На правах рукописи

Алванян Карине Антоновна

Закономерности изменения физико-химических свойств бентонитовой глины, обработанной высоким давлением

25.00.08 – Инженерная геология, мерзлотоведение и грунтоведение

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук

Пермь, 2021

Работа выполнена в ФГАОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет» и ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет».

Научный руководитель:

Середин Валерий Викторович – доктор геолого-минералогических наук, профессор (г. Пермь)

Официальные оппоненты:

Абатурова Ирина Валерьевна – доктор геолого-минералогических наук, доцент профессор кафедры «Гидрогеологии, инженерной геологии и геоэкологии», ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет» (г. Екатеринбург)

Щекочихина Евгения Викторовна – кандидат геолого-минералогических наук, доцент доцент кафедры «Гидротехнические и земляные сооружения», ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (г. Волгоград)

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (г. Томск)

Защита диссертации состоится «29» апреля 2021 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Пермского национального исследовательского политехнического университета Д ПНИПУ.03.10 по адресу 614990, г. Пермь, ул. Комсомольский проспект, 29

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» (сайт http://pstu.ru)

Автореферат диссертации разослан « » _____ 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д ПНИПУ.03.10 кандидат технических наук, доцент

О.А. Маковецкий

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Глины являются одним из важнейших полезных ископаемых, они нашли широкое применение в области сельского хозяйства и в промышленности. Бентониты являются наиболее ценными из глин монтмориллонитового состава. Главными потребителями бентонитовой глины и продуктов ее переработки являются металлургическая, буровая, химическая, нефтехимическая, строительная, экологическая, керамическая, пищевая, фармацевтическая и другие отрасли хозяйства.

Бентониты способны поглощать жидкость и увеличиваться в объеме, во много раз превышающем объем исходный, обладают связующей способностью и пластичностью, благодаря высокой свободной поверхностной энергии, обладают высокими адсорбционными и каталитическими свойствами.

Для повышения адсорбционных и других физико-химических свойств бентонита, в том числе и для создания адсорбентов нового поколения, их активируют. В настоящее время разработано большое количество методов активации глин: термообработка (Кара-Сал Б.К., 2012; Мосталыгина Л.В., 2010), химическая (Кормош Е.В., 2011; Везенцев А.И., 2008; Щурова М.А., 2012; Никитина Н.В., 2018; Мосталыгина Л.В., 2012; Тучкова А.И., 2012), физический (Сапронова Ж.А., 2015; Гомес М.Ж., 2015; Круглицкий Н.Н., 1971; Пушкарева Г.И., 2000; Скорик Ю.И., 1966; Чекмарев А.С., 2010; Пятко Ю.Н., 2015), механический (Жилякова Е.Т., 2012, Юрьев П.О., 2014, Ray L. Frost, 2004) и комплексный (Дудина С.Н., 2013) методы обработки.

Вопросу обработки глин давлением посвящено ограниченное число работ. Среди них работы Коссовской А.Г. (1963), Гойло Э.А. (1966), Range, Осипова В.И. (1989, 2013), Франк-Каменецкого В.А. (1983), La Iglesia A. (1993), Galan E. (2006). Формирование и изменение структуры и физико-химических свойств глин в результате обработки давлением изучено недостаточно полно.

Цель работы – выявление закономерностей изменения физико-химических свойств бентонитовой глины, подверженной высокому давлению.

Для достижения поставленной цели решались такие задачи:

1. Изучение влияния техногенной обработки на формирование гранулометрического состава бентонитовой глины.

2. Исследование изменения дефектности структурных элементов бентонитовой глины от давления.

3. Выявление изменения физико-химических свойств бентонитовой глины, обработанной давлением.

Объект исследования – бентонитовая глина Зырянского месторождения Курганской области.

Предмет исследования – процессы, протекающие в бентонитовых глинах при обработке давлением.

Методы исследований: экспериментальные, геологические и вероятностностатистические.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности изменения гранулометрического состава бентонитовой глины, обработанной высоким давлением.

2. Формирование дефектности структурных элементов бентонитовой глины, обработанной высоким давлением.

3. Адсорбционные свойства бентонитовой глины, обработанной высоким давлением.

