

УДК 552.525

Сорбция каолина, обработанного давлением, по отношению к красителю метиленовому голубому

В.В. Середин, О.С. Ситева, К.А. Алванян, А.В. Андрианов

Пермский государственный национальный исследовательский университет

614990, Пермь, ул. Букирева, 15. E-mail: seredin@nedra.perm.ru

(Статья поступила в редакцию 6 июня 2020 г.)

Свойства глин, в том числе и сорбционные, во многом определяются строением их кристаллической решетки, минеральным и гранулометрическим составом, условиями среды. Минеральный состав глин реализуется в виде энергии на поверхности частиц, а гранулометрический – в виде площади их активной поверхности. Эти два комплексных показателя в основном и определяют сорбционную активность глин. Для изменения сорбционной активности глин осуществляют механическую обработку, термическую модификацию и химическую активацию с помощью химических реагентов, таких как кислоты, щелочи, соли с различной продолжительностью воздействия. Поэтому целью работы является оценка влияния давления на сорбционную активность каолина по отношению к красителю метиленовому голубому.

Ключевые слова: каолин, давление, сорбция, структура, состав, дефектность пакета, площадь удельной поверхности частиц.

DOI: 10.17072/psu.geol.19.3.264

Введение

Глины являются сложными полиминеральными образованиями (Осипов и др., 1989; Середин и др., 2017; Тарасевич, Овчаренко, 1975). Свойства глин, в том числе и сорбционные, во многом определяются строением их кристаллической решетки, минеральным (Арипов, Агзамходжаев, 1983; Комаров, 1970; Середин, Паршина, 2017) и гранулометрическим составом (Середин и др., 2017), условиями среды (Середин и др., 2017). Минеральный состав глин реализуется в виде энергии на поверхности частиц, а гранулометрический – в виде площади активной поверхности (Середин и др., 2017). Эти два комплексных показателя в основном и определяют сорбционную активность глин (Комаров, 1970; Середин и др., 2017).

Адсорбция веществ из растворов на границе раздела фаз «твердая поверхность – вода» зависит от граничных электрических характеристик поверхности (Tang, 1993). Глинистые минералы являются источником как постоянного, так и переменного поверхностного заряда (Соколова, Трофимов, 2009; Тарасевич, 1988). Слоистые структуры несут постоянный электрический заряд, который связан с проявлением гетеровалентного изо-

морфизма в кристаллической решетке – изоморфным замещением Si на Al в тетраэдрической сетке и изоморфным замещением Al на Mg в октаэдрах. Он не зависит от pH среды. Переменный заряд, зависящий от pH среды, локализован на боковых сколах глинистых кристаллитов, где гидроксильные группы способны к процессам адсорбции – десорбции протонов.

Глины благодаря своим особенностям обладают способностью адсорбировать неорганические ионы, органические молекулы, в том числе красителей и нефтепродуктов (Кузнецов, 2003; Шувалов, 2004), на поверхности частицы и в межслоевом пространстве, при этом образуются прочные комплексы, удерживающиеся на поверхности как силами электростатического взаимодействия, так и силами Ван-дер-Ваальса (Комаров, 1970).

Определение адсорбции глин с помощью красителя метиленового голубого (МГ) является распространенным и простым методом, не требующим специального оборудования (Грибанов и др., 2018; Chiappone, 2004; Gurses, 2004; Pham, 1970; Salwa, 2011; Türköz, Tosun, 2011). По химической классификации МГ является красителем, относящимся к тиазиновой группе. Его эмпирическая формула $C_{16}H_{18}N_3SCl$ (молекулярный вес 319,85

г/моль) (Никольский и др., 1971). Он относится к красителям катионного типа, которые могут адсорбироваться на отрицательно заряженной поверхности глинистых частиц (Торопова, 1965; Hills, 1985). Молекула МГ имеет прямоугольную форму с размерами $17,0\text{Å} \times 7,6\text{Å} \times 3,25\text{Å}$. Адсорбция красителя на поверхности глины происходит двумя путями: 1) катионный обмен на поверхности алюмосиликатной решетки; 2) притяжение молекул красителя силами Ван-дер-Ваальса или хемосорбция (водородная связь) с поверхностью Si-OH и Al-OH решетки алюмосиликата (Türköz, 2011). Органические красители образуют в водных растворах ассоциаты различной сложности. Это их свойство позволяет использовать растворы красителей для оценки качества сорбентов по отношению к нефтепродуктам.

Для изменения сорбционной активности глин осуществляют механическую обработку, термическую модификацию (Бельчинская и др., 2006; Биннатова и др., 2007; Кара-Сал, Сапелкина, 2012; Тучкова, Тюпина, 2010) и химическую активацию с помощью таких химических реагентов, как кислоты (Везенцев и др., 2008; Каньгина, 2014; Кормош, Алябьева, 2016; Мосталыгина и др., 2012), щелочи (Тучкова и др., 2012), соли с различной продолжительностью воздействия (Куртукова и др., 2011).

Сжатие под давлением является одним из механических методов активации глин (Середин и др., 2017; Seredin et al., 2017). Так как глинистые грунты относятся к пористым объектам, сжатие их под давлением приводит к изменению структуры. При низких давлениях уплотнение глин происходит за счет переориентировки частиц и уменьшения объема пор (Осипов и др., 1989). Степень ориентированности частиц с ростом давления отличается для глин разного минерального состава. Наиболее совершенную ориентацию уже при малых давлениях приобретают частицы каолинита по сравнению с монтмориллонитовой глиной. Степень совершенства ориентированности частиц под давлением зависит от их размера, формы, величины трения по поверхности и степени гидрофильности. Более крупные и несимметричные частицы ориентируются в боль-

шей степени (каолинит), чем изодиаметрические (симметричные) и мелкие (монтмориллонит).

При давлениях прессования до 100 МПа существует оптимальное количество воды и соответственно определенная толщина гидратной пленки, соответствующие построению структуры максимальной прочности. При пороговых давлениях начинается выдавливание гидратных пленок и образование точечных контактов. Такие пороговые значения для монтмориллонита – 35 МПа, для каолинита – 25 МПа (Ничипоренко и др., 1978). Повышение давления прессования до 100 МПа приводит вначале к диспергации структурообразующих агрегатов, а затем к деформированию контактных поверхностей за счет некоторого уплотнения элементов структуры и к выдавливанию гидратных пленок.

