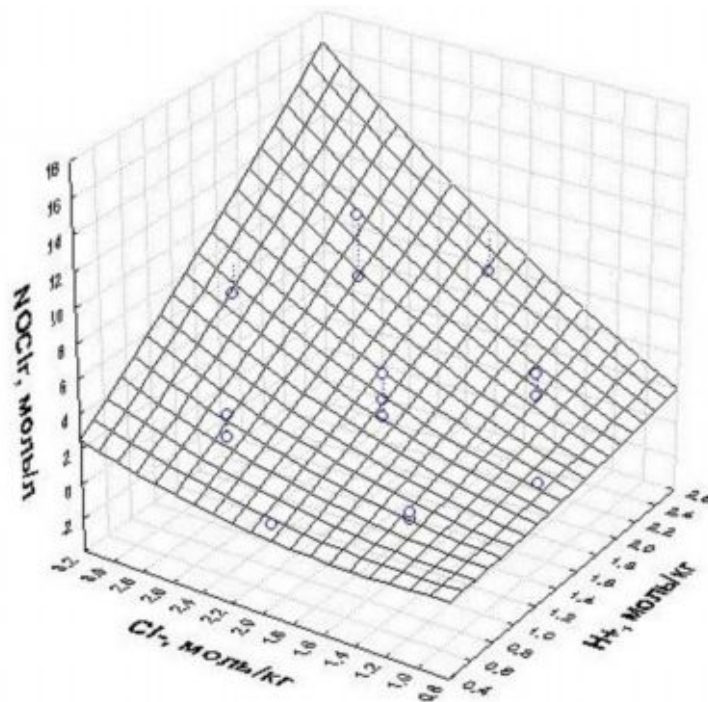


Рис. 1. Залежність концентрації $C(\text{NOCl}_2) \cdot 10^6$ (моль/л) від кількості іонів H^+ та Cl^- у системі $\text{Fe}^{3+}/\text{H}^+/\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-/\text{H}_2\text{O}/\text{NO}$ (моль/кг) при температурі 298 К і концентрації NO_3^- , яка дорівнює 3,6 моль/кг

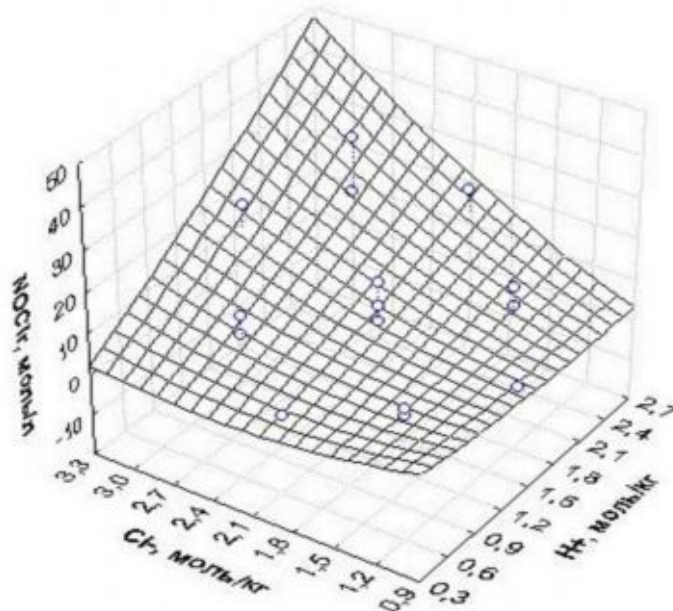


Рис. 2. Залежність концентрації $C(\text{NOCl}_2) \cdot 10^6$ (моль/л) від кількості іонів H^+ та Cl^- у системі $\text{Fe}^{3+}/\text{H}^+/\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-/\text{H}_2\text{O}/\text{NO}$ (моль/кг) при температурі 323 К і концентрації NO_3^- , яка дорівнює 2,4 моль/кг

Вплив іонів Cl^- , NO_3^- та H^+ можна пояснити особливостями розчинності NO_x в даній системі (рис. 3)