Научная новизна:

 установлена закономерность изменения гранулометрического состава бентонитовой глины под воздействием давления;

 – для возможности прогнозирования изменения содержания фракций от давления рассчитаны математические модели;

 исследована и проведена оценка формирования дефектности структурных элементов бентонитовой глины, обработанной давлением;

 исследовано формирование адсорбционной способности бентонитовой глины, обработанной давлением, в зависимости от состава и структуры;

 – разработаны математические модели, позволяющие установить совместное влияние (Z) площади удельной поверхности, кислотности среды, дзета-потенциала, дефектности на формирование адсорбции бентонитовой глины, обработанной давлением.

Достоверность исследований подтверждена комплексными лабораторными испытаниями. В лабораториях на современном оборудовании проведено 650 опытов. С помощью современного математического аппарата проведена обработка полученного материала.

Практическая ценность. Технологию, основанную на обработке глин высоким давлением, можно использовать для получения «заданных» физико-химических свойств глин, в том числе адсорбционных, которые широко используются в хозяйственной деятельности человека.

Апробация работы и публикации. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на конференциях: «Геология в развивающемся мире», Пермь, 2008–2019; «Научные чтения памяти П.Н. Чирвинского», Пермь, 2018.

По теме диссертации опубликовано 16 научных работ, из них одна работа, индексируемая в Scopus, 7 – в журналах, рекомендованных ВАК, 8 – в других изданиях.

Объем и структура работы. Диссертационная работа представлена на 105 страницах машинописного текста, включая в себя введение, четыре главы, заключение и библиографический список, содержащий 116 источников. Текст диссертации содержит 32 рисунка и 12 таблиц.

Автор выражает благодарность профессору В.В. Середину за помощь и содействие, к.х.н., доценту кафедры физической химии ПГНИУ Н.А. Медведевой за ценные советы и замечания, способствовавшие повышению качества диссертационной работы. Отдельная благодарность д.г.-м.н., профессору Б.М. Осовецкому, руководителю сектора «Наноминералогии» ПГНИУ, за предоставленную возможность использования оборудования, на котором получена экспериментальная информация.

В первой главе рассматриваются условия образования глинистых грунтов, их структура и свойства. Приведены сведения о Зырянском месторождении бентонитовой глины Курганской области, выполнен обзор литературных источников по изучению техногенного воздействия на изменение физико-химических свойств глин.

Зырянское месторождение бентонитовых глин приурочено к отложениям светлинской свиты. Отложения свиты отнесены к миоцену в соответствии со стратиграфической схемой Урала, как залегающие на осадках наурзумской и куртамышской свит и несогласно перекрываемые плиоцен – четвертичными образованиями. Месторождение образовалось в озерных континентальных условиях, относится к осадочному типу.

Обменный комплекс представлен щелочноземельными катионами. Содержание обменного магния превышает долю кальция.

Бентонитовые глины Зырянского месторождения в основном применяют в качестве формовочных масс в литейном производстве, для приготовления формовочных смесей, железорудных окатышей, буровых растворов, как изоляционный материал в гидротехнических сооружениях, для осветления вин, растворов от вредных примесей. За счет высокой сорбционной способности и богатого микроэлементного состава, данные глины можно эффективно использоваться для решения экологических проблем.

Для получения «заданных» физико-химических свойств глин применяют методы физико-химической активации. К ним относят термические, химические, физические, химико-термические, механические и комплексные методы.

Во второй главе представлены экспериментальные и теоретические результаты исследований по изменению гранулометрического состава исследуемой глины обработанной давлением.

В третьей главе выполнено исследование и выявлены закономерности формирования дефектности структурных элементов исследуемой глины обработанной давлением, проведена оценка формирования дефектности минерала под воздействием высокого давления.

В четвертой главе выполнено исследование формирования адсорбционной способности глины, установлены критерии оценки адсорбции, проведена оценка совместного влияния состава и структуры на формирование сорбционных свойств глины обработанной высоким давлением.

ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Первое защищаемое научное положение. Закономерности изменения гранулометрического состава бентонитовой глины, обработанной высоким давлением.

Экспериментальные исследования проводились на образцах бентонитовой глины, обработанной давлением P до 800 МПа. Исследованы следующие фракции (Ф, мкм): $\Phi_{<0,1}$, $\Phi_{0,1-0,2}$, $\Phi_{0,2-0,5}$, $\Phi_{0,5-1,0}$, Φ_{1-2} , Φ_{2-5} , Φ_{5-50} , Φ_{50-200} . Фракции были объединены в группы:

Первая группа: Ф_{<0,1} и Ф_{0,1-0,2}.

Вторая группа: Ф_{0,2-0,5}, Ф_{0,5-1,0}, Ф₁₋₂, Ф₂₋₅.

