

УДК 624.131.412

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ, АКТИВИРОВАННОЙ ДАВЛЕНИЕМ, НА ПОКАЗАТЕЛЬ АДСОРБЦИИ

Середин Валерий Викторович¹,
seredin@nedra.perm.ru

Алванян Карине Антоновна¹,
karinealvanyan@yandex.ru

Маковецкий Олег Александрович¹,
omakovetskiy@gmail.com

Ядзинская Марина Радиковна¹,
marinayadzinskaya@mail.ru

¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет,
Россия, 614068, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

Актуальность. Полученные результаты исследования позволяют разработать технологию улучшения адсорбционной активности глин и получение модифицированных образцов глин с необходимыми адсорбционными свойствами, применяемых для устройства противofильтрационных экранов и завес, гидроизоляционного материала полигонов хранения промышленных и бытовых отходов, новых фармацевтических композиций лекарственных средств, в том числе для технологии твердых лекарственных форм, а также добавок в пищевые подкормки для животных с высокими сорбционными характеристиками. **Цель:** оценка влияния структуры и свойств порового раствора на адсорбцию бентонитовой глины, активированной давлением.

Объект: обогащенная бентонитовая глина, активированная давлением до 800 МПа.

Методы. Обработку информации осуществляли геологическими и вероятностно-статистическими методами.

Результаты. При активации глин давлением до 150 МПа наибольшее влияние на ее адсорбцию оказывает энергетический потенциал коллоида; при увеличении давления до 800 МПа – энергетический потенциал поверхности минерала, то есть энергетический потенциал структурного элемента более низкого уровня. Следующим по степени воздействия показателем является водородный показатель порового раствора глины. Другие показатели, в том числе и площадь удельной поверхности пор, увеличивающаяся на 25 м²/г, имеют подчиненное значение. Предложена методика обработки информации, основанная на многомерном пошаговом регрессионном анализе, позволяющая ранжировать исследуемые показатели по степени их влияния на адсорбционную активность глины. Разработаны математические модели, позволяющие прогнозировать адсорбционную активность обработанных давлением глин по водяному пару.

Ключевые слова:

Глина, структура, активация глины, адсорбция, минерал, пакет, коллоид.

Введение

Работа направлена на формирование технологий улучшения адсорбционных свойств глин, которые применяются для устройства противofильтрационных экранов и завес [1], гидроизоляционного материала полигонов хранения промышленных и бытовых отходов [2], новых фармацевтических композиций лекарственных средств [3], в том числе для технологии твердых лекарственных форм, а также добавок в пищевые подкормки для животных с высокими сорбционными характеристиками [4].

Адсорбционную способность глин определяет их структура [5], минеральный состав и гранулометрия [6], поровый раствор [7, 8], площадь удельной поверхности [9] глинистых частиц.

Глины адсорбируют неорганические ионы и органические молекулы. Ионообменная емкость характеризует сорбцию неорганических ионов. Минералы группы монтмориллонит обладают более высокой емкостью катионного обмена ЕКО=80–150 мг-экв/100 г, в отличие от каолинитов ЕКО=3–15 мг-экв/100 г [10]. Метиленовый голубой (МГ) – органический краситель катионного типа, поэтому он адсорбируется на

отрицательно заряженной поверхности глинистых частиц [10, 11].

Механическая и термическая обработка [12–14], химическая активация кислотами и щелочами, солями [15–20] оказывает влияние на адсорбционную способность глин.

Обработка глин давлением изменяет их структуру, состав и свойства [21–25]. Однако вопросы воздействия давления на адсорбционную способность бентонитовой глины изучены недостаточно, поэтому *цель* работы – оценка влияния структуры и свойств порового раствора на адсорбцию бентонитовой глины, активированной давлением.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- изучить влияние структурных элементов на адсорбцию глины;
- исследовать совместное влияние структуры глин и свойств порового раствора на адсорбцию глин.

Объект исследования

Бентонитовая глина Зырянского месторождения (Курганская область). Залежь приурочена к светлинской свите миоцена.

Гранулометрический состав природной глины по фракциям (мкм): $\Phi_{<5 \text{ мкм}}$ – 51 %, $\Phi_{5-50 \text{ мкм}}$ – 44 %, $\Phi_{50-100 \text{ мкм}}$ – 4 %, $\Phi_{>100 \text{ мкм}}$ – 1 %.

Обогащенной глины: $\Phi_{<5 \text{ мкм}}$ – 56 %, $\Phi_{5-50 \text{ мкм}}$ – 44 %.

Минеральный состав природной глины следующий: кварц – 14 %, монтмориллонит – 81 %, каолинит – 1 %, КППШ – 3 %, иллит – 1 %.

Минеральный состав обогащенной глины: кварц – 8 %, монтмориллонит – 88 %, каолинит – 1 %, КППШ – 2 %, иллит – 1 %.

Методика эксперимента

Первоначально природная глина обогащалась [22], затем обогащенный бентонит подвергался сжатию в диапазоне давлений 0–800 МПа по методике [21]. Полученные образцы исследовались рентгенофлуоресцентным анализом [26], инфракрасной спектроскопией [27], дифрактометрическим анализом [28]; электрокинетическим методом [29] для определения дзета-потенциала. Показатели пористости образцов глин определялись методами низкотемпературной физической адсорбции газообразного азота в порах исследуемых материалов на анализаторе удельной поверхности ASAP 2020MP (Micrometrics, США) при температуре жидкого азота (минус 196 °С) [30]. Водородный показатель pH, характеризующий свойства порового раствора глин, подверженных давлению, определялся по методике [31].

Критерии, используемые для оценки адсорбционной активности глин

Внешние критерии:

- *давление* (P, МПа) – это комплексный показатель, характеризующий изменение состава, структуры и свойств порового раствора глин и, как следствие, адсорбционную активность глин;
- *площадь удельной поверхности мезопор* – $S_{\text{мезо}}$, м²/г;
- *площадь удельной поверхности микропор* – $S_{\text{микро}}$, м²/г;
- *водородный показатель pH* характеризует свойства порового раствора глин, подверженных давлению.