Из вышеизложенного следует, что вопросы оценки сорбционных свойств глин, подверженных механической активации высокими давлениями, изучены недостаточно полно.

Объект исследований

Исследования проводились на каолиновой глине Нижне-Увельского месторождения (Челябинская область). По результатам рентгеноструктурного анализа (Середин и др., 2017; ГОСТ25100-2011) каолиновая глина содержит каолинит (76,7%), монтмориллонит (15,6%), кварц (7,7%).

Методика

Первоначально каолин обрабатывался давлением от 0 до 800 МПа, для этого был использован прибор высокого давления (Середин и др., 2017). Рабочие поверхности прибора выполнены из твердосплавного материала. В качестве нагрузочного устройства использован пресс марки ПЛГ-20. На приборе были изготовлены образцы глин в виде таблеток площадью $0,75\text{ см}^2$.

Для определения сорбционных свойств каолина в качестве сорбатов использовали краситель метиленовой голубой (МГ) и водяной пар.

Адсорбцию метиленового голубого (МГ) осуществляли по разработанной методике (Васильев, 2004; ГОСТ 21283-93). Показатель адсорбции глины (мг/г) определяли по формуле $A=(C \cdot V)/m$, где C – концентрация раствора МГ, мг/см³; V – объем раствора МГ, израсходованный на титрование, см³; m – масса навески исследуемой глины, г.

Результаты исследований и их обсуждение

Изучено влияние давления на сорбционную активность каолина. Изменение сорбционной способности каолина по отношению к МГ, в зависимости от прилагаемого давления на образцы, представлено на рис. 1.

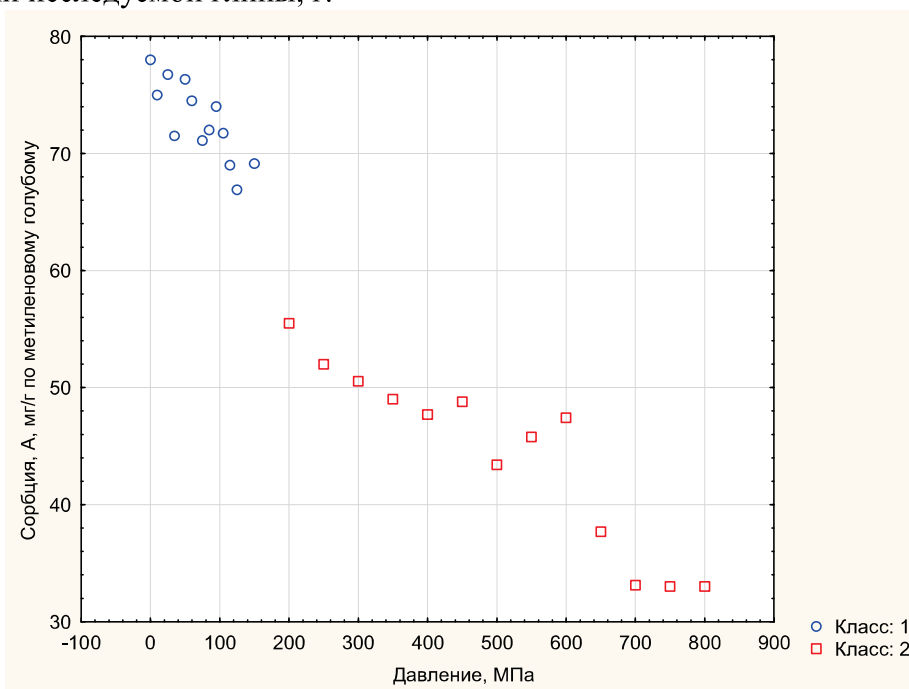


Рис.1. Динамика изменения показателя адсорбции каолина по отношению к красителю МГ от нагружаемого давления

Таблица 1. Оценки коэффициентов корреляции

Сорбция по метиленовому голубому	Класс (диапазон давлений обработки каолина)	Коэффициенты парной корреляции, r_p				
		Давление, Р, МПа	Дефектность пакета (содержание в пакете Al_2O_3), С, %	Дефектность кристаллита, Мк, Å	рН	Площадь удельной поверхности частиц, Суд, мм ²
А, мг/г	1 (Р=0–150МПа)	–0,83	0,74	–0,76	0,69	0,83
	2 (Р=150–800МПа)	–0,93	0,86	0,85	0,78	0,60

Показатель адсорбции МГ каолинита с увеличением давления снижается с 78 до 32 мг/г. При этом давление в 150 – 200 МПа является критическим, при котором условия формирования показателя А различны. Выделяются два класса: первый при Р=0–200 МПа, второй при Р=200–800 МПа. Этот вывод согласуется с данными В.В. Середин и др. (2017). Для оценки степени влияния давления на сорбцию рассчитаны коэффициенты корреляции (r_p) между Р и А для каждого класса (табл. 1).

Сравнение расчетных r_p и табличных $r_t=0,63$ (при $n=8$ степеням свободы и $\alpha=0,05$ уровне значимости) показало, что между Р и А наблюдаются статистические связи. Это свидетельствует о том, что давление оказывает существенное влияние на сорбцию каолина. Однако с физической точки зрения давление не может изменять сорбцию глин, оно изменяет состав (Середин и др., 2017) и структуру (Середин, Федоров, 2018; Bhattacharyya, Gupta, 2008; Tang, 1993) глин. Изменение же состава и структуры может

оказать влияние на сорбционную активность глин. Поэтому ниже рассмотрим влияние дефектности пакета минерала каолинит на сорбционную активность каолина.

Влияние дефектности пакета каолинита на сорбционную активность каолиновой глины

В работе В.В. Середина и др. (2018) показано, что в качестве показателя, характеризующего изменения дефектности пакета ми-

нерала каолинит, можно использовать критерий C – содержание в пакете Al_2O_3 . Результаты экспериментальных исследований влияния C на изменение сорбционной способности каолина представлено на рис. 2. С увеличением содержания в пакете оксидов алюминия сорбционная активность каолина возрастает, т. е. чем меньше дефектность структуры, тем выше его сорбционная активность.