Третья группа: Ф₅₋₅₀, Ф₅₀₋₂₀₀.

На рисунке 1 приведены экспериментальные данные по влиянию давления на содержание глинистых фракций $\Phi_{<0.1}$ и $\Phi_{0.1-0.2}$.



Рисунок 1 — Влияние давления на изменение содержания глинистых фракций $\Phi_{<0.1}$ (а) и $\Phi_{0.1-0.2}$ (б)

Выявлено увеличение содержания фракций $\Phi_{<0,1}$ и $\Phi_{0,1-0,2}$ при увеличении давления (до 150 МПа), а при давлениях выше (до 800 МПа) содержание этих фракций практически не изменяется.

Таким образом выделено два класса: класс 1 формирует выборку в диапазоне давлений *P* 0–150 МПа, 2-й класс – 150–800 МПа. В данных классах изменение содержания фракций под влиянием давления различно.

Увеличение содержания фракций в классе 1 свидетельствует, что при сжатии в глине протекают процессы дробления крупных частиц до размеров 0,2 мкм, за счет этого и происходит пополнение фракций меньше 0,2 мкм. В классе 2 эти процессы ослабевают, и содержание фракций меньше 0,2 мкм практически не изменяется, хотя имеет высокую дисперсию.

Для возможности прогнозирования изменения содержания фракций в зависимости от давления были рассчитаны математические модели.

Для фракции $\Phi_{<0,1}$ мкм они имеют следующий вид:

Класс 1: $\Phi_{<0,1} = 0,1299 + 0,0014 \times P$; r = 0,8537.

Класс 2: $\Phi_{<0,1} = 0,4042 - 5,6044 \times 10^{-5} \times P$; r = -0,2890.

Наличие не значимой статистической связи (r = $-0.2890 < r_r = 0.63$) между $\Phi_{<0,1}$ и давлением *P* в классе 2 свидетельствует о том, что использовать данную математическую модель в практике достаточно сложно.

Для фракции Ф_{0.1-0.2} мкм:

Класс 1: $\Phi_{0,1-0,2} = 0,1183 + 0,0028 \times P$; r = 0,9668.

Класс 2: $\Phi_{0,1-0,2} = 0,6182 + 6,5934 \times 10^{-6} \times P$; r = 0,0256.

Математическую модель полученную для класса 2 можно использовать для качественной оценки содержания фракции $\Phi_{0,1-0,2}$ мкм от давления.

На рисунке 2 приведены данные по изменению содержания фракций $\Phi_{0,2-0,5}$; $\Phi_{0,5-1,0}$; Φ_{1-2} ; Φ_{2-5} при обработке глины давлением.





Рисунок 2 – Влияние давления на изменение содержания фракций Ф_{0.2-0.5} (а), Ф_{0.5-1.0} (б), Ф₁₋₂ (в) и Ф ₂₋₅ (г)

Для данных фракций наблюдается тенденция уменьшения содержания исследуемых фракций в бентонитовой глине с увеличением давления. Активация глины давлением вызывает процессы агрегации частиц, результатом которых является уменьшение содержания глинистых фракций.

Процесс агрегации происходит за счет сил взаимодействия между частицами, имеющими физико-химическую природу. По данным Соколова В.Н, Осипова В.И. (2013) при воздействии давления на дисперсные грунты взаимодействие частиц и образование структурных связей происходит по контактам: коагуляционным, переходным (точечным) и фазовым. За счет гидратной оболочки, которая присутствует вокруг частиц, при коагуляционных контактах формируется баланс сил притяжения и отталкивания, которые определяют интенсивность процесса агрегации. С ростом давления происходит точечное разрушение гидратной оболочки, образуются переходные контакты. В результате химических связей с ростом давления происходит срастание частиц, что приводит к формированию фазовых контактов.

При воздействии давления на грунт происходит процесс агрегации глинистой фракции. При давлении P = 0 МПа частицы связаны между собой молекулярными связями через катионы диффузных слоев воды (коагуляционные контакты). В 1-м классе давлений диффузные слои воды на поверхности частиц частично прорываются и контактируют между собой с одной стороны точечно (переходные контакты), с другой стороны через диффузные слои (когуляционные контакты). Во 2-м классе давлений наблюдается замена агрегации на процесс диспергации, когда происходит частичное разрушение химических связей в результате расклинивающего давления пленки связанной воды, влияние точечных контактов (электростатических и химических связей) уменьшается и происходит увеличение более слабых коагуляционных (молекулярных связей) контактов. Затем вновь возобновляются процессы агрегации, которые сменяются процессами диспергации. При этом общее содержание глинистой фракции изменяется не значительно.

