

ЩАДЯЩАЯ АКТИВАЦИЯ ПОЛИМИНЕРАЛЬНОГО СОРБЕНТА И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ПРОЦЕСС ОЧИСТКИ МАСЛОСОДЕРЖАЩИХ СРЕД ОТ ПРИМЕСНЫХ ИНГРЕДИЕНТОВ

Р.С. Нагорнов, П.Б. Разговоров, А.М. Лепилова, Ю.И. Строганова, П.Р. Смирнов, С.П. Кочетков

Роман Сергеевич Нагорнов, Павел Борисович Разговоров*, Анастасия Михайловна Лепилова, Юлия Игоревна Строганова

Кафедра технологии пищевых продуктов и биотехнологии, Ивановский государственный химико-технологический университет, ул. Жиделёва, 1, Иваново, Российская Федерация, 153002
E-mail: postalbox@mail.ru, razgovorov@isuct.ru*, aswer1991@mail.ru, Stroganova-y@bk.ru

Павел Ростиславович Смирнов

Центр коллективного пользования, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045
E-mail: prs@isuct.ru

Сергей Павлович Кочетков

Кафедра строительного производства, Коломенский филиал Московского государственного машиностроительного университета, ул. Октябрьской революции, 408, Коломна, Российская Федерация, 140402
E-mail: SP. Kochetkov@yandex.ru

В работе представлена попытка оценить эффект от щадящей активации щавелевой кислотой ($K_{дис} = 5,6 \cdot 10^{-2}$) и карбонатом натрия поверхности полиминерального сорбента – голубой глины. Методом рентгенофазового анализа установлено химическое строение исходного и активированных материалов, выявлена перспектива их использования для сорбционного извлечения примесных ингредиентов из маслосодержащих сред. Важным пороодообразующим минералом в составе полиминерального сорбента выступает монтмориллонит. Выявлено, что 45 масс.% порошкового материала характеризуется размером частиц 0,3-2,5 мкм (кварц, кристобаллит), 21% частиц имеют размер 5-10 мкм и малая часть ($\leq 9\%$) – свыше 10 мкм. В результате щадящей активации сорбента 6%-м раствором щавелевой кислоты образуется более чистая окристаллизованная поверхность, на которой наблюдается эффект увеличения общего размера пор (100 нм – 2 мкм). Такой активированный материал относится к типу мезо- (20-500 Å) и макропористых (> 500 Å). Атомарный состав обновленной поверхности указывает на частичное разрушение каолинита при кислотной активации с дополнительным воздействием на примесную гидрослюда и уравнивающим увеличением массовой доли фракций кварца и сапонита (чешуйчатая форма частиц, 1-3 мкм). Данные инфракрасной спектроскопии подтверждают логичность высказанных суждений. Последовательная активация раствором щавелевой кислоты и карбонатом натрия обеспечивает образование извилистых пор и получение разрозненных и относительно мелких (не более 5 мкм) частиц по сравнению с первоначальными (встречаются глобулы до 50 мкм). Наблюдаемая текстура представляет собой разрыхленный земельный материал сложного химического состава с включением природных зерен кварца, кристаллов (монтмориллонит), волокнистых структур и отдельных хлопьев. При введении в льняное масло 1 масс.% полиминерального сорбента на базе монтмориллонита и SiO_2 выявлено, что его обработка 6% растворами щавелевой и янтарной кислот способствует повышению до 40% степени очистки от жирных кислот и до 46% – от перекисных соединений, тогда как щадящая кислотно-щелочная активация сорбента обеспечивает получение маслосодержащего продукта с еще более низкой (на 5%) концентрацией жирных кислот.

Ключевые слова: полиминеральный сорбент, монтмориллонит, кварц, состояние поверхности, щавелевая кислота, щадящая кислотно-щелочная активация

GENTLE ACTIVATION OF POLYMINERAL SORBENT AND ITS INFLUENCE ON CLEANING PROCESS OF OIL-CONTAINING MEDIA FROM IMPURITY INGREDIENTS

R.S. Nagornov, P.B. Razgovorov, A.M. Lepilova, Yu.I. Stroganova, P.R. Smirnov, S.P. Kochetkov

Roman S. Nagornov, Pavel B. Razgovorov*, Anastasiya M. Lepilova, Yuliya I. Stroganova