Внутренние критерии:

- *содержание удаленных из пакетов ионов алюминия* (°С, %) характеризует энергетический потенциал пакета минерала монтмориллонит, который (энергетический потенциал) оценивается через дефектность пакетов, вызванную выносом из октаэдрического листа ионов алюминия;
- *толщина бездефектного минерала* (Mк, Å) характеризует энергетический потенциал минерала монтмориллонит за счет смещения пакетов между собой и их деформаций;
- *дзета-потенциал* (ζ , мВ) характеризует энергетическую активность на поверхности коллоида.

Результаты исследования

Давление активации глин на их адсорбцию. Изменение показателя адсорбции (A) от давления активации (P) показано на рис. 1.

С ростом давления адсорбция глины по водяному пару возрастает с $A=235$ мг/г до $A=296$ мг/г и в сред-

нем составляет $A_{\text{ср}}=275$ мг/г, стандартное отклонение $\sigma=16,2$ мг/г. В диапазоне давлений $P=0-150$ МПа $A_{\text{в}}$ изменяется более интенсивно, чем при $P=150-800$ МПа. Разделение на классы при граничном значении $P=150$ МПа обосновано в ранее проведенных исследованиях [21], поэтому далее будем оперировать классами давлений: класс 1 – $P=0-150$ МПа и класс 2 – $P=200-800$ МПа. В классе 1 среднее значение и стандартное отклонение адсорбции составляют $A_{\text{ср.1}}=264$ мг/г, $\sigma_1=14,5$ мг/г, а в классе 2 $A_{\text{ср.2}}=286$ мг/г, $\sigma_2=9,1$ мг/г.

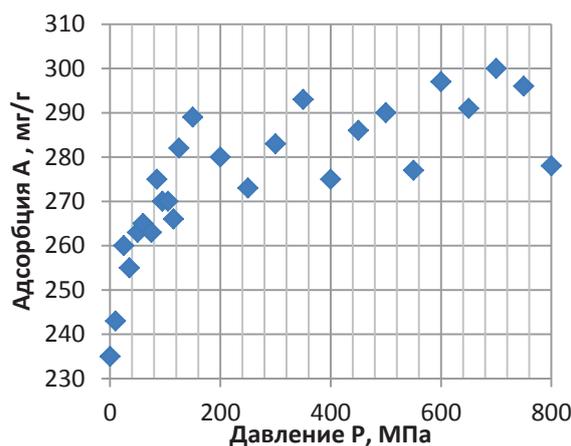


Рис. 1. Влияние давления активации на изменение показателя адсорбции бентонитовой глины по водяному пару

Fig. 1. Activation pressure effect on the change in bentonite clay adsorption rate by water vapor

Давление активации является комплексным показателем адсорбции. Это обусловлено тем, что давление оказывает влияние на изменение состава, структуры и свойств порового раствора глин, что согласуется с данными работ [22–24]. Поэтому ниже рассмотрим влияние отдельных факторов на изменение адсорбции глин.

Площадь удельной поверхности мезо- и микропор. На рис. 2 приведены графики изменения показателя адсорбции от площади удельной поверхности мезо- и микропор.

Установлено, что показатель адсорбции возрастает на 26 % с увеличением удельной поверхности микропор $S_{\text{микро}}=17$ м²/г и мезопор $S_{\text{мезо}}=8$ м²/г. При этом в первом классе влияние $S_{\text{микро}}$ на $A_{\text{в}}$ выше ($r=0,88$), чем $S_{\text{мезо}}$ ($r=0,70$). Во втором классе наблюдается противоположная закономерность, то есть влияние площади мезопор на $A_{\text{в}}$ несколько выше, чем микропор (табл. 1).

Выявленную закономерность можно объяснить следующим образом – при активации бентонитовой глины давлением до 800 МПа происходит дробление глинистых частиц, которое реализуется в виде увеличения содержания в глине тонких коллоидов (размером менее 0,2 мкм) на 1,4 % [32]. Этот процесс приводит к формированию микропор и, как следствие, к увеличению удельной площади микропор. Наряду с процессом диспергации протекают процессы агрегации глинистой фракции (0,2–5 мкм), что приводит к

увеличению пылевой фракции (5–50 мкм) на 22 % [32]. Этот процесс приводит к формированию мезопор и, как следствие, к незначительному увеличению их удельной поверхности. Возрастание удельной

поверхности микро- и макропор на $25 \text{ м}^2/\text{г}$ положительно влияет на адсорбционную активность бентонитовой глины. Полученные данные согласуются с результатами исследований [12, 21].

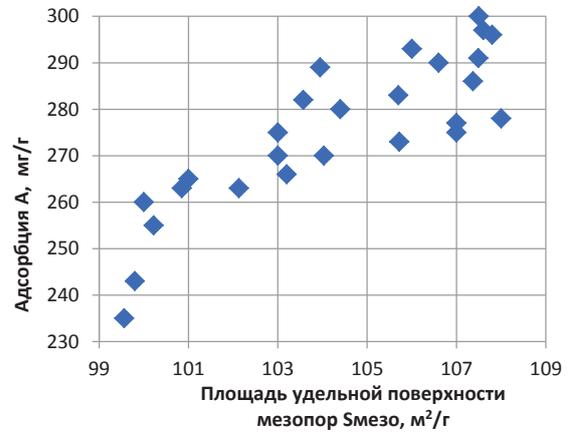
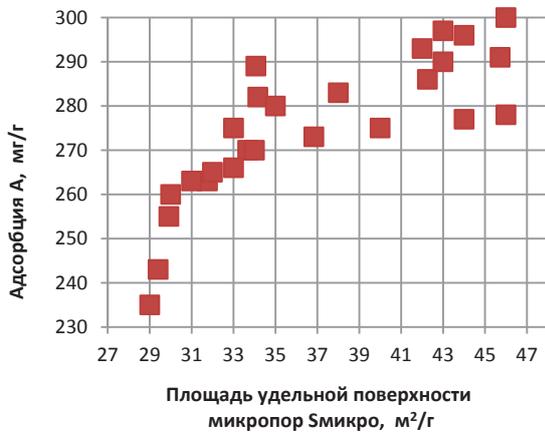


