

УДК 622.276 + 624.131.414
Статья / Article
© ПНИПУ / PNRPU, 2021**Влияние термической обработки глин на их адсорбцию по красителю метиленовый голубой****А.В. Анохина¹, В.В. Середин², А.В. Андрианов², Т.Ю. Хлуденева²**¹Пермский национальный исследовательский политехнический университет (Россия, 614000, г. Пермь, Комсомольский пр., 29)
²Пермский государственный национальный исследовательский университет (Россия, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15)**Influence of Heat Treatment of Clays on Their Adsorption of Methylene Blue Dye****Anna V. Anyukhina¹, Valerii V. Seredin², Andrey V. Andrianov², Tatiana Yu. Khludeneva²**¹Perm National Research Polytechnic University (29 Komsomolskiy av., Perm, 614990, Russian Federation)
²Perm State National Research University (15 Bukireva st., Perm, 614068, Russian Federation)

Получена / Received: 18.09.2020. Принята / Accepted: 01.12.2021. Опубликовано / Published: 01.04.2021

Ключевые слова:

глина, каолин, монтмориллонит, бентонит, структура, свойства, адсорбция, термическая обработка, метиленовый голубой, активация, коллоид, энергетический потенциал, вода, минеральный состав, кристаллическая решетка.

Адсорбционная активность грунтов во многом зависит от их состава и свойств и, прежде всего, от площади удельной поверхности и энергетического потенциала глинистых частиц.

Для формирования «заданных» свойств, в том числе и адсорбционных, разработаны различные способы активации глин: термический, ультрафиолетовый, ультразвуковой, механический, кислотный, щелочной. Однако, несмотря на опубликованные данные, вопросы влияния термической обработки на формирование свойств глин, в том числе и адсорбционные, изучены недостаточно полно. В связи с этим осуществлена оценка влияния термической активации глин на их адсорбционную активность по красителю метиленовый голубой.

Экспериментальные и теоретические исследования показали, что изменение адсорбционной активности глин связано со степенью их термообработки. При обработке глин температурой до 200 °С активизируются энергетические центры на поверхности структурных элементов, что приводит к повышению адсорбции глин по метиленовому голубому на 12–24 %; при повышении температуры обработки глин до 450–960 °С процессы их (глин) структурного преобразования изменяются, что снижает адсорбционную активность глин в 11–16 раз.

Кроме того, установлено влияние степени насыщения глин парами воды на их адсорбционную активность. При термообработке глин и частичном их насыщении водяными парами молекулы воды занимают часть энергетических центров на поверхности частиц, поэтому частицы обладают достаточным энергетическим потенциалом, который реализуется в виде высоких значений их адсорбции по метиленовому голубому.

При термической обработке глин и полном насыщении их парами воды заряды на поверхности частиц в большей части компенсируются молекулами воды. Молекулы воды, поступающая в межпакетное пространство, компенсирует заряды на поверхности пакетов и минералов, которые реализуются в виде процессов набухания глин. Процессы набухания в свою очередь приводят к увеличению размеров структурных элементов, что проявляется в виде уменьшения удельной поверхности глин. Поэтому глины, полностью насыщенные парами воды, адсорбционно менее активны, чем глины, частично насыщенные парами воды.

Keywords:

clay, kaolin, montmorillonite, bentonite, structure, properties, adsorption, heat treatment, methylene blue, activation, colloid, energy potential, water, mineral composition, crystal lattice.

The adsorption activity of soils largely depends on their composition and properties and, first of all, on the specific surface area and energy potential of clay particles.

For the formation of "specified" properties, including adsorption, various methods of clay activation have been developed: thermal, ultraviolet, ultrasonic, mechanical, acidic, alkaline. However, despite the published data, the issues of the influence of heat treatment on the formation of the clays properties, including adsorption ones, have not been sufficiently studied. In this regard, an assessment was made of the clays thermal activation effect on their adsorption activity for the methylene blue dye. Experimental and theoretical studies have shown that the change in the adsorption activity of clays is associated with the degree of their heat treatment. When clays are treated with temperatures up to 200 °C, energy centers on the surface of structural elements are activated, which leads to an increase in the clays adsorption in terms of methylene blue by 12–24%; with an increase in the processing temperature of clays to 450–960 °C, the processes of their (clays) structural transformation change, which reduces the adsorption activity of clays by 11–16 times.

In addition, the influence of the clays saturation degree with water vapor on their adsorption activity has been established. During the heat treatment of clays and their partial saturation with water vapor, water molecules occupy part of the energy centers on the surface of the particles; therefore, the particles have a sufficient energy potential, which is realized in the form of high values of their adsorption to methylene blue.

During the clays thermal treatment and their complete saturation with water vapor, the charges on the surface of the particles are mostly compensated by water molecules. Water molecules, entering the inter-package space, compensate charges on the surface of the packages and minerals, which are realized in the form of clay swelling processes. Swelling processes lead to an increase in the size of structural elements, which manifests itself in the form of a decrease in the specific surface of clays. Therefore, clays completely saturated with water vapor are less active adsorption than clays partially saturated with water vapor.

Анохина Анна Викторовна – аспирант, младший научный сотрудник кафедры геологии нефти и газа (тел.: +007 342 219 80 71, e-mail: anuhina.com@gmail.com). Контактное лицо для переписки.**Середин Валерий Викторович** – профессор, доктор геолого-минералогических наук, заведующий кафедрой инженерной геологии и охраны недр (тел.: +007 342 239 64 39, e-mail: seredin@nedra.perm.ru).**Андрианов Андрей Владимирович** – аспирант кафедры инженерной геологии и охраны недр (тел.: +007 342 239 64 39, e-mail: seredin@nedra.perm.ru).**Хлуденева Татьяна Юрьевна** – ассистент кафедры инженерной геологии и охраны недр (тел.: +007 342 239 64 39, e-mail: seredin@nedra.perm.ru).**Anna V. Anyukhina** (Author ID in ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2125-9412>) – PhD Student, Junior Researcher at the Department of Oil and Gas Geology (tel.: +007 342 219 80 71, e-mail: anuhina.com@gmail.com). The contact person for correspondence.**Valerii V. Seredin** (Author ID in ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9234-7831>, Author ID in Scopus: 56974744000) – Professor, Doctor in Geology and Mineralogy, Head of the Department of Engineering Geology and Subsoil Protection (tel.: +007 912 988 83 09, e-mail: seredin@nedra.perm.ru).**Andrey V. Andrianov** (Author ID in ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9298-7521>, Author ID in Scopus: 57143872200) – PhD Student at the Department of Engineering Geology and Subsoil Protection (tel.: +007 342 239 64 39, e-mail: seredin@nedra.perm.ru).**Tatiana Yu. Khludeneva** – Senior Lecturer at the Department of Engineering Geology and Subsoil Protection (tel.: +007 342 239 64 39, e-mail: seredin@nedra.perm.ru).

