



Научная статья

УДК 661.862:665.334.83

DOI: 10.52957/27821900_2022_01_28

ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ГОРЧИЧНОГО МАСЛА

П. Б. Разговоров, А. А. Игнатъев

Павел Борисович Разговоров, д-р техн. наук, профессор; Алексей Александрович Игнатъев, канд. техн. наук, доцент

Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия, razgovorovpb@ystu.ru, ignatyeva@ystu.ru

Ключевые слова:

природные алюмосиликаты, сорбционная очистка, горчичное масло, свободные жирные кислоты, перекисные и восковые соединения

Аннотация:

На базе данных рентгенофазового анализа выявлены основные структурные элементы твердой фазы отечественных алюмосиликатов различного цвета, используемых для сорбционной очистки горчичного масла. Определен фракционный и гранулометрический состав таких материалов; показано, что 60-80% их частиц имеет размер 0,3-2,5 мкм. Выявлено, что при осуществлении нейтрализации и отбели масла значительную роль играет присутствие в составе алюмосиликатных материалов ООО «ПолиСервис-М» (Москва) породообразующих фракций каолинита и монтмориллонита (до 15%), высокая дисперсность и умеренно-щелочной характер поверхности (рН 1%-й водной дисперсии $\approx 8.40-8.43$). Установлено также, что введение указанных отечественных материалов в горчичное масло препятствует его окислению.

Для цитирования:

Разговоров П.Б., Игнатъев А.А. Отечественные алюмосиликатные материалы для сорбционной очистки горчичного масла // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2022. Т. 3, вып. 1. С. 28-39. URL: <http://chemintech.ru/index.php/tor/2022tom3no1>

Введение

Природные алюмосиликаты – каолины, их аналоги [1,2] и др., имеющие на поверхности центры Льюиса и Брэнстеда [3-5], широко применяются для очистки растительных масел от примесных ингредиентов [6], а также выделения катионов тяжелых металлов из сточных вод.

Повышенные адсорбционные свойства к соединениям неорганического и органического характера, присутствующим в различных средах, проявляют как природные [5,7,8], так и модифицированные [9-11] алюмосиликатные материалы. В частности, отдельный интерес вызывают результаты, связанные с получением отечественных



материалов на основе пилларированного монтмориллонита с высокой удельной поверхностью и впечатляющим суммарным объемом пор [12]. С другой стороны, следует учитывать, что в масложировой промышленности имеется устойчивая тенденция к применению импортных и, как правило, дорогостоящих алюмосиликатных материалов, что приводит к увеличению стоимости конечного продукта очистки (рафинированного масла).

В этой связи целью настоящего исследования является решение следующих задач:

– изучение возможности замены импортных сорбционных материалов, применяемых для очистки растительного масла (Tonsil, Engelhard и др., стоимость 100-120 тыс. руб. \cdot т⁻¹) на более дешевые и эффективные отечественные аналоги (≤ 20 -30 руб. \cdot т⁻¹), имеющие сходные с зарубежными минералогические составы;

– анализ количественных показателей, характеризующих эффективность сорбции, с использованием ресурсосберегающих технологий и недефицитных отечественных алюмосиликатных материалов [13], основных примесных ингредиентов (свободных жирных кислот, перекисных и восковых соединений) из растительных масел, производимых на территории России и входящих в категорию жизненно необходимых товаров для населения.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования для очистки маслосодержащих сред, включающих примесные соединения (свободные жирные кислоты, перекиси, воски), выбрана каолиновая глина ООО НПП «Промышленные материалы» (Самарская обл.), а также отечественные сорбенты – голубая, зеленая, розовая и черная глины (ООО «ПолиСервис-М», Москва).

Для очистки использовали горчичное масло, производитель – ЗАО «МАРГКОМ», Нижегородская обл., Кстово (ГОСТ 8807-94).

Каолин (природный алюмосиликат) – порошок белого цвета с различными оттенками. Согласно сертификату качества № 40 от 21.07.2004 ООО НПП «Промышленные материалы» (Самарская обл.); отвечает требованиям ТУ 5729-016-48174985-2003, а именно:

- массовая доля Fe₂O₃ – не более 0.02%;
- массовая доля примесей, растворенных в HCl – 0.2%;
- массовая доля водорастворимых солей – не более 0.1%;
- потери массы при прокаливании – не более 13.8%;
- массовая доля влаги – не более 3.8%;
- pH 1%-й водной вытяжки – 8,3.

Глина голубая, производитель ООО «ПолиСервис-М» (Москва), ТУ 9158-003-47308774-00 (природный алюмосиликат) – порошок серо-голубого цвета; pH 1%-й водной дисперсии – 9.9.

Глина черная, производитель ООО «ПолиСервис-М» (Москва), ТУ 9158-003-47308774-00 (природный алюмосиликат) – порошок черного цвета; pH 1%-й водной дисперсии – 8.4.



