



УДК: 544.723.212:547.426

# *ПЕРЕРАБОТКА АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ И ОТВАЛОВ СТРОИТЕЛЬСТВА МЕТРОПОЛИТЕНА В КОМПОЗИЦИОННЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ И МАСЛОСОДЕРЖАЩИХ СРЕД*

*П.Б. Разговоров<sup>1</sup>, А.А. Игнатъев<sup>1</sup>, М.А. Абрамов<sup>1</sup>, Р.С. Нагорнов<sup>2</sup>*

*Павел Борисович Разговоров<sup>1</sup>  
E-mail: razgovorovpb@ystu.ru*

*Кафедра технологии строительного производства, Ярославский  
государственный технический университет, ул. Кривова, 40,  
Ярославль, Российская Федерация, 150048*

*Алексей Александрович Игнатъев<sup>1</sup>  
E-mail: ignatyevaa@ystu.ru*

*Кафедра гидротехнического и дорожного строительства,  
Ярославский государственный технический университет, ул.  
Кривова, 40, Ярославль, Российская Федерация, 150048*

*Михаил Андреевич Абрамов<sup>1</sup>  
E-mail: abramovma@ystu.ru*

*Кафедра технологии строительного производства, Ярославский  
государственный технический университет, ул. Кривова, 40,  
Ярославль, Российская Федерация, 150048*

*Роман Сергеевич Нагорнов<sup>2</sup>  
E-mail: postalbox@mail.ru*

*Кафедра организации производства и городского хозяйства,  
Ивановский государственный политехнический университет, пр.  
Шереметевский, 21, Иваново, Российская Федерация, 153000*



В обзоре на основании анализа литературных работ отечественных и зарубежных ученых и экспериментальных авторских исследований физико-химических свойств природного алюмосиликатного сырья и отходов строительства метрополитена Москвы установлено, что такие материалы после прокаливания до 350-400 °С и модифицирования могут использоваться в качестве композиционных сорбентов для очистки маслосодержащих сред. Активность материалов определяют размером частиц, пористостью и распределением пор по объему, концентрацией на поверхности дополнительных центров Льюиса и Бренстеда в результате кислотно-щелочной обработки. Такие центры позволяют сорбировать примеси водных и маслосодержащих сред в зависимости от полярности молекул адсорбата. Выявлены перспективные направления отечественных и мировых разработок, связанных с получением композиционных сорбентов путем механохимической обработки алюмосиликатного сырья и строительных глинистых отходов, а также с использованием композитов с включением активированного древесного угля. Отдельно рассматривается вопрос применения экструдированных композитов для упрощения технологического цикла очистки маслосодержащих сред. Показано, что регенерирующая способность получаемых сорбентов во многом определяется присутствующими в них щелочными агентами. Предлагается перечень физико-химических методов комплексного исследования качества очистки сред после осуществления контакта и последующего разделения фаз путем фильтрации.

**Ключевые слова:** природное алюмосиликатное сырье; отвалы строительства метрополитена; модифицирование; композиционные сорбенты; монтмориллонит; каолинит; водные и маслосодержащие среды

**Для цитирования:**

Разговоров П.Б., Игнатъев А.А., Абрамов М.А., Нагорнов Р.С. Переработка алюмосиликатного сырья и отходов строительства метрополитена в композиционные сорбенты для очистки водных и маслосодержащих сред. Умные композиты в строительстве. 2020. Т. 1. Вып. 1. С. 10-26 URL: [http://comincon.ru/index.php/tor/V1N1\\_2020](http://comincon.ru/index.php/tor/V1N1_2020)

**DOI:** 10.52957/27821919\_2020\_1\_10



UDC 544.723.212:547.426

# *PROCESSING OF RAW ALUMINOSILICATES AND SUBWAY CONSTRUCTION DUMPS INTO COMPOSITE SORBENTS FOR PURIFICATION OF WATER AND OIL-CONTAINING MEDIA*

*P.B. Razgovorov<sup>1</sup>, A.A. Ignatyev<sup>1</sup>, M.A. Abramov<sup>1</sup>, R.S. Nagornov<sup>2</sup>*

*Pavel Borisovich Razgovorov<sup>1</sup>  
E-mail: razgovorovpb@ystu.ru*

*Department of Construction Process Engineering, Yaroslavl State  
Technical University, 40, Krivova St., Yaroslavl, 150048, Russia*

*Aleksey Aleksandrovich Ignatyev<sup>1</sup>  
E-mail: ignatyevaa@ystu.ru*

*Hydraulic and Road Engineering Department, Yaroslavl State Technical  
University, 40, Krivova St., Yaroslavl, 150048, Russia*

*Mihail Andreevich Abramov<sup>1</sup>  
E-mail: abramovma@ystu.ru*

*Department of Construction Process Engineering, Yaroslavl State  
Technical University, 40, Krivova St., Yaroslavl, 150048, Russia*

*Roman Sergeevich Nagornov<sup>2</sup>  
E-mail: postalbox@mail.ru*

*Department of Planning and Municipal Economy, Ivanovo State  
Polytechnic University, 21, Sheremetevsky Prosp., Ivanovo, 153000,  
Russia*



*The study establishes that natural raw aluminosilicate and dumps from Moscow subway construction can be used as composite sorbents for treatment of oil containing media after calcination to 350-400 °C and further modification. To do this, we have analyzed the works of Russian and foreign scientists and authors' experimental studies of physical and chemical properties of these materials. The activity of materials is determined by particle size, porosity, and pore volume distribution, as well as concentration of additional Lewis and Bronsted centers on the surface as a result of acid-alkali treatment. These centers can be used to sorb impurities in aqueous and oily media depending on the polarity of the adsorbate molecules. The study revealed promising directions of research into obtaining composite sorbents by treating raw aluminosilicate raw materials and construction clay waste mechanically and chemically as well as using composites with activated charcoal. The study also elaborates on using extruded composites to simplify technological cycle of purification of oil-containing media. It shows that the regenerating ability of the obtained sorbents is determined in many respects by the alkaline agents present in them. It also includes a list of physical-chemical methods for complex research of media purification quality after contact and subsequent separation of the phases by filtration.*

**Key words:** *natural aluminosilicate raw materials, underground construction dumps, modification, composite sorbents, montmorillonite, kaolinite, water and oil-containing media*

**For citation:**

*Razgovorov P.B., Ignatyev A.A., Abramov M.A., Nagornov R.S. Processing of raw aluminosilicates and subway construction dumps into composite sorbents for purification of water and oil-containing media. Smart Composite in Construction. 2020. V. 1. N 1. P. 10-26 URL:  
[http://comincon.ru/index.php/tor/V1N1\\_2020](http://comincon.ru/index.php/tor/V1N1_2020)*

**DOI:** *10.52957/27821919\_2020\_1\_10*



## ВВЕДЕНИЕ

Природное алюмосиликатное сырье (ПАС) России, применяемое для очистки водных (ВС) и маслосодержащих сред (МС) от примесей – восковых, перекисных соединений и др. [1-3], характеризуется разнородностью физико-химических свойств. Следует также отметить, что подбор ПАС предполагает использование специального оборудования [4] и применение широкого спектра современных методов исследования – ИК и рК спектроскопии, спектрофотометрии, рентгенофазового и дисперсионного анализа, ротационной вискозиметрии [5]. Для решения проблемы часто используют зарубежные аналоги (Topsil, Engelhard и др.), отличающиеся малым разбросом по дисперсности частиц, однако высокой стоимостью (1-2 тыс. дол./т). В этой связи перспективным направлением представляется поиск недефицитного алюмосиликатного сырья с различной глубиной залегания на территории России, которое можно переработать в композиционные сорбенты (КС) с небольшими затратами. По нашим данным [6], хорошие результаты достигаются при использовании с указанной целью отходов строительства метрополитена Москвы – монтмориллонит (ММ)-содержащих (голубой) [6], Fe(III)-содержащих (розовой), Fe(II)-содержащих (зеленой) и гидрослюдистых (черной) порошковых глин, предварительно прокаленных, отмученных и просеянных с выделением частиц размером 5-20 мкм. Отметим, что для повышения сорбционной активности подобного сырья зачастую его необходимо химически модифицировать или активировать [7]; при этом типовой технологический процесс предусматривает использование для модифицирования минеральных кислот, вызывающих разрушение каркаса породообразующих минералов. Таким образом, предлагаемый подход заключается в замене традиционных бентонитов (породообразующий минерал – монтмориллонит, запасы в России – 111 млн. тонн) для очистки указанных сред на более дешевые – отходы строительства метрополитена, подвергнутые вышеуказанной технологической обработке.

В качестве модифицирующей добавки можно использовать растворы органических кислот (щавелевой, янтарной, уксусной), не вызывающие сильного разрушения веществ ПАС. В этом случае для образования на поверхности композиционных сорбентов (КС) дополнительных активных центров целесообразно также подобрать недефицитный щелочной активирующий агент в научно обоснованной концентрации. Это обеспечит решение актуальной задачи получения мезопористых материалов, способных извлекать те или иные примесные ингредиенты из ВС и МС и добиваться необходимой степени очистки. На основе такого сырья можно разрабатывать и эффективные строительные краски для защиты минеральных (бетон, асбоцемент, кирпич) и металлических поверхностей [8]. С целью установления влияния кислотно-щелочной модификации недефицитного алюмосиликатного сырья на эффективность его переработки в КС и защитные строительные композиты, во-первых, важно обратить внимание на химический состав и структуру ПАС, обеспечивающих их потребительские свойства. Во-вторых, целесообразно обосновать последовательность технологических приемов

переработки ПАС. В-третьих, необходимо выявить основные возможности регенерации свойств КС после отработки в технологическом цикле.

Настоящая обзорная работа посвящена изучению и анализу этих вопросов.

## ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА ПРИРОДНОГО АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ В КОНТЕКСТЕ ОБЕСПЕЧЕНИЯ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ

Уникальную физико-химическую активность ПАС обеспечивают поверхностные гидроксильные (Si-OH, Al-OH, Fe-OH, Mg-OH), мостиковые Si-O(H<sup>+</sup>)-Al и др. группы кислотного или основного характера, поляризованные молекулы воды (центры Бренстеда), координационно-ненасыщенные катионы Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>, поверхностные анионы кислорода (центры Льюиса), а также дефекты структуры (ребра, грани, сколы) [9]. Особое внимание в изучении сорбционных свойств ПАС уделяют влиянию pH, температуре и концентрации твердой фазы в обрабатываемых ВС и МС. Известно [10], что земная кора более чем на ¾ состоит из силикатных пород, в меньшей степени – из диоксида кремния (SiO<sub>2</sub>) и различных глинистых минералов, отличающихся химическим составом и структурой. Среди глинистых минералов наиболее распространены ММ, каолиниты и гидрослюды (иллиты). Они различаются строением кристаллической решетки, поэтому их сорбционные свойства проявляются по-разному. В зависимости от района расположения и глубины залегания составы ПАС существенно варьируются, вследствие чего для их идентификации необходимо проводить тщательный химический и минералогический анализы.