Department of Food Technology and Biotechnology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Zhidelyova st., 1, Ivanovo, 153002, Russia

E-mail: postalbox@mail.ru, razgovorov@isuct.ru*, aswer1991@mail.ru, Stroganova-y@bk.ru

Pavel R. Smirnov

Centre of Collective Usage, GA Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Science, Akademicheskaya str., 1, Ivanovo, 153045, Russia

E-mail: prs@isuct.ru

Sergeiy P. Kochetkov

Branch office of Moscow State University of Machine-Building, Oktyabrskoiy rev. st., 408, Kolomna, 140402, Russia

E-mail: SP. Kochetkov@yandex.ru

An attempt to evaluate the effect of gentle activation of the surface of polymineral sorbent – blue clay with oxalic acid ($K_{dis} = 5.6 \cdot 10^{-2}$) and sodium carbonate was carried out. The chemical structure of the initial and activated materials was established by the X-ray phase analysis. The prospect of their use for the sorption extraction of impurity ingredients from oil-containing media was revealed. An important rock-forming mineral in a composition of polymineral sorbent is montmorillonite. It was found that 45 mass% of the powder material has a particle size of 0.3-2.5 μm (quartz, cristoballite), 21% of the particles have a size of 5-10 μm and a small part ($\leq 9\%$) is more than 10 μm . As a result of gentle activation of the sorbent with a 6% solution of oxalic acid, a clearer crystallized surface forms on which the effect of increasing the total pore size (100 nm - 2 μm) is observed. Such activated material is the meso- (20-500 Å) type and macroporous type ($> 500 \text{Å}$). The atomic composition of the renewed surface indicates the partial destruction of kaolinite during acid activation with an additional effect on impurity hydromica and a balancing increase in the mass fraction of quartz and saponite fractions (scaly particle form, 1-3 μm). The data of IR spectroscopic studies confirm the consistency of the judgments. Sequential activation with a solution of alkaline earth metals and sodium carbonate ensures the formation of tortuous pores and the production of disparate and relatively shallow (no more than 5 μm) particles in comparison with the original (globules up to 50 μm are encountered). The observed texture is a loosened land material of a complex chemical composition with the inclusion of natural grains of quartz, crystals (montmorillonite), fibrous structures and individual flakes. When 1% by weight of a polymineral sorbent based on montmorillonite and SiO_2 was introduced into linseed oil, it was found that its treatment with 6% solutions of oxalic and succinic acid promotes an increase in the degree of purification from fatty acids to 40% and from peroxide compounds to 40%, then as gentle acid-alkaline activation of the sorbent provides the production of an oil-containing product with an even lower (by 5%) concentration of fatty acids.

Key words: polymineral sorbent, montmorillonite, quartz, surface state, oxalic acid, gentle acid-alkaline activation

Для цитирования:

Нагорнов Р.С., Разговоров П.Б., Лепилова А.М., Стrogанова Ю.И., Смирнов П.Р., Кочетков С.П. Щадящая активация полиминерального сорбента и ее влияние на процесс очистки маслосодержащих сред от примесных ингредиентов. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 8. С. 53–59.

For citation:

Nagornov R.S., Razgovorov P.B., Lepilova A.M., Stroganova Yu.I., Smirnov P.R., Kochetkov S.P.

Gentle activation of polymineral sorbent and its influence on cleaning process of oil-containing media from impurity ingredients. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 8. P. 53–59.

