

УДК 622.276:552.52.08

Статья / Article

© ПНИПУ / PNRPU, 2018

## СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ГЛИН, ПОДВЕРЖЕННЫХ СЖАТИЮ

Н.А. Медведева, О.С. Ситева, В.В. Середин

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

## SORPTION ABILITY OF CLAYS EXPOSED TO COMPRESSION

Natalia A. Medvedeva, Olga S. Siteva, Valeriy V. Seredin

Perm State National Research University (15 Bukireva st., Perm, 614068, Russian Federation)

Получена / Received: 10.07.2018. Принята / Accepted: 24.10.2018. Опубликовано / Published: 30.11.2018

### Ключевые слова:

глина, монтмориллонит, каолинит, давление, удельная поверхность, сорбент, нефтепродукты, фракционный анализ, ионообменная емкость, метиленовый голубой, адсорбция, дизельное топливо, моторное масло, трансмиссионное масло, термogravиметрия.

Изучено влияние высоких давлений на адсорбцию неорганических ионов (KCl), метиленового голубого и нефтепродуктов (моторное масло, трансмиссионная жидкость, дизельное топливо) образцами монтмориллонита и каолинита. Выявлена взаимосвязь между величиной прикладываемого давления (в интервале от 0 до 700 МПа), фракционным составом, удельной поверхностью и микроструктурой минеральных частиц. В ходе проведенного исследования была отмечена динамика изменения содержания глинистой, пылевой и песчаной фракций в исследуемых глинах. Установлено, что увеличение сжатия глины до 700 МПа приводит к уменьшению содержания глинистых фракций и увеличению доли пылевой фракции. В каолиновой глине изменения фракционного состава протекают более интенсивно, чем в монтмориллонитовой глине. Определены интервалы давлений по интенсивности формирования фракционного состава глин 0–200 и 200–700 МПа. Определены адсорбционные параметры глин. Согласно потенциометрическим измерениям установлено, что показатели ионообменной емкости в отношении катионов выше у монтмориллонита, чем у каолинита. Величина адсорбции каолинита по отношению к метиленовому голубому уменьшается до давления 200 МПа, что обусловлено содержанием глинистой фракции, при давлениях 200–700 МПа существенно не изменяется. Показатель адсорбции монтмориллонита имеет общую тенденцию к возрастанию. Адсорбционные показатели глин по отношению к метиленовому голубому позволяют спрогнозировать сорбционную способность исследуемых материалов к нефтепродуктам.

### Key words:

clay, montmorillonite, kaolinite, pressure, specific surface, sorbent, petroleum products, fractional analysis, ion exchange capacity, methylene blue, adsorption, diesel fuel, engine oil, transmission oil, thermogravimetry.

The paper discusses the effect of high pressures on adsorption of inorganic ions (KCl), methylene blue and petroleum products (engine oil, transmission fluid, diesel fuel) by samples of montmorillonite and kaolinite. The relationship between the value of the applied pressure (in the range from 0 to 700 MPa), fractional composition, specific surface and the microstructure of mineral particles was revealed. During the study, dynamics of changes in the content of the clay, dust and sand fractions in the clays under study was noted. It is established that an increase in clay compression to 700 MPa leads to a decrease in the content of clay fractions and an increase in the fraction of the dust fraction. Changes in the fractional composition occur more intensively in kaolinite clay than in montmorillonite clay. The pressure intervals were determined according to the intensity of the formation of the fractional composition of clays 0–200 and 200–700 MPa. Adsorption parameters of clays are determined. According to potentiometric measurements, it has been established that the ion-exchange capacity is higher in montmorillonite than in kaolinite with respect to cations. The magnitude of kaolinite adsorption with respect to methylene blue decreases to a pressure of 200 MPa, which is caused by the content of the clay fraction, does not change significantly at pressures of 200–700 MPa. The adsorption rate of montmorillonite has a general tendency to increase. Adsorption indicators of clays with respect to methylene blue allow predicting the sorption capacity of the studied materials to petroleum products.

Медведева Наталья Александровна – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии (тел.: +007 902 478 43 11, e-mail: nata-kladova@yandex.ru).

Ситева Ольга Сергеевна – инженер-геолог (тел.: +007 902 796 28 18, e-mail: sisesin@rambler.ru).

Середин Валерий Викторович – профессор, доктор геолого-минералогических наук, заведующий кафедрой инженерной геологии (тел.: +007 342 239 64 39, e-mail: seredin@nedra.perm.ru). Контактное лицо для переписки.

Natalia A. Medvedeva (Author ID in Scopus: 55164437300) – PhD in Chemistry, Associate Professor at the Department of Physical Chemistry (tel.: +007 902 478 43 11, e-mail: nata-kladova@yandex.ru).

Olga S. Siteva – Geologist (tel.: +007 902 796 28 18, e-mail: sisesin@rambler.ru).

Valeriy V. Seredin (Author ID in Scopus: 56974744000) – Professor, Doctor of Geology and Mineralogy, Head of the Department of Engineering Geology (tel.: +007 342 239 64 39, e-mail: seredin@nedra.perm.ru). The contact person for correspondence.

## Введение

Глины являются сложными полиминеральными образованиями [1–3]. Их свойства, в том числе и сорбционные, во многом определяются строением кристаллической решетки, минеральным [4, 5] и гранулометрическим составом [6], условиями среды [3, 5]. Минеральный состав глин реализуется в виде энергии на поверхности частиц, а гранулометрический в виде площади активной поверхности частиц [6]. Эти два комплексных показателя в основном и определяют сорбционную активность глин [4, 7].

Адсорбция веществ из растворов на границе раздела фаз «твердая поверхность – вода» зависит от граничных электрических характеристик поверхности. Глинистые минералы являются источником как постоянного, так и переменного поверхностного заряда [8]. Слоистые структуры несут постоянный электрический заряд, который связан с проявлением гетеровалентного изоморфизма 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 [9, 10], 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 [4].

