

УДК. 552.525

Закономерности изменения адсорбционных свойств глин, активированных давлением и ионами железа

М.А. Джугинисов^а, А.В. Андрианов^а, К.В. Шеина^б, С.Г. Ашихмин^с^аООО НИПППД «НЕДРА»

Пермь, ул. Льва Шатрова 13а. E-mail: nedra@nedra.perm.ru

^бПермский государственный национальный исследовательский университет
614068, Пермь, ул. Букирева, 15. E-mail: k.shieina@mail.ru^сПермский национальный исследовательский политехнический университет
614990, Пермь, Комсомольский проспект, д. 29. E-mail: a_s_g_perm@mail.ru

(Статья поступила в редакцию 7 ноября 2023 г.)

Цель работы: рассмотреть закономерности адсорбции водяного пара глинистыми грунтами, которые были обработаны под разными давлениями и насыщены ионами железа, а также изучить процессы адсорбции и десорбции ионов Fe^{3+} бентонитовой и каолиновой глинами. Изучение изменений адсорбционных свойств глинистых грунтов необходимо для понимания процессов, происходящих в грунтах как в природных, так и в антропогенных условиях, особенно в случае загрязнения грунтов. В результате эксперимента было установлено, что адсорбционная способность глин по отношению к водяному пару возрастает при обработке их давлением. При обработке глин давлением и при последующем насыщении их ионами железа в бентонитовой глине адсорбционная активность снижается в диапазоне 0–150 МПа, при более высоких давлениях изменяется незакономерно. В каолине происходит рост адсорбции при давлениях до 200 МПа, но она уменьшается при давлениях от 200 до 800 МПа.

Ключевые слова: адсорбция, сорбция, десорбция, влажность, давление, бентонит, каолинит.

DOI: 10.17072/psu.geol.22.4.333

Введение

Для решения вопросов, связанных с управлением физико-химическими свойствами глин, используются технологии их активации путем: механической (Болдырев, 2006; Zhi-Jie Fang и др., 2020; Середин и др., 2021; Galan и др., 2006), термической (Пушкарева, 2006), щелочной (Sruthi, Reddy, 2019), кислотной (Мосталыгина и др., 2012) обработки.

Обработке глин давлением посвящены работы нескольких авторов (La Iglesia, 1993), однако вопросы, связанные с обработкой бентонитовой и каолиновой глин высоким давлением и трехвалентными ионами, изучены недостаточно полно (Zhi Jie Fang и др., 2017).

«Так как глины являются сложными полиминеральными образованиями (Осипов и др., 1989; Тарасевич, Овчаренко, 1975; Середин и др., 2017) и используются как сорбенты (Khankhasaeva, Vadmaeva, 2022), изучение их свойств является очень важным».

Свойства глин, в том числе и сорбционные, во многом определяются строением кристаллической решетки, структурой (Deng L. и др., 2017), минеральным (Комаров, 1970; L. Deng и др., 2017), гранулометрическим составом (Y. He и др., 2019), условиями среды, поровым раствором (Chang Z. и др., 2018; Cui J. и др., 2020).

Изменение сорбционной активности глин осуществляется при использовании механической (Середин, 2022; Z.-J. Fang и др., 2017), термической, а также химической (щелочи и соли) обработки. Активизация глин методом механического сжатия их давлением меняет их свойства, структуру и состав.

Однако вопросы влияния техногенной нагрузки на адсорбционную способность бентонитовой и каолиновой глин изучены недостаточно полно, поэтому данная работа направлена на оценку воздействия высокого давления и железа на способность каолинита, и особенно бентонита, к адсорбции водяного пара. Монтмориллонит, имеющий вы-

сокую удельную площадь и емкость катионного обмена, может обеспечить эффективную адсорбцию ионов (Еуубова и др., 2022; Kostin и др., 2015).

Объект исследований

«Для исследования в качестве образцов были выбраны бентонитовая глина из Курганской области и каолиновая глина из Челябинской области. Рентгеноструктурный анализ (Z.-J. Fang и др., 2017) показал, что бентонитовая глина в обогащенном состоянии содержит большое количество монтмориллонита (88,0 %), а также кварца (8,1 %), каолинита (0,9 %), калиевого полевого шпата (КПШ) (2,1 %) и иллита (0,9 %). С другой стороны, каолиновая глина в обогащенном виде состоит в основном из каолинита (76,7 %), а также кварца (7,6 %), монтмориллонита (15,6 %), КПШ (0,1 %) и иллита (0,0 %)».

Методика исследований

Специально сконструированный прибор (Хие У. и др., 2021) использовался для обработки образцов обогащенной глины на первом этапе, при повышении давления с $P=10$ МПа до $P=800$ МПа. Далее определяли адсорбцию (A_1) образцами (Welch и др., 2012) водяного пара из воздуха, при комнатной температуре $t=22^\circ\text{C}$ и относительной влажностью воздуха $\varphi=30\%$.

Для этого образцы помещали в бюксы с открытой крышкой, которые находились в комнате при температуре воздуха $t=22^\circ\text{C}$ в течение 24 часов. Затем образцы высушивали до постоянной массы в сушильном шкафу, поддерживая температуру воздуха $t=200^\circ\text{C}$. Метод адсорбции был определен на основе зависимости (1).

$$A_1 = \frac{m_{\text{в}}}{m_{\text{г}}}, \quad (1)$$

где $m_{\text{в}}$ – масса воды, мг; $m_{\text{г}}$ – масса сухой глины, г.

