DOI: 10.26730/1999-4125-2018-2-127-133

УДК 661.152.4

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА И РЕЖИМОВ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ГРАНУЛИРОВАННЫХ ГУМАТНЫХ УДОБРЕНИЙ

OPTIMIZATION OF COMPOSITION AND OPERATING MODE OF RECEIVING THE COMPLEX GRANULAR HUMIC FERTILIZERS

Вотولين Константин Сергеевич¹,

инженер лаборатории химии бурых углей, аспирант, e-mail: kostvot@mail.ru

Konstantin S. Votolin¹, fellow at the laboratory of brown coal chemistry, engineer, postgraduate

Жеребцов Сергей Игоревич¹,

зав. лабораторией химии бурых углей, доктор хим. наук, e-mail: sizh@yandex.ru.

Sergey I. Zherebtsov¹, Head of laboratory of brown coal chemistry, D.Sc.

Смотрина Ольга Васильевна¹,

сотрудник лаборатории химии бурых углей, ведущий технолог e-mail: smotrina.olg@yandex.ru.

Olga V. Smotrina¹, fellow at the laboratory of brown coal chemistry, leading technologist,

Исмагилов Зинфер Ришатович^{1,2},

директор, член-корреспондент РАН, профессор, e-mail: IsmagilovZR@iccms.sbras.ru.

Заведующий кафедрой углехимии, пластмасс и инженерной защиты окружающей среды Института химических и нефтегазовых технологий КузГТУ.

Zinfer R. Ismagilov^{1,2}, director, corresponding member of RAS, Professor

¹Институт углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН, 650000, Россия, г. Кемерово, Советский пр. 18.

¹Institute of Coal Chemistry and Chemical Materials Science FRC CCC SB RAS, 650000, Russia, Kemerovo, pr. Sovietsky, 18.

²Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28

²T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28 street Vesennyya, Kemerovo, 650000, Russian Federation

Аннотация: Представлены данные по поиску оптимальной рецептуры и режимов работы оборудования для получения комплексных гранулированных гуматных удобрений (КГУ), обладающих повышенной прочностью и пролонгированным эффектом выделения гуминовых веществ (ГВ). Поиск оптимальной рецептуры КГУ осуществляли при помощи методики математического планирования эксперимента. Варьирование параметров получения КГУ задавалось согласно значениям трехфакторной матрицы планирования эксперимента второго порядка Бокса-Дрейпера (B-D₂₃). Описана методика определения статической прочности гранул методом раздавливания. Получено адекватное (при уровне значимости $\alpha = 0,05$) регрессионное уравнение средней разрушающей нагрузки от значения факторов получения КГУ: концентрации жидкого HumNa, содержания связующего вещества в виде карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) и температуры сушки гранул. Статическая прочность гранул в большей степени зависит от температуры сушки и содержания связующего вещества. Дополнительное внесение гуминовых кислот (ГК) в виде жидкого HumNa различной концентрации слабо влияет на статическую прочность гранул. Предложена методика оценки пролонгированного эффекта выделения ГК в условиях, приближенных к реальным (полевым). Оценка эффекта пролонгации показала, что процесс высвобождения ГК из наиболее прочного образца КГУ длится 152 дня и более.

Abstract: The data on search of optimum compoundings and operating modes of the equipment for receiving the complex granular humic fertilizers (CHF) having the increased static strength and the slow-release effect of the humic substances (HS) are presented. Search of optimum compoundings of CHF was carried out by means of the technique of mathematical designing of an experiment. Variation of the parameters of CHF preparation was set according to the values of the three-factorial matrix of designing the second-order experiment of Box-Draper (B-D₂₃). The technique of determination of static strength of granules is described by a crush method. The adequate (at significance level $\alpha=0.05$) regression equation of an average ultimate load was obtained from the val-

ue of factors of CHF preparation: concentration of liquid HumNa, amounts of carboxymethylcellulose (CMC) and temperature of granule drying. Static strength of granules depends mainly on temperature of drying and the amounts of CMC. Additional introduction of liquid HumNa poorly influences the static strength of granules. The technique of assessment of the slow-release effect of the humic acids (HA) in the conditions close to real (field) is proposed. The process of HS release from of the strongest sample of CHF lasts 152 days and more.