Сорбционная способность в отношении неорганических ионов выражается в определении ионообменной емкости и емкости катионного обмена. Эти величины не являются постоянными и зависят от pH, ионной силы раствора и вытесняющего иона. Наиболее высокие значения свойственны минералам группы монтмориллонита, самые низкие значения – каолинитам [8].

Определение адсорбции глин с помощью красителя метиленового голубого (МГ) является

распространенным и простым методом, не требующим специального оборудования [11–16]. 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) [17]. Он относится к красителям катионного типа, которые могут адсорбироваться на отрицательно заряженной поверхности глинистых частиц [18]. 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. [19]. 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 [20–23] и химическую активацию с помощью химических реагентов, таких как кислоты [24–27], щелочи [28], соли с различной продолжительностью воздействия [29].

Сжатие под давлением является одним из механических методов [6, 30] активации глин. 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 [1]. 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 большей 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 [31]. Повышение давления прессования до 100 МПа приводит в начале 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. Поэтому целью работы является определение сорбционной емкости глинистых грунтов, подверженных высоким давлениям, по отношению к неорганическим ионам, красителю метиленовому голубому и нефтепродуктам.

#### Объекты и методика исследований

Объектами исследований являлись глины различной кристаллической структуры – лобановская монтмориллонитовая и челябинская каолиновая глины. По результатам рентгеноструктурного анализа [30] монтмориллонитовая глина состоит из: монтмориллонита (75 %), каолинита (3,6 %), кварца (11,4 %), альбита (6,7 %), кальцита (3,3 %). Каолиновая глина содержит: каолинит (76,7 %), монтмориллонит (15,6 %), кварц (7,7 %).

Для передачи давления на образцы глин был использован прибор высокого давления [30]. Его рабочие поверхности выполнены из твердосплавного материала. В качестве нагрузочного устройства используется пресс марки ПЛГ-20. На приборе были изготовлены образцы глин площадью 0,75 см<sup>2</sup> в диапазоне давлений от 0 до 700 МПа.

Для определения сорбционных свойств глин в качестве сорбатов использовали следующие продукты: краситель метиленовой голубой, дизельное топливо марки Л (ДТ), моторное масло МОТО 2Т (ММ), трансмиссионное масло ТЭП-15 (ТМ).

#### Результаты исследований и их обсуждение

**Изменение фракционного состава глин при их сжатии.** Гранулометрический состав глин определен на лазерном дифракционном анализаторе ANALYSETTE 22 MicroTecplus [6, 32]. В ходе проведенного фракционного анализа были установлены следующие фракции:  $\Phi_{<0,1}$ ,  $\Phi_{0,1-0,2}$ ,  $\Phi_{0,2-0,5}$ ,  $\Phi_{0,5-1}$ ,  $\Phi_{1-2}$ ,  $\Phi_{2-5}$ ,  $\Phi_{5-50}$ ,  $\Phi_{50-100}$  и  $\Phi_{>100}$  (индекс – это размер частиц фракций, мкм). Необходимо отметить, что согласно ГОСТ 25100-2011 [33]  $\Phi_{<0,1}-\Phi_2$  соответствует глинистой фракции,  $\Phi_{2-50}$  – пылеватая фракция,  $\Phi_{50-100}$  и  $\Phi_{>100}$  – песчаная фракция.

У исходных образцов, не подверженных сжатию, были получены следующие значения:

– у каолинита: глинистая фракция ( $\Phi_{<0,1}-\Phi_2$ ) – 52,36 %, пылеватая фракция ( $\Phi_{2-50}$ ) – 47,62 %, песчаная фракция ( $\Phi_{50-100}$  и  $\Phi_{>100}$ ) – 0,02 %;

– у монтмориллонита – 29,94; 70,06 и 0 % соответственно. Изменения фракционного состава глин после сжатия под давлениями от 0 до 700 МПа показаны на рис. 1.

Исследования, проведенные на образцах глин после их сжатия давлением, позволили выявить следующие закономерности.

Во-первых, с увеличением сжатия глины наблюдается общая тенденция к уменьшению содержания глинистых фракций и увеличению доли пылеватой фракции. Это обусловлено формированием агрегатов из глинистой фракции грунта. Объединение тонких коллоидов в более крупные при воздействии на них давления связано, вероятно, с изменением силы взаимодействия между частицами. При давлениях 0 МПа в исходных образцах глин между частицами были сформированы коагуляционные контакты. При повышении давления до 150–200 МПа образуются переходные контакты. В их формировании принимают участие как коагуляционные силы, так и силы химической природы, которые образуются за счет утончения и прорыва гидратной пленки и образования точечного контакта. При давлениях более 200 МПа формируются прочные фазовые контакты, имеющие химическую и ионно-электростатическую природу.

Во-вторых, в каолиновой глине изменения фракционного состава протекают более

интенсивно, чем в монтмориллонитовой глине. Это можно объяснить следующим образом: в каолиновой глине содержание глинистой фракции выше, чем в аргиллитоподобной монтмориллонитовой глине, поэтому удельная поверхность в каолиновой выше, чем в монтмориллонитовой глине. Чем выше удельная поверхность, тем больше контактов между частицами. Отсюда следует, что процесс укрупнения частиц в каолиновой глине протекает интенсивнее, чем в монтмориллонитовой.