На второй стадии была измерена адсорбция (A_2) образцов, которые были насыщены водяным паром при относительной влажности $\varphi=80\%$. Для этого образцы грунта, подвергнутые давлению, были взвешены и прошли процесс высушивания в сушильном

шкафу при температуре 200°C до тех пор, пока не достигли постоянной массы.

Затем грунт массой около 3 г насыщали паром на паровой бане при температуре $t=60^\circ\text{C}$. Насыщение образцов грунта влагой происходило следующим образом. Нагрев паровую баню до $t=60^\circ\text{C}$, на крышку корпуса бани устанавливаем несколько фарфоровых вставок от эксикатора. На вставках размещаем открытые бюксы с образцами грунта. Фарфоровые вставки нужны для того, чтобы грунт, находящийся в бюксах, не нагревался от корпуса паровой бани и не испарял из себя влагу. Бюксы, находящиеся на паровой бане, накрывали стеклянным куполом во избежание потери герметичности и выхода водяных паров. Также на верхнюю часть внутренней стороны стеклянного купола приклеили фильтровальную бумагу с целью предотвращения попадания конденсата на грунт. Образцы насыщаются паром в течение 7 часов.

Затем увлажненный грунт размещали в сушильный шкаф на 5 часов при температуре $t=200^\circ\text{C}$ и высушивали до постоянной массы. Адсорбция A_2 вычислялась по формуле (1).

На третьем этапе определялась адсорбция-десорбция ионов железа глинами. Методически это осуществляется следующим образом: первоначально грунт насыщаем ионами железа путем размещения его в растворе хлорида железа концентрацией $C_{\text{ж}}=5$ мг/дм³, затем определяем концентрацию ионов железа в фильтрате ($C_{\text{ф}}$, мг/дм³). Поле чего вычисляем адсорбцию и десорбцию ионов железа глиной по зависимости (2):

$$A_4 (Д) = C_{\text{ж}} - C_{\text{ф}}. \quad (2)$$

В том случае, если вычисленное значение положительно, считаем, что грунт адсорбирует на свою поверхность ионы железа (A_4). При отрицательном значении грунт, наоборот, отдает ионы железа в раствор, тем самым повышает концентрацию раствора хлорида железа в нем. Поэтому считаем, что происходит десорбция глин (Д).

Реализация данного подхода осуществлялась следующим образом: высушенный грунт насыщаем раствором железа FeCl_3 (5 мг/дм³).

Раствор готовится следующим образом: в мерную колбу $V=100$ см³ с помощью пипет-

ки отбираем 5 см^3 раствора FeCl_3 (100 мг/дм^3), который доводим до метки дистиллированной водой и перемешиваем.

В стакан $V=150 \text{ см}^3$ помещаем грунт массой 3 г , заливаем 100 см^3 рабочего раствора FeCl_3 (5 мг/дм^3). Стакан накрываем часовым стеклом и оставляем на сутки.

Через сутки определяем содержание железа общего в фильтрате. Для этого нужно отфильтровать рабочий раствор от грунта через фильтр «Синяя лента» в колбу $V=250 \text{ см}^3$. Полученный фильтрат переливаем в стакан 400 см^3 . Также отбираем 100 см^3 дистиллированной воды в стакан 400 см^3 – это холостая проба (х.п.).

В вытяжном шкафу под вытяжкой добавляем к фильтрату и к холостой пробе $0,5 \text{ см}^3$ HNO_3 концентрированной кислоты, которые затем упариваем до $1/3$ начального объема.

Полученный раствор фильтруется через фильтр «Белая лента» в мерную колбу объемом 100 см^3 и к нему добавляем $2,0 \text{ см}^3$ аммония хлористого; $2,0 \text{ см}^3$ сульфосалициловой кислоты и $2,0 \text{ см}^3$ раствора аммиака. Колбу доводим до метки дистиллированной водой. После тщательного перемешивания и окрашивания в желтый цвет, раствор оставляем на 5 минут для дальнейшего окрашивания.

Для определения остаточной концентрации раствора (Сф) используем фотоколори-

метр для определения остаточной концентрации раствора, на котором определяем оптическую плотность при длине волны $\lambda=425 \text{ нм}$ в кювете $l=10 \text{ мм}$ по отношению к холостой пробе. По формуле, полученной из градуировочного графика, находим остаточную концентрацию Fe (мг/дм^3) в фильтрате.

На четвертом этапе определялась адсорбция глины, обработанной давлением и ионами железа, по водяному пару (A_3) с относительной влажностью воздуха $\varphi=80 \%$. Для этого насыщенный ионами железа грунт сушим при $t=200^\circ\text{C}$, затем по схеме A_1 насыщаем его парами воды и определяем адсорбцию по зависимости (1), изложенной выше (второй этап).

Обработка данных осуществлялась геологическими и вероятностно-статистическими методами.

Результаты экспериментальных исследований

1.1. Адсорбционные свойства каолиновой и бентонитовой глин, обработанных давлением.