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Влияние термической обработки глин на их адсорбцию по красителю метиленовый голубой / А.В. Анохина, В.В. Середин, А.В. Андрианов, Т.Ю. Хлуденева // Недропользование. – 2021. – Т.21, №2. – С.52–57. DOI: 10.15593/2712-8008/2021.2.1

Please cite this article in English as:

Anyukhina A.V., Seredin V.V., Andrianov A.V., Khludeneva T.Yu. Influence of Heat Treatment of Clays on Their Adsorption of Methylene Blue Dye. *Perm Journal of Petroleum and Mining Engineering*, 2021, vol.21, no.2, pp.52-57. DOI: 10.15593/2712-8008/2021.2.1

Актуальность

Адсорбционная активность глин во многом зависит от состава и свойств сорбентов и, прежде всего, от площади удельной поверхности и энергетического потенциала на поверхности глинистых частиц [1–17].

Для формирования заданных свойств, в том числе и адсорбционных, разработаны различные способы активации глин: термический [1, 5], ультрафиолетовый [4], ультразвуковой, механический [2, 8, 18], кислотный [3, 10], щелочной [15] и др. [7, 9, 16].

Так, при ультрафиолетовой активации [4] глин за счет ослабления связи в кристаллической решетке минералов ионы металлов выходят из октаэдрических позиций. Это способствует увеличению сорбционной активности глин в 1,3 раза. Обработка глин ультразвуком приводит к разрушению агрегатов и достройке кристаллической структуры, что повышает сорбционную активность глин [18–25]. Кислотная [3, 10] и щелочная [15] активация глин изменяет ее структуру и, как следствие, физико-химические свойства. Активация глин давлением [32–41], кроме изменения структуры, влияет на состав поровой жидкости, площадь удельной поверхности частиц, что разнонаправленно воздействует на адсорбционные свойства грунтов. Термической обработкой глин занимались многие ученые [26–31], результаты их исследований показали, что температура обработки глин оказывает разнонаправленное воздействие на их структуру и свойства [42–44]. Поэтому, несмотря на опубликованные данные, вопросы влияния термической обработки на формирование свойств глин, в том числе и адсорбционные, изучены недостаточно полно.

Идея работы заключается в том, что при обработке техногенной нагрузкой (термическая и химическая обработка) в глине изменяются состав и структура, которые формируют физико-химические свойства грунта.

Объектом исследования являются Лобановская монтмориллионитовая (ЛМ), Челябинская каолиновая (ЧК), Курганская бентонитовая (КБ) глины. По результатам рентгеноструктурного анализа монтмориллионитовая 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%). Бентонитовая глина содержит: монтмориллонит (81,1%), каолинит (0,8%), гидрослюда (0,8%), кварц (14,1%), плагиоклазы (1,9%), калиево-полевые шпаты (0,4%), кальцит (0,9%).

Методика подготовки образцов глин

В методическом плане подготовка образцов выполнялась по двум схемам.

Схема 1. Навески грунта подвергались отжигу при температурах $t_1 = 200^\circ\text{C}$, $t_2 = 400^\circ\text{C}$, $t_3 = 600^\circ\text{C}$ и $t_4 = 800^\circ\text{C}$ в высокотемпературной печи SNOL 12/1300 в течение 2 ч. Затем образцы размещались в бюксах и выдерживались в эксикаторе с силикагелем с относительной влажностью

воздуха в комнате $\varphi = 30\%$ в течение 7 сут. Всего подготовлено 12 серий образцов.

Схема 2. Часть отожженных глинистых образцов, выполненных по схеме 1, насыщалась парами воды. Для этого пробы размещали в бюксах, которые помещали в эксикатор и выдерживались в течение 7 дней. Дно эксикатора было заполнено водой, относительная влажность воздуха в нем составляла $\varphi = 82\%$.

Результаты исследований и их обсуждение

1. Влияние термической обработки глин на их адсорбцию по метиленовому голубому (схема 1)

По результатам экспериментальных исследований построены графики зависимости показателя адсорбционной активности термически обработанных глин по метиленовому голубому (МГ) (рис. 1).

Из данных рис. 1 видно, что наибольшей адсорбционной активностью обладают глины, обработанные температурой 200°C . В каолине адсорбция возрастает на 12%, в монтмориллоните – на 16%, а в бентоните – на 24%. С увеличением температуры отжига глин до 600°C их адсорбционная активность уменьшается: так, в каолине адсорбция по МГ уменьшается в 11 раз, монтмориллонита – в 13 раз, а бентонита – в 16 раз.

Выявленное изменение адсорбции глин от степени их термообработки обусловлено двумя факторами. Первый фактор связан с формированием активных центров на поверхности коллоидов (частиц). При температуре обработки глин до 200°C с поверхности коллоидов удаляется прочно- и рыхлосвязанная вода, тем самым высвобождаются энергетические центры на поверхности частицы, которые и повышают адсорбцию глин по метиленовому голубому. Структура глин не изменяется.

Второй фактор связан с изменением структуры глин. При термической обработке глин температурой выше $t > 400^\circ\text{C}$ изменяется их структура, которая снижает энергетическую активность поверхности коллоида. Поэтому адсорбционная активность глин снижается в разы.

Полученные данные согласуются с результатами исследований [1, 6]. Так, по данным Л.А. Бинатовой и др. [1], Даш-Салахлинский природный бентонит проявляет максимальную сорбционную емкость ($A_{\text{мг}} = 66,9 \text{ мг/г}$) по метиленовому голубому при температурной обработке 105°C , а его монозамещенные формы Al и Fe – при температурной обработке 200°C ($A_{\text{мг}} = 89 \text{ мг/г}$). При активации глин температурой 400°C происходит формирование жесткой кристаллической структуры, в результате чего бентонит теряет способность к набуханию, что затрудняет проникновение молекул МГ в межплоскостное пространство сорбентов и приводит к уменьшению адсорбционной способности бентонита. Данные А.И. Ябугова также показали, что динамическая емкость термообработанного бентонита (при 400°C) по МГ на 25% уступает их статистической емкости без термообработки [6].