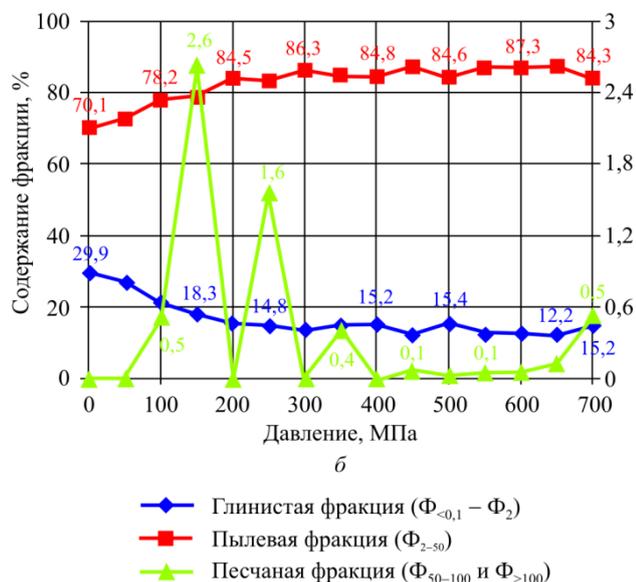
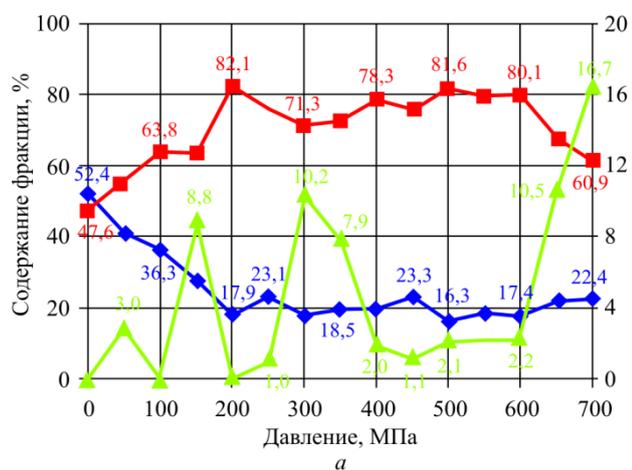


Рис. 1. Динамика изменения содержания глинистой, пылевой и песчаной фракций в исследуемых глинах: а – каолинит; б – монтмориллонит

В-третьих, установлен пороговый интервал давлений  $P = 150\text{--}200$  МПа по интенсивности формирования фракционного состава глин. Это можно объяснить тем, что при увеличении

давления от 0 до 150–200 МПа на образцы глин в них происходят существенные изменения микроструктуры через изменение типов контактов между частицами: от коагуляционных к переходным и фазовым. При давлениях больше 150–200 МПа микроструктура грунта меняется незначительно, так как формируется фазовый тип контактов между частицами.

Изменение гранулометрического состава глин отражается на площадях удельной поверхности частиц ( $S_y$ ). Установлено, что с увеличением давления площадь активной поверхности частиц каолиновой и монтмориллонитовой глин уменьшается. При этом наибольшая скорость уменьшения площади наблюдается при давлениях до 150 МПа. При давлениях более 150 МПа влияние давления на изменение  $S$  менее значительно.

**Исследования сорбционной способности глин.** Исследования сорбционной способности глин осуществляли в нескольких направлениях: неорганических ионов, органических ионов, нефтепродуктов.

**Определение сорбционной способности глин к неорганическим ионам.** Определение сорбционных характеристик осуществляли, основываясь на том факте, что глины являются катионитами Н-формы, поэтому ион водорода на поверхности глинистых минералов может вступать в реакцию обмена с другими катионами. Адсорбция анионов слабее адсорбции катионов и происходит на боковых сколах глинистых частиц. Площадь сколов составляет ничтожную долю всей поверхности частиц в целом [1]. Поэтому был проведен сорбционный анализ глин только по отношению к катионам.

Важной особенностью при обмене ионами щелочных металлов на глинистых минералах является существенное влияние кислотности среды (рН). Исходя из этого адсорбцию хлорида калия ( $C_{KCl} = 0,1$  моль/л) определяли методом потенциометрического титрования [34, 35]. Известно, что процесс ионного обмена на глинистых минералах является термодинамически обратимым [34, 36]. Поэтому важным при изучении ионообмена на поверхности глин является время достижения равновесия ионного обмена. Значения равновесного состояния при обмене различными катионами на разных

типах глинистых минералов оказываются неодинаковыми [37]. В некоторых случаях равновесие достигается через несколько суток (обычно 2–3). Учитывая этот факт, было установлено время наступления равновесия для каолинита и монтмориллонита в присутствии хлорида калия, которое составляло 24 ч, процесс ионного обмена считали равновесным, когда значения pH переставали изменяться.

На основании экспериментальных кривых титрования (рис. 2) рассчитывали ионообменную емкость ( $Q_{\text{H}^+/\text{OH}^-}$ ) (ммоль/г) по формуле

$$Q_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = \frac{C(V - V_0)}{m},$$

где  $C$  – концентрация титранта ( $C_{\text{HCl}}$  или  $C_{\text{NaOH}}$ ) – 0,1 моль/л;  $V$  и  $V_0$  – объем титранта в присутствии глины и без нее, мл;  $m$  – навеска глины, г.

На рис. 2 и 3 приведены кривые титрования и зависимости ионообменной емкости от pH раствора для глин различной природы при контакте с дисперсионной средой.

На основании полученных экспериментальных результатов можно выделить следующие черты, характеризующие обменную адсорбцию глин от величины pH. Во-первых, вид ионообменных кривых ( $Q_{\text{H}^+/\text{OH}^-} = f(\text{pH})$ ) обусловлен свойствами функциональных (ионогенных) групп глинистых минералов и свойственен для бифункциональных ионитов с сильной и слабой кислотной группой. Во-вторых, адсорбционное поведение глин, подверженных давлению, существенным образом зависит от природы минерала (структуры, состава). Так, показатели ионообменной емкости в отношении катионов выше у монтмориллонита, чем у каолинита. Это объясняется тем, что связь между слоями каолинита осуществляется за счет молекулярных и водородных сил, энергия которых превышает энергию гидратации межслоевого пространства, в то время как связь в монтмориллоните осуществляется за счет молекулярных сил и катионов, находящихся в межслоевом пространстве, эта связь недостаточна для противостояния гидратации, и происходит расширение межпакетного пространства. Также скорость протекания ионообменной емкости у каолинита выше, чем у монтмориллонита.

