

ФГАОУ ВО «ПЕРМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ФГАОУ ВО «ПЕРМСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Анюхина Анна Викторовна

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ АДсорбционных СВОЙСТВ ГЛИН ПРИ ТЕХНОГЕННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

25.00.08 – Инженерная геология, мерзлотоведение и грунтоведение

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук**

Научный руководитель:
доктор геолого-минералогических наук,
профессор **Середин Валерий Викторович**

Пермь 2022

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1. СОСТОЯНИЕ ИЗУЧЕННОСТИ ВОПРОСА ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ ГЛИН	8
1.1. Современные представления о глинистых минералах.....	8
1.2. Влияние техногенного воздействия на изменение	20
адсорбционных свойств глин.....	20
Глава 2. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА ТЕРМИЧЕСКИ ОБРАБОТАННЫХ ГЛИН	31
2.1. Методика исследований	31
2.2. Влияние термической обработки на изменение удельной поверхности и пористости глин.....	35
2.3. Влияние термической обработки на изменение масс связанной воды глин....	39
2.4. Влияние термической обработки на изменение минерального состава глин..	49
Глава 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ АДСОРБЦИИ ТЕРМИЧЕСКИ ОБРАБОТАННЫХ ГЛИН	55
3.1. Методика исследования.....	56
3.2. Влияние термической обработки глин	59
на их адсорбцию по метиленовому голубому.....	59
3.2.1. Глины гигроскопической влажности	61
3.2.2. Глины, насыщенные парами воды.....	68
Глава 4. ФОРМИРОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ГЛИН, ПОДВЕРЖЕННЫХ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ	75
4.1. Методика исследования.....	75
4.2. Совместное влияние термической и химической обработки глин на их адсорбционную активность.....	76
4.2.1. Глины гигроскопической влажности	81
4.2.2. Глины, насыщенные парами воды.....	90
4.3. Формирование адсорбционной активности глин, подверженных термической и химической обработке	93
Глава 5 АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА БЕНТОНитОВОЙ ГЛИНЫ, ОБРАБОТАННОЙ ДАВЛЕНИЕМ, ТЕРМИЧЕСКОЙ	95
И ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИЕЙ.....	95
5.1. Влияние давления и химической активации на адсорбционную активность глин при температуре ее отжига 200 °С	97

5.2. Влияние давления и химической активации на адсорбционную активность глин при температуре ее отжига 400 °С	99
5.3. Формирование адсорбционной активности глин, подверженных давлению, термической и химической обработке	101
ВЫВОДЫ	104
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	106

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. В период возрастания объемов промышленного производства, хозяйственной деятельности человека и др., происходит увеличение техногенного воздействия на окружающую среду, в том числе и на грунты (Qi-Xia Liu, Yi-Ru Zhou, et al. 2019). Глины, в результате техногенного воздействия, изменяют свою структуру и свойства (N.R. Osornio-rubio et al. 2016).

Современные технологии (Ханхасаева С.Ц. и др. 2019 Qi-Xia Liu и др. 2019, Sruthi, P.L. и др. 2019) производства нуждаются в разработке новых усовершенствованных адсорбционных материалов, которые будут отвечать заявленным требованиям и обладать высокой поглотительной способностью и избирательностью действия. Теоретические и практические данные требуют постоянного обновления и более детального исследования в изучении структуры минералов, минерального состава и свойств.

В последние десятилетия особое внимание уделяется разработке материалов с заданными свойствами и способам удаления различных токсичных загрязнителей с поверхности грунтовых массивов и вод путем сорбционной их очистки. Медведева Н.А. (2018), Дудина С.Н. (2013), Манучаров А. С. (2004) Reddad et al. (2002); Bradl (2004) и др. в своих трудах показали, что для получения заданных свойств глин их активируют различными способами, в том числе химической (Lefebvre and Moletta 2006), механической (Середин В.В., 2017), термической обработкой (Дудина С.Н., 2013) и др.

Однако вопросы влияния техногенной нагрузки на формирование и изменение адсорбционных свойств глин изучены недостаточно полно. Поэтому **целью работы** является выявление закономерностей изменения адсорбционных свойств глин, подверженных техногенной обработке.

В соответствии с целью поставлены следующие **задачи**:

1. Выявить изменения структуры, масс связанной воды и минерального состава исследуемых глин при воздействии термической обработки;

2. Изучить влияние термической и химической обработки глин на их адсорбционную активность;

3. Определить влияние техногенного воздействия вертикальным давлением, термической и химической обработки на изменение адсорбционных свойств бентонитовой глины.

Объектом исследования являются – каолиновая глина Челябинской области Нижне-Увельского месторождения, монтмориллонитовая глина Лобановского месторождения Пермского края, бентонитовая глина Зыряновского месторождения Курганской области.

Предметом исследования являются адсорбционные свойства активированных глин.

Методы исследований: экспериментальные, геологические и вероятностно-статистические.

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности изменения свойств термически обработанных глин, заключаются в том, что при обработке глин температурой до 200 °С повышается удельная поверхность и энергетическая активность коллоидов за счет уменьшения пленки связанной воды на их поверхности. При температуре обработки 400-600 °С удельная поверхность и энергетический потенциал коллоидов уменьшается за счет дегидратации и изменении минерального состава глин;

2. Адсорбционная активность глин изменяется при термической и химической активации, в зависимости от валентности ионов порового раствора, с увеличением валентности ионов порового раствора толщина пленки связанной воды коллоида уменьшается, а энергетическая активность поверхности коллоида возрастает за счет изоморфных замещений в окта- и тетраэдрических листах минералов каолинит и монтмориллонит;

3. Изменения адсорбционных свойств бентонитовой глины, подверженной давлению, термической и химической активации обусловлены увеличением удельной поверхности и энергетической активности глин за счет увеличения

пористости глин и дефектности минералов. При термической обработке в 200 °С и химической активации глины хлоридом железа увеличивается энергетическая активность поверхности коллоида за счет уменьшения толщины пленки связанной воды и изоморфных замещений.

Научная новизна:

- установлено влияние термической обработки глин на изменение состава и структуры глин;
- изучено влияние состава и структуры активированных глин на их адсорбционные свойства;
- выявлена закономерность изменения адсорбционных свойств глин, обработанных температурной и химической активацией;
- исследовано формирование адсорбционных свойств термически и химически активированных каолиновой, монтмориллонитовой и бентонитовой глин.

Достоверность исследований подтверждена большим количеством экспериментальных исследований (1164 опытов), применением современного оборудования. Обработка экспериментальных данных производилась с помощью математических и аналитических методов.

Практическая ценность. Результаты исследований можно применять для получения модифицированных глин с необходимыми адсорбционными и физико-химическими свойствами, которые широко используются в инженерно-геологической отрасли, при бурении скважин, промышленной деятельности, строительстве и других сферах производства.

Научная идея работы заключается в том, что техногенное воздействие на грунты, влечет за собой изменение их состава и структуры, которые оказывают существенное влияние на формирование физико-химических свойств грунтов.

Апробация работы. Главные аспекты и положения диссертационной работы были представлены и обсуждены на конференциях: «Геология в развивающемся мире», Пермь, 2017–2021; на форуме «Наука и глобальные вызовы XXI века», Пермь, 2021; на Всероссийской междисциплинарной молодежной научной кон-

ференции с международным участием «IX Информационная школа молодого ученого», Екатеринбург, 2021; XXV Международном научном симпозиуме студентов и молодых ученых имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» Томского политехнического университета, 2021.

Публикации. Основные научные положения и результаты по теме диссертационной работы изложены и опубликованы в **24** научных работах, из них одна работа, индексируемая в Scopus, **5** – в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК.

Структура и объем работы. Текст диссертационной работы представлен на 118 страницах. Работа состоит из введения, пяти глав, выводов и библиографического списка, включающего 118 наименований. Диссертация содержит 7 таблиц 26 рисунков.

Поддержка: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-35-90027 «Конкурс на лучшие проекты фундаментальных научных исследований, выполняемые молодыми учеными, обучающимися в аспирантуре («Аспиранты»)), срок реализации проекта 27.09.2020 - 27.09.2022.

Благодарность. Автор приносит особую благодарность профессору В.В. Середину за оказанную поддержку, полезные рекомендации и конструктивную критику, инженеру кафедры физической химии ПГНИУ А.А. Мироновой за помощь в обработке экспериментальных материалов. Отдельная признательность доценту кафедры физической химии ПГНИУ Н.А. Медведевой за предоставленные материалы для проведения лабораторных экспериментов, необходимое оборудование и практические советы в работе.

Глава 1. СОСТОЯНИЕ ИЗУЧЕННОСТИ ВОПРОСА ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ ГЛИН

1.1. Современные представления о глинистых минералах

Глины представляют собой высокодисперсные полиминеральные природные материалы, состоящие в основном из тонких фракций (менее 0,01 мм), которые имеют достаточно сложный минеральный и химический состав, неоднородные структурные характеристики и различные свойства [1,4,15], к которым относятся в том числе и катионообменная способность, адсорбция (как химическая, так и физическая) [9, 11, 12, 13]. Состав глин разнообразен и включает в себя огромный спектр различных минералов с разными свойствами: соли, (не)органические вещества, глинистые минералы, катионы из раствора и т.д. За счет этого глины – это один из самых многофункциональных и многогранных минералов [21, 26, 32, 47, 51]. Образование глинистых минералов происходит непрерывно. Коллоидные процессы играют основную роль в формировании и преобразовании этой группы минералов [15, 52, 61].

В результате большого количества исследований в глине обнаружены кристаллические материалы, которые имеют слоистую структуру и наряду с хлоритами, слюдами и др. минералами относятся к обширной группе слоистых силикатов, состоят из кремнекислородных тетраэдров и алюмокислородных октаэдров, внутри которых катионы Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , на вершинах анионы O^{2-} , OH^- [20, 23, 65, 70].

В настоящее время глинистые минералы зачастую используются в различных отраслях промышленности и сельском хозяйстве [10, 16, 18, 24, 30, 31, 41]. Они являются одним из наиболее распространенных типов пород земной коры (11 %) [38, 42]. Глины успешно применяют на производстве для очистки вод от красителей текстильной промышленности, техногенных загрязнений предприятий, а также в медицине, косметологии, изготовлении буровых растворов, при бурении скважин

часто используется бентонитовая глина для сцепления раздробленных пород и упрочения их изъятия из ствола скважин [50, 75, 78, 79, 85, 88, 90].

К относительно перспективным и новым направлениям относится производство органоглин разного качества и назначения. За последние 50 лет мировое производство пластмасс различного качества и назначения возросло на 120 % и достигло значения приблизительно 1,2 млрд тонн. В работе Наседкина В.В. [50] описано, что применение органоглин в производстве пластмасс различного использования значительно увеличит показатели прочности, газопроницаемости и огнестойкости. Включение бентонитовых глин в состав органоглин позволит в дальнейшем проводить разработку экологических пластмассовых материалов с соответствующими свойствами, присущими каждому составляющему материалу. За счет малого размера частиц глин, по сравнению с другими природными веществами, они обладают улучшающими физическими, химическими и другими свойствами для материалов разного назначения.

Для керамической промышленности, как правило, используют алюмосиликатное сырье, которое в основном отгружается на предприятиях Украины, в связи с этим возможность получения дешевого сырья затруднена из-за нестабильности цен на рынке. Применение шликеров (глиняная масса для производства керамики) собственного производства в дальнейшем повысит производительность предприятий, сократит время и стоимость продукции, позволит снять ограничения с возможности поставок [76] и гарантировать технологический суверенитет РФ.

Одно из наиболее ценных свойств глин, применяемых на практике, – их адсорбционная (ионообменная) способность, которая обозначает количество обменных ионов, способных к замещению ионов другого типа. Как сорбенты они притягивают на поверхность своих частиц положительно заряженные ионы, которые «сажаются на свободные» места поверхности частиц. Глинистые минералы не только могут адсорбировать на поверхность своих частиц ионы из раствора, но и превращать их в обменные при взаимодействии в водном растворе.

Высокая адсорбционная способность глинистых минералов связана со многими особенностями, такими как кристаллическое строение, минеральный, грану-

лометрический и химический состав [21], площадь удельной поверхности [51, 52], энергетический потенциал [1] и т.д.

В большинстве работ вопросы влияния техногенной нагрузки на изменение адсорбционных свойств глин изучены недостаточно подробно. Ни в теории, ни на практике нет общепринятой (единой) методики использования образцов глин в качестве адсорбентов. Существует множество классификаций, видов, методов, методик определений адсорбционных свойств грунтов. Поэтому получить достоверную информацию сложно. Многочисленные подходы к изучению не позволяют с заданной точностью подтвердить достоверность исследования и проанализировать полученные результаты. В связи с этим возникает необходимость изучения адсорбционных свойств измененных глин техногенным воздействием и использования их на практике.

Однако наука не стоит на месте, и современные проблемы должны иметь современные подходы и решения. Поэтому современные технологии применения глин на производстве как эффективных сорбентов требуют качественных и новых адсорбционных материалов с высокой поглотительной способностью и избирательностью действия.

Согласно выводам, описанным в работе Ситевой О.С. и др. [10], адсорбционная способность глин напрямую зависит от гранулометрического состава глин и оказываемого при этом на них давления. По их мнению, с ростом степени сжатия глин наблюдается общая тенденция увеличения дефектности глинистых частиц. Однако при сжатии постепенно возрастающим давлением происходит объединение частиц, или по-другому их слипание, и возникновение более крупных. При образовании несколькими частицами объединенных псевдо-частиц увеличивается их площадь, и количество активных центров сокращается. В исходных образцах глин ($P=0$ МПа) между частицами сформированы коагуляционные контакты. Нагрузка 150–200 МПа считается пороговой для образования контактов перехода и при увеличении нагрузки значительных изменений в гранулометрическом составе каолиновых глин не происходит [64]. Данный факт обусловлен максимально возможной нагрузкой для исследуемого вида каолиновой глины, при которой происходят ме-

ханические изменения во фракционном составе [36, 62]. В формировании объединенных псевдо-частиц принимают участие химические и коагуляционные силы, происходящие при сжатии и объединении не только частиц, но и пленок связанной воды. За счет различий в гранулометрическом составе глин адсорбционные свойства меняются, так, в каолиновой глине адсорбция принимает все меньшие значения с ростом механической нагрузки на образец. Для монтмориллонитовых глин обратная взаимосвязь.

За счет объединения псевдо-частиц при воздействии механического давления происходит упрочнение контактов гидратной оболочки частиц и укрепление в структуре каолиновых глин за счет их строения 1:1, что означает структурное строение, соответствующее одной тетраэдрической и одной октаэдрической сетке. Между этими сетками образуются жесткие структурные связи, однако при механическом воздействии на коллоид из-за частичного дробления эти связи разрушаются, обнажая энерго-центры, участвующие в структурной взаимосвязи при объединении частиц. Исходя из этого, под увеличением механического воздействия каолиновые глины уменьшают свою адсорбционную емкость. Для монтмориллонитовых глин противоположная последовательность изменения емкостных характеристик. В монтмориллонитовых глинах адсорбционная способность больше в 1,2 раза, чем в каолиновых, за счет большего количества свободных и активных пространств для нейтрализации отрицательного заряда.

Известно, что монтмориллонитовая глина по своей структуре имеет два кремнекислородных тетраэдра и находящийся между ними один слой алюмокислородного октаэдра. При этом строении все вершины каждого слоя повернуты в сторону октаэдрической сетки. Пространство между частицами занято катионами из внешнего раствора и диффузным слоем воды. В отличие от каолиновых глин, для монтмориллонитовых характерно изоморфное замещение, также молекулы воды и др. катионов из раствора могут проникать внутрь пакета. Одно из положительных качеств монтмориллонитовых глин – это увеличение размеров при контакте с водой, то есть способность к набуханию. Между пакетами расстояние может увеличиваться от нескольких нм до 13–14 нм. Однако не только

молекулы воды могут занимать пространство между пакетами, но и, например, катионы кальция и натрия, которые определяют формирование соответственно натриевых и кальциевых монтмориллонитов. Тем не менее, натрий и кальций, которые находятся в межпакетном пространстве, не компенсируют в полном объеме отрицательный заряд кристаллической решетки минерала в связи с экранированием отрицательного заряда от наружных тетраэдрических сеток. Нейтрализация отрицательного заряда происходит за счет притяжения из внешнего раствора молекул воды или катионов из раствора.

По своей структуре каолиновые глины имеют одну тетраэдрическую и одну октаэдрическую сетку, у которых вершины повернуты внутрь, как и для монтмориллонитовых глин. На рисунке 1.1 представлены схемы строения октаэдрических и тетраэдрических сеток, как одной структурной единицы, так и в комплексе. Между собой они образуют единый двухслойный пакет, вершины которого примыкают друг к другу, образуя «жесткие» структурные связи между двухслойными пакетами, без возможности изоморфного замещения на базальных поверхностях.

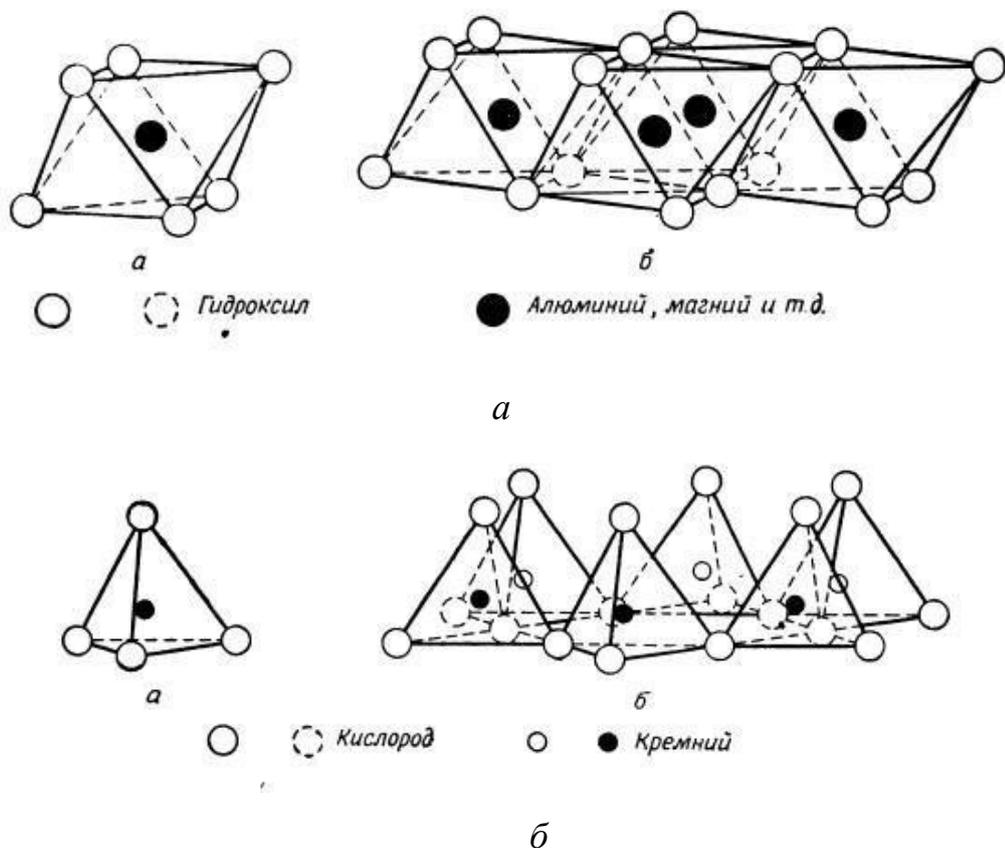


Рисунок 1.1 – Схематическое расположение октаэдрического блока (а) и тетраэдрического блока (б) в гексагональной сингонии

Для каолинового класса глин ионообменные процессы связаны и протекают в основном по краям пакета и практически сразу, в отличие от монтмориллонитовых глин, для которых этот процесс медленнее в связи со способностью катионов проникать в межпакетное пространство.

Стоит учесть, что катионы Na^+ , K^+ , H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} в межпакетном пространстве относятся к ионообменным и могут участвовать в замещении. При обычных условиях заряд глинистых частиц отрицательный, от его величины зависит сила, притягивающая катионы из раствора. Возникновение данного заряда связано с адсорбционными поверхностными центрами. Такого рода процесс обусловлен изоморфным замещением четырехвалентного кремния Si^{4+} трехвалентным алюминием Al^{3+} , возможно замещение трехвалентным железом Fe^{3+} , происходящим внутри структуры в тетраэдрических сетках, и замещением Mg^{2+} в октаэдрических сетках.

Научный прогресс не стоит на месте, поэтому современные технологии применения глин на производстве позволяют создавать абсолютно новые высококачественные адсорбенты с необходимыми свойствами, полученными за счет необходимого техногенного воздействия. Существует большое количество способов, методов, методик, технологий для повышения адсорбционных характеристик глин [22, 40, 50, 116]. Обработка невысокими температурами (без изменения структуры до 200–300 °С), механическая, ультрафиолетовая обработка, кислотная и ИК-обработка считаются наиболее эффективными [4, 6, 17, 25, 43, 45, 101]. В настоящее время есть интерес к использованию этих глин для удаления тяжелых металлов из промышленных стоков предприятий. Структурно-измененная глина под воздействием тепловой обработки малыми температурами, которые не разрушают и преобразовывают их структуру, обладает улучшенными свойствами к адсорбированию [115].

От минерального состава образцов глин зависит их химический состав. Так, в пределах одного и того же месторождения вполне возможны небольшие отклонения в значениях, что является допустимым в непостоянстве химического

состава. Как известно, глинистые минералы в большей части своего состава имеют соединения кремнезема (SiO_2) и глинозема (Al_2O_3) (70 % и более), возможно присутствие соединений FeO , MnO , CoO , SO_3 , ZnO , NiO , CaO и т.д. Наличие в составе глин примеси металлов значительно ухудшает их основные свойства.

Каолинит, химически выраженный как $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, имеет теоретические компоненты Al_2O_3 (39,53 %), SiO_2 (46,53 %) и H_2O (13,94 %) в случае оксидов. Химическая формула показывает, что не происходит замещения с участием Si^{4+} , замещенного Al^{3+} в слое тетраэдра, и Al^{3+} , замещенного другими ионами (Na^+ , K^+ , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} и т. д.) в слое октаэдра. Как подробно было описано выше, каолинит имеет слоистую структуру 1:1, состоящую из тетраэдрического листа SiO_4 и октаэдрического листа с Al^{3+} в качестве октаэдрического катиона. Гидроксильные группы, расположенные ниже и выше двух атомов Al^{3+} , образуют центральное гексагональное распределение в одной плоскости в области октаэдрического листа. Кроме того, имеется небольшой суммарный отрицательный заряд на сломанных краях на кристаллах каолинита, несмотря на нейтральный поверхностный заряд каолинита. За счет сломов на краях кристаллов каолина происходят процессы адсорбирования молекул воды и катионов из внешнего раствора [85].

Молекулы воды лежат между двумя непрерывными слоями, создавая тонкие различия в относительно ориентированных отношениях между соседними слоями, которые могут вызывать различия в симметричной характеристике структуры предельного слоя [36, 113]. Кроме того, на поверхности имеются реакционно-способные гидроксильные группы, они затем могут быть модифицированы некоторыми органическими соединениями для повышения селективности адсорбции ионов тяжелых металлов [80, 85].

Бентонит представляет собой слоисто-силикатный адсорбент алюминия, в своем составе в основном состоящий из минерала группы монтмориллонит. Это своего рода осадочная порода, имеющая в своем составе глину, с типичной структурой слоя 2:1 (смектиты) и высокой концентрацией ионов Na^+ , Ca^{2+} и Li^+ , расположенных между слоями. Октаэдрические и тетраэдрические листы имеют объе-

диненную структуру с развернутыми внутрь вершинами двух тетраэдрических сеток к октаэдрическим. Расстояние (значение d) между слоями 2:1 не является определенным значением из-за постоянного расширения слоев. Обеспечивают превосходную катионную адсорбционную способность благодаря значительной площади поверхности, с типичной структурой слоя 2:1 и высокой концентрацией ионов Li^+ , расположенных между слоями [78, 85].

Монтмориллонит способен иммобилизовать молекулы H_2O между листами, что приводит к увеличению пространства между частицами (набухающая способность глин). Наличие обычных примесей, таких как слюда, кварц, полевой шпат, кальцит и органические вещества, отрицательно влияет на катионообменную емкость (СЕС – cation exchange capacity) и термостабильность бентонитов [69, 73]. Кроме того, в кислой среде высвобождение ионов H^+ из края структуры вызывает адсорбцию металла из сточных вод на края для ионов, таких как Cd (II), Zn (II) или Pb (II). Тем не менее, чтобы получить превосходные физические характеристики, такие как термическая стабильность, и механические характеристики необходима очистка бентонита. В этом процессе бентонитовые глины обычно очищают путем седиментации и кислотной обработки, последовательно, перед модификацией поверхности. В соответствии с различием в обменных ионах и минеральных компонентах бентонит имеет множество коммерческих применений. Применение бентонитовых глин связано с использованием сырья и обработкой методами кислотной активации, активации содой, термической обработкой и ионным обменом [5, 62, 67, 98]. Он может быть использован при получении улучшенных нанокompозитов, обесцвечивании масел, восстановлении почвы и синтезе катализаторов [85, 99].

Монтмориллониты являются уникальными смектитовыми глинами и широко распространены в естественной среде. Монтмориллонит – довольно нежный слоистый силикат, и его название происходит от места его открытия: Монтмориллон (Франция). Он состоит из пластинчатых частиц со средним диаметром около 1 мкм и химически представлен как $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,33}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{nH}_2\text{O}$, который образуется в результате изменения вулканического пепла. Взаимодействия, кото-

рые имеют место между листами, обычно происходят через OH^- группы в октаэдрическом слое и конце тетраэдрического слоя. Монтмориллонит также является разновидностью набухающей глины из-за расширения решетки, вызванного полярными молекулами, включая воду [71]. Кроме того, межальвеолярное расстояние может колебаться из-за изменения катионов между силикатными листами. Монтмориллонитовая глина использовалась во многих отраслях в течение многих лет [9, 18, 28]. Благодаря своей значительной биологической активности монтмориллонитовая глина широко используется в области лечения тропических заболеваний. Активированная кислотой монтмориллонитовая глина широко используется в пищевой промышленности в качестве отбеливателя. Благодаря большой площади поверхности и расширяемой слоистой структуре превосходная адсорбционная способность модифицированного монтмориллонита была использована для удаления различных тяжелых металлов в водном растворе, особенно ионов ртути [118].

Механистическое исследование предполагает, что комплексообразование Pb (II) с функциональными группами на поверхности адсорбентов играет важную роль в его удалении. Все эти результаты показывают, что функционализированные композиты монтмориллонит/углерод имеют превосходные адсорбционные свойства для удаления Pb (II) из загрязненной воды. Однако бентонитовая глина также широко применяется на практике, предыдущие исследования показали ее пригодность в качестве наполнителя для геополимеров из-за сильного взаимодействия между $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ бентонита и функциональными группами в полимерных матрицах, включая $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ и N -ацетил-глюкозаминовые единицы. Геополимерами считаются, как правило, неорганические материалы, состоящие из алюмосиликатов, возможно содержание вулканического стекла. Применяются в качестве огнеупорных материалов, термопрочных керамических изделий, для медицинской и/или лабораторной посуды [104].

В основном при применении бентонитовых глин на практике из-за присутствия примесей, включая иллит, каолинит, полевошпат, кварц и карбонат, пред-

варительная обработка необработанного бентонита необходима для оптимизации химических и механических свойств нанокомпозитов [66, 71].

Для изучения поставленных задач и цели в работе исследованы бентонитовые глины Зырянского (Зыряновского) месторождения (Курганская область), аргиллитоподобные монтмориллонитовые глины Лобановского месторождения (Пермский край) и каолиновые глины Нижне-Увельского месторождения (Челябинская область). При полном и достаточном изучении выбранных глин стоит рассмотреть характеристику месторождений, из которых они были получены.

Зырянское (Зыряновское) месторождение щелочно-земельных бентонитовых глин Курганской области расположено на территории Кетовского района. Месторождение приурочено к южной окраине Западно-Сибирской платформы и представляет собой горизонтально залегающий пласт с отсутствующими прослоями некондиционных пород. Бентонитовые глины относятся к четвертичным отложениям, которые несогласно залегают и полностью покрывают низезалегающие отложения миоценового отдела неогеновой системы (рисунок 1.2).



Рисунок 1.2 – Зырянское (Зыряновское) месторождение бентонитовых глин

По данным геологического отчета, в продуктивной толще месторождения около 74 % всех добываемых бентонитов содержат минерал группы монтморил-

лонит – от 60 до 80 %. Согласно данным Госкомиссии по оценке природных запасов, ресурсный потенциал Зырянского (Зыряновского) месторождения бентонитовых глин составляет 24 464 тыс. тонн сырья.

Химический состав бентонитовых глин может незначительно меняться, но в основном он следующий:

- кремний SiO_2 – 69–25 %;
- алюминий Al_2O_3 – 40–23 % (чаще встречается в виде нерастворенного алюмосиликата);
- железо Fe_2O_3 ~3,05 %.

Помимо основных компонентов в состав бентонитовых глин входят незначительное количество серы, магния, марганца, цинка и другие микроэлементы.

Лобановское месторождение монтмориллонитовых глин приурочено к Восточной окраине Русской платформы и представлено Шешминскими отложениями нижнего (приуральского) отдела пермской системы, перекрытыми повсеместно четвертичными элювиально-делювиальными отложениями. Месторождение образовалось в морских континентальных условиях, относится к осадочному типу. Расположено недалеко от Баклановского нефтяного месторождения и считается не до конца разработанным. Ввиду близкого расположения к Баклановскому нефтяному месторождению разработку месторождения можно считать перспективной и целесообразной, так как говорилось ранее, монтмориллонитовые глины имеют широкое применение в изготовлении буровых растворов и часто используются при бурении скважин.

Нижне-Увельское месторождение расположено на юго-западной окраине Западно-Сибирской плиты. Осадочный чехол представлен породами кайнозоя. Полезными ископаемыми являются белые и светло-серые каолиновые глины. Каолиновые глины приурочены к наурзумской свите верхнего палеогена, залегают на размытой поверхности песчаных отложений куртамышской свиты. Отложения представляют неправильную форму, залегающую пластом и вытянутую с запада на восток приблизительно на 11,0 км, а с севера на юг шириной на 1,0–3,0 км. Качество и мощность сырья по площади не выдержаны. Местами гли-

ны могут быть ожелезнены и приобретать соответствующий оттенок желтизны или красного цвета. Мощности продуктивного пласта могут варьироваться в пределах 0,5–8,5 м, подстилающими породами являются песчанистые глины неогена и песчано-глинистые породы четвертичного возраста. Нижне-Увельские глины Челябинской области характеризуются своими огнеупорными и термопрочными свойствами. Огнеупорность их достигает 1410–1730 °С (рисунок 1.3).



Рисунок 1.3 – Месторождение Нижне-Увельских глин Челябинской области

Минеральный состав глин следующий:

1. Лобановская аргиллитоподобная монтмориллонитовая глина содержит по процентному содержанию: минерал монтмориллонит 74,8-75,1 %, кварц 11,4-11,3 %, каолинита 3,5-3,61 %, наименьшее содержание альбита и кальцита по 6,68-6,72 % и 3,28-3,33 % соответственно.

2. Челябинская каолиновая глина по результатам исследования имеет следующий минеральный состав: Минерал каолинит – 76,72-76,74 %, минерал монтмориллонит 15,62 %, кварца 7,59 %, наименьшее содержание КПШ (калиево-полевые шпаты) – 0,1 %.