Бентонитовая глина. Экспериментальные данные влияния давления на адсорбцию бентонитовой глиной водяного пара из воздуха, насыщенного на $\varphi=30 \%$ (A_1) и на $\varphi=80 \%$ (A_2), представлены на рис. 1.

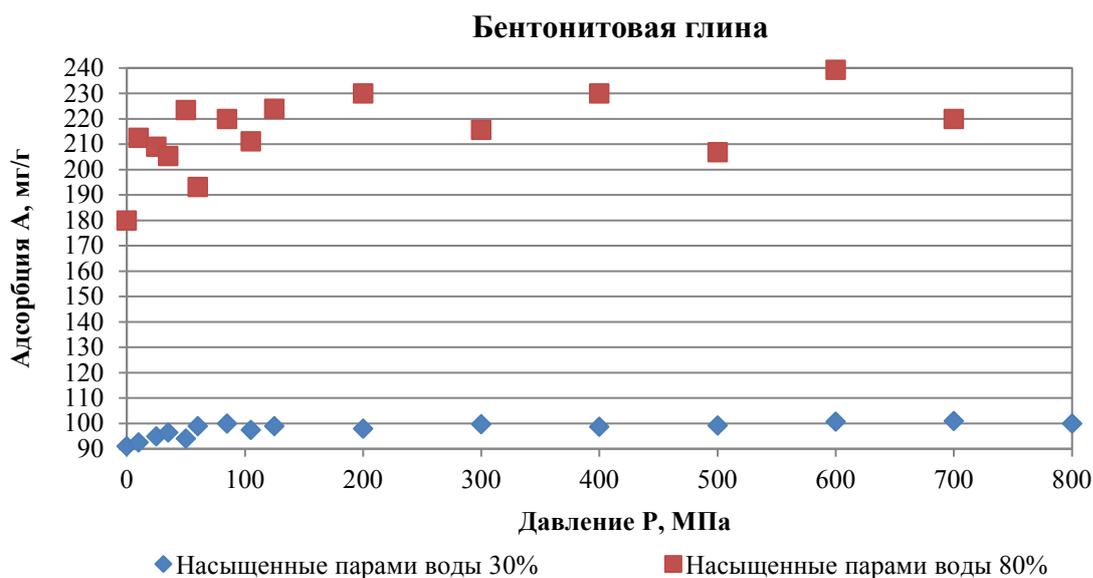


Рис. 1. Влияние давления на адсорбцию бентонитовой глиной водяного пара при относительной влажности воздуха 30 % и 80 %

Из рис. 1 видно, что с увеличением давления адсорбция бентонитовой глиной водяного пара при влажности воздуха $\varphi=30\%$ возрастает с $A_1=91$ мг/г до $A_1=100$ мг/г. При насыщении воздуха водяным паром до $\varphi=80\%$ адсорбция глины возрастает в два раза по отношению к A_1 и изменяется в интервале $A_2=180-240$ мг/г.

Скорость адсорбции увеличивается быстрее при давлении от 0 до 150 МПа, чем при давлении от 150 до 800 МПа. Данное наблюдение согласуется с результатами исследований (Seredin и др., 2018; Welch и др., 2012; Алванян и др., 2020).

Каолиновая глина. Экспериментальные данные влияния давления на адсорбцию каолиновой глиной водяного пара из воздуха,

насыщенного на $\varphi=30\%$ (A_1) и на $\varphi=80\%$ (A_2), представлены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что при возрастании величины давления адсорбция каолиновой глиной водяного пара ($\varphi=30\%$) возрастает с $A_1=36$ мг/г до $A_1=46$ мг/г. При насыщении воздуха водяным паром до $\varphi=80\%$ адсорбция глины возрастает и составляет $A_2=94-139$ мг/л.

1.2. Влияние давления и ионов железа на адсорбцию глин.

Графики на рис. 3 представляют результаты исследований адсорбции (A_3) паров воды при относительной влажности $\varphi=80\%$ на образцах бентонитовой и каолиновой глины, которые были обработаны давлением и насыщены ионами железа.

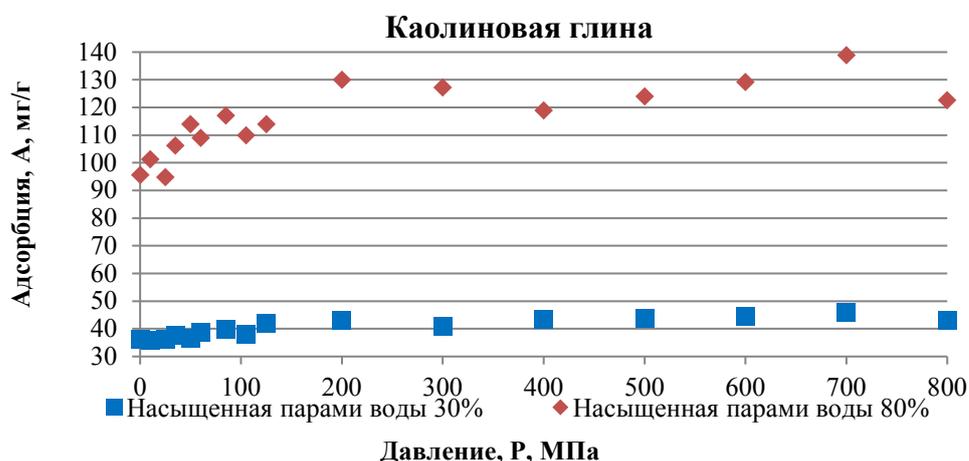


Рис. 2. Влияние давления на адсорбцию каолиновой глины водяного пара при относительной влажности воздуха 30 % и 80 %