ВВЕДЕНИЕ

Изменение состояния алюмосиликатной поверхности достигается путем кислотной (обычно – серная, соляная), кислотно-основной (минеральная кислота и раствор едкого щелока), солевой, термической, ультразвуковой и магнитной обработки [1-4]. При этом, как правило, необходимо учитывать степень разрушения природных минералов, на поверхности которых осуществляется сорбция из растворов. В отдельных источниках [5-8] описана активация таких сорбционных материалов органическими кислотами, отличающимися более мягким воздействием на образец. Однако подбор и использование доступной в исполнении «щадящей» обработки, целью которой является получение новых брэнстедовских и льюисовских (в зависимости от поставленной задачи) активных центров на поверхности сорбента [8] при обеспечении сохранности в целом минерального остова, вполне оправдано. С другой стороны, состав природных сорбентов разнороден; большинство из них имеют сложный полиминеральный состав, и зачастую предсказать результат активации, особенно в случае, когда число примесных ингредиентов велико, достаточно сложно, как непросто и расценить вновь приобретенные в результате химического воздействия сорбционные свойства. В настоящей работе представлена попытка оценить достигаемый эффект от щадящей активации шавелевой кислотой (ЩК, $K_{\text{дис}} = 5,6 \cdot 10^{-2}$) и карбонатом натрия поверхности полиминерального сорбента (ПМС), добываемого при строительстве станций метрополитена в крупных городах РФ, а именно голубой глины. Основными породообразующими минералами в составе такого ПМС выступают монтмориллонит и кварц [9], при этом эффект использования активированных форм первого из указанных соединений в качестве сорбента описан в [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика щадящей активации ПМС предусматривает равномерное напыление на поверхность сложной смеси минеральных веществ органической кислоты – шавелевой либо янтарной (в массовом соотношении 1:1), взятой в умеренной концентрации (6% раствор) [11], с последующей обработкой щелочным агентом при соотношении фаз Т:Ж = 1:10. Затем для подготовки сорбента к эксплуатации его выдерживали в сушильном шкафу при температуре 100-120 °С до постоянной массы. Дрейф температуры при выдержке всех об-

разцов сорбентов в сушильном шкафу поддерживали на уровне ± 2 °С.

Дифрактограммы для ПМС (ООО НПФ «Медикомед», Москва), включающего в качестве породообразующих минеральных компонентов монтмориллонит и диоксид кремния с примесями каолинита, сопутствующей гидрослюда и сапонита [12], а также материала, активированного шавелевой кислотой (ЩК) и карбонатом натрия, снимали на аппарате Bruker D8 Advance (Германия), получая показания с использованием эффективного угла рассеяния рентгеновских лучей ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1,5406$ Å, скорость 1 град/мин) $2\Theta = 10-70^\circ$. Расчет межплоскостных расстояний (d , Å) в соответствии с пиками, проявляющимися на полученных снимках, проводили с помощью программы Eva, включенной в стандартный пакет Приложений к указанному прибору.

Дисперсионный анализ образца ПМС осуществляли с помощью прибора Analyzett-22 (Италия).

Микрофотографии образцов снимали на сканирующем электронном микроскопе VEGA 3 SBH с приставкой для элементного анализа в точках на поверхности образца и установкой для нанесения углеродного покрытия при разрешающей способности 2 и 50 мкм (напряжение 5,0 kV).

Инфракрасные (ИК) спектры для исходного ПМС и активированных образцов порошковой голубой глины снимали в виде таблеток с бромистым калием в диапазоне волновых чисел 4000-400 см^{-1} на приборе Avatar 360 FT-IR ESP.

Для оценки сорбционной активности природные и активированные ПМС в количестве 1,0 масс.% (9 г/л) вводили в нерафинированное (кислотное число 2,24 мг КОН/г) льняное масло [5, 12]. Перемешивание фаз осуществляли при комнатной температуре в течение 1-5 ч, при этом отслеживали динамику снижения кислотного (к.ч.), перекисного (п.ч.) и цветного числа (ц.ч.) отфильтрованной жидкой фазы [13], фиксируя степень извлечения из нее свободных жирных кислот, перекисей, общих хлорофиллов и каротиноидов на материалах сорбента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из рис. 1а, ПМС, представляющий сложную смесь алюмосиликатов, имеет неоднородную структуру поверхности, где основным породообразующим материалом выступает монтмориллонит. Первичный визуальный анализ показывает, что наибольшее число частиц материала сорбента характеризуется размером ≈ 1 мкм.

