

НАНОПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 544.723.213+544.77.022.537+666.646

А.В. Панько, И.Г. Ковзун, З.Р. Ульберг, И.Т. Проценко, В.А. Зубкова

Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко НАН Украины
г. Киев, бульвар Академика Вернадского, 42, Украина, 03142

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОПОРИСТЫХ ГЛИН В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТОВ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ФТАЛАТОВ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

Ключевые слова: сорбент, глина, активированный уголь, науглероженные глины, фталат, вино

Изучена возможность использования в качестве сорбентов консолидированных наноструктурных материалов — науглероженных глин, состоящих из термически обработанных в инертной атмосфере в присутствии органических веществ нанопористых природных силикатов, импрегнированных в результате термической обработки при 550 °С наночастицами активированного угля. Показано, что науглероженные глины являются эффективными нанопористыми сорбентами, пригодными для практически полного удаления фталатов из воды и водных сред: виноматериалов, растворов этилового спирта, яблочного и виноградного соков. Установлено, что науглероженные глины целесообразно применять при очистке виноматериалов вместо активированных углей. Последние при расходе адсорбента 50–100 мг на 1 дм³ виноматериала ухудшают органолептические свойства вина, в то время как науглероженные глины не изменяют их, снижая содержание фталатов в водной среде от 100–200 до 0,5–1 мкг/дм³.

Введение

Ускорение научно-технического прогресса, характерное для конца XX и начала XXI века, привело к существенному увеличению концентрации в воде и пищевых водных средах техногенных загрязнителей. Одновременно развивались и методы борьбы с такими загрязнителями [1]. Из указанных сред в первую очередь следует назвать наряду с водой и водными растворами неорганических веществ виноградный, яблочный и другие соки, молоко, виноматериалы, коньяки, коньячный спирт и др., а из загрязнителей — эфиры фталевой кислоты (фталаты), причем наиболее распространенным среди них является дибутилфталат (ДБФ) [2–4]. Мировое производство последнего достигло миллионов тонн в связи с его использованием в

© А.В. ПАНЬКО, И.Г. КОВЗУН,
З.Р. УЛЬБЕРГ, И.Т. ПРОЦЕНКО,
В.А. ЗУБКОВА, 2009

производстве пластмасс, резины, лаков, красок и т. п. Кроме того, в природных условиях ДБФ и другие фталаты вырабатываются в биокolloидных системах [5]. ДБФ техногенного и биокolloидного происхождения в последние годы находят в воздухе, грунтах, воде, пище, пластмассе, а также в обоях, бетоне и других строительных материалах. В XX ст. ДБФ считался малотоксичным, и его предельно допустимая концентрация в воздухе составляла $0,5 \text{ мг/м}^3$, а в воде — $0,2 \text{ мг/дм}^3$. На стыке XX и XXI веков было установлено [2, 3], что ДБФ уже в небольших, микрограммовых количествах влияет на фертильную функцию человеческого организма и гормональную систему. В связи с этим Европейская комиссия по охране окружающей среды усилила контроль над распространением фталатов, а их нормативы в воде, молоке, соках, винах, коньяках и других продуктах снижены в разных государствах до десятков и долей микрограмма на 1 дм^3 жидкости или на 1 кг твердой массы.

Известные поглотители фталатов, такие как активированные угли или природные глины, являющиеся нанопористыми материалами, сорбируют вместе с ними и другие, полезные для человека вещества или ухудшают органолептические свойства продуктов. Особенно это касается виноматериалов, коньяков, коньячных спиртов, ликеро-водочных изделий, соков, молока. Поэтому разработка и использование нанопористых сорбентов, в частности на основе науглероженных глин, которые, по нашим предварительным данным, практически полностью поглощают фталаты из водных сред, являются актуальной задачей мирового значения.