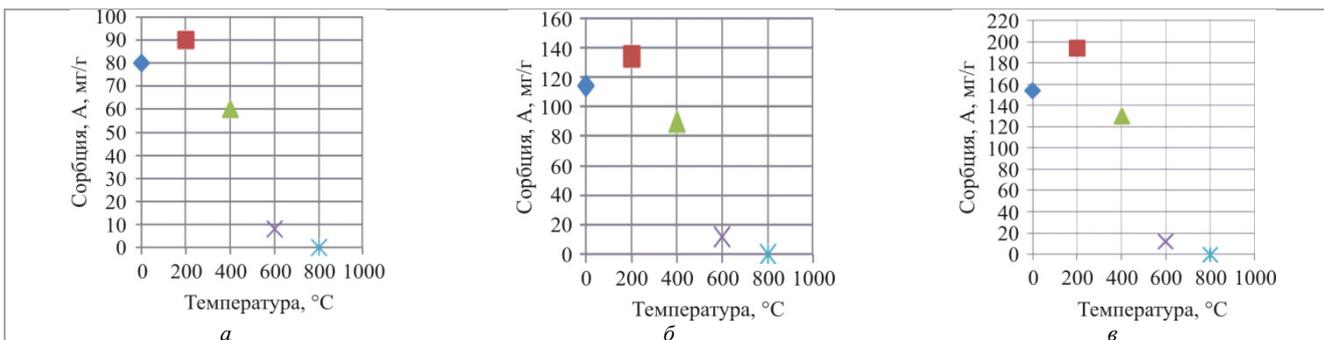


Рис. 1. Влияние температуры обработки каолиновой (а), монтмориллионитовой (б) и бентонитовой (в) глин на адсорбцию по метиленовому голубому (МГ)

2. Влияние термической обработки на изменение структуры глин

Результаты исследований приведены на рис. 2.

Термограммы получены методом ТГ/ДСК, где зеленой сплошной линией показана кривая ТГ, а зеленой прерывистой – первая производная ТГ (ДТГ). Синей сплошной линией показана кривая ДСК, а синей прерывистой – первая производная dДСК.

Обработка термограмм показала, что для монтмориллонитовой глины наблюдаются следующие эндотермические эффекты:

1) первый эффект (в диапазоне температур 97–113 °С) связан с потерей рыхлосвязанной воды в количестве от 4 до 11 %;

2) второй – при 170 °С – обусловлен потерей прочносвязанной воды (2 %);

3) третий – 500–730 °С – сопровождается уменьшением массы до 2 % за счет изменения структуры;

4) четвертый – 890 °С – является экзотермическим эффектом, где происходит кристаллизация и разрушение кристаллической решетки обезвоженного монтмориллонита. Общая потеря массы (вода, гидроксил, CO₂) варьируется от 11 до 28,5 %.

Для каолиновой глины характерны следующие эндотермические эффекты:

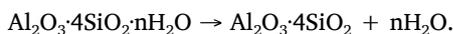
1) первый – 75–106 °С – обусловлен потерей рыхлосвязанной воды, потеря массы при этом составляет 2–7 %;

2) второй – 150–200 °С – обусловлен потерей прочносвязанной воды;

3) третий – 487–527 °С – связан с выделением гидроксильных групп в количестве 4–6,5 % и изменением структуры каолинита;

4) четвертый эффект – 960–970 °С – относятся к экзотермическим, здесь протекают кристаллизационные процессы с появлением муллита или корунда, а также (более высокотемпературный) кристабалита. Общая потеря массы каолиновой глинистой фракции составляет от 10 до 18 %.

Таким образом, при обработке монтмориллонитовой глины температурой выше 200 °С наблюдается высвобождение активных центров на поверхности частиц за счет удаления с нее молекул прочно- и рыхлосвязанной воды. При нагревании глины до температуры 730–890 °С в ней протекают процессы дегидратации монтмориллонита:



При нагревании каолиновой глины до 200 °С наблюдаются процессы выделения прочно- и рыхлосвязанной воды, результатом которых является повышение энергии на поверхности частиц.

При обработке каолина температурой 487–960 °С структура каолинита модифицируется из-за потери гидроксильных групп и преобразования его в метакаолинит.

Полученные данные согласуются с результатами исследований [19], где отмечено, что дегидроксилирование каолина начинается при 450 °С. Инфракрасные (ИК) спектры при термическом воздействии на каолин характеризуется постепенной потерей интенсивности (рис 3).

К подобным же выводам, изложенным в статье [16], пришли Т.В. Vakalova et al. Ими установлено, что при прокаливании каолинита (температура прокаливании 370–660 °С) в нем протекает процесс дегидроксилирования, сопровождающийся удалением гидроксильных групп октаэдрического листа. При этом алюмогидроксилированный октаэдрический лист практически полностью перестраивается в алюмоокислородный тетраэдрический слой образующегося метакаолинита.

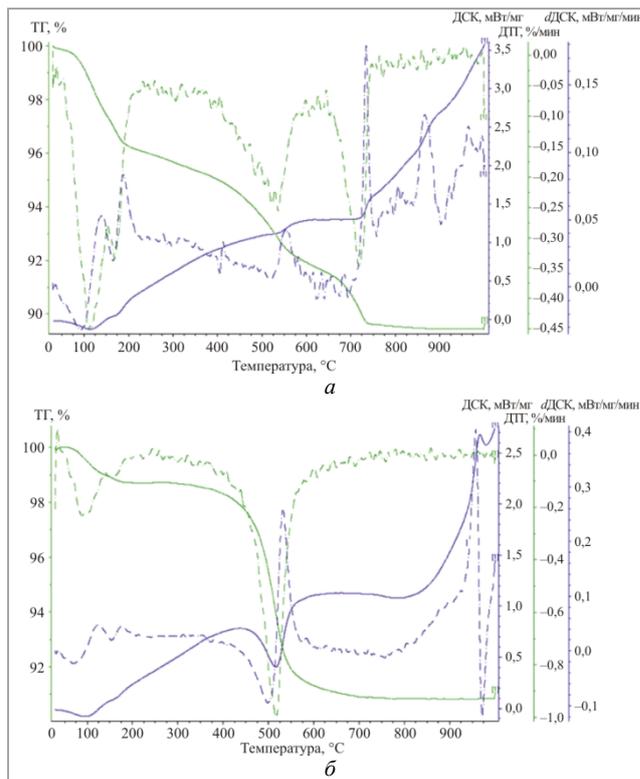


Рис. 2. Термограмма монтмориллонитовой (а) и каолиновой (б) глин

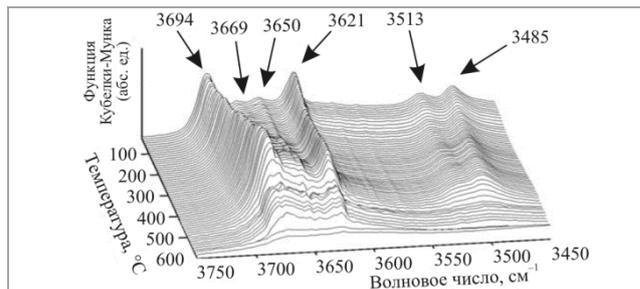


Рис. 3. Изменение интенсивности пропускания при термической обработке каолина (по данным [19])

Таким образом, при отжиге монтмориллонитовой и каолиновой глины в диапазоне температур 450–960 °С наблюдаются изменения их структуры, которая влечет за собой понижение адсорбционной активности глин в 11–16 раз.