Рис. 2. График зависимости показателя адсорбции глины по водяному пару от площади удельной поверхности мезо- и микропор

Fig. 2. Graph of dependence of the clay adsorption index on water vapor on the specific surface area of meso- and micropores

Энергетический потенциал структурных элементов глины: пакета, минерала и коллоида

Энергетический потенциал (дефектность) пакета. Экспериментальные данные показали, что адсорбция бентонита возрастает с увеличением дефектности (энергетического потенциала) пакета минерала монтмориллонит, вызванной «удалением» ионов алюминия из октаэдрических листов [22, 23]. Так, по данным предыдущих исследований при обработке глины давлением в октаэдрическом листе структурного пакета минералов монтмориллонит и каолинит ионные связи между Al^{3+} и OH^- разрушаются, поэто-

му ионы алюминия выносятся из пакета, образуя в нем «дырочные» энергетические центры [33, 34]. Это повышает энергетическую активность пакета и, как следствие, адсорбционную активность глины [35].

Энергетический потенциал (дефектность) минерала оценивался показателем толщины бездефектного минерала (M_k , Å), который интерпретируется следующим образом – чем меньше толщина бездефектного минерала монтмориллонит, тем выше энергетический потенциал кристаллита. На рис. 3 приведены результаты экспериментальных исследований.

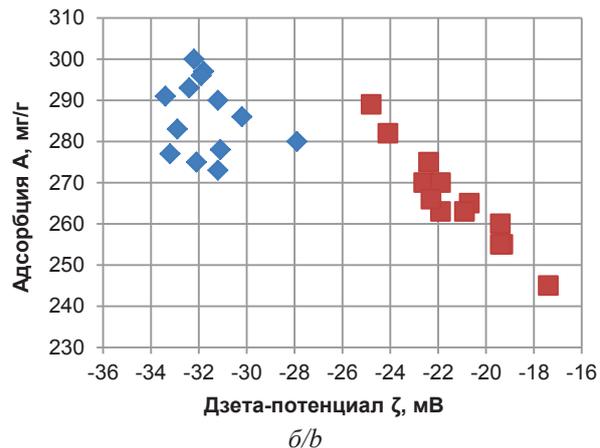
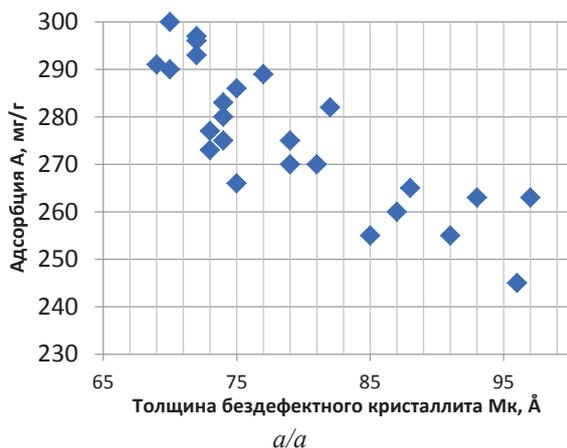


Рис. 3. График зависимости показателя адсорбции по водяному пару от энергетического потенциала минерала монтмориллонит (M_k) (а) и коллоида (ζ) (б)

Fig. 3. Graph of dependence of the water vapor adsorption index on the energy potential of the mineral montmorillonite (M_k) (a) and colloid (ζ) (b)

Выявлено, что с уменьшением толщины M_k , то есть с увеличением энергетического потенциала минерала монтмориллонит показатель адсорбции A увеличивается. Изменение энергетического потенциала

минерала связано с его дефектностью, за счет смещения пакетов между собой и их деформаций под давлением. Полученный результат согласуется с результатами [21, 25].

Энергетический потенциал (дефектность) коллоида оценивался показателем дзета-потенциала (ζ , мВ). На рис. 3, б представлено изменение показателя адсорбции от дзета-потенциала частицы. С увеличением дзета-потенциала адсорбция глины возрастает. Изменение ζ -потенциала вызвано тем, что в ходе воздействия давления на бентонит наблюдается удаление ионов Al^{3+} , Si^{4+} из октаэдрического и тетраэдрического листов и перенос их в двойной электрический слой частицы [24], из которого в процессе ионного обмена они переходят в поровый раствор глины. В результате этих процессов на поверхности частиц, на границе адсорбционного и диффузного слоев, появляется дополнительный не скомпенсированный отрицательный заряд, который увеличивает энергетический потенциал коллоида [21] и, как следствие, адсорбционную активность глины [35].

Влияние порового раствора на показатель адсорбции. Свойства порового раствора оценивали через водородный показатель pH. Экспериментально установлено, что с увеличением кислотности суспензии (порового раствора) адсорбция глины возрастает [8, 31]. По данным исследования [33] с ростом давления активации глин увеличивается количество «удаленных» ионов Al^{3+} из октаэдрического листа минерала монтмориллонит. Ионы Al^{3+} , переходя из структурного пакета в диффузный слой глинистой частицы, вступают в химическую реакцию с гидроксильными

группами, связывают их, тем самым повышают кислотность порового раствора [8] и, как следствие, адсорбционную активность глины [35].

Обсуждение результатов исследования

Для оценки влияния структуры, энергетического потенциала поверхности структурных элементов и свойств порового раствора, на адсорбцию глин, обработанных высоким давлением, использован корреляционный анализ (КА). В данном случае КА интерпретируем следующим образом – чем выше статистическая связь между исследуемыми признаками, тем большее влияние признак оказывает на адсорбцию глины. Практическая реализация осуществлялась следующим образом: первоначально исследовались корреляционные связи между адсорбцией и каждым исследуемым фактором, затем производили ранжирование всех признаков по численному значению коэффициента корреляции в порядке возрастания.