3. Курганская бентонитовая глина в своем составе из исследуемых глин имеет больший процент в своем составе минерала монтмориллонит. Состав бентонитовой глины: минерал монтмориллонит 87,8-88,1 %, кварц 8,07-8,09 %, остальные минералы имеют незначительную часть – каолинит – 0,89-0,91 %, иллит – 0,88-0,90 %, плагиоклазы – 1,17-1,22 %, кальцит – 0,58-0,59 %, КПШ – 0,28-0,29 %.

По итогу, бентонитовые, каолиновые, монтмориллонитовые глины активно применяют на практике и в производстве, их богатый микроструктурный состав позволяет использовать их в обширных областях промышленности. Применение глин начинает выходить на новый экономический уровень, они могут стать одним из основных материалов экологически чистого производства.

1.2. Влияние техногенного воздействия на изменение адсорбционных свойств глин

В последние десятилетия большинство ученых и исследователей сосредоточило свое внимание на разработке материалов и способах удаления различных токсичных загрязнителей из сточных вод [78, 85, 88, 90]. С быстрым развитием промышленности загрязнение окружающей среды становится все более серьезным, приобретая глобальный характер [22, 23, 107]. Проблемы загрязнения зачастую вызваны использованием удобрений [84], инсектицидов [100], гербицидов [105], бытовых моющих средств, а также промышленной деятельностью, включая горнодобывающую промышленность [83], текстильную [90] и другие химические отрасли [98, 103, 110]. Существует множество способов очистки [30-33, 60, 75], наиболее лучше и эффективнее всего с этой задачей справляется адсорбция глинами [13, 23, 29, 65, 93].

На протяжении долгого времени адсорбция является эффективным методом контроля загрязнения [79, 80, 109]. Методы адсорбции глин имеют весомые преимущества, такие как экономичность, доступность, а также минимальная стоимость по сравнению с другими материалами (например, цена адсорбции вермикулитом составляет всего 20 % от технологии осмотической мембраны), высокая эффективность и легкость применения по сравнению с другими методиками [108]. Итогом адсорбционной технологии является приготовление экологически чистых, дешевых и эффективных адсорбентов [9, 44].

Физическая составляющая процесса адсорбирования молекул воды и катионов из внешнего раствора следующая, в «открытых» местах, где существует пространство для «заполнения» свободных мест, количество этих мест уменьшается по мере насыщения образцов катионами из раствора. Активность процесса заклю-

чается в степени заряда частиц глин, как правило, они электроотрицательны. По факту притяжение молекул тем выше, чем ниже значение отрицательного заряда. Одним из наиболее эффективных вариантов обработки является термическая, без изменения их структуры, УФ- и ИК-обработки [16, 22, 49].

Однако не только изучение адсорбционных характеристик глин привлекает внимание ученых-исследователей, но и их десорбционные свойства. Процессы десорбирования заключаются в удалении с поверхности частиц катионов и молекул из раствора. Одной из глобальных проблем является загрязнение вод промышленными стоками от предприятий. Загрязнение тяжелыми металлами, такое как загрязнение воды ионами Cu (II), Hg (II), Pb (II), Cd (II) и Cr (VI), вызвано быстрой урбанизацией и индустриализацией и представляет собой серьезную угрозу для здоровья человека. Одним из наиболее эффективных процессов очистки загрязненной воды является адсорбция. Адсорбенты, такие как глинистые минералы и модифицированные глины, эффективны для удаления ионов металлов из сточных вод. В настоящее время есть интерес к использованию этих глин для удаления тяжелых металлов в стоках, потому что структуры, образованные при термической обработке, имеют большую химическую активность. Реакционная способность прокаленного каолина зависит от фазового превращения от каолинита до метакаолинита, и реактивность максимизируется между температурным интервалом 500–600 °С, при этом функция времени пребывания в печи должна учитываться. По результатам анализа работ по термообработке грунтов оптимальным временем обжигания образцов считается 60–90 минут и более. Такие времена считаются достаточными для протекающих процессов термообработки достоверных и достаточных результатов. Знание динамики дегидроксилирования позволяет более эффективно и точно функционализировать глины путем включения действенных методов их обработки, таких как химическая модификация неорганическими солями (NaCl, CaCl₂, BaCl₂, NH₄Cl, FeCl₃) или катионными сурфактантами (поверхностно-активные вещества) (HDTMA) [32-34].

Текстильная промышленность является основным источником красителей и производит цветные сточные воды, способные вызвать серьезное загрязнение во-

ды. Ежегодно производится и потребляется более 80 000 тонн реактивных красителей, но до 20–30 % этих нанесенных красителей (около 2 г/л) не прикрепляются к ткани и, таким образом, способствуют окрашиванию и токсичности сточных вод. Такие сточные воды обычно характеризуются высоким рН (10–11) и температурой (50–70 °С). Важно отметить, что окрашенные красителями стоки токсичны для жизни животных и растений определенного региона и среды обитания [78]. Более того, почти все красители плохо разлагаются микроорганизмами и/или устойчивы к условиям окружающей среды и, следовательно, создают серьезные проблемы при очистке сточных вод, возникающих в отрасли покраски. Глинистые минералы действуют как хорошие адсорбенты благодаря их высокой катионообменной способности и высокой удельной поверхности по сравнению с их малым размером частиц. Кроме того, эти минералы предлагают преимущество в изобилии и доступны по более низкой цене [32]. Таким образом, их поверхностные реакции на глинистых минералах оказывают сильное биохимическое и экологическое воздействие на почву и воду, что оправдывает использование этих материалов при дезактивации и восстановительных обработках [30, 32].

Адсорбционная способность каолина сравнивалась с другими глинистыми адсорбентами [109], такими как монтмориллонит, природная турецкая глина, португальская природная глина, активированная каолиновая глина и др. Эти данные четко продемонстрировали, что настоящий сырой адсорбент образца каолина был эффективнее в удалении красителя метиленового синего из водной фазы, как и ожидалось, по сравнению с другими глинистыми материалами [109].

Однако не только промышленные стоки от текстильных фабрик представляют опасность загрязнения поверхностных и подземных вод. Постоянство тяжелых металлов, таких как Cu (II), Hg (II), Pb (II), Cd (II) и Cr (VI), в водной среде привело к многочисленным проблемам со здоровьем у людей и животных. Тяжелые металлы являются основными компонентами неорганических загрязнителей, таких как пестициды, удобрения, шлам и муниципальные отходы, которые загрязнили большие площади воды и земли. Тяжелые металлы являются канцероген-

нами и могут представлять серьезную угрозу для здоровья всех живых существ [85].

Воздействие тяжелых металлов сверх допустимого и безопасного уровня может привести к серьезным последствиям – от неисправности оборудования до угрозы жизни человека [80, 88, 96]. Для того чтобы уменьшить неконтролируемые выбросы этих вредных тяжелых металлов в сточные воды, во всем мире были предложены новейшие технологии очистки. Несколько методов очистки воды давно используются для удаления токсичных загрязнителей: экстракция растворителем (это извлечение вещества из раствора или сухой смеси с помощью растворителя, практически не смешивающегося с исходной смесью), выпаривание, химическое осаждение, ионный обмен, электрохимическая обработка, технологии мембранной фильтрации и новые металлоорганические каркасные (MOF) технологии и усовершенствованные процессы окисления (AOP), давно используются для удаления токсичных загрязнителей. Однако эти технологии имеют недостатки, такие как токсичные побочные продукты и высокая стоимость [85].

Кроме того, применение каолинита в водоподготовке быстро растет в сочетании с другими глинистыми минералами, и H^+ ионы, выделяющиеся с края структуры слоя в кислых средах, способствуют адсорбции ионов тяжелых металлов, таких как Pb (II), Cu (II), Hg (II) и Cd (II), из водных матриц Ghost D. и др. Некоторая поверхностная адсорбция может также происходить на открытых тетраэдрических или октаэдрических листах.

При термической обработке глин происходит увеличение адсорбции на 10–20 %, при воздействии ИК-обработки – на 60 % и УФ-облучения – на 80 %, согласно выводам, описанным в работе Дудиной С.Н. [22]. Нерентабельность ультрафиолетовой обработки на производстве характеризуется необходимостью использования недешевого оборудования с химической прочностью к агрессивным веществам, применяемым в экспериментах, и качественной утилизации полученных веществ.

Удаление рыхло- и прочносвязанного слоя воды путем отжига глин непосредственно влияет на формирование адсорбционных свойств глинистых грунтов.

Любое насыщение минералов катионами сопровождается формированием состава обменных катионов и слоя физически сорбированных солей и ионов на минеральной матрице. Манучаров А.С. и др. [11] в своей работе установили, что слой физически сорбированных катионов и солей существенно увеличивает максимальное количество поглощенной минералами воды. За счет температурной обработки происходит уменьшение мономолекулярного слоя воды, тем самым повышая адсорбционную способность глин. Любая матрица (твердое тело или часть его) способна формировать в определенной ориентации адсорбционный слой веществ, в котором проявляются ее свойства [11].

Обработка температурами, не превышающими критичные, а именно до 300 °С) способствует увеличению адсорбционной способности глинистых грунтов без изменения структуры. За счет процесса удаления с поверхности частиц слоя адсорбционно-связанной воды площадь активной поверхности увеличивается. При обработке температурами до 300 °С необратимых изменений в структуре глин не происходит, интервал температур в 300–450 °С является переходным, при котором происходит изменение и разрушение кристаллической решетки.

В работе Osorino-Rubio N.R. [115] описана методика дегидроксилирования каолиновой глины температурой, путем удаления воды с поверхности частиц (коллоидов) и OH^- групп с поверхностей кристаллитов. Преимущество этого процесса заключается в возможности включения (процесса адсорбции) других химических веществ в активные центры, которые образуются при высвобождении OH^- групп, без потери и изменения свойств и структуры глин, а также с улучшением его механических свойств.

Результаты показали, что процесс дегидроксилирования завершённый при 600 °С, сопровождается потерей массы в 9,63 % и переходом в метакаолинит, состоящий в основном из кремния и алюминия. Установлен пик температур при 550 °С, характеризующий частичное изменение структуры глины: потеря формы кристалла из-за термической обработки и превращение в метакаолинит.

Однако активация процесса адсорбции глин не ограничивается термообработкой. Глинистые минералы активно взаимодействуют с водой. Даже в воздуш-

ной среде они адсорбируют молекулы воды из воздуха и удерживают их в физически связанном состоянии [6, 40]. В основе этого явления лежит адсорбция молекул H_2O на поверхности минералов. Вода является важной компонентой, формирующей определенные свойства, состав, строение грунтов. Изучение многих свойств глинистых минералов исследовано в достаточно обширном количестве работ [45]. Формирование связанной воды в глинах протекает в определенной последовательности, которая определяет структуру глинистых минералов.

В работе Хинхасаевой С.Ц. [56] проведено исследование, связанное с получением адсорбционных материалов из термообработанной бентонитовой глины и исходной, с применением методов РФА и ИК. За счет адсорбции катионами красителя (кристаллический фиолетовый) наблюдается смещение рефлекса, соответствующее первому базальному отражению в область малых углов, что свидетельствует об увеличении межплоскостного расстояния $d_{до}$ 14 Å вследствие интеркалирования катионов красителя в межслоевые промежутки частиц глины. По полученным дифрактограммам исходных глин можно отметить, что происходит преобразование межплоскостного пространства монтмориллонитовой глины для каждого температурного пика. Для пика термообработки до 60 °С межплоскостное пространство увеличивается за счет ионного обмена с катионами-компенсаторами, которые находятся в межслоевых промежутках. Пик термообработки в 500 °С приводит к уменьшению межслоевого расстояния за счет полного сгорания органических веществ и сжатия структуры образца. Согласно проведенным термогравиметрическим данным, в интервале температур 100–400 °С и 600–760 °С происходит удаление воды (адсорбированной и кристаллизационной), 500–800 °С происходит выделение углекислого газа, интервал 350–450 °С характеризуется образованием продуктов неполного сгорания [54].

Термические характеристики глинистых минералов позволяют получать новую информацию об их кристаллографических, морфологических и кристаллохимических особенностях [39, 53], а также позволяют описать кинетические особенности процесса дегидратации.

Глины – многокомпонентные природные образования с меняющимся химическим составом не только в рамках разделения их генезиса, условий образования, но и в том числе в пределах одного месторождения, где состав не критично может меняться. За счет данного факта, может быть, незначительная разница в значениях термических эффектов, как эндо- так и экзоэффектов [17, 54].

Кривые ДСК показывают эндотермические и экзотермические эффекты реакции при нагревании исследуемых глин, таких как десорбция воды (H_2O) с поверхности, дегидроксилизация (структурные OH-группы) и преобразование в муллит и кристобалит (полиморфная трансформация). Температура процессов сильно зависит от структурной упорядоченности каолинита. Минералы группы каолина характеризуются двумя основными эндотермическими пиками и одним экзотермическим.

В свою очередь, эндотермические эффекты могут смещаться и изменяться. Колебание этих значений связано с силой (энергией), при которой происходит их высвобождение из пространства между пакетами, коллоидами [7, 49].

Что касается изменения структуры глин при воздействии температур, начиная с $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выше (до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$), то при воздействии таких температур активизируется процесс выделения конституционной влаги с сопровождающейся аморфизацией силикатов [12]. При температурах свыше $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ отсутствует адсорбционно-связанная вода на поверхностях частиц (коллоидов), поэтому размер пор увеличивается и, как следствие, отсутствуют пластичные свойства, происходит упрочнение материала, частицы глин спекаются. После увеличения температуры до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ – окончательное выгорание органических веществ и примесей, переход и преобразование структур.

В работе [54] представлены кривые термического анализа для широкого ряда глинистых минералов и родственных силикатов. Установлено, что галлуаиты, каолинит и иллиты проявляют эндотермические эффекты при 500 и $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Однако отмечена различная интенсивность данных тепловых эффектов, которую авторы обуславливают строением кристаллической решетки минералов и потерей воды из нее, а именно, удаление воды из двухслойных решеток осуществляется лег-

че, чем из трехслойной. Аналогично происходит и с разрушением кристаллической структуры.

На производстве огнеупорных материалов (геополимеров) зачастую для повышения термостойких характеристик используют добавление глины. В исследованиях Gu Sh. [85] при помощи термогравиметрических исследований геопolyмерных материалов показано смещение пиков потери температур в более высокие температурные диапазоны. На кривых ТГ и ДТА, наблюдаются две стадии деградации. Первая стадия снижения массы произошла при 110 °С, что связано с испарением остаточной воды в адсорбенте. Вторая стадия потери веса произошла между 250 и 540 °С, вызвана термическим разложением хитозан-поли (винилового спирта)/бентонит. Процесс адсорбции ионов Cu (II) на нанокompозите является эндотермическим и может быть лучше объяснен моделью Фрейндлиха, чем моделью Ленгмюра.

Модель Фрейндлиха говорит о том, что адсорбционная поверхность является неоднородной по своей природе, то есть гетерогенной, и активные центры обладают разной энергетикой. Отсюда следует, что центры с наибольшей энергией заполняются в первую очередь. Модель Ленгмюра же утверждает о монослойности адсорбции, значит, активные центры поверхности частиц взаимодействуют лишь с одной молекулой и образуют только один слой.

По термогравиметрическим данным ДТА кривых интервал температур начиная с 50–55 °С и до 200 °С характеризуется как эндотермический, при котором происходит потеря адсорбированной влаги с поверхности коллоида. Ее наличие связано с разупорядоченностью структуры каолинита и связанной с ней высокой удельной поверхностью частиц. Температура дегидроксилизации каолинитов варьируется от 498 к 605 °С. Структурно упорядоченные каолиниты имеют эндотермический пик при 590 °С, однако для хорошо упорядоченного каолинита, температура дегидроксилизации колеблется от 520 до 522 °С [85]. Также максимальная потеря веса при ТГ-измерениях отмечается в диапазоне от 400 до 600 °С [4]. Исходя из вышеизложенного, для каолиновой глины в интервале температур 400–600 °С происходит спекание глинистых частиц и перекристаллизация в мул-

лит. Полное разрушение структуры каолинита 1:1 наблюдается между 943 и 987 °С [87].

Оптимальные условия термической активации минералов зависят от их кристаллохимического строения. В работе Бельчинской Л.И. и др. [12] идентифицирован температурный пик при 453К (180 °С). Для таких условий адсорбционная активность материала принимает максимальные значения.

Термическая обработка существенно влияет на формирование сорбционных свойств глин. Однако стоит обратить внимание на изменение адсорбционных свойств при обработке глин катионными растворами. Также одной из важнейших характеристик, влияющих на эти свойства, является ионообменная или катионообменная способность (емкость), которая определяется минералогическим составом и коллоидно-химическими характеристиками глин [16, 23].

Любое насыщение минералов катионами сопровождается формированием слоя физически сорбированных солей и ионов на минеральной матрице. Манучаров А.С. и др. [6] установили, что слой физически сорбированных катионов и солей существенно увеличивает максимальное количество поглощенной минералами воды. Как было сказано ранее, за счет температурной обработки происходит уменьшение мономолекулярного слоя воды, тем самым повышая адсорбционную способность глин.

Затем, при насыщении термообработанных глинистых минералов растворами солей катионы вступают в быстрые реакции обмена с глинистыми минералами, что приводит к изменению поверхностных свойств минералов и, как следствие, изменению их способности адсорбировать воду. Анализ экспериментальных изотерм адсорбции водяных паров, позволил установить, что природа минералов оказывает значимую роль во влиянии на свойства изучаемых глин, в том числе и на гидросорбционные свойства, свойства используемой соли и адсорбцию. Воздействие на исходные образцы глин без обработки способно влиять на их свойства, в том числе и адсорбционные. При этом важно учитывать, что с повышением концентрации соляного раствора адсорбционная способность глин падает [106].

Катионообменные процессы, в том числе обработка глин соляными растворами, за счет способности катионов проникать в минеральную часть из слоя связанной воды, могут изменить заряд на поверхности частиц. Исследования в области изучения воздействия катионов на свойства глин установили способность снижения отрицательного заряда частиц при насыщении двухвалентными катионами каолиновой глины из раствора, обратная зависимость наблюдается для насыщения одновалентными катионами [6]. Однако за счет насыщения растворами солей происходит снижение процесса адсорбирования из-за водоудерживающей способности. Показатель адсорбции глин может меняться от минерального состава грунтов, так, в работе Gu Sh. и др. [85] содержание железа (Fe^{3+}) в бентоните больше, чем в каолине и монтмориллоните, значит, изоморфное замещение этого катиона может не происходить или происходить с меньшей интенсивностью при взаимодействии с другими веществами из раствора [23].

По мнению Zhang Z.H. и др. [92], сила, с которой притягиваются катионы, зависит от энергии на поверхности частиц и ее площади, показатель энергии находится в прямой зависимости от дефектности структуры глин. Дефектность структуры глин зависит от сколов боковых поверхностей кристаллитов. Сколы боковых поверхностей кристаллитов формируются за счет дробления в результате механического воздействия или давления.

Механическое действие на жесткое вещество – это обычно результат последовательного действия давления и затем сдвига. Принципиально узнать роль каждого элемента в изменении физико-химических свойств веществ, подвергающихся механической обработке [1, 2, 6]. Как следствие, возник интерес к изучению давления, идентичного во всех направлениях воздействия. Давление, превышающее 150–180 МПа, изменяет свойства образца и влияет на химические реакции, происходящие, в твердой составляющей образца [10, 25].

Рамазанова А.Э. [58] в своей работе установила, что от повышающейся температуры 275–523К (0–250 °С) и давления $P=250$ МПа происходит постепенное нелинейное увеличение теплопроводности глины, причем максимальный рост теплопроводности наблюдается до давлений $P=100$ МПа.

В работе Ситевой О.С. и др. [10] представлены результаты показателя адсорбции и гранулометрического состава от давления монтмориллонита и каолинита, полученные титрованием красителя метиленовая синь или метиленовый голубой. В результате проведенного авторами эксперимента при воздействии нагрузки (давления) и при постепенном ее увеличении на образцы глин уменьшается в процентном эквиваленте глинистая фракция и возрастает пылеватая. Стоит отметить, что для каолиновой глины изменения гранулометрического состава происходят с более интенсивными колебаниями кривых, что говорит о большей чувствительности каолина к вертикальной нагрузке. При надавливании на образцы происходит «слипание» тонких коллоидов и образование более крупных. И, как следствие, показатель адсорбции у монтмориллонитовой глины с увеличением давления растет, а у каолиновой падает.

Возможность использования глин в качестве эффективно-удерживающих сорбентов описана в работе Mouni L. и др. [109], по их технологии исследована возможность удерживания молекул красителя метиленовая синь частицами каолиновой глины без структурных изменений. Результаты исследования показали, что при десорбции глин водой адсорбционная емкость глин уменьшается с 56 до 23 %. Из этого следует, что глина удерживает краситель метиленовый голубой после его адсорбции из водного раствора.

Ввиду всего вышеизложенного следует, что использование глинистых грунтов в качестве адсорбционных веществ, строительных материалов, использовании при тампонаже скважин, требует большего внимания и изучения с более детализированными экспериментальными данными. Более того, изучение глинистых грунтов разной структуры в совокупности позволит решить множество задач для разных сфер деятельности, в том числе производства. Расширение и улучшение теоретической основы инженерной геологии в изучении физико-химических свойств грунтов, является не маловажной задачей исследования. При проектировании строительства необходимо подробное изучение грунтов под воздействием разных факторов, в том числе и проявления внешних и внутренних процессов.

Глава 2. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА ТЕРМИЧЕСКИ ОБРАБОТАННЫХ ГЛИН

2.1. Методика исследований

Изучение влияния температур на изменение структуры исследуемых глин производилось поэтапно различными способами, которые наиболее подробно и с максимальной точностью позволяют оценить и проанализировать структурные изменения. Рассмотрим наиболее детально каждый этап подготовки образцов и проведения эксперимента.

Первым этапом было исследование изменений пористости и удельной поверхности глин от воздействия температур. Показатели удельной поверхности и пористости образцов глин определялись методами низкотемпературной физической адсорбции газообразного азота на анализаторе ASAP 2020MP (Micrometrics, США) при температуре жидкого азота (минус 196 °С). Подготовка или дегазация образцов проводили при одновременном нагреве и вакуумировании. В данном исследовании температуры (t) дегазации составили: 30, 90 и 150 °С. Подготовка образцов при температурах 200, 400 и 600 °С производилась на универсальной лабораторной электропечи SNOL 12/1300 с керамической камерой для нагрева, прокаливания, отжигания и других видов термообработки. Время пребывания образцов в печи составляло 2 часа. Отсчет времени производился по достижению нагрева печи до необходимой температуры. Пошаговый процесс изготовления образцов при температурах и ход эксперимента подробно приведен в Главе 3.

Анализируемый образец глины массой 0,15–0,5 г, определяемой на лабораторных весах с дискретностью взвешивания $\pm 0,1$ мг, помещается в измерительную пробирку анализатора и устанавливается на порт подготовки прибора для дегазации от поглощённых газов, паров влаги и других летучих компонентов. Подготовка или дегазация образцов проводится при одновременном нагреве и вакуумировании. Температура подготовки различных образцов отличается в зависимости от исследуемых закономерностей и изменяется от комнатной до 150 °С. Обра-

зец при заданной температуре и остаточном давлении не более 4 Па дегазируется в течение 2 часов. После дегазации на весах определяется масса образца, учитываемая при его анализе, и затем образец устанавливается на порт анализа прибора.

В процессе адсорбции концентрация молекул газа и, соответственно, давление газа снижаются. Датчики давления прибора автоматически регистрируют изменение газа, и по температуре газа и объему пробирки анализатор определяет число адсорбированных молекул. Затем происходит дозирование следующей порции газа азота. Процесс адсорбции газа образцом повторяется. Пошагово увеличивая количество дозируемого газа до относительного давления, равного 1, получаем зависимость количества поглощённого образцом газа от его относительного давления, или изотерму адсорбции.

После определения и построения изотермы адсорбции происходит пошаговое уменьшение количества газа в пробирке путём его откачивания от относительного давления 1 до заданного значения, обычно не менее 0,005. Значения относительного давления газа в пробирке и соответствующие ему количества адсорбированного газа регистрируются автоматически системой, и по этим значениям строится изотерма десорбции. После обработки полученных значений и изотерм адсорбции-десорбции программным обеспечением прибора получаем показатели пористой структуры образцов.

Вторым этапом было проведение дифференциально-термогравиметрического анализа (ДТА) для образцов каолиновой и монтмориллонитовой глин. Термический анализ (термография) служит для исследования различных образцов и происходящих в них процессов. В данной работе применим динамический тип термогравиметрии, то есть образец глин нагревают с постоянной скоростью и регистрируют изменения массы и температуры нагрева с комнатной (около 25 °С) до 1500 °С, максимальная температура 1550 °С. Эксперименты производили на синхронном термическом анализаторе STA 409 PC Luxx фирмы Netzsch-Geratebau GmbH в корундовых тиглях диаметром 4 мм. Данный прибор принадлежит лаборатории ПГНИУ кафедры минералогии и петрографии,

за предоставленную возможность получения достоверных результатов автор благодарит Е.А. Меньшикову.

Максимальная масса загрузки вместе с массой тигля не более 18 г. Максимально возможная скорость нагрева 50 °С/мин, но рекомендуется не превышать скорость больше 20–30 °С/мин. Охлаждение прибора происходит самопроизвольно при воздействии вентиляции воздуха. Период охлаждения с 1500 °С до 100 °С приблизительно 45 минут.

Перед проведением эксперимента образцы глин были измельчены до однородной массы. Измельченный порошок в корундовом тигле с крышкой массой нетто 0,5 г помещался в прибор для испытания. Скорость нагрева составила 10 °С/мин от комнатной (около 25 °С) до 1000 °С. Результаты получены в виде термограмм и обработаны при помощи компьютерной программы (NETZSCH – TA4_5), входящей в комплектацию к прибору. Регистрация изменения массы отражена на кривой ТГ в процентах. Исходная масса образца взята за 100 %.

Заключительным этапом (третьим) эксперимента по изучению изменения структуры под воздействием температуры стал дифрактометрический анализ каолиновой и бентонитовой глин. Дифрактометрический анализ образцов каолиновой и бентонитовой глин выполнялся на рентгеновском порошковом дифрактометре D8 Advance ECO фирмы Bruker (Германия) с пакетом программы DIFFRAC plus Evaluation Package EVA 12 и базы данных PDF2 Release 2014 кафедры физической химии ПГНИУ. Для данного эксперимента температуры обработки составили 400 и 600 °С, также были взяты образцы без термообработки. Образцы бентонитовой и каолиновой глин взяты в измельченном состоянии при комнатной температуре. Пробы загружались в пластиковые многоразовые кюветы круглой и плоской формы с углублением в середине на 2–3 мм и затем выравнивались для исключения попадания за рамки выемки и получения неточности результатов.

Принцип действия дифрактометров основан на дифракции рентгеновских лучей от атомных плоскостей кристаллической решетки исследуемого вещества.

Дифракция рентгеновских лучей соответствует условию Вульфа-Брегга, при котором определяется направление максимумов дифракции упруго рассеянного на кристалле рентгеновского излучения.

Дифрактометрические приборы зачастую применяют при проверке продукции, от производства фармацевтических препаратов до металлургической промышленности. Нередко дифрактометры используют для изучения того или иного материала в научных целях. При помощи данного прибора предоставляется возможность получить наиболее точные и достоверные результаты количественного фазового анализа (параметры кристаллической решетки, размер кристаллитов, микронапряжения), исследования. При проведении экспериментов точность определения $\pm 0,02^\circ$ во всем измерительном диапазоне. Диапазон измерения углов дифракции 2θ от минус 3 до 145. Рабочая оптимальная температура прибора 15 – 35 °С, время проведения одного анализа составляет примерно 25 минут для одного образца.

Что касается конструкции приборов, то они базируются на рентгеновских излучениях с анодами из тугоплавких материалов и гониометра, который с высокой точностью производит замер углов. Также прибор оснащен регистрирующими блоками с соответствующей системой управления, благодаря которой производится получение и обработка данных. Дифрактометры построены по оптической схеме Брегга–Бретанно, в которой плоский образец пробы находится в центре гониометра. Дифрактометры представляют собой единую систему с необходимыми для работы элементами, системой охлаждения рентгеновской трубки и компьютером, при помощи которого выполняются необходимые операции. Регистрируются данные при помощи одновременного вращения вокруг гониометра рентгеновской трубки и регистрирующего блока, при необходимых скоростях углов поворота. Повышение точности результата обеспечивают специальные датчики, которые позволяют с наибольшей точностью отслеживать отсчет угла для регистрации квантов В дифрактометрах рентгеновского излучения устанавливается позиционно-чувствительный или сцинтилляционный детектор [55].

2.2. Влияние термической обработки на изменение удельной поверхности и пористости глин

Как говорилось ранее, глинистые минералы в основном представляют собой листовые (слоистые) силикаты, характеризующиеся слоистыми структурными единицами, состоящими из одного или двух тетраэдрических слоев кремнезема вокруг октаэдрического алюминиевого листа [2, 9, 34]. Они имеют размеры частиц менее 2 мкм. Тетраэдрические листы имеют $\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH})_4$ единицы, состоящие из четырех гидроксильных групп, окружающих все атомы кремния в тетраэдрическом расположении. Для сравнения, октаэдрическое расположение состоит из атомов Fe, Mg или Al, окруженных шестью атомами гидроксила или кислорода, например, в составе $\text{Al}_2(\text{OH})_6$.

Глины обычно имеют три области, составляющие целостность внутренней поверхности: края, внешние поверхности и поверхности между силикатными слоями (межслойная). Последние две – могут быть изменены во время процессов ионного обмена и адсорбции. Большинство глинистых минералов имеют небольшое количество чистого отрицательного поверхностного заряда из-за изоморфного замещения, которое стремятся нейтрализовать за счет катионов из раствора. Кроме того, края частиц глинистых минералов могут образовывать заряды в зависимости от pH суспензии в результате разрыва первичных связей, таких как Si-O и Al-O [20].

Глины имеют большое разнообразие физических свойств, таких как тонкость (малый размер) частиц, твердость, хорошую пластичность, ассоциативность, соответствующую усадку при внешнем воздействии, высокую огнеупорность и высокую емкость катионного обмена [12, 15, 17]. Глины имеют небольшие размеры частиц и большие удельные площади поверхности в результате их сложных пористых структур, которые облегчают физическое и химическое взаимодействие с растворенными веществами. Эти взаимодействия являются результатом кристалличности, электростатического отталкивания, адсорбции и некоторых катионообменных реакций. Высокая площадь пористой поверхности указывает на высокую силу сцепления на поверхности глин [2, 10]. Кроме того, при помощи предварительной обра-

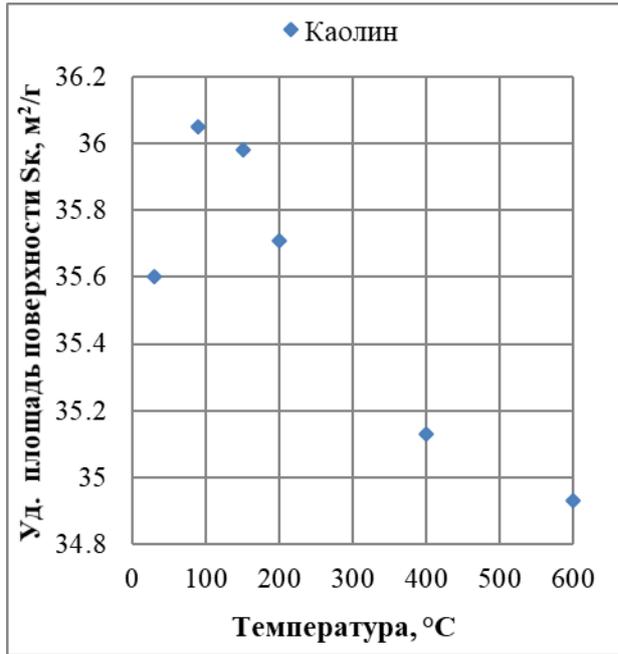
ботки глин можно улучшить адсорбционную способность образцов. Процесс предварительной обработки глиной увеличивает объем пор, площадь поверхности и количество поверхностных кислотных участков. Таким образом, глинистые материалы могут стать более органотфильными и гидрофобными, что также увеличивает адсорбционную способность неионного органического вещества после обработки или модификации.