3. Влияние термической обработки глин с последующим полным насыщением их парами воды на адсорбцию глин по метиленовому голубому (схема 2)

Результаты экспериментальных исследований представлены на рис. 4.

Из данных рис. 4 видно, что адсорбционные свойства глин, подверженных термической обработке и полностью насыщенных парами воды, ниже, чем глин, подверженных термической обработке и частично насыщенных парами воды (в воздушно – сухом состоянии). Так, при температуре отжига 0 °С адсорбционная активность в каолиновой глине снижается на 38 %, в монтмориллонитовой – на 41 % и в бентонитовой – на 64 %, а при t = 200 °С соответственно снижается на 45, 42 и 68 % (табл. 1).

В табл. 2 приведены данные влияния влажности (степени насыщения глин водяным паром) на адсорбцию

Таблица 1

Адсорбция глин по метиленовому голубому по схемам испытаний 1 и 2

Вид обработки глин	Температура обработки глин, °С	Адсорбция глины по метиленовому голубому, мг/г		
		каолин	монтмориллиновая	бentonитовая
Термическая (схема 1)	0	80	114	156
	200	90	132	194
Термическая с последующим насыщением параами воды (схема 2)	0	58	80	98
	200	62	90	116

Таблица 2

Влияние влажности на адсорбцию глин по метиленовому голубому

Вид обработки глин	Показатель	Глина		
		каолин	монтмориллиновая	бentonитовая
По схеме 1	Влажность, %	2,4	4,8	7,5
	K_1 , %	12,5	15,8	24,4
По схеме 2	Влажность, %	6,3	-	15,9
	K_2 , %	6,8	12,5	18,4

Примечание: влияние температуры на адсорбцию глин рассчитывается как отношение адсорбции при $t_1 = 200\text{ }^\circ\text{C}$ (A_{200}) к адсорбции при $t_0 = 0\text{ }^\circ\text{C}$ (A_0), то есть $K_1 = A_{200} / A_0$.

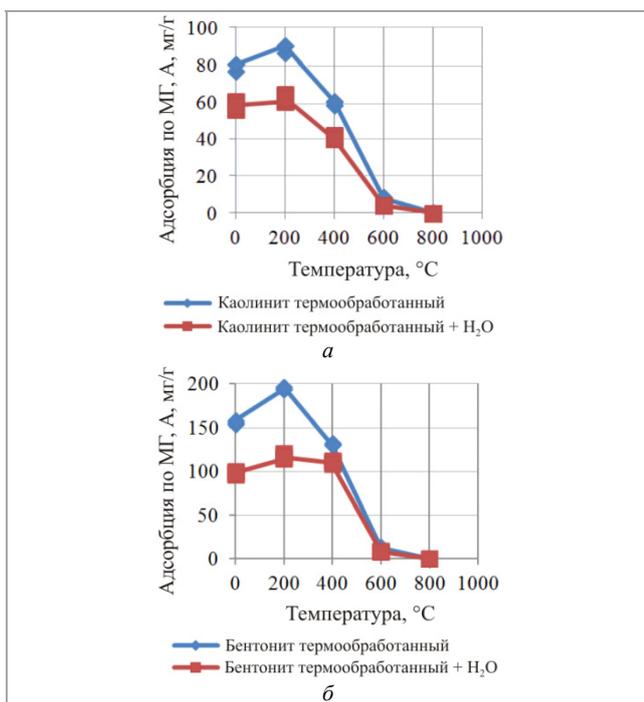


Рис. 4. Влияние термической обработки глин (а – каолиновая; б – бентонитовая) с последующим насыщением их параами воды на адсорбцию глин по метиленовому голубому

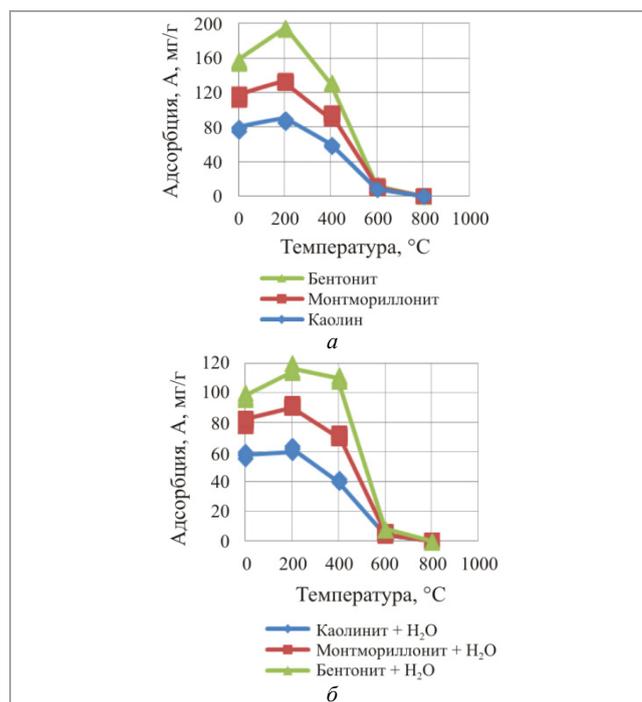


Рис. 5. Влияние минерального состава на адсорбцию термически обработанных глин, насыщенных параами воды: а – частично; б – полностью

глин по метиленовому голубому. Из таблицы видно, что чем ниже влажность грунтов, тем выше отношение адсорбции при $t_1 = 200\text{ }^\circ\text{C}$ (A_{200}) к адсорбции при $t_0 = 0\text{ }^\circ\text{C}$ (A_0). То есть тем большее влияние оказывает температура отжига на адсорбционную активность глин.

Влияние степени насыщения глин параами воды на их адсорбцию можно объяснить следующим образом. При термообработке глин и частичном их насыщении параами воды (схема 1) молекулы воды занимают часть энергетических центров на поверхности частиц, поэтому частицы обладают достаточно высоким энергетическим потенциалом, который реализуется в виде высоких значений их адсорбции по метиленовому голубому.

При термической обработке глин и при полном их насыщении параами воды (схема 2) отрицательные (положительные) заряды на поверхности частиц компенсируются молекулами воды, которые расположены в виде пленок прочно- и рыхлосвязанных вод. Кроме того, молекулы воды, поступая в межпакетное пространство, компенсируют заряды на поверхности пакетов и минералов, которые реализуются в виде процессов

набухания глин. Процессы набухания приводят к увеличению размеров структурных элементов, что проявляется в виде уменьшения удельной поверхности глин. Поэтому глины, полностью насыщенные параами воды, адсорбционно менее активны, чем глины, частично насыщенные параами воды. Данный вывод согласуется с результатами других исследователей [33].