Ключевые слова: Бурый уголь, комплексные гранулированные гуматные удобрения, статическая прочность гранул, пролонгированный эффект выделения питательных веществ.

Key words: Brown coal, complex granular humic fertilizers, static strength of granules, slow-release fertilizer.

Введение

Благодаря наличию ряда специфических свойств гуминовые вещества (ГВ) применяются в широком ряде отраслей промышленности. Наибольшую востребованность они нашли в сельском хозяйстве в качестве высокоэффективных стимуляторов роста растений [1-7]. ГВ применяются как в виде самостоятельного препарата, так и в виде органической добавки в композиции различных минеральных удобрений – комплексные гуматные удобрения (КГУ). В ряде случаев КГУ более предпочтительны, так как позволяют одной обработкой обеспечить растения всеми необходимыми питательными веществами.

Широкой популярностью пользуются КГУ в виде гранул. Гранулы позволяют обеспечить растение равномерной подпиткой необходимыми макро- и микроэлементами в течение всего вегетационного периода. Для этого гранулы должны обладать пролонгированным эффектом, который дополнительно позволит избежать отравляющего воздействия больших концентраций удобрений в начальный период после внесения.

При разработке технологии получения КГУ необходимо учитывать требования, предъявляемые к гранулированным удобрениям: высокая биологическая активность, достаточная прочность

и приемлемая себестоимость. Статическая прочность гранул предотвращает их разрушение во время упаковки в тару, транспортировки и внесения в почву разбрасывателями удобрений.

Ранее нами отработаны технологические параметры получения высокоактивных КГУ с различными минеральными добавками [1].

Цель данной работы заключалась в поиске оптимальной рецептуры и режимов работы оборудования для получения гранулированных бурого угольных КГУ, обладающих повышенной прочностью и пролонгированным эффектом выделения ГВ. Для нахождения оптимальных рецептур гранул КГУ была применена методика математического планирования эксперимента.

Методика исследования

Образцы КГУ были получены из бурого угля Тисульского месторождения (участок Кайчакский), имеющего следующие характеристики (табл.1). Гуминовые кислоты, выделенные из гуматов натрия (ГК HumNa), получены по методике определения выхода свободных ГК согласно ГОСТ 9517-94 (1% раствор NaOH, 98°C, 2 часа).

Отработку технологии получения КГУ осуществляли на основе рецептуры образца КГУ-2 (табл. 2). Данная рецептура хорошо себя

Таблица 1 - Результаты технического и элементного анализа бурого угля и ГК, %

Table 1 - The results of the technical and elemental analysis of brown coal and HA, %

Образцы	W ^a	A ^d	V ^{daf}	C ^{daf}	H ^{daf}	(O+N+S) daf, по раз- ности	(HA) _t ^{daf} , (HumNa)	(HA) _t ^{daf} , (HumK)
Бурый уголь	8,30	10,32	48,26	61,44	5,04	33,52	22,14	24,98
ГК из HumNa	3,76	1,92	н/о	59,79	3,47	36,74	—	—

Таблица 2 - Рецептура КГУ-2

Table 2 - CHF -2 compounding

Ингредиент	Масс, %
Дробленый бурый уголь (0-3мм)	28,6
Вода	38,6
Карбамид	28,6
NaOH	4,2

Таблица 3 - Матрица планирования эксперимента
Table 3 - Matrix of planning of an experiment

№	Кол-во повтор- ных измерений	Кодированные значения		
		X ₁	X ₂	X ₃
1	1	-1	-1	-1
2	1	1	-1	-1
3	1	-1	1	-1
4	1	-1	-1	1
5	1	-1	0	0
6	1	0	-1	0
7	4	0	0	-1
8	1	0	1	1
9	1	1	0	1
10	1	1	1	0
Итого	13			

Таблица 4 - Кодирование факторов эксперимента
Table 4 - The encoding factors of the experiment

Уровень фак- торов	Факторы		
	X ₁ Концентрация жидкого HumNa, %	X ₂ кол-во КМЦ, %	X ₃ Температура сушки, °C
-1	0,5	3	80
0	1,6	6	110
1	2,7	9	140

Таблица 5 - Описание используемого минерального удобрения
Table 5 - The description of the used mineral fertilizer

Наименование	Химическая формула	Массовая доля N, % не менее	Влажность %, не более
Карбамид(мочевина)	(NH ₂) ₂ CO	46,0	0,5

зарекомендовала в тестах на биологическую активность. Обработка семян пшеницы «Ирень» раствором КГУ-2 позволила обеспечить прирост показателей прорастания семян на 19% и 32% при концентрациях ГК 0,005% и 0,0005% соответственно [1]. Было установлено, что статическая прочность образца КГУ-2 [8] не удовлетворяет требованиям ГОСТ Р 51520-99 к прочности гранул.