Глина розовая, производитель ООО «ПолиСервис-М» (Москва), ТУ 9158-003-47308774-00, (природный алюмосиликат) – порошок розового цвета; рН 1%-й водной дисперсии – 8.4.

Глина зеленая, производитель ООО «ПолиСервис-М» (Москва), ТУ 9158-003-47308774-00 (природный алюмосиликат) – порошок серо-зеленого цвета; рН 1%-й водной дисперсии – 8.9.

Масло горчичное нерафинированное (темно-желтой окраски); ЗАО «МАРГКОМ», Нижегородская обл., Кстово (ГОСТ 8807-94); характеризуется физико-химическими свойствами: кислотное число, мг КОН/г – 0.98 и 2.0 (отдельный образец для оценки антиоксидантной активности); перекисное число, ммоль $\frac{1}{2}\text{O}_2\cdot\text{кг}^{-1}$ – 0.15; цветное число на 100 мл, мг J_2 – 104; содержание восков, г·кг⁻¹ – 4.6;

Спирт этиловый, ГОСТ Р 51652-2000.

Толуол, ГОСТ 5789-51.

Трихлорметан стабилизированный, ТУ 2631-066-44493179-01.

0.1 н. раствор гидроксида калия (водный).

0.01 н. раствор тиосульфата натрия, полученный из тиосульфата натрия кристаллического (ГОСТ 244-76).

Кислота уксусная ледяная концентрированная «хч», ГОСТ 61-75.

Хлороформ, ГОСТ 20015-88.

Воск пчелиный – жироподобное вещество; характеризуется физико-химическими показателями: кислотное число, мг КОН – 195; число омыления, мг КОН – 97.8; эфирное число, мг КОН – 97.2; йодное число, % – 1.06; температура плавления, К – 351–353; температура застывания, К – 349–350; плотность, г·см⁻³ при 288 К – 0.94; показатель преломления (при 353 К) – 1.4409.

Рентгенофазовый анализ алюмосиликатов

Дифрактограммы снимали в области углов рассеяния света $2\Theta = 10\text{--}70^\circ$ и сопоставляли их с таковой для образца каолина, опыт использования которого для очистки маслосодержащих сред приведен в [12, 17].

Исходными данными для рентгенофазового анализа служит полный дифракционный профиль и длина волны. На первом этапе анализа определяли положение пиков. В данном случае процесс вели по положению максимума I_{max} . По уравнению Вульфа-Брегга рассчитывали межплоскостные расстояния, измеряли интенсивность пиков, нормировали полученные значения и идентифицировали фазы путем сравнения их с данными каталога (в таблицах с указанием межплоскостных расстояний для фаз, относительной интенсивности в процентах или долях единицы согласно рефлексу, а также индексов Миллера). На экспериментальной дифрактограмме присутствовали рефлексы определенного интервала, которые лежали в указанном диапазоне съемки (2Θ) при данном излучении.

Идентификацию проводят следующим образом: у соединения выделяли 3-5 наиболее интенсивных характеристических пиков. Если таких пиков не было, делали вывод, что фаза, наличие которой проверяется, отсутствует, и переходили к проверке других соединений.



Определение гранулометрического состава и размера частиц алюмосиликатных материалов

Размер частиц импортозамещающих алюмосиликатных материалов определяли согласно Инструкции по эксплуатации прибора Fritsch Particle Sizer 'analysette 22'; процентные соотношения частиц фиксированного размера оценивали с учетом автоматических записей кривых линейного и интегрального распределения частиц по фракциям.

Обработка горчичного масла при различном расходе сорбентов

В горчичное масло при температуре 20 °С вводили различные алюмосиликатные материалы ООО «ПолиСервис-М» (Москва) – розовую, голубую, зеленую и черную глины – в количестве 0.1-2.0% от массы масла, производили перемешивание фаз в течение 1 ч с интенсивностью 80–120 мин⁻¹. Через 1 ч отбирали пробы обработанного масла, разделяли на фильтре и измеряли значения кислотного, перекисного и цветного чисел обработанного масла.

Определение кислотного числа горчичного масла

Приготавливают спирто-эфирную смесь путем смешения 2 ч. диэтилового эфира и 1 ч. этилового спирта с добавлением 5 капель раствора фенолфталеина из расчета на 50 мл смеси. Смесь нейтрализуют 0.1 н. спиртовым раствором КОН до получения слабой розовой окраски.

В коническую колбу отвешивают 3-5 г горчичного масла (до второго десятичного знака), приливают 50 мл нейтрализованной смеси растворителей, взбалтывают полученный раствор и, при постоянном перемешивании, быстро титруют 0.1 н. спиртовым раствором КОН до получения слабо-розовой окраски, устойчивой в течение 30 с.