Обработка результатов после проведенного эксперимента на установление воздействия повышения температур на образцы каолиновой и бентонитовой глины выполнялась при помощи метода (метод Брунауэра, Эммета и Теллера). Метод БЭТ является распространенным и основным среди методов по определению показателей пористости и удельной поверхности.

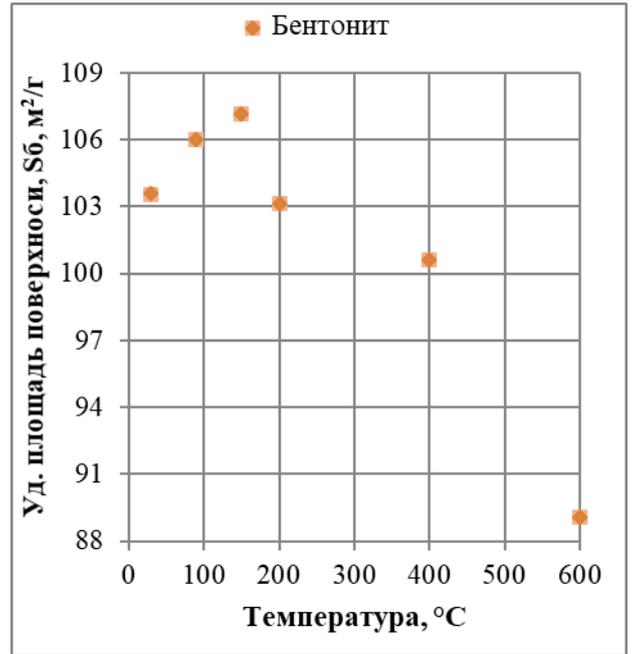
Удельная площадь поверхности по методу БЭТ $S_{\text{БЭТ}}$ определяется в диапазоне изменения относительного давления $p/p_0=0,05-0,35$ обычно, но может корректироваться для отдельных образцов исходя из получаемых данных. При интерпретации полученных результатов данных $S_{\text{БЭТ}}$ в файлах называется «BET Surface Area» на начальной странице (или в разделе) Summary Report. Средний размер пор D_{cp} (БЕТ) в файлах с результатами анализа называется «Adsorption average pore width (4V/A by BET)» (под меню «Pore Size») на начальной странице Summary Report.

Применяемые методы анализа пористой структуры образцов широко используются в адсорбционных исследованиях на различных приборах и их описания, иногда большие по объёму, представлены в различных доступных учебных и методических пособиях, поэтому здесь не приводятся.

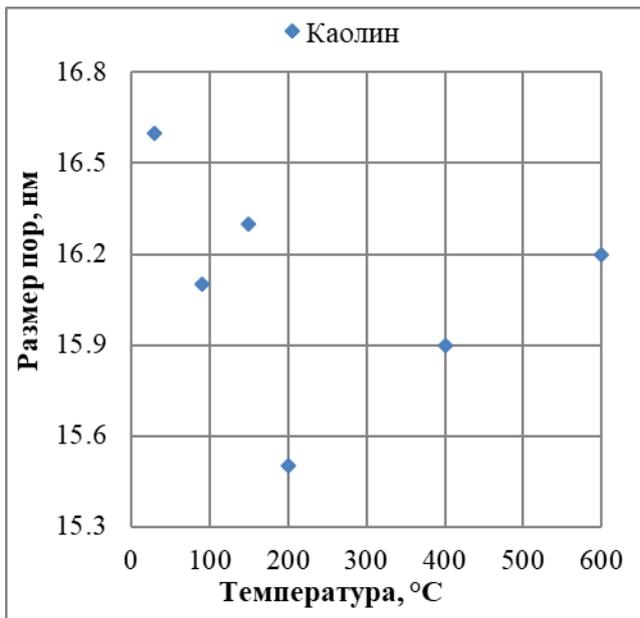
По полученным результатам эксперимента построены графики (рисунок 2.1).



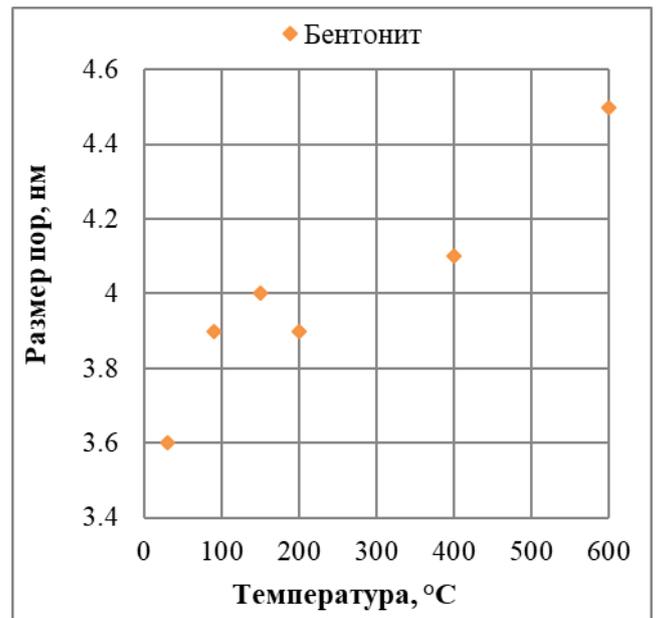
а



б

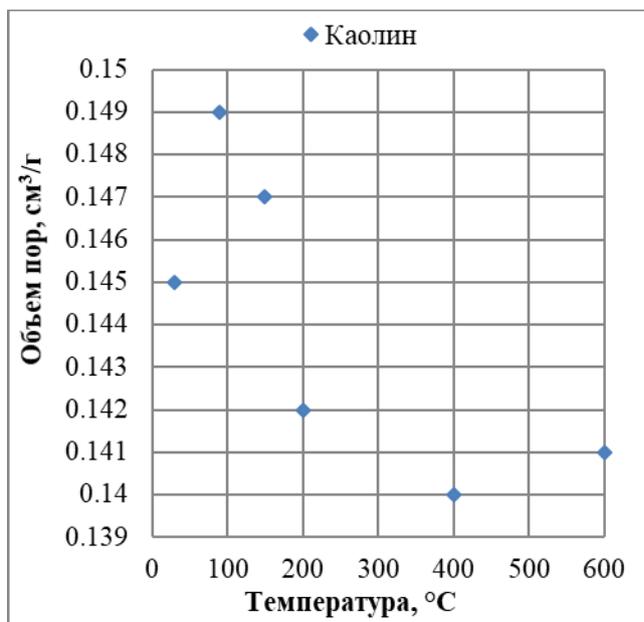


в

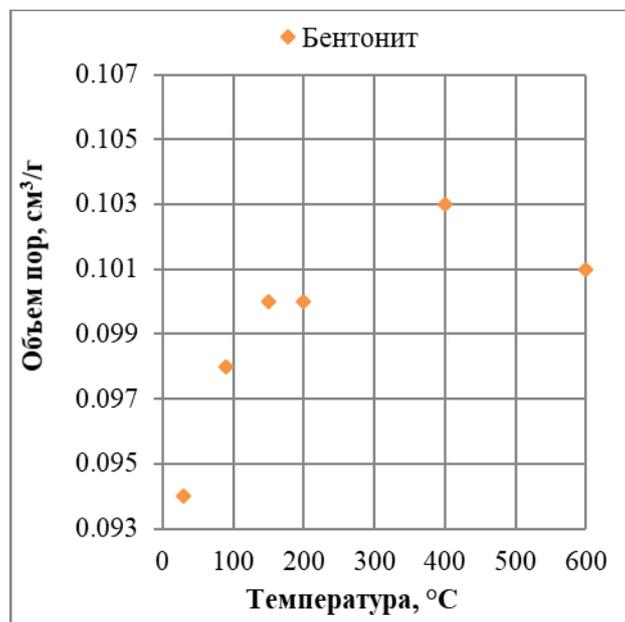


г

Рисунок 2.1 – Влияние температуры на изменение удельной площади поверхности (а, б), размера пор (в, г), объема пор (д, е)



д



е

Рисунок 2.1 (продолжение) – Влияние температуры на изменение удельной площади поверхности (а, б), размера пор (в, г), объема пор (д, е)

Из рисунка 2,а и 2,б видно, что удельная площадь поверхности для каолиновой глины (S_k) с возрастанием температуры обработки образцов до $t=90$ °C увеличивается на 2 %, а при дальнейшем росте температуры обработки до $t=600$ °C S_k уменьшается на 3,6 %. Для бентонитовой глины наблюдается подобная закономерность, с возрастанием термической обработки глины до 150 °C площадь удельной поверхности бентонита (S_b) повышается на 3,4 %, с ростом температуры до 600 °C уменьшается на 20 %. Следует отметить, что удельная площадь исходной бентонитовой глины ($S_b=103,6\text{ м}^2/\text{г}$) в 3 раза больше, чем каолиновой ($S_k=35,6\text{ м}^2/\text{г}$).

Размер пор (рисунок 2, в, г) образцов каолиновой глины (радиус) изменяется разнонаправлено, до температуры $=200$ °C размер пор (R) уменьшается на 7 %, а при увеличении температуры до $=600$ °C возрастает на 4,4 %. Для бентонитовой глины с ростом температуры размер пор увеличивается на 20 %. Размер пор в каолине в среднем составляет $R=16,1$ нм, а в бентоните $R=4$ нм.

Объем пор (рисунок 2, д, е) в каолине возрастает на 2,7 %, при температуре $=90$ °C и уменьшается на 6 % при $t=600$ °C. В бентонитовой глине с ростом тем-

пературы объем пор увеличивается на 9 %. Объем пор в каолине в среднем составляет $V=0,144 \text{ см}^3/\text{г}$, а в бентоните $V=0,099 \text{ см}^3/\text{г}$.

Таким образом, при термической обработке глин температурой до $=150 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит увеличение площади их удельной поверхности (S_k и S_b) за счет удаления с поверхности частиц пленки связанной воды, а уменьшение при температурах более $=150 \text{ }^\circ\text{C}$ обусловлено удалением (разрешением) из структурных элементов гидроксильных групп и перестройкой структуры глин. Для подтверждения данной гипотезы проведены исследования по изменению масс воды в глинах, подверженных температурной активации.

2.3. Влияние термической обработки на изменение масс связанной воды глин

Исходя из источников [7, 17, 26], при высвобождении конституционной влаги, то есть в интервале около $400\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$ или $723\text{--}873\text{K}$, запускается процесс аморфизации силикатов. При удалении влаги пластические свойства глин исчезают и материал упрочняется, уплотняется, контакты между частицами увеличиваются, увеличивается пористость. В температурном промежутке, начиная с 400 и заканчивая $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, происходит диссоциация карбонатов, окисление сульфидов, выгорание органических примесей. При воздействии высоких температур в составе глин имеющиеся легкоплавкие компоненты удаляются, масса образца уменьшается.

При термообработке глин малыми температурами воздействия (до $300 \text{ }^\circ\text{C}$), которые не изменяют ее структуру, то есть свойства глин могут изменяться, но обратимо. Пик температуры, запускающий процессы изменения и преобразования (перекристаллизации), зависит от кристаллохимического строения глинистых минералов и других материалов, так как для каждого вида грунта этот пик индивидуален.

Каолинит ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) является основным компонентом нескольких природных глин, как было отмечено ранее, состоящих из чередований тетраэдрического листа $(\text{SiO}_4)_4^-$ и октаэдрического листа $\text{AlO}_2(\text{OH})_4^-$ с образованием слоя

1:1 [81]. Эффекты термической обработки каолинита были достаточно изучены в прошлом [67, 70, 110].

Согласно результатам дегидроксилирования каолиновых глин при использовании инфракрасного преобразования Фурье с диффузным отражением спектроскопии в сочетании с масс-спектрометрией (DRIFTS-MS) *in situ* в работе Osorino-Rubio N.R. и др. [115] получены достоверные данные по определению обезвоживания (дегидроксилирования) при термической обработке. Использование DRIFTS-MS *in situ* позволяет изучить влияние термической обработки на дегидроксилирование, определение интенсивностей изменения колебаний количественных результатов и температур, при которых высвобождаются гидроксильные группы, образующие метакаолинит и мета-алунит. Выходящие газы из инфракрасной ячейки были проанализированы масс-спектрометрией.

Исследования дегидроксилирования каолинита и алунита прежде всего основываются на данных FTIR и ТГ/ДТА (TG/DTA), предполагающих высвобождение –ОН групп в форме воды. В исследовании Osorino-Rubio N.R. [и др.] [115] снижение вибраций, связанных с –ОН группами, было подтверждено путем тепловой обработки *in situ* под наблюдением диффузного отражения инфракрасного преобразования Фурье спектроскопии (DRIFTS) в сочетании с записью массовой доли $m/e = 17, 18$ (мс), для соответствия температура определяется через TG/DTA (ТГ/ДТА), при которой –ОН{16⁻} группы были высвобождены.

Обезвоживание – это эндотермический процесс, происходящий при ~ 100 °С и являющийся связанным с испарением поверхностной воды и адсорбированной воды на поверхности частиц. Дегидроксилирование, которое начинается после обезвоживания, также является эндотермическим процессом и происходит в температурном диапазоне от 450 до 650 °С.

Как было описано ранее, в широком интервале температур с 50 до 200 °С при проведении термогравиметрических экспериментов с поверхности частиц происходит выпаривание влаги, иначе, удаление диффузного слоя воды. Ее присутствие (влаги) обуславливается высокой удельной поверхностью частиц, зависящее прямолинейно от разупорядоченности структуры каолинита. Температура

дегидроксилизации каолинитов варьируется от 498 к 605 °С. Согласно Есе О.И. и др. [87] и Saviano и др. [95], структурно упорядоченные каолиниты имеют эндотермический пик при 590 °С. Однако Njoya А. и др. [91] приводит данные для хорошо упорядоченного каолинита, где температура дегидроксилизации колеблется от 520 до 522 °С. Также Saviano и др. [95] отмечают максимальные потери веса при ТГ-измерениях в диапазоне от 400 до 600 °С. Исходя из вышеизложенного, для каолиновой глины в интервале температур 400–600 °С происходит спекание глинистых частиц и перекристаллизация в муллит. Полное разрушение структуры каолинита 1:1 наблюдается между 943 °С и 974 °С [87].

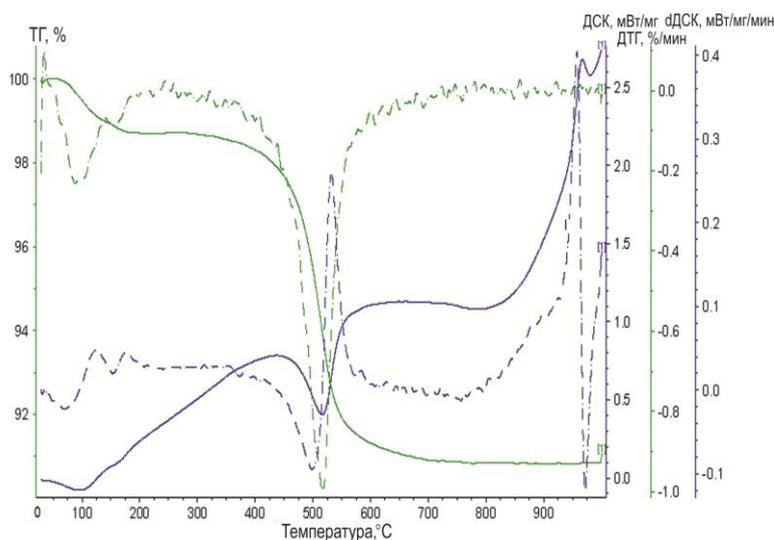
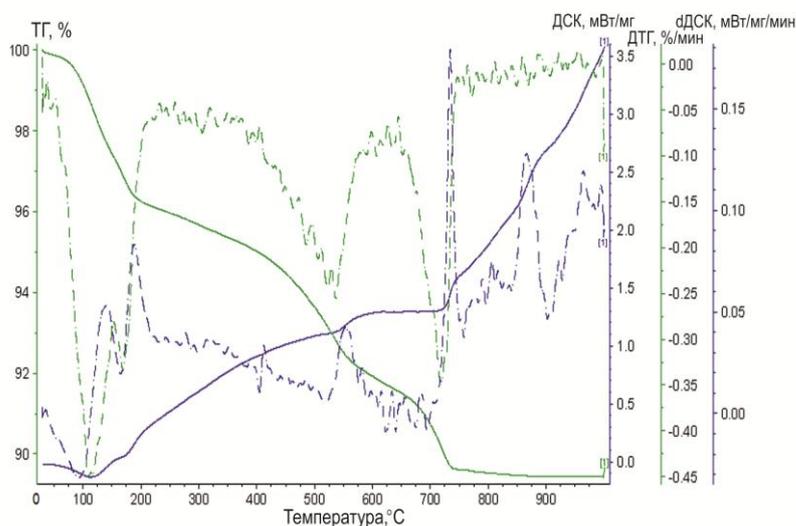
Монтмориллонит и бентонит обладают слабой прочностью связи воды в структуре 2:1, что приводит к сжатию кристаллической решетки до 0,96–0,98 нм при термообработке до 600 °С. Вначале при нагревании до 200 °С выделяется адсорбированная и межслоевая вода, затем при температуре около 600 °С происходит необратимая дегидроксиляция структуры. При нагревании примерно до 575 °С после потери молекулярной воды кристаллическая решётка перестраивается [61, 66, 116]. Отжиг образцов сорбентов при 550 °С приводит к изменениям в минералогическом составе сорбентов: вместо монтмориллонита и бентонита появляется минерал иллит. При температуре 940 °С монтмориллонит теряет оставшуюся конституционную воду и минерал разрушается, по данным Маслова М.Д. и др. [66]. В процессе обжига в глинистых минералах происходят фазовые превращения, например кварц α -SiO₂ при 1000–1200 переходит в кристоболит, а каолинит – в муллит. После термовоздействия глина теряет пластичность и приобретает твердость.

Интерпретация результатов и обработка термограмм производилась при помощи математической программы, разработанной к прибору, на котором производился эксперимент (термоанализатор STA 409 PC Luxx фирмы Netzsch-Geratebau GmbH). Данная модель прибора дает возможность совместно получить данные по термогравиметрии (ТГ) и данные дифференциального термического анализа (ДТА). Проведение подобной технологии эксперимента называется синхронным методом проведения ТГ и ДТА (Simultaneous Thermal Analysis-STA) на одном образце и в одинаковых временных и экспериментальных условиях.

По проведенным термогравиметрическим исследованиям построены термограммы изменения масс связанной воды с повышением температуры в термоанализаторе (рисунок 2.2).

В результате обработки полученных материалов выделены основные эндотермические и экзотермические пики температур, при которых происходит потеря масс воды или гидроксильных групп.

Для монтмориллонитовой глины наблюдаются три эндотермических пика, то есть происходит поглощение теплоты образцом глины и один экзотермический пик с выделением тепла.



а

б

Рисунок 2.2 – Термогравиметрические графики с данными по монтмориллонитовой (а) и каолиновой (б) глинам, по результатам эксперимента методом ТГ/ДСК

На термогравиметрических графиках (рисунок 2.2) сплошная зеленая кривая показывает линию ТГ (изменение массы образца), а зеленая пунктирная линия – первая производная ТГ (ДТГ), характеризующая скорость изменения массы. Синяя сплошная кривая определяет линию ДСК (выделяемое количество тепла при нагреве), синяя пунктирная линия – первая производная ДСК (dДСК), которая показывает скорость изменения температур нагрева.

Для первого эндотермического пика, сопровождающегося потерей вторичноориентированного слоя связанной воды или слоя рыхлосвязанной воды, интервал температур составил 97–113 °С. Количество удаляемого объема варьируется от 2 до 11 %.

Второй эндотермический пик характеризуется удалением первого с поверхности слоя адсорбционно-связанной воды или прочносвязанной воды. На рисунке 2.2, а синяя кривая ДСК и ее производная показывает небольшое колебание в температурном промежутке 170-190 °С, потеря массы при этом около 2 %.

Третий пик характеризуется удалением гидроксильных групп минерала, и масса образца при этом снижается на 2 %, температурный интервал составляет 730–732 °С, сопровождается необратимым изменением структуры образцов глин.

Четвертый пик наблюдается при температуре 890 °С и связан с экзотермическими реакциями, то есть происходит выделение теплоты. При данной температуре осуществляется полное выгорание остаточного органического материала, разрушается кристаллическая решетка минерала и перекристаллизация материала безводного монтмориллонита.

При таких условиях образец теряет от 11 до 28,5 % по общей массе, куда входят гидроксильные группы, вода, углекислый газ.

По результатам термогравиметрических экспериментов по каолиновой глине также наблюдаются эндотермические (до температуры 500 °С) и экзотермические пики (свыше 800 °С) два эндотермических пика и один экзотермический пик.

В большом диапазоне температурных значений 75–156 °С происходит удаление слоя адсорбционно-связанной воды, то есть слоя рыхло- и прочносвязанных

вод. Потеря по массе составляет от 3 до 7 %. Пик характеризуется как эндотермический.

Второй эндотермический пик в интервале температур 487–527 °С сопровождается выделением гидроксильных групп, по массе происходит потеря около 4–6 %. Согласно термограммам на рисунке 2.2, б, потеря по массе для этого эндотермического пика температур характеризуется как самая максимальная.

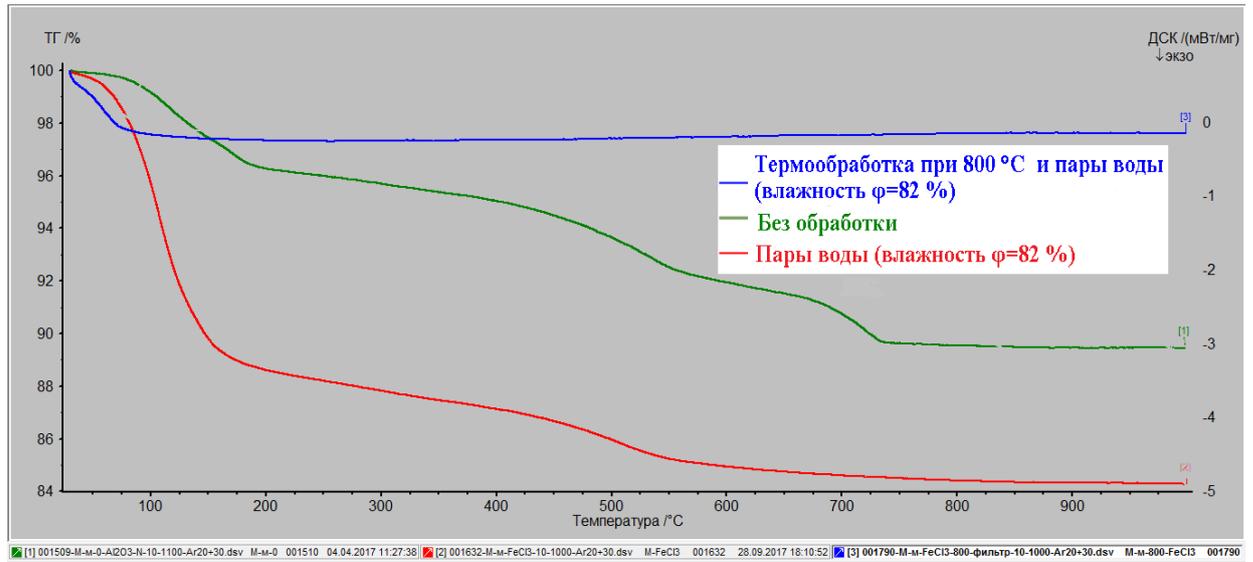
Интервал температур 960–970 °С соответствует экзотермическому пику и относится к перекристаллизации каолиновой глины в метакаолинит с появлением муллита.

Суммарная потеря массы для каолиновой глины варьируется от 9,5 до 12,5 %.

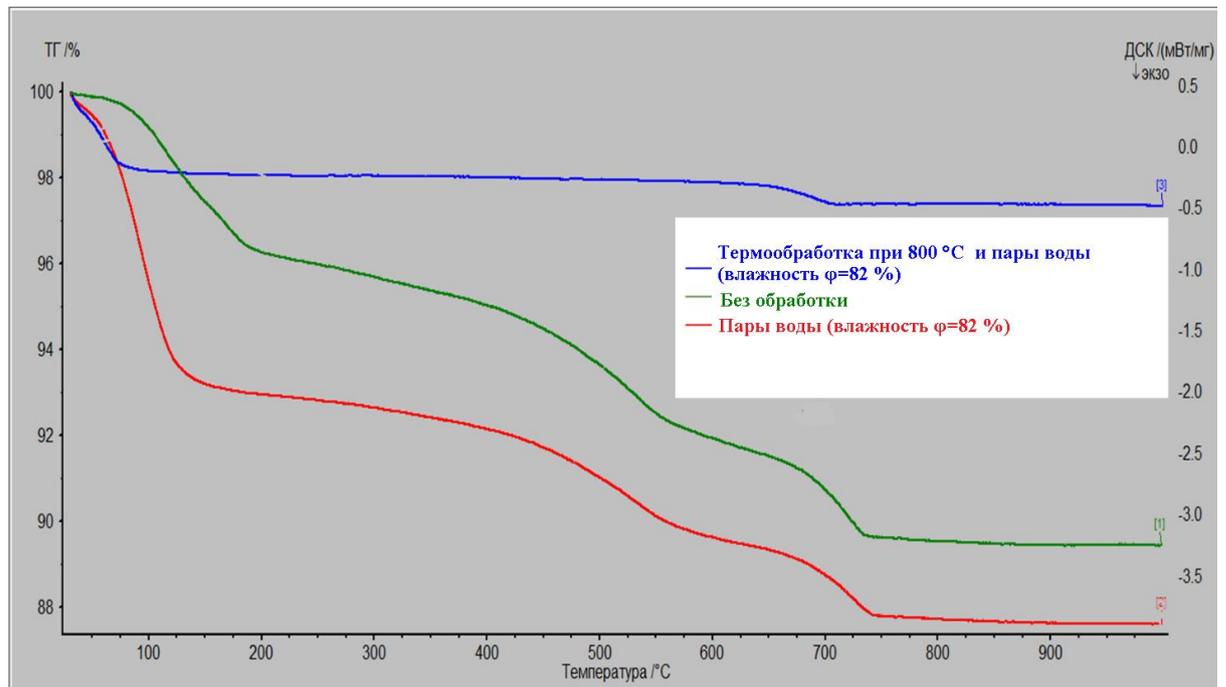
В ходе изучения воздействия термической обработки на образцы глин при помощи термогравиметрических исследований выяснено, что необходимо провести термогравиметрические исследования для установления влияния воздействия паров воды (хранение образцов 7 суток при относительной влажности воздуха =82 %), химического модифицирования растворами солей и высокой температуры обработки, превышающей критическую (до 800 °С).

Для дальнейших исследований (испытаний) выбраны следующие условия обработки: температура 800 °С, растворы солей FeCl₃ и KCl, с последующим насыщением всех образцов парами воды, и также показан на термограммах исходный образец глины без насыщения парами воды (хранение образцов при относительной влажности воздуха φ=30 %).

При обработке термограмм для лучшего понимания полученной информации построены совместные графики (рисунок 2.3–2.4). Разделение графиков производилось по катионным растворам, графики с насыщением хлорида железа (FeCl₃) представлены на рисунках 2.3, а и 2.4, а, напротив, на рисунках 2.3, б и 2.4, б – графики с насыщением хлоридом калия (KCl).



а



б

Рисунок 2.3 – ТГ кривые монтмориллонитовой глины после насыщения катионным раствором FeCl_3 (а) или KCl (б) и различных условиях обработки образцов: синяя линия – термообработка при $800\text{ }^\circ\text{C}$ и влажность $\varphi=82\%$; красная линия – влажность $\varphi=82\%$; зеленая линия – без обработки

Анализируя полученные результаты монтмориллонитовой глины, видим, что образец с насыщением парами воды и хлорида железа (FeCl_3) показывает потерю по массе около 11% в интервале температур $140\text{-}150\text{ }^\circ\text{C}$ и ниже, в то время как образец

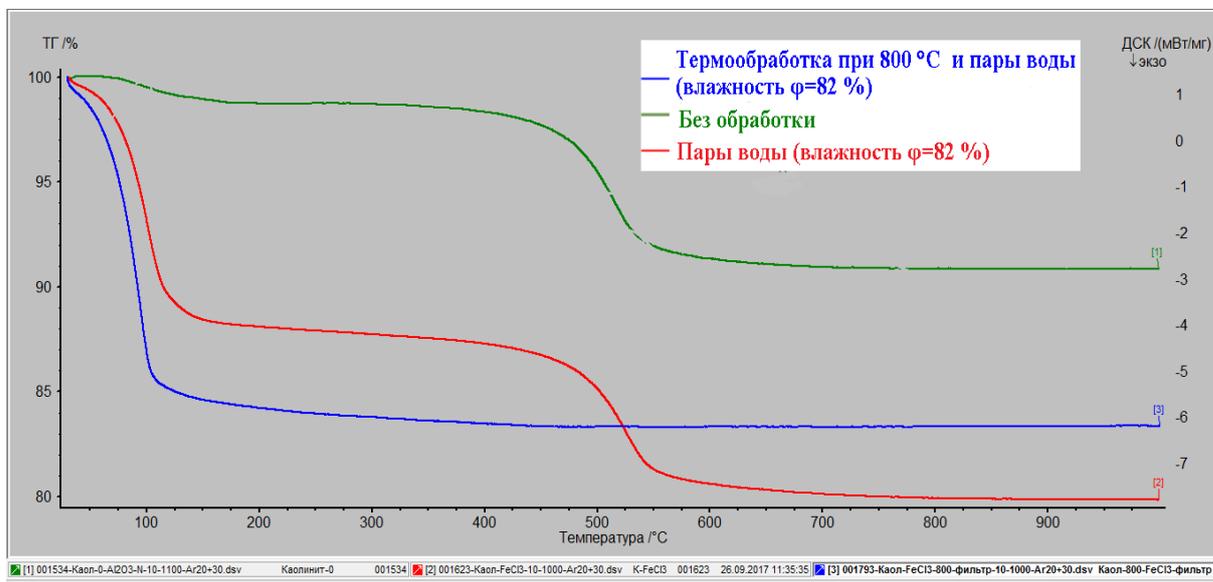
с насыщением хлорида калия (KCl) теряет по массе около 7 %, и интервал температур 120-125 °С и ниже. Однако данная потеря по массе является наибольшей для образцов, что объясняется насыщением парами воды глин, увеличением пленки связанной воды за счет способности притягивать молекулы воды так называемым остаточным зарядом на поверхности, образуя «слабый» слой. Влажность образца при это максимально возможная. И при постепенном повышении температуры приводит к тому, что этот «слабый» слой удаляется, переходя в газообразное состояние. Особенность этого слоя является то обстоятельство, что возникает при повышении влажности и удаляется при ее понижении и небольшой величине температуры.

Сравнивая результаты кривых ТГ с насыщением солями, необходимо отметить сглаживание кривой ТГ для образца, насыщенного хлоридом железа. Такое поведение обусловлено сменой термических эффектов за счет возможности непосредственного взаимодействия катионов железа со структурой монтмориллонитовых глин. Видно, что при температурах свыше 525–550 °С сглаживается кривая и проследить изменение масс достаточно сложно. Применение программного обеспечения позволяет более детализировано произвести изучение. Для образца с насыщением калия все термически эффекты повторяются аналогично (рис 2.3, б).