Полученные результаты показали, что при гранулировании КГУ возникает необходимость дополнительно вносить связующее вещество. В качестве связующего вещества использовали карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ), которая является легкодоступным и экологически чистым связующим. Было установлено, что на статическую прочность КГУ влияет содержание ГК [8]. Известно, что даже небольшая добавка ГК способна выступать в роли связующего вещества [9]. Ввиду этого варьировалось содержание ГК в КГУ путем замены воды на жидкий HumNa различной концентрации.

Известно, что статическая прочность гранул – нелинейная функция рецептуры и режима работы оборудования, поэтому отработку технологии получения КГУ осуществляли при помощи трехфак-

торной матрицы планирования эксперимента второго порядка Бокса-Дрейпера (B-D₂₃) (табл.3) [10,11].

Варьирование параметров получения КГУ задавалось значениями матрицы планирования эксперимента и кодированием факторов (таблица 3,4): концентрация жидкого HumNa (X₁); количество (процент) вносимого КМЦ по сухой массе угля и карбамида, % (X₂); температура сушки, °C (X₃). Данные значения подбирались на основе предварительного исследования.

Фиксированный состав КГУ: бурый уголь – 33%; карбамид (табл.5) – 33%; жидкий HumNa различной концентрации – 30,5%; NaOH – 3,5%. Время сушки при 80°C – 28 минут, при 110°C – 17 минут, а при 140°C – 12 минут.

Для оценки равнозначности измерений и дисперсии воспроизводимости рецептуру №7 повторяли 4 раза.

Методика наработки гранул КГУ заключалась в следующем: 1) Бурый уголь марки 2Б измельчали при помощи молотковой дробилки; 2) Измельченный бурый уголь, щелочь и жидкий гумат загружали в лопастной смеситель и перемешивали в течение 35 минут; 3) В смеситель вносили карбамид и КМЦ в виде порошка, после чего пере-

Таблица 6. Дисперсный состав дробленого угля
Table 6. Disperse composition of crushed coal

Образцы	Фракции частиц на сите, мкм						
	0–50	50–100	100–160	160–200	200–500	500–1000	1000–3000
Уголь после дробилки	9,4	6,1	8,0	6,0	28,7	34,7	7,2

Рис. 1. Прибор для определения статической прочности гранул методом раскалывания и раздавливания: 1 – плита; 2 – стойка; 3 – подставка; 4 – кулачок; 5 – коромысло; 6 – призма; 7 – противовес; 8 – рейка противовеса; 9 – рейка нагрузочная; 10 – груз.
Fig. 1. The device for determination of static strength of granules by method of splitting and crushТаблица 7. Характеристика наработанных образцов КГУ
Table 7. The characteristic of the acquired CHF samples

№	Влажность, %	Содержание растворимых в воде ГК, %	Прочность, МПа
1	9,5	6,7	3,5
2	9,4	9,8	3,7
3	11,2	8,8	2,8
4	7,5	3,6	4,4
5	7,3	6,7	6,8
6	10,5	8,1	5,7
7	11,2	9,5	5,4
8	12,1	9,8	5,2
9	10,2	8,1	5,4
10	11,3	8,0	5,4
11	8,2	3,9	3,3
12	11,0	3,9	5,6
13	11,7	3,8	5,0

мешивали еще 10 минут; 4) Полученную пасту гранулировали при помощи экструдера; 5) Гранулы сушили на инфракрасной 2-х зонной сушилке.

Следуя ГОСТ 2093-82, был определен дисперсный состав дробленого бурого угля (табл.6).