Кислотное число (к.ч.) определяют:

$$\text{к.ч.} = 5,611 k v / m, \quad (1)$$

где 5.611 – коэффициент, равный значению расчетной массы КОН в 1 см³ 0.1 н. раствора КОН, а при использовании NaOH этот коэффициент получают путем умножения расчетной массы КОН в 1 см³ 0.1 н. раствора, (а именно 0.4), на 1.4 (56/40, т.е. отношение молекулярных масс КОН и NaOH).

k – поправка к титру 0.1 н. раствора КОН;

v – объем 0.1 н. раствора КОН, израсходованного на титрование;

m – масса навески горчичного масла для анализа, г.

Определение перекисного числа горчичного масла

Метод предусматривает применение хлороформа.

Навеску горчичного масла (0.2-1.0 г) помещают в коническую колбу. Если колбу проблематично взвесить непосредственно, навеску масла взвешивают в бюксе и его вместе с навеской помещают в колбу.

В колбу с навеской вносят 10 мл хлороформа, быстро растворяют пробу, добавляют 15 мл ледяной уксусной кислоты и 1 мл 50–55% раствора КJ. Колбу закрывают, перемешивают содержимое в течение 1 мин и оставляют на 5 мин в темном месте при температуре 288–298 К. Затем вносят в колбу 75 мл воды, тщательно перемешивают и добавляют



раствор крахмала (5 капель) до появления слабой фиолетово-синей окраски. Выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) до появления молочно-белой окраски, устойчивой в течение 5 с.

Контрольное определение (без внесения масла в пробу) – выполняют параллельно с основным определением.

Перекисное число (п.ч.) определяют:

$$\text{п.ч.} = 100 (V - V_0) \cdot c / m, \quad (2)$$

где V – объем $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в основной пробе, мл;

V_0 – объем $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в контрольной пробе, мл;

c – концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, моль·л⁻¹;

m – масса навески горчичного масла для анализа, г.

Полученное перекисное число (п.ч.) выражают в миллимолях активного кислорода (ммоль $\frac{1}{2} \text{O}_2$) на 1 кг пробы.

Для получения раствора тиосульфата натрия необходимых концентраций (0.002 моль/дм³ и 0.01 моль/дм³) перед испытанием производят разведение 0.1 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ соответственно в 50 и 10 раз.

Определение цветного числа горчичного масла

В бюкс отвешивают 0.26-0.27 г дважды возогнанного йода и удвоенное количество йодистого калия (0.52-0.54 г КJ), растворяют в 10 мл дистиллированной воды. Получившийся раствор переносят в мерную колбу на 250 мл, доводят до метки, взбалтывают. Приготовленный стандартный раствор йода имеет цветное число (ц.ч.) 100 мг J_2 и после оценки его оптической плотности (относительно дистиллированной воды) при $\lambda = 490$ нм используется для построения градуировочного графика «ц.ч. – оптическая плотность», проходящего через нулевую точку на осях абсцисс и ординат.

Масло помещают в кювету на 20 мм и измеряют оптическую плотность относительно дистиллированной воды при $\lambda = 490$ нм. По графику находят цветность, соответствующую измеренному значению оптической плотности. Необходимо определить концентрацию приготовленного концентрационного раствора йода титрованием 0.01 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутствии крахмала (индикатор йодометрии – 1 %-й раствор крахмала).

Крахмал готовят следующим образом: 1 г вещества перетирают в ступке с 5 мл дистиллированной воды. Смесь вливают в 100 мл кипящей воды, кипятят 2-3 мин, а затем охлаждают. Раствор крахмала должен давать с 2 каплями 0.1 н. J_2 синюю окраску; если же цвет становится красно-бурым, то раствор к использованию не пригоден.

Определение восков в горчичном масле

В кювету толщиной 1 см наливают обработанное масло и с помощью прибора ФЭК, при $\lambda = 490$ нм, определяют оптическую плотность относительно пробы с маслом, из которого предварительно были выделены воски путем трехкратного вымораживания в холодильнике при температуре 277 К. Затем по градуировочному графику, представляющему собой зависимость вида $D = f(C_B)$, находят концентрацию восков в масле.



Оценка антиоксидантной активности глин при хранении обработанного горчичного масла

В нерафинированное горчичное масло с исходным к.ч. = 2.0 мг КОН/г при температуре 293 К вводили розовую и черную глину при расходе материала глины 10 г·кг⁻¹ масла (PM = 1.0 % мас.) и производили перемешивание фаз с интенсивностью 1-2 с⁻¹ в течение 1 ч. Через 90 сут. (3 мес. хранения в укупоренной таре) отбирали пробы обработанного масла, разделяли на фильтре и измеряли к.ч. и п.ч. обработанного горчичного масла.