Рассчитаны математические модели, позволяющие прогнозировать содержание фракций в зависимости от давления активации глины.

Для фракции Ф_{0.2-0.5}, мкм:

Класс 1: $\Phi_{0,2-0,5} = 1,1233 - 0,0026 \times P$; r = -0,7255.

Класс 2: $\Phi_{0,2-0,5} = 0,4346 - 0,0003 \times P$; r = -0,4295. Для фракции $\Phi_{0,5-1}$ мкм: Класс 1: $\Phi_{0,5-1} = 6,8468 - 0,0223 \times P$; r = -0,8752. Класс 2: $\Phi_{0,5-1} = 3,4865 - 0,0019 \times P$; r = -0,6682. Для фракции Φ_{1-2} мкм: Класс 1: $\Phi_{1-2} = 15,8377 - 0,0285 \times P$; r = -0,9648. Класс 2: $\Phi_{1-2} = 10,3036 - 0,0034 \times P$; r = -0,7711. Для фракции Φ_{2-5} мкм: Класс 1: $\Phi_{2-5} = 31,0899 - 0,0287 \times P$; r = -0,8824. Класс 2: $\Phi_{2-5} = 27,4065 - 0,0043 \times P$; r = -0,7129.

На рисунке 3 приведены данные влияния давления на изменение содержания фракций $\Phi_{5.50}$ и $\Phi_{50.200}$.



Рисунок 3 – Влияние давления на изменения содержания фракций Φ_{5-50} (a), Φ_{50-200} (б)

Установлено, что с увеличением давления содержание фракции Φ_{5-50} возрастает. Пополнение этой фракции происходит, вероятно, за счет агрегации фракций $\Phi_{0,2-5,0}$, мкм, а также диспергации фракции Φ_{50-200} , мкм.

Механизм формирования фракции Φ_{50-200} , мкм следующий: в 1-м классе давлений число прорывов адсорбированных пленок воды (диффузные слои) на поверхности частиц растет, что приводит к уменьшению коагуляционных контактов и увеличению переходных контактов, наблюдается уменьшение молекулярных и увеличение химических связей. Во 2-м классе от (150 МПа) количество переходных контактов увеличивается, появляются единичные фазовые контакты, возрастает роль химических связей.

Рассчитаны математические модели, позволяющие прогнозировать содержание фракций Ф₅₋₅₀ и Ф₅₀₋₂₀₀ в зависимости от давления активации глины.

Для фракции Φ_{5-50} мкм: *Класс 1:* $\Phi_{5-50} = 44,3399 + 0,0808 \times P$; r = 0,9693. *Класс 2:* $\Phi_{5-50} = 57,2963 + 0,0097 \times P$; r = 0,8763. Для фракции Φ_{50-200} мкм: *Класс 1:* $\Phi_{50-200} = 0,5126 - 0,0028 \times P$; r = -0,6315. *Класс 2:* $\Phi_{50-200} = 0,1259 + 0,0001 \times P$; r = 0,3480. Изменение удельной поверхности елин. В формировании удельной поверхности процессы агрегации и диспергации частиц являются ведущими факторами.

На рисунке 4 приведены данные по изменению удельной поверхности бентонитовой глины в зависимости от давления. Площадь частиц рассчитывалась на 1 мм³ глины.



Рисунок 4 – Изменение удельной площади бентонитовой глины от давления

На приведенном рисунке, наблюдается тенденция снижения площади удельной поверхности частиц бентонитовой глины при увеличении давления, причем в 1-м классе скорость уменьшения наибольшая, а во 2-м классе влияние давления – не так существенно.

Количественная оценка взаимосвязи давления *P* и площади удельной поверхности частиц *Syd* проведена путем корреляционного и регрессионного анализа и выражается в следующих уравнениях:

Knacc 1: $S_{yg} = 2296,4196 - 1,9575 \times P$; r = -0,8380.

Класс 2: $S_{yg} = 2004,3297 - 0,0753 \times P$; r = -0,3576.

Таким образом, при обработке бентонитовой глины давлением протекают процессы агрегации и диспергации. Процессы агрегации превалируют над процессами диспергации, что реализуется в укрупнении частиц и, как следствие, в уменьшении удельной поверхности глины.

Второе защищаемое научное положение. Формирование дефектности структурных элементов бентонитовой глины обработанной высоким давлением.