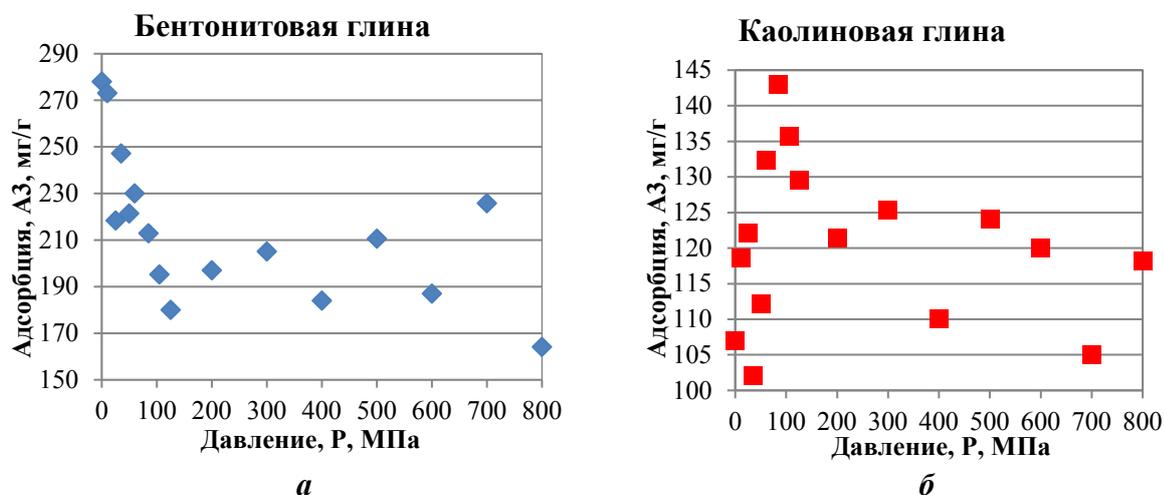


Рис. 3. Влияние давления и ионов железа на адсорбцию бентонитовой глины (а) и каолиновой глины (б) по водяному пару при относительной влажности воздуха $\varphi=80\%$

Из рис. 3а видно, что в случае увеличения давления до 150 МПа наблюдается уменьшение адсорбции образцов глины, содержащей железо, с 278 до 190 мг/г. При дальнейшем увеличении давления значение A_3 изменяется незначительно. Следует отметить, что насыщение ионами железа образцов бентонитовой глины, обработанных давлением, изменяет (зеркально) вид зависимости адсорбции водяного пара от давления. Кроме того, адсорбция исходной глины, равная $A_1=180$ мг/г, в 1,6 меньше адсорбции глины, насыщенной ионами железа $A_3=280$ мг/г.

На рис. 3б представлены результаты исследований адсорбции водяного пара каолиновой глины при $\varphi=80\%$ на обработанных давлением образцах и образцах после насыщения ионами железа. Из графика видно, что при увеличении давления до 125 МПа адсорбция глины, насыщенной железом, возрастает с 107 до 143 мг/г. Однако при дальнейшем увеличении давления адсорбция глины уменьшается и достигает значения $A_3=105$ мг/г.

Таким образом, можно сделать ряд выводов:

1. Адсорбционная активность глин по отношению к водяному пару возрастает при обработке их давлением.

2. При обработке глин давлением и при последующем насыщении их ионами железа в бентонитовой глине адсорбционная активность снижается в диапазоне $P=0-150$ МПа, при более высоких давлениях изменяется

незакономерно. В каолине, наоборот, адсорбция возрастает до $P=200$ МПа и снижается при давлении от 200 до 800 МПа.

Выявленные закономерности можно объяснить с позиции изменения энергетического потенциала на поверхности частиц, а точнее на границе между адсорбционным и диффузным слоями.

Формирование энергетического потенциала на поверхности частиц происходит со стороны твердой компоненты и поровой жидкости. Со стороны минеральной части энергетический потенциал связан с обменом ионов между октаэдрическим и тетраэдрическим пакетами и адсорбционным слоем. Со стороны природного (техногенного) раствора – с обменом ионов между диффузным слоем и поровой жидкости. Рассмотрим влияние ионообменных процессов на изменение адсорбционных свойств глин.

1.3. Оценка степени сорбции/десорбции исследуемыми глинами, обработанными давлением и ионами железа Fe^{+3} .

В методическом плане исследования проведены следующим образом: первоначально готовился поровый раствор с концентрацией $FeCl_3$, равной $C_{ж}=5$ мг/дм³. Затем обработанные давлением $P=0-800$ МПа образцы глин помещались в сосуд с раствором хлорида железа. По изменению концентрации ионов железа (C) в растворе оценивали степень сорбции/десорбции глинистыми частицами ионов Fe^{+3} .