4. Влияние минерального состава на изменение адсорбции термически обработанных глин

На рис. 5 приведены графики по влиянию минерального состава на адсорбцию термически обработанных глин, частично и полностью насыщенных параами воды.

Исходя из полученных данных, можно проследить, что до температуры отжига $600\text{ }^\circ\text{C}$ наибольшей адсорбционной активностью обладает бентонитовая глина, меньшей – монтмориллилитовая и наименьшей – каолиновая. Результаты исследований согласуются с данными [14, 24].

Таким образом, на адсорбционную активность глин наибольшее влияние оказывает температура их обработки, меньшее – минеральный состав и наименьшее – степень насыщения их парами воды.

Заключение

Выявлены закономерности изменения адсорбционной активности термически обработанных глин, которые заключаются в том, что при термической обработке глин температурой до 200 °C активизируются энергетические центры на поверхности их структурных элементов, что приводит к повышению адсорбции глин по метиленовому голубому на 12–24 %. При температуре обработки глин 450–960 °C протекают процессы их структурного

преобразования, что снижает адсорбционную активность глин в 11–16 раз.

Работа выполнена в рамках реализации лучших проектов фундаментальных научных исследований, выполняемыми молодыми учеными, обучающимися в аспирантуре («Аспиранты»). Работа поддержана грантом РФФИ в рамках научного проекта № 20-35-90027.

The work was carried out within the framework of the implementation of the best projects of fundamental scientific research carried out by young scientists studying in graduate school («Postgraduate students»). This work was supported by the RFBR grant in the framework of the scientific project number 20-35-90027.

Библиографический список

1. Термообработка бентонита и адсорбция метилена голубого / Л.А. Биннатова, Э.М. Ширалиева, А.И. Якубов, Н.М. Мурадова, А.Н. Нурiev // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2007. – Т. 9, № 2. – С. 99–101.
2. Гойло Э.А., Котов Н.В., Франк-Каменецкий В.А. Экспериментальное исследование влияния давления и температуры на кристаллические структуры каолинита, иллита и монтмориллонита // Физические методы исследования осадочных пород. – Л.: Недра, 1983. – 151 с.
3. Мосталыгина Л.В., Чернова Е.А., Бухтояров О.И. Кислотная активация бентонитовой глины // Вестник ЮУрГУ. – 2012. – № 24. – С. 57–61.
4. Сорбционные свойства УФ-активированных глин Ангольских месторождений / Ж.А. Сапронова, В.С. Лесовик, М.Ж. Гомес, К.И. Шайхиева // Вестник КазНУТУ. – 2015. – Т. 18, № 1. – С. 91–93.
5. 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.
6. Ягубов А.И. Исследование динамики сорбции метилена голубого на термообработанном бентоните // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2005. – Т. 7. – № 1. – С. 77–80.
7. Synthesis and characterization of zeolite LTA by hydrothermal transformation OF A natural Algerian palygorskite / Y. L. Dali, L.S. Belaroui, A. López-Galindo, C. Verdugo-Escamilla // Applied Clay Science. – 2020. – Vol. 193. – P. 105690. DOI: 10.1016/j.clay.2020.105690
8. Galan E., Aparicio P., Gonzalez A. The effect of pressure on order/disorder in kaolinite under wet and dry conditions // Clays and Clay Minerals. – 2006. – Vol. 54, № 2. P. 230–239. DOI: 10.1346/CCMN.2006.0540208
9. One-pot synthesis of the reduced-charge montmorillonite via molten salts treatment / Q. He, R. Zhu, Q. Chen, Y. Zhu, Y. Yang, J. Du, J. Zhu, H. He // Applied Clay Science. – 2020. – Vol. 186. – P. 105429. DOI: 10.1016/j.clay.2019.105429
10. The influence of acid modification on the structure of montmorillonites and surface properties of bentonites / V. Krupskaya, L.A. Novikova, E. Tyupina, P. Belousov [и др.] // Applied Clay Science. – 2019. – Vol. 172. – P. 1–10. DOI: 10.1016/j.clay.2019.02.001
11. Laita E., Bauluz B. Mineral and textural transformations in aluminium-rich clays during ceramic firing // Applied Clay Science. – 2018. – Vol. 152. – P. 284–294. DOI: 10.1016/j.clay.2017.11.025
12. 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/j.clay.2017.12.042
13. Changes in adhesion force on kaolin under pressures / V.V. Seredin, M.V. Fyodorov, I.V. Lunegov, V.I. Galkin // AIP Conference Proceedings. – 2020. – Vol. 2216. – P. 040004. DOI: 10.1063/1.50003673
14. Влияние давления на структуру каолинита в огнеупорных глинах Нижне-Увельского месторождения по данным ИК-спектроскопии / О.С. Ситева, Н.А. Медведева, В.В. Середин, Д.В. Иванов, К.А. Алванян // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2020. – Т. 331, № 6. – С. 208–217. DOI: 10.18799/24131830/2020/6/2690
15. Sruthi P.L., Reddy P.N.P. Swelling and mineralogical characteristics of alkali-transformed kaolinitic clays // Applied Clay Science. – 2019. – Vol. 183. – P. 105353. DOI: 10.1016/j.clay.2019.105353