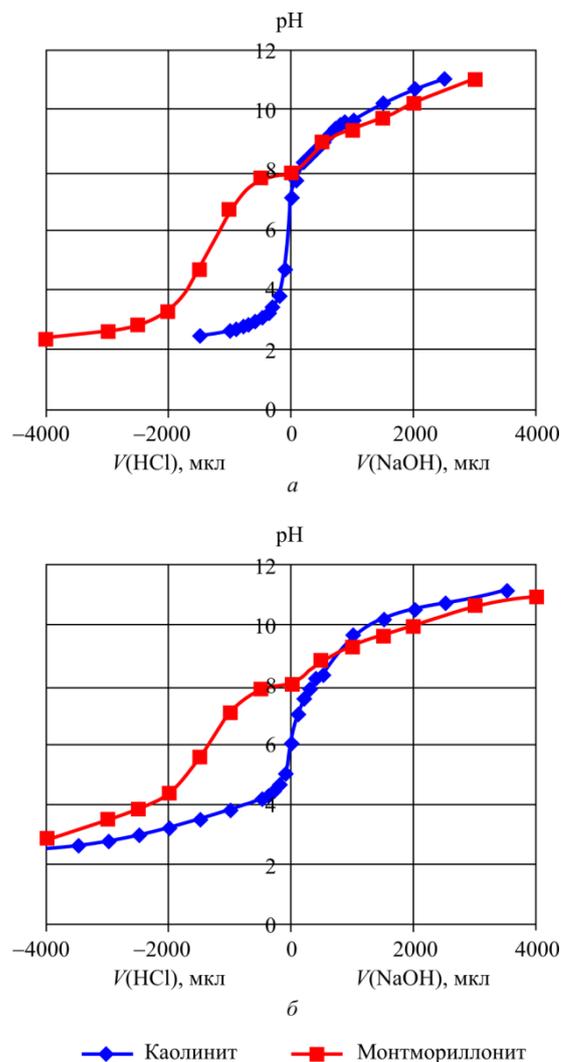


Рис. 2. Кривые титрования суспензий каолинита и монтмориллонита при давлениях 0 (а) и 700 МПа (б)

В-третьих, при уменьшении содержания глинистой фракции в образцах при возрастании давления величина дисперсности глин уменьшается, следовательно, должна уменьшаться и ионообменная емкость, но эксперимент показывает обратную закономерность: при увеличении давления показатели ионообменной емкости возрастают как у монтмориллонита, так и у каолинита. Это объясняется увеличением дефектности кристаллической структуры глин и появлением новых функциональных групп («активных центров»). Обменные процессы у каолинита идут в основном на боковых сколах частиц и обусловлены наличием там некомпенсированных валентных связей. Таким образом, увеличение ионообменной емкости можно объяснить также увеличением площади

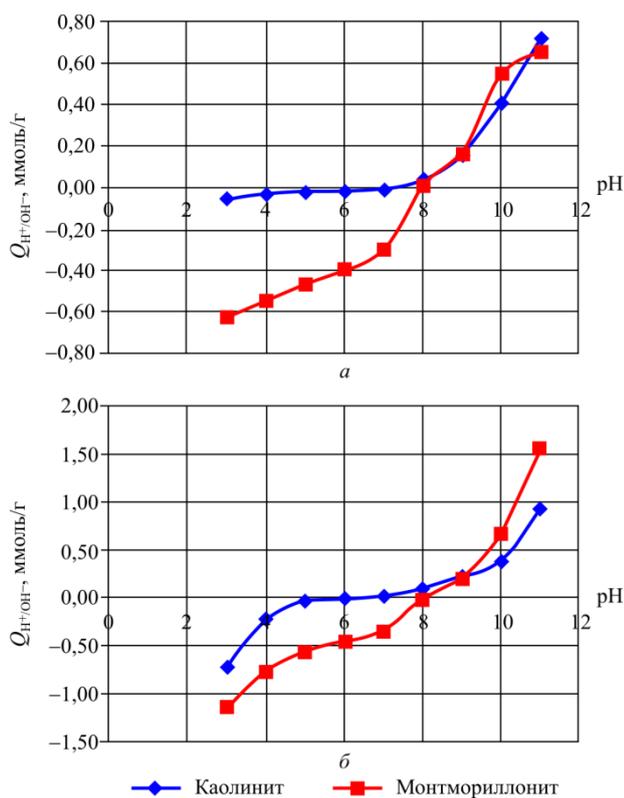


Рис. 3. Зависимость ионообменной емкости каолинита и монтмориллонита от pH, нагружаемые давления 0 (а) и 700 МПа (б)

боковых сколов у каолинита. Но содержание глинистой фракции уменьшается, и увеличение площади боковых граней у каолинита можно объяснить только параллельными процессами дробления и агрегации частиц. При этом процессе площадь базальных поверхностей уменьшается, а боковых сколов растет.

*Определение сорбционной способности глины к метиленовому голубому.* Адсорбцию метиленового голубого осуществляли по методике согласно ГОСТ 21283-93 [38]. Показатель адсорбция глины (мг/г) определяли по формуле

$$A = \frac{C \cdot V}{m},$$

где  $C$  – концентрация раствора МГ, мг/см<sup>3</sup>;  $V$  – объем раствора МГ, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>;  $m$  – масса навески исследуемой глины, г.

Изменение сорбционной способности монтмориллонита и каолинита по отношению к МГ в зависимости от прилагаемого давления на образцы представлено на рис. 4.