Состояние проблемы

Анализ литературных данных показал, что использование природных нанопористых сорбентов для очистки жидких сред, прежде всего пищевых жидкостей, осуществляется в лабораторной и промышленной практике уже достаточно давно [6, 9, 10]. Например, используют фильтрование через слой диатомитового порошка соков, вин, сахарных сиропов, промышленных сточных, жестких и радиоактив-

ных вод [10, 11]. Однако при этом происходит быстрое засорение фильтрующего слоя при низкой сорбционной способности диатомитового порошка по отношению к органическим веществам, в т. ч. фталатам. Для предотвращения засорения фильтрующего слоя применяют контактный метод очистки. Известно широкое и достаточно эффективное использование бентонита для осветления (оклейки) вин [12]. При добавлении бентонита в вино или виноматериалы, в т. ч. соки, происходит захватывание дисперсных частиц мути наночастицами бентонита. Образовавшиеся достаточно крупные агрегаты выпадают в осадок, и вино становится прозрачным. Осветление виноматериалов осуществляют введением в них 10–20-процентной суспензии бентонита из расчета $1,5\text{--}2 \text{ г}$ бентонита на 1 дм^3 виноматериала. Смесь выдерживают в течение 10–12 суток и отделяют осветленный виноматериал. Однако при таком процессе, в котором используется достаточно большая доза осветляющего материала, при низкой скорости осветления также не достигается эффективное удаление растворенных органических веществ. Таким образом, в указанных процессах природные минералы выполняют в основном роль коагулянтов, а не сорбентов.

Предпринимались попытки получения нанопористого сорбента путем активации кислотой предварительно прогретого при $600\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$ природного бентонита с последующей нейтрализацией полученного наноматериала карбонатом натрия [13]. Его проверка в процессе очистки виноматериала показала, что полученный нанопористый материал играет роль коагулянта, очищая вино от взвешенных дисперсных частиц. Сорбционная способность продукта, как и природных глин, по отношению ко фталатам также является невысокой, поскольку их остаточная концентрация в виноматериале составляет $100\text{--}200 \text{ мкг/дм}^3$.

Практически к таким же результатам приводит и получение углеродно-минерального фитосорбента из меланинсодержащего биокolloидного сырья, которое гидролизуют в 30–50-процентной серной кислоте, а затем отмы-

вают водой и спиртом [14]. По мнению авторов разработки, полученный сорбент может быть использован как контактный сорбент или фильтрующий материал в пищевой промышленности, медицине, сельском хозяйстве, экологической сфере. Существенный недостаток этого способа заключается в использовании сырья, содержащего меланин. Последний, подобно фталатам, отрицательно влияет на гормональную систему человека [15]. Кроме того, гидрофильная природа поверхности меланина не позволяет эффективно использовать его для сорбционной очистки жидких сред от органических веществ. В основном такой меланинсодержащий фитосорбент применялся в качестве ионообменника — для очистки воды от ионов кальция и вина от ионов железа.

Как уже отмечалось во введении, обычные углеродные сорбенты также не обладают избирательными свойствами по отношению ко фталатам, активно поглощая из жидких сред различные органические вещества — кислоты, полисахариды, белки, ароматизаторы и др. [1, 16, 17]. Многочисленные способы получения нанопористых активированных углей к тому же отличаются высокой энергоемкостью, большими капитальными затратами, низким выходом конечного продукта и, следовательно, высокой себестоимостью. Поэтому данная работа и посвящена решению задачи рационального использования при очистке водных сред науглероженных глин, представляющих собой нанопористые природные силикаты, термически обработанные при 500–700 °С в инертной атмосфере в присутствии органических веществ и импрегнированные в результате термической обработки продуктами распада органических веществ — наночастичками активного угля с размерами 2–3 нм [1, 6].

Экспериментальная часть

В работе применяли адсорбционный, реологический, рентгенофазовый и хроматомаксиметрический методы анализа в соответствии с методикой, описанной в работе [7]. Использовали бентонит марки «Накалит» (Герма-