Были рассмотрены следующие структурные элементы: пакет, минерал, коллоид и агрегат.

Влияние давления на изменение структуры бентонита на уровне пакета. На уровне пакета бентонита, обработанного давлением, происходит изменение структуры. Наблюдается вытеснение и смещение ионов Al³⁺, Fe^{3+/2+}, Mg²⁺, Si⁴⁺, которые слагают октаэдрические и тетраэдрические листы минерала монтмориллонит. Было исследовано изменение химического состава бентонитовой глины, обработанной давлением для оценки дефектности в структурном пакете. Для доказательства этого положения дефектность, возникающая за счет удаления и смещения ионов, слагающих октаэдрические и тетраэдрические листы монтмориллонита, изучалась методом инфракрасной спектроскопии.

Влияние высокого давления на изменение химического состава бентонитовой глины. Результаты валового химического состава обогащенной бентонитовой глины приведены в таблице 1.

Глина	Оксиды, массовая доля, %										
	SiO ₂	TiO ₂	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K_2O	P_2O_5	ППП
Бентонитовая обогащенная	59,40	0,99	18,70	7,70	0,04	2,10	1,15	0,33	0,63	0,00	8,96

Таблица 1 – Химический состав бентонитовой глины

Согласно полученным результатам в состав бентонитовой глины входит в основном SiO₂ (59,40%), Al₂O₃ (18,70%) и Fe₂O₃ (7,70%), CaO (2,10%). Другие составляющие имеют подчиненное значение. На рисунке 5 показаны результаты экспериментальных исследований изменения химического состава обогащенной бентонитовой глины подверженной высокому давлению.



Рисунок 5 – Изменение химического состава бентонитовой глины, обработанной давлением

Выявлено, что с увеличением давления (до 800 МПа) происходит уменьшение содержания оксидов Al_2O_3 соответственно от 18,70% до 18,0%, CaO от 2,10% до 2,01%, SiO₂ с 59,40% до 57,79%, Fe₂O₃ с 7,70% до 7,35%, содержание остальных оксидов изменяется разнонаправленно. Общая тенденция уменьшения оксидов Al_2O_3 и SiO₂ связано, вероятно, с вытеснением ионов Al^{3+} из октаэдрической, а Si⁴⁺ из тетраэдрической сетки листов минерала монтмориллонит.

Однако при более детальном рассмотрении графиков наблюдаем, что при P = 0-150 МПа содержание оксидов кремния и алюминия изменяется незначительно и установить уменьшения содержания Al_2O_3 и SiO₂ от давления достаточно сложно, хотя для ионов Si⁴⁺ она визуально просматривается. Данное обстоятельство, вероятно, обусловлено тем, что при давлениях P = 0-150 МПа в пакете минерала монтмориллонит протекают процессы смещения ионов алюминия и железа, за счет изменения длины ионных связей, что вызывает деформацию пакета. Данное предположение подтверждается значительной дисперсией показателя «содержание Al_2O_3 и SiO₂», а также должно отразиться на изменении рефлексов ИК-спектроскопии.

Во 2-м классе зафиксировано снижение содержания ионов Al³⁺ и Si⁴⁺ из пакета, это вероятно обусловлено разрывом ионных связей Si-O, Si-O-Al и вытеснением их из пакета.

Другая закономерность наблюдается в изменении содержания Fe₂O₃. В 1-м классе наблюдается уменьшение содержания оксидов железа. Данное обстоятельство можно трактовать, как вытеснение ионов Fe^{3+/2+} из кристаллической решетки монтмориллонита. При дальнейшем увеличении давления (во 2-м классе) содержание ионов Fe^{3+/2+} практически не изменяется, и при этом имеет высокую дисперсию. Подобная же закономерность характерна и для ионов Ca²⁺.

Степень влияния давления на изменение химического состава определялась с помощью корреляционного анализа, который сводится к тому, что если давление оказывает существенное влияние на изменение химического состава, то расчетное значение коэффициента корреляции (r_p) будет больше критического (r_r = 0,34), полученного при к = n-2 степенях свободы и α = 0,05 уровне значимости. Результаты расчетов приведены в таблице 2.