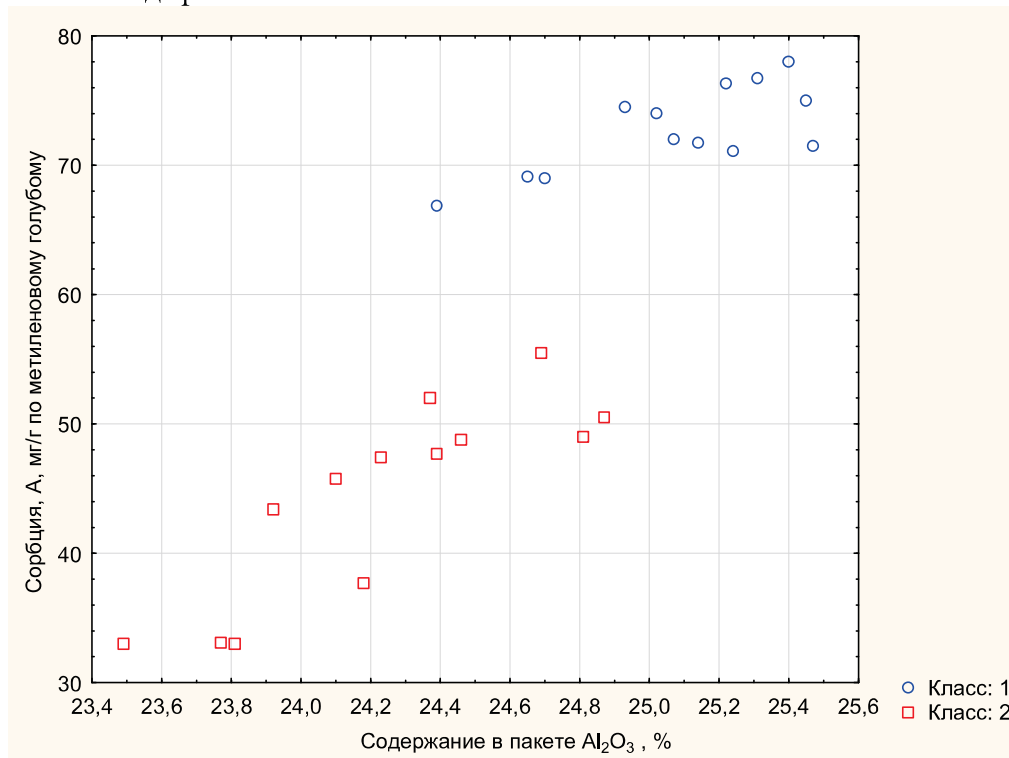


Рис.2. Динамика изменения показателя адсорбции каолина по отношению к красителю МГ от дефектности пакета (C –содержание в пакете Al_2O_3)

Влияние дефектности минералов на сорбционную активность каолина

Изменение сорбционной способности каолина по отношению к МГ, в зависимости от дефектности минералов, представлено на рис. 3. В классе 1 с увеличением толщины бездефектного кристаллита (M_k) сорбционная активность глин снижается с $A=78$ до $A=68$ мг/г. В классе 2 наблюдается иная закономерность: с увеличением дефектности кристаллита сорбционная активность увеличивается с $A=32$ мг/г до $A=56$ мг/г. Полученные выводы подтверждаются результатами корреляционного анализа (табл. 1).

Влияние pH на сорбционную активность каолина

Изменение сорбционной способности каолина в зависимости от pH раствора, слагающего диффузный слой частицы, представлено на рис. 4. В классе 1 с увеличением pH сорбционная активность глин возрастает с $A=68$ до $A=79$ мг/г, а в классе 2 с $A=32$ до $A=56$ мг/г. Полученные выводы подтверждаются результатами корреляционного анализа (табл. 1). Площадь удельной поверхности частиц влияет на сорбционную активность каолина. Изменение сорбционной способности каолина в зависимости от площади удельной поверхности частиц, представлено на рис. 5.

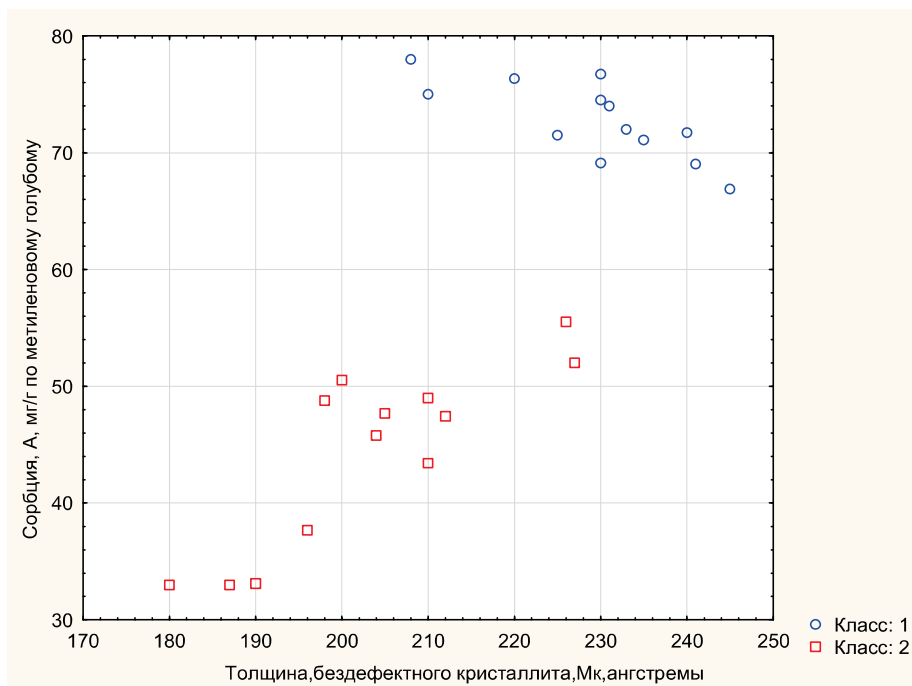


Рис.3. Динамика изменения показателя адсорбции каолина по отношению к красителю МГ от дефектности кристаллита (Мк – толщина бездефектного кристаллита)