Результаты и их обсуждение

Основным порообразующим минералом образца сравнения – каолина (ООО «Промышленные минералы», Самарская обл.) является каолинит $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$ (массовое содержание 90–95% мас.); примесным компонентом каолина является низкотемпературный кварц SiO_2 ($\leq 5\%$ мас.) (табл. 1). В то же время анализ дифрактограмм образцов других российских алюмосиликатных материалов, имеющих цветовую гамму (голубая, розовая и черная глины, рис. 1), показал, что все они включают в качестве порообразующего материала монтмориллонит: голубая – 35–40% мас., черная – не более 15% мас., розовая – 5–10% мас. (содержание минимально по сравнению с другими образцами). Зато последняя среди всех апробированных отечественных материалов наиболее богата каолинитом (содержит его в количестве 10–15% мас.). Этот же отечественный алюмосиликатный материал включает достаточное количество сапонита $Mg_3(OH)_2[Si_4O_{10}] \cdot nH_2O$ (до 15% мас.) и максимальное, по сравнению с другими образцами, количество β -кварца (65–75% мас.). Наличие катионов магния и железа (III) обеспечивает соответствующий цвет данного вида материала.

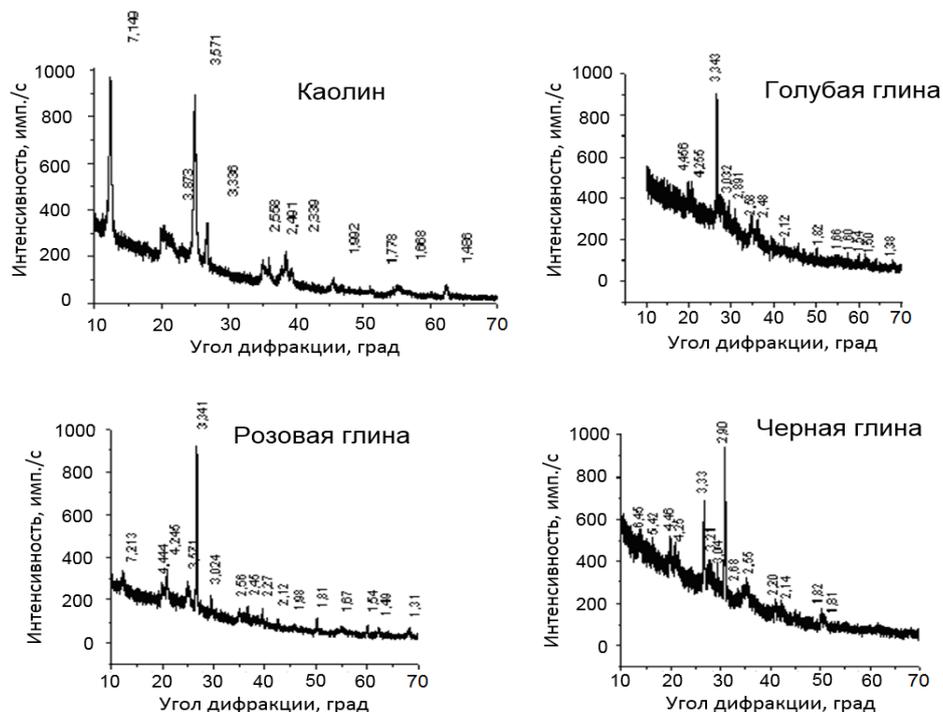


Рис. 1. Дифрактограммы образцов глинистых материалов.

Условия: CuK_{α} -излучение, напряжение на трубке 40 кВ, сила тока 20 мА; скорость сканирования 1 град./мин



В свою очередь, черная глина содержит значительное количество гидрослюд (содержание гидромусковита – около 50% мас.) и, очевидно, богата органическими примесями (углеводородами), придающими ей соответствующую окраску.

Голубая глина, наряду с β -кварцем и монтмориллонитом, приблизительно в равных долях (примерно по 6%) включает примеси сапонита и гидрослюд, а также катионы кобальта и железа (II).

С использованием сит и прибора Fritsch Particle Sizer 'analysette 22' установлено процентное распределение частиц голубой и розовой глины. Анализ гранулометрического состава показывает, что в данных образцах отечественных алюмосиликатов преобладающее число частиц имеет размер 2.5–10.0 мкм (табл. 2). Черную и голубую глины также отличают включения мелких частиц размером 0,3-2,5 мкм (49.6 и 44.5% соответственно), что, вероятно, влияет на удельную поверхность этих материалов и сказывается на их сорбционных свойствах.