Учитывали также положение о том, что если расчетное значение коэффициента корреляции $r_p < r_k = 0,53$ при числе степеней свободы $k = n - 2$ и уровне значимости $\alpha = 0,05$, то этот признак оказывает незначительное влияние на формирование адсорбции глин. Результаты расчетов коэффициентов парной корреляции приведены в табл. 1, а ранжирование признаков по степени их влияния на адсорбцию глин – в табл. 2.

Таблица 1. Корреляционная матрица

Table 1. Correlation matrix

Класс (давление) Class (pressure)	Показатели Indicators	P, МПа MPa	Ав, мг/г Av, mg/g	$S_{\text{мезо}}$, м ² /г S_{mezo} , m ² /g	pH	Мк, Å	ζ , мВ mV	C, %	$S_{\text{микро}}$, м ² /г S_{micro} , m ² /g	pH _{тп} / pH _{тз}
1 0–150 МПа/MPa	P, МПа/MPa	1,00	0,91	0,83	0,04	-0,71	-0,94	0,81	0,93	-0,86
	Ав, мг/г Av, mg/g		1,00	0,70	-0,15	-0,63	-0,94	0,86	0,89	-0,79
	$S_{\text{мезо}}$, м ² /г S_{mezo} , m ² /g			1,00	0,07	-0,50	-0,74	0,55	0,75	-0,73
	pH				1,00	0,10	0,02	-0,05	-0,22	0,26
	Мк, Å					1,00	0,67	-0,57	-0,73	0,59
	ζ , мВ/mV						1,00	-0,87	-0,92	0,80
	C, %							1,00	0,77	-0,70
	$S_{\text{микро}}$, м ² /г S_{micro} , m ² /g								1,00	-0,87
pH _{тп} / pH _{тз}									1,00	
2 200–800 МПа/MPa	P, МПа/MPa	1,00	0,47	0,90	-0,92	-0,41	-0,37	0,86	0,91	0,67
	Ав, мг/г Av, mg/g		1,00	0,38	-0,55	-0,64	-0,21	0,53	0,52	0,30
	$S_{\text{мезо}}$, м ² /г S_{mezo} , m ² /g			1,00	-0,77	-0,27	-0,46	0,78	0,88	0,57
	pH				1,00	0,49	0,34	-0,84	-0,85	-0,68
	Мк, Å					1,00	0,43	-0,47	-0,52	-0,18
	ζ , мВ/mV						1,00	-0,35	-0,52	0,01
	C, %							1,00	0,87	0,37
	$S_{\text{микро}}$, м ² /г S_{micro} , m ² /g								1,00	0,48
pH _{тп} / pH _{тз}									1,00	

Из табл. 1 видно, что исследуемые признаки оказывают различное по степени и направленности влияние на адсорбцию глин. При активации глин давлением до 150 МПа (класс 1) наибольшее влияние на адсорбцию оказывает энергетический потенциал коллоида (ζ), меньшее – удельная поверхность микропор ($S_{\text{микро}}$) и

энергетический потенциал пакета (C). В диапазоне давлений 200–800 МПа (класс 2) на адсорбцию наибольшее влияние оказывает энергетический потенциал, но не коллоида, как в классе 1, а минерала (Мк). Второе и третье места занимают соответственно свойства порового раствора (pH) и энергетический потенциал пакета (C).

Таблица 2. Степень влияния структуры свойств порового раствора на адсорбцию глин

Table 2. Degree of influence of the structure of the pore solution properties on adsorption of clays

Метод обработки информации Information processing method	Класс/Class	Давление активации глин Clay activation pressure	Структура глины Clay structure		Энергетический потенциал на поверхности Energy potential at the surface			Свойства порового раствора Pore solution properties	
		P, МПа/MPa	S _{мезо} , м ² /г S _{мезо} , m ² /g	S _{микро} , м ² /г S _{микро} , m ² /g	Коллоида ζ, мВ Colloid ζ, mV	Минерала, Мк, Å Mineral, Mk, Å	Пакета C, % Package C, %	pH	pH _{гнз} pH _{гнз}
Корреляционный анализ Correlation analysis	1	0–150	5	2	1*	6	3	не влияет does not affect	4
	2	200–800	не влияет does not affect			1	3	2	не влияет does not affect
Пошаговый многомерный регрессионный анализ Stepwise Multivariate Regression Analysis	1	0–150	не влияет does not affect		1	не влияет does not affect		2	не влияет does not affect
	2	200–800	не влияет does not affect			1	не влияет does not affect	2	не влияет does not affect

Примечание: *ранг влияния признака на адсорбцию глин, чем меньше ранг, тем большее влияние оказывает признак на адсорбцию глин.

Note: *the rank of the feature influence on the adsorption of clays, the lower the rank, the greater the effect the feature has on the adsorption of clays.

Таким образом, по данным корреляционного анализа при активации образцов глины давлением до 150 МПа наибольшее влияние на показатель адсорбции оказывают энергетический потенциал коллоида и структура глин, а при увеличении давления активации до 800 МПа – энергетический потенциал поверхности минерала, то есть энергетический потенциал структурного элемента более низкого уровня и свойства порового раствора.

Следует подчеркнуть, что данный вывод основывается на изучении влияния каждого признака на адсорбцию глин. Однако на физико-химические свойства глин эти признаки оказывают совместное влияние.

Для оценки совместного влияния исследуемых признаков на адсорбцию глин используем многомерный пошаговый регрессионный анализ. Он позволяет рассчитать математическую модель, где в качестве зависимой переменной выступает адсорбция, а в качестве независимых переменных – показатели структуры, энергетического потенциала и свойств порового раствора. Преимущество этого анализа заключается в том, что при расчете математической модели распределение независимых переменных происходит в следующем порядке. На первом месте располагается показатель, имеющий наибольшее значение коэффициента парной корреляции между ним и адсорбцией. На втором месте – показатель, имеющий наибольшее значение множественного коэффициента корреляции или детерминации между ним и адсорбцией с учетом влияния первого показателя, на третьем – с учетом первого и второго показателей и т. д.