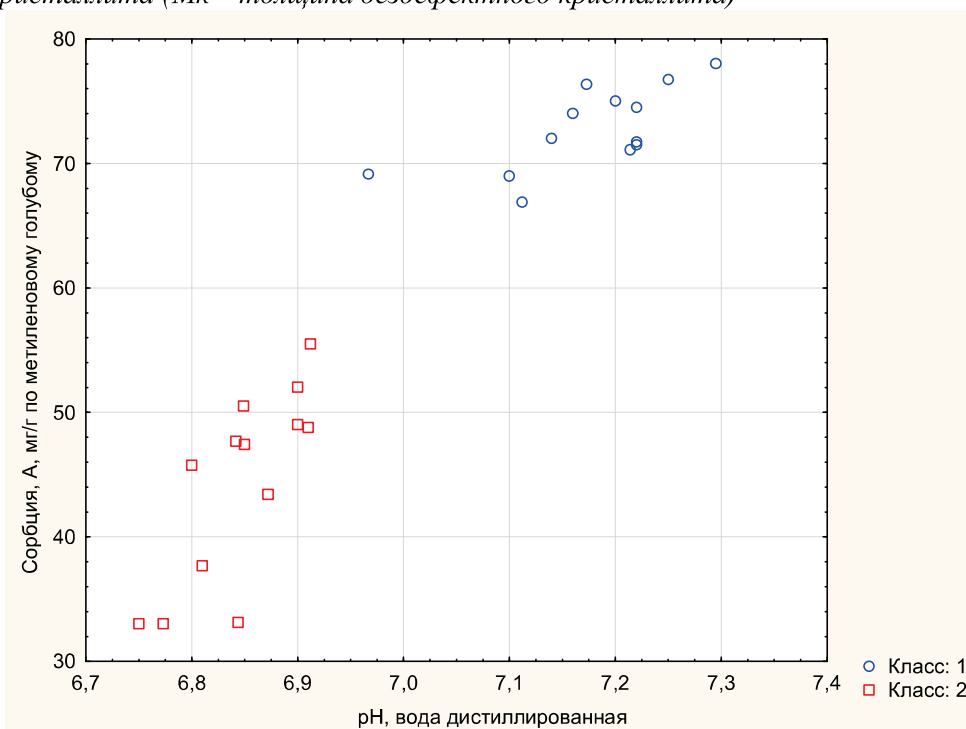


Рис.4. Динамика изменения показателя адсорбции каолина по отношению к красителю МГ от pH

В классе 1 с увеличением Суд сорбционная активность глин возрастает с $A=68$ до $A=79$ мг/г, а в классе 2 с $A=32$ до $A=56$ мг/г. Полученные выводы подтверждаются результатами корреляционного анализа (табл. 1). Таким образом, установлено, что площадь удельной поверхности частиц (Суд), дефектность структуры на уровне пакета (С) и кристаллита (Мк), pH раствора оказывают суще-

ственное и разнонаправленное влияние на сорбционную активность каолина (А). Для повышения достоверности и надежности информации о влиянии состава и структуры на сорбционную активность каолина проведено исследование совместного влияния Суд, Мк, С, pH на сорбцию каолина.

Совместное влияние состава и структуры на формирование сорбционных свойств каолина

В методическом плане поставленная задача решалась следующим образом: первоначально рассчитывалось уравнение множе-

ственной регрессии, где в качестве зависимой переменной (y) выступал показатель сорбции A , а в качестве независимых переменных – $S_{уд}$, M_k , C , pH . Уравнение в общем виде

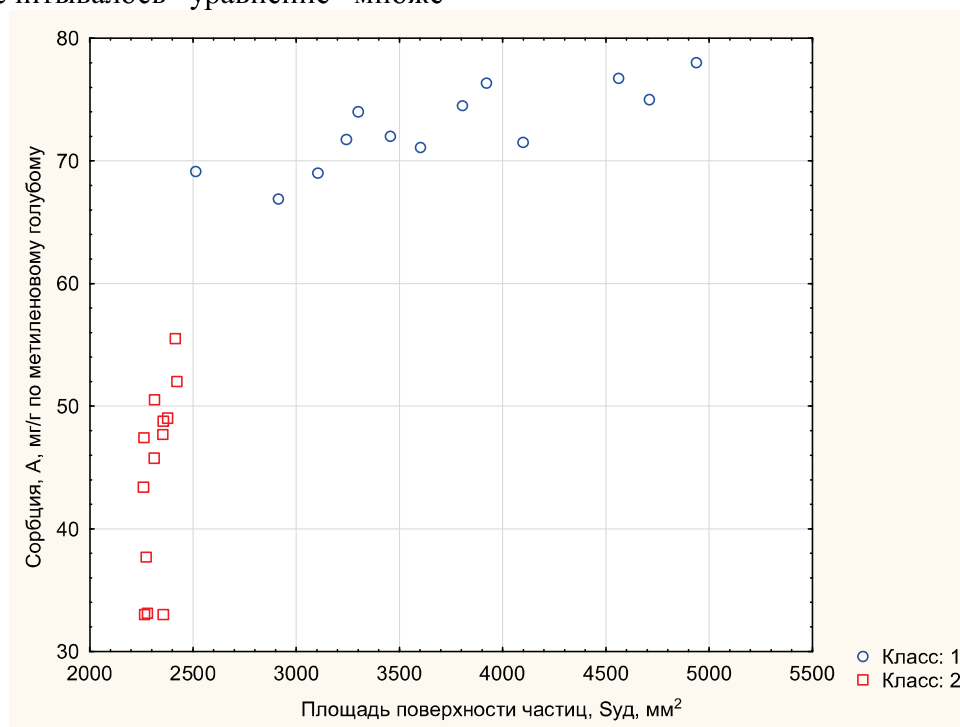


Рис.5. Динамика изменения показателя адсорбции каолина по отношению к красителю МГ от площади удельной поверхности частиц ($S_{уд}$)

можно представить следующим образом:

$A = b + k_1 \cdot S_{уд} + k_2 \cdot M_k + k_3 \cdot C + k_4 \cdot pH$,
где b – свободный член, k_1 – k_4 – коэффициенты.

Затем рассчитывались средние выборочные значения A , $S_{уд}$, M_k , C , pH , которые подставлялись в уравнения множественной регрессии, после чего рассчитывалась степень влияния этих показателей ($Z_{S_{уд}}$, Z_{M_k} , Z_C , Z_{pH}) на формирование сорбционной активности каолина по отношению к красителю метиленовому голубому. Так, например, степень влияния площади удельной поверхности ($Z_{S_{уд}}$) частиц на формирование сорбции (A) определялась по зависимости

$$Z_{S_{уд}} = k_1 \cdot S_{уд} / A - b.$$

Из вышеизложенного и результатов ранее проведенных исследований (Середин и др., 2017) видно, что давление $P=150$ – 200 МПа является граничным, при котором состав, структура и свойства глин формируются по разным сценариям. Поэтому оценку степени

влияния $Z_{S_{уд}}$, Z_{M_k} , Z_C , Z_{pH} на формирование сорбции каолина проводили по каждому классу отдельно.