Таблица 1. Минеральные составы отечественных алюмосиликатных материалов различного цвета

Образец	Линии Å	Соответствие
Каолин (ООО НПП «Промышленные материалы», г. Самара), ТУ 5729-016-48174985-2003	7,149; 3,873; 3,571; 2,558; 2,491; 2,339; 1,992; 1,778; 1,668; 1,486	Коалинит $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$ (90-95%)
	3,336	β -кварц (SiO_2) (5-0%)
Голубая глина (ООО «Полисервис-М», г. Москва)	4,255; 3,343; 1,82; 1,54	β -кварц (SiO_2) (до 50%)
	4,456; 2,58; 2,48; 2,12; 1,66; 1,60; 1,50; 1,38	Монтмориллонит (35-40%) $(Ca,Na)(Mg,Al,Fe)_2(OH)_2[(Si,Al)_4O_{10}] \cdot nH_2O$
	3,032	Сапонит $Mg_3(OH)_2[Si_4O_{10}] \cdot nH_2O$
	2,891	Гидромусковит (до 6%) $(K,H_3O)Al_2(OH)_2[(Si,Al)_4O_{10}] \cdot nH_2O$
Розовая глина (ООО «Полисервис-М», г. Москва)	4,245; 3,341; 1,81; 1,54	β -кварц (SiO_2) (65-75%)
	7,213; 3,024; 2,27; 1,31	Сапонит $Mg_3(OH)_2[Si_4O_{10}] \cdot nH_2O$ (до 15%)
	3,571; 2,56; 1,98	Коалинит $Al_2[Si_2O_5](OH)_4$ (10-15%)
	4,44; 2,12; 1,67; 1,49	Монтмориллонит (5-10%) $(Ca,Na)(Mg,Al,Fe)_2(OH)_2[(Si,Al)_4O_{10}] \cdot nH_2O$
Черная глина (ООО «Полисервис-М», г. Москва)	5,42; 3,21; 3,04; 2,90; 2,55; 2,14	Гидромусковит (до 6%) $(K,H_3O)Al_2(OH)_2[(Si,Al)_4O_{10}] \cdot nH_2O$
	4,25; 3,33; 2,68; 2,20; 1,82; 1,81	β -кварц (SiO_2) (до 40%)
	6,45; 4,46	Монтмориллонит (до 15%) $(Ca,Na)(Mg,Al,Fe)_2(OH)_2[(Si,Al)_4O_{10}] \cdot nH_2O$

Таблица 2. Процентное распределение частиц по фракциям в алюмосиликатах

Образец	Дисперсность, мкм						
	0,3-1,2	1,2-2,5	2,5-5,0	5-10	10-20	20-30	30-40
Каолин (Образец сравнения)	3,21	8,84	15,16	23,38	34,77	10,76	3,70
Голубая глина	15,06	29,40	25,96	20,87	8,12	0,59	-
Розовая глина	7,63	22,20	30,68	30,18	9,31	-	-
Черная глина	18,48	31,09	28,21	20,27	1,95	-	-



Энергосберегающее перемешивание твердой (порошки розовой, черной, голубой и зеленой глины) и жидкой фаз (горчичное масло с к.ч. = 0.98 мг КОН) на первом этапе работы проводили при 298 К и интенсивности $\leq 2 \text{ с}^{-1}$ в течение 60 мин, варьируя малый расход материала (РМ) в пределах $1\text{--}20 \text{ г}\cdot\text{кг}^{-1}$ масла, а затем отделяли жидкую фазу от глины методом фильтрации. Содержание восковых соединений (ВС) в необработанном масле было фиксированным (0.5% мас., или $5000 \text{ мг}\cdot\text{кг}^{-1}$ масла): ВС предварительно искусственно вносили в жидкую фазу, трехкратно вымороженную при $t = 277 \text{ К}$.

Выявлено, что повышенными сорбционными свойствами в отношении свободных жирных кислот (СЖК) горчичного масла обладает образец розовой глины (рис. 2), содержащей достаточное количество каолинита. Уже при расходе материала $3\text{--}5 \text{ г}\cdot\text{кг}^{-1}$ кислотное число удается снизить с 0.98 до 0.72 мг КОН (степень очистки составляет 26.5%). Количество удаленных СЖК составляет $\approx 2.5 \cdot 10^{-4}$ моль. Для других отечественных алюмосиликатных материалов характерны следующие максимальные показатели выделения СЖК:

черная глина – $2.0 \cdot 10^{-4}$ моль СЖК; степень выделения 23.5% при РМ = $20 \text{ г}\cdot\text{кг}^{-1}$;

голубая глина – $1.5 \cdot 10^{-4}$ моль СЖК; степень выделения 15.3% при РМ = $20 \text{ г}\cdot\text{кг}^{-1}$;

зеленая глина – $1.0 \cdot 10^{-4}$ моль СЖК; степень выделения составляет 13% при РМ = $5 \text{ г}\cdot\text{кг}^{-1}$.