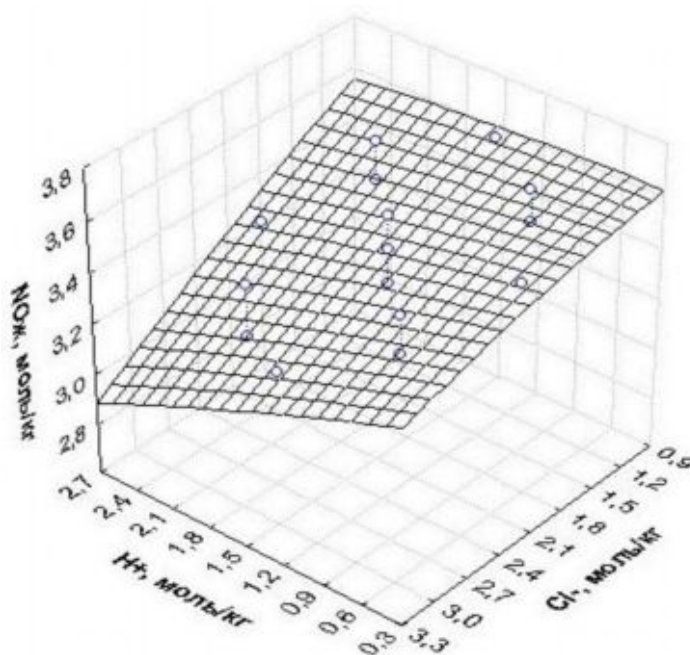


Рис. 3. Залежність концентрації $C(\text{NO}_{ж}) \cdot 10^2$ (моль/кг) від кількості іонів H^+ та Cl^- у системі $\text{Fe}^{3+}/\text{H}^+/\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-/\text{H}_2\text{O}/\text{NO}$ (моль/кг) при температурі 298 К і концентрації NO_3^- , яка дорівнює 3,0 моль/кг

В області високих концентрацій залежність зміни концентрації нітрозил хлориду в газовій фазі від концентрації іонів Cl^- , NO_3^- та H^+ у розчині при температурі 25 °С, як і при температурі 50 °С, має характер, наближений до лінійного.

Це може пояснюватися сумісним впливом концентрації іонів та іонної сили розчину. З одного боку збільшення концентрації Cl^- , H^+ та NO_3^- зміщує рівновагу у бік утворення нітрозил хлориду, з іншого боку, зі зростанням концентрації іонів збільшується відхил розчину від ідеальності. Це призводить до ускладнення залежностей в системі і появи лінійної ділянки поверхні відгуку.

Що до впливу окремих іонів на рівновагу, то можна зробити висновок, що найбільший вплив на концентрацію нітрозил хлориду в газовій фазі має Cl^- .

Розглянемо детально вплив температури на рівновагу. Підвищення температури призводить до збільшення концентрації нітрозил хлориду як в газовій фазі, так і в розчині, причому в розглянутому діапазоні температур кон-

центрація нітрозил хлориду в газовій фазі збільшується в 3 – 4 рази, а в розчині – приблизно в 1,3 рази.

Стосовно впливу концентрації іонів Cl^- , NO_3^- та кислотності на кількість нітрозил хлориду в розчині, то він має той самий характер, що вплив цих факторів на концентрацію нітрозил хлориду в газовій фазі.

Присутність іонів Fe^{3+} у кількості 0,5 моль/кг у досліджуваному діапазоні температур і концентрацій інших іонів не має суттєвого впливу на кількість нітрозил хлориду, який утворюється в системі (рис. 4).

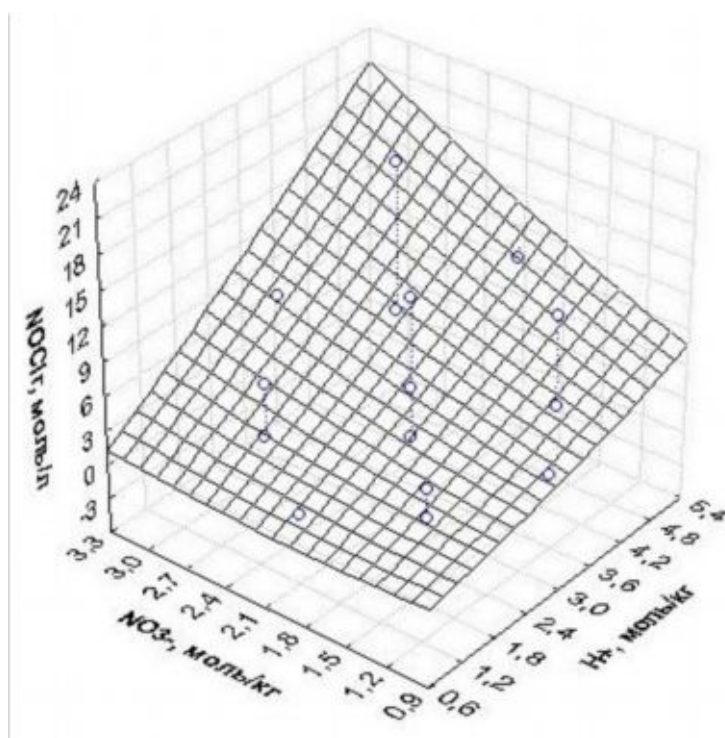


Рис. 4. Залежність концентрації $C(\text{NOCl}_2) \cdot 10^6$ (моль/л) від кількості іонів H^+ та NO_3^- у системі $\text{H}^+/\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-/\text{H}_2\text{O}/\text{NO}$ (моль/кг) при температурі 298 К і концентрації іонів Cl^- , яка дорівнює 2,6 моль/кг

Висновки.