Для каолина, обработанного давлением $P=0$ – 150 МПа (класс 1), рассчитано уравнение регрессии следующего вида:

$$A = -0,178 \cdot C + 16,909 \cdot pH - 0,161 \cdot M_k + 0,00037 \cdot S_{уд} - 8,575.$$

Используя полученное уравнение и выборочные средние $S_{уд}=3706$ мм², $M_k=229,1$ Å, $C=25,1\%$, $pH=7,18$ и $A=72,8$ мг/г, рассчитывали степень влияния этих показателей на формирование сорбционной активности каолина по отношению к красителю метиленовому голубому, которая составила по $Z_{pH}=73\%$, $Z_{M_k}=-24\%$, $Z_C=-2\%$, $Z_{S_{уд}}=1\%$ (табл. 2).

Отсюда следует, что при обработке каолина давлением до $P=150$ – 200 МПа его сорбционная активность по отношению к красителю метиленовому голубому в основном определяется pH раствора, слагающего

диффузный слой частиц. С увеличением рН сорбция каолина возрастает. Противоположная закономерность установлена для показателя M_k : с увеличением толщины бездефектного кристаллита сорбционная активность каолина уменьшается ($Z_{Mk} = -24\%$). Данный вывод не противоречит физике процесса сорбции, заключающегося в том, что с

увеличением толщины бездефектного кристаллита общая дефектность структуры каолина уменьшается, отсюда энергетический потенциал на поверхности частиц снижается, что приводит к уменьшению сорбционной активности каолина.

Дефектность структуры на уровне пакета и площадь удельной поверхности практиче-

Таблица 2. Результаты множественной регрессии для каолина

Класс	Уравнение регрессии	Среднее значения показателей					Степень влияния показателей на формирование сорбции, %			
		A, мг/г	$S_{уд}$, мм ²	C, %	M_k , Å	pH	$Z_{S_{уд}}$	Z_c	Z_{Mk}	Z_{pH}
1	$A = -0,178 \cdot C + 16,909 \cdot pH - 0,161 \cdot M_k + 0,00037 \cdot S_{уд} - 8,575$	72,8	3706	25,1	229,1	7,2	1	-2	-24	73
2	$A = 9,86 \cdot C + 1,324 \cdot pH + 0,29 \cdot M_k - 0,002 \cdot S_{уд} - 258,3$	44,4	2327	24,2	203,4	6,8	3	74	19	4

ски не оказывают влияния на сорбционную активность каолина: $Z_c = -2\%$, $Z_{S_{уд}} = 1\%$.

Для каолина, обработанного давлением $P = 150-800$ МПа (класс 2), рассчитано уравнение регрессии следующего вида:

$$A = 9,86 \cdot C + 1,324 \cdot pH + 0,29 \cdot M_k - 0,002 \cdot S_{уд} - 258,3$$

Используя полученное уравнение и выборочные средние $S_{уд} = 2327$ мм², $M_k = 203,4$ Å, $C = 24,2\%$, $pH = 6,8$ и $A = 44,4$ мг/г, рассчитывали степень влияния этих показателей на формирование сорбционной активности каолина по отношению к красителю метиленовому голубому, которое составило по $Z_c = 74\%$, $Z_{Mk} = 19\%$, $Z_{pH} = 4\%$ и $Z_{S_{уд}} = 3\%$.

Таким образом, при обработке каолина давлением до $P = 150-800$ МПа его сорбционная активность по отношению к красителю метиленовому голубому в основном определяется дефектностью структур на уровне пакета $Z_c = 74\%$ и кристаллита $Z_{Mk} = 19\%$. pH раствора, слагающего диффузный слой частиц, и площадь удельной поверхности практически не оказывают влияния на сорбционную активность каолина $Z_{pH} = 4\%$ и $Z_{S_{уд}} = 3\%$.

Заключение

Экспериментально установлено, что в классе 1 (при давлениях обработки каолина $P = 0-150$ МПа) наибольшее влияние на сорбционную активность каолина оказывают pH раствора диффузного слоя частиц $Z_{pH} = 73\%$ и степень дефектности кристаллита ($Z_{Mk} = -24\%$). Площадь удельной поверхности частиц $Z_{S_{уд}} = 1\%$ и дефектность пакета минерала каолинит $Z_c = 2\%$ существенного влияния на сорбцию не оказывают.

В классе 2 (давлениях обработки каолина $P = 150-800$ МПа) наибольшее влияние на сорбционную активность каолина оказывают дефектность пакета минерала каолинит $Z_c = 74\%$ и кристаллита ($Z_{Mk} = 19\%$). Площадь удельной поверхности частиц $Z_{S_{уд}} = 3\%$ и pH раствора диффузного слоя частиц $Z_{pH} = 4\%$ существенного влияния на сорбцию не оказывают.

Библиографический список

Арипов Э.А., Агзамходжаев А.А. Активные центры монтмориллонита и хемосорбция. Ташкент: Фан, 1983. 164 с.