Сырье, включающее каолинит, имеет континентальное происхождение (глины коры выветривания, озерные, болотные, речные) и образуются, как правило, в кислой среде. Гидрослюдистые материалы могут быть и континентальными, и морскими, формируемыми в кислой, нейтральной и щелочной средах. ММ-сырье имеет морское происхождение и образуется преимущественно в щелочной среде [11]. Основу структуры ПАС во всех случаях составляют тетраэдрические кремнекислородные и октаэдрические алюмокислородно-гидроксильные сетки. Они образуют одноэтажный (одна октаэдрическая сетка), а при соединении друг с другом – двухэтажный (тетраэдрическая и октаэдрическая сетки) и трехэтажный слои (тетраэдрическая и две октаэдрические сетки). У различного ПАС слои имеют неодинаковое строение. Наиболее простые кристаллические решетки характеризуют группу каолинита. Распространенными минералами в этой группе выступают каолинит Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O и галлуазит. Каждый пакет решетки каолинита (рис. 1,а) включает два слоя и состоит из тетраэдрической и октаэдрической сеток, ограниченных двумя параллельными базальными поверхностями [11, 12].

На одной поверхности каолинита располагаются гидроксильные (ОН-) группы, на другой – атомы кислорода, поэтому базальные поверхности пакета каолинита гидроксимически различны. Пакет каолинита обычно нейтрален.



Связь между слоями обусловлена взаимодействием между ОН-группами и атомами кислорода (водородная связь). Такая же водородная связь скрепляет отдельные пакеты между собой; энергия связи составляет 34-42 кДж/моль, а межплоскостное расстояние – 0,71 нм. Из-за жестких связей внутренние базальные поверхности пакетов решетки не могут взаимодействовать с ВС и принимать участие в обменных реакциях.

Внешние базальные поверхности малоактивны, в отличие от краевых участков кристаллов в местах нарушений, сколов и дефектов [11].

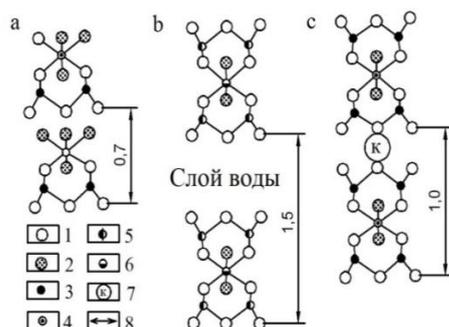


Рис. 1. Сравнение структуры каолинита (а), монтмориллонита (b) и гидрослюда (с):

1 – O; 2 – OH; 3 – Si; 4, 5 – Al; 6 – Al, Mg; 7 – K; 8 – межпакетное расстояние, нм [11]

Fig. 1. Comparison of the structure of kaolinite (a), montmorillonite (b) and hydromica (c):

1 – O; 2 – OH; 3 – Si; 4, 5 – Al; 6 – Al, Mg; 7 – K; 8 – interpacket distance, nm [11]

Высокие показатели адсорбции различных веществ из растворов отличают ПАС на основе ММ (рис. 1, b) [13]. Если сырье содержит по массе не менее 70 % минерала группы ММ, его называют бентонитом. Такие ПАС играют значимую роль в экономическом развитии стран [14, 15]. Кроме очистки ВС и МС, его активно используют в строительной индустрии для гидроизоляции сооружений, при бурении нефтегазовых скважин (буровые растворы), а также в литейном производстве (формовочные смеси), металлургии (связующие для производства рудных окатышей). За последние десятилетия мировое производство бентопродуктов весьма быстрыми темпами развивается в Китае, Польше, Индии и Республике Корея [15]. Однако и Российская Федерация обладает возможностями обеспечить отечественную экономику бентопродуктами требуемого качества – путем выявления новых месторождений и совершенствования технологий переработки как средне-, так и низкосортного сырья. На наш взгляд, одним из источников такого сырья, как уже отмечалось, могут служить недефицитное ПАС – отходы строительства станций метрополитена в крупных городах страны.

Чтобы понять причину ценности бентонита как материала для переработки в КС, рассмотрим структуру его основного минерала – ММ (см. рис. 1, b) более подробно. Как видно из рис. 2, в основе ММ лежит трехслойный пакет (2:1); в нем два слоя кремнекислородных тетраэдров, обращенных вершинами друг к другу, с двух сторон покрывают слой алюмогидроксильных октаэдров [16].

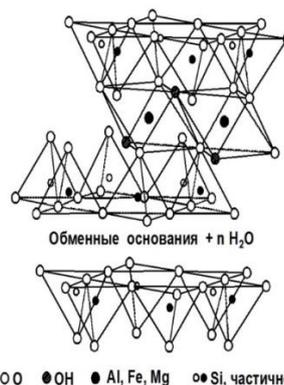


Рис. 2. Кристаллическая структура монтмориллонита [16]

Fig. 2. The crystal structure of montmorillonite [16]

Кислородная базальная поверхность одного пакета взаимодействует с аналогичной поверхностью за счет сил Ван-дер-Ваальса. Энергия связи составляет 8-12 кДж/моль (в 3-4 раза меньше, по сравнению с каолинитом). В этой связи вода и др. полярные жидкости могут проникать между пакетами ММ и раздвигать их, что проявляется в более сильном набухании таких ПАМ, как каолинитовых, вплоть до раскола решетки.

Межплоскостное расстояние для ММ нежесткое и варьируется от 1,0 (сухое состояние) до 14,0 нм (разобщение слоев при сильном водонасыщении). В ММ активны внешние и внутренние поверхности базальных граней, а также краевые участки, как у каолинита. В совокупности активная поверхность ММ-материалов гораздо больше, чем у каолинитовых, а емкость катионного обмена составляет 80-150 ммоль/100 г, тогда как по данным [11], у каолинита она не превышает 3-15 ммоль/100 г. В тетраэдрической сетке ММ кремний замещается алюминием и, возможно, фосфорсодержащими соединениями (сопутствующие вещества вышеуказанных сред). В октаэдрической сетке алюминий замещается магнием, железом, цинком, никелем и др. примесными металлами, которые являются результатом накопления в почве и контакта сырья вышеуказанных сред с металлическим оборудованием. В результате таких изоморфных замещений снижается положительный заряд решетки, уравновешиваемый обменными катионами при адсорбции примесей очищаемых сред между слоями и вокруг их краев. Особенности состава и структуры минералов этой группы отражены на рис. 3.

В группу гидрослюдов с промежуточной площадью активной поверхности (между каолинитовым и ММ-сырьем) входят иллит, глауконит, гидромусковит и др.; при этом пакет кристаллической решетки, казалось бы, является аналогом такового для ММ (рис. 1, c) [11]. Основное отличие заключается в том, что в межпакетном слое присутствуют ионы калия, обеспечивающие этой решетке прочность. У гидрослюдов активны внешние поверхности базальных граней и краевые участки, а внутренние поверхности не активны. При реакции обмена катионы вступают в химическую связь с молекулами твердой фазы, переходя в состав кристаллической решетки.

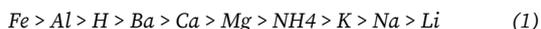


Рис. 3. Особенности состава и структуры минералов группы монтмориленита [17]

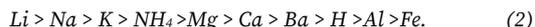
Fig. 3. Features of the composition and structure of minerals of the montmorillonite group [17]

Таким образом, можно полагать, что обменные реакции с участием примесных соединений катионов металлов, содержащихся в ВС и МС, для каолинитового сырья будут протекать по сколам кристаллической решетки, для сырья на основе гидрослюд – по сколам и площади внешних базальных поверхностей, а в ММ-системах – по сколам, внешним базальным и внутренним поверхностям кристаллической решетки.

По энергии поглощения примесные катионы сред располагаются:



а по энергии выхода они составляют ряд [11]:



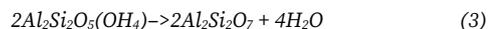
В зависимости от географического местоположения ПАС содержит минералы, отличающиеся цветовыми оттенками и свойствами. Так, например, белая, желтая и красная глины в районе Хартэрмэса Убснурского аймака имеют неодинаковые силикатный и глиноземный модули [18]. Силикатный модуль белой глины равен 6,3, желтой – 2,4, красной – 3,3; глиноземный модуль белой глины составляет 12,8, желтой – 2,4, а красной – 2,9.

Рентгенофазовый анализ образца белой глины показал [18], что она относится к полиминеральной группе, и основными породообразующими минералами в ней выступают каолинит, ММ, альбит и кварц, а примесями – мусковит и кальцит. Состав желтой глины близок к таковому для белой глины, однако, первый дополнительно содержит небольшое количество полевых шпатов и гидрослюд. В свою очередь, красная глина, добываемая при строительных работах, включает ММ, в основном, в виде примеси (как и полевые шпаты), зато в ней присутствуют гематит и гетит, придающие соответствующий цвет.

В работе А.И. Везенцева с соавторами [19] на основании анализа различных дифрактограмм показано, что ММ в составе глинистого сырья в большинстве случаев выступает, как правило, основным породообразующим минералом, причем обогащением удается увеличить его содержание в материале до 75-95 мас. %. Дополнительный эксперимент, проведенный группой М.А. Трезза [20] путем воздействия ИК лучей на образцы ПАС, взятые из различных строительных карьеров, выявил наличие в их составе пирофилита, что объяснялось авторами [20] процессом гидротермального изменения пород. При помощи дифференциально-термического анализа сырья, осуществленного с обжигом при температуре 550-1050 °С, были зафиксированы повышенные значения прочности таких образцов на сжатие.

Применяемые в настоящее время современные физико-химические методы анализа позволяют с высокой достоверностью оценить распределение на поверхности ПАС кислотных и основных центров (бренстедовских, льюисовских) [21, 22], прогнозировать протекание взаимодействий с активными центрами адсорбата [23] и провести собственное его классификацию. Так, например, было выявлено, что образцы Нижнеуельского месторождения относятся к полукислому сырью [24].