Отечественные порошковые глинистые материалы по степени выделения СЖК горчичного масла располагаются в ряд:

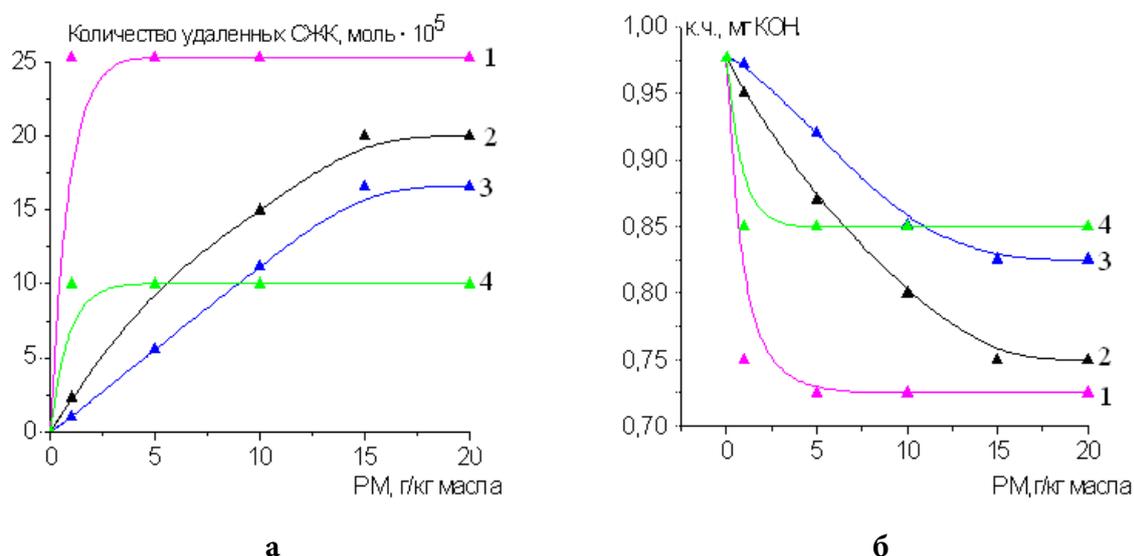


Рис. 2. Сорбционная способность отечественных алюмосиликатов в отношении свободных жирных кислот горчичного масла (а) и изменение кислотного числа жидкой фазы в зависимости от расхода материала (б). Условия: температура обработки 20 °С, продолжительность обработки 1 ч.

Вид отечественного алюмосиликата (глины): 1 – розовая; 2 – черная; 3 – голубая; 4 – зеленая

В отношении перекисных соединений (ПС), содержащихся в нерафинированном горчичном масле, зависимость сорбционной способности указанных материалов по мере роста расхода сорбента остается аналогичной. Апробированные отечественные материалы по активности поглощения атомарного кислорода ($\text{моль}\cdot 10^{-3}$) составляют ряд:



голубая глина < черная глина < розовая глина (4)

↑
повышение степени извлечения активного кислорода.

Из рис. 3 видно, что розовая глина позволяет выделить $\approx 36\%$ перекисных соединений из нерафинированного горчичного масла; п.ч. снижается от 0.15 до 0.11 ммоль $1/2 \text{ O}_2 \cdot \text{кг}^{-1}$ уже при малом расходе материала ($1 \text{ г} \cdot \text{кг}^{-1}$ масла). Лишь зеленая глина данном случае не выдерживает конкуренцию с другими отечественными сорбентами: на последней, независимо от ее расхода, удается выделить не более 10% ПС.

С другой стороны, с использованием образца зеленой глины получены данные, позволяющие судить о некоторой степени сродства данных материалов к примесям нейтрального характера – в частности, воскам и компонентам пигментного комплекса горчичного масла. Так, если степень осветления отечественной зеленой глиной нерафинированного горчичного масла составляет 9%, для образца розовой глины этот показатель не превышает 4% (цветное число удается снизить лишь на 5 ед. по йодометрической шкале). Это следует увязывать с состоянием поверхности сорбента и величиной рН 1%-ных водных дисперсий этих материалов.