ния) и дашуковский бентонит (Черкасская обл.), ($S_{уд} = 100\text{--}170 \text{ м}^3/\text{г}$, размер частиц 1–1000 нм), являющиеся природными нанопористыми сорбентами, и получали науглероженные глины ($S_{уд} = 250\text{--}350 \text{ м}^3/\text{г}$, размер частиц 1–1000 нм) [1, 6, 8, 9]. Науглероживали глины способом, описанным в работе [8]. В качестве источника органического вещества использовали лигнин и выжимки винограда. Последние являются отходом винодельческого производства и состоят в основном из лигнина и полисахаридов. Суспензию глинистого материала с содержанием твердой фазы 30% смешивали с органическим продуктом в соотношении 4:1 в пересчете на сухое вещество. После высушивания смеси твердый остаток дробили до размера частиц минус 0,1 мм, помещали в закрытую кварцевую ампулу, нагревали до 550 °С и выдерживали при этой температуре без доступа воздуха в течение 1 ч. Согласно работе [6], в этих условиях в результате термической деструкции органических веществ (лигнин, полисахариды, крахмал, декстрин, нефтепродукты и др.) жидкие и газообразные продукты разложения пропитывают при нагревании от 250 до 450 °С нанопористую структуру глины и разлагаются в интервале температур 450–550 °С на каталитических центрах алюмосиликатной поверхности до аморфного углерода, покрывающего поверхность неорганического материала. При этом содержание углерода в сорбенте, согласно работе [6], составляло 3–5 масс.%. В таких условиях природа поверхности науглероженной глины изменяется с гидрофильной на гидрофобную, увеличивается относительное количество микропор с размерами 1–2 нм и возрастает в несколько раз способность материала сорбировать ароматические углеводороды. При этом науглероженная глина, представляющая собой консолидированный наноструктурный материал, как сорбент по своим характеристикам не уступает активным углям. В то же время она, в отличие от активированных углей, обладает способностью к избирательной адсорбции органических веществ, что подтверждается удовлетворительными органолептическими свойствами вин после обработки науглероженной глиной (табл. 1) [1, 6, 8].

Таблица 1. Результаты физико-химической и дегустационной оценки показателей виномастера, обработанного различными нанопористыми сорбентами

№№	Сорбент	Количество сорбента, мг, на 1 дм ³ виномастера	Физико-химические показатели						Оценка при дегустации
			Этиловый спирт, общий %	Сахар, г/дм ³	Титруемые кислоты, мг/дм ³	Легучая кислотность, мг/дм ³	SO ₂ (общий/свободный), мг/дм ³	Железо, мг/дм ³	
1	Без сорбента (вино № 1)	0	16,1	160	5,0	0,20	19/64	5,4	Соответствует типу вина
2	БАУ (вино № 1)	100	16,0	158	4,8	0,13	25/71	5,6	Не соответствует типу вина
3	«Накалит» науглероженный (вино № 1)	100	16,0	158	4,8	0,13	25/70	5,7	Не соответствует типу вина
4	Черкасский бентонит науглероженный (вино № 1)	60	16,0	160	4,9	0,13	19/64	5,3	Соответствует типу вина
5	Без сорбента (вино № 2)	0	16,1	158	4,8	0,20	36/12	5,4	Соответствует типу вина
6	Смесь науглероженого и термодеструктурированного черкасского бентонита (1:1) (вино № 2)	100	16,1	157	4,5	0,13	36/9	4,8	Соответствует типу вина
7	То же	200	16,0	157	4,5	0,13	50/12	4,9	Соответствует типу вина
8	То же	500	16,0	158	4,7	0,13	26/12	5,8	Не соответствует типу вина

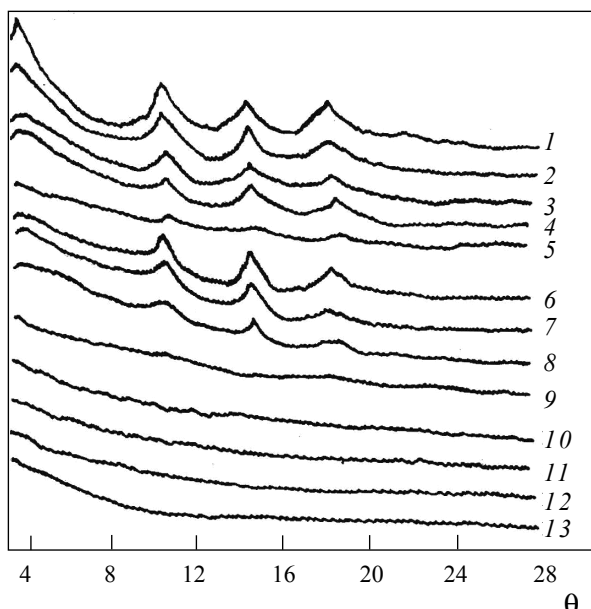


Рис. 1. Рентгенодифрактограммы черкасской глины (1), термообработанной при $T, ^\circ\text{C}$: 400 (2), 500 (3), 600 (4), 800 (5), ее смесей с лигнином (4:1), термообработанных при $T, ^\circ\text{C}$: 400 (6), 500 (7), 600 (8), 800 (9) и лигнина, термообработанного при $T, ^\circ\text{C}$: 400 (10), 500 (11), 600 (12), 800 (13)