Интересным вопросом представляется изучение процесса дегидратации ПАС, а также влияние их химического состава и характеристик кристаллической структуры на эффективность и скорость фазовых переходов между минералами. Например, превращение каолинита в метакаолинит протекает с поглощением тепла (эндотермический процесс) [25]:



При этом исследования образцов Дружковского и Трошковского месторождений выявили высокую скорость дегидратации и образования метакаолинита [25]: выход продукта 90 % достигается буквально за четверть часа. Детальное изучение кинетики таких процессов представили М. Chelly и Е. Srasra [26] на образцах каолинита Табарки и галлуазита Кассерина. Нагревая такие образцы до 100, 300, 500, 700, 1000 и 1200 °С в течение 1 ч, они провели рентгеноструктурный и ИК анализы и определили удельную поверхность, на основании чего, в частности, было выявлено сырье, имеющее склонность к хорошей окристаллизованности (каолинит Табарки) и отличающееся высокой степенью гидратации (галлуазит Кассерина). В [27] О.Н. Каныгина с соавторами показала, что с изменением дисперсности варьируется и фазовый состав порошковых глин. В этом случае качественная интерпретация данных скани-



рующей электронной микроскопии предоставляет исследователям возможность оценить не только размеры частиц, входящих в состав ПАС, но и определить, какие порообразующие вещества преобладают в них, оказывая ключевое влияние на сорбционное извлечение из сред примесных веществ.

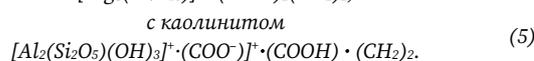
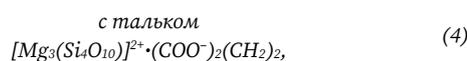
Разработка новых методик анализа исходного сырья для переработки в КС, по мнению Y. Tardy и V. Fritz [28], способна пополнить копилку теоретических основ физико-химической механики ПАС, в частности, за счет новых сведений о величинах свободных энергий Гиббса и оценки степени устойчивости сложных систем «МС – примесные ингредиенты». Однако авторы [28] в то же время указывают, что расчетные экспериментальные растворимости, с учетом полиминерального состава природных материалов, могут быть недостаточно точными при отработке модели смешивания элементов в системе.

### СПОСОБЫ И ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНОГО АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ В КОМПОЗИЦИОННЫЕ СОРБЕНТЫ ПУТЕМ АКТИВАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ И МОДИФИЦИРОВАНИЯ СВОЙСТВ

Для улучшения и придания ПАС специфических поглотительных свойств осуществляют модифицирование (или активацию) их поверхности [7, 10, 12, 14, 29]. Для алюмосиликатов предпочтительно химическое модифицирование, сущность которого сводится к обработке кислотами и щелочными реагентами. Исследованиями Р. Китаг в группе [30] доказано, что ММ-материалы после модифицирования кислотой могут активно «работать» не только в качестве адсорбентов, но и катализаторов (либо каталитической опоры для протекания различных процессов). В зависимости от концентрации кислоты происходит изменение сорбционной способности ПАС [29, 31]. Прежде всего, необходимо наблюдать за тем, что происходит с поверхностью глин после кислотного модифицирования; большое значение придается уже озвученному методу сканирующей электронной микроскопии и элементному анализу, что подтверждается, в том числе, проведенными нами исследованиями [31]. Выявлено, в частности, что серная кислота способствует разрушению кристаллических форм минералов, из которых состоит ПАС. Это доказательно установлено более десяти лет назад [7] и экспериментально подтверждено исследованиями, проведенными в 2010-х гг. [31]. Чтобы снизить разрушение структуры минералов, для модифицирования целесообразно использовать относительно слабые кислоты [32], прежде всего, органические. Так, при модифицировании каолина 3 %-м раствором уксусной кислоты данные дериватографических исследований и дисперсности, полученные В.Ф. Строгановым и М.О. Амелыченко [32], свидетельствуют, что сырье не претерпело значительного структурного изменения, и такие композиты, вследствие высоких адгезионных свойств, были рекомендованы к применению в строитель-

стве в качестве долгосрочных защитных покрытий. Ранее [29] при оптимизации состава ПАС – модификатор нами также было показано, что растворы уксусной кислоты следует брать в концентрации 3-6 мас. %; в этом случае получаемые композиты предлагалось использовать в качестве эффективного сорбционного материала.

С дополнительным использованием, совместно с микроскопированием, рентгеновского излучения [33] была зафиксирована четкая взаимосвязь изменения состава исходного алюмосодержащего сырья и активности его кислотной обработки. Элементный состав получаемых композитов, по данным [33], представлен Si, Al, K, Fe, Mg; при этом рост концентрации кислоты приводит к увеличению в модифицированном продукте содержания кремния, а для алюминия это содержание снижается. С целью расшифровки свойств получаемых композитов следует также подключать ИК спектроскопию, с помощью которой появление новых химических связей не укроется от опытного исследователя. Так, до кислотной обработки ПАС полосы поглощения при 2805, 3010 и 3100  $\text{см}^{-1}$  Н. Ming и К.М. Spark [34] объяснили растяжением гидроксильных групп, а после воздействия кислоты обнаруженные полосы при 1407  $\text{см}^{-1}$  интерпретировали как результат изгибающих колебаний групп Al-O- или Si-O- и возникновения на этом фоне водородных связей с OH-группами. Л.В. Куртукова с соавторами [35], на основании данных ИК спектроскопических исследований, выразили общее мнение, что составы бентонитовых глин различных месторождений различаются, скорее всего, незначительно, однако интенсивность полос поглощения в зависимости от воздействия на ПАС кислотой, содой или солью может варьироваться весьма существенно. Поэтому целесообразно комбинировать методы исследования, которые, взаимно дополняя друг друга, обеспечат необходимую глубину сделанным выводам. Так, в [30] поверхность и пористость ММ-материала после обработки серной кислотой в различной концентрации оценивались с дополнительным привлечением рентгеновского и ИК анализа. При обработке ПАС раствором соляной кислоты с концентрацией 4-10 % общая пористость глин, по А.А. Мельдешову [36], составляла 50-54 %, а суммарный объем пор – 0,36-0,40  $\text{см}^3/\text{г}$ . Последующее повышение концентрации HCl приводило к слабому снижению сорбционных характеристик материала. Вероятно, это является следствием разрушения связей Si-O-Al, что согласуется с данными, приведенными в [32]. При обработке нами голубой ММ-глины, исследуемой в [6] сильными кислотами (0,5-2,0 М) выявлено, что катионы кальция и натрия вымываются из нее на 67-70 %. И.А. Ворсина с соавторами [37] использовали для обработки ПАС янтарную кислоту; при этом протекает механохимическая реакция нейтрализации основных центров протонами кислоты с образованием механокомпозитов:



Янтарная кислота, как выяснилось [37], влияет на структуру КС: в инфракрасном спектре силикатов наблюдается смена четких максимумов уширением полосы ( $\delta$



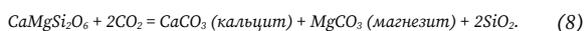
$\text{SiO}_4^-$ ) в тетраэдрической решетке; разрушение подтверждается данными рентгенофазового анализа. Комплексное изучение влияния кислотной активации ПАС, проведенное в последнее десятилетие различными группами ученых [31, 33], показывает, что в составе алюмосиликата при этом повышается содержание диоксида кремния.

Помимо кислотной обработки, до сих пор ведутся исследования влияния щелочного модифицирования ПАС на способность к извлечению отдельных нежелательных примесей из МС, например, соединений Cs [38]. А.И. Тучкова с соавторами [38] установили факт как увеличения, так и уменьшения размеров частиц твердой фазы после воздействия на них щелочи, что может негативно повлиять на поглощательную способность модифицированных продуктов. В ходе нейтрализации последних серной кислотой значительные изменения размеров части не были выявлены, что указывает на положительное влияние снижения щелочности среды при адсорбции примесей МС. При переработке алюмосиликатов с воздействием щелочи обнаружено образование силиката и алюмината натрия по схемам [39]:



Около полувека назад в ходе изучения химических свойств цеолитов было показано [40], что связь Si-O-Si в щелочной среде менее устойчива по сравнению со связью Si-O-Al, поэтому выход иона кремния из ПАС в раствор ожидается легче, чем выход иона алюминия. Современные данные рентгенофазового анализа, осуществленные группой Л.И. Бельчинской [39], выявили общее снижение содержания ММ в модифицированном продукте при одновременном увеличении (в 2,2 раза) суммарного объема пор и удельной поверхности (в 1,5 раз) за счет частичного подрастворения  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

К модифицированию физико-химических свойств ПАС приводит также термообработка, не требующая использования дополнительных реагентов и сложного аппаратного оформления. Данные рентгенографии и ИК спектроскопии образцов, подвергнутых прокаливанию при температуре 500 °C [41], указывают на изменение формы частиц: минералы, структурно отнесенные к слоистым алюмосиликатам, дают образования, встречающиеся в минералах цеолитовой группы. В свою очередь, эффект механохимического модифицирования ПАС связывается с диспергированием частиц. Так, Ф.А. Трофимова и др. [42] при стандартной методике механоактивации измельчали исходный ММ (средний размер частиц 5,3 мкм) до 2,5 мкм, а в итоге многократного пластического воздействия на образце наблюдали, как из среднелдисперсного состояния он переходил в высокодисперсное (1,8 мкм) с развитой базальной поверхностью. Не исключается и поглощение углекислого газа кальций- и магнийсодержащими силикатами под влиянием механических воздействий, проявляющееся по мере роста содержания кальция в минерале:



В [43] высказана гипотеза о проникновении молекул углекислого газа в объем частиц ПАС и их «растворении» в структурно разупорядоченной силикатной матрице в виде

искаженных  $\text{CO}_3^{2-}$ -ионов. Аналогичная картина характеризует поведение  $\text{CO}_2$  в силикатных расплавах. Н.О. Зулумян с соавторами [44] при получении механоактивированного каолинита ( $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ ) наблюдали отрыв OH-групп и образование «гидроксильной воды»; в то же время энергии для разрыва силоксановых мостиков в гексагональных кольцах каолинита недостаточно (связи Si-O, сформированные в магме при высоких давлениях и температурах, достаточно прочны).