Показатель	Класс 1 (P = 0–150 МПа)				Класс 2 (<i>P</i> = 150–800 МПа)			
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O _{3 общ.}	Al_2O_3	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O _{3 общ.}
r	-0,06	-0,33	-0,61	-0,82	-0,54	-0,83	-0,21	-0,38

Таблица 2 – Расчетные значения коэффициентов корреляции между давлением и содержанием оксидов в бентонитовой глине

Установлено, что в 1-м классе давление влияет на изменение Fe_2O_3 $(r_p=-0,82>r_r=0,34)$ и CaO $(r_p=-0,61>r_r=0,34)$. Влияние давления на изменение содержания SiO_2 $(r_p=-0,33<r_r=0,34)$ и Al_2O_3 $(r_p=-0,06<r_r=0,34)$ не выявлено. Это подтверждает, что дефекты в пакете формируются в основном за счет его (пакета) деформаций. Дефекты за счет вытеснения ионов Al^{3+} из октаэдрического и ионов Si^{4+} из тетраэдрического листов имеют подчиненное значение. В классе 2 (P = 150–800 MПа) выявлена другая закономерность, с увеличением давления наблюдается уменьшение SiO_2 ($r_p=-0,83>r_r=0,34$) и Al_2O_3 ($r_p=-0,54>r_r=0,34$). Вероятно, дефекты в пакете формируются за счет вытеснения ионов Al^{3+} из октаэдрического и ионов Si^{4+} из тетраэдрического листов. Деформации пакетов в этом случае имеют подчиненное значение.

Таким образом, при обработке бентонитовой глины высоким давлением, в структурном пакете минерала монтмориллонит формируются дефекты за счет деформации пакета при P < 150 МПа, а при P > 150 МПа за счет вытеснения из октаэдрических и тетраэдрических листов ионов Al^{3+} и Si^{4+} .

В процессе удаления ионов из окта- и тетраэдрических листов должно происходить уменьшение прочности связей и даже их полное разрушение. Поэтому с помощью метода инфракрасной спектроскопии рассмотрим возможность оценки «прочности» связей между атомами с одной стороны, а с другой возможность использования показателей ИК спектроскопии в качестве критериев оценки дефектности пакета минерала монтмориллонит.

Влияние давления на изменение дефектности в пакете по данным ИКспектроскопии. Для изучения межатомных связей в бентонитовой глине были зафиксированы деформационные колебания Si-O-Al при волновом числе $v = 467 \text{ см}^{-1}$, валентные колебания Si-O при $v = 800 \text{ см}^{-1}$ и Fe-OH при $v = 694 \text{ см}^{-1}$.

На рисунке 6 приведены результаты экспериментальных работ по изучению влияния давления на изменение интенсивности полос поглощения (h) для ионных связей Si-O, Si-O-Al и Fe-OH бентонита.



Рисунок 6 – Поле корреляции между показателями интенсивности полос поглощения (h) и давлением (P) для ионных связей Si-O, Si-O-Al и Fe-OH бентонитовой глины

Так, с ростом давления P (до 800 МПа) прочность связей между ионами Si-O, Si-O-Al уменьшается. Влияние давления на формирование связи между ионами Al-OH имеет другую закономерность, при давлениях P < 150 МПа прочность связи уменьшается, а при P > 150 МПа, наоборот увеличивается (таблица 3).

Таблица 3 – Расчетные значения коэффициентов корреляции между давлением и ионными связями

Показатель	Класс	1 (P = 0 - 150)) МПа)	Класс 2 (P = 150-800 МПа)			
	Si-O	Si-O-Al	Al-OH	Si-O	Si-O-Al	Al-OH	
r	-0,50	-0,94	-0,81	-0,94	0,22	0,71	

Таким образом, данные ИК-спектроскопии подтверждают, что при обработке бентонитовой глины давлением, в структурном пакете минерала монтмориллонит формируются дефекты за счет деформации пакета при P < 150 МПа и вытеснения ионов Al^{3+} , Si⁴⁺ при P > 150 МПа. Дефекты, образованные за счет вытеснения ионов из кристаллической решетки, реализуются в виде «дырочных» энергетических центров, во многом определяющим физико-химические свойства глин.

Оценка дефектности минерала по данным дифрактометрических исследований. В качестве показателя энергетической активности минерала (кристаллита) использован показатель его дефектности «Мк» – это размер бездефектного минерала, который трактуется следующим образом – чем выше энергия (дефектность) на поверхности минерала, тем меньше Мк.

Полученные при экспериментальных исследованиях результаты приведены на рисунке 7 (а). С увеличением давления дефектность минерала монтмориллонит возрастает, о чем свидетельствует уменьшение толщины бездефектного кристаллита с Mк = 96Å до Mк = 69Å. При этом в 1-м классе давление оказывает более существенное влияние на формирование Mк ($r_p = -0,71 > r_r = -0,63$), чем во 2-м классе ($r_p = -0,42 < r_r = -0,63$). Таким образом, при обработке бентонитовой глины давлением до 800 МПа в минерале, состоящем из 20–40 пакетов, дефектности кристаллита увеличение за счет смещения пакетов между собой.