Рентгенодифрактограммы, приведенные на рис. 1, показывают, что углерод, образовавшийся в результате термического распада органического вещества, находится в науглероженной глине в рентгеноаморфном состоянии и размер наночастиц не превышает 5 нм. Этот вывод согласуется с литературными данными. Так, по данным работы [1], нанокристаллы активного угля состоят из графеновых плоскостей, линейные размеры которых находятся в пределах 0,8–5,0 нм, а размеры клас-

теров, полученные обработкой лигнина, — в пределах 2–3 нм.

Результаты и их обсуждение

В последнее время предпринимались попытки получить углеродсодержащие сорбенты с избирательными свойствами, смешивая нанопористые глинистые минералы с активированным углем и подвергая смесь обработке комплексными цианидами железа [1]. Испытания таких композиционных нанопористых сорбентов на основе палыгорскита («карбопал») и вермикулита («карбоверм») подтвердила их способность поглощать из жидких сред радиоактивный цезий. Возможность их использования для поглощения фталатов из жидких сред не изучали. Был лишь определен их предельный сорбционный объем по бензолу, который достигает 0,13 см³/г. Поскольку бензол и фталаты близки по химическим свойствам, то следует ожидать, что подобные сорбенты могут поглощать и фталаты. Исходя из этого, более перспективными для поглощения фталатов должны быть науглероженные глины [6, 8], предельный сорбционный объем которых по бензолу достигает 0,3–0,4 см³/г. Действительно, как показали предварительные исследования (табл. 2), более эффективной по сравнению с активированным углем является науглероженная глина Черкасского месторождения, приготовленная по методике, описанной в работе [8]. При этом следует отметить (табл. 2), что способность черкасского природного бентонита поглощать дибутилфталат из воздушной среды

Таблица 2. Максимальное поглощение дибутилфталата (ДФФ) из воздушной среды различными сорбентами при 20 °С

Сорбент	Карбопал	Уголь древесный активированный	Черкасский бентонит науглероженный	Бентонит «Накалит» (Германия)	Черкасский бентонит природный	Черкасский палыгорскит
Поглощение ДБФ, % от массы сорбента	0,19	1,50	2,03	2,28	2,83	0,49

превышает сорбционную способность науглероженного бентонита (2,83% и 2,03% соответственно). Однако высокие гидрофильные свойства поверхности природного бентонита, по-видимому, препятствуют извлечению из водных растворов таких малополярных гидрофобных веществ, как фталаты и другие производные бензола, поскольку при контакте с водными средами они десорбируются с поверхности природного бентонита (табл. 3).

В связи с тем, что в технологии очистки, как правило, применяют водные суспензии нанопористых глин, были выполнены реологические исследования бентонита марки «Накалит» (Германия), а также адсорбционные исследования указанного бентонита и бентонита Черкасского месторождения. Представленные на рис. 2 данные показывают, что водная суспензия бентонита уже при влажности 65% (рис. 2а) обладает сверханомалией вязкости, обуслов-