16. Effect of thermochemical activation of clay raw materials on phase formation, microstructure and properties of aluminosilicate proppants / T.V. Vakalova, A.A. Reshetova, I.B. Revva, P.G. Rastinov, D.I. Balamygin // Applied Clay Science. – 2019. – Т. 183. – P. 105335. DOI: 10.1016/j.clay.2019.105335
17. Defects in structure as the sources of the surface charges of kaolinite / X. Zhu, Z. Zhu, X. Lei, C. Yan // Applied Clay Science. – 2016. – Vol. 124–125. – P. 127–136. DOI: 10.1016/j.clay.2016.01.033
18. Impact of mechanical activation on bioleaching of pyrite: A DFT study / X.Fu. Zheng, Si.T. Cao, Zh.Yu. Nie, J.H. Chen, W.Bo. Ling, Li.Zh. Liu, X. Pan, H.Y. Yang, J.L. Xia // Minerals Engineering. – 2020. – Vol. 148. – P. 106209. DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106209
19. Study of the dehydroxylation of kaolinite and alunite from a Mexican clay with DRIFTS-MS / N.R. Osornio-Rubio, J.A. Torres-Ochoa, M.L. Palma-Tirado, H. Jimenez-Islas, R. Rosas-Cedillo, J.C. Fierro-Gonzalez, G.M. Martinez-Gonzalez // Clay Minerals. – 2015. – Vol. 51, №1. – P. 55–68. DOI: 10.1180/claymin.2016.051.1.05
20. Злочевская Р.И. Связанная вода в глинистых грунтах. – М.: Изд-во Моск. гос. ун-та, 1969. – 175 с.
21. Анохина А.В., Федоров М.В. Закономерности изменения содержания связанной воды в каолиновой глине при ее сжатии высокими давлениями // Современные технологии в строительстве. Теория и практика. – Пермь, 2017. – № 4. – С. 100–101.
22. Лебедев А.Ф. Почвенные и грунтовые воды. – М. – Л.: Сельхозгиз, 1930. – 278 с.
23. Осипов В.И., Солоколов В.Н. Глины и их свойства. – М.: ГЕОС, 2013. – 576 с.
24. 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
25. Осипов В.И., Соколов В.Н., Румянцева Н.А. Микроструктура глинистых пород. – М.: Недра, 1989. – 211 с.
26. Пилоян Г.О. Введение в теорию термического анализа. – М.: Наука, 1964. – 232 с.
27. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. – Киев: Наукова думка, 1975. – 351 с.
28. Определение катионообменной емкости монтмориллонита методом синхронного термического анализа / Н.М. Боева, Ю.И. Бочарникова, П.Е. Белоусов, В.В. Жигарев // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90, № 8. – С. 1154–1159. DOI: 10.7868/S0044453716080057
29. Characterization of the surface charge distribution on kaolinite particles using high resolution atomic force microscopy / N. Kumar, C. Zhao, A. Klaassen, D. van den Ende, F. Mugele, I. Siretanu // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2016. – Vol. 175. – P. 100–112. DOI: 10.1016/j.gca.2015.12.003
30. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto viscose-based activated carbon fiber felts: Kinetics and equilibrium studies / Qi-Xia Liu, Yi-Ru Zhou, Mei Wang, Qian Zhang, Tao Ji [et al.] // Adsorption Science & Technology. – 2019. – P. 1–20. DOI: 10.1177/02663617419827437
31. Рамазанова А.Э. Влияние давления и температуры на теплопроводность глин. // Мониторинг. Наука и технологии. – 2013. – № 3 (16). – С. 69–73.
32. Середин В.В. Курс лекций по грунтоведению. Ч.1: Состав, строение и свойства грунтов. – Пермь, 2010. – 128 с.
33. Середин В.В., Медведева Н.А., Анохина А.В. Оценка форм связанной воды в глинах // Инженерная геология. – 2018. – Т. 18, № 4–5. – С. 52–61. DOI: 10.25296/1993-5056-2018-13-4-5-52-61
34. Влияние стрессового давления на формирование связанной воды в каолиновой глине / В.В. Середин, Н.А. Медведева, А.В. Анохина, А.В. Андрианов // Инженерная геология. – 2018. – Т. 18, № 6. – С. 36–47. DOI: 10.25296/1993-5056-2018-13-6-36-46
35. Закономерности изменения содержания связанной воды в каолиновой глине при ее сжатии высокими давлениями / В.В. Середин, Медведева, Н.А. Анохина А.В., А.В. Андрианов // Вестник Пермского университета. Геология. – 2018. – Т. 17, №4. – С. 359–369. DOI: 10.17072/psu.geol.17.4.359
36. 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/j.clay.2017.12.042
37. Сорбция каолина, обработанного давлением, по отношению к красителю метиленовому голубому / В.В. Середин, О.С. Ситева, К.А. Алванян, А.В. Андрианов // Вестник Пермского университета. Геология. – 2020. – Т. 19, № 3. – С. 264–274. DOI: 10.17072/psu.geol.19.3.264
38. Изменение физико-химических свойств глин, подверженных давлению / В.В. Середин, О.С. Ситева, К.А. Алванян, А.В. Андрианов // Недропользование. – 2020. – Т. 20, № 4. – С. 304–316. DOI: 10.15593/2712-8008/2020.4.1
39. Изменение дзета-потенциала глин, подверженных сжатию / Н.А. Медведева, К.А. Алванян, Ю.О. Мальгина, В.В. Середин // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело. – 2019. – Т. 19, № 1. – С. 4–14. DOI: 10.15593/2224-9923/2019.1.1
40. Исследование потерь масс вещества при сжатии глин / А.В. Анохина, М.В. Федоров, В.В. Середин, И.И. Минькевич // Современные технологии в строительстве. Теория и практика. – 2017. – Т. 1. – С. 259–264.
41. Трушков А.Ю., Анохина А.В. Изменение сорбции водяного пара бентонитовой и каолиновой глинами, обработанных давлением // Геология в развивающемся мире: сборник научных трудов по материалам XIII Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Пермь, 2020. – С. 477–479.