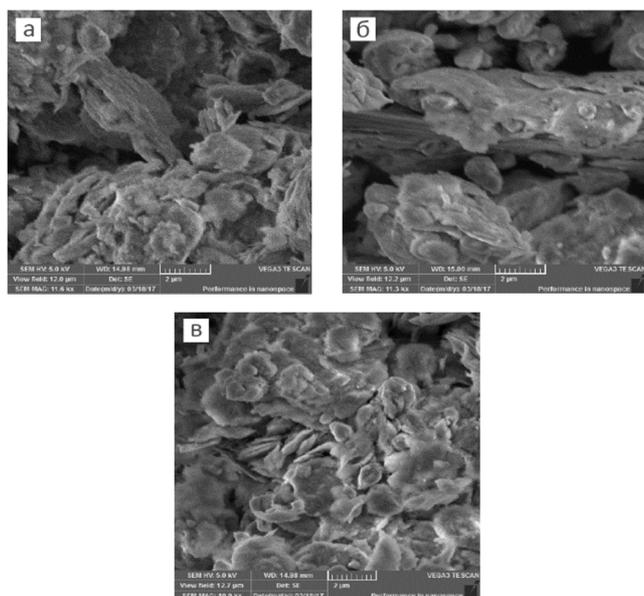


Рис. 1. Микрофотографии образцов: а – природная голубая глина; б, в – полиминеральный сорбент после кислотной (б, ЩК) и щадящей кислотно-щелочной активации (в, ЩК и карбонат натрия); разрешение 2 мкм

Fig. 1. The microphotos of samples: а – natural blue clay; б, в – polyminerale sorbent after acid (б, oxalic acid) and gentle acid-alkaline activation (oxalic acid and sodium carbonate); resolution is 2 μm

Снятая на приборе Analyzett-22 линейная зависимость и дифференциальная кривая процентного распределения частиц испытуемого ПМС по фракциям (рис. 2) показала, что 45 масс.% порошкового материала характеризуется размером 0,3-2,5 мкм (кварц, кристобаллит), 21% его частиц имеет размер 5-10 мкм и только малая часть ($\leq 9\%$) – свыше 10 мкм (табл. 1).

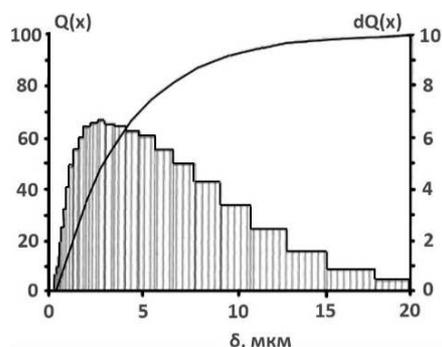


Рис. 2. Интегральная и дифференциальная кривые распределения по фракциям частиц полиминерального сорбента (голубая глина, ООО НПФ «Медико Мед», Москва)

Fig. 2. Integral and differential curves of fraction distribution for polyminerale sorbent particles (blue clay, NPF «MedikoMed»)

В результате активации сорбента 6% раствором ЩК образуется более гладкая и чистая окристаллизованная поверхность (рис. 1б), на которой наблюдается эффект увеличения общего размера пор. Этот размер, как следует из рис. 1б, варьируется

в диапазоне 100 нм-2 мкм, что позволяет отнести получаемый материал к типу мезо- (20-500 Å) и макропористых ($> 500 \text{ Å}$) и благоприятствует адсорбции средних и относительно крупных примесных молекул (в частности, углеводов и восков) из растворов триглицеридов жирных кислот – нерафинированных растительных масел. Первоначально атомарный состав неактивированной поверхности довольно сложен (табл. 3) и характеризуется включением химических элементов кислорода (50,6%), кремния (15,0%), алюминия (6,5%), железа (3,2%), магния (1,2%), калия (2,7%), олова (0,3%) и титана (0,2%, примесный рутил), что свидетельствует о наличии соответствующих оксидов. Однако обработка 6%-м раствором ЩК приводит к некоторому подрастворению примесных минеральных пород, что одновременно отражается на представленной дифрактограмме (рис. 3б) в виде повышения (свыше 10%) интенсивности сигнала в области $2\Theta = 26,64$ град, отвечающего диоксиду кремния (кварц, см. также табл. 2). С другой стороны, анализ атомарного состава обновленной поверхности показывает снижение и даже исчезновение примесных соединений: для калия (гидрослюда, каолинит) – вдвое, для титана и олова – полностью (табл. 3).