В результате расчетов получены следующие математические модели:

- Класс 1 (P=0–150 МПа): $A_{в}=1200-6,608 \zeta - 133,078 \text{ pH}$; $R^2=0,916$;
- Класс 2 (P=200–800 МПа): $A_{в}=1147-2,365 \text{ Mk} - 84,143 \text{ pH}$; $R^2=0,490$.

Сопоставляя данные (табл. 2), полученные корреляционным (КА) и пошаговым многомерным регрессионным анализами (ПМРА), наблюдаем, что при активации глины давлениями до 150 МПа наибольшее влияние на адсорбцию оказывает энергетический потенциал коллоида (ζ), на втором месте по степени влияния на адсорбцию корреляционный анализ выбрал показатель «площадь микропор» ($S_{\text{микро}}$), ПМРА – водородный показатель pH порового раствора.

При активации глины давлениями 200–800 МПа на первом месте КА и ПМРА выбрали показатель, характеризующий энергетический потенциал минерала (Mk), а на втором месте КА и ПМРА также одинаково выбрали pH порового раствора.

Согласно данным [32, 35], энергетический потенциал на поверхности структурных элементов во многом определяется pH порового раствора глин. Изменение энергии на поверхности частиц связано, прежде всего, с обменными реакциями между твердой и жидкой компонентами грунта [7, 10, 36]. Поэтому выбор pH второй компонентой свидетельствует о том, что энергетический потенциал структурных элементов является наиболее значимым признаком, влияющим на адсорбцию активированных давлением глин [37].

Заключение

При активации глины давлением до 150 МПа наибольшее влияние на адсорбцию оказывают энергетический потенциал коллоида, а при увеличении давления до 800 МПа – энергетический потенциал поверхности минерала, то есть энергетический потенциал структурного элемента более низкого уровня. Следующим по степени воздействия показателем является водородный показатель порового раствора. Другие показатели, в том числе и площадь удельной поверхности частиц, имеют подчиненное значение.