В настоящее время активно разрабатываются новые методики создания интеркалированных и расслоенных «умных» композитов на основе ПАС. Так, под руководством М.Ф. Бутмана и А.В. Агафонова [45] получены образцы пилларированного ММ с высокой удельной поверхностью и значительным суммарным объемом пор. Основной задачей исследования наносистем типа «слоистый силикат – полимер» является улучшение совместимости в них сочетаемых компонентов, что подтвердили результаты Р. Akkari и Е. Spasra [46], которые получали полибензидин-глины путем интеркаляции бензидина между слоями минералов ПАС. При этом воду удаляли механохимически, а полимеризацию осуществляли в межслойном пространстве. Таким образом, авторы [46] доказали, что ПАС является источником для получения нового композита, который в безглиновом образце не существует; перспективным оказался и механохимический синтез системы «ММ – полибензидин».

Интересными представляются модифицированные смектиты группы S. Arfaoui [47]. Анализ дифрактограмм показал, что межслоистое расстояние 21,13 Å отвечает интеркаляции Cr(III) в решетку смектита, а по термограммам выявлено, что структура обеспечивает стабильность материала в поле высоких температур; с помощью сканирующей электронной микроскопии установлено, что вкрапления Cr(III) обеспечивают материалу зубчатую текстуру.



## КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ И МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ СРЕД ОТ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

ПАС, добываемое при строительных работах и зачастую направляемое в отвалы на полигоны РФ, находит применение во многих отраслях производственной сферы, одной из которых является сорбционная очистка промышленных сточных вод [16, 17]. Контроль степени загрязнения ВС осуществляют путем анализа сорбции катионов металлов из растворов. В XXI столетии значительно вырос интерес к использованию недорогих сорбентов; с этой ролью хорошо справляются смеси ПАС и сельскохозяйственных отходов [48]. При этом такие КС обеспечивают показатель очистки промышленных сточных вод от соединений тяжелых металлов на 90-97 %.

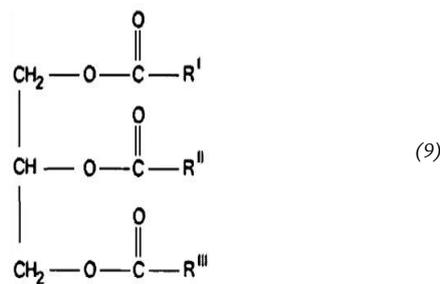
Непосредственно ПАС применяют для очистки ВС от металлорганических и коллоидных соединений, нефтепродуктов, а также ликвидации ситуаций, связанных с загрязнением природных сред радионуклидами, как это показано на примере Cs [38]. В этой связи В.В. Милютиным с группой исследователей [49] выявлено, что использование ПАС при цементировании жидких радиоактивных сред (кубовых остатков атомных электростанций) позволяет снизить скорость выщелачивания цезия из отвержденных компаундов в 5-16 раз; наиболее подходящим сырьем является ММ-глина. Физико-химические свойства смектитовой глины Северного Туниса, насыщенной одно-, двух- и трехвалентными катионами [50], определяются влиянием противоионов, а также зависят от воздействия температуры (от 25 до 400 °С). Термообработка снижает обменную способность и влияет на гидрофобизацию с участием  $Li^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  и  $Al^{3+}$ . Обширные исследования с использованием кислотно-активированного каолина в качестве КС, а также ММ представлены в [32, 51]. К.Л. Тимофеев с соавторами [52] доказали целесообразность использования активированного ММ для извлечения соединений индия из сложных растворов цинкового производства. Исследованиями группой М.А. Patel [53] сорбции  $Eu(III)$  на ММ из сред с различными рН показано, что процесс активизируется в присутствии фосфатов и при концентрации сорбента 0,5 г/л, а при более высокой загрузке ММ-сырье не оказывает влияния на эффективность извлечения. ММ и устойчивые соединения между амидо- и сульфогидрильными группами, по Q. Zhou, G. Pan, W. Shen [54], могут применяться для выделения хрома (VI) из ВС.

Ведутся разработки комплексного подхода к «паспортизации» ПАС, особенно актуальные в контексте того факта, что получаемые в результате кислотно-щелочной модификации композиты улучшают механические и термические свойства полимеров в упаковке пищевых продуктов [55]. В целом, сфера применения природного и модифицированного алюмосиликатного сырья разнообразна, и особое место в этом ряду занимают МС.

### УПРАВЛЕНИЕ ХИМИКО- ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ ПРОЦЕССОМ

## ОЧИСТКИ МАСЛОСОДЕРЖАЩИХ СРЕД ПУТЕМ ВВЕДЕНИЯ В НИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ СОРБЕНТОВ

Основу МС составляют триглицериды жирных кислот (ТГЖК), которые имеют общую формулу:



где  $R^I$ ,  $R^{II}$  и  $R^{III}$  – остатки высокомолекулярных жирных кислот (пальмитиновой, стеариновой, олеиновой, линолевой и др.). Такие среды содержат ряд нежелательных примесных ингредиентов (катионы металлов, перекисные и фосфорсодержащие соединения, компоненты пигментного комплекса – каротиноиды и хорофиллы, воски и др.), которые, с учетом полученных нами данных [1, 6, 22, 23, 31], могут вступать в контакт с молекулами ПАС и продуктов его переработки в КС.

Физико-химические свойства и устойчивость МС к хранению в присутствии примесей различного характера целесообразно изучать при совместном действии на них ПАС, КС, а также стабилизирующих органических добавок [56] –  $\beta$ -лактоглобулина, тирозола, мальтодекстринов, взятых в различных концентрациях. При этом с введением КС и органических веществ в масла возрастает вязкость эмульсии и обеспечивается высокая защита от окисления.

Поскольку МС из-под пресса, как уже отмечалось, содержат значительное количество сопутствующих ингредиентов, существенно влияющих на физико-химические характеристики, для повышения срока их хранения осуществляют дополнительные стадии очистки, представленные на рис. 4.

Для очистки масел (ТГЖК) от минорных компонентов [57], в особенности, спектра компонентов пигментного комплекса, в промышленности применяют отбельные глины – материалы на базе ММ или каолина [1, 23, 24] и добавки-инициаторы кристаллизации восковых соединений, имеющие также алюмосиликатную основу [58, 59].

В России известны отдельные патентные разработки в сфере очистки МС от примесных восков и загрязняющих веществ [60], однако экономическая сторона вопроса в них не всегда является целесообразной. Основные направления исследований связаны с детальным изучением [61] и изменением сорбционной активности недавно открытых мировых месторождений сорбционных материалов. Так, группой А.А. Сабитова изучены сепиолитовые глины Метгерского проявления (Республика Саха, Якутия) [62], которые могут применяться для очистки масел. А. Singeri и E. Galan, в свою очередь, заявили, что магнезиальный глинистый минерал  $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 \cdot 8H_2O$ , имеющий слоистую цепочкообразную структуру [63], также пригоден для очистки МС. С.Ш. Исмаатовыми и Д.У. Ху-



доеровым [64] проведено сравнение сорбционной активности асканита (Грузия), бентонита Навбахорского месторождения, тульсохского пальгорскита и опоковидной глины Кермине в отношении эффективности очистки масел, выделенных из хлопка. Полученные результаты [64] дополнительно подтвердили, что различные минералы проявляют неодинаковую избирательность при сорбции примесей МС: бентониты хорошо сорбируют кислые ингредиенты, а опоки лучше извлекают соединения металлов.

Как уже отмечалось ранее, для улучшения сорбционных свойств ПАС прибегают к их модифицированию. Наиболее распространена кислотная обработка, при которой изменяется структура, пористость и свойства поверхности материалов. Так, анализ физико-химических характеристик Тунисских глин [65], отнесенных к смектитовым, показал, что модифицирование их соляной кислотой приводит к увеличению удельной поверхности и повышению степени осветления МС. В свою очередь, изучение изотермы адсорбции на КС – кислотном-активированном сепиолите общих фосфолипидов из сред на основе рыжикового и рапсового масел, в условиях дополнительного введения добавки лимонной кислоты [66], позволило выявить относительно слабый контакт фосфорнокислых фрагментов с частицами твердой фазы. При этом соли натрия снижают емкость насыщения КС, а соли кальция и магния не способны сформировать устойчивую структуру на поверхности получаемого при активации материала.

Разработки новых технологий связаны с вопросами снижения концентрации активирующих кислот и продолжительности модифицирования ПАС. Этот вопрос, в частности, изучался при ультразвуковой обработке сред [67]. В итоге удаление примесных соединений из них осуществляется с наименьшими потерями желательных фракций. При этом не следует отрицать влияния технологических особенностей, связанных с изменением кислотности материалов. С помощью ПАС и его модифицированных форм удастся, например, как отмечалось выше, извлекать большую часть катионов примесных металлов, присутствующих в МС, упростить многостадийную их очистку, а также исключить обработку дополнительными реагентами. Кисотно-активированное глинистое сырье, добываемое из строительных карьеров, может также применяться для удаления пигментирующих веществ и свободных жирных кислот путем осаждения и экстракции гексаном [68]. Корейским ученым [68] при добавлении 3,5 г глины к 10 мл неочищенного масляного раствора удавалось добиться степени очистки среды от избыточных кислых ингредиентов, достигающей 37 %. Установлено [69], что подходящая продолжительность осветления системы «масло – примеси» обеспечивается уже через 2 ч обработки ПАСЗМ соляной кислотой; при этом возрастает удельная поверхность получаемых КС. Активация поверхности тунисских глин соляной кислотой с целью улучшения физико-химических и сорбционных свойств [70] при варьировании продолжительности (2, 4 и 6 ч) и температуры (20, 50, 75 и 90 °С) их контакта с МС выявила оптимальные параметры: 2-6 ч воздействия при 75 °С; количество сорбента 0,75 мас. %; степень осветления среды составила 55 %. Отбеливание же МС с редким набором ТГЖК (пример – масло Чуфа) [71] рекомендуется проводить с использованием модифицированных глинистых материалов в количе-

стве, достигающем уже 2,0 мас. %. Отработанные КС удаляют с помощью центрифуг, а жидкую фазу фильтруют.