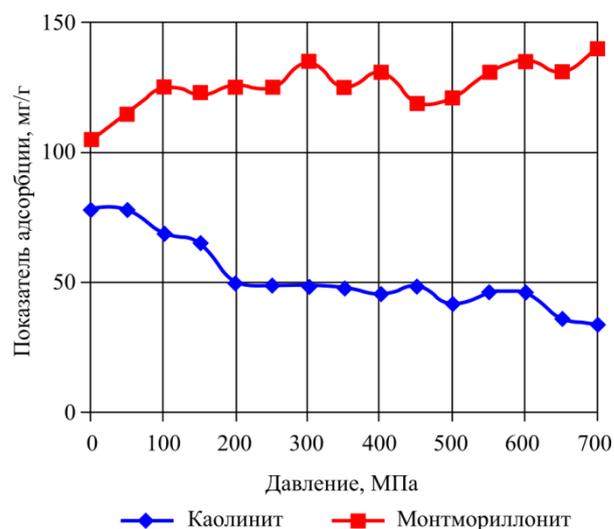


Рис. 4. Динамика изменения показателя адсорбции каолинита и монтмориллонита по отношению к красителю МГ в зависимости от нагружаемого давления

Показатель адсорбции каолинита значительно ниже, чем монтмориллонита, что обусловлено сорбционной способностью последнего в межпакетном пространстве [39]. У каолинита при давлениях 0–200 МПа наблюдается в целом понижение значений адсорбции с 80 до 50 мг/г, после 200 МПа не происходит значительных изменений параметра. Содержание глинистой фракции имеет прямую зависимость с показателем адсорбции у каолинита при нагружаемых давлениях.

Показатель адсорбции МГ каолинита падает при увеличении давления, в то время как ионообменная емкость увеличивается. Это объясняется тем, что при воздействии давления на поверхности частиц каолинита увеличивается величина заряда, достаточная для роста сорбции неорганических ионов, но которой не хватает для удержания молекул красителя МГ на поверхности глинистых частиц.

Исходный монтмориллонит обладает более высокой сорбционной способностью, что обусловлено расширением межпакетного пространства до размеров вклинивающихся молекул [40, 41]. При увеличении давления величина адсорбции у монтмориллонита возрастает со 105 до 140 мг/г и имеет обратную зависимость с содержанием глинистой фракции. Из этого был сделан вывод, что при сжатии давлением образцов глины увеличивается площадь дефектов на поверхности минералов и, соответственно, образуются новые «активные центры» на поверхности глинистых частиц, готовых адсорбировать МГ.

*Адсорбция нефтепродуктов глинами.* Образцы глин, предварительно насыщенные в течение трех суток дизельным топливом, моторным маслом, трансмиссионным маслом, высушивали во влагомере термогравиметрического инфракрасного МА35 при температуре 160 °С. В сушильной камере происходит взвешивание, а затем автоматическое определение потери массы под действием инфракрасного излучения и пересчет в единицы содержания влаги (нефтепродукта) с учетом начальной массы пробы. Показатель адсорбции  $A$ , мг/г, рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{(m_1 - m_2)1000}{m_2},$$

где  $m_1$  – масса глины, насыщенная нефтепродуктом, на начало высушивания, г;  $m_2$  – масса глины после проведения испытания на влагомере, г.

Изменение сорбционной способности монтмориллонита и каолинита по отношению к ДТ, ММ и ТМ в зависимости от давления представлено на рис. 5. В качестве примера на диаграммах приведены результаты, полученные при 100; 300; 700 МПа.

На основании динамики изменения показателя адсорбции установлено, что у каолинита и монтмориллонита наблюдается наибольшее значение сорбционной емкости по отношению к ДТ на исходных образцах (без нагружения давлением). Далее адсорбция резко падает до значений 92–99 мг/г при 100 МПа, после этого давления существенных изменений в адсорбции не происходит.

При сорбции ММ и ТМ каолинитом наибольшие колебания показателя адсорбции наблюдаются в диапазоне до 200 МПа, при более высоких давлениях показатель адсорбции варьируется в пределах 40–60 мг/г.

При сорбции ММ монтмориллонитом до давления 400 МПа наблюдается увеличение показателя адсорбции до 100 мг/г, при более высоких давлениях закономерностей не наблюдается. При адсорбции ТМ монтмориллонитом выявлена общая тенденция роста показателей с 70 до 120 мг/г.

Следует отметить, что исследование адсорбционной емкости происходило с помощью влагомера, рабочая температура которого не превышает 160 °С, при этой температуре из глинистых образцов испаряются лишь те фракции,

которые кипят при температуре, не превышающей 160 °С. Таким образом, график не отображает полной картины за счет того, что в образце остаются еще высококипящие компоненты нефтепродукта.

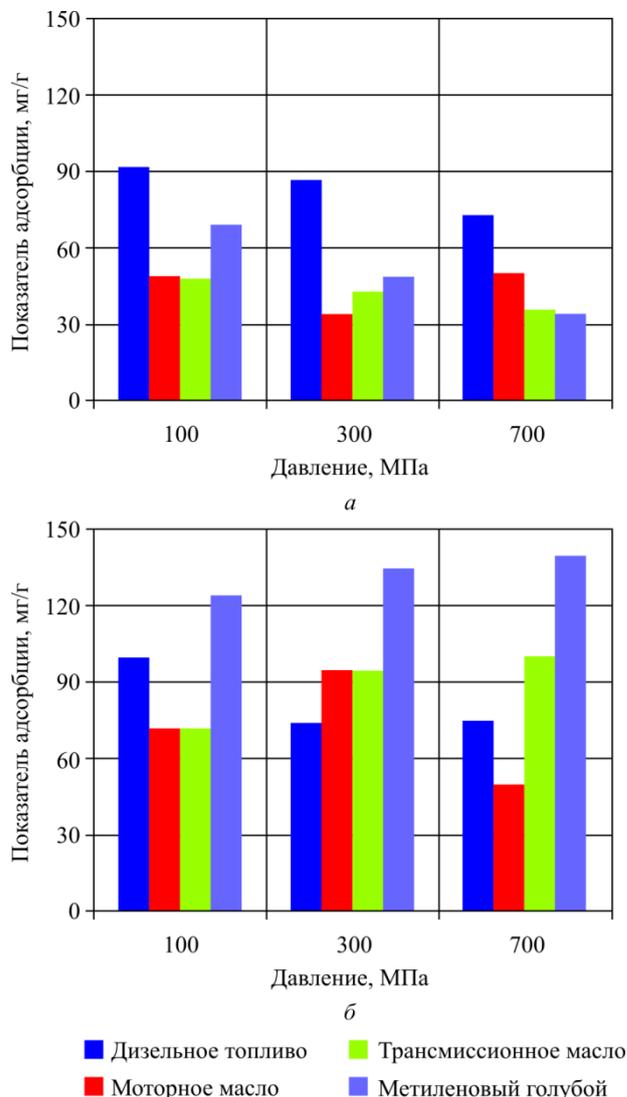


Рис. 5. Динамика изменения показателя адсорбции каолинита (а) и монтмориллонита (б) по отношению к нефтепродуктам и МГ при давлениях 100; 300; 700 МПа

При сопоставлении экспериментальных данных по нефтепродуктам и метиленовому голубому (см. рис. 5) были сделаны выводы о сходстве процессов адсорбции глинистыми минералами.