Предложена методика, основанная на многомерном регрессионном анализе, позволяющая ранжировать исследуемые показатели по степени их влияния на адсорбционную активность глины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карасева Т.И., Тихонов В.П. Природно-техногенные системы: экологические перспективы использования. – Пермь: Изд-во Пермский государственный национальный исследовательский университет, 2015. – 150 с.
2. Калинина Е.В., Рудакова Л.В. Снижение токсичных свойств шламов содового производства с последующей их утилизацией // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 6. – С. 85–96.
3. Бондарев А.В., Жилыкова Е.Т., Агарина А.В. Разработка состава и технологии гранул с адсорбционным действием // Научный результат. Медицина и фармация. – 2016. – Т. 2. – № 4. – С. 101–107.
4. Юрин Д.А. Изучение сорбционных свойств кормовой добавки на основе кремния // Сборник научных трудов Всероссийского научно-исследовательского института оцеводства и козоводства. – 2016. – Т. 1. – № 9. – С. 248–250.
5. Effects of microstructure of clay minerals, montmorillonite, kaolinite and halloysite, on their benzene adsorption behaviors / L. Deng, P. Yuan, D. Liu, J. Zhou, F. Chen, F. Annabi-Bergaya, Z. Liu // Applied Clay Science. – 2017. – V. 143. – P. 184–191.
6. Effects of particle characteristics and consolidation pressure on the compaction of non-spherical particles minerals engineering / Y. He, Y.Y. Li, T.J. Evans, A.B. Yu, R.Y. Yang // Minerals Engineering. – 2019. – V. 137. – P. 241–249.
7. Chang Z., Chen X., Peng Y. The adsorption behavior of surfactants on mineral surfaces in the presence of electrolytes – a critical review // Minerals Engineering. – 2018. – V. 121. – P. 66–76.
8. Cui J., Zhang Z., Han F. Effects of pH on the gel properties of montmorillonite, palygorskite and montmorillonite-palygorskite composite clay // Applied Clay Science. – 2020. – V. 190. – 105543.
9. Влияние давления на площадь активной поверхности частиц глинистых грунтов / В.В. Середин, А.В. Растегаев, Н.А. Медведева, Т.Ю. Паршина // Инженерная геология. – 2017. – № 3. – С. 18–27.
10. Соколова Т.А., Трофимов С.Я. Сорбционные свойства почв. Адсорбция. Катионный обмен: учебное пособие по некоторым главам химии почв. – Тула: Изд-во «Гриф и К», 2009. – 172 с.
11. Hills J.F., Pettifer G.S. The clay mineral content of various rock types compared with the methylene blue value // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. – 1985. – V. 35A. – P. 168–180.
12. Кара-Сал Б.К., Сапелькина Т.В. Повышение адсорбционных свойств глинистых пород Тувы в зависимости от методов активации // Актуальные проблемы современной науки. – 2012. – № 5. – С. 158–162.
13. Термообработка бентонита и адсорбция метилена голубого / Л.А. Биннатова, Э.М. Ширалиева, А.И. Ягубов, Н.М. Мурадова, А.Н. Нуриев // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2007. – Т. 9. – № 2. – С. 99–101.
14. Влияние термического модифицирования на адсорбционные свойства природных силикатов / Л.И. Бельчинская, А.В. Бондаренко, М.Л. Губкина, Г.А. Петухова, В.Ф. Селеменев // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006. – Т. 6. – Вып. 1. – С. 80–81.
15. Мосталыгина Л.В., Чернова Е.А., Бухтояров О.И. Кислотная активация бентонитовой глины // Вестник ЮУрГУ. – 2012. – № 24. – С. 57–61.
16. К вопросу о сорбционной очистке воды монтмориллонит содержащей глиной / О.Н. Каньгина, А.Г. Четверикова, А.Д. Стрекалова, О.В. Варламова // Вестник ОГУ. – 2014. – № 9 (170). – С. 160–163.
17. Везенцев А.И., Королькова С.В., Воловичева Н.А. Физико-химические характеристики природной и модифицированной глины месторождения Поляна Белгородской области // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8. – № 5. – С. 790–795.
18. Wang X., Nguyen A.V. Characterisation of electrokinetic properties of clinoptilolite before and after activation by sulphuric acid for treating CSG water // Microporous and Mesoporous Materials. – 2016. – V. 16. – P. 175–182.
19. Тучкова А.И., Тюпина Е.А., Рахимов М.Г. Влияние щелочной активации глинистых минералов на их сорбционную способность к извлечению Cs-137 из отработавшего масла // Успехи в химии и химической технологии: сб. научн. тр. – 2012. – Т. XXVI. – № 6 (135). – С. 92–95.
20. Куртукова Л.В., Сомин В.А., Комарова Л.Ф. Исследования по удалению из воды солей жесткости с применением сорбентов на основе минеральных волокон и бентонитовых глин // Успехи современного естествознания. – 2011. – № 12. – С. 29–31.
21. Changes of energy potential on clay particle surfaces at high pressures / V.V. Seredin, A.V. Rastegaev, V.I. Galkin, G.A. Isaeva, T.Y. Parshina // Applied Clay Science. – 2018. – V. 155. – P. 8–14.
22. Seredin V.V., Andrianov A.V., Isaeva G.A. The effect of high pressure on the kaolinite structure // Lecture Notes in Networks and Systems. – 2022. – 342 LNNS. – P. 194–204.
23. Insights into the high-pressure behavior of kaolinite from infrared spectroscopy and quantum-mechanical calculations / M.D. Welch, W. Montgomery, E. Balan, P. Lerch // Physics and Chemistry of Minerals. – 2012. – V. 39. – P. 143–151.
24. Pressure dependence of the electronic structure in kaolinite: a first-principles study / Z.-J. Fang, X.-S. Zhai, Z.-L. Li, R.-J. Pan, M. Mo // Modern Physics Letters B. – 2017. – V. 31. – № 12. – 1750194 (10).
25. Çağın T., Demiralp E., Goddard III W.A. Pressure induced phase transformations in silica // MRS Online Proceedings Library. – 1997. – V. 492. – P. 287–292.
26. Вяхирев Н.П. Промежуточные формы в непрерывном ряду аморфное вещество – каолинит // Рентгенография минерального сырья: сб. статей. – 1966. – Вып. 5. – С. 128–131.
27. Коровкин М.В. Инфракрасная спектроскопия карбонатных минералов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – 80 с.
28. Франк-Каменецкий В.А. Рентгенография основных типов породобразующих минералов (слоистые и каркасные силикаты). – Л.: Недра, 1983. – 359 с.
29. Бельный Д., Балаханов Д., Лесников Е. Определение дзета-потенциала. Краткий обзор основных методов // Аналитика. – 2017. – № 3. – С. 82–89.
30. Определение размеров частиц высокодисперсных материалов с помощью низкотемпературной адсорбции азота / А.В. Жилкина, А.А. Гордиенко, Н.А. Прокудина, Л.И. Трусов, Г.М. Кузьмичева, Н.А. Дулина, Е.В. Савинкина // Журнал физической химии. – 2013. – Т. 87. – № 4. – С. 674–679.
31. Середин В.В., Алванян К.А., Андрианов А.В. Влияние высоких давлений на изменение pH суспензий каолиновой и бентонитовой глин // Инженерная геология. – 2020. – Т. 15. – № 2. – С. 6–15.
32. Алванян К.А., Андрианов А.В., Селезнева Ю.Н. Закономерности изменения гранулометрического состава бентонитовой глины Зырянского месторождения активированной давлением // Вестник Пермского университета. Серия «Геология». – 2020. – Т. 19. – № 4. – С. 380–387.
33. Влияние давления на структуру каолинита в огнеупорных глинах Нижне-Увельского месторождения по данным ИК-спектроскопии / О.С. Ситева, Н.А. Медведева, В.В. Середин, Д.В. Иванов, К.А. Алванян // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2020. – Т. 331. – № 6. – С. 208–217.
34. Oku T., Hattori R., Sato K. Mechanism for breakage of Si-O networks of SiO₂ films in HF solutions // MRS Online Proceedings Library. – 1997. – V. 492. – P. 213–218.
35. Galkin V., Seredin V. Absorption properties of pressure activated bentonite clay // AIP Conference Proceedings. – 2021. – V. 2442. – P. 030009.

Разработаны математические модели, позволяющие прогнозировать адсорбционную активность обработанных давлением глин по водяному пару.

36. Doi A., Ejtemaei M., Nguyen A.V. Effects of ion specificity on the surface electrical properties of kaolinite and montmorillonite // Minerals Engineering. – 2019. – V. 143. – 105929.
37. Vollath D., Fischer F.D., Holec D. Surface energy of nanoparticles – influence of particle size and structure // Beilstein Journal of Nanotechnology. – 2018. – V. 9. – № 1. – P. 2265–2276.

Поступила 17.01.2022 г.

Прошла рецензирование 26.10.2022 г.

Информация об авторах

Середин В.В., доктор геолого-минералогических наук, профессор, заведующий кафедрой инженерной геологии и охраны недр Пермского государственного национального исследовательского университета.

Алванян К.А., кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры инженерной геологии и охраны недр Пермского государственного национального исследовательского университета.

Маковецкий О.А., доктор технических наук, доцент, профессор кафедры инженерной геологии и охраны недр Пермского государственного национального исследовательского университета.

Ядзинская М.Р., кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры инженерной геологии и охраны недр Пермского государственного национального исследовательского университета.