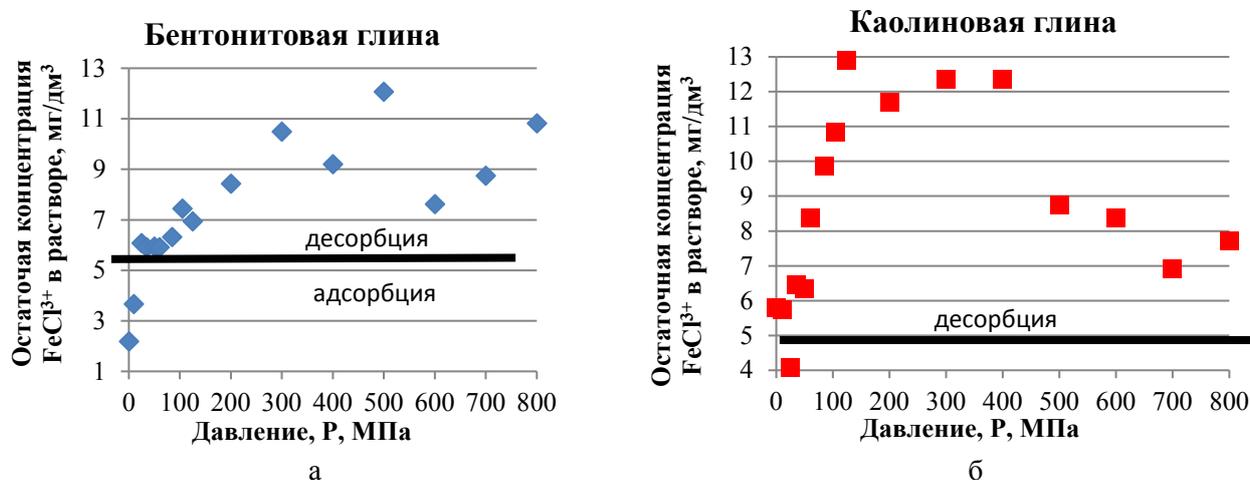


Рис. 4. Изменение концентрации $FeCl_3$ в растворе с его начальной концентрацией мг/дм³ при насыщении раствором образцов бентонитовой (а) и каолиновой (б) глин, обработанных давлением

На рис. 4 приведены данные по изменению концентрации хлорида железа ($C_{\text{Ф}}$) в поровом растворе глин после обработки исходным раствором с концентрацией $C=5 \text{ мг/дм}^3$ образцов бентонитовой и каолиновой глин, обработанных давлением.

Из рис. 4а видно, что в диапазоне давлений бентонитовой глины $P=0-10 \text{ МПа}$ концентрация раствора по хлориду железа уменьшается на $C_{\text{Ф}}=2,81-1,33 \text{ мг/дм}^3$ и, пользуясь формулой (2), составляет $2,19-3,67 \text{ мг/дм}^3$, то есть глина сорбирует на себя ионы FeCl_3 . С увеличением давления до $P=300 \text{ МПа}$, наоборот, ионы железа достаточно интенсивно переходят из твердой компоненты глины в раствор. При давлениях $P=300-800 \text{ МПа}$ вынос ионов железа из минеральной части глин прекращается, о чем свидетельствует нестационарный вид изменчивости $C_{\text{Ф}}$.

Выявленная закономерность свидетельствует о том, что исходный минерал монтмориллонит имеет дефектную структуру в виде «вакантных» мест в октаэдрическом листе (Shahwan T., Erten H.N., Unugur S., 2006). При взаимодействии твердой компоненты грунта с раствором FeCl_3 ионы железа «занимают» эти «вакантные» места и нейтрализуют заряд минерала. Этот процесс реализуется в виде понижения энергетического потенциала на поверхности частиц и, как следствие, приводит к понижению адсорбционной активности бентонитовой глины.

Если говорить о каолините (показанном на рис. 4б), то можно заметить, что при диапазоне давлений от $P=0$ до 200 МПа концентрация раствора по хлориду железа возрастает. Это указывает на то, что твердая часть каолина выделяет ионы Fe^{+3} в раствор довольно интенсивно. Однако с увеличением давления до $P=800 \text{ МПа}$ интенсивность поставки ионов железа в раствор из минеральной составляющей каолина уменьшается.

Структура исходной каолиновой глины характеризуется меньшей дефектностью, чем бентонитовой, поэтому «удаленные» ионы железа из октаэдрического листа при обработке глины давлением первоначально насыщают адсорбционный, затем диффузный слои. Оставшаяся часть ионов железа

поступает в поровый раствор, что повышает его концентрацию.

Ионы железа диффузного и адсорбционного слоев формируют дополнительные энергетические центры на поверхности частиц, что приводит к повышению энергетической активности каолина на 40% и повышению адсорбционной способности.

Заключение

1. Адсорбционная активность глин по отношению к водяному пару возрастает при обработке их давлением.

2. При обработке глин давлением и при последующем насыщении их ионами железа в бентонитовой глине адсорбционная активность снижается в диапазоне $P=0-150 \text{ МПа}$, при более высоких давлениях изменяется незакономерно. В каолине, наоборот, адсорбция возрастает до $P=200 \text{ МПа}$ и снижается при давлении от 200 до 800 МПа .

3. Образцы бентонитовой глины, обработанные давлением $P=0-10 \text{ МПа}$, адсорбируют ионы FeCl_3 . С увеличением давления до $P=300 \text{ МПа}$, наоборот, ионы железа достаточно интенсивно переходят из твердой компоненты глины в раствор. При давлениях $P=300-800 \text{ МПа}$ вынос ионов железа из минеральной части глин прекращается, о чем свидетельствует нестационарный вид изменчивости.