Таблица 1

Распределение частиц по фракциям для природной голубой глины (ООО НПФ «МедикоМед», Москва) в сравнении с каолинитом

Table 1. The particles distribution on fractions for natural blue clay (NPF «MedikoMed», Moscow) in comparison with the kaolinite

Образец	Дисперсность, мкм						
	0,3-1,2	1,2-2,5	2,5-5,0	5-10	10-20	20-30	30-40
Голубая глина	15,1	29,4	26,0	20,9	8,1	0,5	–
Каолинит	3,2	8,8	15,2	23,4	34,8	10,8	3,8

Со значительной долей уверенности можно утверждать: в результате кислотной активации природного материала (6% раствор ЩК), вероятно, происходит частичное разрушение каолинита и воздействие на гидрослюда с выносом из нее щелочных катионов и параллельно уравнивающим возрастанием массовой доли фракций кварца и сапонита (более четкое проявление чешуйчатой формы частиц размером 1-3 мкм, повышение концентрации соединений магния на поверхности). Анализ дифрактограмм для образцов полиминерального сорбента – голубой глины до (рис. 3а) и после кислотной обработки (рис. 3б) указывает на падение интенсивности сигнала при $2\Theta = 12,4^\circ$ и исчезновение рефлекса при $2\Theta = 17,77^\circ$, что коррелирует с наблюдаемым уменьшением числа хлопьевидных сгустковых обособлений примесей на

Таблица 2
Сигналы дифрактограмм для образцов природной и активированной голубой глины (ООО НПФ «МедикоМед»)

Table 2. Signals of diffraction patterns for samples of natural and activated blue clay (NPF «MedikoMed»)

Материал	2 θ , град.	d , Å	I сигнала, имп./с	Породообразующий минерал
Природная голубая глина (ООО НПФ «МедикоМед»)	20,86	4,26	381 1549	Кварц
	26,65	3,34	235	
	50,14	1,82	196	
	59,94	1,54		
	34,96	2,57	169	Монтмориллонит
	36,54	2,46	209	
	42,46	2,13	168	
	68,16	1,38	143	
	68,31	1,37	126	
	39,48	2,28	147	Сапонит
17,77	4,99	138	Гидромусковит	
19,76	4,49	180		
12,4	7,11	158	Каолинит	
Голубая глина, активированная ЩК (6% р-р)	20,85	4,26	443	Кварц
	26,64	3,35	1720	
	50,12	1,82	245	
	59,93	1,54	165	
	34,90	2,57		
	42,46	2,13	200 151	Монтмориллонит
	68,12	1,38	149 156	
	68,30	1,37		
	19,76	4,49	204	Гидромусковит
	39,46	2,28	172	Сапонит
	60,10	1,53	131	
	12,4	7,11	105	Каолинит
	Голубая глина, активированная ЩК и карбонатом натрия (1:10)	20,84	4,25	293
26,62		3,35	1552	
50,12		1,82	236	
59,93		1,54	196	
34,88		2,57	179	Монтмориллонит
36,55		2,46	199	
42,46		2,13	146	
68,12		1,38	130	
68,31		1,37	154	
39,46		2,28	173	Сапонит
19,75		4,48	188	Гидромусковит
12,46		7,14	134	Каолинит

активированной поверхности (рис. 16). При этом в ИК спектре образца, активированного раствором органической кислоты, наблюдается снижение интенсивности полос в области 3700-3620 см⁻¹, отвечающих валентным колебаниям поверхностных ОН-групп (рис. 4б). Некоторое уширение по сравнению с первоначальной (рис. 4а) полосы поглощения в области 1740-1580 см⁻¹ и проявление более

выраженного пика при 1649 см⁻¹ (рис. 4б) указывает на процесс воздействия на поверхность твердой фазы COOH-групп и, вероятно, свидетельствует о повышении доли полимерной гидратной воды в активированной системе в результате внесения в нее раствора ЩК. Полоса же в области 1020 см⁻¹, отвечающая за валентные колебания Si-O-связи остается практически неизменной, следовательно, предлагаемая кислотная активация не оказывает существенного влияния на содержание кремния в образце, что подтверждают данные, представленные в табл. 3.