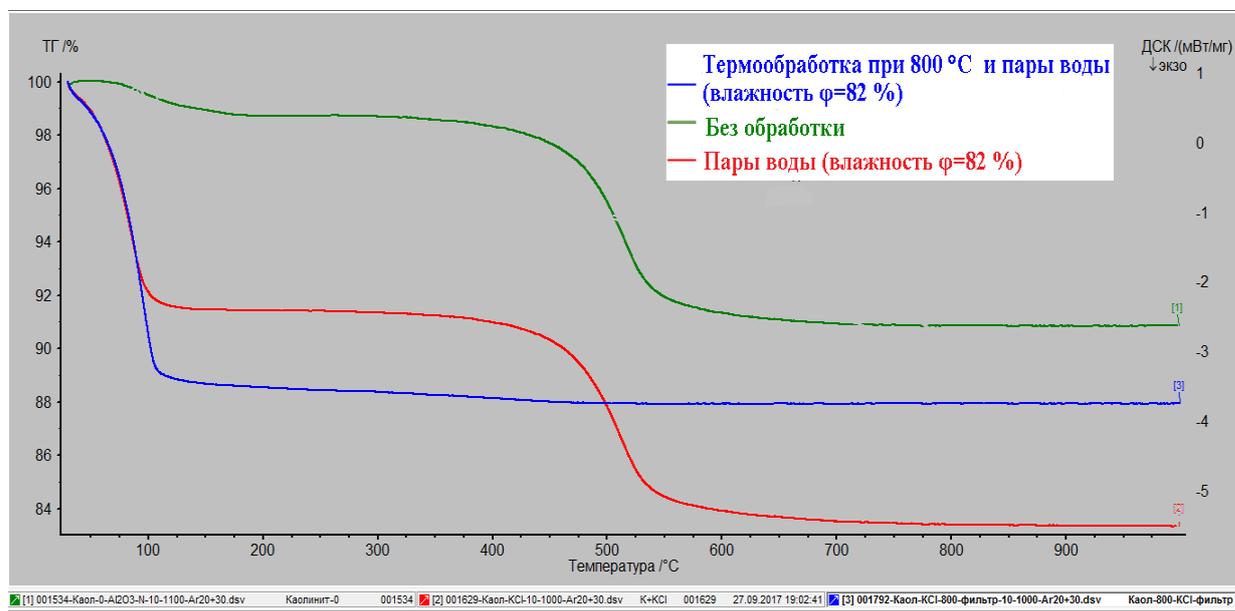
Как известно и было описано выше, катионы могут вступать в обменные реакции. Согласно заключениям многих работ [16], валентность катионов прямо противоположна их размерам и увеличение валентности означает уменьшение размера иона.

Кривые образцов с отжиганием при 800 °С и дальнейшим насыщением катионами и парами воды (синие кривые ТГ, см. рисунок 2.3) показали отсутствие термических эффектов, что значит полный переход и изменение структур и сопутствующих свойств образцов монтмориллонитовых глин. Стоит отметить, что потеря массы при температурах до 75 °С составила приблизительно 2,0–2,5 %. Потеря массы при этом пике температур показывает осаждение молекул воды на самом образце за счет конденсации на поверхность глин. Каких-либо термоэффектов для данных образцов не происходит, и частицы глин обезвожены и перекристаллизованы. Однако для монтмориллонитовой глины с насыщением катио-

нами калия при температуре свыше $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается незначительное колебание кривой потери массы (рисунок 2.3). Данный факт связан, с одной стороны, остаточными продуктами выгорания, с другой стороны, незавершенным процессом перекристаллизации, потери гидроксильных групп и выделения углекислоты.



a



б

Рисунок 2.4 – ТГ кривые каолиновой глины после насыщения катионным раствором FeCl_3 (а) или KCl (б) и различных условиях обработки образцов: синяя линия – термообработка при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ и влажность $\varphi=82\%$; красная линия – влажность $\varphi=82\%$; зеленая линия – без обработки

Для каолиновой глины результаты испытаний термогравиметрии следующие. По общему сравнению кривых ТГ с насыщением (красные кривые) и исходных образцов (зеленые кривые), они повторяют свои термические характеристики, что с насыщением калия (рисунок 2.4, б), что с железом (рисунок 2.4, а). Как и для монтмориллонитовых глин, в каолиновых образцах в интервалах температур приблизительно от 25 до 100 °С наблюдается выпаривание слоя воды.

Притяжение молекул производится прямо пропорционально увеличению влажности хранения, так же как и для монтмориллонитовых глин. Чем выше влажность хранения образцов, тем выше (толще) пленка связанных вод, увеличение пленки связанной воды может происходить до тех пор, пока влажность хранения образцов растет и не будет увеличена до 100 %, что способствует появлению уже другого типа воды в грунтах, называемого свободной водой.

В результате образцы с предварительным термическим воздействием (800 °С), с последующим насыщением солями и парами воды (синие кривые) при увеличении температуры эксперимента до 100 °С теряют до 10–15 % по массе. Происходит выпаривание конденсационной воды. Предположительно повышение массы образцов для глин объясняется увеличением хранения и пребывания в эксикаторе с водой. То есть, если увеличить массу образца, то требуется большее количество времени для достаточного насыщения образца.

Физические и химические процессы, которые сопровождаются в термических модификациях глин в интервале температур 25–1000°С, показаны на рисунках 2.3–2.4. Эндотермический пик при 566°С объясняется дегидроксилированием каолинита и его превращением в метакаолинит с потерей веса до 10 %. Эта трансформация сопровождается изменением координации октаэдрической сетки Al от Al^{VI} до комбинации Al^{IV} и Al^V [99]. Температуры дегидроксилирования каолинита сопоставимы с таковыми в трудах других авторов [77, 87], учитывая, что потери веса от 450 до 610 °С результатов ТГ/ДТА включают высвобожденные группы –ОН {16[–]} каолинита. Согласно предыдущим термогравиметрическим исследованиям, представленным на рисунке 2.2, эндотермический пик температур в интервале от 450 до 550 °С для каолиновой глины является по потере массы са-

мым наибольшим для образца, что с насыщением катионными растворами (красная кривая), что без насыщения катионами из раствора (зеленая кривая). Данный факт, вероятнее всего, связан с особенностями структуры каолина. При температурах, которые запускают необратимые переходные процессы, начиная приблизительно с 350–400 °С, происходит выгорание остаточного материала (связанная вода) и органических примесей и др. Температурный диапазон, отвечающий за такого рода процессы, варьируется в зависимости от особенностей исследуемых образцов. В интервале температур до 300 °С и ниже происходит испарение связанной воды [3, 13, 37, 48].

Таким образом, результаты исследования подтвердили ранее выдвинутую гипотезу о том, что при активации каолина температурой до 90 °С и бентонита при 150 °С увеличение удельной поверхности глин связано с удалением связанной воды с поверхности частиц.

При обработке глин температурой выше 400 °С наблюдается дегидроксилирование каолина и монтмориллонита, которое влечет за собой изменение минерального состава глин. Для подтверждения данной гипотезы проведены дифрактометрические исследования.

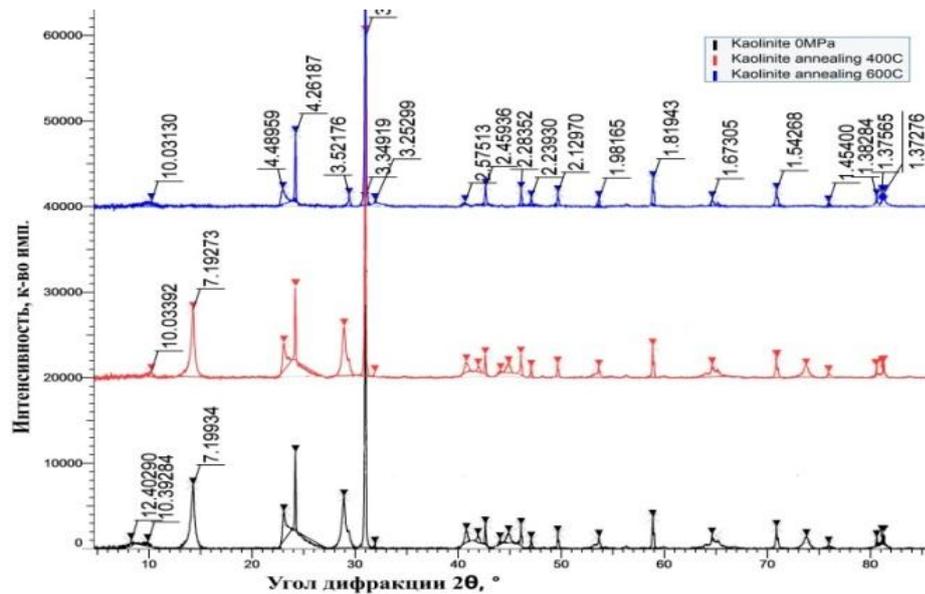
2.4. Влияние термической обработки на изменение минерального состава глин

Рентгеновская порошковая дифрактометрия дает возможность анализировать любые объемные материалы в виде тончайших пленок, будь то поликристаллические или монокристаллические объекты. В соответствии с каждым из таких объектов существует определенный набор параметров, которые можно установить при помощи рентгенодифракционного анализа.

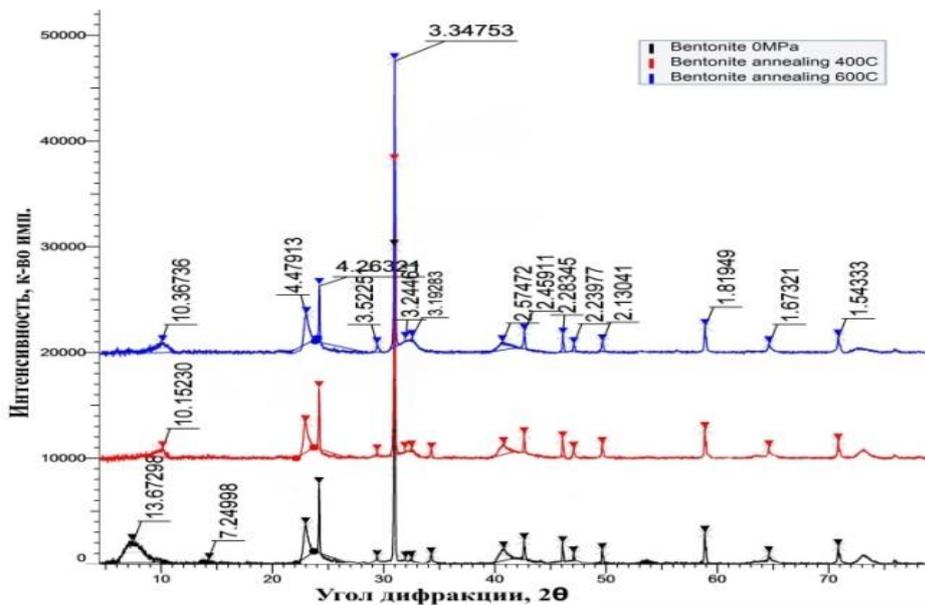
Что касается изучения глин методом порошковой рентгеновской дифракции, то возможно найти решение проблемы, как воздействует и изменяет обработка температурами минеральный состав образцов исследуемых глин. С его помощью появилась возможность получения высокоточного количественного анализа образцов с наиболее мелкой единицей частиц или гранул. Стоит отметить,

что каждая дифрактограмма вещества своего рода уникальна и дает возможность установления структуры неизвестного ранее вещества.

Дифрактометрический анализ образцов каолиновой и бентонитовой глин выполнялся на рентгеновском дифрактометре DIFFRAC plus Evaluation Package EVA 12 и базы данных PDF2 Release 2014. Результаты исследований представлены на рисунке 2.5.



a



б

Рисунок 2.5 – Дифрактограммы каолиновой (*a*) и бентонитовой глин (*б*), исходной (черная) активации температурами в 400°C (красная) и в 600°C (синяя)

Одна из главных задач рентгеноструктурного анализа – определение вещественного фазового состава материала без возможности представления какой-либо предварительной информации об этом материале. Данный метод подразумевает относительно низкие затраты (дешевизну), наибольшую точность измерений, а также высокую скорость выполнения эксперимента. Одно из преимуществ – это небольшое количество вещества для проведения эксперимента [41, 57]. Рентгеноструктурный анализ можно проводить без разрушения образца. Данный анализ универсален и применим во многих сферах, в том числе и для научно-исследовательских работ. Имеется возможность контролировать и проверять состав материалов на металлургическом производстве, отследить процессы синтеза или преобразований. Но для достижения поставленных в работе задач изучения воздействия температуры на структурные преобразования акцентируется, что основной особенностью рентгеноструктурного анализа является регистрация фазовых и структурных изменений при обработке температурами и/или химико-термической обработке [74].

Параметры кристаллической структуры каждой фазы идентифицируются только для нее. Это касается и такого дискретного параметра, как межплоскостное расстояние. Согласно уравнению Вульфа–Брэгга, для каждого исследуемого поликристаллического образца при определенном значении длины волны и под заданным углом соотносится значение межплоскостного расстояния. В соответствии с этим при определенных значениях межплоскостного расстояния по результатам эксперимента на полученных рентгенограммах будут отражены соответствующие серии реперных линий или, по-другому, дифракционные максимумы, характеризующие определенную фазу [82, 86]. Структура фазы отражает мощность и частоту линии на рентгенограмме. Следовательно при определении расположения линий рентгенограммы (по 2θ) и длины волны излучения есть возможность определить значения межплоскостного расстояния, применив формулу Вульфа–Брэгга: $d/n = \lambda/(2\sin\theta)$.

В данной работе рассмотрены наиболее значимые показатели, которые демонстрируют изменения структур минералов [74]: полуширина дифракционных максимумов (рефлексов) (h_1), интегральная интенсивность дифракционных реф-

лексов по площади пика (s_1), расстояние между плоскостями (d_1) и угол между пучком рентгеновских лучей 2θ (a_1) дифракционного максимума (рефлексов) отражения [74]. Для природного минерала монтмориллонит угол дифракции составляет $2\theta=6,061$, а межплоскостное расстояние $d=14,570$ Å. Для каолинита $2\theta=12,348$ и $d=7,199$ Å.

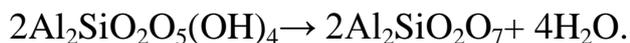
В результате анализа дифрактограмм составлена таблица 2.1 зависимости показателей высоты и площади пиков, в зависимости от диапазонов углов 2θ для исследуемых глин. Рассмотрим эти показатели с позиций формирования дефектов на поверхности глинистых частиц.

Таблица 2.1 – Дифрактометрические показатели каолиновой и бентонитовой глин от воздействия температур

Показатель	Каолиновая глина											
	диапазон двойных углов 2θ											
	14,25			24,2			28,9			30–32		
Термо-обработка	нет	400°C	600°C	нет	400°C	600°C	нет	400°C	600°C	нет	400°C	600°C
Высота пика	23,0	24,6	0,0	28,5	27,0	24,8	18,6	18,1	3,96	127,0	125,0	117,0
Площадь пика (S)	12,4	12,61	0,0	1,1	1,3	0,8	11,1	9,84	0,9	17,6	17,1	17,6
Показатель	Бентонитовая глина											
	диапазон двойных углов 2θ											
	7,7	9,8		29–30			30–35			39–42,5		
Термо-обработка	нет	400°C	600°C	нет	400°C	600°C	нет	400°C	600°C	нет	400°C	600°C
Высота пика	9,69	2,42	2,96	1,75	1,64	2,24	93,5	86,7	84,8	3,56	3,35	2,23
Площадь пика (S)	13,3	2,26	4,0	0,43	0,39	0,59	13,79	13,53	14,58	3,06	3,847	2,72

На дифрактограммах бентонитовой глины наблюдаются небольшое смещение угла дифракции, что, вероятнее всего, связано с перекристаллизацией материала и изменением структуры бентонитовой глины.

Анализ дифрактограмм каолиновой глины (рисунок 2.5, а) показал, что с увеличением температуры обработки образцов до 400 °С межплоскостное расстояние уменьшается до $d=7,192 \text{ \AA}$, а при $t=600 \text{ °С}$ рефлекс исчезает. Данное явление связано с тем, что при температуре активации равной 600 °С у глины происходит дегидратация минерала каолинит и он переходит в метакаолинит.

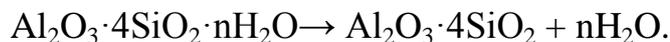


При обработке образцов монтмориллонитовой глины (рисунок 2.5 б) высокими температурами равными 400–600 °С происходит изменение структуры и разрушение кристаллической решетки, о чем свидетельствует исчезновение соответствующих реперных линий на дифрактограммах.

Следует отметить, что при нагревании глины до температуры 719–890 °С происходит разложение карбонатов на оксид кальция и углекислый газ:



Кроме того, протекают процессы дегидратации монтмориллонита:



Экспериментальные результаты не противоречат выводам, сделанным и описанным ранее в работе Osornio-Rubio N.R. и др. [115]. С увеличением температурной обработки начиная с 450 °С происходит дегидроксилирование каолиновой глины.

Таким образом, при активации бентонитовой и каолиновой глин температурой до 150 °С происходит удаление пленки связанной воды с поверхности частиц, что влечет за собой увеличение площади удельной поверхности частиц и объема пор. При увеличении температуры обработки до 600 °С изменяются их структура и минеральный состав. В процессе дегидратации каолинит переходит в метакаолинит, а монтмориллонит – в свою безводную модификацию. Эти процессы реализуются в виде уменьшения площади удельной поверхности глин, уменьшения размера пор в каолине и увеличения в бентоните.

Из всего вышеизложенного следует, что в результате воздействия температурами происходят обратимые и необратимые процессы в структуре глинистых

минералов, активизируя внутренние и поверхностные свойства, изменяя их (глины), а также наделяя их новыми. По результатам исследований наблюдается ступенчатый переход изменений от воздействия возрастающих температур, и, соответственно, каждой ступени соответствует пик температурной обработки. Особенно наглядно виден переход у термогравиметрических исследований образца монтмориллонита (см. рисунок 2.2). Исходя из этого, для данного исследования дальнейшее изучение влияния температурных воздействий на формирование адсорбционных характеристик глин производилось при воздействии пиков температур в 200, 400, 600 и 800 °С. Однако установлен интервал температур (до 220 °С) с наиболее высокими значениями показателя адсорбции, поэтому он будет рассмотрен подробнее.

Глава 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ АДСОРБЦИИ ТЕРМИЧЕСКИ ОБРАБОТАННЫХ ГЛИН

В своей структуре глины содержат воду в разном состоянии и с разными (сопутствующими) свойствами. Существует ряд классификаций воды в глинах, которые разделяют их в основном на свободную, адсорбционную, цеолитную, кристаллизационную и конституционную [26, 35, 51, 59]. Кристаллизационная и конституционная вода являются классами химически связанных вод, то есть это воды, относящиеся к гидроксильным группам (конституционная) минерала и которые входят в структурные единицы глин, в том числе кристаллическую решетку (кристаллизационная). Эти классы вод удаляются при высоких температурах выше 600–800 °С, но в зависимости от разновидности глин этот интервал варьируется и может увеличиваться до температур 1000 °С. Цеолитная вода в разных источниках имеет разные интервалы температур удаления, в основном это 200 °С, но так как она входит в состав кристаллизационной воды, то может продолжать удаляться до 900 °С. Адсорбционная вода выпаривается при интервалах воздействия 250–300 °С, данный класс вод относится к химически несвязанной воде и приурочен к поверхностям пакетов и между слоистыми минералами. Свободная вода считается одной из самых легкоудаляемых, соответствующей диапазону температур 100–120 °С. Для большинства классов вод четких границ переходов от одного к другому не прослеживается, они могут накладываться друг на друга. Несмотря на данный факт, при всем изложенном, прослеживается четкая закономерность удаления сначала химически несвязанной воды, а затем связанной. При этом удаление химически связанной воды приводит к невозвратным изменениям структур глин.

Изменение структур (спекание) глинистых частиц от воздействия высоких температур оценивали при помощи рентгеновской дифракции, пористости и кажущейся плотности. В предыдущей главе подробно описаны данные процессы изменения структур, в том числе дегидроксилирование и переход при пороговом

значении температур глин в метаморфические образования техногенного воздействия. Найден интервал температур преобразования глин и изменения их свойств соответственно. В данной главе будут рассмотрены вопросы влияния термического воздействия на адсорбционные показатели исследуемых глин в зависимости от относительной влажности воздуха (условий хранения образцов).

3.1. Методика исследования

Для проведения исследования по изучению воздействия температур от минимальных до 800 °С на адсорбционные свойства исследуемых глин к эксперименту было подготовлено 30 образцов для трех исследуемых глин из которых 15 образцов гигроскопической влажности, для каждой глины (относительная влажность воздуха $\varphi = 30\%$) и 15 образцов с насыщением водяным паром, так же для каждой глины (относительная влажность воздуха $\varphi = 82\%$). Для одного образца выполнено 3 эксперимента, то есть общее количество экспериментов по трем глинам составило 90 штук. Для дополнительного эксперимента, который заключался в изучении влияния малых температур нагрева образцов (до 220 °С) на адсорбционные свойства, подготовлено 18 образцов для каолиновой и бентонитовых глин, по 9 образцов на каждую, для каждого образца было проведено по 3 эксперимента, проведено 54 эксперимента.

Термическое воздействие (обработка) на исследуемые образцы природных (исходных) глин выполнялось по двум схемам.

Схема 1. Небольшое количество грунта в виде размолотого порошка, масса которого составляла около 3-4,5 грамм, подвергалась лабораторным испытаниям, суть которых в постепенном увеличении температуры обработки образцов, для одного образца только один пик температуры обработки. Температуры, которым подвергались образцы составили: $t_1 = 200\text{ °C}$, $t_2 = 400\text{ °C}$, $t_3 = 600\text{ °C}$ и $t_4 = 800\text{ °C}$. Пики термической обработки были выбраны в соответствии с предыдущими экспериментальными термогравиметрическими результатами и теоретическими исследованиями. При температуре в 200 °С уходит вода с поверхности частиц глин (прочносвязанная и рыхлосвязанная вода), пик температур в 400 °С является про-

межуточным, или переходным, при котором запускаются процессы перехода из образцов глин в метаморфические преобразования, а температура в 600 °С является пороговой в активации необратимых процессов (для монтмориллонитовых и бентонитовых глин пик активации необратимых процессов начинается с 550 °С). При воздействии температурой 800 °С разрушается кристаллическая решетка минерала, происходит полная сфероизация частиц глин.

Для температурной обработки образцов использовалась высокотемпературная печь марки SNOL 12/1300 (рисунок 3.1), продолжительность пребывания образцов для каждой ступени температур составила 2 ч, время прогрева печи до необходимой температуры не учитывалось. Следующий этап заключался в хранении образцов в эксикаторе объемом 1 л с силикагелем с относительной влажностью воздуха в комнате $\varphi = 30 \%$ в течение 7 суток. Все образцы находились в относительно равных условиях.

Схема 2. Приготовление термообработанных образцов с насыщением водяным паром проходило аналогично образцам с гигроскопической влажностью, однако дно эксикатора, где производилось хранение образцов, было наполнено водой, относительная влажность воздуха при этом составила $\varphi = 82 \%$. Продолжительность хранения образцов была аналогичной и составила 7 суток.



Рисунок 3.1 – Высокотемпературная печь марки SNOL 12/1300 с образцами исследуемых глин на отжиг 800 °С

Конечным этапом было испытание на определение адсорбционного показателя для каждого образца глин титрованием красителем метиленовой голубой (МГ). По методике ГОСТ 21283-93 (ГОСТ 21283-93, 1995) [18] должно проводиться минимум по 3 испытания на каждый образец для достоверности исследования, погрешность для каждого составляла не более 0,2 мг, в противном случае эксперимент повторялся. Концентрация красителя составила 3 мг/см³ и не изменялась для всех экспериментов. Эксперимент проводился при помощи обеззоленных фильтров марки «Синяя лента» d=15 см. (рисунок 3.2).

Эксперимент с титрованием глинистого образца проводили до момента, пока капля на фильтре не приобретет вокруг себя голубой ореол, означающий переизбыток красителя в суспензии, который уже не адсорбируется. Однако, эксперимент считается полностью выполненным только после повторного двухминутного взбалтывания суспензии и повтора голубого ореола вокруг капли суспензии (рисунок 3.2).

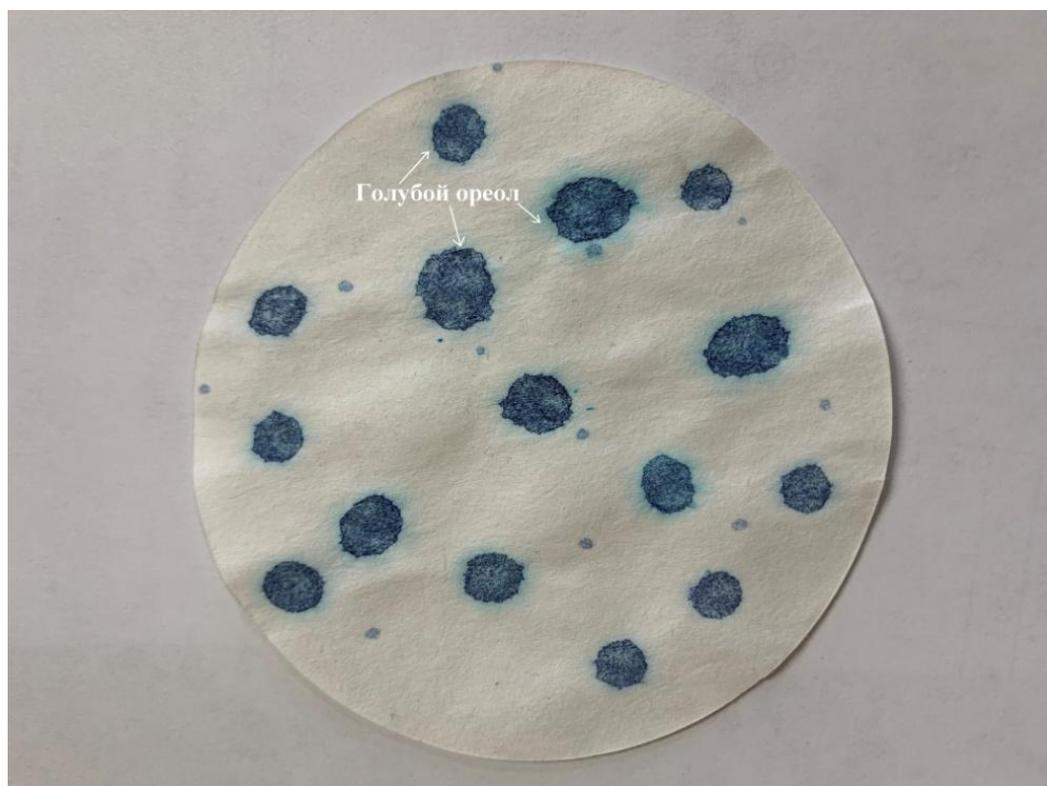


Рисунок 3.2 – Фильтр «Синяя лента» с нанесением капли суспензии образца

Показатель адсорбция глины (мг/г) определяли по формуле (1)

$$A = \frac{C \cdot V}{m} \quad (1),$$

где C – концентрация раствора МГ, мг/см³; V – объем раствора МГ, израсходованный на титрование, см³; m – масса навески исследуемой глины, г.

Подготовка образцов и лабораторные испытания проводились в лаборатории химического корпуса (рисунок 3.3) Пермского государственного национального исследовательского университета аспирантом А.В. Анюхиной.



Рисунок 3.3 – Рабочие материалы для проведения испытаний на адсорбционные свойства исследуемых глин

3.2. Влияние термической обработки глин на их адсорбцию по метиленовому голубому

Термическая обработка глинистых минералов заключается в удалении слоев воды внутри и на поверхности частицы (коллоида). Преимущество этого процесса

заключается в возможности включения других химических веществ в активные центры (процесс адсорбции), которые образуются при высвобождении ОН-групп без потери и изменения свойств и структуры глин, а также с улучшением его механических свойств.

Эксперименты по изучению поведения глинистых минералов под воздействием температур привели к выводу, что изменение свойств, структур глин, размеров кристаллов и др. зависит как от минерального состава глин, так и от интенсивности температур.

Воздействие малых температур, от комнатной до 300–350 °С, способствует увеличению адсорбционных показателей глин, при этом без необратимых изменений их структур. Согласно выводам, сделанным в Главе 2, изменение (переход) структур глин происходит при температурах воздействия от 400–450 °С и природные образцы глин переходят в другие структурные элементы. Температурный интервал от (примерно) 300 до 450 °С характеризует пограничный, как активационный при запуске процессов изменения структур.

При обработке глин температурами 450–600 °С происходит процесс удаления конституционной влаги, сопровождающийся аморфизацией силикатного материала. При удалении слоя связанной воды в структуре глин происходят изменения, и они меняют свои свойства, такие как пластичность. В большом диапазоне температурной обработки 600-1000 °С постепенно выгорают все органические примеси, содержащиеся в образцах, происходит необратимая диссоциация карбонатов, изменение и перестроение кристаллической решетки, а также окисление сульфидов. Глины уплотняются и упрочняются в своей структуре, за счет этого контакты между частицами становятся более жесткие, происходит изменение размера и объема пор (Глава 2). Глинистые частицы спекаются, происходит переход и изменение состава образцов.

В данной работе проведено исследование, в ходе которого было изучено влияние термообработки на закономерности изменения формирования адсорбционных свойств глин.

3.2.1. Глины гигроскопической влажности

По результатам эксперимента, проведенного по *Схеме 1*, то есть при хранении образцов с температурной обработкой при относительной влажности воздуха 30 %, составлена таблица с полученными результатами эксперимента (таблица 3.1) и построены графики изменения показателя адсорбции в зависимости от температурного воздействия (рисунок 3.4).