## Выводы

1. Экспериментально установлено, что с увеличением давления до 700 МПа на каолинит и монтмориллонит наблюдается общая

тенденция к уменьшению содержания глинистых фракций и увеличению доли пылеватой фракции.

2. Адсорбционное поведение глин, подверженных давлению, существенно зависит от минерального и фракционного составов, дефектности кристаллической структуры. Ионообменная емкость каолинита и монтмориллонита зависит от кислотности среды.

3. Величина адсорбции каолинита по отношению к метиленовому голубому уменьшается до давления 200 МПа, что обусловлено содержанием глинистой фракции, при давлениях 200–700 МПа существенно не изменяется. Показатель адсорбции монтмориллонита имеет общую тенденцию к возрастанию.

4. Адсорбция каолинитом и монтмориллонитом нефтепродуктов имеет пороговые значения при давлениях 100 и 400 МПа.

#### Библиографический список

1. Осипов В.И., Соколов В.Н., Румянцева Н.А. Микроструктура глинистых пород. – М.: Недра, 1989. – 211 с.
2. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. – Киев: Наукова думка, 1975. – 351 с.
3. 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.
4. Комаров В.С. Адсорбционно-структурные, физико-химические и каталитические свойства глин Белоруссии. – Минск: Наука и техника, 1970. – 320 с.
5. 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. DOI: 10.15593/2224-9923/2017.1.3
6. Влияние давления на площадь активной поверхности частиц глинистых грунтов / В.В. Середин, А.В. Растегаев, Н.А. Медведева, Т.Ю. Паршина // Инженерная геология. – 2017. – № 3. – С. 18–27. DOI: 10.25296/1993-5056-2017-3-18-27
7. 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. DOI: 10.25296/1993-5056-2018-13-3-8-18
8. 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.
9. Рекультивация нефтезагрязненных почв: учеб. пособие / Ф.М. Кузнецов, А.П. Козлов, В.В. Середин, Е.В. Пименова. – Пермь, 2003. – 105 с.
10. 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.
11. 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, iss. 4. – P. 203–212. DOI: 10.1346/CCMN.1970.0180404
12. Determination of adsorptive properties of clay/water system methylene blue sorption / Gürses [et al.] // Journal of Colloid and Interface Science. – 2004. – Vol. 269, iss. 2. – P. 310–314. DOI: 10.1016/j.jcis.2003.09.004
13. Murat Türköz, Hasan Tosun. 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. DOI: 10.5897/SRE10.629
14. 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. DOI: 10.3844/ajassp.2011.1282.1286
15. Chiappone A., Marelllo 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
16. 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. DOI: 10.17308/kcmf.2018.20/475
17. Справочник химика / Б.П. Никольский, О.Н. Григоров, М.Е. Позин [и др.]. – М.: Госхимиздат, 1971. – Т. 2. – 1168 с.
18. 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. DOI: 10.1002/jctb.5040350404
19. 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, is. 1–2. – P. 38–45. DOI: 10.1016/j.enggeo.2008.07.002
20. Тучкова А.И., Тюпина 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.
21. 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.

22. Термообработка бентонита и адсорбция метилена голубого / Л.А. Биннатова [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2007. – Т. 9, № 2. – С. 99–101.

23. Влияние термического модифицирования на адсорбционные свойства природных силикатов / Л.И. Бельчинская [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006. – Т. 6, Вып. 1. – С. 80–81.

24. 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.

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

26. К вопросу о сорбционной очистке воды монтмориллонитсодержащей глиной / О.Н. Каныгина [и др.] // Вестник ОГУ. – 2014. – № 9 (170). – С. 160–163.

27. 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.

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

29. 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.

30. Влияние давления и гранулометрического состава на энергетическую активность глин / В.В. Середин, А.В. Растегаев, В.И. Галкин, Т.Ю. Паршина, Г.А. Исаева // Инженерная геология. – 2017. – № 4. – С. 62–71. DOI: 10.25296/1993-5056-2017-4-62-71

31. Структурообразование в дисперсиях слоистых силикатов / С.П. Ничипоренко, А.А. Панасевич, В.В. Минченко [и др.]; под общ. ред. С.П. Ничипоренко. – Киев: Наукова думка, 1978. – 202 с.

32. Laser particle sizer “Analysette 22” (NanoTec/MicroTec/XT): operating instructions. Idar-Oberstein, Germany: Fritsch GmbH, 2004 [Электронный ресурс]. URL: [https://www.johnmorrisingroup.com/Content/Attachments/12867/26\\_8095\\_manual\\_instr-John-Morris.pdf](https://www.johnmorrisingroup.com/Content/Attachments/12867/26_8095_manual_instr-John-Morris.pdf) (дата обращения: 01.06.2018).

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

34. Торопова Н.А. Практикум по химии кремния и физической химии силикатов. – Львов: Изд-во Львов. ун-та, 1965. – 292 с.

35. Васильев В.П. Аналитическая химия: в 2 кн.: Кн. 1: Титриметрические и гравиметрические методы анализа. – М.: Дрофа, 2004. – 368 с; Кн. 2: Физико-химические методы анализа. – М.: Дрофа, 2004. – 384 с.

36. Tang L., Sparks D.L. Cation-exchange kinetics on montmorillonite using pressure-jump relaxation // Soil Science Society of America Journal. – 1993. – Vol. 57, № 1. – P. 42–46. DOI: 10.2136/sssaj1993.03615995005700010009x

37. 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. DOI: 10.1016/j.cis.2007.12.008

38. 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.