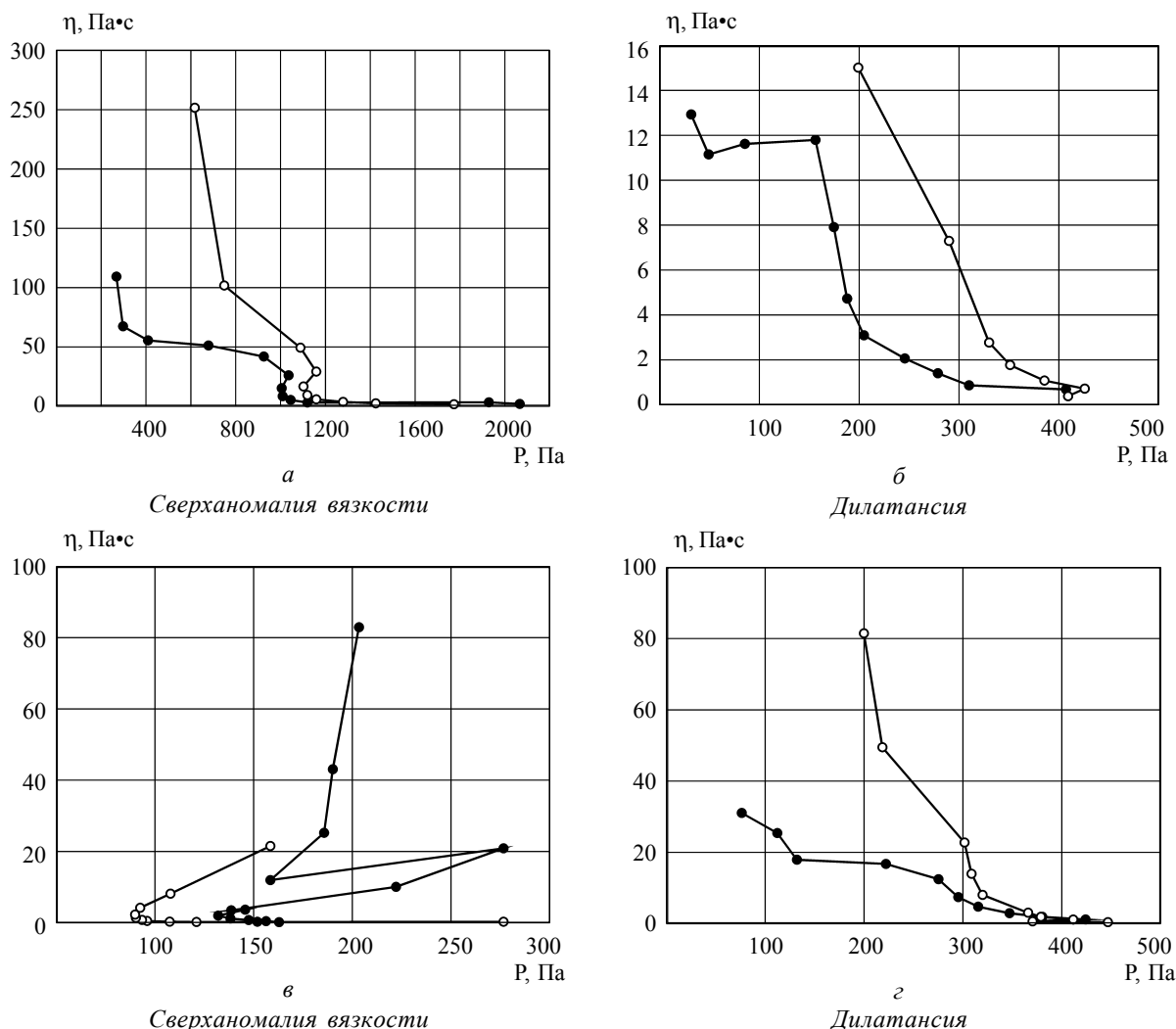


Рис. 2. Зависимость вязкости суспензий бентонита «Накалит» от напряжения сдвига

• — кривые при возрастающей нагрузке, о — кривые при убывающей нагрузке:

a — водная суспензия, влажность 65%, pH = 7,45; *б* — суспензия в виноматериале, влажность 65%, pH = 5,10; *в* — суспензия в виноматериале, влажность 55%, pH = 3,35; *г* — суспензия в уксусной кислоте, влажность 65%, pH = 3,10

ленной высоким содержанием в бентоните наночастиц монтмориллонита [18]. Последние, концентрируясь в контактных зонах более крупных частиц и агрегатов, образуют прочные межчастичные (межагрегатные) связи, разрыв которых требует приложения высоких напряжений сдвига либо увеличения влажности суспензии (см. рис. 2а и 2в), чем и объясняется сверханомалия вязкости. Сверханомалия вязкости исчезает также и в случае использования вместо воды виноматериала (рис. 2б) или

уксусной кислоты (рис. 2г) с переходом к дилатантному типу течения суспензии. Такое поведение суспензии обусловлено влиянием кислой среды, способствующей агрегации наночастиц монтмориллонита. В целом полученные данные свидетельствуют о высокой гидрофильности поверхности бентонита и, следовательно, низкой удерживающей способности по отношению к малополярным молекулам фталатов, что следует из анализа результатов, представленных в табл. 3.