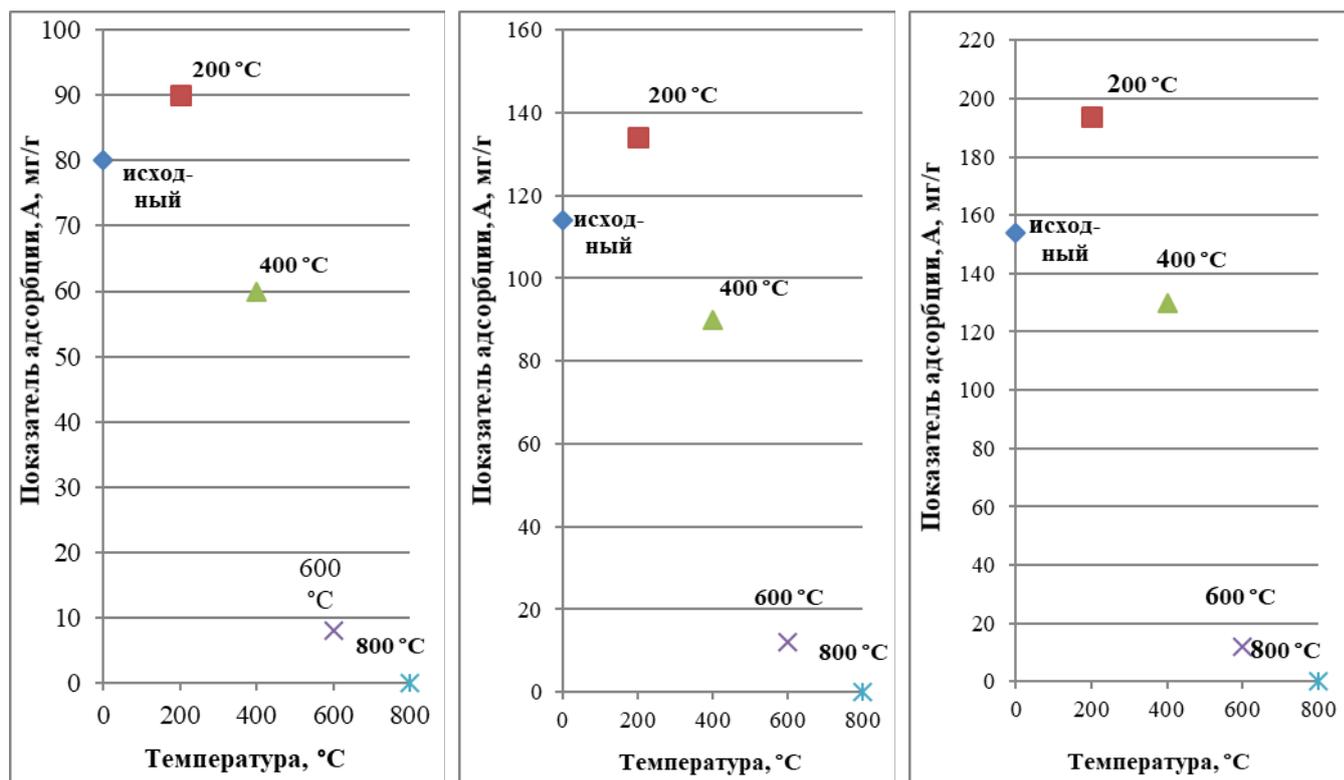
Таблица 3.1 – Результаты исследуемых глин с термообработкой

Объект и температура	Вес образца, г	Концентрация метиленового голубого мг/см ³	Количество красителя, мг	Результат, мг/г
1	2	3	4	5
Каолинит отмученный без обработки	0,15	3	4,0	80
	0,15	3	3,8	76
	0,15	3	4,0	80
Монтмориллонит отмученный без обработки	0,15	3	5,7	114
	0,15	3	5,6	112
	0,153	3	6,0	117,7
Бентонит отмученный без обработки	0,15	3	7,7	154
	0,15	3	7,8	156
	0,15	3	7,9	158
Каолинит с термообработкой в 200 °С	0,15	3	4,5	90,0
	0,15	3	4,3	86,0
	0,15	3	4,5	90,0
Монтмориллонит с термообработкой в 200 °С	0,15	3	6,7	134,0
	0,15	3	6,6	132,0
	0,15	3	6,6	132,0
Бентонит с термообработкой в 200 °С	0,15	3	9,7	194,0
	0,15	3	9,7	194,0
	0,15	3	9,8	196,0
Каолинит с термообработкой в 400 °С	0,15	3	3,0	60,0
	0,15	3	2,9	58,0
	0,15	3	3,0	60,0
Монтмориллонит с термообработкой в 400 °С	0,15	3	4,5	90,0
	0,15	3	4,7	94,0

Окончание таблицы 3.1

1	2	3	4	5
	0,15	3	4,8	96,0
Бентонит с термообработкой в 400 °С	0,15	3	6,5	130,0
	0,15	3	6,6	132,0
	0,15	3	6,5	130,0
Каолинит с термообработкой в 600 °С	0,15	3	0,4	8,0
	0,15	3	0,4	8,0
	0,15	3	0,4	8,0
Монтмориллонит с термообработкой в 600 °С	0,15	3	0,6	12,0
	0,15	3	0,6	10,0
	0,15	3	0,6	10,0
Бентонит с термообработкой в 600 °С	0,15	3	0,6	12,0
	0,15	3	0,7	14,0
	0,15	3	0,6	12,0
Каолинит с термообработкой в 800 °С	0,15	3	-	-
	0,15	3	-	-
	0,15	3	-	-
Монтмориллонит с термообработкой в 800 °С	0,15	3	-	-
	0,15	3	-	-
	0,15	3	-	-
Бентонит с термообработкой в 800 °С	0,15	3	-	-
	0,15	3	-	-
	0,15	3	-	-

В таблице приведены значения цикла проведенного эксперимента, результатом для каждого подготовленного образца стали три значения, как это предусмотрено методикой, согласно которой эксперимент должен иметь минимум по три эксперимента, для контроля достоверности результата и выведения из него среднего значения для дальнейшего использования и интерпретации результатов. Формула для расчета результата приведена выше в методике исследования. Методика подготовки образцов и проведения эксперимента описана в подглаве 3.1.



а

б

в

Рисунок 3.4 – Графики зависимости изменения показателя адсорбции от температуры для каолиновой (а), монтмориллонитовой (б) и бентонитовой (в) глин

На графиках зависимости (см. рисунок 3.4) показаны результаты для образцов без термического воздействия, по оси абсцисс они имеют значение 0 °C, которое в данной работе применяется для образцов без температурной обработки, и эти образцы глин являются исходными (природными).

По результатам проведенного опыта установлена следующая закономерность увеличения показателя адсорбции глин: **каолин** → **монтмориллонит** → **бентонит**. В зависимости от содержания по составу в глинах минерала группы монтмориллонит раздвижная способность (набухание) глинистых частиц изменяется, для данного исследования. Минерала группы монтмориллонит содержится больше в бентонитовой глине – 81 %, для монтмориллонитовой глины это 75 % и для каолиновой – 15,6 %.

Согласно построенным графикам, обработка температурой 200 °C и более благоприятно воздействует на повышение адсорбционных характеристик глин.

Адсорбция исследуемых глин возрастает в 1,2–1,5 раза по сравнению с исходными (природными) глинами. Данный фактор связан в первую очередь с дегидратацией поверхности частиц глин, то есть с испарением молекул воды из слоя рыхлосвязанной воды и частично прочносвязанной (диффузно-адсорбционный слой). Степень температур в 200 °С воздействует на образцы глин без изменения их структуры, то есть, те процессы, которые происходят на поверхности коллоидов (частиц) можно вернуть без критических изменений. Температурная обработка образцов глин до 200 °С выпаривает с поверхностей частиц пленку адсорбционно-связанной воды (диффузный слой). За счет отсутствия пленки воды энергетические центры «оголяются», происходит увеличение площади активной поверхности и для нейтрализации требуется большее количество молекул (катионов) из раствора (молекулы красителя метиленового голубого). В интервале температурной обработки с 400 до 600 °С происходит интенсивное уменьшение показателя адсорбции для образцов глин. Наибольшее уменьшение показателя наблюдается у бентонитовой глины (16 раз), средние значения для монтмориллонитовой глины (13 раз) и наименьшие для каолиновой (11 раз).

По результатам теоретических исследований были найдены температурные пики бентонита для максимальной активации процесса адсорбции красителем метиленовой голубой [29, 40, 44, 94]. При обработке в 105 °С емкость адсорбции составит 66,9 мг/г, однако монозамещенные формы алюминия и железа принимают значение адсорбционной емкости =89мг/г с обработкой в 200 °С.

Под воздействием более высоких температур свыше 400 °С изменение структурных связей сопровождается формированием жесткой кристаллической структуры, меняются свойства образцов, в том числе и способность глин со строением 2:1 к набуханию (бентонит, монтмориллонит), тем самым катионы из раствора не способны проникнуть в межплоскостное пространство, происходит резкое снижение показателя адсорбции глин. В результате воздействия температурами и повышения адсорбционной активности глин, в структуре происходят формирование прочных контактов между частицами и образование их в агрегаты. Набухающая способность за счет этого, исчезает для глин со структурой 2:1 (мон-

тмориллонит, бентонит). Молекулы красителя (МГ) теряют возможность проникать между слоями, и адсорбция этих глин снижается.

Однако, минеральный состав глин тоже необходимо учитывать. В результате термообработки глин не критичными для них температурами (до 300–350 °С) показатель адсорбции разный, что связано с минеральным составом глин. При температуре отжига более 600 °С на адсорбционные свойства глин минеральный состав оказывает незначительное влияние (рисунок 3.5), что обусловлено изменением структуры грунтов за счет спекания.

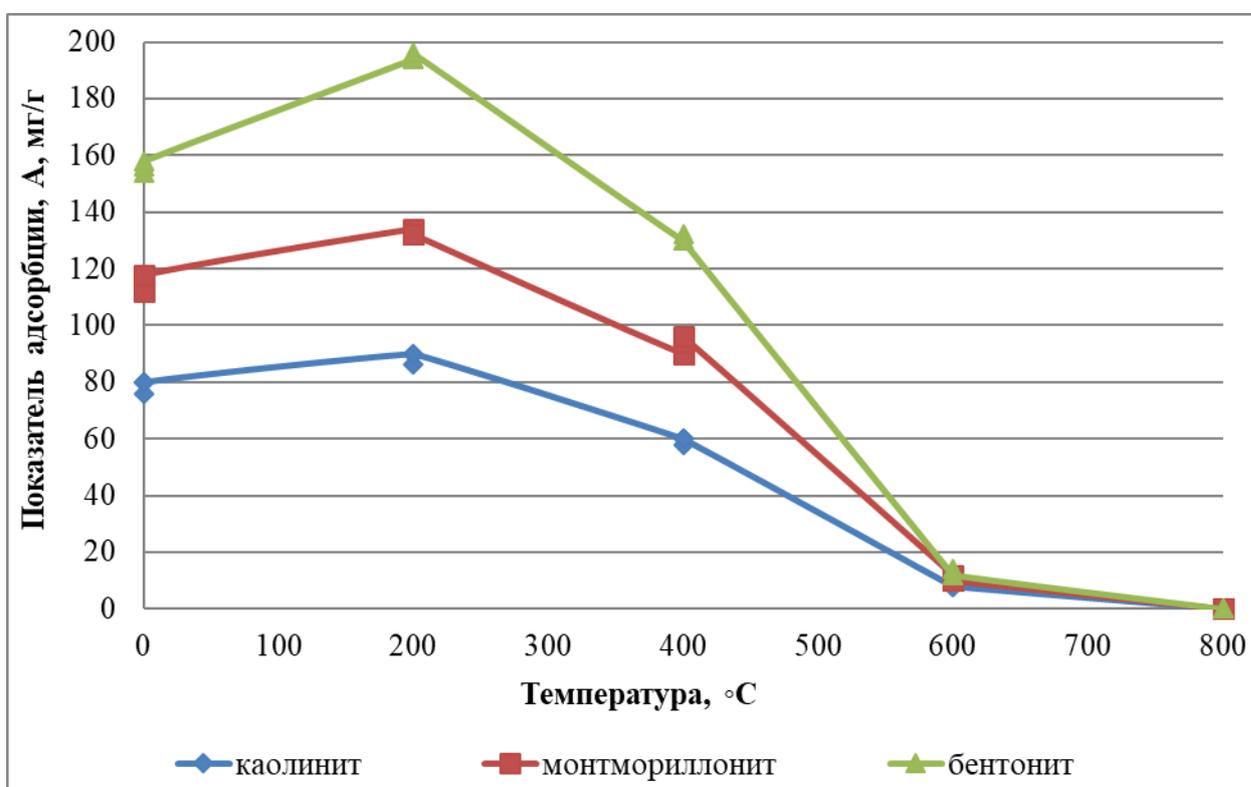


Рисунок 3.5 – Влияние минерального состава на адсорбцию глин

Таким образом, при температуре отжига глин до 400 °С на их адсорбцию не маловажную роль оказывает минеральный состав, а при температуре отжига 400 °С и выше глины теряют адсорбционные свойства за счет спекания и преобразования своей структуры.

Из рисунков 3.4 и 3.5 видно, что для всех образцов глин при температуре их обработки в 200 °С показатели адсорбции принимают наибольшие значения. По-

этому проведены дополнительные исследования в интервале температурного воздействия на глины от 40 до 220 °С. Результаты экспериментальных исследований представлены на рисунке 3.6.

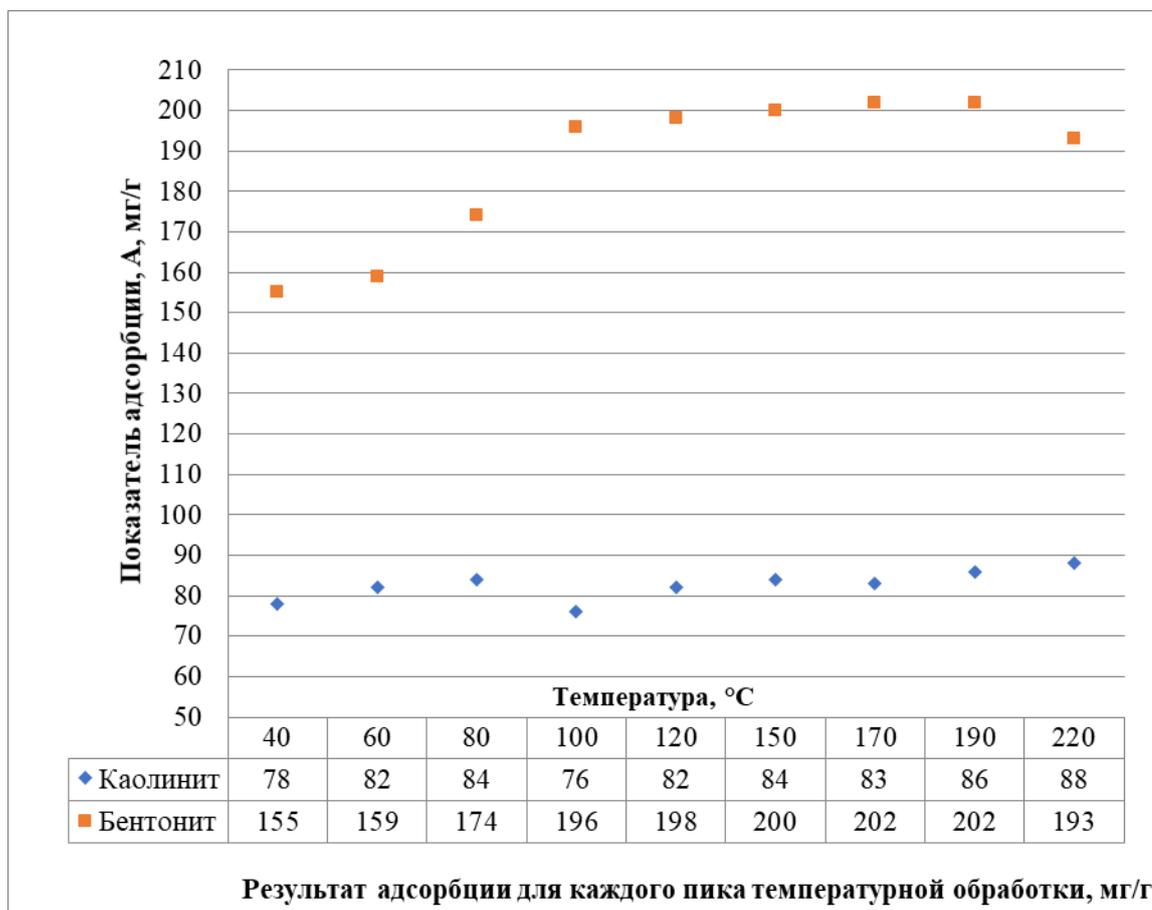


Рисунок 3.6 – Влияние температурной обработки (ось абсцисс) (с количественными результатами для каждой ступени температур) на изменение показателя адсорбции глин (ось ординат)

По результатам обработки полученных материалов (рисунок 3.6) установлено увеличение показателя адсорбции на 8 % при температуре обработки каолина до 80 °С. При обработке бентонитовой глины температурой до 100 °С ее адсорбционная активность увеличивается на 26 %, а при температуре обработки глины от 100 °С до 220 °С практически не изменяется. Выявленные закономерности связаны с энергетической активностью поверхностей глинистых частиц.

При нагревании глин температурой до 200 °С происходит изменение толщины пленки рыхло- и прочносвязанной вод, что влечет за собой увеличение площади активной поверхности, повышение энергии на поверхности частиц (потенциала) и, как следствие, увеличение адсорбционной активности каолиновой и

бентонитовой глины. Так, рыхлосвязанная вода удаляется с поверхности частиц каолина при температуре 75–106 °С, а монтмориллонита – 97–113 °С.

Удаление метиленового голубого (МГ) из водных растворов адсорбцией необработанной каолиновой глины описано в работе Mouni L. и др. [109]. Максимальная адсорбционная ёмкость составила 52,76 мг/г при $t=25$ °С, как указано выше, по полученным результатам адсорбционная ёмкость в данном исследовании в 1,5 раза выше, что указывает на более перспективное использование образцов каолиновой глины Челябинского месторождения данного исследования на производстве.

При десорбции каолиновой глины дистиллированной водой молекулы красителя остаются на поверхности коллоида, а значит, прочно «прилегают» к поверхности и удерживаются на поверхности частиц. Перспектива использования глин на производстве увеличивается. С ростом невысоких температур, от комнатной до 50 °С, несколько увеличиваются адсорбционные способности каолиновой глины. Однако стоит отметить, что такое поведение очевидно, поскольку при постепенном увеличении температуры вязкость раствора падает, что оказывает благоприятное воздействие на последующие стадии адсорбции, то есть внешнего переноса и диффузии адсорбата в твердом адсорбенте. Повышение характеристик адсорбции связано:

- с увеличением подвижности красителя за счет температур, что позволяет ему проникать в поры образца;
- улучшением химических взаимодействий между адсорбатом и поверхностными функциональными возможностями адсорбента;
- изменением химических потенциалов, коррелирующим с растворимостью частиц адсорбата.

Исследования десорбирования каолиновой глины дистиллированной водой показывают, что образцы глин способны удерживать метиленовый синий даже после четырех опытных «промывок».

Исходя из экспериментальных выводов, глины с воздействием малых температур нагрева можно считать эффективными для удаления метиленового голу-

бого из водных растворов и, кроме того, возможно их использование в качестве альтернативы дорогостоящим коммерческим адсорбентам.

Таким образом, энергетический потенциал поверхности частиц, а значит, и их адсорбционная активность, контролируются толщиной пленки связанной воды на поверхности частиц.

Для подтверждения данного вывода проведены исследования адсорбционной активности глин, насыщенных парами воды.

3.2.2. Глины, насыщенные парами воды

Изучение изменения адсорбционных свойств глин не ограничивается одним воздействием температурами, воздействие парами воды позволяет изучить более детально максимальную (предельную) влагоемкость глинистых грунтов, получить наиболее достоверную информацию по изучению вопроса процесса адсорбции и исследовать воздействие температур от относительной влажности хранения образцов.

В результате воздействия температурами и дальнейшим насыщением водяным паром (относительная влажность воздуха $\varphi=82\%$) остаточный заряд на поверхностях частиц нейтрализуется путем притяжения молекул воды из воздуха. Чем выше относительная влажность воздуха, тем ниже значения показателя адсорбции. Для глин со строением 2:1 (бентонит, монтмориллонит) характерно явление набухания при промачивании. Суть процесса набухания глинистых грунтов состоит в проникновении молекул воды между структурными слоями и их раздвижении, за счет этого процесса происходит увеличение объема и размера элементов. Показатель удельной площади поверхности при этом снижается (Глава 2). Таким образом, образцы глин с полным насыщением водяным паром менее адсорбционно активны по сравнению с образцами глин с частичным насыщением.

За счет неполного насыщения водяными парами, с предварительной температурной обработкой, частично молекулы воды садятся на свободные энергетически активные места на поверхностях частиц, оставляя вакантные места для адсорбирования молекул красителя метиленовой голубой. Следовательно, образцы с

неполным насыщением водяными парами принимают более высокие показатели адсорбции глин.

В ходе проведенного эксперимента установлено влияние температурной обработки на показатели адсорбции глин в воздушно-сухом состоянии, описанное в предыдущем подразделе. В то же время проведено исследование, которое позволило выявить не только влияние повышающихся температур на изменение адсорбционных свойств глин, но и влияние молекул воды термически обработанных образцов глин на показатели адсорбции. Результаты представлены на рисунке 3.7 в виде графиков изменения показателя адсорбции от повышающейся температуры и насыщения H_2O .

Эксперимент по определению максимальной влагоемкости изучаемых глин от увеличения температур определялся в химической лаборатории ПГНИУ кафедры физической химии по методике ГОСТ 21283-93 (ГОСТ 21283-93, 1995) [18]. Полученные результаты при помощи математической обработки приведены в таблице 3.2 и в общем графике по всем исследуемым глинам (рисунок 3.7).

Таблица 3.2 – Результаты исследуемых глин с термообработкой и насыщением парами воды

Объект и температура	Вес образца, г	Концентрация метиленового голубого $мг/см^3$	Количество красителя, мг	Результат, мг/г
1	2	3	4	5
Каолинит отмученый без катионов с насыщением парами воды	0,15	3	3,0	60
	0,15	3	2,8	56
	0,15	3	2,9	58
Монтмориллонит отмученый без катионов с насыщением парами воды	0,15	3	4,0	80
	0,15	3	3,9	78
	0,153	3	4,1	82
Бентонит отмученый без катионов с насыщением парами воды	0,15	3	5,0	100
	0,15	3	4,8	96

Продолжение таблицы 3.2

1	2	3	4	5
	0,15	3	4,9	98
Каолинит с термообработкой в 200 °С и насыщением парами воды	0,15	3	3,0	60,0
	0,15	3	3,2	64,0
	0,15	3	3,1	62,0
Монтмориллонит с термообработкой в 200 °С и насыщением парами воды	0,15	3	4,5	90,0
	0,15	3	4,6	92,0
	0,15	3	4,5	90,0
Бентонит с термообработкой в 200 °С и насыщением парами воды	0,15	3	5,7	114,0
	0,15	3	6,0	120,0
	0,15	3	5,8	116,0
Каолинит с термообработкой 400 °С и насыщением парами воды	0,15	3	2,0	40,0
	0,15	3	2,1	42,0
	0,15	3	2,0	40,0
Монтмориллонит с термообработкой 400 °С и насыщением парами воды	0,15	3	3,5	70,0
	0,15	3	3,5	70,0
	0,15	3	3,6	72,0
Бентонит с термообработкой 400 °С и насыщением парами воды	0,15	3	5,5	110,0
	0,15	3	5,6	112,0
	0,15	3	5,4	108,0
Каолинит с термообработкой в 600 °С и насыщением парами воды	0,15	3	0,2	4,0
	0,15	3	0,2	4,0
	0,15	3	0,2	4,0
Монтмориллонит с термообработкой в 600 °С и насыщением парами воды	0,15	3	0,3	6,0
	0,15	3	0,3	6,0
	0,15	3	0,2	4,0
Бентонит с термообработкой в 600 °С и насыщением парами воды	0,15	3	0,4	8,0
	0,15	3	0,4	8,0
	0,15	3	0,4	8,0
Каолинит с термообработкой в 800 °С и насыщением парами воды	0,15	3	-	-
	0,15	3	-	-
	0,15	3	-	-
Монтмориллонит с термообработкой в 800 °С и насыщением парами воды	0,15	3	-	-
	0,15	3	-	-
	0,15	3	-	-

Окончание таблицы 3.2

Бентонит с термообработкой в 800°С и насыщением парами воды	0,15	3	-	-
	0,15	3	-	-
	0,15	3	-	-

В таблице приведены результаты эксперимента на определение адсорбционного показателя исследуемых глин (каолин, бентонит, монтмориллонит), при хранении образцов с относительной влажностью воздуха $\varphi = 82\%$. Таблица составлена аналогично таблице с результатами без насыщения парами воды.

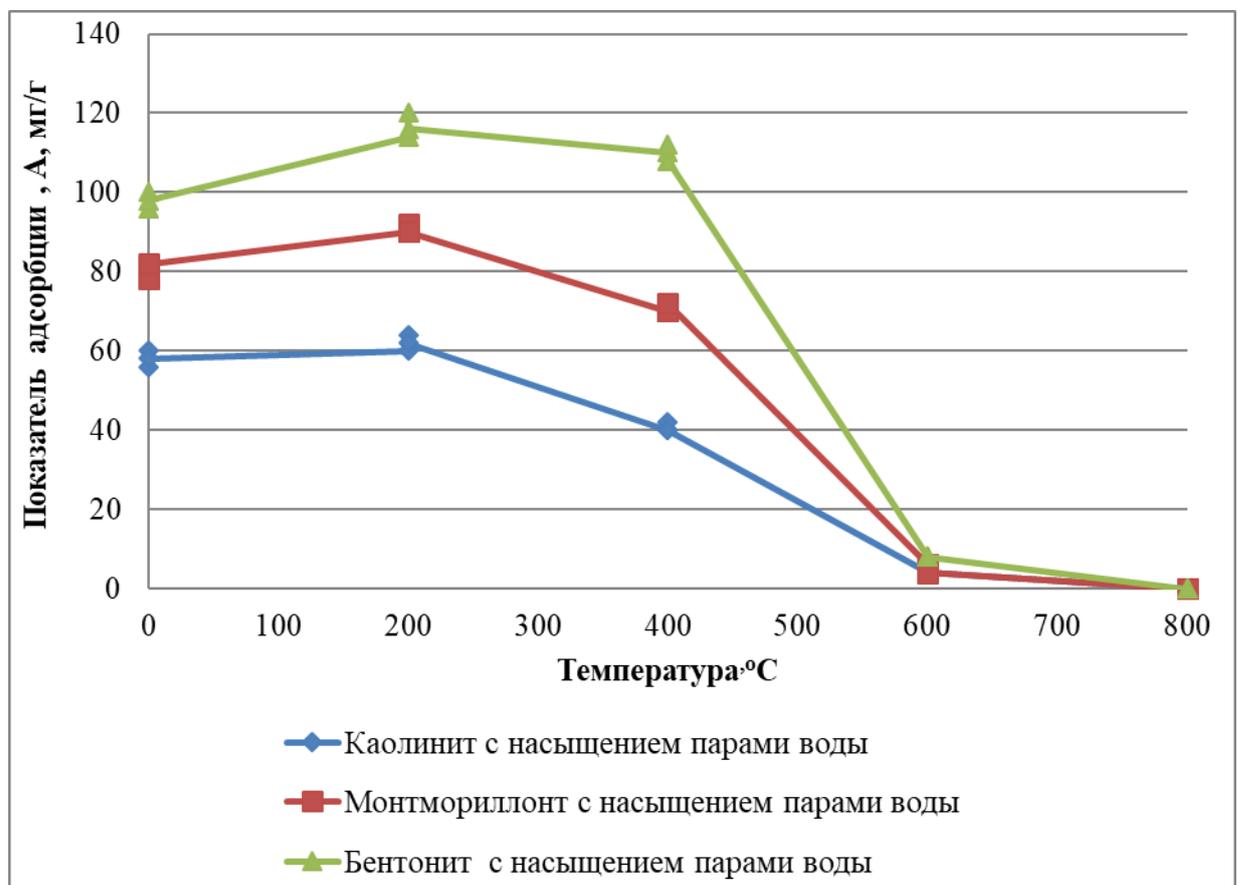


Рисунок 3.7 – График изменения показателя адсорбции исследуемых глин с термической обработкой до 800°С, насыщенных парами воды ($\varphi = 82\%$)

Установлено влияние степени насыщения глин парами воды, на их адсорбционную активность. Воздействие температурами до 400 °С и хранение образцов при относительной влажности 30 % принимают наибольшие показатели адсорбции. Это связано с энергией на поверхности частиц. Так как при неполном насы-

щении молекулами воды, как при хранении образцов с влажностью 82 %, компенсация отрицательного заряда произведена не полностью и активные центры на поверхности частиц свободны по отношению к молекулам красителя метиленовой голубой (МГ). За счет этого показатели адсорбции для образцов в воздушно-сухом состоянии ($\varphi = 30\%$) выше, чем для образцов, насыщенных парами воды ($\varphi = 82\%$).

Интерпретация данных показала, что для всех исследуемых глин адсорбционная активность снижается в диапазоне температур $0 \div 600\text{ }^\circ\text{C}$. Адсорбция при температуре в $200\text{ }^\circ\text{C}$ принимает наибольшие значения.

Минеральный состав глин, при прочих равных условиях [19], оказывает значительное влияние на адсорбционную активность глин. Максимальной адсорбцией обладают бентонитовые глины, минимальной – каолиновые, а монтмориллонитовые занимают промежуточное положение. Адсорбционные и катионообменные свойства бентонитовой и монтмориллонитовой глин зависят от содержания в них порообразующего минерала монтмориллонит. Так, в бентонитовой глине содержание минерала монтмориллонит составляет 81,1 %, а в монтмориллонитовой глине 75 %. Поэтому в бентонитовой глине показатель адсорбции выше, чем в монтмориллонитовой.

Для оценки влияния толщины пленки связанной воды на поверхности структурных элементов глин на их адсорбцию по метиленовому голубому проведено сопоставление данных адсорбции глин с относительной влажностью воздуха $\varphi = 30$ и 82% . Результаты приведены на рисунке 3.8.

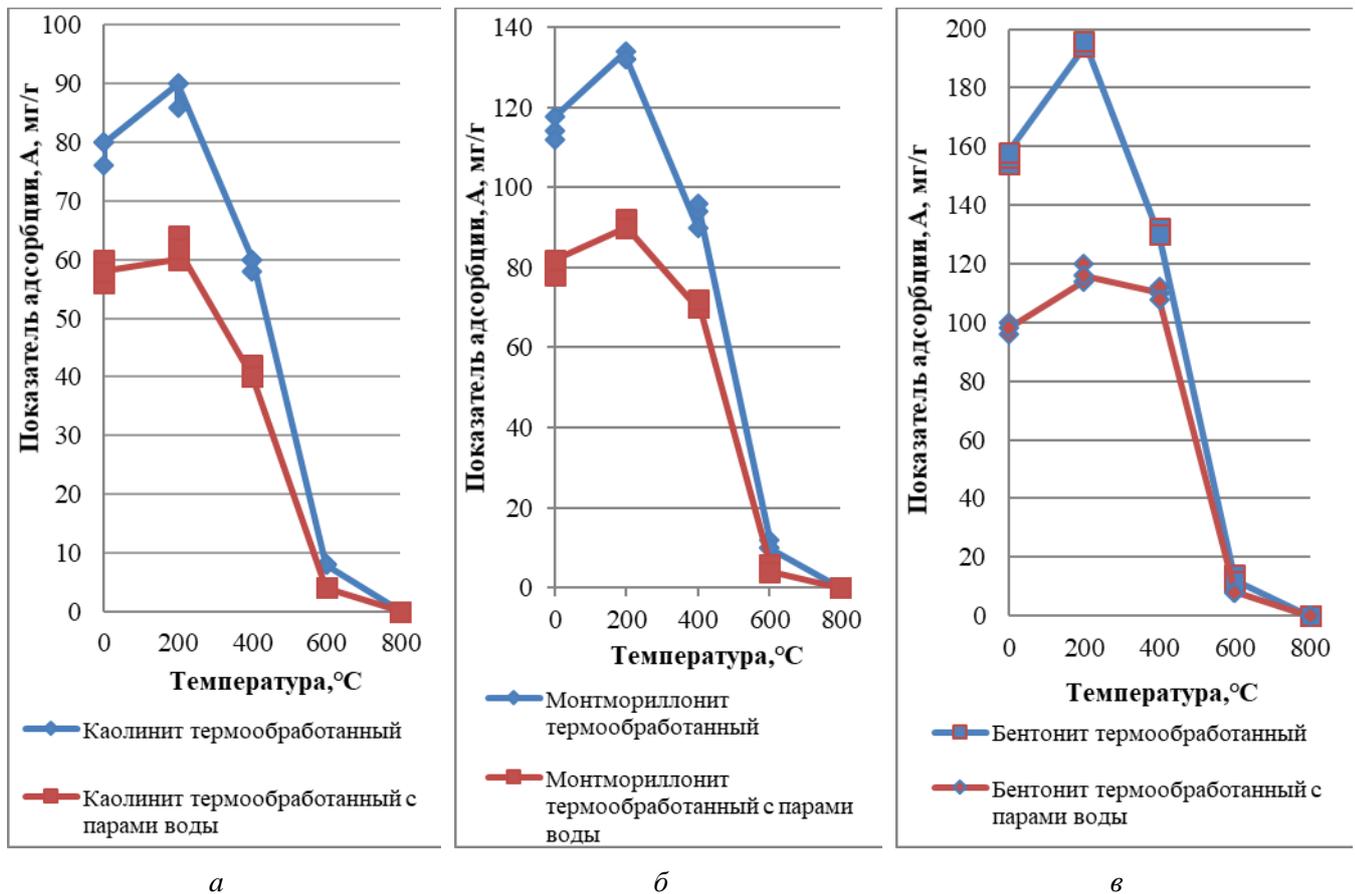


Рисунок 3.8 – Графики изменения показателя адсорбции каолиновой (а), монтмориллонитовой (б) и бентонитовой (в)

На графиках синей кривой показаны результаты глин с температурной обработкой до 800 °C в воздушно-сухом состоянии ($\varphi = 30\%$), красная кривая показывает результаты с температурной обработкой до 800 °C с насыщением водяными парами $\varphi = 82\%$.