- Бельчинская Л.И., Бондаренко А.В., Губкина М.Л., Петухова Г.А., Селеменев В.Ф. Влияние термического модифицирования на адсорбционные свойства природных силикатов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т.6, вып.1. С. 80 – 81.
- Биннатова Л.А., Ширалиева Е.М., Язубов А.И., Мурадова Н.М., Нуриев А.Н. Термообработка бентонита и адсорбция метилена голубого // Конденсированные среды и межфазные границы. 2007. Т.9, № 2. С. 99–101.
- Васильев В.П. Аналитическая химия: в 2 кн. Кн. 1: Титриметрические и гравиметрический методы анализа. М.: Дрофа, 2004. 368 с. Кн. 2: Физико-химические методы анализа. М.: Дрофа, 2004. 384 с.
- Везенцев А.И., Королькова С.В., Воловичева Н.А. Физико-химические характеристики природной и модифицированной глины месторождения поляна Белгородской области // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т.8, вып.5. С. 790–795.
- Грибанов Е.Н., Оскотская Э.Р., Кузьменко А.П. Особенности строения, морфологии и кислотно-основных свойств поверхности алюмосиликата Хотынецкого месторождения // Конденсированные среды и межфазные границы. 2018. Т.20, №1. С. 42–49.
- Каныгина О.Н., Четверткова А.Г., Стрекаловская А.Д., Варламова О.В. К вопросу о сорбционной очистке воды монтмориллонит содержащей глиной // Вестник ОГУ. 2014. № 9 (170). С. 160–163.
- Кара-Сал Б.К., Сапелкина Т.В. Повышение адсорбционных свойств глинистых пород Тувы в зависимости от методов активации // Актуальные проблемы современной науки. 2012. № 5. С. 158–162.
- Комаров В.С. Адсорбционно-структурные, физико-химические и каталитические свойства глин Белоруссии. Минск: Наука и техника, 1970. 320 с.
- Кормош Е.В., Алябьева Т.М. Разработка эффективных сорбционно-активных материалов для очистки сточных вод от нефтепродуктов// Успехи современного естествознания. 2016. № 5. С. 20–24.
- Кузнецов Ф.М., Козлов А.П., Середин В.В., Пименова Е.В. Рекультивация нефтезагрязненных почв: учеб. пособие. Пермь, 2003. 105 с.
- Куртукова Л.В., Сомин В.А., Комарова Л.Ф. Исследования по удалению из воды солей жесткости с применением сорбентов на основе минеральных волокон и бентонитовых глин// Успехи современного естествознания. 2011. № 12. С. 29–31.
- Мосталыгина Л.В., Чернова Е.А., Бухтояров О.И. Кислотная активация бентонитовой глины // Вестник ЮУрГУ. 2012. № 24. С. 57–61.
- Никольский Б.П., Григоров О.Н., Позин М.Е. и др. Справочник химика. М.: Госхимиздат, 1971. Т.2. 1168 с.
- Ничипоренко С.П., Панасевич А.А., Минченко В.В. и др. Структурообразование в дисперсиях слоистых силикатов / под общ. ред. С.П. Ничипоренко. Киев: Наукова думка, 1978. 202 с.
- Осипов В.И., Соколов В.Н., Румянцева Н.А. Микроструктура глинистых пород. М.: Недра, 1989. 211 с.
- Середин В.В., Красильников П.А., Медведева Н.А. Изменение электрокинетического потенциала глинистых коллоидов в водной и углеводородной средах// Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 2017. № 1. С. 66–74
- Середин В.В., Паршина Т.Ю. Изменение масс связанной воды в глинах при сжатии // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело. 2017. Т. 16, №1. С. 23–32.
- Середин В.В., Растегаев А.В., Медведева Н.А., Паршина Т.Ю. Влияние давления на площадь активной поверхности частиц глинистых грунтов // Инженерная геология. 2017. № 3. С. 18–27.
- Середин В.В., Растегаев А.В., Галкин В.И., Паршина Т.Ю., Исаева Г.А. Влияние давления и гранулометрического состава на энергетическую активность глин // Инженерная геология. 2017. № 4. С. 62–71.
- Середин В.В., Федоров М.В., Лунегов И.В., Медведева Н.А. Закономерности изменения сил адгезии на поверхности частиц каолиновой глины, подверженной сжатию // Инженерная геология. 2018. Т. 13, №3. С. 8–18.
- Соколова Т.А., Трофимов С.Я. Сорбционные свойства почв. Адсорбция. Катионный обмен: учеб. пособие по некоторым главам химии почв. Тула: Гриф и К, 2009. 172 с.
- Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. Киев: Наукова думка, 1988. 248 с.
- Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наукова думка, 1975. 351 с.
- Торопова Н.А. Практикум по химии кремния и физической химии силикатов. Львов: Изд-во Львов.ун-та, 1965. 292 с.
- Тучкова А.И., Тютина Е.А. Влияние температуры активации бентонита на его сорбционную способность к извлечению Cs-137 из вакуумных масел // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. 2010. Т. XXIV, 7(112). С. 12–15.

Тучкова А.И., Тютина Е.А., Рахимов М.Г. Влияние щелочной активации глинистых минералов на их сорбционную способность к извлечению Cs-137 из отработавшего масла // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. 2012. Т. XXVI, № 6(135). С. 92–95.

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

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

ГОСТ 25100-2011 Грунты. Классификация (с поправкой). М.: Стандартинформ, 2013. 45 с.

Bhattacharyya K.G., Gupta S.S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review // Advances in Colloid and Interface Science. 2008. № 140. P. 114–131.

Chiappone A., Marellò S., Scavia C. Clay mineral characterization through the methylene blue test: comparison with other experimental techniques and applications of the method // Canadian Geotechnical Journal. 2004. Vol.41(6). P. 1168–1178. DOI: 10.1139/T04-060

Gürses et al. Determination of adsorptive properties of clay/water system methylene blue sorption // Journal of Colloid and Interface Science. 2004. Vol.269. P. 310–314.

Hills J.F., Pettifer G.S. The clay mineral content

of various rock types compared with the methylene blue value // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 1985. Vol. 35A. P. 168–180.

Laser particle sizer “Analysette 22” (NanoTec/MicroTec/XT): operating instructions. Idar-Oberstein, Germany: Fritsch GmbH, 2004. URL: http://www.johnmorris.com.au/files/product/attachments/5613/268093_manual_instr.pdf.

Pham Till Hang, Brindley G. W.. Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities (Clay-organic studies XVIII) // Clays and Clay Minerals. 1970. Vol. 18. P. 203–212.

Salwa D. Abayazeed, Essam El-Hinnawi. Characterization of Egyptian smectitic clay deposits by methylene blue adsorption // American Journal of Applied Sciences. 2011. Vol.8 (12). P. 1282–1286.

Seredin V.V., Rastegayev A.V., Panova E.G., Medvedeva N.A. Changes in physical properties of clay under compression // International Journal of Engineering and Applied Sciences. 2017. Vol. 4, № 3. P. 22.

Tang L., Sparks D.L. Cation-exchange kinetics on montmorillonite using pressure-jump relaxation // SoilSci. Soc. Am. J. 1993. Vol. 57, № 1. P. 42–46.

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

Yeliz Yukselen, Abidin Kaya. Suitability of the methylene blue test for surface area, cation exchange capacity and swell potential determination of clayey soils // Engineering Geology. 2008. Vol. 102. P. 38–45.