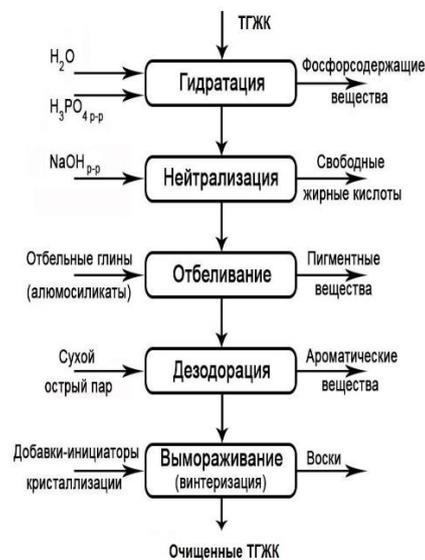


Рис. 4. Полная схема очистки масел (ТГЖК) с использованием ПАС

Fig. 4. Complete purification scheme for cleaning of oils (fatty acids triglycerides) using natural aluminosilicate materials

В настоящее время перед промышленностью остро стоят вопросы, связанные с разработкой технологий безотходного производства очистки МС от примесей, а также с получением новых сорбентов с высоким ресурсом работы и малыми затратами времени на их регенерацию [72]. Это должно привести к тому, что применяемое ПАС и КС будет выгодно использовать как с экологической, так и экономической точки зрения. В частности, представляют интерес исследования В.У. Сувановой [73], предлагающей проводить модифицирование поверхности и сушку ПАС при температуре 350-400 °С, что позволит полностью восстановить их сорбционные свойства после отработки в контакте с компонентами пигментного комплекса МС; при этом термическое воздействие не влияет на минеральную структуру сорбента. В принципе, ПАС можно неоднократно вводить в масла без потери адсорбционной способности, если прокалывать их при температуре 600 °С. Также следует знать, что щелочно-кислотное модифицирование ПАС, хотя и повышает регенерирующую способность, однако она все же ниже, чем у материалов после кислотной или кислотнo-щелочной обработки. На основании этого можно сделать логический вывод, что регенерирующая способность алюмосиликатных сорбентов во многом определяется присутствующими в них щелочными агентами.

Отдельные перспективные направления связаны с разработкой КС, включающих добавку активированного древесного угля и отличающихся высоким показателем отбеливания и умеренной маслоемкостью [74], а также получением экструдированных алюмосиликатных композитов с комплексом новых свойств. Понятно, что введение в жидкую фазу любого порошкового сорбента для извлечения примесей МС по окончании обработки требует обязательной фильтрации. В случае использования гранулированного



или блочного сорбента процесс, как нами установлено [75], можно осуществлять в непрерывном режиме, исключая стадию разделения твердой и жидкой фаз и упрощая технологический цикл. Характерно, что сформованные блоки имеют низкое гидравлическое сопротивление слоя и, напротив, значительную степень использования внутренней поверхности. Путем модифицирования ПАС, в том числе материалов из отходов строительства метрополитена, подвергнутых отмучиванию и выделению фракции частиц размером 5-20 мкм, действительно, можно эффективно варьировать физико-химические свойства сорбента, в частности, его пористость (модификатор – уксусная кислота) [75]. Однако при этом попутно возрастает и хрупкость блока, что затрудняет экструзию. Проблема решается дополнительным введением в состав сорбента натриевого жидкого стекла. Так, О.Н. Захаров с соавторами [76] использовали в качестве ПАС карьерную глину Малоступкинского месторождения, подвергнутую модифицированию уксусной кислотой и натриевым жидким стеклом (5-10 мас. %), с высокой способностью формовочной массы к экструзии и созданию блоков сотовой структуры. Очистку МС от примесей можно также осуществлять с применением простых форм экструдированного сорбента (например, сферических или гранул).

Для оценки качества очистки МС от примесей различной природы и химического строения, кроме традиционных методов фиксации изменения показателей кислотного, перекисного и цветного числа среды, целесообразно дополнительно привлекать методы электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии [77], хромато-масс-спектрометрической идентификации, исследования ядерно-магнитных релаксационных характеристик жидкой фазы, рефрактометрии, спектрофотометрии и ИК спектроскопии, а также дифференциальной сканирующей калориметрии.

## ВЫВОДЫ

Для эффективной очистки водных и маслосодержащих сред экономически и экологически целесообразно создание композиционных сорбентов на базе отходов строительства метрополитена, а также включение в состав ПАС сельскохозяйственных отходов или активированного угля. При этом использование блочных сорбентов способствует снижению трудозатрат в ходе осуществления очистки сред в непрерывном режиме и исключения операции фильтрации жидкой фазы.

Природное алюмосиликатное сырье из строительных карьеров можно перерабатывать в композиционные сорбенты, активность которых регулируется варьированием концентрации дополнительных центров Льюиса и Бренстеда, образующихся при обработке частиц твердой фазы (монтмориллонита, каолинита) органическими кислотами (уксусной, щавелевой, лимонной и др.) в количестве до 6 мас. % и щелочью. Это позволяет извлекать примеси водных и маслосодержащих сред в зависимости от поставленной технологической задачи.

Перспективное направление отечественных и мировых разработок связано с получением композиционных сорбентов на базе строительного сырья с включением монтмо-

риллонита, подвергнутого механохимическому воздействию с последующим протеканием полимеризации между его слоями.

Наличие активных центров щелочного характера на поверхности алюмосиликатного сырья, добываемого в ходе строительных работ, и его модифицированных форм в концентрации, индивидуальной для каждого вида сорбента, во многом определяет способность к последующему восстановлению поглотительных свойств получаемых композиционных материалов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Prokofev V.Yu., Razgovorov P.B., Gordina N.E. The adsorption of undesirable impurities from sunflower oil the granulated sorbents based on caolin clay. *Int. J. Food Eng.* 2014. V. 10. N 4. P. 713-720.
2. Разговоров П.Б., Ситанов С.В., Козлов В.А. Изучение взаимодействия некоторых затравочных материалов и сложноэфирной составляющей воскоподобных веществ. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2002. Т. 45. Вып. 1. С. 34-37.
3. Разговоров П.Б., Ситанов С.В. Экспресс-анализ восков в растительных маслах. *Масложир. пром-сть.* 2009. № 3. С. 21-23.
4. Разговоров П.Б., Горшков В.К. Технологическое оборудование отрасли: расчеты в масложировых производствах: учеб. пособие. Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т. 2009. 48 с.
5. Лыгина Т.З., Михайлова О.А. Физико-химические и адсорбционные методы исследования неорганических природных минеральных сорбентов: учеб. пособие. Казань: Казан. гос. технол. ун-т. 2009. 80 с.
6. 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.
7. Лыгина Т.З., Михайлова О.А., Хацринов А.И., Конюхова Т.П. Технологии химической активации неорганических природных минеральных сорбентов. Казань: Казан. гос. технол. ун-т. 2009. 120 с.
8. Лукомский Ю.Я., Горшков В.К., Разговоров П.Б. Гальванические и лакокрасочные покрытия на алюминии и его сплавах. Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т. 2010. 239 с.
9. Bel'chinskaya L.I., Khodosova N.A., Novikova L.A., Strel'nikova O.Yu., Roessner F., Petukhova G.A., Zhabin A.V. Regulation of sorption processes in natural nanoporous aluminosilicates. 2. Determination of the ratio between active sites. *Protect. Met. Phys. Chem.Surf.* 2016. V. 52. N 4. P. 599-606.
10. Гревцев В.А., Лыгина Т.З. Морфологические и структурные особенности природных, активированных и синтезированных веществ. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* 2010. № 8. С. 236-249.
11. Гольдберг В. М., Скворцов Н.П. Проницаемость и фильтрация в глинах. М.: Недра. 1986. 160 с.
12. Shapkin N.P., Razov V.I., Khal'chenko I.G., Shkuratov A.L., Korochentsev V.V., Mayorov V.I. *Studies of natural*