В результаті термодинамічного моделювання було виявлено, що при збільшенні концентрації іонів Cl^- , NO_3^- та H^+ в розчині концентрація нітрозил хлориду в газовій фазі змінюється нерівномірно.

В області низької кислотності при температурі 298 К спостерігається слабка нелінійна залежність концентрації нітрозил хлориду в газовій фазі від концентрації іонів Cl^- та NO_3^- , що зі збільшенням температури розчину до 323 К стає більш вираженою. З іншого боку, при збільшенні концентрації іонів Cl^- та NO_3^- не лінійність зменшується.

В області високих концентрацій залежність зміни концентрації нітрозил хлориду в газовій фазі від концентрації іонів Cl^- , NO_3^- та H^+ у розчині при температурі 298 К, як і при температурі 323 К, має характер, наближений до лінійного.

Найбільший вплив на концентрацію NOCl в газовій фазі має Cl^- .

При збільшенні температури в розглянутому діапазоні концентрація нітрозил хлориду в газовій фазі збільшується в 3 – 4 рази, а в розчині – приблизно в 1,3 рази.

Вплив концентрації іонів Cl^- , NO_3^- та кислотності на кількість нітрозил хлориду в розчині має характер, подібний до впливу цих факторів на концентрацію нітрозил хлориду в газовій фазі.

Присутність іонів Fe^{3+} у кількості 0,5 моль/кг у досліджуваному діапазоні температур і концентрацій інших іонів не має суттєвого впливу на кількість нітрозил хлориду, який утворюється в системі.

Присутність нітрозил хлориду в газовій фазі розглянутої системи вимагає прийняття спеціальних заходів щодо захисту устаткування та персоналу.

Список літератури: 1. Ганз С.Н. Поглощение окиси азота сульфатом закиси железа / С.Н. Ганз, Л.И. Мамон // ЖПХ. – 1962. – Т XXVI. – № 10. – С. 1005 – 1013. 2. *Massucci Mario* Equilibrium Partial Pressures. Thermodynamic Properties of Aqueous and Solid Phases, and Cl_2 Production from Aqueous HCl and HNO_3 and Their Mixtures / *Mario Massucci, Simon L. Clegg, Peter Brimblecombe* // J. Phys. Chem. A. – 1999. – № 103 (21). – P. 4209 – 4226 3. *Stefansson Andri* Iron(III) complexation in hydrothermal solutions – An experimental and theoretical study / *Andri Stefansson, Kono H. Lemkeb, Terry M. Seward* // J. Phys. Chem. A. – 2008. – № 21. – P. 1209 – 1220 4. *Helgeson H.C.* Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: II. Debye–Huckel parameters for activity coefficients and relative partial molal properties / *H.C. Helgeson, D.H. Kirkha* // Am. J. Sci. – 1974. – № 274. – P.1199 – 1261. 5. *Archer D.G.* The dielectric constant of water and Debye-Huckel limiting law slopes / *D.G. Archer, P. Wang* // J. Phys. Chem. Ref. – 1990. – № 19. – P. 371 – 411. 6. *Ciavatta L.* The specific interaction theory in evaluating ionic equilibria / *L. Ciavatta* // Ann. Chim. – 1980. – № 70. – P. 551 – 567. 7. Таблицы планов эксперимента для факторных и полиномиальных моделей / под ред. В.В. Налимова. – М.: Металлургия, 1982. – 384 с. 8. *Асатурян В.И.* Теория планирования эксперимента / *В.И. Асатурян*. – М.: Радио и связь, 1983. – 418 с. 9. *Epstein Irving R.* A kinetics study of the oxidation of iron (II) by nitric acid / *Irving R. Epstein, Kenneth Kustin, Linda Joyce Warshaw* // J. Amer. Chem. Soc. – 1980. – Vol. 102, № 11. – P. 3751 – 3758.

Надійшла до редколегії 22.03.10