У образцов каолиновой глины, обработанных давлением в диапазоне от 10 до 200 МПа , адсорбция ионов FeCl_3 не наблюдается, минеральная часть, наоборот, интенсивно поставляет ионы Fe^{+3} в раствор. С увеличением давления до 800 МПа интенсивность поставки ионов железа в раствор из минеральной составляющей каолина снижается.

Библиографический список

Алванян К.А., Андрианов А.В., Селезнева Ю.Н. Закономерности изменения гранулометрического состава бентонитовой глины Зырянского месторождения, активированной давлением // Вестник Пермского университета. Серия «Геология». 2020. Т. 19. № 4. С. 380–387.

Болдырев В.В. Механомиа и механическая активация твердых веществ // успехи химии. 2006.

Т. 75. № 3. С. 203–216. DOI: 10.1070/RC2006v075n03ABEN001205.

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, изд-во: Минск «Наука и техника», 1970. 320 с.

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

Осинов В.И., Соколов В.Н., Румянцева Н.А. Микроструктура глинистых пород. Москва, изд-во «Недра», 1989. 211 с.

ПНД Ф 14.1:2.4.50-96. Количественный химический анализ вод. методика измерений массовой концентрации общего железа в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой. методика допущена для целей государственного экологического контроля. М.: 2011 г.

Пушкарёва Г.И. Влияние температурной обработки брусита на его сорбционные свойства // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2000. № 6. С. 90–93.

Середин В.В., Алванян К.А., Маковецкий О.А., Ядзинская М.Р. Влияние структуры бентонитовой глины, активированной давлением, на показатель адсорбции // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2022. Т. 333. № 11. С. 81–89.

Середин В.В., Красильников П.А., Медведева Н.А. Изменение электрокинетического потенциала глинистых коллоидов в водной и углеводородной средах: научное издание // Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология, 2017, № 1. С. 66–74.

Середин В.В., Ядзинская М.Р., Андрианов А.В. Классификация форм связанной воды в каолиновых глинах // Вестник Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2021. Т. 332. № 6. С. 73–81.

Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наук. думка, 1975. 351 с.

Chang Z., Chen X., Peng Y. The adsorption behavior of surfactants on mineral surfaces in the presence of electrolytes – a critical review // Minerals Engineering. 2018. V. 121. P. 66–76.

Changes of energy potential on clay particle surfaces at high pressures / V.V. Seredin, T.Y. Parshina, A.V. Rastegaev, V.I. Galkin,

G.A. Isaeva // *Applied Clay Science*. 2018. Vol. 155. P. 8–14. DOI: 10.1016/clay.2017.12.042

Cui J., Zhang Z., Han F. Effects of pH on the gel properties of montmorillonite, palygorskite and montmorillonite-palygorskite composite clay // *Applied Clay Science*. 2020. V. 190. 105543.

Deng L., Yuan P., Liu D., Zhou J., Chen F., Annabi-Bergaya F., Liu Z. Effects of microstructure of clay minerals, montmorillonite, kaolinite and halloysite, on their benzene adsorption behaviors. *Applied Clay Science*, 2017, vol. 143, pp. 184–191.

Eyyubova E.J., Nagiyev Kh.J., Mammadov S.E., Matin A.A., Chiragov F.M. Adsorption of Fe (III) ions on modified adsorbent: adsorption isotherms // *Azerbaijan Chemical Journal*. 2022. № 4. С. 33–42.

Khankhasaeva S.Ts., Badmaeva S.V. Adsorption of methanyl yellow dye on Fe-modified bentonite clay // *ChemChemTech*. 2022. Т. 65. № 5. С. 23–29.

L. Deng, P. Yuan, D. Liu, J. Zhou, F. Chen, F. Annabi-Bergaya, Z. Liu. Effects of microstructure of clay minerals, montmorillonite, kaolinite and halloysite, on their benzene adsorption behaviors // *Applied Clay Science*. 2017. V. 143. P. 184–191.

Pressure induced disorder in kaolinite / La Iglesia A. // *Clay Minerals*. 1993. № 28. P. 311–319. DOI: 10.1180 / claymin. 1993.028.2.11.

Shahwan T., Erten H.N., Unugur S. A characterization study of some aspects of the adsorption of aqueous CO²⁺ ions on a natural bentonite clay // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006. Т. 300. № 2. С. 447–452.

Sruthi P.L., Reddy P.H.P. Swelling and mineralogical characteristics of alkali-transformed kaolinitic clays // *Applied Clay Science*. 2019. Vol. 183. P. 353–362. DOI: 10.1016/j.clay.2019.105353.

The effect of pressure on order/disorder in kaolinite under wet and dry conditions / Galan E., Aparicio P., Gonzalez A. // *Clays and clay Minerals*. 2006. Vol. 54, № 2. P. 230–239. DOI: 10.1346/CCMN.2006.0540208.

The mechanism of adsorption of zinc and cadmium ions onto bentonite clay / Kostin A.V., Mostalygina L.V., Bukhtoyarov O.I. // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2015. Т. 51. № 5. С. 773–778.