Статическую прочность гранул определяли на специальном приборе типа десятичных весов (рис.1) методом раздавливания по следующей методике [12-14]. Прибор создан согласно ОСТ 3801130-95. Раздавливанию подвергалось 25 гранул каждого образца. Длина цилиндрических гранул – 5 мм, диаметр – 4 мм. Погрешность длины гранул $\pm 0,5$ мм. Отбор проб и обработку результатов замеров осуществляли по ГОСТ 21560.2-82.

Оценка пролонгированного эффекта КГУ

проводилась следующим образом. Навеску образца массой 5г помещали в коническую колбу и заливали 100мл дистиллированной воды. Колбу закрывали крышкой. Хранили при комнатной температуре, без доступа света. Всего было приготовлено 5 проб. Эффект пролонгации оценивали по величине выхода ГК из навески. Выход ГК определяли на 30, 61, 86, 124 и 152 день соответственно, согласно ГОСТ 9517-94.

Результаты и обсуждение

Характеристика наработанных образцов и результаты замера статической прочности представлены в (табл.7.) и на 3-D графиках (рис.2.)

Для оценки выбранной методики замера

Рис.2. Графики зависимости статической прочности гранул от факторов получения КГУ: концентрации жидкого HumNa (X_1); количества КМЦ (X_2) и температуры сушки (X_3) (табл. 3,4).

Fig. 2. Schedules of dependence of static strength of granules on factors of receiving CHF

Рис.3. Динамика растворения образца КГУ №5.

Fig. 3. Dynamics of dissolution of the sample CHF № 5.

прочности гранул использовался G -критерий Кохрена:

$$G = S_{iMAX}^2 / \sum_{i=1}^n S_i^2$$

Где S_{iMAX}^2 – максимальная дисперсия замеров; n – количество параллельных серий замеров; S_i^2 – дисперсия i -й серии замеров.

При количестве повторных опытов $n=13$ и числу измерений $\nu=25$ критическое значение G-статистики при уровне значимости $\alpha = 0,05$ составляет 0,174. Расчетное значение 0,1298. Так как $0,1298 < 0,174$, то гипотеза о равнозначности измерений при уровне значимости $\alpha = 0,05$ не отвергается. Измерения равнозначны.

По каждой серии замеров прочности отдельных образцов величина коэффициента вариации менее 22%, что свидетельствует об однородности

свойств гранул и о пригодности используемой методики замера прочности. Коэффициент вариации содержания ГК, влажности и прочности гранул по дублируемым образцам (7-10) менее 10%, что свидетельствует о достаточной воспроизводимости опытов [15].

Получено регрессионное уравнение средней разрушающей нагрузки от значения факторов получения КГУ (табл. 3,4):

$$Z_{\text{ср. разр. нагр.}} = 7,39 + 0,06X_1 - 0,44X_2 + 0,26X_3 - 0,17X_1^2 - 1,91X_2^2 - 1,69X_3^2.$$

Уравнение адекватно при уровне значимости $\alpha = 0,05$.

При определении содержания свободных ГК в КГУ было установлено, что образцы обладают пролонгированным эффектом выделения ГВ. Об

этом свидетельствует неполное извлечение ГК в ряде образцов (4,11,12,13) по методике ГОСТ 9517-94. В связи с этим была произведена оценка пролонгированного эффекта КГУ. Для оценки был выбран наиболее прочный образец № 5 с содержанием ГК 6,73%. Результаты оценки показали, что на 152 день эксперимента образец КГУ не полностью высвободил ГК (рис.3).

Заключение

Получено адекватное при $\alpha=0,05$ регрессионное уравнение зависимости прочности гранул от трех факторов получения КГУ: концентрации жидкого HumNa, содержания КМЦ и температуры сушки. Статическая прочность гранул в большей степени зависит от температуры сушки и содержания КМЦ. Дополнительное внесение ГК путем

замены воды на жидкий HumNa различной концентрации слабо влияет на статическую прочность гранул. Оптимальная рецептура: порошок угля – 30,6%; карбамид – 30,6%; 0,5% раствор жидкого HumNa – 30,6%; NaOH – 4,6%; содержание КМЦ – 3,6%. Оптимальная температура сушки – 110°C. Время сушки – 17 минут. При данных параметрах получения КГУ обладают прочностью 6,8МПа и уровнем биологической активности 32% [1]. Оценка эффекта пролонгации показала, что процесс высвобождения ГК из наиболее прочного образца КГУ длится 152 дня и более.