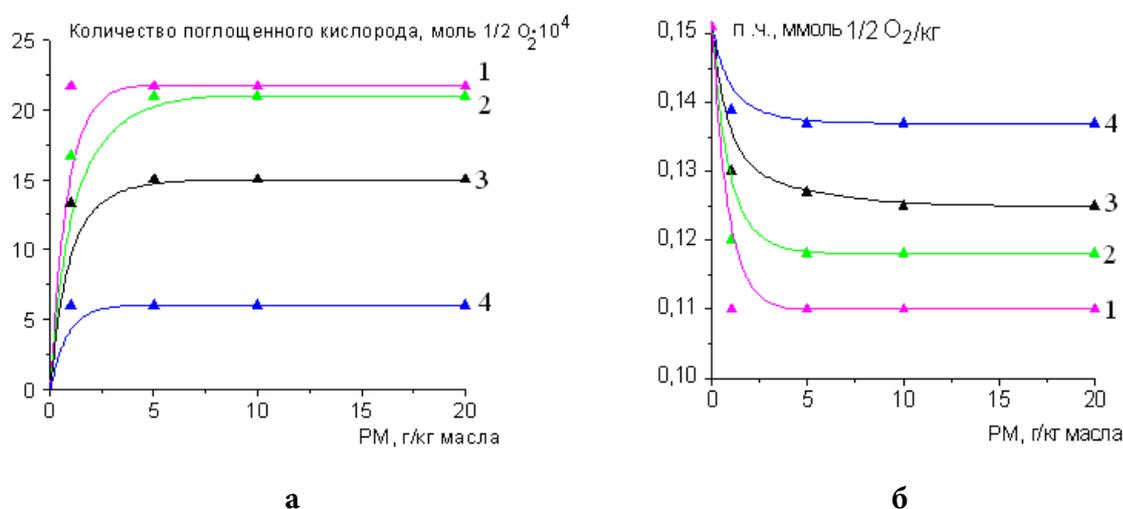


Рис. 3. Сорбционная способность отечественных алюмосиликатов в отношении перекисных соединений горчичного масла (а) и изменение перекисного числа жидкой фазы в зависимости от расхода материала (б). Условия: температура обработки 293 К, продолжительность обработки 1 ч.

Вид отечественного алюмосиликата (глины): 1 – розовая; 2 – зеленая; 3 – черная; 4 – голубая

Что же касается выделения восковых соединений (ВС) из горчичного масла, высокими сорбционными свойствами обладают все испытываемые отечественные материалы, независимо от их цвета. Так, например, из 50 г масла на розовой глине удастся выделить 250 мг ВС (т.е. 0.5% примесных веществ нерафинированного горчичного масла). На образцах черной и зеленой глин эти показатели на 5–8% ниже.

Положительный эффект сорбции ВС достигается уже при расходе материала $5 \text{ г} \cdot \text{кг}^{-1}$, что составляет 0.5% от массы жидкой фазы.

Полученные данные хорошо согласуются с моделью взаимодействия типового отечественного алюмосиликатного материала и сложноэфирной компоненты восковых соединений (рис. 4). На примере поволжской опоки, имеющей активные ОН-группы на поверхности, хорошо видно, что взаимодействие задействует концевые атомы водорода указанной группы и атом кислорода карбонила сложноэфирной составляющей ВС.

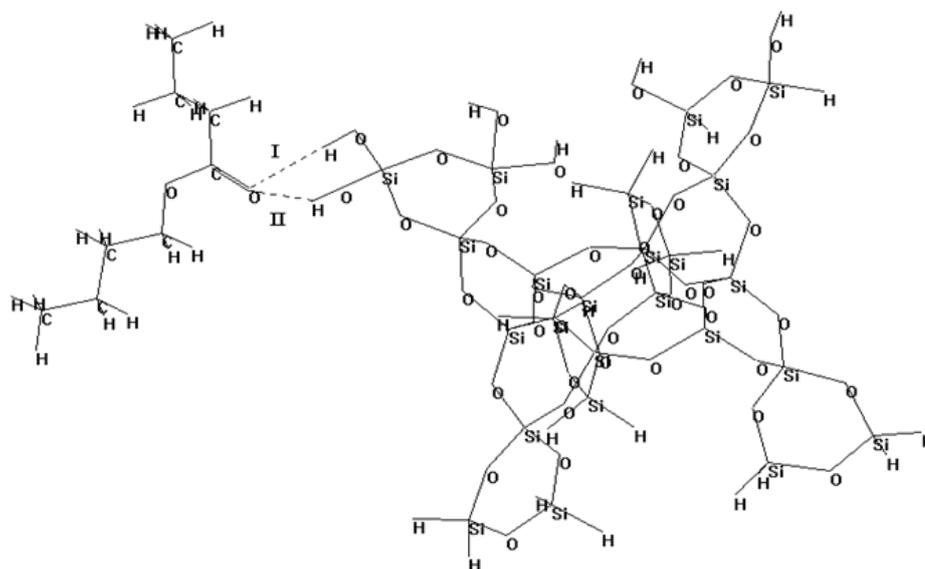


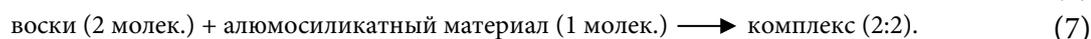
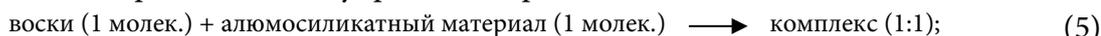
Рис. 4. Схема взаимодействия отечественного алюмосиликата и сложнэфирной компоненты восков

В [14] полуэмпирическим методом РМЗ рассчитаны длины образующихся водородных связей $O\dots H^1$ и $O\dots H^2$ (табл. 3), которые, в зависимости от эмпирического числа атомов углерода в цепи, составляют 2.92–3.09 Å. Ценностью же представленной работы является выявление факта, что повышенные сорбционные свойства в отношении ВС нерафинированного горчичного масла обнаруживает голубая глина: степень ее активности приблизительно на 20% выше, чем у других апробированных отечественных алюмосиликатов.