Welch M.D., Montgomery W., Balan E., Lerch P. Insights into the high-pressure behavior of kaolinite from infrared spectroscopy and quantum mechanical calculations. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2012, vol. 39, pp. 143–151.

Xie Y., Zeng Z., Zhang B., Zhang Y., Tang S. Analysis and modeling of bound water adsorption by mixed clay based on adsorption theory // *Arabian Journal of Geosciences*. 2021. Т. 14. № 12.

Y. He, Y.Y. Li, T.J. Evans, A.B. Yu, R.Y. Yang. Effects of particle characteristics and consolidation

pressure on the compaction of non-spherical particles minerals engineering // Minerals Engineering. – 2019. V. 137. P. 241–249.

Z.-J. Fang, X.-S. Zhai, Z.-L. Li, R.-J. Pan, M. Mo. Pressure dependence of the electronic structure in kaolinite: a first-principles study // Modern Physics Letters B. 2017. V.31. No. 12. 1750194 (10).

Zhi Jie Fang, Xiao-Shuai Zhai, Xiao-Shuai Zhai, Zheng-Lin Li, Rong-Jun Pan. Pressure dependence

of the electronic structure in kaolinite: a first-principles study // Modern Physics Letters B. 2017. V. 31 (12). DOI: 10.1142/S0217984917501949

Zhi-Jie Fang, Kai-Yuan Gou, Man Mo, Ji-Shu Zeng, Hao He, Xiang Zhou, Hui Li. First-principle study of electronic structure of montmorillonite at high pressure // Modern Physics Letters. 2020. V. 34 (25). DOI: 10.1142/S0217984920502632.

Regularities of Changes in the Adsorption Properties of Clays Activated by Pressure and Ions of Iron

M.A. Dzhuginisov^a, A.V. Andrianov^a, K.V. Sheina^b, S.G. Ashikhmin^c,

^aOOO NIPPPPD NEDRA

13a Lev Shatrov Str., Perm 614064, Russia. E-mail: nedra@nedra.perm.ru

^bPerm State University

15 Bukireva Str., Perm 614068. E-mail: k.shieina@mail.ru

^cPerm National Research Polytechnic University.

29 Komsomolskiy Ave., Perm 614990, Russia. E-mail: a_s_g_perm@mail.ru.

The purpose of the work is to consider the patterns of adsorption of water vapor by clay soils that have been treated with pressure and saturated with iron ions, and also to study the processes of adsorption and desorption of Fe³⁺ ions by bentonite and kaolin clays. The study of changes in the adsorption properties of clay soils is necessary to understand the processes occurring in soils, both in natural and anthropogenic conditions, especially in the case of soil contamination. As a result of the experiment, it was found that the adsorption capacity of clays in relation to water vapor increases when they are treated with pressure. When clay is treated with pressure and subsequently saturated with iron ions in bentonite clay, the adsorption activity decreases in the range of 0-150 MPa, at higher pressures it changes irregularly. In kaolin, adsorption increases at pressures up to 200 MPa, but it decreases at pressures from 200 to 800 MPa.

Keywords: *adsorption; sorption; desorption; humidity; pressure; bentonite; kaolinite.*

References

Alvanyan K.A., Andrianov A.V., Selezneva Yu.N. 2020. Zakonomernosti izmeneniya granulometricheskogo sostava bentonitovoy gliny Zyryanskogo mestorozhdeniya aktivirovannoy davleniem [Regularities of Changes in the Granulometric Composition of the Bentonite Clay of the Zyryansk Deposit Activated by Pressure]. Vestnik Permskogo universiteta. Geologiya. 19(4):380-387. (in Russian) doi: 10.17072/psu.geol.19.4.380

Boldyrev V.V. 2006. Mekhanomiya i mekhanicheskaya aktivatsiya tvorydykh veshchestv [Mechanomy and mechanical activation of solids]. Uspekhi Khimii. 75(3):203-216. (in Russian) doi: 10.1070/RC2006v075n03ABEH001205.

Seredin, V.V., Parshina T.Y., Rastegaev A.V., Galkin V.I., Isaeva G.A. 2018. Changes of energy potential on clay particle surfaces at high pressures. Applied Clay Science. 155:8-14. doi:10.1016/clay.2017.12.042

Cui J., Zhang Z., Han F. 2020. Effects of pH on the gel properties of montmorillonite, palygorskite and montmorillonite-palygorskite composite clay. Applied Clay Science. V.190. 105543.

Deng L., Yuan P., Liu D., Zhou J., Chen F. An-nabi-Bergaya F., Liu Z. 2017. Effects of microstructure of clay minerals, montmorillonite, kaolinite and halloysite, on their benzene adsorption behaviors. Applied Clay Science. 143:184–191.

Eyyubova E.J., Nagiyev Kh.J., Mammadov S.E., Matin A.A., Chiragov F.M. 2022. Adsorption of Fe (III) ions on modified adsorbent: adsorption isotherms. Azerbaijan Chemical Journal. 4:33-42.

Kara-Sal B.K., Sapelkina T.V. 2012. Increase of adsorption properties of clay rocks of Tuva depending on activation methods. Actual problems of modern science. 5:158-162. (in Russian)

Khankhasaeva S.Ts., Badmaeva S.V. 2022. Adsorption of methanyl yellow dye on Fe-modified bentonite clay. ChemChemTech. 65(5):23-29.