Результаты экспериментальной работы могут быть применены при разработке технологических параметров получения КГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вотولين К. С. Получение и оценка биологической активности комплексных гранулированных гуматных удобрений / К. С. Вотولين, С. И. Жеребцов, О. В. Смотрина // Химия в интересах устойчивого развития. – 2017. Т. 25. – № 3. – С. 351-356.
2. Соколов, Д.А. Оценка эффективности применения гуматов Na и K в качестве стимуляторов роста сельскохозяйственных культур в условиях техногенных ландшафтов / Д.А. Соколов [и др.] // Вестник НГАУ. – 2012. – № 3 (24). – С. 25-30.
3. Влияние гуминовых препаратов на процесс прорастания и активность амилолитических ферментов семян *Sinapis alba* L. / О. А. Неверова [и др.] // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. – 2013. – №6. – С. 43-46.
4. Incorporation of humic-derived active molecules into compound NPK granulated fertilizers: main technical difficulties and potential solutions / J. Erro, O. Urrutia, R. Baigorri, M. Fuentes, A. M. Zamarreño and J. M. Garcia-Mina // Chemical and Biological Technologies in Agriculture. 2016. № 3:18. 15 P.
5. Структурно-групповой состав гуминовых кислот бурых углей и их физиологическая активность / С. И. Жеребцов [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2015. – № 23. – С. 439-444.
6. Physiological Indices, Biomass and Economic Yield of Maize Influenced by Humic Acid and Nitrogen Levels / Kamran Azeem., Shaheen Shah, Naveed Ahmad, Syed Tanveer Shah, Farmanullah Khan, Yaser Arafat, Farah Naz, Imran Azeem, and Muhammad Ilyas // Russian Agricultural Sciences. 2015. Vol. 41, No. 2–3. P. 115–119.
7. Growth and metabolism of onion seedlings as affected by the application of humic substances, mycorrhizal inoculation and elevated CO₂ / Marcelle M. Bettonia, Átila F. Mogora, Volnei Paulettia, Nieves Goicoechea. // Scientia Horticulturae. 2014. №180. P. 227-236.
8. Вотولين К. С. Исследование влияния состава комплексных гранулированных гуматных удобрений на их статическую прочность / К. С. Вотولين // Развитие - 2017: матер. ежегодной конф. молодых ученых ФИЦ УУХ СО РАН (Кемерово, 16-18 мая 2017 г.). – Кемерово, 2017. – С. 150-161
9. Елишевич А.Т. Брикетирование полезных ископаемых. – Одесса: Ли-дыбь. 1990. – 296 с.
10. Карамышева Ф. Н. Методические рекомендации по планированию эксперимента в технологии стройматериалов. (Планы II порядка на "кубе" размерности 2 и 3) / Ф. Н. Карамышева, А. Н. Жучкова. – Челябинск: УралНИИИстромпроект, 1973. – 41 с.
11. Draper N.R. Applied Regression Analysis / N.R. Draper, H. Smith // John Wiley & sons. Inc, 1998. 736 P.
12. Иоффе И.И. Инженерная химия гетерогенного катализа / И. И. Иоффе, Л. М. Письмен. –Л.: Химия, 1972. — 464 с.
13. Галимов Ж.Ф. Методы анализа катализаторов нефтепереработки / Ж. Ф. Галимов, Г. Г. Дубинина, Р. М. Масагутов. –М.: Химия, 1973. — 192 с.

14. Радченко Е.Д. Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки / Е.Д. Радченко, Б.К. Неведов, Р.Р. Алиев. – М.: Химия, 1987. — 224 с.
15. Вершинин В.И., Перцев Н.В. Планирование и математическая обработка результатов химического эксперимента. Омск, из-во ОмГУ, 2005. –216 с.