Таблица 3. Параметры водородной связи для структуры «ВС – алюмосиликат»

Число атомов углерода в цепи	Длина связи, Å		Валентные углы связей, град.			
	$O\dots H^1$	$O\dots H^2$	$H^1\dots O=C$	$H^2\dots O=C$	$O\dots H^1-O^1$	$O\dots H^2-O^2$
4	3,00	3,04	111,8	127,0	153,0	152,6
9	3,01	3,05	110,9	125,2	153,4	152,5
11	3,01	2,92	105,8	113,6	151,7	155,9
15	3,00	2,90	105,5	112,6	151,4	156,0
18	3,01	2,91	105,4	112,2	151,5	156,3
19	3,03	2,90	104,9	110,9	151,2	159,9
20	3,09	2,92	103,6	107,6	151,1	158,7

Специфику взаимодействия молекул восковых соединений и отечественных алюмосиликатных материалов можно упрощенно представить схемами:



Следует отметить, что при выделении восковых соединений из нерафинированного горчичного масла повышается степень усвояемости биологически активных ингредиентов с поступлением масла в организм человека. Это, в первую очередь, касается полезных примесных компонентов масла – в частности, олеиновой и эруковой жирных кислот, а также фитонцидов, обладающих бактерицидным, противовирусным и



иммуностимулирующим действием. Сами же воски выраженным негативным действием на организм не обладают.

Выводы

Показана возможность энергоемкой рафинации горчичного масла путем введения в него отечественных порошковых алюмосиликатов – розовой и черной глины, содержащих фракции β -кварца и гидромусковита с примесями каолинита, сапонита, монтмориллонита, в количестве 5-10 г·кг⁻¹ масла при перемешивании фаз в течение 1 ч с интенсивностью 1-2 с⁻¹ и последующим разделением фаз на фильтре; характерно, что процесс допустимо осуществлять при комнатной температуре.

Выявлено, что повышенными сорбционными свойствами в отношении свободных жирных кислот и перекисных соединений горчичного масла обладает розовая глина, включающая до 15% каолинита (обменный катион – алюминий). В отношении компонентов пигментного комплекса масла лучшей осветляющей способностью (до 10%) характеризуется зеленая глина. В части извлечения из указанного масла примесных восков отлично зарекомендовали себя все отечественные материалы ООО «ПолиСервис-М» (Москва), независимо от их цвета; при этом высокий положительный эффект ($\geq 90\%$) достигается уже при малом расходе сорбента (5 г·кг⁻¹).

Список источников

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. Vol. 10, no. 4. P. 713-720. DOI:10.1515/ijfe-2014-0103.
2. 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. Vol. 61, no. 11. P. 1463-1471. DOI:10.1134/S003602361611019X.
3. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. Киев: Наук. думка, 1988. 246 с.
4. 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. Vol. 52, no. 4. P. 599-606. DOI:10.1134/S207020511604005.
5. 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.
6. Разговоров П.Б., Игнатьев А.А., Абрамов М.А., Нагорнов Р.С. Переработка алюмосиликатного сырья и отвалов 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://comin-con.ru/index.php/tor/issue/view/v1n1_2020.
7. Эфендиев А.А. О кристаллизации восков в рафинированном подсолнечном масле // *Масложир. пром-сть.* 1994. № 5-6. С. 22-25.
8. 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. DOI: 10.14529/met150405.
9. 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. 117 с.



10. **Шарафиев Д.Р., Хацринов А.И., Усманов Н.В., Касымова Г.И.** Модифицированные природные адсорбенты для рафинации растительных масел // *Вестн. Технол. ун-та*. 2017. Т. 20, № 18. С. 88-92.
11. **Arfaoui S., Frini-Srasra N., Srasra E.** Synthesis and characterization of hydroxy-chromium pillared bentonite // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2009. Vol. 45, no. 3. P. 239-245. DOI:10.3103/S1068375509030119.
12. **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.
13. **Ignatyev A.A., Razgovorov P.B., Nagornov R.S., Politaeva N.A., Mukhametova L.R., Ilyashenko S.B.** Composite Aluminosilicate Materials for Sorption Extraction of Impurity Substances of Vegetable Oils // *Resources*. 2022. Vol. 11, no. 9. p. 1-13.
14. **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.

Поступила в редакцию 11.03.2022

Одобрена после рецензирования 17.03.2022

Принята к опубликованию 22.03.2022