- kaolinite and its modified forms. *J. Inorg. Chem.* 2016. V. 61. N 11. P. 1463-1471.
13. **Михайлов Г.Г., Лонзингер Т.М., Морозова А.Г., Скотников В.А., Лонзингер А.В., Кутуев А.А.** Влияние состава и структуры природных алюмосиликатных материалов Челябинской области на сорбционные свойства. *Вестн. Южно-Урал. гос. ун-та. Сер. Металлургия.* 2015. Т. 15. № 4. С. 42-50.
  14. **Шарафиев Д.Р., Хацринов А.И., Усманов Н.В., Касимова Г.И.** Модифицированные природные адсорбенты для рафинации растительных масел. *Вестн. Технол. ун-та.* 2017. Т. 20. № 18. С. 88-92.
  15. **Сабитов А.А., Руселик Е.С., Трофимова Ф.А., Тетерин А.Н.** Бентониты России: состояние освоения и перспективы развития сырьевой базы. *Минерал. ресурсы России. Экономика и управление.* 2010. № 5. С. 8-17.
  16. **Ходосова Н.А., Пряженцева К.А., Зотова С.А.** Оценка сорбционной способности природных и кислотно-активированных алюмосиликатов различной структуры. *Науч. вестн. Воронеж. гос. архитектур.-строит. ун-та. Сер. Высокие технологии. Экология.* 2016. № 1. С. 130-136.
  17. **Сапронова Ж.А., Гомес М.Ж., Свергузова С.В.** Ультрафиолетовая активация природных глин ангольских месторождений для повышения их сорбционной активности в процессах водоочистки. *Белгород: Белгород. гос. технол. ун-т.* 2015. 157 с.
  18. **Цэрэнханд Б., Баяраа Б., Долмаа Г.** Химический и минералогический состав некоторых глин Убсурского аймака (Монголия). *Вестн. Бурят. гос. ун-та.* 2014. Т. 3. С. 17-20.
  19. **Везенцев А.И., Кормош Е.В., Здоренко Н.М., Голдовская-Перистая Л.Ф.** Адсорбционные свойства продуктов обогащения природных монтмориллонитсодержащих глин. *Науч. ведомости. Сер. Естеств. науки.* 2011. № 9. Вып. 15. С. 103-109.
  20. **Trezza M.A., Tironi A., Grassar E.F.** Thermal Activation of Two Complex Clays (Kaolinite-Pyrophyllite-Illite) from Tandilia System, Buenos Aires, Argentina. In book: *Calcined Clays for Sustainable Concrete.* 2018. P. 469-474.
  21. **Ryazanov M.A., Dudkin V.N.** Acid-Base Properties of  $\gamma$ - $Al_2O_3$  Suspension Studied by pK Spectroscopy. *Colloid J.* 2003. V. 65. No 6. P. 761-766.
  22. **Разговоров П.Б., Нагорнов Р.С., Разговорова М.П., Гречин О.В.** Регулирование кислотно-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.
  23. **Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б.** Физико-химические процессы, протекающие при введении каолиновых глин в растительные масла. *Химия растительного сырья.* 2010. № 2. С. 159-164.
  24. **Щербаков А.А., Клепов М.С., Солодкий Н.Ф., Сериков А.С., Рукавишников В.В., Жестков В.М., Белевтин В.А.** Физико-химические исследования кондиционных и некондиционных глин Нижнеуфимского месторождения Челябинской области. *Башкир. хим. журн.* 2011. Т. 18. № 4. С. 236-239.
  25. **Ламберов А.А., Ситникова Е.Ю., Абдулганеева А.Ш.** Влияние состава и структуры каолиновых глин на условия перехода каолинита в метакаолинит. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* 2011. № 7. С. 17-23.
  26. **Chelly M., Grasra E.** Physicochemical characterization and thermal behavior of two Tunisians kaolins. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2009. V. 45. N 1. P. 47-55.
  27. **Каныгина О.Н., Кравцова О.С., Четверикова А.Г., Кулеева А.Х., Сальникова Е.В., Волков Е.В., Шамбулатова А.Т.** Фракционные составы кирпичных глин Оренбуржья. *Вестн. ОГУ.* 2011. Т. 131. № 12. С. 396-398.
  28. **Tardy Y., Fritz B.** An ideal solid solution model for calculating solubility of clay minerals. *Clay Minerals.* 1981. V. 16. N 4. P. 361-373.
  29. **Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Смирнов К.В., Ильина 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.
  30. **Kumar P., Jasra R.V., Bhat T.S.G.** Evolution of Porosity and Surface Acidity in Montmorillonite Clay on Acid. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995. N 34. P. 1440-1448.
  31. **Нагорнов Р.С., Разговоров П.Б., Лепилова А.М., Строганова Ю.И., Смирнов П.Р., Кочетков С.П.** Щадящая активация полиминерального сорбента и ее влияние на процесс очистки маслосодержащих сред от примесных ингредиентов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 8. С. 53-59.
  32. **Строганов В. Ф., Амельченко М.О.** Исследование влияния кислотной активации каолина на свойства водно-дисперсионных защитных покрытий. *Изв. Казан. гос. архит.-строит. ун-та.* 2014. Т. 30. № 4. С. 284-290.
  33. **Yahaya S., Jikan S.S., Badarulzaman N.A., Adamu A.D.** Effects of Acid Treatment on the SEM-EDX Characteristics of Kaolin Clay. *Path Sci.* 2017. V. 9. N3. P. 4001-4002.
  34. **Ming H., Spark K.M.** Radio Frequency Plasma-Induced Hydrogen Bonding on Kaolinite. *J. Phys. Chem.* 2003. V. 107. N 3. P. 694-702.
  35. **Куртукова Л.В., Сомин В.А., Комарова Л.Ф.** Изменение свойств бентонитовых глин под действием различных активаторов. *Ползуновский вестн.* 2013. №1. С. 287-289.
  36. **Мельдешов А.А.** Адсорбционные характеристики активированной Келесской глины. *Вестн. Казах. Акад. транспорта и коммуникаций им. М. Тынышпаева.* 2017. Т. 101. № 2. С. 48-52.
  37. **Vorsina L.A., Grigor'eva T.F., Devyatkina E.T., Vosmerikov S.V., Udalova T.A., Lyakhov N.Z.** Interaction of organic acids with silicates in the course of joint mechanical activation. *J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. N 3. P. 334-341.
  38. **Тучкова А.И., Тюпина Е.А., Рахимов М.Г.** Влияние щелочной активации глинистых минералов на их сорбционную способность к извлечению Cs-137 из отработанного масла. *Усп. в химии и хим. технологии.* 2012. Т. XXVI. № 6. С. 92-95.
  39. **Bel'chinskaya L.I., Voishcheva O.V., Khokhlov V.Y., Lu T.Y., Zhabin A.V., Petukhova G.A.** The influence of alkaline treatment on the chemical composition and adsorption-structural characteristics of mineral nanoporous sorbent  $M_{45}K_{20}$ . *Protect. Met. Phys. Chem. Surf.* 2012. V. 48. No 3. P. 322-327.
  40. **Жданов С.П., Егорова Е.Н.** Химия цеолитов. Л.: Наука. 1968. 158 с.



41. **Lebedev M., Zhernovsky I., Strokov V.** Effect of Heat Treatment on Phase Compositions of Clay Aluminosilicates. *Nanotechnology in Construction*. 2015. P.123-129.
42. **Трофимова Ф.А., Губайдуллина А.М., Демидова М.И.** Степень дисперсности, как один из критериев качества природных алюмосиликатов. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. 2010. № 6. С. 218-224.
43. **Kalinkin A.M., Kalinkina E.V., Zalkind O.A.** Mechano-sorption of carbon dioxide by Ca- and Mg-containing silicates and aluminosilicates. Sorption of CO<sub>2</sub> and structure-related chemical changes. *Colloid J.* 2009. V. 71. No 2. P. 185-192.
44. **Zuluyuan N.H., Papakhchyan L.R., Isahakyan A.R., Beglaryan H.A., Aloyan S.G.** Effect of mechanical treatment on the silicate lattice of kaolinite. *J. Phys. Chem.* 2012. V. 86. No 12. P. 1887-1891.
45. **Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л., Арбузников В.В., Агафонов А.В.** Синтез и свойства Al-пилларированного монтмориллонита природного происхождения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2012. Т. 55. № 8. С. 73-77.
46. **Akkari R., Srasra E.** Polybenzidine-montmorillonite nanocomposites: synthesis via a mechanochemical intercalation method. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2010. V. 46. N 4. P. 361-366.
47. **Arfaoui S., Frini-Srasra N., Srasra E.** Synthesis and characterization of hydroxy-chromium pillared bentonite. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2009. V. 45. N 3. P. 239-245.
48. **Hlihor R.M., Gavrilescu M.** Removal of some environmentally relevant heavy metals using low-cost natural sorbents. *Environ. Eng. Manag. J.* 2009. V. 2. N 8. P. 353-372.
49. **Mulyutin V.V., Gelis V.M., Nekrasova N.A., Kononenko O.A., Vezentsev A.I., Volovicheva N.A., Korol'kova S.V.** Sorption of Cs, Sr, U, and Pu radionuclides on natural and modified clays. *Radiochem.* 2012. V. 54. N 1. P. 75-78.
50. **Ayari F., Srasra E., Trabelsi-Ayad M.** Effect of exchangeable cations on the physicochemical properties of smectite. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2007. V. 43. N 5. P. 369-378.
51. **Teng M.-Y., Lin S.-H.** Removal of basic dye from water onto pristine and HCl-activated montmorillonite in fixed beds. *Desalination*. 2006. V. 194. N 1-3. P. 156-165.
52. **Тимофеев К.Л., Мальцев Г.И., Свиридов А.В.** Извлечение индия из растворов высокодисперсными модифицированными алюмосиликатами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 7. С. 35-41.
53. **Patel M.A., Kar A.S., Kumar S., Tomar B.S.** Effect of phosphate on sorption of Eu (III) by montmorillonite. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2017. V. 313. N 3. P. 537-545.
54. **Zhou Q., Pan G., Shen W.** Enhanced sorption of perfluorooctane sulfonate and Cr(VI) on organomontmorillonite: Influence of solution pH and uptake mechanism. *Adsorption*. 2013. V. 19. N 2-4. P. 709-715.
55. **Goyal S., Goyal G.K.** Nanotechnology in food packaging – a critical review. *Rus. J. Agricult. and Soc.-Econ. Sci.* 2012. V. 10. N 10. P. 10-24.
56. **Mattia C.D., Paradiso V.M., Andrich L., Giarnetti M., Caponio F., Pittia P.** Effect of Olive Oil Phenolic Compounds and Maltodextrins on the Physical Properties and Oxidative Stability of Olive Oil O/W Emulsions. *Food Biophys.* 2014. V. 9. N 4. P. 396-405.
57. **Aladedunye F.A., Przybylski R.** Frying Performance of Canola Oil Triacylglycerides as Affected by Vegetable Oils Minor Components. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 2012. V. 89. N 1. P. 41-53.
58. **Разговоров П.Б.** Выделение восков из маслосодержащих систем в присутствии добавок сорбентов и эмульгаторов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2006. Т. 49. Вып. 5. С. 3-10.
59. **Разговоров П.Б., Прокофьев В.Ю., Разговорова М.П.** Изучение процесса кристаллообразования восков в растительных маслах при введении затравочных минеральных добавок. *Химия растительного сырья*. 2013. Вып. 2. С. 207-212.
60. **Герасименко Е.О.** Патент РФ № 2174993. 2001.
61. **Nasedkin V.V., Voeva N.M., Garbuzova I.A., Koval'chuk M.V., Vasil'iev A.L.** The crystal structure and chemistry of several palygorskite samples with different geneses. *Crystallogr. Reports*. 2009. V. 54. N 5. P. 884-900.
62. **Сабитов А.А., Галиахметов Р.Г., Трофимова Ф.А., Руселик Е.С., Николаева Л.М.** Сепиолитовые глины Метегерского проявления (Республика Саха (Якутия)) – новый вид нерудного сырья в России. *Разведка и охрана недр*. 2015. № 4. С. 29-34.
63. **Singer A., Galan E.** Developments in Palygorskite-Sepiolite Research. A New Outlook of these Nanomaterials. Elsevier: Oxford-Amsterdam. 2011. 520 p.
64. **Исмаилов С.Ш., Худоев Д.У.** Эффекты местных адсорбентов для очистки хлопкового масла и продуктов его переработки. *Вопр. науки и образования*. 2017. № 1. С. 45-46.
65. **Hechi E., Amor O.B., Srasra E., Zargouni F.** Physico-chemical characterization of acid-activated clay: its industrial application in the clarification of vegetable oils. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2009. V. 45. N 2. P. 140-144.
66. **Laatikainen M., Srithammavut W., Toukonniitty B., Turunen I., Sainio T.** Phospholipid adsorption from vegetable oils on acid-activated sepiolite. *Adsorption*. 2015. V. 21. N 5. P. 409-417.
67. **Essid K., Jahwach-Rabai W., Trabelsi M., Frikha M.H.** Sterolic Composition of Neutralized Oils Bleached with Clays Activated with Ultrasound. *Iran. J. Sci. Technol. Transact. A: Sci.* 2016. V. 40. N 3. P. 183-189.
68. **Su H., Wang X., Kim Y.G., Kim S.B., Seo Y.-G., Kim J.S., Kim C.-J.** Optimization of decoloring conditions of crude fatty acids recovered from crude glycerol by acid-activated clay using response surface method. *Korean J. Chem. Eng.* 2014. V. 31. N 11. P. 2070-2076.
69. **Hechi A.E., Srasra E., Zargouni F.** Physico-chemical characterization of acid-activated clay: its industrial application in the clarification of vegetable oils. *Mater. Sci. Ind. J.* 2007. V. 3. N 3. P. 146-149.
70. **Chakroun S., Herchi M., Mechti W., Gaied M.E.** Acid activation of upper Eocene Ca-bentonite for soybean oil clarification. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 2017. V. 24. N 28. P. 22557-22569.
71. **Yoon S.H.** Optimization of the refining process and oxidative stability of chufa (*Cyperus esculentus* L.) oil for edible purposes. *Food Sci. Biotechnol.* 2016. V. 25. N 1. P. 85-90.
72. **Паранук А.А., Хрисониди В.А., Пономарева Г.В., Гучетль З.Ч., Лысенко Ю.А.** Разработка установки осушки масла на цеолитах. *Усп. соврем. науки*. 2017. Т. 2. № 6. С. 169-173.