Таблица 3

Элементный анализ поверхности природного полиминерального сорбента и сорбента после обработки раствором щавелевой кислоты и щадящей кислотно-щелочной активации

Table 3. The elemental analysis of the surface for natural polymineral sorbent and sorbent after treatment with the oxalic acid solution and gentle acid-alkaline activation

Элемент, масс.%	Вид сорбента		
	ПМС	ПМС + р-р ЩК	ПМС + р-р ЩК + сода
C	20,4	9,0	9,0
O	50,6	50,6	50,0
Si	15,0	13,7	20,2
Al	6,5	9,0	8,0
Fe	3,2	8,0	3,5
Mg	1,2	8,0	1,2
Na	–	–	1,3
K	2,7	1,2	6,3
Ti	0,2	–	–
Sn	0,3	–	–

При сопоставлении этих данных с результатами кислотно-щелочной обработки алюмосиликата (6% раствор ЩК + карбонат натрия) отмечается повышение содержания оксида алюминия с 6,5 до 9,0% (табл. 3) как добавочный итог щелочной активации. Также в ходе щелочной обработки, проводимой непосредственно после кислотной, в состав соединений включается до 1,23% Na₂O (натрий занимает место рядом с кислородом в концевой группе). В этом случае установлена возможность получения сорбента со смешанной рентгеноаморфной структурой (кварц – частицы округлой формы размером до 1 мкм, глобулы кристобаллита до 2-3 мкм, небольшая часть игольчато-волокнистых пород – типа волластонита, а также дополнительно – некристаллическая фаза), относительно равномерным распределением по всей видимой области «светлых» новообразований, выделяющихся на фоне покрытых ими агломератов; при этом материал характеризуется большим числом малых и

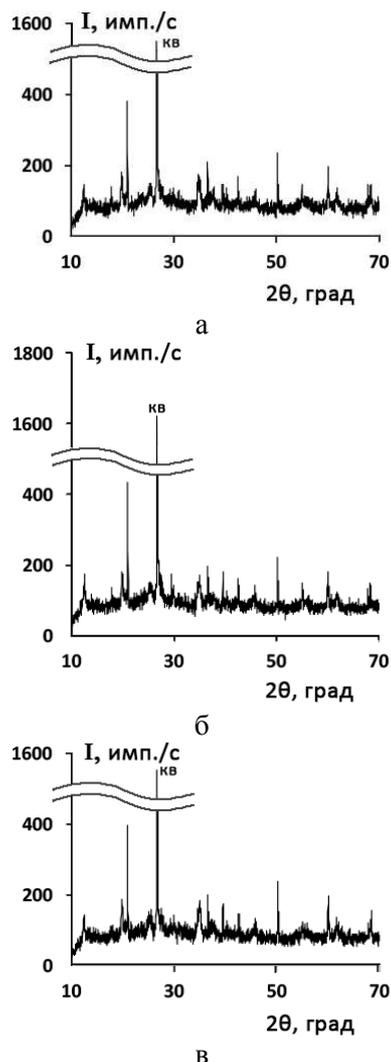


Рис. 3. Дифрактограммы образцов: а – природная голубая глина; б, в – голубая глина (ООО НПФ «МедикоМед», Москва) после обработки раствором щавелевой кислоты (б), ЩК и карбонатом натрия (в)

Fig. 3. X-ray patterns of samples: а – natural blue clay; б, в – blue clay (NPF "Medikomed", Moscow) after treatment with the oxalic acid solution (б), oxalic acid and sodium carbonate (в)

крупных пор (бипористость, рис. 5б). Это подтверждает сравнение микрофотографий, которые отвечают состоянию поверхности для природного ПМС (рис. 5а) и таковому после кислотно-щелочной его обработки (рис. 5б, разрешение 50 мкм). Последовательная щадящая активация раствором ЩК и карбонатом натрия обеспечивает сорбенту образование извилистых пор и существенное увеличение числа разрозненных и относительно мелких (до 5 мкм) частиц по сравнению с исходным состоянием (встречаются крупные глобулы до 50 мкм). Наблюдаемая текстура представляет собой разрыхленный материал сложного химического состава с одновременным сочетанием природных зерен кварца, кристаллов (монтмориллонит), волокнистых структур и отдельных хлопьев. В данном

случае следует ожидать расширения возможностей сорбции из маслосодержащих сред примесных органических соединений, сильно различающихся как по природе, так и по размеру.