Из графиков зависимости (рисунок 3.8) сравнения результатов показателей адсорбции исследуемых глин с разной влажностью хранения образцов можно сделать вывод, что при увеличении влажности воздуха происходит постепенное снижение показателя адсорбции для всех исследуемых глин, как было сказано ранее. Снижение показателей происходит в следующей последовательности: каолиновая глина (снижение на 25%), монтмориллонитовая и бентонитовая глины (снижение на 35%).

Снижение адсорбционной активности происходит за счет компенсации электроотрицательного заряда глинистых частиц молекулами воды из атмосферного воздуха, энергетические центры заполнены молекулами воды. Этот процесс

приводит к снижению энергетического потенциала на поверхности частиц. Полученные результаты эксперимента не противоречат заключениям других исследований, выполненных ранее [25].

Таким образом, адсорбционная активность термически обработанных глин контролируется их структурой, минеральным и поровым составом.

Показатель удельной поверхности частиц зависит от процентного содержания глинистой фракции в образцах, за счет данного факта изменяется показатель адсорбции. Чем выше содержание глинистой фракции, тем выше удельная поверхность. Также изменение постоянного и переменного заряда на границе раздела фаз «твердая поверхность – вода» и «твердая поверхность – воздух» влияет на величину адсорбции веществ, в особенности это проявляется в адсорбции молекул воды и катионов на поверхности минералов. Адсорбироваться на отрицательно заряженной поверхности глинистых частиц могут и органические ионы. Это положено в основу определения адсорбционной емкости глин с помощью катионных красителей. Исследования показывают, что адсорбция грунтами красителей происходит преимущественно по ионообменному механизму: органические катионы вытесняют и замещают не только катионы внешней поверхности сорбента, но и внутренней – в межпакетных промежутках [6, 77, 85, 94, 114], также адсорбция происходит в результате притяжения молекул красителя силами Ван-дер-Ваальса или хемосорбции (водородная связь) с поверхностью решетки алюмосиликата. [27, 68, 116].

Адсорбционные свойства глинистых грунтов широко используются в различных областях, таких как бумажная и нефтеперерабатывающая промышленности, медицина и других отраслях. Для формирования заданных свойств глин их активируют кислотами, щелочами, ультрафиолетом, термообработкой и др. способами. Вопросы влияния насыщения глин катионными растворами на формирование адсорбционных свойств изучены недостаточно полно.

Глава 4. ФОРМИРОВАНИЕ АДсорбционных свойств глин, подверженных термической и химической активации

4.1. Методика исследования

В методическом плане работа выполнялась следующим образом: первоначально взвеси грунта массой приблизительно по 4 грамма каждая подвергались предварительному отжигу (термообработке) на 200, 400, 600, 800 °С. Образцы были подготовлены по методике *Схемы 1*, описанной в Главе 2. Затем термообработанная глина насыщалась парами воды при относительной влажности воздуха $\varphi = 30\%$ (*схемы опыта 3, 4, 5*) и $\varphi = 82\%$ (*схема 6, 7, 8*), а затем катионными растворами солей KCl , $CaCl_2$ и $FeCl_3$. Насыщение образцов производилось растворами солей с концентрацией 0,1 н (моль-экв/л) и выдерживалось в течение 3 суток (рисунок 4.1), затем образцы отфильтровывались и хранились аналогично термоактивированным образцам. Количество образцов составило 45 штук с влажностью $\varphi = 30\%$ и 45 штук с влажностью $\varphi = 82\%$ для трех исследуемых глин.



Рисунок 4.1 – Насыщение образцов глин катионными растворами и их фильтрация в лабораторных условиях

После этого образцы глин подвергались испытаниям на адсорбционные свойства по метиленовому голубому (МГ) по схемам, приведенным в таблице 4.1. Для каждого подготовленного образца глин было проведено по 3 эксперимента.

Таблица 4.1 – Схемы испытания глин на адсорбционные свойства по метиленовому голубому

Схема опыта	Термообработка	Глина насыщенная				
		воздушно-сухая (φ= 30%)	парами H ₂ O (φ= 82%)	катионный раствор KCl	катионный раствор CaCl ₂	катионный раствор FeCl ₃
1	+	+				
2	+		+			
3	+	+		+		
4	+	+			+	
5	+	+				+
6	+		+	+		
7	+		+		+	
8	+		+			+

4.2. Совместное влияние термической и химической обработки глин на их адсорбционную активность

Каолинит имеет слоистую структуру 1:1, состоящую из тетраэдрического листа SiO₄ и октаэдрического листа с Al³⁺ в качестве октаэдрического катиона. За счет небольшого суммарного отрицательного заряда на сломанных краях кристаллов каолинита на «свежих» сколах появляются места для процессов адсорбционного взаимодействия катионов из внешнего раствора [85].

Молекулы воды обычно лежат между двумя непрерывными слоями, которые могут вызывать различия в симметричной характеристике структуры предельного слоя [77, 94]. Несмотря на это, на поверхностях имеются реакционно-способные гидроксильные группы, которые могут быть преобразованы некоторыми органическими соединениями для повышения адсорбции ионов тяжелых металлов [80, 85].

Бентонит представляет собой слоисто-силикатный адсорбент алюминия, в основном состоящий из монтмориллонита. Это своего рода осадочная порода, состоящая в основном из глин, с типичной структурой слоя 2: 1 (смектиты) и высокой концентрацией ионов N^{a+} , Ca^{2+} и Li^+ , расположенных между слоями. Обеспечивают превосходную катионную адсорбционную способность благодаря значительной площади поверхности, с типичной структурой слоя 2: 1 и высокой концентрацией ионов Li^+ , расположенных между слоями [85].

Монтмориллонитовые глины способны иммобилизовать молекулы H_2O между листами, что приводит к значительному расширению. Наличие обычных примесей, таких как слюда, кварц, полевой шпат, кальцит и органические вещества, отрицательно влияет на катионообменную емкость (СЕС - cation exchange capacity) и термостабильность глин [66, 70, 73]. Для получения необходимых и достаточных физических и химических характеристик (термическая стабильность и механические характеристики) необходима очистка бентонита путем отмучивания [85].

Монтмориллониты являются уникальными смектитовыми глинами, и они широко распространены в естественной среде. Монтмориллонит довольно нежный слоистый силикат. Он состоит из пластинчатых частиц со средним диаметром около 1 мкм. Он также состоит из трех слоев: один октаэдрический слой алюминия в центре, окруженный двумя тетраэдрическими слоями кремнезема. Взаимодействия, которые имеют место между листами, обычно происходят через -ОН группы в октаэдрическом слое и конце тетраэдрического слоя. Монтмориллонит также является разновидностью набухающей глины из-за расширения решетки, вызванного полярными молекулами, включая воду [85].

В целях повышения адсорбционной способности сырых (природных) глинистых минералов в последние несколько десятилетий использовались различные методы модификации. Различные методы преобразования могут эффективно удалять не только молекулы катионов солей, но и различные тяжелые металлы. Многие сравнительные исследования показали, что модификация может эффективно увеличить адсорбционную способность глинистых материалов. В данном исследовании представлены результаты по улучшению адсорбционных характеристик

путем воздействия температурой и соляными растворами разной валентности с использованием глинистых минералов в последние годы (2017–2021 гг.) и выделены важные результаты исследований механизмов адсорбции.

Выявлены преимущества использования преобразованных глин на производстве, в очистке сточных и промышленных вод от ионов меди (Cu^{2+}), хрома (Cr^{3+}) и железа (Fe^{3+}). При помощи включения монтмориллонит-иллитовой глины в производство увеличивается эффективность адсорбирования различных жиров и нефтепродуктов приблизительно в 2 раза, эффективность адсорбирования ионов Fe^{3+} возрастает до 98 %.

Катионные растворы солей эффективно используются на производстве в качестве нейтрализации жесткости, которая затрудняет эксплуатацию за счет выпадения накипи не только в бытовых условиях, но и на производстве, в результате чего происходит затруднение работы и поломка оборудования. [9,11,29]. На практике и производстве зачастую используют хлорное железо для запуска процесса коагуляции (выпадении осадка и труднорастворимых примесей) в промышленных и сточных водах [11]. В процессе гидролиза образуется слаборастворимое соединение (гидроксид железа), которое образуется в виде выпадения осадка (хлопья). При образовании происходит захват и объединение органических и неорганических примесей. Такой осадок достаточно легко удалить, их плотность составляет около 1001-1100 г/л при размере 0,5-3,1 миллиметр. Кроме этого они имеют достаточно хорошую адсорбционную активность. В структуре полученных осадков присутствуют различные взвешенные вещества (органика, микроорганизмы и др.). Хлорное железо хорошо воздействует на разложение шлама. Одним из его преимуществ является низкие затраты, для очищения 1 м³ его требуется всего 30 г. Благоприятное воздействие использования хлоридного железа на практике выражается в снижении примесей растворимых (на 25 %) и нерастворимых (на 95 %).

Применение хлорного железа в строительстве увеличивает процесс схватывания портландцемента, повышает прочность бетона. Данный продукт используется и в других сферах деятельности:

- осветление воды в системах водоподготовки;

- удаляется масло из стоков промышленных производств;
- очищение сточных вод от соединений хрома (кожевенно-меховые предприятия);
- умягчение питьевой воды.

В химической лаборатории **хлорид кальция** применяется в качестве наполнителя для осушающих трубок, также называемых хлоркальциевыми, предназначенных для изоляции веществ в сосуде от водяных паров атмосферы и для осушки газов. В первом случае такая трубка прямая или согнута под углом 90 градусов и имеет один шарообразный участок, во втором она согнута в виде буквы U и имеет два шарообразных участка.

Хлорид кальция также применяют для получения металлического кальция, для осушки и **понижения точки росы** технологического и импульсного газа:

- на газораспределительных станциях, компрессорных станциях магистральных газопроводов;
- на автогазонаполнительных компрессорных станциях;
- на объектах газодобычи при подготовке газа к транспортировке.

Кроме того, он применяется в следующих областях:

- в смягчении говядины и баранины (снижение затрат на заморозку, хранение и погрузку);
- в консервировании овощей и фруктов (хранение яблок с пропиткой 8 % раствором).
- как ускоритель схватывания цемента;
- для обеспыливания гравийных дорог;
- как противогололёдное средство;
- как отвердитель в продуктах питания (загуститель для получения низкокалорийных желе);
- в молочной промышленности при производстве ферментированных молочных продуктов, играет большую роль в формировании сгустка. Добавление хлористого кальция ведёт к увеличению выхода конечного продукта, а также улучшает его свойства;

- в медицине;
- в регулировании жёсткости воды при производстве слабоалкогольных и безалкогольных напитков;
- в изготовлении хлеба (консервант);
- при транспортировке замороженных грузов морем – для избежания замерзания воды в дренажной системе;
- для приготовления жидкости глушения при проведении ремонта на нефтяных и газовых скважинах.

Особенно вредна жесткость воды для промышленного водоснабжения. В котлах и трубопроводах образуется слой накипи. Это уменьшает теплопередачу, ведет к перерасходу топлива, затрудняет циркуляцию горячей воды, может вызвать аварию. Соли жесткости отрицательно сказываются на строительных объектах, создают условия для коррозии цементного камня.

Таким образом, обработка температурами (без изменения структуры до 200–300 °С), механическая, ультрафиолетовая обработка, кислотная и ИК-обработка считаются наиболее эффективными [2, 6, 8, 14, 16].

В результате изучения и сбора необходимой информации по вопросу определения характеристик грунтов обнаружена недостаточно изученная тематика воздействия совместно температур и химических растворов. Как правило, большинство ученых изучают одно воздействие техногенной нагрузки, то есть воздействие только температур или только вертикального давления, следовательно, теоретических и практических исследований в данной области недостаточно.

Для изучения влияния катионов на формирование рыхло- и прочносвязанных вод коллоида был проведен эксперимент, который заключался в удалении (отжиге) определенного класса связанных вод и насыщении катионными растворами. Температурные пики составили 200, 400, 600, 800 °С. Температурный пик 200°С соответствует классу рыхло- и прочносвязанных вод, пик 600 °С соответствует классу вод поверхности кристаллита, пик 800 °С соответствует классу воды кристаллической решетки (ОН-групп), температурный пик 400 °С выбран как промежуточный, для установления границ адсорбционной активности глин [5],

тем самым устанавливая адсорбционную способность глинистых грунтов на каждом этапе формирования связанных вод.

4.2.1. Глины гигроскопической влажности

Изменение адсорбции глин, термически обработанных и насыщенных катионами KCl , $CaCl_2$, $FeCl_3$ и парами воды при относительной влажности воздуха $\varphi = 30\%$ (схемы опыта 3, 4, 5).

По результатам проведенного эксперимента построены графики зависимости изменения показателя адсорбции от термообработки. Графики – с насыщением катионными растворами в зависимости от относительной влажности воздуха 30 и 82 %, то есть с насыщением парами воды и без насыщения. На графиках также представлена кривая исходных термообработанных образцов глин без насыщения катионными растворами для наглядного представления разницы результатов.

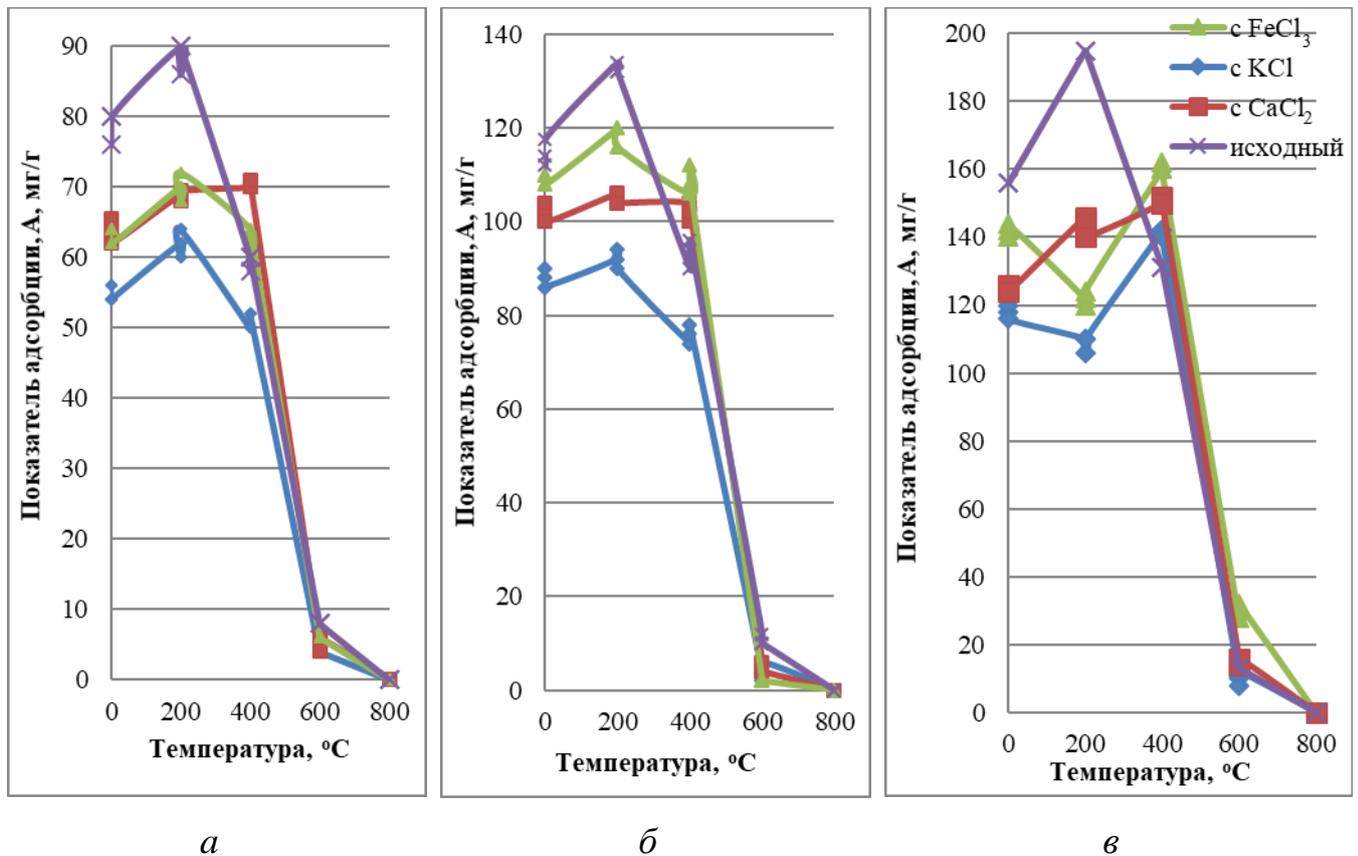


Рисунок 4.1 – Изменение адсорбции термически обработанных, насыщенных катионами KCl , $CaCl_2$, $FeCl_3$ при относительной влажности воздуха $\varphi = 30\%$ каолиновой (а), монтмориллонитовой (б) и бентонитовой глин (в)

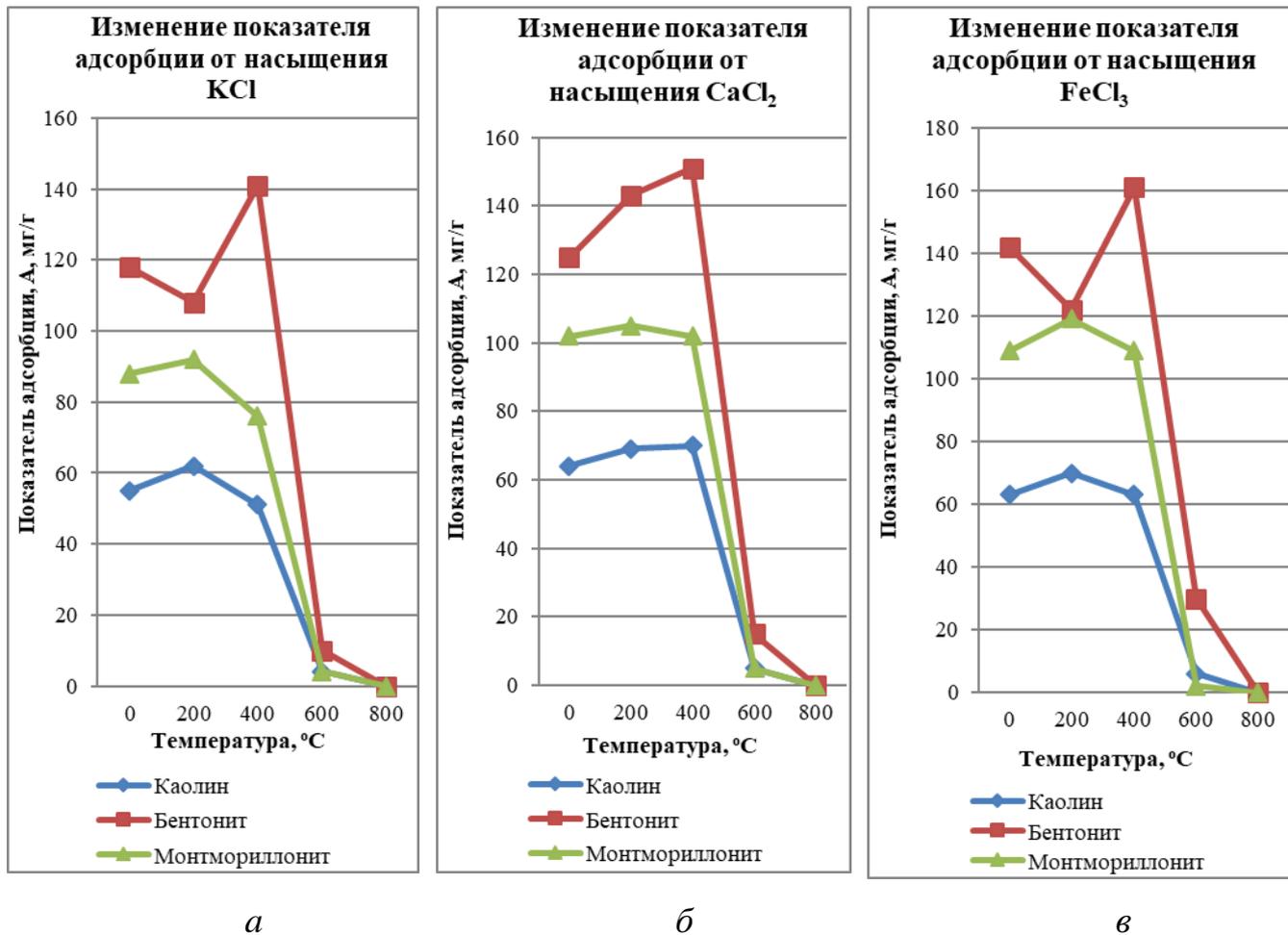


Рисунок 4.2 – Изменение адсорбции термически обработанных образцов глин при относительной влажности воздуха $\varphi = 30\%$ с химической обработкой катионными растворами KCl (а), CaCl₂ (б) и FeCl₃ (в), от повышающихся температур обработки

Из рисунков 4.1 и 4.2 видно, что для каолиновой и монтмориллонитовой глин максимальные значения адсорбции соответствуют термообработке в 200 °C и насыщению катионными растворами, а для бентонитовой глины – в 400 °C.

При насыщении термообработанных глин катионными растворами происходит уменьшение адсорбционной активности глин по сравнению с исходными термообработанными глинами за счет замещения катионов в структуре глинистых минералов.

По полученным результатам можно сделать вывод, что для каолиновой и монтмориллонитовой глины максимальные значения адсорбции соответствуют термообработке в 200 °C и насыщению катионными растворами, а для бентони-

товой глины – в 400 °С. Также адсорбционная активность глин увеличивается с ростом валентности катионных растворов, это связано с ионным радиусом. С ростом валентности катионов ионный радиус уменьшается, то есть «размеры иона» уменьшаются. Как указывают литературные источники [9, 12, 16, 23, 90], ионам с меньшими радиусами соответствует большая напряженность электрического поля вокруг иона. В результате этого ионы малых радиусов закрепляют молекулы растворителя в сольватной оболочке с большей прочностью и в большей степени укрепляют структуру жидкости, окружающей ион, что и приводит к меньшей подвижности малых ионов по сравнению с большими. Соответственно, ионы с меньшими радиусами характеризуются большей энергией сольватации (гидратации). Также увеличение адсорбции с увеличением валентности происходит за счет изоморфного замещения Al^{3+} на Fe^{3+} в катионном растворе хлорида железа и частично замещением Al^{3+} на Ca^{2+} в растворе хлорида кальция, железо за счет большей валентности и меньшего радиуса иона проникает в кристаллическую решетку с большей интенсивностью, тем самым повышая адсорбционную активность. Катионы K^+ имеют больший ионный радиус по сравнению с Fe^{3+} и Ca^{2+} и не способны к замещению в кристаллической решетке в нашем случае. Катионы калия при насыщении «обволакивают» поверхность глинистой частицы и не проникают в толщу кристаллита. Для бентонитовой глины при отжиге в 200 °С характерны максимальные значения адсорбции с насыщением катионным раствором хлорида кальция, это значит, что изоморфное замещение в кристаллической решетке бентонитовой глины Al^{3+} на Ca^{2+} происходит более интенсивно. Также существуют лиатропные ряды, или **ряды Гофмейстера**, которые свидетельствуют о том, что с увеличением валентности катионов изоморфное замещение растет: $K^+ < Ca^{2+} < Fe^{3+}$ [11].

В научных источниках по результатам эксперимента выявлено, что с увеличением энергии гидратации растет скорость ионного обмена. Сопоставляя материал с нашими результатами, можно сделать вывод, что с увеличением валентности происходят уменьшение ионного радиуса катионов (размеров) и рост энергии

гидратации (сольватации), тем самым увеличивается скорость процесса ионного обмена и, как результат, адсорбция [5, 6].

Сольватная оболочка – совокупность молекул растворителя, окружающих частицу.

В работе Mouni L. и др. [109] изучен процесс десорбции каолиновой алжирской глины, то есть удаления молекул красителя метиленовой голубой при помощи взбалтывания и промывки дистиллированной водой. Влияние ионной силы (насыщения катионным раствором) было изучено путем добавления NaCl с различной концентрацией в диапазоне от 0,01 до 0,50 моль/л. Увеличение ионной силы или концентрации привело к снижению удаления молекул красителя метиленовой голубой с природных необработанных образцов каолиновой глины. Присутствие соли (NaCl) в растворе могло ограничить электростатическое взаимодействие между противоположными зарядами на поверхности твердого сорбента (частицы) и молекулами красителя, и, как следствие, это привело к уменьшению адсорбированного количества с увеличением концентрации NaCl (процесс высаливания). Этот факт согласуется с выводами данной работы. При обработке глин солями происходит обволакивание частиц катионами (K^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} в данной работе) и снижается процесс адсорбирования, то есть молекул красителя требуется меньше для нейтрализации заряда. Исходя из данных (таблица 4.2), по всем исследуемым глинам исходные образцы без химической обработки катионными растворами имеют показатели адсорбции выше, чем с насыщением. Данный факт подтверждает вышеизложенное, происходит изоморфное замещение, а также компенсация отрицательного заряда катионами из раствора.

Таблица 4.2 – Общие результаты показателей адсорбции исследуемых глин по метиленовому голубому с обработкой температурой и катионными растворами

Каолиновая глина				
Тип обработки	Показатель адсорбции, мг/г			
	без насыщения (среднее значение из 3-х испытаний), мг/г	Катионный раствор KCl,	Катионный раствор CaCl₂	Катионный раствор FeCl₃
Каолинит исходный	79	56	65,6	64
		54	64	64
		54	62	62
Каолинит с обработкой 200 °С	89	62	69	70
		60	68	68
		64	69,5	72
Каолинит с обработкой 400 °С	60	50	70	64
		50	70	60
		52	71	63,6
Каолинит с обработкой 600 °С	8	4	6	6
		4	4	6
		4	6	6
Каолинит с обработкой 800 °С	0	0	0	0
		0	0	0
		0	0	0
Монтмориллонитовая глина				
	без насыщения (среднее значение из 3-х испытаний)	Катионный раствор KCl	Катионный раствор CaCl₂	Катионный раствор FeCl₃
Монтмориллонит исходный	115	90	102	110
		88	104	110
		86	100	108

Окончание таблицы 4.2

Монтмориллонит с обработкой 200 °С	132	92	106	120
		94	104	120
		90	104	116
Монтмориллонит с обработкой 400 °С	94	74	104	106
		76	100	112
		78	102	108
Монтмориллонит с обработкой 600 °С	11	4	6	2
		2	4	2
		6	4	2
Монтмориллонит с обработкой 800 °С	0	0	0	0
		0	0	0
		0	0	0
Бентонитовая глина				
	без насыщения (среднее значение из 3-х испытаний)	Катионный раствор KCl	Катионный раствор CaCl₂	Катионный раствор FeCl₃
Бентонит с обработкой исходный	156	118	126	142
		120	126	140
		116	124	144
Бентонит с обработкой 200 °С	195	110	146	122
		106	144	120
		110	140	124
Бентонит с обработкой 400 °С	131	142	150	160
		142	152	162
		140	150	160
Бентонит с обработкой 600 °С	13	10	16	28
		8	14	30
		12	16	32
Бентонит с обработкой 800 °С	0	0	0	0
		0	0	0
		0	0	0

Для более детального рассмотрения влияния катионных растворов были построены графики зависимости изменения адсорбции от увеличения валентности катионного раствора (рисунок 4.3-4.6).

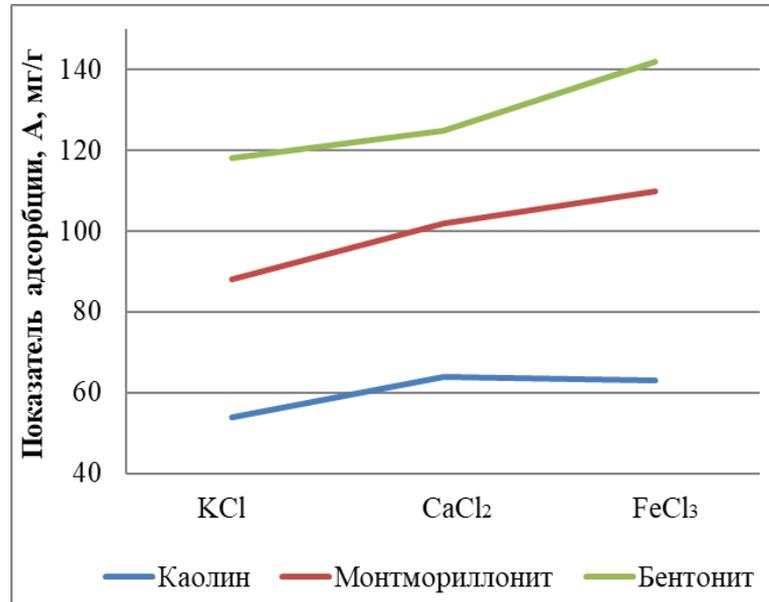


Рисунок 4.3 – Зависимость адсорбционной активности от увеличения валентности катионного (соляного) раствора исследуемых глин в воздушно-сухом состоянии без температурной обработки

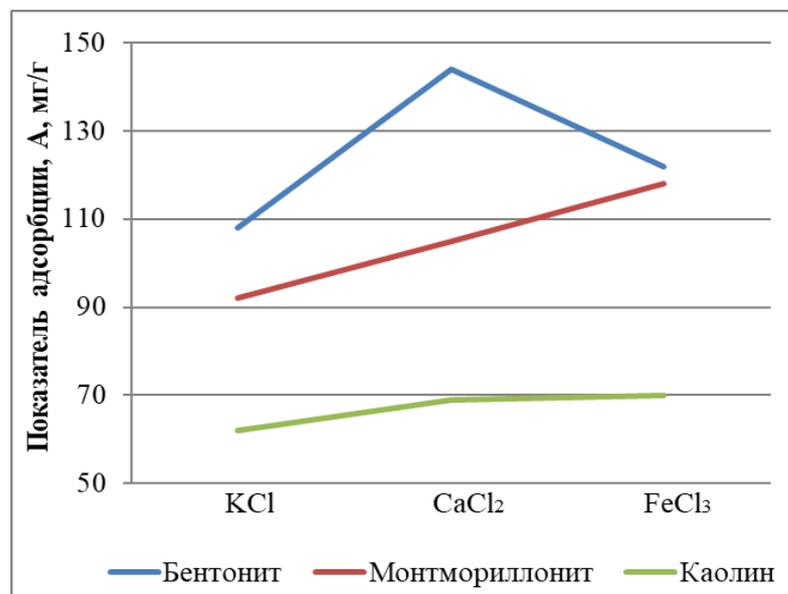


Рисунок 4.4 – Зависимость адсорбционной активности от увеличения валентности катионного (соляного) раствора исследуемых глин класса рыхлосвязанной и прочносвязанной воды коллоида с показателями адсорбции (мг/г) (обработка температурой 200 °С)

При удалении слоя рыхло- и прочносвязанных вод $t=200\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит освобождение вакантных мест на поверхности глинистой частицы, количество зарядовых дефектов (электронно-дырочные центры) увеличивается, тем самым повышая адсорбционную активность, некомпенсированный отрицательный заряд на поверхности коллоида компенсируется за счет катионов из красителя МГ, а значит, требуется больше объема красителя. Но за счет насыщения образцов исследуемых глин катионными растворами происходит его частичная компенсация, поэтому для образцов с химической обработкой результат адсорбции снижается.