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

40. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. – Киев: Наукова думка, 1988. – 248 с.

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

## References

1. Osipov V.I., Sokolov V.N., Romyantseva N.A. Mikrostruktura glinistykh porod [The microstructure of clay rocks]. Moscow, Nedra, 1989, 211 p.

2. Tarasevich Yu.I., Ovcharenko F.D. Adsorbtsiya na glinistykh mineralakh [Adsorption on clay minerals]. Kiev, Naukova dumka, 1975, 351 p.

3. Seredin V.V., Krasilnikov P.A., Medvedeva N.A. Izmenenie elektrokineticheskogo potentsiala glinistykh kolloidov v vodnoy i uglevodородnoy sredakh [Variation of electrokinetic potential of clayey colloids in aquatic and hydrocarbon media]. *Geoekologiya, inzhenernaya geologiya, gidrogeologiya, geokriologiya*, 2017, no.1, pp.66-74.

4. Komarov V.S. Adsorbtsionno-strukturnye, fiziko-khimicheskie i kataliticheskie svoystva glin belorussii [Adsorption-structural, physico-chemical and catalytic

properties of clays of Belarus]. *Minsk, Nauka i tekhnika*, 1970, 320 p.

5. Seredin V.V., Parshina T.Iu. Mass change of bound water in clays under compression. *Perm Journal of Petroleum and Mining Engineering*, 2017, vol.16, no.1, pp.23-32. DOI: 10.15593/2224-9923/2017.1.3

6. Seredin V.V., Rastegaev A.V., Medvedeva N.A., Parshina T.Yu. Vliyanie davleniya na ploshchad aktivnoy poverkhnosti chastits glinistykh gruntov [Influence of pressure on the active surface area of clay soil particles]. *Inzhenernaya geologiya*, 2017, no.3, pp.18-27. DOI: 10.25296/1993-5056-2017-3-18-27

7. Seredin V.V., Fedorov M.V., Lunegov I.V., Medvedeva N.A. Zakonomernosti izmeneniya sil adgezii na poverkhnosti chastits kaolinitovoy gliny, podverzhennoy szhatiyu [Regularities of adhesion forces

changes on the surface of kaolinite clay particles subjected to compression]. *Inzhenernaya geologiya*, 2018, vol.13, no.3, pp.8-18. DOI: 10.25296/1993-5056-2018-13-3-8-18

8. Sokolova T.A., Trofimov S.Ya. Sorbtsionnye svoystva pochv. Adsorbtsiya. Kationnyy obmen [Sorptions properties of soils. Adsorption. Cation exchange]. Uchebnoe posobie po nekotorym glavam khimii pochv. Tula, Grif i K, 2009, 172 p.

9. Kuznetsov F.M., Kozlov A.P., Seredin V.V., Pimenova E.V. Rekulivatsiya neftezagryaznennykh pochv [Reclamation of oil-contaminated soil]. Perm, 2003, 105 p.

10. Shuvalov Yu.V., Sinkova E.A., Kuzmin D.N. Ochistka gruntov ot zagryazneniya neftyu i nefteproduktami [Soil cleaning from pollution by oil and petroleum products]. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten*, 2004, no.12, pp.7-10.

11. 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, is.4, pp.203-212. DOI: 10.1346/CCMN.1970.0180404

12. Gürses et al. Determination of adsorptive properties of clay/water system methylene blue sorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, vol.269, iss.2, pp.310-314. DOI: 10.1016/j.jcis.2003.09.004

13. Murat Türköz, Hasan Tosun. The use of methylene blue test for predicting swell parameters of natural clay soils. *Scientific Research and Essays*, 2011, vol.6(8), pp.1780-1792. DOI: 10.5897/SRE10.629

14. 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), pp.1282-1286. DOI: 10.3844/ajassp.2011.1282.1286

15. Chiappone A., Marello 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), pp.1168-1178. DOI: 10.1139/T04-060

16. Griбанov E.N., Oskotskaya E.R., Kuzmenko A.P. Osobennosti stroeniya, morfologii i kislotno-osnovnykh svoystv poverkhnosti alyumosilikata Khotynetskogo mestorozhdeniya [Peculiarities of the structure, morphology, and acid-basic properties of the aluminosilicate surface of hotynetsky deposits]. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2018, vol.20, no.1, pp.42-49. DOI: 10.17308/kcmf.2018.20/475

17. Nikolskiy B.P., Grigorov O.N., Pozin M.E. et al. Spravochnik khimika [Chemist handbook]. Moscow, Goskhimizdat, 1971, vol.2, 1168 p.

18. Hills J.F., Pettifer G.S. The clay mineral content of various rock types compared with the methylene blue value. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1985, vol.35A, pp.168-180. DOI: 10.1002/jctb.5040350404

19. 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, iss.1-2, pp.38-45. DOI: 10.1016/j.enggeo.2008.07.002

20. Tuchkova A.I., Tyupina E.A. Vliyanie temperatury aktivatsii bentonita na ego sorbtsionnyuyu sposobnost k

izvlecheniyu Cs-137 iz vakuumnykh masel [The influence of bentonite temperature activation on its sorption capacity in relation to Cs-137 extraction from the vacuum oils]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii. Sbornik nauchnykh trudov*, 2010, vol. XXIV, 7(112), pp.12-15.

21. Kara-sal B.K., Sapelkina T.V. Povyshenie adsorbtsionnykh svoystv glinistykh porod Tuvy v zavisimosti ot metodov aktivatsii [Improving the adsorption properties of clay rocks of Tuva, depending on the activation methods]. *Aktualnye problemy sovremennoy nauki*, 2012, no.5, pp.158-162.

22. Binnatova L.A. et al. Termoobrabotka bentonita i adsorbtsiya metilena golubogo [Heat Treatment of Bentonite and Adsorption of Methylene Blue]. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2007, vol.9, no.2, pp.99-101.