UDC 624.131.412

EFFECT OF THE STRUCTURE OF BENTONITE CLAY ACTIVATED BY PRESSURE ON THE ADSORPTION INDEX

Valeriy V. Seredin¹,
seredin@nedra.perm.ru

Karine A. Alvanyan¹,
karinealvanyan@yandex.ru

Oleg A. Makovetskiy¹,
omakovetskiy@gmail.com

Marina R. Yadzinskaya¹,
marinayadzinskaya@mail.ru

¹ Perm State National Research University,
15, Bukirev street, Perm, 614068, Russia.

The relevance. The results of the study allow developing a technology for improving the adsorption activity of clays and obtaining modified clay samples with the necessary adsorption properties used for installation of impervious screens and curtains, waterproofing material for industrial and domestic waste storage sites, new pharmaceutical compositions of medicines, including for the technology of solid dosage forms, as well as additives in food supplements for animals with high sorption characteristics. The adsorption capacity of clays is determined by their structure, mineral composition, granulometry, pore solution and sorbate.

The main aim: evaluation of the influence of the structure and properties of the pore solution on the adsorption of pressure-activated bentonite clay.

The object: enriched bentonite clay, activated by pressure up to 800 MPa.

The methods. Information processing was carried out by geological and probabilistic-statistical methods.

The results. When clay is activated by pressure up to 150 MPa, the energy potential of the colloid has the greatest influence on its adsorption; with an increase in pressure to 800 MPa – the energy potential of the mineral surface, that is, the energy potential of a structural element of a lower level. The next indicator according to the degree of impact is the pH value of the clay pore solution. Other indicators, including the specific surface area of pores increasing by 25 m²/g, are of secondary importance. A technique for processing information based on a multivariate stepwise regression analysis is proposed, which makes it possible to rank the studied parameters according to the degree of their influence on clay adsorption activity. The authors developed the mathematical models which allow predicting the adsorption activity of pressure-treated clays in terms of water vapor.

Key words:

Clay, structure, clay activation, adsorption, mineral, packet, colloid.

REFERENCES

- Karaseva T.I., Tikhonov V.P. *Prirodno-tekhnogennyye sistemy: ekologicheskie perspektivy ispolzovaniya* [Natural-technogenic systems: ecological prospects for use]. Perm, Perm State National Research University Publ., 2015. 150 p.
- Kalinina E.V., Rudakova L.V. Decrease of toxic properties of soda production sludge and its utilization. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2018, vol. 329, no. 6, pp. 85–96. In Rus.
- Bondarev A.V., Zhilyakova E.T., Agarina A.V. Razrabotka sostava i tekhnologii granul s adsorbtsionnym deystviem [Development of the composition and technology of granules with adsorption action]. *Nauchnyy rezultat. Meditsina i farmatsiya*, 2016, vol. 2, no. 4, pp. 101–107.
- Yurin D.A. Izucheniye sorbtsionnykh svoystv kormovoy dobavki na osnove kremniya [Study of the sorption properties of a silicon-based feed additive]. *Sbornik nauchnykh trudov Vserossiyskogo nauchno-issledovatel'skogo instituta ovtsevodstva i kozovodstva*, 2016, vol. 1, no. 9, pp. 248–250.
- Deng L., Yuan P., Liu D., Zhou J., Chen F., Annabi-Bergaya F., Liu Z. Effects of microstructure of clay minerals, montmorillonite, kaolinite and halloysite, on their benzene adsorption behaviors. *Applied Clay Science*, 2017, vol. 143, pp. 184–191.
- He Y., Li Y.Y., Evans T.J., Yu A.B., Yang R.Y. Effects of particle characteristics and consolidation pressure on the compaction of non-spherical particles minerals engineering. *Minerals Engineering*, 2019, vol. 137, pp. 241–249.
- Chang Z., Chen X., Peng Y. The adsorption behavior of surfactants on mineral surfaces in the presence of electrolytes – a critical review. *Minerals Engineering*, 2018, vol. 121, pp. 66–76.
- Cui J., Zhang Z., Han F. Effects of pH on the gel properties of montmorillonite, palygorskite and montmorillonite-palygorskite composite clay. *Applied Clay Science*, 2020, vol. 190, 105543.
- Seredin V.V., Rastegaev A.V., Medvedeva N.A., Parshina T.Yu. Influence of pressure on the active surface area of clay soil particles. *Engineering Geology*, 2017, no. 3, pp. 18–27. In Rus.
- Sokolova T.A., Trofimov S.Ya. *Sorbtsionnyye svoystva pochv. Adsorbtsiya. Kationnyy obmen* [Sorption properties of soils. Adsorption. Cation Exchange]. Tula, Grif i K Publ., 2009. 172 p.
- Hills J.F., Pettifer G.S. The clay mineral content of various rock types compared with the methylene blue value. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1985, vol. 35A, pp. 168–180.
- Kara-Sal B.K., Sapelkina T.V. Povysheniye adsorbtsionnykh svoystv glinistykh porod Tuvy v zavisimosti ot metodov aktivatsii [Increasing the adsorption properties of Tuva clay rocks depending on activation methods]. *Aktualnyye problemy sovremennoy nauki*, 2012, no. 5, pp. 158–162.
- Binnatova L.A., Shiraliev A.E.M., Yagubov A.I., Muradova N.M., Nuriev A.N. Termooobrabotka bentonita i adsorbtsiya metilena golubogo [Heat treatment of bentonite and adsorption of methylene blue]. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy*, 2007, vol. 9, no. 2, pp. 99–101.
- Belchinskaya L.I., Bondarenko A.V., Gubkina M.L., Petukhova G.A., Selemenev V.F. Vliyaniye termicheskogo modifitsirovaniya na adsorbtsionnyye svoystva prirodnnykh silikatov [The effect of thermal modification on the adsorption properties of natural silicates].

- Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2006, vol. 6, Iss. 1, pp. 80–81.
15. Mostalygina L.V., Chernova E.A., Bukhtoyarov O.I. Kislotnaya aktivatsiya bentonitovoy gliny [Acid activation of bentonite clay]. *Vestnik YUUrGU*, 2012, no. 24, pp. 57–61.
 16. Kanygina O.N., Chetverikova A.G., Strelakova A.D., Varlamova O.V. K voprosu o sorbtsionnoy ochildke vody montmorillonit soderzhashchey glinoy [On the issue of sorption purification of water with montmorillonite-containing clay]. *Vestnik OGU*, 2014, no. 9 (170), pp. 160–163.
 17. Vezentsev A.I., Korolkova S.V., Volovicheva N.A. Physical and chemical characteristics of natural and modified clay from the Polyana deposit, Belgorod Region. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2008, vol. 8, no. 5, pp. 790–795. In Rus.
 18. Wang X., Nguyen A.V. Characterisation of electrokinetic properties of clinoptilolite before and after activation by sulphuric acid for treating CSG water. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, vol. 16, pp. 175–182.
 19. 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 used oil. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii: sb. nauchn. tr.*, 2012, vol. XXVI, no. 6 (135), pp. 92–95. In Rus.
 20. Kurtukova L.V., Somn V.A., Komarova L.F. Studies on the removal of hardness salts from water using sorbents based on mineral fibers and bentonite clays. *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya*, 2011, no. 12, pp. 29–31. In Rus.
 21. Seredin V.V., Rastegaev A.V., Galkin V.I., Isaeva G.A., Parshina T.Y. Changes of energy potential on clay particle surfaces at high pressures. *Applied Clay Science*, 2018, vol. 155, pp. 8–14.
 22. Seredin V.V., Andrianov A.V., Isaeva G.A. The effect of high pressure on the kaolinite structure. *Lecture Notes in Networks and Systems*, 2022, vol. 342 LNNS, pp. 194–204.
 23. Welch M.D., Montgomery W., Balan E., Lerch P. Insights into the high-pressure behavior of kaolinite from infrared spectroscopy and quantum-mechanical calculations. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2012, vol. 39, pp. 143–151.
 24. Fang Z.-J., Zhai X.-S., Li Z.-L., Pan R.-J., Mo M. Pressure dependence of the electronic structure in kaolinite: A first-principles study. *Modern Physics Letters B*, 2017, vol. 31, no. 12, 1750194 (10).
 25. Çağın T., Demiralp E., Goddard III W.A. Pressure induced phase transformations in silica. *MRS Online Proceedings Library*, 1997, vol. 492, pp. 287–292.
 26. Vyakhirev N.P. Promezhutochnye formy v nepreryvnom ryadu amorfnoe veshchestvo – kaolinit [Intermediate forms in a continuous series of amorphous substance – kaolinite]. *Rentgenografiya mineralnogo syrta: sb. statey*, 1966, no. 5, pp. 128–131.
 27. Korovkin M.V. *Infrakrasnaya spektroskopiya karbonatnykh mineralov* [Infrared spectroscopy of carbonate minerals]. Tomsk, Tomsk Polytechnic University Publ. House, 2012. 80 p.
 28. Frank-Kamenetskiy V.A. *Rentgenografiya osnovnykh tipov porodoobrazuyushchikh mineralov (sloistye i karkasnye silikaty)* [Radiography of the main types of rock-forming minerals (layered and framework silicates)]. Leningrad, Nedra Publ., 1983. 359 p.
 29. Belenkii D., Balakhanov D., Lesnikov E. Measurement of the zeta potential. Brief review of the main methods. *Analytica*, 2017, no. 3, pp. 82–89. In Rus.
 30. Zhilkina A.V., Gordienko A.A., Prokudina N.A., Kuzmicheva G.M., Savinkina E.V., Trusov L.I., Dulina N.A. Determination of the size of particles of highly dispersed materials by low temperature nitrogen adsorption. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2013, vol. 87, no. 4, pp. 674–679. In Rus.
 31. Seredin V.V., Alvanian K.A., Andrianov A.V. High-pressure effect on change of pH of kaolin and bentonite clays suspensions. *Engineering Geology*, 2020, vol. 15, no. 2, pp. 6–15. In Rus.
 32. Alvanian K.A., Andrianov A.V., Selezneva Yu.N. Regularities of changes in the granulometric composition of the bentonite clay of the zhyryansk deposit activated by pressure. *Bulletin of Perm University. Geology*, 2020, vol. 19, no. 4, pp. 380–387. In Rus.
 33. Siteva O.S., Medvedeva N.A., Seredin V.V., Ivanov D.V., Alvanian K.A. Influence of pressure on kaolinite structure in fire-clays of the Nizhne-Uvelskoe deposit by IR spectroscopy. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2020, vol. 331, no. 6, pp. 208–217. In Rus.
 34. Oku T., Hattori R., Sato K. Mechanism for breakage of Si-O networks of SiO₂ films in HF solutions. *MRS Online Proceedings Library*, 1997, vol. 492, pp. 213–218.
 35. Galkin V., Seredin V. Absorption properties of pressure activated bentonite clay. *AIP Conference Proceedings*, 2021, vol. 2442, p. 030009.
 36. Doi A., Ejtemaei M., Nguyen A.V. Effects of ion specificity on the surface electrical properties of kaolinite and montmorillonite. *Minerals Engineering*, 2019, vol. 143, 105929.
 37. Vollath D., Fischer F.D., Holec D. Surface energy of nanoparticles – influence of particle size and structure. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2018, vol. 9, no. 1, pp. 2265–2276.

Received: 17 January 2022.

Reviewed: 26 October 2022.

Information about the authors

Valeriy V. Seredin, Dr. Sc., professor, head of the Department of Engineering Geology, Perm State National Research University.

Karine A. Alvanyan, Cand. Sc., associate professor, Perm State National Research University.

Oleg A. Makovetskiy, Dr. Sc., associate professor, Perm State National Research University.

Marina R. Yadzinskaya, Cand. Sc., associate professor, Perm State National Research University.