Наблюдается общая тенденция увеличения адсорбции с увеличением валентности катионного раствора. Это связано с зарядовым дефектом (электронно-дырочными центрами) на поверхности глинистой частицы. То есть, чем больше зарядовых дефектов, тем большее количество катионов требуется для компенсации отрицательного заряда. По литературным источникам, с увеличением валентности катиона, уменьшается количество катионов для нейтрализации заряда. Следовательно, катионы калия занимают все вакантные места (электронно-дырочные центры), а значит, требуется больше катионов K^+ , чем Ca^{2+} Fe^{3+} . Однако адсорбция для термообработанной бентонитовой глины при насыщении соляным раствором хлорида железа (FeCl_3) меньше, чем при насыщении раствором хлорида кальция (CaCl_2). Данное явление объясняется большей интенсивностью изоморфного замещения в кристаллической решетке Al^{3+} на Ca^{2+} , чем Fe^{3+} [9].

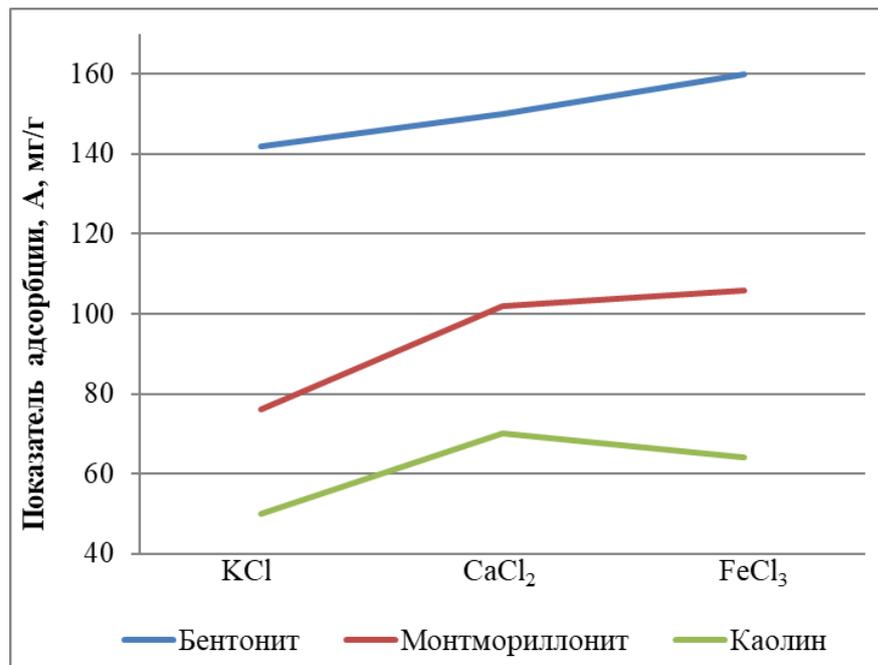


Рисунок 4.5 – Зависимость адсорбционной активности от увеличения валентности катионного (соляного) раствора исследуемых глин показателями адсорбции (мг/г) (обработка температурой 400 °С)

Проведен анализ температурного пика в 400 °С, который был взят как промежуточный (рисунок 4.5). Выявлено, что для данного температурного пика адсорбционная активность глин растет с увеличением валентности. Однако адсорбция для каолиновой глины при насыщении соляным раствором FeCl₃ снижается.

Анализируя полученные данные эксперимента, наблюдаем последовательное увеличение показателя адсорбции, что не противоречит источникам.

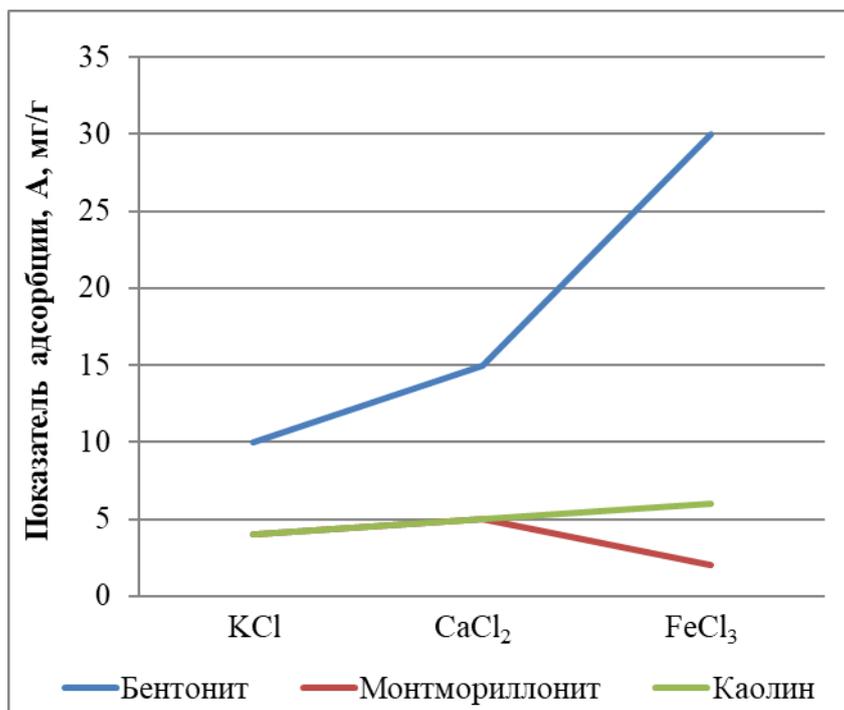


Рисунок 4.6 – Зависимость адсорбционной активности от увеличения валентности катионного (соляного) раствора исследуемых глин класса вод поверхности кристаллита с показателями адсорбции (мг/г) (обработка температурой 600 °С)

В ходе эксперимента был установлен температурный пик, равный 600 °С, который соответствует классу вод поверхности кристаллита (рисунок 4.6), при этом адсорбционная активность глинистых грунтов резко снижается и при температуре 800 °С отсутствует. У данного пика температур для бентонита и каолинита установлен рост показателей адсорбции, для монтмориллонита данную закономерность установить не удалось.

Таким образом, в результате эксперимента установлено, что насыщение катионными растворами оказывает влияние на адсорбционную активность глин, адсорбция увеличивается с ростом валентности катионных растворов.

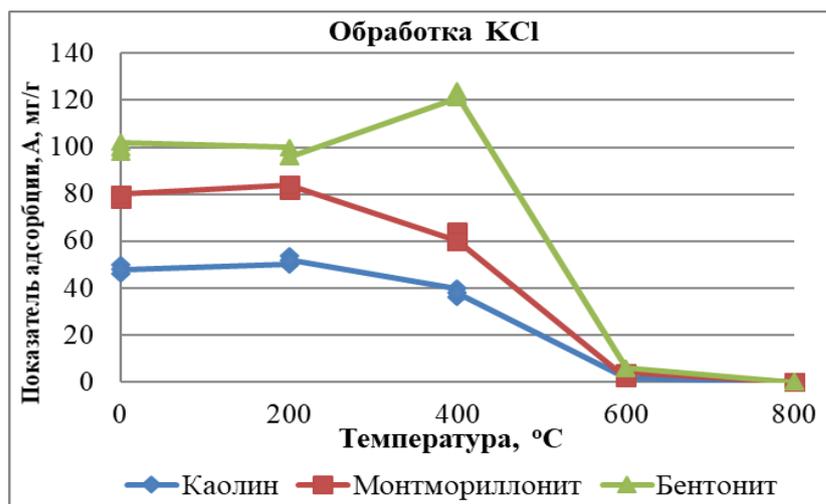
4.2.2. Глины, насыщенные парами воды

По результатам проведенного эксперимента с насыщением термообработанных и исходных глин катионами удалось установить влияние температурной обработки на показатели адсорбции глин в воздушно-сухом состоянии, а также доказать влияние катионных растворов на формирование адсорбционных свойств

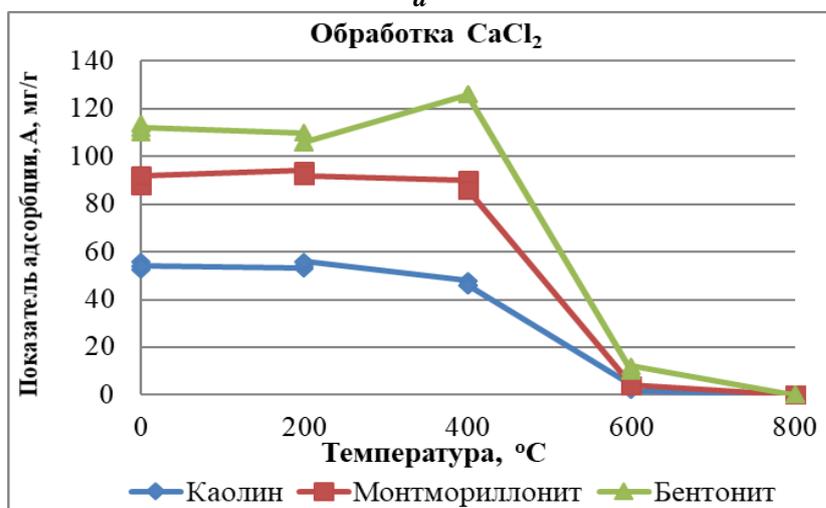
глинистых грунтов, описанное в предыдущем подразделе. Для последующего изучения адсорбционных свойств было проведено исследование, которое позволило выявить не только влияние повышающихся температур, катионных растворов на изменение адсорбционных свойств глин, но и влияние молекул воды термически обработанных образцов и исходных глин на показатели адсорбции.

Для дальнейшего изучения влияния катионов на формирование рыхло- и прочносвязанных вод коллоида был проведен эксперимент, который заключался в удалении (отжиге) определенного класса связанных вод, насыщении их катионными растворами, а затем молекулами воды.

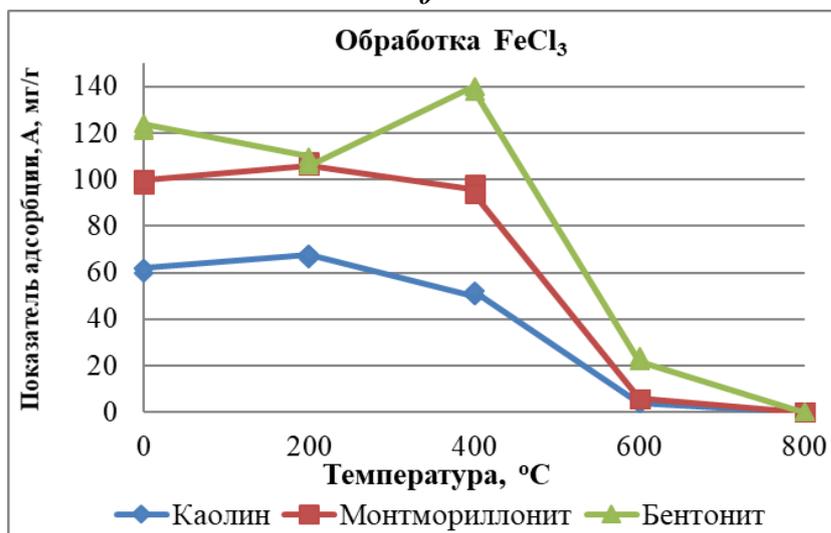
По результатам проведенного эксперимента были построены графики зависимости изменения величины адсорбции от повышающихся температур с насыщением катионными растворами и парами воды (рисунок 4.7).



а



б



в

Рисунок 4.7 – Графики изменения показателя адсорбции исследуемых глин с насыщением катионными растворами KCl (а), CaCl₂ (б), FeCl₃ (в) при относительной влажности воздуха 82 % (насыщение парами воды), от повышающихся температур обработки

Из графиков (см. рисунок 4.7, *a-в*) видно, что с увеличением температуры адсорбция глин постепенно снижается, но для температурного пика в 200 °С у каолиновой и монтмориллонитовой глины показатели адсорбции принимают наибольшие значения, а для бентонитовой – в температурный пик 400 °С. Также представлены результаты исходных глин для сравнения изменения адсорбции с насыщением от первоначальных результатов. Исходные результаты адсорбции глин занимают промежуточные значения. Это объясняется тем, что катионные растворы увеличивают скорость ионного обмена, который зависит от энергии сольватации, чем выше энергия сольватации, тем выше скорость ионного обмена. Энергия сольватации увеличивается с увеличением валентности катионов, поэтому адсорбция растет от раствора хлорида калия к раствору хлорида железа.

Таким образом, доказано влияние химической обработки на формирование адсорбционных свойств глин. Установлено, что влияние температурной обработки играет главную роль в формировании адсорбционной активности исследуемых глин, а химическая обработка – подчиненную. Выявлена тенденция уменьшения адсорбционных свойств глин, насыщенных катионными растворами с добавлением молекул воды. С увеличением валентности наблюдается общий рост показателя адсорбции для исследуемых глин.

4.3. Формирование адсорбционной активности глин, подверженных термической и химической обработке

Экспериментально установлено, что адсорбционная активность глин увеличивается с ростом валентности катионных растворов, это не противоречит данным К.К. Гедройца [16]. С ростом валентности катионов ионный радиус уменьшается, поэтому ионы малых радиусов закрепляют молекулы растворителя в сольватной оболочке коллоида с большей прочностью. Соответственно, ионы с меньшими радиусами характеризуются большей энергией сольватации (гидратации), что приводит к увеличению адсорбционной активности глин. Также увеличение адсорбции связано с изоморфными замещениями Al^{3+} на Fe^{3+} в кристаллической решетке минералов каолинит и монтмориллонит.

Таким образом, в результате экспериментальных исследований установлено, что насыщение катионными растворами оказывает влияние на адсорбционную активность глин, адсорбция увеличивается с ростом валентности катионных растворов.

Глава 5 АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ, ОБРАБОТАННОЙ ДАВЛЕНИЕМ, ТЕРМИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИЕЙ

Исходя из проведенного комплекса исследований, на определение изменения показателя адсорбционной активности глин под воздействием температурной активации и растворов с катионами с целью выявления и получения полной информации изучены адсорбционные свойства глин от механической техногенной обработки нагружаемым давлением.

Идея эксперимента заключалась в наибольшем получении информации по комплексной и последовательной эффективности техногенного воздействия на свойства изучаемых глин.

В ходе изучения влияния техногенного воздействия были выбраны три типа нагрузок это:

1. Обработка вертикальным давлением (механическое воздействие);
2. Температурное воздействие средними температурами (200 и 400 °С);
3. Катионная обработка растворами KCl, CaCl₂, FeCl₃.

Воздействие вертикальными нагрузками осуществлялось при помощи пресового прибора, оказывающего вертикальную нагрузку на образцы глин. Нагружение образцов давлением заключается в последовательности нагружения и затем поворота рычага на 90 °.

После воздействия давлениями, образцы нагревали разными степенями температур. А затем производилось насыщение растворами с разной валентностью, но с одной концентрацией в 0,1 н (моль-экв/л).

Рассмотрим каждое воздействие более подробно. Последовательная подготовка образцов на определение показателей адсорбции бентонитовой глины осуществлялась следующим образом:

Обработка вертикальным давлением

Образцы глин подвергались ступенчатому воздействию давлений с 10 МПа по 800МПа, на каждый образец была оказана **только одна** ступень воздействия.

Таким образом, удастся проследить последовательность изменения и получить наиболее достоверную информацию по данному вопросу. Интервальный шаг между ступенями давлений составил от 5 до 50 МПа. Для малых нагрузок шаг между ступенями нагрузки был меньше и увеличивался к большим значениям давлений. Общее количество ступеней с вертикальным давлением составило 25 штук, соответственно и образцов 25. Масса навески грунта для каждой нагрузки около 10 грамм.

Температурная обработка образцов

Обработка температурами осуществлялась аналогично, как и в предыдущих испытаниях, при относительной влажности хранения образцов $\varphi=30\%$, однако температуры воздействия были выбраны в 200 и 400 °С. После воздействия вертикальными нагрузками, все 25 образцов были разделены на 2 партии, одна из которых подвергалась воздействию температурой в 200 °С, вторая температурой в 400 °С.

Катионное (химическое) воздействие на образцы

Воздействие химически осуществлялось аналогично, как было описано в предыдущей главе 4, относительная влажность хранения образцов $\varphi=30\%$ на протяжении 7 суток, то есть образцы исследовались в воздушно-сухом состоянии. Образцы предварительно подвергались трехчасовому взбалтыванию [6]. Общее число исследуемых образцов приведено в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Суммарное количество образцов с воздействием комплексной нагрузки бентонитовой глины

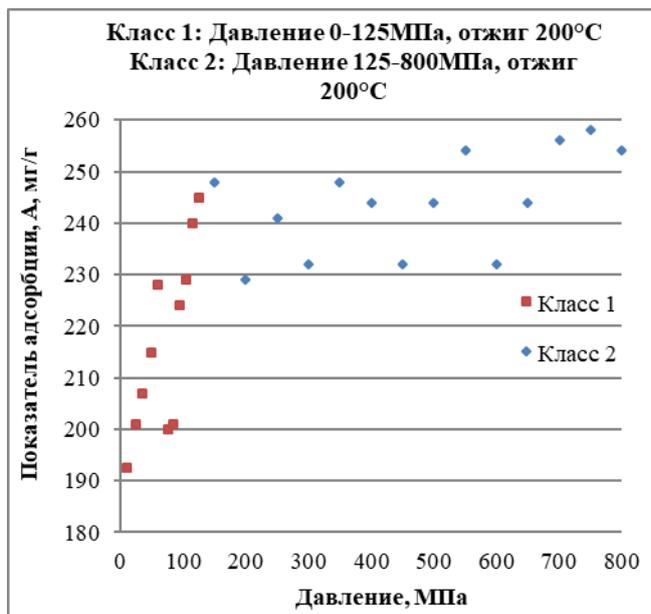
Обработка	Количество образцов			
	Без химической обработки	KCl	CaCl ₂	FeCl ₃
Вертикальное давление с обработкой в 200 °С	25	25	25	25
Вертикальное давление с обработкой в 400 °С	25	25	25	25
Итого	200 образцов (штук)			

Итоговые подготовленные образцы подвергались испытанию на определение величины адсорбции при помощи титрования красителем метиленовый голубой или метиленовая синь (МГ) аналогично всем образцам данного исследования. Для каждого подготовленного образца глины проведено по 3 эксперимента на показатель адсорбции.

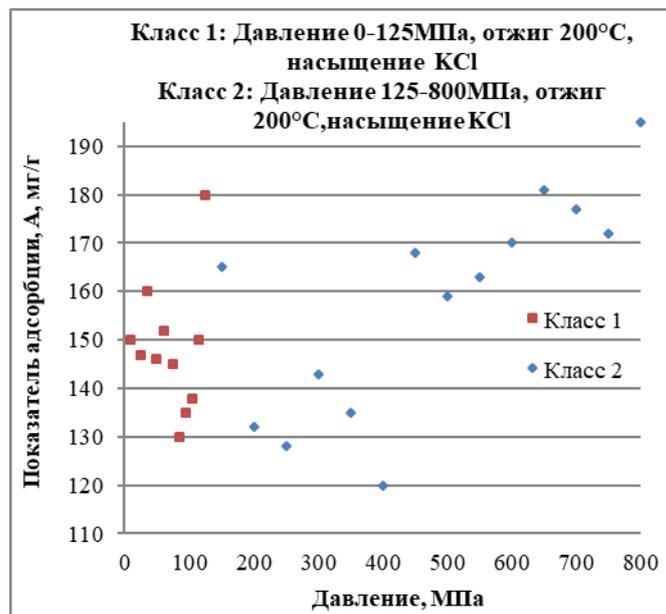
На основании теоретических и практических данных обоснованных в работах других исследователей интервалы с давлениями поделены на 2 класса, первый класс включает давления от 10 до 150 МПа, второй класс давлений от 150 до 800 МПа [1, 2, 35, 46, 81]. В результате экспериментов предыдущих лет, такое деление связано с повышением показателя шероховатости на поверхностях частиц для давлений до 125 МПа. Вертикальное давление на образцы глины свыше 125 МПа имеет разнонаправленное воздействие, которое определить с высокой точностью и достоверностью трудно. Данный факт обоснован статистическими расчетами, в ходе которых установлена большая изменчивость рассчитанных результатов [1].

5.1. Влияние давления и химической активации на адсорбционную активность глины при температуре ее отжига 200 °С

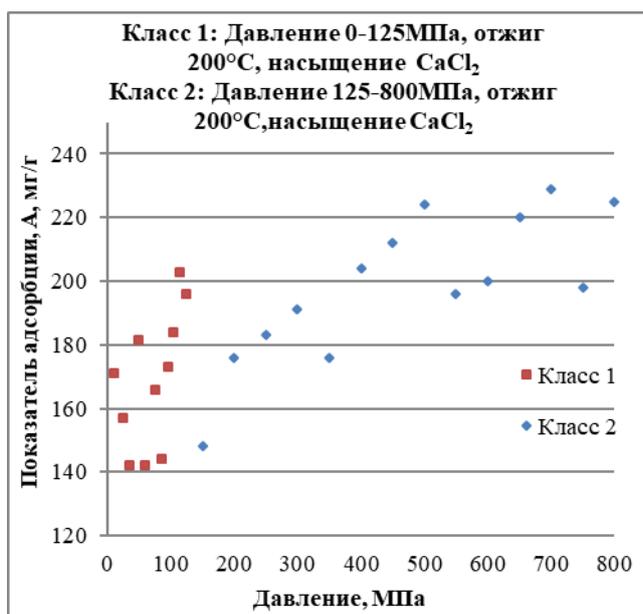
По результатам экспериментальных исследований построены диаграммы рассеяния влияния давления, отжига в 200 °С и насыщения катионными растворами на адсорбционные показатели бентонитовой глины (рисунок 5.1).



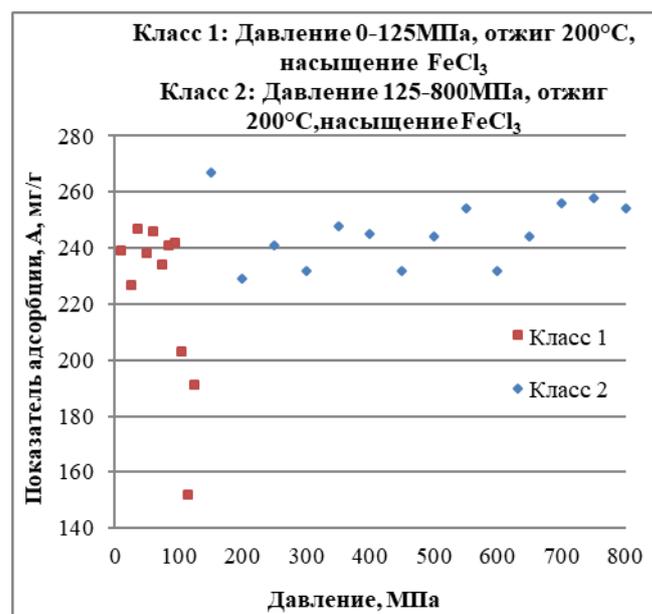
а



б



в



г

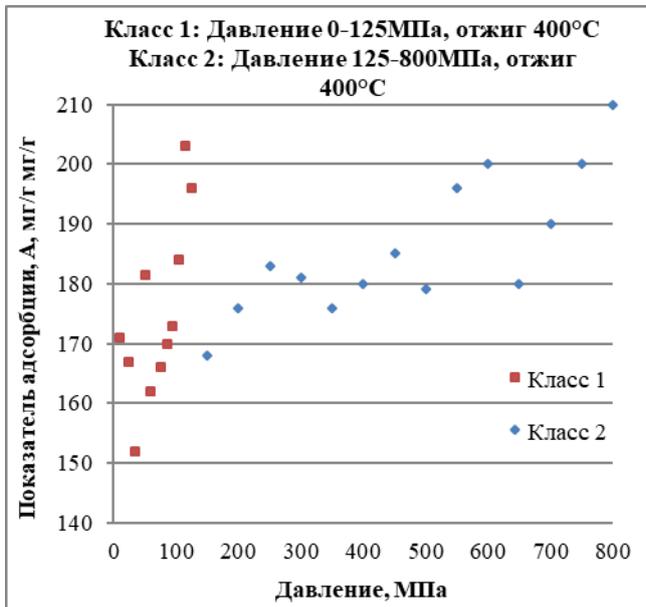
Рисунок 5.1 – Влияние давления (а) и химической обработки катионными растворами КСl (б), СаСl₂ (в), FeСl₃ (г) на адсорбцию бентонитовой глины, термически обработанной 200 °С

Из рисунка 5.1 видно, что для глины, отожженной при температуре 200 °С, с повышением давления адсорбционная активность увеличивается в 1-м классе (при давлениях до 150 МПа), во 2-м классе (при $P > 150$ МПа) интенсивность роста адсорбции снижается. В данном случае это связано с тем, что с увеличением дав-

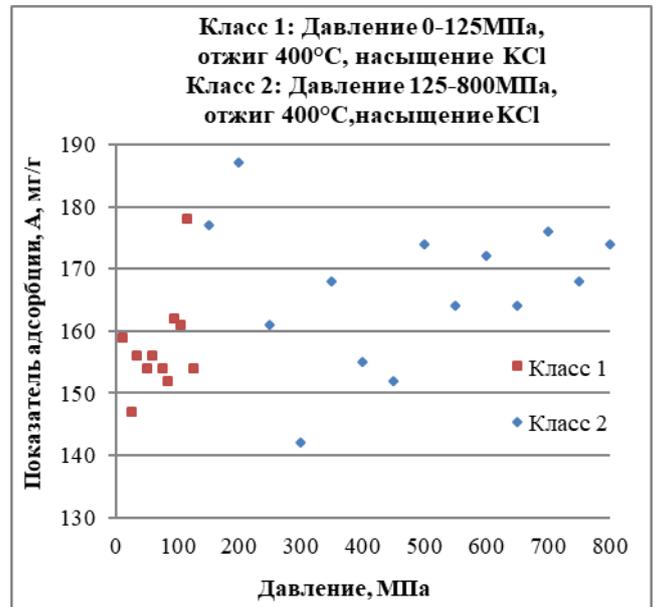
ления возрастает энергия на поверхности глинистой частицы [64, 69, 97], поэтому адсорбционная активность глины возрастает. При отжиге в 200 °С процессы, происходящие на поверхности частиц, можно считать обратимыми, и за счет удаления диффузного слоя адсорбция увеличивается в результате увеличения площади активной поверхности. При насыщении катионным раствором с хлоридом железа ионообменные реакции образцов, обработанных давлением, усиливаются в результате увеличения сколов в структуре глин.

5.2. Влияние давления и химической активации на адсорбционную активность глин при температуре ее отжига 400 °С

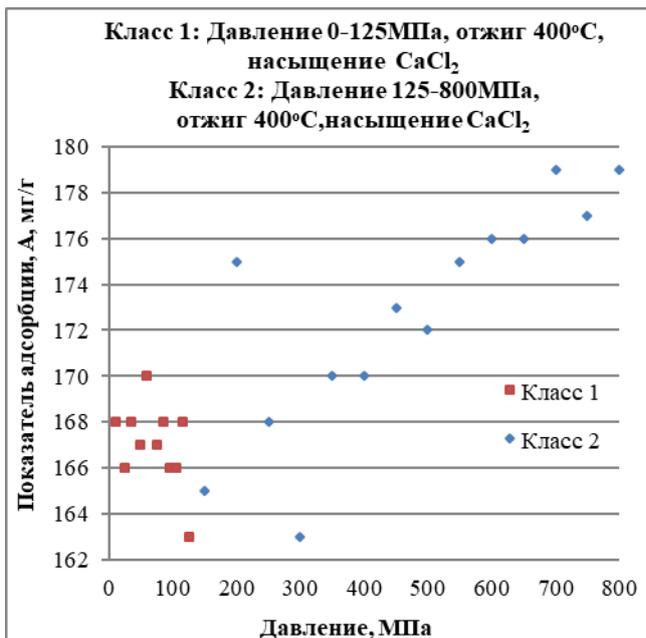
По результатам экспериментальных исследований построены диаграммы рассеивания влияния давления, температуры воздействия в 400 °С и насыщения катионными растворами на адсорбционные показатели бентонитовой глины (рисунок 5.2).



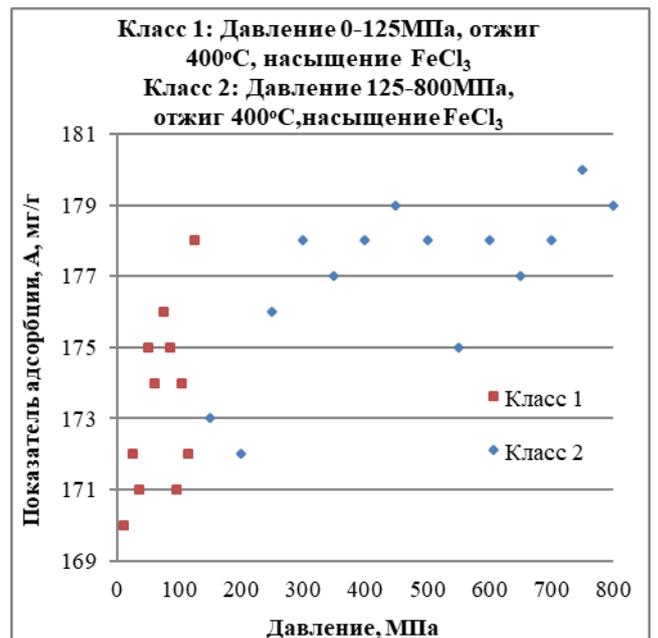
а



б



в



г

Рисунок 5.2 – Влияние давления (а) и химической обработки катионными растворами KCl (б), CaCl₂ (в), FeCl₃ (г) на адсорбцию бентонитовой глины, подверженной термическому воздействию в 400 °C

Установлено, что при воздействии в комплексе механического давления, температурной обработки (до 400 °C) и обработкой катионными растворами повышает адсорбцию бентонитовой глины. Адсорбция увеличивается с ростом ва-

лентности катионных растворов для обработанных образцов температурой в 200 °С, для образцов с термообработкой в 400 °С имеет малую интенсивность увеличения.

Определено, для образцов бентонитовой глины при температурной обработке в 200 °С и 400 °С с пошаговым увеличением вертикального давления показатели адсорбции более резко увеличивается в 1-м классе давлений. Для 2-го класса давлений увеличение показателей происходит гораздо менее активно, постепенно.

Данный факт можно объяснить следующим образом: в результате увеличения воздействия вертикальной нагрузки на образцы бентонитовой глины удельная площадь поверхности увеличивается в кристаллите и на поверхностях частиц, выражаемая через шероховатость (R_c), а также через показатель толщины бездефектного кристаллита (M_k). Отсюда вывод, чем выше удельная площадь поверхности образцов (активная площадь поверхности), тем выше показатель адсорбции [111-113]. Увеличение площади удельной поверхности в зависимости от температуры обработки было доказано и описано выше.