Sorption of Kaolin, Processed by Pressure, in Respect to the Methylene Blue Dye

V.V. Seredin, O.S. Siteva, K.A. Alvanian, A.V. Andrianov

Perm State University, 15 Bukireva Str., Perm 614990, Russia. E-mail: seredin@nedra.perm.ru

The properties of clays, including sorption ones, are largely determined by the structure of their crystal lattice, mineral and granulometric composition, and environmental conditions. The mineral composition of clays specifies the form of energy on the surface of the particles, and granulometric composition defines the form of the area of the particles active surface. These two complex indicators determine mainly the sorption activity of clays. To change the sorption activity of clays, mechanical processing, thermal modification, and chemical activation are carried out using chemical reagents such as acids, alkalis, and salts with different durations of exposure. The aim of the work is to assess the effect of pressure on the sorption activity of kaolin with respect to a methylene blue dye.

Key words: kaolin, pressure, sorption, structure, composition, defective package, particle specific surface area.

References

Aripov E.A., Agzamkhodzhaev A.A. 1983. Aktivnye tseny montmorillonita i khemosorbtsiya

[Active centers of montmorillonite and chemisorption]. Fan, Tashkent, p. 164. (in Russian)

Bel'chinskaia L.I., Bondarenko A.V., Gubkina M.L., Petukhova G.A., Selemenev V.F. 2006. Vliyanie termicheskogo modifitsirovaniya na ad-

sorbtsionnye svoystva prirodnikh silikatov [The effect of thermal modification on the adsorption properties of natural silicates]. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 6(1):80-81. (in Russian)

Binnatova L.A., Shiraliyeva E.M., Yagubov A.I., Muradova N.M., Nuriev A.N. 2007. Termoobrabotka bentonita i adsorbtsiya metilena golubogo [Heat treatment of bentonite and adsorption of methylene blue]. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*. 9(2):99-101. (in Russian)

Vasiliev V.P. 2004. *Analiticheskaya khimiya*. 2 knigi. 1: Titrimetricheskie i gravimetricheskiy metody analiza, 2: Fiziko-khimicheskie metody analiza [Analytical chemistry. 2 books: 1: Titrimetric and gravimetric analysis methods. 2: Physicochemical methods of analysis] Drofa, Moscow, p. 368. (in Russian)

Vezentsev A.I., Korolkova S.V., Volovicheva N.A. 2008. Fiziko-khimicheskie kharakteristiki prirodnoy i modifitsirovannoy gliny mestorozhdeniya Polyana Belgorodskoy oblasti [Physico-chemical characteristics of natural and modified clay of the Meadow deposits of the Belgorod region]. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 8(5):790-795. (in Russian)

Gribanov E.N., Oskotskaya E.R., Kuzmenko A.P. 2018. Osobennosti stroeniya, morfologii i kislotno-osnovnykh svoystv poverkhnosti aliumosilikata Khotynetskogo mestorozhdeniya [Features of the structure, morphology and acid-base properties of the surface of aluminosilicates of the Khotynetskoe deposit]. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*. 20(1):42-49. (in Russian)

Kanygina O.N., Chetverikova A.G., Strekalovskaia A.D., Varlamova O.V. 2014. K voprosu o sorbtsionnoy oчитке vody montmorillonit soderzhashchey gliny [On the problem of sorption purification of water with montmorillonite containing clay]. *Vestnik OGU*. 9(170):160-163. (in Russian)

Karasal B.K., Sapelkina T.V. 2012. Povyshenie adsorbtsionnykh svoystv glinistykh porod Tuvy v zavisimosti ot metodov aktivatsii [Increasing the adsorption properties of Tuva clay rocks depending on activation methods]. *Aktualnye problemy sovremennoy nauki*. 5:158-162. (in Russian)

Komarov V.S. 1970. Adsorbtsionno-strukturnye, fiziko-khimicheskie i kataliticheskie svoystva glin Belorussii [Adsorption-structural, physicochemical and catalytic properties of clays of Belarus]. *Nauka i tekhnika*. Minsk, p. 320. (in Russian)

Kormosh E.V., Aliabiya T.M. 2016. Razrabotka effektivnykh sorbtsionno-aktivnykh materialov dlya oчитki stochnykh vod ot nefteproduktov [Development of effective sorption-active materials for wastewater treatment from oil products]. *Uspekhi*

sovremennogo estestvoznaniya. 5:20-24. (in Russian)

Kuznetsov F.M., Kozlov A.P., Seredin V.V., Pimenova E.V. 2003. Rekulivatsiya neftezagryaznennykh pochv [Reclamation of oil-contaminated soils]. PGNIU, Perm, p. 105. (in Russian)

Kurtukova L.V., Somin V.A., Komarova L.F. 2011. Issledovaniya po udaleniyu iz vody soley zhestkosti s primeneniem sorbentov na osnove mineralnykh volokon i bentonitovykh glin [Studies on the removal of hardness salts from water using sorbents based on mineral fibers and bentonite clays]. *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya*. 12:29-31. (in Russian)

Mostalygina L.V., Chernova E.A., Bukhtoyarov O.I. 2012. Kislotnaya aktivatsiya bentonitovoy gliny [Acid activation of bentonite clay]. *Vestnik IUUrG Univ*. 24:57-61. (in Russian)

Nikolskiy B.P., Grigorov O.N., Pozin M.E. 1971. *Spravochnik khimika* [Handbook of a chemist]. Vol.2. Goskhimizdat, Moscow, p. 1168. (in Russian)

Nichiporenko S.P., Panasevich A.A., Minchenko V.V. 1978. Strukturnoobrazovanie v dispersiyakh sloistykh silikatov [Structure formation in dispersions of layered silicates]. *Naukova dumka*, Kiev, p. 202. (in Russian)

Osipov V.I., Sokolov V.N., Rumyantseva N.A. 1989. Mikrostruktura glinistykh porod [The microstructure of clay rocks]. Nedra, Moskva, p. 211. (in Russian)

Seredin V.V., Krasilnikov P.A., Medvedeva N.A. 2017. Izmenenie elektrokineticheskogo potentsiala glinistykh kolloidov v vodnoy i uglevodorodnoy sredakh [Changes in the electrokinetic potential of clay colloids in aqueous and hydrocarbon media]. *Geoekologiya, inzhenernaya geologiya, gidrogeologiya, geokriologiya*. 1:66-74. (in Russian)