73. **Суванова Ф.У.** Применение адсорбентов для переработки хлопкового масла и мисцеллы. Актуал. Науч. исслед. в соврем. мире. 2016. Т. 13. № 5-2. С. 130-134.
74. **Муслимов Б.Б., Исмаилов С.Ш., Шарифова Н.А.** Отбельные технологии рафинации хлопкового масла. Вопр. науки и образования. 2017. № 5 (6). С. 11-13.
75. **Prokof'ev V.Yu., Razgovorov P.B., Smirnov K.V., Shushkina E.A., Il'in A.P.** Extrusion molding of kaolin sorbents. *Glass and Ceramics*. 2007. V. 64. N 7-8. P. 287-290.
76. **Захаров О.Н., Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Разина Ж.В.** Формование сорбента из модифицированной глины месторождений Ивановской области. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 2. С. 87-90.
77. **Zakharov Yu.A., Motyugullin E.K., Gil'mutdinov A.Kh.** Direct determination of phosphorus in vegetable oils by electrothermal atomic absorption spectrometry. *J. Anal. Chem.* 2000. V. 55. N 7. P. 649-652.
2010. *Vestn. Kazan.technol. Univer.* 2010. No. 8. P. 236-249 (in Russian).
11. **Goldberg V.M., Skvortsov N.P.** Permeability and filtration in clays. M.: Nedra. 1986. 160 p. (in Russian).
12. **Shapkin N.P., Razov V.I., Khal'chenko I.G., Shkuratov A.L., Korochentsev V.V., Mayorov V.I.** Studies of natural kaolinite and its modified forms. *J. Inorg. Chem.* 2016. V. 61. N 11. P. 1463-1471.
13. **Mikhailov G.G., Lonzingert.M., Morozova A.G., Skotnikov V.A., Lonzingert.A.V., Kutuev A.A.** Influence of composition and structure of natural aluminosilicate materials of the Chelyabinsk region their sorption properties. *Vestn. Yuzhn.-Ural. gos. Univer. Ser. Metallurgiya.* 2015. V. 15. N. 4. P. 42-50 (in Russian).
14. **Sharafiev D.R., Hatsrinov A.I., Usmanov N.V., Kasymova G.I.** Modified natural adsorbents for refining of vegetable oils. *Vestn. technol.Univer.* 2017. V. 20. N. 18. P. 88-92 (in Russian).
15. **Sabitov A.A., Ruselik E.S., Trofimova F.A., Teterin A.N.** Russian behtonite: the current state and prospects for the development of the resource base. *Mineral resources of Russia. Economics and management.* 2010. N. 5. P. 8-17 (in Russian).
16. **Khodosova N.A., Pryazhentseva K.A., Zotova S.A.** Evaluation of sorption capacity of natural and acid-activated aluminosilicates of various structures. *Sci. Bulletin. Voronezh. State Univer. Arch. Civil Eng. Ser. High technol. Ecology.* 2016. N. 1. P. 130-136 (in Russian).
17. **Sapronova Zh.A., Gomez M.Zh., Svergunova S.V.** Ultraviolet activation of natural clays of Angolan deposits to increase their sorption activity in water treatment processes. *Belgorod: BSTU.* 2015. 157 p. (in Russian).
18. **Tserenkhand B., Bolmaa G., Bayaraa B.** Chemical and mineralogical composition of some clays inUvsuuraimak (Mongolia). *Bullet. Buryat State Univer.* 2014. V. 3. P. 17-20 (in Russian).
19. **Vezentzev A.I., Kormosh E.V., Zdorenko N.M., Goldovskaja-Peristaja L.F.** Adsorption properties of enrichment products of natural montmorillonite clays. *Nauch. ведомosti. Ser. Estestv. nauki.* 2011. N. 9. V. 15. P. 103-109.
20. **Trezza M.A., Tironi A., Irassar E.F.** Thermal Activation of Two Complex Clays (Kaolinite-Pyrophyllite-Illite) from Tandilia System, Buenos Aires, Argentina. In book: *Calcined Clays for Sustainable Concrete.* 2018. P. 469-474
21. **Ryazanov M.A., Dudkin B.N.** Acid-Base Properties of  $\gamma$ - $Al_2O_3$  Suspension Studied by pK Spectroscopy. *Colloid J.* 2003. V. 65. No 6. P. 761-766.
22. **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).
23. **Prokof'ev V.Yu., Razgovorov P.B.** Physical and chemical processes occurring when introducing of kaolin clays in vegetable oils. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya.* 2010. N. 2. P. 159-164 (in Russian).
24. **Shcherbakov A.A., Klepikov M.S., Solodkii N.F., Serikov A.S., Rukavishnikov V.V., Zhestkov V.M., Belevitin V.A.** Chemical composition of the conditioned and nonconditioned Nignevlyskayas clay Chelyabinsk region. *Bashkir. Chem. J.* 2011. V. 18. N. 4. P. 236-239 (in Russian).

Поступила в редакцию 11.09.2020

Принята к опубликованию 12.10.2020

## REFERENCES

1. **Prokof'ev V.Yu., Razgovorov P.B., Gordina N.E.** The adsorption of undesirable impurities from sunflower oil the granulated sorbents based on caolin clay. *Int. J. Food Eng.* 2014. V. 10. N 4. P. 713-720.
2. **Razgovorov P.B., Sitanov S.V., Kozlov V.A.** Investigation of interaction of some priming (fuse) materials and ester component of wax-like compounds. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2002. T. 45. N. 1. P. 34-37 (in Russian).
3. **Razgovorov P.B., Sitanov S.V.** Express analysis of waxes in vegetable oils. *Maslozhir. promyshl.* 2009. N 3. P. 21-23 (in Russian).
4. **Razgovorov P.B., Gorshkov V.K.** Processing equipment of industry: calculations in oil and fat productions: tutorial. *Ivanovo: ISUCT.* 2009. 48 p. (in Russian).
5. **Lygina T.Z., Mikhailova O.A.** Physico-chemical and adsorption methods for studying inorganic natural mineral sorbents: tutorial. *Kazan: KSTU.* 2009. 80 p. (in Russian).
6. **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).
7. **Lygina T.Z., Mikhailova O.A., Khatsrinov A.I., Konyukhova T.P.** Technology of chemical activation of inorganic natural mineral sorbents. *Kazan: KSTU.* 2009. 120 p. (in Russian).
8. **Lukomskiy Yu.Ya., Gorshkov V.K., Razgovorov P.B.** Galvanic and paint coatings on aluminum and its alloys. *Ivanovo: ISUCT.* 2019. 239 p. (in Russian).
9. **Bel'chinskaya L.I., Khodosova N.A., Novikova L.A., Strel'nikova O.Yu., Roessner F., Petukhova G.A., Zhabin A.V.** Regulation of sorption processes in natural nanoporous aluminosilicates. 2. Determination of the ratio between active sites. *Protect. Met. Phys. Chem. Surf.* 2016. V. 52. N 4. P. 599-606.
10. **Grevtsev V.A., Lygina T.Z.** Morphological and structural features of natural, activated and synthesized substances.