Рисунок 7 – Влияние давления на изменения дефектности минерала (а) и коллоида (б)

Изменение дефектности коллоида. Известно, что глинистые частицы (коллоиды) формируют на своей поверхности двойной электрический слой (ДЭС), который во многом определяется энергетическим потенциалом поверхности частицы. Дзета-потенциал «ζ», образующийся на границе скольжения между адсорбционным и диффузионным слоями, является одним из показателей энергетической активности коллоида и определяется зарядом (дефектностью) частицы. Чем меньше значения ζ (по абсолютной величине), тем меньше дефектность частицы. На рисунке 7 (б.) показаны результаты экспериментальных исследований. Выявлено, что с увеличением давления дзета-потенциал частицы, возрастает, по абсолютному значению. В 1-м классе давление оказывает более существенное влияние на формирование ζ ($r_p = -0.94 > r_r = -0.63$), чем во 2-м классе ($r_p = -0.37 < r_r = -0.63$). Таким образом, дефектность коллоида возрастает в 1-м классе давлений и не изменяется во 2-м классе.

Влияние давления на изменение структуры на уровне агрегата. Изменение структуры агрегата при обработке бентонитовой глины давлением связано с процессами дробления крупных структурных элементов и процессами уплотнения более мелких частиц. Эти изменения (дефектность структуры) внешне проявляются в виде шероховатости поверхности агрегата. С энергетической точки зрения, шероховатость, представляет собой энергетические центры на поверхности агрегата, которые обладают повышенными значениями силы адгезии. Поэтому в качестве критериев оценки дефектности структуры агрегата (Fn). Результаты экспериментальных исследований изменения сил (Fn) между кантилевер – поверхностью агрегата (Середин, 2017) приведены на рисунке 8.



Рисунок 8 – Изменение сил адгезии (Fn) на поверхности агрегата бентонитовой глины в зависимости от давления (P)

Результаты исследований показывают увеличение сил адгезии с ростом давлений в 1-м классе и снижение – во 2-м классе давлений.

Выполненный корреляционный анализ показал в 1-м классе более тесную статистическую связь между давлением и силой адгезионного взаимодействия, чем во 2м. Расчетные значения коэффициентов корреляции (r_p) больше критического значения коэффициента корреляции ($r_r = 0,27$) рассчитанного при n = 54, $\alpha = 0,05$, что позволяет сделать вывод – на формирование сил адгезии на поверхности агрегата оказывает влияние давление.

Давление оказывает разнонаправленное воздействие на формирование дефектности структурных элементов бентонитовой глины (таблица 4).

Таблица 4 – Влияние давления на формирование дефектности структурных элементов бентонитовой глины

Структурный	Понологоди, дофонтности	Дефектность структурного элемента				
элемент	показатель дефектности	P = 0-150 МПа	P = 150-800 МПа			
Пакет	Содержание ионов Si ⁴⁺ , Al ³⁺ , %	возрастает	возрастает			
Минерал	Область когерентного рас- сеивания, Мк, Å	возрастает	не выявлено			
Коллоид	Дзета-потенциал, ζ, мВ	возрастает	не выявлено			
Агрегат	Сила адгезии, Fn, Нн	возрастает	уменьшается			

Третье защищаемое научное положение. Адсорбционные свойства бентонитовой глины обработанной высоким давлением.

В качестве адсорбатов были выбраны водяной пар (В) и краситель метиленовый голубой (МГ).

Влияние давления на адсорбцию глин. Экспериментальные данные изменения адсорбционной способности бентонитовой глины, обработанной давлением, по отношению к красителю метиленовый голубой (МГ) и водяному пару представлены на рисунке 9.



Рисунок 9 – Влияние давления на адсорбцию бентонитовой глины по отношению к водяному пару (синий цвет) и красителю МГ (красный)

С увеличением давления адсорбция бентонитовой глины по МГ возрастает с Амг = 160 мг/г до Амг = 223 мг/г, а по водяному пару с Ав = 235 мг/г до Ав = 300 мг/г. Следует подчеркнуть, что адсорбция бентонитовой глины по водяному пару в 1,3–1,5 раза выше, чем по метиленовому голубому.