Seredin V.V., Parshina T.Yu. 2017. Izmenenie mass svyazannoy vody v glinakh pri szhatii [Change in masse of bound water in clays during compression]. *Vestnik Permskogo Natsionalnogo Issledovatel'skogo Politehnicheskogo Universiteta. Geologiya. Neftegazovoe i gornoe delo*. 16(1):23-32. (in Russian)

Seredin V.V., Rastegaev A.V., Medvedeva N.A., Parshina T.Yu. 2017. Vliyanie davleniya na ploshchad aktivnoy poverkhnosti chastits glinistykh gruntov [The effect of pressure on the area of the active surface of clay soil particles]. *Inzhenernaya geologiya*. 3:18-27. (in Russian)

Seredin V.V., Rastegaev A.V., Galkin V.I., Parshina T.Yu., Isaeva G.A. Vliyanie davleniya i granulometricheskogo sostava na energeticheskuyu aktivnost glin [The effect of pressure and particle size distribution on the energy activity of clays]. *Inzhenernaya geologiya*. 4:62-71. (in Russian)

- Seredin V.V., Fedorov M.V., Lunegov I.V., Medvedeva N.A.* 2018. Zakonomernosti izmeneniya sil adgezii na poverkhnosti chastits kaolinitovoy gliny, podverzhennoy szhatiyu [Patterns of changes in the adhesion forces on the surface of particles of kaolinite clay subjected to compression]. *Inzhenernaya geologiya*. 13(3):8–18. (in Russian)
- Sokolova T.A., Trofimov S.Ya.* 2009. Sorbtionnyye svoystva pochv. Adsorbtsiya. Kationnyy obmen [Sorptions properties of soils. Adsorption. Cationic exchange]. *Grif i K*, Tula, p. 172. (in Russian)
- Tarasevich Yu. I.* 1988. Stroenie i khimiya poverkhnosti sloistyx silikatov [The structure and surface chemistry of layered silicates]. *Naukova dumka*, Kiev, p. 248. (in Russian)
- Tarasevich Yu.I., Ovcharenko F.D.* 1975. Adsorbtsiya na glinistyx mineralakh [Adsorption on clay minerals]. *Naukova dumka*, Kiev, p. 351. (in Russian)
- Toropova N.A.* 1965. Praktikum po khimii kremniya i fizicheskoy khimii silikatov [Workshop on the chemistry of silicon and the physical chemistry of silicates]. *Lvov. Univ.*, Lvov, p. 292. (in Russian)
- Tuchkova A.I., Tyupina E.A.* 2010. Vliyanie temperatury aktivatsii bentonita na ego sorbtionnyuyu sposobnost k izvlecheniyu Cs-137 iz vakuumnykh masel [The effect of the activation temperature of bentonite on its sorption ability to extract Cs-137 from vacuum oils]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii, sbornik nauchnykh trudov*. Vol. XXIV, 7(112):12–15. (in Russian)
- Tuchkova A.I., Tyupina E.A., Rakhimov M.G.* 2012. Vliyanie shchelochnoy aktivatsii glinistyx mineralov na ikh sorbtionnyuyu sposobnost k izvlecheniyu Cs-137 iz otrabotavshego masla [The effect of alkaline activation of clay minerals on their sorption ability to extract Cs-137 from used oil]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*. Vol. XXVI, 6(135):92–95. (in Russian)
- Shuvalov Yu.V., Sinkova E.A., Kuzmin D.N.* 2004. Ochistka gruntov ot zagriazneniya neftyu i nefteproduktami [Purification of soils from contamination with oil and oil products]. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten*. 12:7–10. (in Russian)
- GOST 21283-93* Glina bentonitovaya dlya tonkoy i stroitelnoy keramiki. Metody opredeleniya pokazatelya adsorbtsii i emkosti kationnogo obmena [GOST 21283-93 Bentonite clay for thin and build ceramics. Methods of determination of the adsorption index and cation exchange capacity] *Izd. standartov*, Minsk, 1995, p. 8. (in Russian)
- GOST 25100-2011* Grunty. Klassifikatsiya [Soils. Classification]. *Standartinform*, Moscow, 2013, p. 45. (in Russian)
- Bhattacharyya K.G., Gupta S.S.* 2008. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*. 140:114–131.
- Chiappone A., Marelllo S., Scavia C.* 2004. Clay mineral characterization through the methylene blue test: comparison with other experimental techniques and applications of the method. *Canadian Geotechnical Journal*. 41(6):1168–1178. doi: 10.1139/T04-060
- Gürses et al.* 2004. Determination of adsorptive properties of clay/water system methylene blue sorption. *Journal of Colloid and Interface Science*. 269:310–314.
- Hills, J.F., Pettifer, G.S.* 1985. The clay mineral content of various rock types compared with the methylene blue value. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 35A:168–180.
- Laser particle sizer “Analysette 22” (NanoTec/MicroTec/XT): operating instructions.* *Idar-Oberstein, Germany: Fritsch GmbH*, 2004. URL: http://www.johnmorris.com.au/files/product_attachments/5613/268093_manual_instr.pdf.
- Pham Till Hang, G. W. Brindley.* 1970. Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities (Clay-organic studies XVIII). *Clays and Clay Minerals*. 18:203–212.
- Salwa D. Abayazeed, Essam El-Hinnawi.* 2011. Characterization of Egyptian smectitic clay deposits by methylene blue adsorption. *American Journal of Applied Sciences*. 8(12):1282–1286.
- Seredin V.V., Rastegayev A.V., Panova E.G., Medvedeva N.A.* 2017. Changes in Physical properties of Clay under Compression. *International Journal of Engineering and Applied Sciences*. 4(3):22.
- Tang L., Sparks D. L.* 1993. Cation-exchange kinetics on montmorillonite using pressure-jump relaxation. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57(1):42–46.
- Türköz Murat, Tosun Hasan.* 2011. The use of methylene blue test for predicting swell parameters of natural clay soils. *Scientific Research and Essays*. 6(8):1780-1792.
- Yeliz Yukselen, Abidin Kaya.* 2008. Suitability of the methylene blue test for surface area, cation exchange capacity and swell potential determination of clayey soils. *Engineering Geology*. 102:38–45.