42. Термохимические характеристики глинистых минералов и слюд / М.Д. Маслова, С.Л. Белоухов, Е.С. Тимохина, Т.В. Шнее, Е.Э. Нефедьева, И.Г. Шайхiev // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 21. – С. 121–127.
43. Kaolin deposits from the northern sector of Cunene Anorthosite Complex (Southern Angola) / G. Saviano, V. Maurizio, P. Umberto, T.L. Emidio // *Clays and Clay Minerals*. – 2005. – Vol. 53, № 6. – P. 674–685. DOI: 10.1346/CCMN.2005.0530613
44. Влияние термического модифицирования на адсорбционные свойства природных силикатов / Л.И. Бельчинская, А.В. Бондаренко, М.Л. Губкина, Г.А. Петухова, В.Ф. Селеменев // Сорбционные и хроматографические процессы. – Воронеж, ВГУ, 2006. – Т. 6, вып. 1. – С. 80–88.

References

1. Binnatova L.A., Shiraliev E.M., Iakubov A.I., Muradova N.M., Nuriev A.N. Termoobrabotka bentonita i adsorbtisia metilena golubogo [Heat treatment of bentonite and adsorption of methylene blue]. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2007, vol. 9, no. 2, pp. 99–101.
2. Goilo E.A., Kotov N.V., Frank-Kamenetskii V.A. Eksperimental'noe issledovanie vlianiia davleniia i temperatury na kristallicheskie struktury kaolinita, illita i montmorillonita [Experimental study of the effect of pressure and temperature on the crystal structures of kaolinite, illite and montmorillonite]. *Fizicheskie metody issledovaniia osadochnykh porod*. Leningrad: Nedra, 1983, 151 p.
3. Mostal'ygina L.V., Chernova E.A., Bukhtoiarov O.I. Kislotnaia aktivatsiia bentonitovoi gliny [Acid activation of bentonite clay]. *Vestnik Iuzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta*, 2012, no. 24, pp. 57–61.
4. Saponova Zh.A., Lesovik V.S., Gomes M.Zh., Shaikhieva K.I. Sorbtionnye svoystva UF-aktivirovannykh glin Angol'skikh mestorozhdenii [Sorption properties of UV-activated clays of Angola deposits]. *Vestnik Kazanskogo natsional'nogo tekhnicheskogo universiteta im. K.I. Satpaeva*, 2015, vol. 18, no. 1, pp. 91–93.
5. Tuchkova A.I., Tiupina E.A. Vliianie temperatury aktivatsii bentonita na ego sorbtionnuiu sposobnost' k izvlecheniiu Cs-137 iz vakuunnykh masel [Influence of the activation temperature of bentonite on its sorption capacity for the extraction of Cs-137 from vacuum oils]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii. Chornik nauchnykh trudov*, 2010, vol. XXIV, no. 7 (112), pp. 12–15.
6. Iagubov A.I. Issledovanie dinamiki sorbtitsii metilena golubogo na termoobrabotannom bentonite [Study of the dynamics of sorption of methylene blue on heat-treated bentonite]. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2005, vol. 7, no. 1, pp. 77–80.
7. Dali Y.L., Belaroui L.S., López-Galindo A., Verdugo-Escamilla C. Synthesis and characterization of zeolite LTA by hydrothermal transformation OF A natural Algerian palygorskite. *Applied Clay Science*, 2020, vol. 193, 105690 p. DOI: 10.1016/j.clay.2020.105690
8. Galan E., Aparicio P., Gonzalez A. The effect of pressure on order/disorder in kaolinite under wet and dry conditions. *Clays and Clay Minerals*, 2006, vol. 54, no. 2, pp. 230–239. DOI: 10.1346/CCMN.2006.0540208
9. He Q., Zhu R., Chen Q., Zhu Y., Yang Y., Du J., He H. One-pot synthesis of the reduced-charge montmorillonite via molten salts treatment. *Applied Clay Science*, 2020, vol. 186, 105429 p. DOI: 10.1016/j.clay.2019.105429
10. Krupskaya V., Novikova L.A., Tyupina E., Belousov P. et al. The influence of acid modification on the structure of montmorillonites and surface properties of bentonites. *Applied Clay Science*, 2019, vol. 172, pp. 1–10. DOI: 10.1016/j.clay.2019.02.001
11. Laita E., Bauluz B. Mineral and textural transformations in aluminium-rich clays during ceramic firing. *Applied Clay Science*, 2018, vol. 152, pp. 284–294. DOI: 10.1016/j.clay.2017.11.025
12. Seredin V.V., Parshina T.Y., Rastegaev A.V., Galkin V.I., Isaeva G.A. Changes of energy potential on clay particle surfaces at high pressures. *Applied Clay Science*, 2018, vol. 155, pp. 8–14. DOI: 10.1016/j.clay.2017.12.042
13. Seredin V.V., Fyodorov M.V., Lunegov I.V., Galkin V.I. Changes in adhesion force on kaolin under pressures. *AIP Conference Proceedings*, 2020, vol. 2216, pp. 040004. DOI: 10.1063/5.0003673
14. Siteva O.S., Medvedeva N.A., Seredin V.V., Ivanov D.V., Alvanian K.A. Vliianie davleniia na strukturu kaolinita v ognepurnykh glinakh Nizhne-Uvel'skogo mestorozhdeniia [Influence of pressure on the structure of kaolinite in fire-clays of the Nizhne-Uvel'skogo deposit by IR spectroscopy]. *Izvestiia Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesurov*, 2020, vol. 331, no. 6, pp. 208–217. DOI: 10.18799/24131830/2020/6/2690
15. Sruthi P.L., Reddy P.H.P. Swelling and mineralogical characteristics of alkali-transformed kaolinitic clays. *Applied Clay Science*, 2019, vol. 183, pp. 105353. DOI: 10.1016/j.clay.2019.105353
16. Vakalova T.V., Reshetova A.A., Revva I.B., Rusinov P.G., Balamygina D.I. Effect of thermochemical activation of clay raw materials on phase formation, microstructure and properties of aluminosilicate proppants. *Applied Clay Science*, 2019, vol. 183, 105335 p. DOI: 10.1016/j.clay.2019.105335
17. Zhu X., Zhu Z., Lei X., Yan C. Defects in structure as the sources of the surface charges of kaolinite. *Applied Clay Science*, 2016, vol. 124–125, pp. 127–136. DOI: 10.1016/j.clay.2016.01.033
18. Zheng X.Fu., Cao Si.T., Nie Zh.Yu., Chen J.H., Ling W.Bo., Liu Li.Zh., Pan X., Yang H.Y., Xia J.L. Impact of mechanical activation on bioleaching of pyrite: A DFT study. *Minerals Engineering*, 2020, vol. 148, pp. 106209. DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106209
19. Osornio-Rubio N.R., Torres-Ochoa J.A., Palma-Tirado M.L., Jimenez-Islas H., Rosas-Cedillo R., Fierro-Gonzalez J.C., Martinez-Gonzalez G.M. Study of the dehydroxylation of kaolinite and alunite from a Mexican clay with DRIFTS-MS. *Clay Minerals*, 2015, vol. 51, no. 1, pp. 55–68. DOI: 10.1180/claymin.2016.051.1.05
20. Zlochevskaia R.I. Sviazannaia voda v glinistykh gruntakh [Bound water in clayey soils]. Moscow: Moskovskii gosudarstvennyi universitet, 1969, 175 p.
21. Aniuikhina A.V., Fedorov M.V. Zakonomernosti izmeneniia soderzhaniia svyazannoi vody v kaolinitovoi gline pri ee shtatii vysokimi davleniyami [Regularities of the Bound Water Content Variation in Kaolin Clay under High Pressure]. *Sovremennye tekhnologii v stroitel'stve. Teoriia i praktika*. Perm', 2017, no. 4, pp. 100–101.