Таблица 3. Исходное и равновесное содержание дибutilфталата (ДФФ) в воде при ее контакте с различными промышленными сорбционными материалами и науглероженным бентонитом

	Сорбционный материал	Исходное содержание в воде ДБФ, мкг/дм ³	Равновесное содержание в воде ДБФ, мкг/дм ³
1	Фильтрокартон «Seitz KS-50»	0	2
2	Фильтрокартон «Eurogor K-7»	0	13
3	Бентонит «Накалит» (Германия)	0	25
4	Бентонит ПЧТІК (Украина)	0	32
5	Бентонит «Плюксбетон» (Италия)	0	105
6	Черкасский бентонит науглероженный	100	12
7	Черкасский бентонит науглероженный	10	0,5

Таблица 4. Влияние температуры на десорбцию дибutilфталата (ДФФ) из предварительно насыщенных им нанопористых сорбентов в инертной атмосфере

	Сорбент (температура получения)	Остаточное содержание ДБФ (масс.%) в сорбентах при их выдержке в течении 1 ч при заданной температуре, °С						
		20	180	300	400	440	500	520
1	БАУ (900 °С)	1,61	1,50	0,41	0,21	0,01	0,000	0,000
2	«Накалит» науглероженный (550 °С)	2,31	2,03	1,56	0,65	0,21	0,003	0,000
3	Черкасский бентонит науглероженный (550 °С)	2,60	2,60	1,96	0,92	0,51	0,002	0,000
4	Бентонит (180 °С)	2,83	2,13	1,58	0,45	0,08	0,001	0,000
5	Бентонит (600 °С)	2,03	1,88	1,51	0,61	0,11	0,002	0,000

Таблица 5. Остаточное содержание ДБФ в жидких средах (в мкг/дм³) при расходе нанопористого сорбента 100 мг/дм³ и времени контакта 30 мин.

	Жидкая среда	Содержание в жидкости ДБФ, мкг/дм ³	
		до очистки	после очистки
1	Вода	10	0,5
2	Вода	100	14
3	Виноматериал	10	1
4	Виноматериал*	10	2
5	Виноматериал	100	19
6	Сок виноградный	10	0,5
7	Сок яблочный	10	0,5
8	Сахарный сироп	10	0

*сорбент — березовый активированный уголь

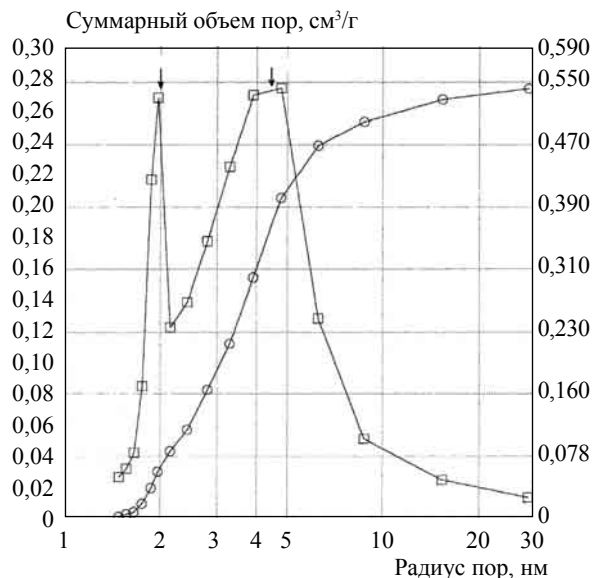


Рис. 3. Зависимость объема пор (V) науглероженной глины от радиуса пор (r)
 ○ — V , □ — $dV(\log r)$

Как следует из данных табл. 3, исследованные промышленные гидрофильные сорбенты содержали дибутилфталат. Причем малополярные молекулы дибутилфталата, поглощенные гидрофильными сорбентами в процессе их переработки (табл. 2), переходят при контакте с водой в водную среду (табл. 3, пп. 1–5), в то время как полярные молекулы воды сорбируются гидрофильной поверхностью фильтровального материала или природного бентонита. И, соответственно, наоборот: гидрофобная поверхность науглероженной глины сорбирует из воды малополярные молекулы дибутилфталата (табл. 3, пп. 6 и 7).

Полученные данные по поведению природных бентонитов в присутствии фталатов могут быть полезными при организации рациональной технологии коагуляционной очистки (оклейки) вин. Однако эта проблема требует дополнительных исследований.