REFERENCES

1. Votolin K.S., Zhrebtsov S. I., Smotrina O. V. Poluchenie i otsenka biologicheskoy aktivnosti kompleksnykh granulirovannykh gumatnykh udobreniy. [Production and assessment of biological activity of granular complex humic fertilizers]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya. [Chemistry for Sustainable Development]*. 2017. No. 25. P. 351-356.
2. Sokolov D.A., Bykova S.L., Nechaeva T.V., Zhrebtsov S.I., Ismagilov Z.R. Ocenka effektivnosti primeneniya gumatov Na i K v kachestve stimulyatorov rosta selskohozyajstvennykh kultur v usloviyakh tehnogennykh landshtaftov [Estimation of Na and K humates as growth stimulators for farm crops under technogenic landscape conditions]. *Vestnik NGAU [Bulletin of Novosibirsk State Agricultural University]*. – 2012. – № 3 (24). – P. 25-30.
3. Neverova O. A., Egorova I. N., Zhrebtsov S. I., Ismagilov Z. R. Vliyanie gumino-vykh preparatov na protsess prorastaniya i aktivnost' amiloli-ticheskikh fermentov semyan Sinapis alba L. [Effect of humic formulations on germination process and amylolytic enzymes activity of sinapis alba l. seeds]. *Bulletin of altai state agricultural university*. No.6. 2013. pp. 43-46.
4. Incorporation of humic-derived active molecules into compound NPK granulated fertilizers: main technical difficulties and potential solutions / J. Erro, O. Urrutia, R. Baigorri, M. Fuentes, A. M. Zamarreño and J. M. Garcia-Mina // *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*. 2016. № 3:18. 15 P.
5. Zhrebtsov S.I., Malysheva N.V., Smotrina O.V., Iyrschikov S. Y., Bryu-khovetskaya I.V., Ismagilov Z.R. Strukturno-grupповой состав guminovykh kislot burykh ugley i ikh fiziologi-cheskaya aktivnost'[Structural group composition of humic acids in brown coal and their physiological activity]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya. [Chemistry for Sustainable Development]*. 2015. No. 23. P. 439-444.
6. Physiological Indices, Biomass and Economic Yield of Maize Influenced by Humic Acid and Nitrogen Levels / Kamran Azeem., Shaheen Shah, Naveed Ahmad, Syed Tanveer Shah, Farmanullah Khan, Yaser Arafat, Farah Naz, Imran Azeem, and Muhammad Ilyas // *Russian Agricultural Sciences*. 2015. Vol. 41, No. 2–3. P. 115–119.
7. Growth and metabolism of onion seedlings as affected by the application of humic substances, mycorrhizal inoculation and elevated CO₂ / Marcelle M. Bettonia, Átila F. Mogora, Volnei Paulettia, Nieves Goicoechea. // *Scientia Horticulturae*. 2014. №180. P. 227-236.
8. Votolin K. S. Issledovanie vliyaniya sostava kompleksnykh granulirovannykh gumatnykh udobreniy na ikh staticheskuyu prochnost' [investigation of influence of complex granulated humate fertilizers' composition to static strength] / K. S. Votolin // *Razvitie - 2017: mater. ezhegodnoy konf. molodykh uchenykh FRC CCC SB RAS (Kemerovo, 16-18 maya 2017 g.)*. – Kemerovo, 2017. – S. 150-161
9. Elishevich A.T. Briketirovanie poleznykh iskopaemykh. – Odessa: Li-dyb'. 1990. – 296 s.
10. Karamysheva, F. N. Metodicheskie rekomendatsii po planirovaniyu eksperimenta v tekhnologii stroymaterialov. (Plany II poryadka na "kub" razmernosti 2 i 3) / F. N. Karamysheva, A. N. Zhuchkova. – Chelyabinsk: UralNIStromproekt, 1973. - 41 s.
11. Draper N.R. Applied Regression Analysis / N.R. Draper, H. Smith // John Wiley & sons. Inc, 1998. 736 P.
12. Ioffe I.I. Inzhenernaya khimiya geterogennogo kataliza / I. I. Ioffe, L. M. Pis'men. –L.: Khimiya, 1972. — 464 s.
13. Galimov Zh.F. Metody analiza katalizatorov neftepererabotki / Zh. F. Galimov, G. G. Dubinina, R. M. Masagutov. –M.: Khimiya, 1973. — 192 s.
14. Radchenko E.D., Nefedov B.K., Aliev R.R. Promyshlennyye katalizatory gidrogenizatsionnykh protsessov neftepererabotki. – M.: Khimiya, 1987. — 224 s.
15. Vershinin V.I., Pertsev N.V. Planirovanie i matematicheskaya obrabotka rezul'tatov khimicheskogo eksperimenta. Омск, из-во ОмГУ, 2005. –216 с.