25. **Lamberov A.A., Sitnikova E.Yu., Abdulganeeva A.Sh.** Influence of the composition and structure of kaolinite clays on the conditions of transition of kaolinite to metakaolinite. *Vestn. Kazan. technol. Univer.* 2011. N. 7. P. 17-23 (in Russian).
26. **Chelly M., Srasra E.** Physico-chemical characterization and thermal behavior of two Tunisian kaolins. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2009. V. 45. N 1. P. 47-55.
27. **Kanygina O.N., Kravtsova O.S., Chetverikova A.G., Kuleeva A.H., Salnikova E.V., Volkov E.V., Shambulatova A.T.** Fractional structures of brick clays from Orenburzhye. *Vestn. Omsk. gos. Univer.* 2011. V. 131. N 12. P. 396-398 (in Russian).
28. **Tardy Y., Fritz B.** An ideal solid solution model for calculating solubility of clay minerals. *Clay Minerals.* 1981. V. 16. N 4. P. 361-373.
29. **Prokofev 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).
30. **Kumar P., Jasra R.V., Bhat T.S.G.** Evolution of Porosity and Surface Acidity in Montmorillonite Clay on Acid. *Indian Eng. Chem. Res.* 1995. N 34. P. 1440-1448.
31. **Nagornov R.S., Razgovorov P.B., Lepilova A.M., Stroganova Y.I., Smirnov P.R., Kochetkov S.P.** Gentle activation of polymineral sorbent and its influence on the process of cleaning oil-containing media from impurity ingredients. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 8. P. 53-59 (in Russian).
32. **Stroganov V.F., Amelchenko M.O.** Study the effect of acid activated kaolin on the properties of waterborne coatings. *Izv. KGASU.* 2014. V. 30. N 4. P. 284-290 (in Russian).
33. **Yahaya S., Jikan S.S., Badarulzaman N.A., Adamu A.D.** Effects of Acid Treatment on the SEM-EDX Characteristics of Kaolin Clay. *Path Sci.* 2017. V. 9. N 3. P. 4001-4002.
34. **Ming H., Spark K.M.** Radio Frequency Plasma-Induced Hydrogen Bonding on Kaolinite. *J. Phys. Chem.* 2003. V. 107. N 3. P. 694-702.
35. **Kurtukova L.V., Somin V.A., Komarova L.F.** Changing the properties of bentonite clays under the action of various activators. *Polzunovskiy Vestn.* 2013. N. 1. P. 287-289 (in Russian).
36. **Meldeshov A.A.** Adsorption descriptions of the activated Keles clay. *Bullet. of Kazakh. Acad. transport and communication. M. Tynyshepaeva.* 2017. V. 101. N 2. P. 48-52 (in Russian).
37. **Vorsina L.A., Grigor'eva T.F., Devyatkina E.T., Vosmerikov S.V., Udalova T.A., Lyakhov N.Z.** Interaction of organic acids with silicates in the course of joint mechanical activation. *J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. N 3. P. 334-341.
38. **Tuchkova A.I., Tyupina E.A., Rakhimov M.G.** Influence of alkaline activation of clay minerals on their sorption ability to extract Cs-137 from spent oil. *Usp. Khim. Khim. Tekhnol.* 2012. V. XXVI. N 6. P. 92-95 (in Russian).
39. **Bel'chinskaya L.I., Voishcheva O.V., Khokhlov V.Y., Lu T.Y., Zhabin A.V., Petukhova G.A.** The influence of alkaline treatment on the chemical composition and adsorption-structural characteristics of mineral nanoporous sorbent M<sub>45</sub>K<sub>20</sub>. *Protect. Met. Phys. Chem. Surf.* 2012. V. 48. No 3. P. 322-327.
40. **Zhdanov S.P., Egorova E.N.** Chemistry of zeolites. L.: Nauka. 1968. 158 p. (in Russian).
41. **Lebedev M., Zhernovskiy I., Strokova V.** Effect of Heat Treatment on Phase Compositions of Clay Aluminosilicates. *Nanotechnology in Construction.* 2015. P. 123-129.
42. **Trofimova F.A., Gubaidullina A.M., Demidova M.I.** The degree of dispersion as one of the criteria for the quality of natural aluminosilicates. *Vestn. Kazan. tekhnol. Univer.* 2010. N 6. P. 218-224 (in Russian).
43. **Kalinkin A.M., Kalinkina E.V., Zalkind O.A.** Mechano-sorption of carbon dioxide by Ca- and Mg-containing silicates and aluminosilicates. Sorption of CO<sub>2</sub> and structure-related chemical changes. *Colloid J.* 2009. V. 71. No 2. P. 185-192.
44. **Zulumyan N.H., Papakhchyan L.R., Isahakyan A.R., Beglaryan H.A., Aloyan S.G.** Effect of mechanical treatment on the silicate lattice of kaolinite. *J. Phys. Chem.* 2012. V. 86. No 12. P. 1887-1891.
45. **Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Arbuznikov V.V., Agafonov A.V.** Synthesis and properties of Al-pillared montmorillonite of natural origin. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2012. V. 55. N 8. P. 73-77 (in Russian).
46. **Akkari R., Srasra E.** Polybenzidine-montmorillonite nanocomposites: synthesis via a mechanochemical intercalation method. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2010. V. 46. N 4. P. 361-366.
47. **Arfaoui S., Frini-Srasra N., Srasra E.** Synthesis and characterization of hydroxy-chromium pillared bentonite. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2009. V. 45. N 3. P. 239-245.
48. **Hlihor R. M., Gavrilescu M.** Removal of some environmentally relevant heavy metals using low-cost natural sorbents. *Environ. Eng. and Manag. J.* 2009. V. 2. N 8. P. 353-372.
49. **Mulyutin V.V., Gelis V.M., Nekrasova N.A., Kononenko O.A., Vezentsev A.I., Volovicheva N.A., Korol'kova S.V.** Sorption of Cs, Sr, U, and Pu radionuclides on natural and modified clays. *Radiochem.* 2012. V. 54. N 1. P. 75-78 (in Russian).
50. **Ayari F., Srasra E., Trabelsi-Ayad M.** Effect of exchangeable cations on the physicochemical properties of smectite. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2007. V. 43. I. 5. P. 369-378.
51. **Teng M.-Y., Lin S.-H.** Removal of basic dye from water onto pristine and HCl-activated montmorillonite in fixed beds. *Desalination.* 2006. V. 194. I. 1-3. P. 156-165.
52. **Timofeev K.L., Maltsev G.I., Sviridov A.V.** Indium extraction from solutions with modified aluminosilicates. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 7. P. 35-41 (in Russian).
53. **Patel M.A., Kar A.S., Kumar S., Tomar B.S.** Effect of phosphate on sorption of Eu (III) by montmorillonite. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2017. V. 313. N 3. P. 537-545.
54. **Zhou Q., Pan G., Shen W.** Enhanced sorption of perfluorooctane sulfonate and Cr (VI) on organomontmorillonite: Influence of solution pH and uptake mechanism. *Adsorption.* 2013. V. 19. N 2-4. P. 709-715.
55. **Goyal S., Goyal G.K.** Nanotechnology in food packaging – a critical review. *Rus. J. Agricult. and Soc.-Econ. Sci.* 2012. V. 10. N 10. P. 10-24.
56. **Mattia C.D., Paradiso V.M., Andrich L., Giarnetti M., Caponio F., Pittia P.** Effect of Olive Oil Phenolic Compounds and Maltodextrins on the Physical Properties and Oxidative



- Stability of Olive Oil O/W Emulsions. Food Biophys.* 2014. V. 9. N 4. P. 396-405.
57. **Aladedunye F.A., Przybylsk R.** Frying Performance of Canola Oil Triacylglycerides as Affected by Vegetable Oils Minor Components. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 2012. V. 89. N 1. P. 41-53.
58. **Razgovorov P.B.** Extraction of waxes from oil-containing systems in the presence of sorbents and emulsifiers. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2006. V. 49. N 5. P. 3-10 (in Russian).
59. **Prokof'ev V.Yu., Razgovorov P.B., Razgovorova M.P.** Studying of waxes crystal formation process in vegetable oils in the presence of primed mineral additives. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya.* 2013. N 2. P. 207-212 (in Russian).
60. **Gerasimenko E.O.** Patent RU N 2174993. 2001.
61. **Nasedkin V.V., Boeva N.M., Garbuzova I.A., Koval'chuk M.V., Vasil'iev A.L.** The crystal structure and chemistry of several palygorskite samples with different geneses. *Crystallogr. Reports.* 2009. V. 54. N 5. P. 884-900.
62. **Sabitov A.A., Galiakhmetov R.G., Trofimova F.A., Ruselik E.S., Nikolaeva L.M.** Sepiolite clays of Meteger origin (Republic of Sakha (Yakutia)) – a new type of nonmetallic raw material in Russia. *Razvedka i okhrana neдр.* 2015. N. 4. P. 29-34 (in Russian).
63. **Singer A., Galan E.** Developments in Palygorskite-Sepiolite Research. A New Outlook of these Nanomaterials. Elsevier: Oxford-Amsterdam. 2011. 520 p.
64. **Ismatov S.Sh., Khudoerov D.U.** Effects of local adsorbents for cleaning cotton oil and products of its processing. *Vopr. nauki i obrazovaniya.* 2017. N 1. P. 45-46 (in Russian).
65. **Hechi E., Amor O.B., Srasra E., Zargouni F.** Physico-chemical characterization of acid-activated clay: its industrial application in the clarification of vegetable oils. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2009. V. 45. N 2. P. 140-144.
66. **Laatikainen M., Srithammavut W., Toukonuitty B., Turunen I., Sainio T.** Phospholipid adsorption from vegetable oils on acid-activated sepiolite. *Adsorption.* 2015. V. 21. N 5. P. 409-417.
67. **Essid K., Jahwach-Rabai W., Trabelsi M., Frikha M.H.** Sterolic Composition of Neutralized Oils Bleached with Clays Activated with Ultrasound. *Iran. J. Sci. Technol. Transact. A: Sci.* 2016. V. 40. N 3. P. 183-189.
68. **Su H., Wang X., Kim Y.G., Kim S.B., Seo Y.-G., Kim J.S., Kim C.-J.** Optimization of decoloring conditions of crude fatty acids recovered from crude glycerol by acid-activated clay using response surface method. *Korean J. Chem. Eng.* 2014. V. 31. N 11. P. 2070-2076.
69. **Hechi A.E., Srasra E., Zargouni F.** Physico-chemical characterization of acid-activated clay: its industrial application in the clarification of vegetable oils. *Mater. Sci. Ind. J.* 2007. V. 3. I. 3. P. 146-149.
70. **Chakroun S., Herchi M., Mechti W., Gaied M.E.** Acid activation of upper Eocene Ca-bentonite for soybean oil clarification. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 2017. V. 24. N 28. P. 22557-22569.
71. **Yoon S.H.** Optimization of the refining process and oxidative stability of chufa (*Cyperus esculentus* L.) oil for edible purposes. *Food Sci. Biotechnol.* 2016. V. 25. N 1. P. 85-90.
72. **Paranuk A.A., Khrisonidi V.A., Ponomareva G.V., Guchetl Z.Ch., Lysenko Yu.A.** Development of oil drying installation on zeolites. *Usp. sovrem. nauki.* 2017. V. 2. N. 6. P. 169-173 (in Russian).
73. **Suvanova F.U.** Application of adsorbents for processing cottonseed oil and miscella. *Aktual. nauchn. issled. v sovrem. mire.* 2016. V. 13. N. 5-2. P. 130-134 (in Russian).
74. **Muslimov B.B., Ismatov S.Sh., Sharifova N.A.** Selected technologies for cottonseed oil refining. *Vopr. nauki i obrazovaniya.* 2017. N. 5 (6). P. 11-13 (in Russian).
75. **Prokof'ev V.Yu., Razgovorov P.B., Smirnov K.V., Shushkina E.A., Il'in A.P.** Extrusion molding of kaolin sorbents. *Glass and Ceramics.* 2007. V. 64. N 7-8. P. 287-290.
76. **Zakharov O.N., Prokof'ev V.Yu., Razgovorov P.B., Razina Zh.V.** Sorbent forming from modified clay of Ivanovo region field. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2009. V. 52. N 2. P. 87-90 (in Russian).
77. **Zakharov Yu.A., Motygullin E.K., Gil'mutdinov A.Kh.** Direct determination of phosphorus in vegetable oils by electrothermal atomic absorption spectrometry. *J. Anal. Chem.* 2000. V. 55. N 7. P. 649-652.

Received 11.09.2020

Accepted 12.10.2020