Что же касается науглероженных наноструктурированных глин (табл. 2 и 3), то они, несомненно, являются эффективными поглотителями фталатов из жидких сред. Как следует из анализа кривых, представленных на рис. 3, науглероженные глины имеют средний

размер мезопор порядка 4–5 нм, которые соединены транспортными порами с диаметрами порядка 10–30 нм. Входными отверстиями мезопор являются транспортные каналы со средним диаметром порядка 1–2 нм. Среднее объемное соотношение макротранспортных каналов, мезопор и микротранспортных каналов 1:6:1. Таким образом, науглероженная глина содержит систему микро- и мезопор, связанных с транспортными макропорами. Такая структура является оптимальной для эффективной адсорбции науглероженными глинами ароматических соединений, преимущественно фталатов.

Этот вывод подтвержден исследованиями нескольких образцов науглероженных глин, приготовленных на основе как бентонита «Накалит», так и бентонита Черкасского месторождения (Дашуковский участок). В качестве образца сравнения использовали древесный березовый активированный уголь (БАУ). Полученные данные представлены в табл. 3. Как следует из них, науглероженные глины благодаря селективным свойствам прочно связывают фталаты. Однако их остаточное содержание даже при температуре 500 °С достаточно высокое (0,003%, т. е. 300 мкг на 1 г сорбента). Поэтому при контакте с водно-спиртовой средой возможен частичный переход фталатов в эту среду. Следовательно, оптимальной температурой обработки сорбента является температура 520–550 °С.

Проверка полученного при 550 °С наносорбента на основе науглероженных глин при очистке образцов виноматериалов, соков, 30-процентного сахарного сиропа и воды подтвердила их высокую эффективность (табл. 5). Дополнительно в условиях промышленного производства вин были испытаны селективные нанопористые науглероженные глины. Испытания показали, что при этом сохраняются нормативные физико-химические показатели и органолептические свойства виноматериалов (табл. 1), в то время как содержание дибутилфталата (при надлежащей предварительной очистке фильтровальных материалов) может быть снижено до 0,5–1 мкг/дм³.

В аналогичных условиях активированные угли ухудшают органолептические свойства вино-материала (табл. 1).

Выводы и рекомендации

Изучена возможность использования нанопористых науглероженных глин в качестве эффективных селективных сорбентов для очистки вино-материалов, соков, сиропов и других водных сред от примесей фталатов. При этом достигается практически полное удаление фталатов из водных сред при условии исходного их содержания ниже 200 мкг на 1 дм³ жидкости. При очистке вино-материалов нанопористые глины, в отличие от активированных углей, не изменяют органолептических свойств вина. К тому же эти сорбенты могут быть получены при более низких температурах, чем активированные угли (550 °С вместо 900 °С), что упрощает их производство и существенно улучшает экономические показатели.

Показано, что нанопористые глины позволяют, кроме фталатов, частично удалять и другие органические и неорганические вещества, например снижать содержание титруемых и летучих органических кислот и железа в вино-материалах.

Однако требуют дополнительных исследований разработка оптимальных условий получения нанопористых глин (природных, термоструктурированных, науглероженных), обладающих избирательными свойствами в процессах сорбционной очистки водных сред от фталатов, а также механизмы этих процессов.

Вивчено можливість використання як сорбентів консолідованих наноструктурних матеріалів — навугльцьованих глин, що складаються з термічно оброблених в інертній атмосфері за присутності органічних речовин нанопористих природних силікатів, імпрегнованих унаслідок термічної обробки при 550 °С наночастинками активованого вугілля. Показано, що навугльцьовані глини є ефективними нанопористими сорбентами, придатними для практично цілковитого видалення фталатів із води та водних середовищ вино-матеріалів, розчинів етилового спирту, яблучного та виноградного соків. Установлено, що навугльцьовані глини доцільно застосовувати при очищенні вино-матеріалів замість активованого вугілля. Останнє за витрати адсорбенту 50–100 мг на 1 дм³ вино-матеріалу погіршує

органолептичні властивості вина, тоді як навугльцьовані глини не змінюють їх, знижуючи вміст фталатів у водному середовищі від 100–200 до 0,5–1 мкг/дм³.