Komarov V.S. 1970. Adsorption-structural, physico-chemical and catalytic properties of clays of

Belarus. Minsk Science and Technology, p. 320. (in Russian)

L. Deng, P. Yuan, D. Liu, J. Zhou, F. Chen, F. Annabi-Bergaya, Z. Liu. 2017. Effects of microstructure of clay minerals, montmorillonite, kaolinite and halloysite on their benzene adsorption behaviors. *Applied Clay Science*. 143:184–191.

M.D. Welch, W. Montgomery, E. Balan, P. Lerch. 2012. Insights into the high-pressure behavior of kaolinite from infrared spectroscopy and quantum-mechanical calculations. *Physics and Chemistry of Minerals*. 39:143 – 151.

MON F 14.1:2:4.50-96. Quantitative chemical analysis of water. Methods of measuring the mass concentration of total iron in drinking, surface and wastewater photometric method with sulfosalicylic acid. Moskva, 2011. <https://www.russianguost.com/p-162382-pnd-f-1412450-96.aspx> (in Russian)

Mostalygina L.V., Chernova E.A., Bukhtoyarov O.I. 2012. Acid activation of bentonite clay. *Bulletin of SUSU*. 24:57-61. (in Russian)

Osipov V.I., Sokolov V.H., Rumyantseva N.A. 1989. Microstructure of clay rocks. Moskva, Nedra, p. 211. (in Russian)

La Iglesia A. 1993. Pressure induced disorder in kaolinite. *Clay Minerals*. 28:311-319. doi: 10.1180 / claymin.1993.028.2.11.

Pushkareva G.I. 2000. Influence of temperature treatment of brucite on its sorption properties. *Physical-technical problems of mineral development*. 6:90-93. (in Russian)

Seredin V.V., Alvanyan K.A., Makovetsky O.A., Yadzinskaya M.R. 2022. Influence of the structure of bentonite clay activated by pressure on the adsorption index. *Izvestiya Tomsk Polytechnic University. Georesource engineering*. 333(11):81-89. (in Russian)

Seredin V.V., Krasilnikov P.A., Medvedeva N.A. 2017. Changes in the electrokinetic potential of clay colloids in aqueous and hydrocarbon media: scientific edition. *Geoecology, engineering geology, hydrogeology, geocryology*. 1:66-74. (in Russian)

Seredin V.V., Yadzinskaya M.R., Andrianov A.V. 2021. Classification of bound water forms in kaolinite clays. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Georesource engineering*. 332(6):73-81. (in Russian)

Shahwan T., Erten H.N., Unugur S. 2006. A characterization study of some aspects of the adsorp-

tion of aqueous CO²⁺ ions on a natural bentonite clay. *Journal of Colloid and Interface Science*. 300(2):447-452.

Sruthi P.L., Reddy P.H.P. 2019. Swelling and mineralogical characteristics of alkali-transformed kaolinitic clays. *Applied Clay Science*. 183:353-362. doi: 10.1016/j.clay.2019.105353.

Tarasevich Yu.I., Ovcharenko F.D. 1975. Adsorption on clay minerals. Kiev, Nauk. dumka, p. 351. (in Russian)

Galan E., Aparicio P., Gonzalez A. 2006. The effect of pressure on order/disorder in kaolinite under wet and dry conditions. *Clays and clay Minerals*. 54(2):230-239. doi: 10.1346/CCMN.2006.0540208.

Kostin A.V., Mostalygina L.V., Bukhtoyarov O.I. 2015. The mechanism of adsorption of zinc and cadmium ions onto bentonite clay. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 51(5):773-778. (in Russian)

Welch M.D., Montgomery W., Balan E., Lerch P. 2012. Insights into the high-pressure behavior of kaolinite from infrared spectroscopy and quantum mechanical calculations. *Physics and Chemistry of Minerals*. 39:143–151.

Xie Y., Zeng Z., Zhang B., Zhang Y., Tang S. 2021. Analysis and modeling of bound water adsorption by mixed clay based on adsorption theory. *Arabian Journal of Geosciences*. 14, 1089. doi:10.1007/s12517-021-07430-7

Y. He, Y.Y. Li, T.J. Evans, A.B. Yu, R.Y. Yang. 2019. Effects of particle characteristics and consolidation pressure on the compaction of non-spherical particles minerals engineering. *Minerals Engineering*. 137:241–249.

Z.-J. Fang, X.-S. Zhai, Z.-L. Li, R.-J. Pan, M. Mo. 2017. Pressure dependence of the electronic structure in kaolinite: a first-principles study. *Modern Physics Letters*. 31(12):1750194 (10).

Zhi Jie Fang, Xiao-Shuai Zhai, Xiao-Shuai Zhai, Zheng-Lin Li, Rong-Jun Pan. 2017. Pressure dependence of the electronic structure in kaolinite: a first-principles study. *Modern Physics Letters B*. 31 (12). doi: 10.1142/S0217984917501949

Zhi-Jie Fang, Kai-Yuan Gou, Man Mo, Ji-Shu Zeng, Hao He, Xiang Zhou, Hui Li. 2020. First-principle study of electronic structure of montmorillonite at high pressure. *Modern Physics Letters*. 34(25). doi: 10.1142/S0217984920502632.