Установить воздействие химической обработки катионными растворами на формирование показателя адсорбции достаточно сложно, так как результаты имеют разнонаправленный характер. Полученные результаты связаны с составом бентонитовой глины, процессами изоморфного (катионного) замещения и др.

5.3. Формирование адсорбционной активности глин, подверженных давлению, термической и химической обработке

Оценка влияния техногенной нагрузки на адсорбционные свойства бентонитовой глины производилась путем сравнения результатов исследований, полученных в различных условиях воздействия на глину (таблица 5.2).

Таблица 5.2 – Сводная таблица результатов показателей адсорбции бентонитовой глины под воздействием техногенных нагрузок (вертикальное механическое давление, температурная обработка и химическая обработка катионными растворами)

Вид техногенно-го воздействия	Адсорбция							
	Класс давлений 1				Класс давлений 2			
	A, %	\bar{X}^{cp}	$R=x_{max}-x_{min}$	Δx	A, %	\bar{X}^{cp}	$R=x_{max}-x_{min}$	Δx
P	100	185,46	219-160	59	100	211,87	245-192	53
P+(t=200°C)	118	219,21	248-192	56	115	243,69	258-229	29
P+(t=400°C)	94	174,45	203-152	51	88	187,38	210-175	35
P+(t=200°C) +KCl	80	149,83	180-130	50	85	157,15	195-120	75
P+(t=200°C) +CaCl ₂	90	167,29	203-142	61	96	202,62	230-175	55
P+(t=200°C) +FeCl ₃	123	227,25	270-150	120	116	243,77	260-230	30
P+(t=400°C) +KCl	85	159,16	178-147	31	78	165,92	188-142	46
P+(t=400°C) +CaCl ₂	89	166,83	170-163	7	82	173,30	179-163	16
P+(t=400°C) +FeCl ₃	94	173,42	178-163	8	83	177,30	180-175	5

Примечание: P – давление, t – температура обработки глин.

В таблице 5.2 за 100 % взяты результаты адсорбции только с вертикальным давлением для бентонитовой глины. Затем были рассчитаны методом пропорции для каждого класса и вида техногенного воздействия адсорбционный показатель. Также в таблице приведены средние значения по показателю адсорбции, минимум и максимум, показывающие наибольшее и наименьшее значение ($R=x_{max}-x_{min}$). Все результаты рассчитаны для 2 классов давлений.

По результатам расчетов ведущим показателем в формировании адсорбционных свойств бентонитовой глины в 1 и 2-м классе является давление с отжигом в 200 °С и насыщением хлоридом железа (FeCl_3), увеличивающее адсорбцию на 23 % в 1-м классе и на 16 % во 2-м классе. Следующим по снижению показателя адсорбции в процентном соотношении является показатель с давлением и отжигом в 200 °С, увеличивающий адсорбцию на 18 % в 1-м классе и на 15 % во 2-м классе. Снижение адсорбции на 22 % соответствует для образцов с давлением отжигом в 200 °С в 1-м классе и с давлением отжигом 400 °С во 2-м классе, насыщенных хлоридом калия (KCl).

ВЫВОДЫ

В результате экспериментальных исследований установлено закономерное влияние температуры на формирование пористости глин. При обработке глин температурой до $t=200$ °С происходит увеличение площади их удельной поверхности (S) за счет удаления с поверхности частиц пленки связанной воды, а уменьшение (S) при температурах более $t=200$ °С обусловлено выносом из структурных элементов гидроксильных групп и перестройкой структуры глин.

Изучено влияние температурного воздействия на изменение масс связанной воды в глинах разного состава. Выделены три эндотермических пика температур, при которых происходит потеря масс различных типов вод: рыхлосвязанной, прочносвязанной, гидроксильных групп минерала и один экзотермический при котором, разрушается кристаллическая решетка минерала и протекают процессы перекристаллизации материала.

Активация каолиновой и бентонитовой глин температурой до 200 °С повышает адсорбционную активность глин за счет увеличения их удельной поверхности и энергетического потенциала частиц. При температуре обработки глин до 600 °С изменяется их структура и минеральный состав, что приводит к снижению их адсорбции.

Для каолиновой и монтмориллонитовой глины максимальные значения адсорбции соответствуют термообработке в 200 °С и насыщению ее катионными растворами, а для бентонитовой глины – в 400 °С. Также адсорбционная активность глин увеличивается с ростом валентности катионных растворов, это связано с их ионным радиусом. Установлено, что термическая обработка при $t=200$ °С увеличивает показатель адсорбции в 1,2–1,5 раза.

Установлено, что при воздействии комплексной техногенной нагрузки (давления, термической и химической обработки) наблюдается увеличение адсорбции бентонитовой глины. Адсорбция в большей степени связана с валентностью катионных растворов, при технологии обработки бентонитовой глины температурой в

200 °С. При термической обработке глины в $t=400$ °С валентность катионных растворов имеет подчиненное значение на формирование адсорбции глин.

Полученные результаты, являются научной базой, для разработки методик (технологий) формирования заданных свойств глин для нефтяной, инженерно-геологической, строительной, бумажной, медицинской и других отраслей промышленности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Алванян, К.А. Закономерности изменения гранулометрического состава бентонитовой глины Зырянского месторождения, активированной давлением / К.А. Алванян, А.В. Андрианов, Ю.Н. Селезнева // Вестник Пермского университета. – Пермь. – 2020. – Т. 19. – № 4. – С. 380–387.
2. Алванян, К.А. Закономерности изменения физико-химических свойств бентонитовой глины, обработанной высоким давлением: дис. ... канд. геолого-минералогических наук / К.А. Алванян. – Пермь: Пермский государственный национальный исследовательский университет, 2021. –105 с.
3. Альмяшев, В.И. Термические методы анализа: учеб. пособие / В.И. Альмяшев, В.В. Гусаров. СПб.: СПбГЭТУ (ЛЭТИ), 1999. – 40 с.
4. Анюхина, А.В. Изменение содержания воды в глинах при высоких давлениях / А.В. Анюхина, М.В. Федоров // Современные технологии в строительстве. Теория и практика. – Пермь, 2017. – С. 100–101.
5. Анюхина, А.В. Изучение форм связанной воды в глинах. Геология в развивающемся мире: сб. науч. тр. по материалам XI Междунар. науч.-практ. конф. студ., асп. и молодых ученых: в 3 т. / отв. ред. А.Б. Трапезникова; А.В. Анюхина, М.В. Федоров. – Пермь: Перм. гос. нац. исслед. ун-т, 2018. – Т. III.
6. Анюхина, А.В. Преобразование адсорбционных свойств бентонитовых глин путем комплексного техногенного воздействия / А.В. Анюхина, В.В. Середин, А.А. Миронова // Вестник Пермского университета. Геология. – 2021. – Т. 20. – № 4. – С. 326–333.
7. Боева, Н.М. Синхронный термический анализ как современный метод диагностики и изучения биогенных и абиогенных гипергенных минералов / Н.М. Боева // Вестник ВГУ. Серия: Геология. – 2016. – № 3. – С. 40–42.
8. Болдырев, В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ / В.В. Болдырев // Успехи химии. – 2006. – Т. 75. – № 3. – С. 203–216.

9. Везенцев, А.И. Монтмориллонитовые глины как потенциальный сорбент патогенных веществ и микроорганизмов / А.И. Везенцев, М.А. Трубицын, Е.В. Кормош // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т. 12. – № 6. – С. 998–1004.

10. Влияние давления на структуру каолинита в огнеупорных глинах нижеуельского месторождения по данным ик-спектроскопии / О.С. Ситева, Н.А. Медведева, В.В. Середин [и др.] // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2020. – Т. 331. – № 6. – С. 208–217.

11. Влияние обменных катионов на гидросорбционные свойства минералов / А.С. Манучаров, Н.И. Черноморченко, Л.О. Карпачевский, Т.А. Зубкова // Почвоведение. – 2004. – № 9. – С. 1126–1133.

12. Влияние термического модифицирования на адсорбционные свойства природных силикатов. / Л.И. Бельчинская, А.В. Бондаренко, М.Л. Губкина [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006. – Т. 6. – Вып. 1. – С. 80–88.

13. Влияние термической обработки глин на их адсорбцию по красителю метиленовый голубой / А.В. Анюхина, В.В. Середин, А.В. Андрианов, Т.Ю. Хлуденева // Недропользование. – 2021. – Т. 21. – № 2. – С. 52–57.

14. Влияние ультразвуковой обработки на свойства трепела / Ю.Н. Пятко, Р.Т. Ахметова, А.И. Хацринов [и др.] // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 12–2. – С. 320–324.

15. Гальперина, М.К. Глины для производства керамических изделий / М.К. Гальперина, В.Ф. Павлов. – М.: ВНИИЭСМ, 1971. – 259 с.

16. Гедройц, К.К. Коллоидальная химия в вопросах почвоведения. В 2-х чч. Ч. 2. Скорость обменных реакций в почве. Коллоидальность почв, насыщенных различными основаниями, и красочный метод определения количества коллоидов в почве / К.К. Гедройц // СПб.: Бюро по земледелию и почвоведению Уч. комиссии Гл. упр-я землеустройства и земледелия. – 1914. – 36 с.

17. Гойло, Э.А. Экспериментальное исследование влияния давления и температуры на кристаллические структуры каолинита, иллита и

монтмориллонита / Э.А. Гойло, Н.В. Котов, В.А. Франк-Каменецкий // Физические методы исследования осадочных пород. – М.: Наука, 1966. – С. 123–129.

18.ГОСТ 21283–93. Глина бентонитовая для тонкой и строительной керамики. Методы определения показателя адсорбции и емкости катионного обмена. – Минск: Изд. стандартов, 1995. – 8 с.

19.ГОСТ 25100-2020. Грунты. Классификация. М.: Стандартиформ, 2020. – 41 с.

20.Грунтоведение / В.Т. Трофимов, В.А. Королев, В.А. Вознесенский [и др.]. – 6-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во МГУ, 2005. – 1024 с.

21.Долгов, С.И. О связанной и капиллярной воде в почве / С.И. Долгов // Почвоведение. 1943. – № 9–10. – С. 24–28.

22.Дудина, С.Н. Модифицирование сорбентов на основе природных глинистых материалов / С.Н. Дудина // Научные ведомости. Серия: Естественные науки. – 2013. – № 24 (167). – Вып. 25. – С. 131–134.

23.Дудина, С.Н. Сорбция из растворов ионов Fe^{3+} и Ni^{2+} природными и активированными глинами / С.Н. Дудина // Научные ведомости. Серия: Естественные науки. – 2010. – № 9 (80). – Вып. 11. – С. 131–136.

24.Жилякова, Е.Т. Получение лабораторного образца субмикро- и/или наноструктурированной глины и экспериментальное подтверждение изменения его структуры / Е.Т. Жилякова, А.В. Бондарев // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Медицина. Фармация. – Белгород, 2012. – № 10–2 (129). – С. 133–137.

25.Закономерности изменения сил адгезии на поверхности частиц каолининовой глины, подверженной сжатию / В.В. Середин, М.В. Федоров, И.В. Лунегов, Н.А. Медведева // Инженерная геология. – 2018. – Т. 13. – № 3. – С. 8–18.

26.Злочевская, Р.И. Связанная вода в глинистых грунтах / Р.И. Злочевская // М.: Изд-во Моск-го гос. ун-та, 1969. – 175 с.

27. Злочевская, Р.И. Электроповерхностные явления в глинистых породах / Р.И. Злочевская, В.А. Королёв. – М.: Изд-во МГУ, 1988. – 177 с.

28. Изменение сил адгезии монтмориллонитовой и каолиновой глин, обработанных стрессовым давлением / В.В. Середин, И.В. Лунегов, М.В. Фёдоров, Н.А. Медведева // Инженерная геология. – 2019. – Т. 14. – № 2. – С. 44–59.

29. Изучение основных закономерностей и параметров сорбции ионов цинка бентонитовой глиной Зырянского месторождения Курганской области / М.А. Щурова, Л.В. Мосталыгина, С.Н. Елизарова, А.В. Костин // Инновации в науке. – 2012. – № 9. – С. 19–24.

30. Кара-Сал, Б.К. Возможности применения цеолитсодержащих пород Тувы при очистке сточных вод ТЭЦ / Б.К. Кара-Сал, Т.В. Сапелкина // Вода. Химия и экология. – 2015. – № 3. – С. 52–55.

31. Кормош, Е.В. Разработка эффективных сорбционно-активных материалов для очистки сточных вод от нефтепродуктов / Е.В. Кормош, Т.М. Алябьева // Успехи современного естествознания. – 2016. – № 5. – С. 20–24.

32. Кормош, Е.В. Химико-минералогические аспекты возможности использования глин Белгородской области в разработке сорбентов для очистки сточных вод / Е.В. Кормош, Т.М. Алябьева, А.Г. Погорелова // Фундаментальные исследования. – 2011. – № 8. – С. 131–136.

33. Королёв, В.А. Геопургология: очистка геологической среды от загрязнений / В.А. Королёв, М.А. Некрасова, С.Л. Полищук // Геоэкология. Обзор. – М.: ООО «Геоинформмарк», 1997. – 48 с.

34. Королькова, С.В. Коллоидно-химические свойства монтмориллонит-иллитовых глин, активированных солевыми растворами: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / С.В. Королькова. – Белгород: Белгородский государственный национальный исследовательский университет, 2012. – 142 с.

35. Лебедев, А.Ф. Почвенные и грунтовые воды / А.Ф. Лебедев // М.-Л.: Сельхозгиз, 1930. – 278 с.

36. Ломтадзе, В.Д. Роль процессов уплотнения глинистых осадков в формировании подземных вод / В.Д. Ломтадзе // Труды Лаборатории гидрогеологических проблем. – 1958. – Т. 16. – С. 179–180.

37. Лучицкий, И.В. Эксперименты по деформации горных пород в обстановке высоких давлений и температур / И.В. Лучицкий, В.И. Громин, Г.Д. Ушаков. – Сибирское отделение. Новосибирск: Наука, 1967. – 77 с.

38. Лысенко, М.П. Глинистые породы русской платформы / М.П. Лысенко – М.: Недра, 1986. – 254 с.

39. Мдивнишвили, О.М. Кристаллохимические основы регулирования свойств природных сорбентов / О.М. Мдивнишвили. – Тбилиси: Мецниереба, 1983. – 268 с.

40. Медведева, Н.А. Сорбционная способность глин подверженных сжатию / Н.А. Медведева, О.С. Ситева, В.В. Середин // Вестник ПНИПУ. Геология. Нефтегазовое и горное дело. – 2018. – Т. 18. – № 2. – С. 118–128.

41. Михалкина, О.Г. Применение метода рентгеновской дифракции для исследования керна и техногенных продуктов / О.Г. Михалкина // Научно-технический сборник. Вестник газовой науки. 2016. – № 4 (28). – С. 96–107.

42. Мосталыгина, Л.В. Бентонитовые глины Зауралья: экология и здоровье человека: монография / Л.В. Мосталыгина, С.Н. Елизарова, А.В. Костин. – Курган: Изд-во Курганского государственного университета, 2010. – 148 с.

43. Мосталыгина, Л.В. Кислотная активация бентонитовой глины / Л.В. Мосталыгина, Е.А. Чернова, О.И. Бухтояров // Вестник ЮУрГУ. – 2012. – № 24. – С. 57–61.

44. Мосталыгина, Л.В. Реагентный и сорбционный метод с применением бентонитовой глины для очистки сточных вод от ионов хрома / Л.В. Мосталыгина, С.Н. Елизарова, А.Г. Мосталыгин // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – Белгород, 2014. – № 6. – С. 172–175.

45. О природе изменения свойств связанной воды в глинах под действием повышающихся температур и давлений / Р.И. Злочевская, В.А. Королев, З.И.

Кривошеева, Е.М. Сергеев // Вестник московского университета. Серия 4: Геология. – 1977. – № 3. – С. 80–96.

46.О природе изменения состава и свойств глинистых пород в процессе литогенеза/ З.А. Кривошеева, Р.И. Злочевская, В.А. Королев, Е.М. Сергеев// Вестник МГУ. Серия: Геология. – 1977. – № 4. – С. 60–73.

47.О природе изменения состава и свойств глинистых пород в процессе литогенеза / З.А. Кривошеева, Р.И. Злочевская, В.А. Королев, Е.М. Сергеев // Вестник Моск. ун-та. Серия: Геология. – 1977. – № 4. – С. 60–73.

48.Овчаренко, Ф.Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов / Ф.Д. Овчаренко. – Киев: Изд. АН УССР, 1961. – 292 с.

49.Определение катионообменной емкости монтмориллонита методом синхронного термического анализа / Н.М. Боева, Ю.И. Бочарникова, П.Е. Белоусов, В.В. Жигарев // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90. – № 8. – С. 1154–1159.

50.Органоглины. Производство и основные направления использования/ В.В. Наседкин, К.В. Демиденко, Н.М. Боева [и др.] // Актуальные инновационные исследования: наука и практика. – 2012. – Т. 3. – С. 1–19.

51.Осипов, В.И. Глины и их свойства / В.И. Осипов, В.Н. Соколов. – М.: ГЕОС, 2013. – 576 с.

52.Осипов, В.И. Микроструктура глинистых пород / В.И. Осипов, В.Н. Соколов, Н.А. Румянцева. – М.: Недра, 1989. – 211 с.

53.Пилюян, Г.О. Введение в теорию термического анализа / Г.О. Пилюян. – М.: Наука, 1964. – 232 с.

54.Пилюян, Г.О. Термический анализ минералов из группы каолинита и галлуазита / Г.О. Пилюян, Е.П. Вальяшихина // Термоаналитические исследования в современной минералогии. – М.: Наука, 1970. – С. 131–219.

55.Плюснина, И.И. Инфракрасные спектры минералов / И.И. Плюснина. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1976. – 175 с.

56.Получение адсорбционных материалов из бентонитовой глины, содержащей органический краситель/ С. Ц. Ханхасаева, Э. Ц. Дашинамжилова, А.

Л. Бардамова, О. Ж. Аюрова // Журнал прикладной химии. – 2019. – Т.92. – Вып.2. – С. 251-256.

57.Пушаровский, Д.Ю. Рентгенография минералов / Д.Ю. Пушаровский. – М.: ЗАО «Геоинформмарк», 2000. – 292 с.

58.Рамазанова, А.Э. Влияние давления и температуры на теплопроводность глин / А.Э. Рамазанова // Мониторинг. Наука и технологии. – 2013. – № 3 (16). – С. 69–73.

59.Роде, А.А. Основы учения о почвенной влаге / А.А. Роде. – М.: Почвенный ин-т им. В. В. Докучаева Россельхозакадемии, 2008. – Т. 3. – 664 с.

60.Семакина, О.К. Получение сорбентов в виде таблеток / О.К. Семакина // XV Междунар. науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых им. проф. Л.П. Кулева «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск, 2014. – С. 23–15.

61.Семериков, И.С. Физическая химия строительных материалов: учеб. пособие / И.С. Семериков, Е.С. Герасимова // Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015. – 204 с.

62.Сергеев, Е.М. К вопросу уплотнения пылеватого грунта большими нагрузками / Е.М. Сергеев // Вестник Моск. ун-та. – 1946. – № 1. – С. 91–93.

63.Смолко, В.А. Электрофизические методы активации водных суспензий глинистых минералов / В.А. Смолко, Е.Г. Антошкина // Вестник ЮУрГУ. Серия: Metallургия. – 2014. – Т. 14. – № 1. – С. 24–27.

64.Сорбция каолина, обработанного давлением, по отношению к красителю метиленовому голубому / В.В. Середин, О.С. Ситева, К.А. Алванян, А.В. Андрианов // Вестник Пермского университета. Геология. – 2020. – Т. 19. – № 3. – С. 264–274.

65.Тарасевич, Ю.И. Адсорбция на глинистых минералах / Ю.И. Тарасевич, Ф.Д. Овчаренко. – Киев: Наукова думка, 1975. – 351 с.

66.Термохимические характеристики глинистых минералов и слюд / М.Д. Маслова, С.Л. Белопухов, Е.С. Тимохина [и др.]// Вестник Казанского технологического университета. Химические науки. – 2014. – Т. 17. № 21. – С. 121–127.

67.Тучкова, А.И. Влияние температуры активации бентонита на его сорбционную способность к извлечению Cs-137 из вакуумных масел / А.И. Тучкова, Е.А. Тюпина // Успехи в химии и химической технологии: сборник науч. тр. – 2010. – Т. XXIV. – № 7(112). – С. 12–15.

68.Физико-химическая механика дисперсных минералов / С.П. Ничипоренко, Н.Н. Круглицкий, А.А. Панасевич, В.В. Хилько; под общ. ред. С.П. Ничипоренко. – Киев: Наукова думка, 1974. – 246 с.

69.Формирование структуры каолина, обработанного давлением / В.В. Середин, А.В. Андрианов, Ш.Х. Гайнанов [и др.]// Недропользование. – 2021. – Т. 21. – № 1. – С. 9–16.

70.Франк-Каменецкий, В.А. Изменение структуры глинистых минералов в различных термодинамических условиях / В.А. Франк-Каменецкий, Н.В. Котов, Э.А. Гойло // Рентгенография минерального сырья. – М.: Недра, 1970. – № 7. – С. 166–174.

71.Франк-Каменецкий, В.А. Трансформационные преобразования слоистых силикатов при повышенных р–Т-параметрах / В.А. Франк-Каменецкий, Н.В. Котов, Э.А. Гойло. – Л.: Недра, 1983. – 151 с.

72.Хлуденева, Т.Ю. Закономерности изменения состава, структуры и свойств каолиновой и монтмориллонитовой глин, при высоких давлениях: дис. ... канд. геолого-минералогических наук / Т.Ю. Хлуденева // Пермский государственный национальный исследовательский университет. – Пермь, 2019. – 148 с.

73.Четверикова, А.Г. Исследования полиминеральной глины, содержащей трехслойные алюмосиликаты физическими методами / А.Г. Четверикова, В.С. Маряхина // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2015. – № 1 (176). – С. 250–255.

74.Шлыков, В.Г. Рентгеновский анализ минерального состава дисперсных грунтов / В.Г. Шлыков. – М.: ГЕОС, 2006. – 176 с.

75.Шувалов, Ю.В. Очистка грунтов от загрязнения нефтью и нефтепродуктами / Ю.В. Шувалов, Е.А. Синькова, Д.Н. Кузьмин // Горный информационно- аналитический бюллетень. – 2004. – № 12. – С. 7–10.

76.Яковлева, О.В. Влияние состава поверхности глин на структурообразование и реологические свойства шликеров: дис. ... канд. техн. наук / О.В. Яковлева // Екатеринбург, 2019. – 118 с.

77.Adamis, Dr Z. Kaloline and Selected Clay Minerals/ Dr Z. Adamis, J. Fodor, Bentonite. – 2005. –168 p.

78.Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto viscose-based activated carbon fiber felts: Kinetics and equilibrium studies/ Qi-Xia Liu, Yi-Ru Zhou, Mei Wang [et al.]// Adsorption science & Technology. – 2019. – Vol. 37. – Iss. 3–4. – P. 1–21.

79.Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies / Z. Reddad, C. Gerente, Y. Andres, P. Le Cloirec// Environmental Science & Technology. – 2002. – Vol. 36(9). – P. 2067–2073.

80.Bradl, H.B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents/ H.B. Bradl // Journal of Colloid and Interface Science. – 2004. – Vol. 277(1). – P. 1–18.

81.Changes in adhesion force on kaolin under pressures/ V. Seredin, M. Fyodorov, I. Lunegov, V. Galkin// AIP Conference Proceedings. – 2020. –P. 2216 (1).

82.Characterization of the surface charge distribution on kaolinite particles using high resolution atomic force microscopy/ N. Kumar, C. Zhao, A. Klaassen [et al.]// Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2016. – Vol. 175. – P. 100–112.

83.Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: A review// B. Dhal, H.N. Thatoi, N.N. Das, B.D. Pandey// Journal of Hazardous Materials. – 2013. – Vol. 250–251. – P. 272–291.

84.Choudhury, A. Nitrogen fertilizer losses from rice soils and control of environmental pollution problems/ A. Choudhury, I.R. Kennedy // Communications in Soil Science and Plant Analysis. – 2005. – Vol. 36. – № 11–12. – P. 1625–1639.

85. Clay mineral adsorbents for heavy metal removal from wastewater: a review// Sh. Gu, X. Kang, L. Wang [et al.]// *Environmental Chemistry Letters*, Springer Verlag. – 2019. – Vol. 17(2). – P. 629–654.
86. Damm, E. Laser diffraction – a new method for grain size analysis of sediments/ E. Damm // *Z. geol. Wiss.* – 1990. – Vol. 18. – № 3. – P. 249–253.
87. Ece, O.I. Alteration of volcanic rocks and genesis of kaolin deposits in the Sile region, Northern Istanbul, Turkey. *Clay Mineralogy*/ O.I. Ece, Z. Nakagawa, P. Schroed// *Clays and Clay Minerals*. – 2003. – Vol. 51. – №. 6. – P. 675– 688.
88. Erdem, E. The removal of heavy metal cations by natural zeolites/ E. Erdem, N. Karapinar, R. Donat// *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2004. – Vol. 280(2). – P. 309–314.
89. Fenton and photofenton oxidation of textile effluents/ M. Perez, F. Torrades, X. Domenech, J. Peral// *Water Research*. – 2002. – № 36(11). – P. 2703–2710.
90. Fu, F.L. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review/ F.L. Fu, Q. Wang// *Journal of Environmental Management*. – 2011. – № 92(3). – P. 407–418.
91. Genesis of Mayouom kaolin deposit (western Cameroon)/ A. Njoya, C. Nkoumbou, C. Grosbois [et al.]// *Applied Clay Science*. – 2006. – № 32. – P. 125– 140.
92. Geopolymer from kaolin in China: An overview/ Z.H. Zhang, H.J. Zhu, C.H. Zhou, H. Wang// *Applied Clay Science*. – 2016. – Vol. 119. – Part 1. – P. 31–41.
93. Ghost, D. Adsorption of methylene blue on kaolinite/ D. Ghost, K.G. Bhattacharyya// *Applied Clay Science*. – 2002. – Vol. 20. – P. 295–300.
94. Hills, J.F. The clay mineral content of various rock types compared with the methylene blue value/ J.F. Hills, G.S. Pettifer// *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. – 1985. – Vol. 35A. – P. 168–180.
95. Kaolin deposits from the northern sector of Cunene Anorthosite Complex (Southern Angola)// G. Saviano, V. Maurizio, P. Umberto, T.L. Emidio// *Clays and Clay Minerals*. – 2005. – Vol. 53. – № 6. – P. 674–685.
96. Kosobucki, P. Immobilization of selected heavy metals in sewage sludge by natural zeolites/ P. Kosobucki, M. Kruk, B. Buszewski// *Bioresource Technology*. – 2008. – Vol. 99(13). – P. 5972–5976.

97. La Iglesia, A. Pressure induced disorder in kaolinite/ A. La Iglesia// *Clay Minerals*. – 1993. – Vol. 28. – P. 311–319.
98. Lefebvre, O. Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: a literature review/ O. Lefebvre, R. Moletta// *Water Research*. – 2006. – № 40(20). – P. 3671–3682.
99. Liu, J. Structural change and mineralogical transformation mechanism of aluminum hydroxide gels from forced hydrolysis Al(III) solutions containing $\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{127+}$ polyoxycation during aging/ J. Liu, F. Zhao // *Chinese Journal of Geochemistry*. – 2010. – Vol. 29. – P. 107–112.
100. Matur, B.M. Comparative larvicidal property of leaf extract of *Chromolaena odorata* L (Compositae) and chlorpyrifos (organophosphorus compound) on *Simulium* larvae/ B.M. Matur, B.J. Davou// *Biomedical and Environmental Sciences*. – 2007. – Vol. 20(4). – P. 313–316.
101. Mineralogical and physico-chemical characteristics of Cameroonian smectitic clays after treatment with weakly sulfuric acid/ J.R. Mache, P. Signing, J.A. Mbey [et al.]// *Clay Minerals*. – 2015. – Vol. 50. – P. 649–661.
102. Murray, H.H. Further correlations of kaolinite crystallinity with chemical and physical properties// H.H. Murray, S.C. Lyons // *Clays and Clay Minerals*. – 1960. – Vol. 8. – P. 11–17.
103. Ngah, W.S.W. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review/ W.S.W. Ngah, M. Hanafiah// *Bioresource Technology*. – 2008. – Vol. 99(10). – P. 3935–3948.
104. Ogundiran, M.B. Synthesis of fly ash-calcined clay geopolymers: Reactivity, mechanical strength, structural and microstructural characteristics/ M.B. Ogundiran, S. Kumar// *Construction and Building Materials*. – 2016. – Vol. 125. – P. 450–457.
105. Parise M. Natural and anthropogenic hazards in karst areas of Albania/ M. Parise P., Qiriazi, S. Sala// *Natural Hazards and Earth System Sciences*. – 2004. – Vol. 4(4). – P. 569–581.

106. Pentrak, M. Acid and alkali treatment of kaolins/ M. Pentrak, J. Madejova P., Komadel// *Clay Minerals*. – 2009. – Vol. 44. – P. 511–523.
107. Range, K.J. Fire-clay type kaolinite or fire-clay mineral. Experimental classification of kaolinite-halloysite minerals/ K.J. Range, A. Range, A. Weiss// *International Clay Conference*. – Tokyo, 1969. – P. 3–13.
108. Removal and recovery of heavy metals from electroplating wastewater by using Kyanite as an adsorbent/ M. Ajmal, Rao RAK, R. Ahmad [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2001. – Vol. 87(1–3). – P. 127–137.
109. Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studied/ L. Mouni, L. Belkhiri, J. Bollinger [et al.]. // *Applied Clay Science*. – 2018. – Vol. 153. – P. 38–45.
110. Rooymas, C.J.M. In *Reactivity of Solids. Proceedings of the 6th International Symposium on Reactivity of Solids*/ C.J.M. Rooymas. – Willey, New York, 1969. – 743 p.
111. Seredin, V.V. Forecast transformation of dispersed hydrocarbons in soils in the development of oil fields/ V.V. Seredin, M.F. Leonovich, P.A. Krasilnikov// *Oil Industry*. – Vol. 5. – 2015. – P. 106–109.
112. Seredin, V.V. Variations of temperature in specimens of rocks and geomaterials under failure/ V.V. Seredin, A.S. Khrulev// *Journal of Mining Science*. – 2016. – Vol. 52(4). – P. 683–688.
113. Sruthi, P.L. Swelling and mineralogical characteristics of alkali-transformed kaolinitic clays/ P.L. Sruthi, P.H.P. Reddy// *Applied Clay Science*. – 2019. – p.105353. – 183 p.
114. Strelko, V. Interpretation of transition metal sorption behavior by oxidized active carbons and other adsorbents/ V. Strelko, D.J. Malik, M. Streat// *Separation Science and Technology*. – 2004. – Vol. 39(8). – P. 1885–1905.
115. Study of the dehydroxylation of kaolinite and alunite from a Mexican clay with DRIFTS-MS/ N.R. Osorino-Rubio, J.A. Torres-Ochoa, M.L. Palma-Tirado [et al.]// *Clay Minerals*. – 2016. – Vol. 51. – P. 55–68.

116. Synthesis and characterization of zeolite LTA by hydrothermal transformation OF A natural Algerian palygorskite/ Y.L. Dali, L.S. Belaroui, A. López-Galindo, C. Verdugo-Escamilla // *Applied Clay Science*. – 2020. – Vol. 193 (105690).

117. Türköz, M. The use of methylene blue test for predicting swell parameters of natural clay soils// M. Türköz, H. Tosun// *Scientific Research and Essays*. – 2011. – Vol. 6(8). – P. 1780–1792.

118. Wang, J.L. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application/ J.L. Wang, L.J. Xu// *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. – 2012. – Vol.42(3). – P. 251–325.