Ключові слова: сорбент, глина, активоване вугілля, навугльцьовані глини, фталат, вино

Opportunity for application of consolidated nanoscaled materials — carburized clays as sorbents. They consists of burned in inert atmosphere with organic matter natural nanoporous silicates impregnated with activated carbons after burning on 550 °C. It has been shown that carburized clays are most effective nanoporous sorbents for practically complete removal of phthalates out from water and aqueous media: wine materials, ethyl alcohol solutions, apple and grapes juices has been studied. It's determined that carburized clays are to be expediently used during refinement of wine materials instead of activated carbons. The latter at sorbent consumption 50 to 100 mg per dm³ of wine material would deteriorate organoleptic properties of wine whereas carburized clays shall not change them while reducing content of phthalates from 100–200 to 0,5–1 µg per dm³.

Key words: sorbent, clay, activated carbon, carburized clays, phthalate, vine

1. *Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах* / В.В. Стрелко, В.А. Зажигалов, С.С. Ставицкая и др. — К.: Наукова думка, 2008. — 304 с.
2. *Дибутилфталат в продуктах переработки винограда* / М. Кацитадзе, Д. Абзианидзе, М. Хоситашвили, Ц. Ошакмашвили // *Виноделие и виноградарство*. — 2006. — № 1. — С. 27–31.
3. *Органические примеси в природных водах в районе г. Стрежевого* / Туров Ю.П., Пирогова И.Д., Гузневичева М.Ю., Ермашова Н.А. // *Водные ресурсы*. — 1998. — 25, № 4. — С. 445–461.
4. *Вредные химические вещества. Углеводороды. Галогенпроизводные углеводородов* / Бандман А.Л., Войтенко Г.А., Волкова Н.В. и др. — Л.: Химия, 1990. — 348 с.
5. *Ермакова В.И. Структура битуминозного вещества на различных стадиях преобразования* / Преобразование органического вещества в современных и ископаемых осадках и основные этапы генерации свободных углеводородов: Труды ВНИГНИ. — Вып. 175. — М., 1975. — С. 143–151.
6. *Ковзун И.Г. Межфазные взаимодействия в процессах образования щелочных силикатных и углесицикатных систем*. Дисс. ... докт. хим. наук. — М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1992. — 346 с.
7. *Структурно-механічні властивості і морфологія поверхні дисперсій природних мінеральних осадів* / А.В. Панько, Н.С. Пивоварова, О.М. Нікіпелова, В.М. Пахомова // *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*. — 2007. — № 4. — С. 121–128.

8. *А. с. СССР 1058600*, МКИ В 01 J 20/12. Способ получения карбонизированного адсорбента / И.Г. Ковзун, И.Т. Проценко, Ф.Д. Овчаренко (СССР). – Оpubл. 07.12.83. Бюл. № 45.
9. *Грим Р.Э.* Минералогия и практическое использование глин. – М.: Мир, 1967. – 510 с.
10. *Энциклопедия неорганических материалов: В 2 т. – К.: УРЕ, 1977. – Т. 1. – С. 360.*
11. *Сборник технологических инструкций по производству консервов. – М.: АППП «Консервплодоовощ», 1992. – Т. 2, ч. 1. – С. 177–179.*
12. *Сборник технологических инструкций, правил и нормативных материалов по винодельческой промышленности. – М.: Пищевая промышленность, 1978. – 114 с.*
13. *Пат. RU 2119949*, МКИ С 12 Н 1/048. Способ осветления вин, соков и подобных материалов / Т.И. Гугучкина, Н.М. Агеева, А.П. Тычина. Оpubл. 10.10.98 г.
14. *Пат. RU 2060818*, МКИ В 01 J 20/24. Способ получения меланинсодержащего фитосорбента и меланинсодержащий фитосорбент / А.Е. Донцов, М.А. Островский. Оpubл. 27.05.96 г.
15. *Краткая химическая энциклопедия: В 6 томах. – М.: Советская энциклопедия, 1964. – Т. №. – С. 110.*
16. *Основи хімії і фізики горючих копалин / В.І. Саранчук, М.О. Ільяшов, В.В. Ошовський, В.С. Білецький. – Донецьк: Східний видавничий дім, 2008. – 640 с.*
17. *Углерод: неизвестное об известном / В.И. Саранчук, М.А. Ильяшов, В.В. Ошовский, В.С. Билецкий. – Донецк: УК Центр, 2006.*
18. *О возможности применения двух моделей эффекта сверханомалии вязкости для анализа кривых течения структурированных дисперсных систем / Хилько С.Л., Титов Е.В., Федосеева А.А. и др. // Коллоидный журнал. – 2006. – 68, № 1. – С. 114–122.*