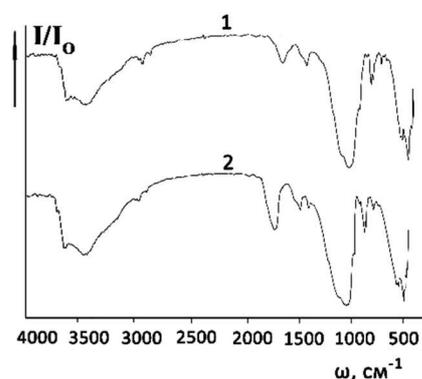


Рис. 4. Инфракрасные спектры для образцов природной голубой глины (1) и активированной 6% раствором ЩК (2)
Fig. 4. IR spectra for samples of natural blue clay (1) and activated with 6% oxalic acid solution (2)

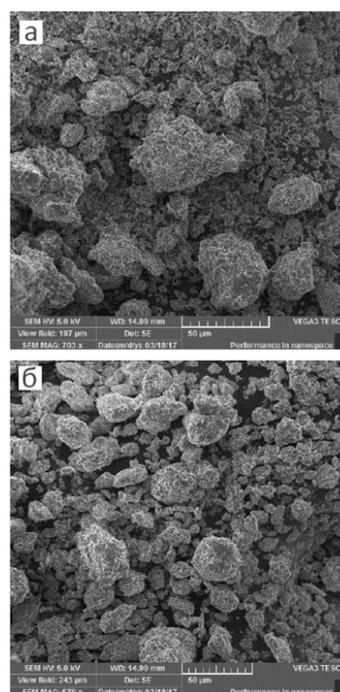


Рис. 5. Поверхность природного полиминерального сорбента (а) и образца после щадящей активации раствором щавелевой кислоты и карбонатом натрия (б); разрешение 50 мкм

Fig. 5. The surface of natural polymineral sorbent (а) and sample after gentle activation with the oxalic acid solution and sodium carbonate (б); resolution is 50 μm

Доказательством являются результаты выделения различных сопутствующих веществ из растворов триглицеридов, составляющих основу нерафинированного льняного масла (ООО «ЛЁН НН, Чкаловск, ТУ 9141-002-55854031-03) со следующими физико-химическими показателями: к.ч. = 2,24 мг КОН/г; п.ч. = 5,28 ммоль активного кисло-

рода/кг; ц.ч. = 89 мг I₂/100 мл. При введении в указанную среду 1 масс.% сорбентов на базе монтмориллонита и соединений диоксида кремния выявлено, что обработка их 6% растворами щавелевой и янтарной кислот способствует комплексному извлечению на поверхности частиц твердой фазы до

40% биологически активных линоленатов (ω -3) и линолеатов (ω -6) и до 46% – перекисных соединений, тогда как за счет щадящей кислотнo-щелочной активации ПМС удается получить очищенный маслосодержащий продукт с еще более низкой (на 5%) концентрацией свободных жирных кислот.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Лыгина Т.З., Михайлова О.А., Хацринов А.И., Конохова Т.П.** Технологии химической активации неорганических природных минеральных сорбентов. Казань: изд-во Казан. гос. технол. ун-та. 2009. 120 с.
2. **Лыгина Т.З., Михайлова О.А.** Физико-химические и адсорбционные методы исследования неорганических природных минеральных сорбентов. Казань: изд-во Казан. гос. технол. ун-та. 2009. 80 с.
3. **Тыртыгин В.Н., Денисовец А.А., Собгайда Н.А., Шайхiev И.Г.** Эмпирическая функция прогноза результатов магнитного обогащения каолинов. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* 2016. Т. 19. № 6. С. 67-70.
4. **Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Захаров О.Н., Ильин А.П.** Модифицированные алюмосиликатные сорбенты для очистки растительного масла. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2008. Т. 51. Вып. 7. С. 65-69.
5. **Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Смирнов К.В., Ильин А.П., Шушкина Е.А.** Очистка льняного масла на модифицированной белой глине. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2007. Т. 50. Вып. 6. С. 56-59.
6. **Разговоров П.Б.** Научные основы создания композиционных материалов из технических и природных силикатов. Дис. ... д.т.н. Иваново: ИГХТУ. 2008. 357 с.
7. **Разговоров П.Б., Нагорнов Р.С., Гришина Ю.Н., Силантьева А.Д.** Изучение процесса очистки растительного масла с применением розовой глины. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 5. С. 59-64.
8. **Разговоров П.Б., Нагорнов Р.С., Разговорова М.П., Гречин О.В.** Регулирование кислотнo-основных свойств алюмосиликатных материалов с целью влияния на степень очистки оливкового масла. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2015. Т. 58. Вып. 10. С. 58-63.
9. **Разговоров П.Б., Нагорнов Р.С., Разговорова М.П.** Использование голубой глины для выделения примесных веществ из льняного масла. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2014. Т. 57. Вып. 12. С. 72-75.
10. **Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л., Арбузников В.В., Агафонов А.В.** Активированный синтез Al-пилларированного монтмориллонита. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2013. Т. 56. Вып. 12. С. 68-73.
11. **Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Смирнов К.В., Ильин А.П.** Исследование реологических свойств суспензий на основе каолина и органических кислот. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2006. Т. 49. Вып. 12. С. 48-52.
12. **Нагорнов Р.С., Разговоров П.Б., Смирнова Е.А., Разговорова М.П.** Сравнительный анализ действия природных алюмосиликатов в отношении сопутствующих ингредиентов льняного масла. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2015. Т. 58. Вып. 8. С. 63-66.
13. **Разговоров П.Б., Козлов В.А.** Биохимия и товароведение масличного сырья и пищевых жиров. Ч. 2. Иваново: изд-во Иван. гос. хим.-технол. ун-та. 2001. 71 с.