22. Lebedev A.F. Pochvennyie i gruntovnye vody [Soil and ground water]. Moscow-Leningrad: Sel'khozgiz, 1930, 278 p.
23. Osipov V.I., Solokolov V.N. Gliny i ikh svoystva [Clays and their properties]. Moscow: GEOS, 2013, 576 p.
24. Medvedeva N.A., Siteva O.S., Seredin V.V. Sorbtionnaia sposobnost' glin podverzhennykh shtatiiu [Sorption ability of clays exposed to compression]. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Geologiya. Neftegazovoe i gornoe delo*, 2018, vol. 18, no. 2, pp. 118–128. DOI: 10.15593/2224-9923/2018.4.2
25. Osipov V.I., Sokolov V.N., Rumiantseva N.A. Mikrostruktura glinistykh porod [Clay microstructure]. Moscow: Nedra, 1989, 211 p.
26. Piloian G.O. Vvedenie v teoriu termicheskogo analiza [Introduction to the theory of thermal analysis]. Moscow: Nauka, 1964, 232 p.
27. Tarasevich Iu.I., Ovcharenko F.D. Adsorbtisia na glinistykh mineralakh [Adsorption on clay minerals]. Kiev: Naukovaia dumka, 1975, 351 p.
28. Boeva N.M., Bochamnikova Iu.I., Belousov P.E., Zhigarev V.V. Opredelenie kationoobmennoi emkosti montmorillonita metodom sinkhronnogo termicheskogo analiza [Determining the cation exchange capacity of montmorillonite by simultaneous thermal analysis method]. *Zhurnal fizicheskoi khimii*, 2016, vol. 90, no. 8, pp. 1154–1159. DOI: 10.7868/S0044453716080057
29. Kumar N., Zhao C., Klaassen A., Ende D. van den, Mugele F., Siretanu I. Characterization of the surface charge distribution on kaolinite particles using high resolution atomic force microscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, vol. 175, pp. 100–112. DOI: 10.1016/j.gca.2015.12.003
30. Liu Qi-Xia, Zhou Yi-Ru, Wang Mei, Zhang Qian, Ji Tao et al. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto viscose-based activated carbon fiber felts: Kinetics and equilibrium studies. *Adsorption Science & Technology*, 2019, pp. 1–20. DOI: 10.1177/0263617419827437
31. Ramazanov A.E. Vliianie davleniia i temperatury na teploprovodnost' glin [Influence of pressure and temperature on thermal conductivity of clay]. *Monitoring. Nauka i tekhnologii*, 2013, no. 3(16), pp. 69–73.
32. Seredin V.V. Kurs lektsii po gruntovedeniui. Chast' 1. Sostav, stroenie i svoystva gruntov [A course of lectures on soil science. Part 1. Composition, structure and properties of soils]. Perm', 2010, 128 p.
33. Seredin V.V., Medvedeva N.A., Aniuikhina A.V. Otsenka form svyazannoi vody v glinakh [Evaluation of bound water forms in clays]. *Inzhenernaia geologiya*, 2018, vol. 18, no. 4–5, pp. 52–61. DOI: 10.25296/1993-5056-2018-13-4-5-52-61
34. Seredin V.V., Medvedeva N.A., Aniuikhina A.V., Andrianov A.V. Vliianie stressovogo davleniia na formirovanie svyazannoi vody v kaolinitovoi gline [The effect of stress pressure on the formation of bound water in kaolin clay]. *Inzhenernaia geologiya*, 2018, vol. 18, no. 6, pp. 36–47. DOI: 10.25296/1993-5056-2018-13-6-36-46
35. Seredin V.V., Medvedeva N.A., Aniuikhina A.V., Andrianov A.V. Zakonomernosti izmeneniia soderzhaniia svyazannoi vody v kaolinitovoi gline pri ee shtatii vysokimi davleniyami [Regularities of the bound water content variation in kaolin clay under high pressure]. *Vestnik Permskogo universiteta. Geologiya*, 2018, vol. 17, no. 4, pp. 359–369. DOI: 10.17072/psu.geol.17.4.359
36. Seredin V.V., Parshina T.Y., Rastegaev A.V., Galkin V.I., Isaeva G.A. Changes of energy potential on clay particle surfaces at high pressures. *Applied Clay Science*, 2018, vol. 155, pp. 8–14. DOI: 10.1016/j.clay.2017.12.042
37. Seredin V.V., Siteva O.S., Alvanian K.A., Andrianov A.V. Sorbtitsiia kaolina, obrabotannogo davleniem, po otnosheniiu k krasitel'iu metilenvomu golubomu [Sorption of kaolin, processed by pressure, in respect to the methylene blue dye]. *Vestnik Permskogo universiteta. Geologiya*, 2020, vol. 19, no. 3, pp. 264–274. DOI: 10.17072/psu.geol.19.3.264
38. Seredin V.V., Siteva O.S., Alvanian K.A., Andrianov A.V. Izmenenie fiziko-khimicheskikh svoistv glin, podverzhennykh davleniiu [Change in the physico-chemical properties of clays subjected to pressure]. *Nedropol'zovanie*, 2020, vol. 20, no. 4, pp. 304–316. DOI: 10.15593/2712-8008/2020.4.1
39. Medvedeva N.A., Alvanian K.A., Mal'gina Iu.O., Seredin V.V. Izmenenie dzeta-potentsiala glin, podverzhennykh shtatiiu [Zeta potential changing in compressed clays]. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Geologiya. Neftegazovoe i gornoe delo*, 2019, vol. 19, no. 1, pp. 4–14. DOI: 10.15593/2224-9923/2019.1.1
40. Aniuikhina A.V., Fedorov M.V., Seredin V.V., Min'kevich I.I. Issledovanie poter' mass veshchestva pri shtatiiu glin [Research of loss of mass of substance in the compression of clays]. *Sovremennye tekhnologii v stroitel'stve. Teoriia i praktika*, 2017, vol. 1, pp. 259–264.
41. Trushkov A.Iu., Aniuikhina A.V. Izmenenie sorbtitsii vodianogo para bentonitovoi i kaolinitovoi glinami, obrabotannykh davleniem [Change in the sorption of water vapor by bentonite and kaolin clays, treated with pressure]. *Geologiya v razvivaiushchemsia mire. Sbornik nauchnykh trudov po materialam XIII Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii studentov, aspirantov i molodykh uchennykh*. Perm', 2020, pp. 477–479.
42. Maslova M.D., Belopukhov S.L., Timokhina E.S., Shnee T.V., Nefed'eva E.E., Shaikhieva I.G. Termo-khimicheskie kharakteristiki glinistykh mineralov i slud [Thermochemical characteristics of clay minerals and micas]. *Vestnik Kazanskogo tekhnicheskogo universiteta*, 2014, vol. 17, no. 21, pp. 121–127.
43. Saviano G., Maurizio V., Umberto P., Emidio T.L. Kaolin deposits from the northern sector of Cunene Anorthosite Complex (Southern Angola). *Clays and Clay Minerals*, 2005, vol. 53, no. 6, pp. 674–685. DOI: 10.1346/CCMN.2005.0530613
44. Bel'chinskaiia L.L., Bondarenko A.V., Gubkina M.L., Petukhova G.A. Selemenov, V.F. Vliianie termicheskogo modifitsirovaniia na adsorbtionnye svoystva prirodnykh silikatov [Effect of thermal modification on the adsorption properties of natural silicates]. *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*. Voronezh: Voronezhskii gosudarstvennyi universitet, 2006, vol. 6, iss. 1, pp. 80–88.