23. Belchinskaya L.I. et al. Vliyanie termicheskogo modifitsirovaniya na adsorbtsionnye svoystva prirodnykh silikatov [The effect of thermal modification on the adsorption properties of natural silicates]. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2006, vol.6, iss.1, pp.80-81.

24. Kormosh E.V., Alyabeva T.M. Razrabotka effektivnykh sorbtsionno-aktivnykh materialov dlya ochistki stochnykh vod ot nefteproduktov [The development of effective sorption active materials for sewage water purification from oil product waste]. *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya*, 2016, no.5, pp.20-24.

25. Mostalygina L.V., Chernova E.A., Bukhtoyarov O.I. Kislotnaya aktivatsiya bentonitovoy gliny [Acid activation of bentonite clay]. *Vestnik YuUrGU*, 2012, no.24, pp.57-61.

26. Kanygina O.N. et al. K voprosu o sorbtsionnoy ochistke vody montmorillonit soderzhashchey glinoy [On the issue of sorption purification of water montmorillonite-containing clay]. *Vestnik OGU*, 2014, no.9(170), pp.160-163.

27. Vezentsev A.I., Korolkova S.V., Volovicheva N.A. Fiziko-khimicheskie kharakteristiki prirodnoy i modifitsirovannoy gliny mestorozhdeniya Polyana Belgorodskoy oblasti [Physical and chemical characteristics of natural and modified clay deposits of the glade Belgorod region]. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2008, vol.8, iss.5, pp.790-795.

28. Tuchkova A.I., Tyupina E.A., Rakhimov M.G. Vliyanie shchelochnoy aktivatsii glinistykh mineralov na ikh sorbtsionnyuyu sposobnost k izvlecheniyu Cs-137 iz otrabotavshogo masla [The effect of alkaline activation of clay minerals on their sorption ability to extract Cs-137 from waste oil]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii. Sbornik nauchnykh trudov*, 2012, vol. XXVI, no. 6(135), pp.92-95.

29. Kurtukova L.V., Somin V.A., Komarova L.F. Issledovaniya po udalenyu iz vody soley zhestkosti s primeneniem sorbentov na osnove mineralnykh volokon i bentonitovykh glin [Probes of a software to withdrawing from water of hardness salts with application of sorbents on the basis of mineral fibres and bentonitic clays]. *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya*, 2011, no.12, pp.29-31.

30. Seredin V.V., Rastegaev A.V., Galkin V.I., Parshina T.Yu., Isaeva G.A. Vliyanie davleniya i

granulometricheskogo sostava na energeticheskuyu aktivnost glin [Influence of pressure and granulometric composition on the energy activity of clays]. *Inzhenernaya geologiya*, 2017, no.4, pp.62-71. DOI: 10.25296/1993-5056-2017-4-62-71

31. Nichiporenko S.P., Panasevich A.A., Minchenko V.V. et al. Strukturnoobrazovanie v dispersiyakh sloistykh silikatov [Structure formation in dispersions of layered silicates]. Ed. S.P. Nichiporenko. Kiev, Naukova dumka, 1978, 202 p.

32. Laser particle sizer “Analysette 22” (NanoTec/MicroTec/XT): operating instructions. Idar-Oberstein, Germany: Fritsch GmbH, 2004, available at: [https://www.johnmorrisgroup.com/Content/Attachments/12867/268095\\_manual\\_instr-John-Morris.pdf](https://www.johnmorrisgroup.com/Content/Attachments/12867/268095_manual_instr-John-Morris.pdf) (accessed 01 June 2018).

33. GOST 25100-2011. Grunty. Klassifikatsiya (s popravkoy) [Soils. Classification (amended)]. Moscow, Standartinform, 2013, 45 p.

34. Toropova N.A. Praktikum po khimii kremniya i fizicheskoy khimii silikatov [Work book on silicon chemistry and physical chemistry of silicates]. Lvov, Izdatelstvo Lvovskogo universiteta, 1965, 292 p.

35. Vasilev V.P. Analiticheskaya khimiya. Book 1: Titrimetricheskie i gravimetricheskiy metody analiza [Analytical chemistry. Book 1: Titrimetric and Gravimetric Analysis Methods]. Moscow, Drofa, 2004, 368 p.; Book 2: Fiziko-khimicheskie metody analiza

[Physicfl and chemical methods of analysis]. Moscow, Drofa, 2004, 384 p.

36. Tang L., Sparks D.L. Cation-exchange kinetics on montmorillonite using pressure-jump relaxation. *Soil Science Society of America Journal*, 1993, vol.57, no.1, pp.42-46. DOI: 10.2136/sssaj1993.03615995005700010009x

37. 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, no.140, pp.114-131. DOI: 10.1016/j.cis.2007.12.008

38. GOST 21283-93. Glina bentonitovaya dlya tonkoy i stroitelnoy keramiki. Metody opredeleniya pokazatelya adsorbtsii i emkosti kationnogo obmena [Clay bentonite for fine and building ceramics. Methods for determining the adsorption index and cation exchange capacity]. Minsk, Izdatelstvo standartov, 1995, 8 p.

39. 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, no.3, pp.22.

40. Tarasevich Yu.I. Stroenie i khimiya poverkhnosti sloistykh silikatov [Structure and chemistry of the surface of layered silicates]. Kiev, Naukova dumka, 1988, 248 p.

41. Aripov E.A., Agzamkhodzhaev A.A. Aktivnye tsenry montmorillonita i khemosorbtsiya [Active centers of montmorillonite and chemisorption]. Tashkent, Fan, 1983, 164 p.

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Медведева Н.А., Ситева О.С., Середин В.В. Сорбционная способность глин, подверженных сжатию // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело. – 2018. – Т.18, №2. – С.118–128. DOI: 10.15593/2224-9923/2018.4.2

Please cite this article in English as:

Medvedeva N.A., Siteva O.S., Seredin V.V. Sorption ability of clays exposed to compression. *Perm Journal of Petroleum and Mining Engineering*, 2018, vol.18, no.2, pp.118-128. DOI: 10.15593/2224-9923/2018.4.2