REFERENCES

1. **Lygina T.Z., Mikhaylova O.A., Khatsrinov A.I., Konyukhova T.P.** Technology of chemical activation of inorganic natural mineral sorbents: monograph. Kazan: Kazan State Technol. University. 2009. 120 p (in Russian).
2. **Lygina T.Z., Mikhailova O.A.** Physico-chemical and adsorption methods for studying inorganic natural mineral sorbents: tutorial. Kazan: Kazan State Technol. University. 2009. 80 p (in Russian).
3. **Tyrtygin V.N., Deniskovets A.A., Sobgaida N.A., Shaiykhiev I.G.** Empirical function of forecasting the results of magnetic enrichment of kaolins. *Vest.Kazan Tekhnol. University.* 2016. V. 19. N 6. P. 67-70 (in Russian).
4. **Prokofiev V.Yu., Razgovorov P.B., Zakharov O.N., Ilyin A.P.** Modified aluminosilicate sorbents for purification of vegetable oil. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2008. V. 51. N 7. P. 65-69 (in Russian).
5. **Prokofiev V.Yu., Razgovorov P.B., Smirnov K.V., Ilyin A.P., Shushkina E.A.** Flax oil purification on a modified white clay. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2007. V. 50. N 6. P. 65-69 (in Russian).
6. **Razgovorov P.B.** Scientific bases of creation of the composite materials from technical and natural silicates. Dissertation for doctor degree on engineering sciences. Ivanovo: ISUCT. 2008. 357 p. (in Russian).
7. **Razgovorov P.B., Nagornov R.S., Grishina Yu.N., Silantjeva A.D.** Study of purification process of vegetable oil by pink clay. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 5. P. 59-64 (in Russian).
8. **Razgovorov P.B., Nagornov R.S., Razgovorova M.P., Grechin O.V.** Regulation of aluminosilicate materials acid-base properties for action on purification degree of olive oil. *Izv Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2015. V. 58. N 10. P. 58-63 (in Russian).
9. **Razgovorov P.B., Nagornov R.S., Razgovorova M.P.** Utilization of blue clay for separation of impurities from linseed oil. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 57. N 12. P. 72-75 (in Russian).
10. **Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Arbuznikov V.V., Agafonov A.V.** Activated synthesis of Al-pillared montmorillonite. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2013. V. 56. N 12. P. 68-73 (in Russian).
11. **Prokofiev V.Yu., Razgovorov P.B., Smirnov K.V., Ilyin A.P.** Studies on rheological properties of suspensions on the basis of kaolin and organic acids. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2006. V. 49. N 12. P. 48-52 (in Russian).
12. **Nagornov R.S., Razgovorov P.B., Smirnova E.A., Razgovorova M.P.** Comparative analysis of natural aluminosilicates action in relation to attendant ingredients of linseed oil. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2015. V. 58. N 8. P. 63-66 (in Russian).
13. **Razgovorov P.B., Kozlov V.A.** Biochemistry and merchandising of oilseeds and food fats: tutorial. Part 2. Ivanovo: ISUCT. 2001. 71 p. (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 22.05.2017

Принята к опубликованию (Accepted) 19.07.2017