При этом скорость возрастания адсорбции в диапазоне давлений P = 0-150 МПа выше, чем при P = 150-800 МПа.

В таблице 5 приведены расчетные значения коэффициентов парной корреляции (r_p) между показателями адсорбции глин и их физико-химическими параметрами. При $r_p > r_r = 0,63$ считаем, что физические характеристики глин оказывают влияние на их

адсорбцию, а при $r_p < r_\tau = 0,63$ не оказывают. Табличное значение $r_\tau = 0,63$ определено при числе степеней свободы к = n-2 и уровне значимости $\alpha = 0,05$.

Таблица 5 – Коэффициенты корреляция межд	у показателем	адсорбции и	физическими
свойствами бентонитовой глины			

r	Класс	Физические характеристики бентонитовой глины								
		Давление, Р, МПа	Дефектность пакета, С, %	Дефектность кристаллита Мк, Å	Энергетический потенциал частицы, ζ, мВ	рН в водной суспензии	Площадь поверхности частиц, Syд, мм ²			
A. 1. 17	1	0,85	0,82	-0,54	-0,86	-0,12	-0,85			
Амг	2	0,90	0,80	-0,33	-0,36	-0,90	-0,40			
An	1	0,91	0,86	-0,63	-0,94	-0,15	-0,79			
АВ	2	0,47	0,54	-0,64	-0,23	-0,55	-0,60			

Анализ коэффициентов корреляции показывает, что давление оказывает существенное влияние на формирование адсорбции бентонитовой глины по МГ во всем диапазоне нагружения глины. По водяному пару в 1-м классе влияние давления более существенно, чем во 2-м классе.

Наличие значимых корреляционных связей позволили рассчитать регрессионные модели.

По метиленовому голубому:

Класс 1: Амг = 168,38 + 0,222 × Р, при r = 0,85.

Класс 2: Амг = 188,471 + 0,0441 × Р, при r = 0,90.

По водяному пару:

Класс 1: Амг = 243,795 + 0,2867 × Р, при r = 0,91.

Класс 2: Амг = 275,088 + 0,022 × Р, при r = 0,47.

Таким образом, используя рассчитанные уравнения связи можно прогнозировать адсорбцию бентонитовой глины в диапазоне нагружаемых давлений.

Следует подчеркнуть, что давление является комплексным показателем изменения абсорбционной активности глины. С позиций, механизма формирования адсорбции, давление изменяет состав и структуру бентонита, которые и определяют физикохимические свойства глин. Ниже рассмотрено влияние состава и структуры (на уровне пакета, минерала, коллоида и агрегатов) на адсорбционную активность бентонитовой глины.

Влияние дефектности пакета на адсорбцию глин. В качестве критерия характеризующего дефектность пакета минерала монтмориллонит использован показатель C, % – содержание удаленных из пакета ионов Al^{3+} .

На рисунке 10а приведен график изменения адсорбции бентонитовой глины по отношению к водяному пару и МГ в зависимости от дефектности пакета (C).



Рисунок 10 – Динамика изменения показателя адсорбции бентонитовой глины по водяному пару и красителю МГ от дефектности пакета (а) и минерала (б)

С увеличением дефектности C (удалением ионов Al^{3+}) пакета, адсорбция бентонита по МГ и водяному пару возрастает.

Результаты корреляционного анализа, приведенные в таблице 5, показывают, что в 1-м классе дефектность пакета оказывает большее влияние на адсорбцию бентонита по водяному пару ($r_p = 0.86$), чем по красителю метиленовый голубой ($r_p = 0.82$). Во втором классе, наблюдается противоположная закономерность – «С» оказывает большее влияние на Амг, чем на Ав.

Согласно литературным данным, размер молекулы МГ в два раза больше размера пакета, поэтому молекулы красителя метиленового голубого не могут адсорбироваться на поверхности пакета. Наличие же статистических связей между показателем адсорбции по МГ и C свидетельствуют о том, что энергия пакета транслируется на поверхности минерала и коллоида и благодаря этому опосредованно влияет на адсорбцию по метиленовому голубому.

В адсорбции бентонита по водяному пару, теоретически могут участвовать все поверхности пакета (базальная и «углов и сколов пакета»). В 1-м классе давлений из пакета вытесняется до 0,2% оксида алюминия, что незначительно изменяет энергию всех поверхностей пакета, по этой причине наблюдается максимальное влияние энергетического потенциала поверхностей пакета на адсорбцию молекул воды ($r_p = 0,86$). Во 2-м классе давлений «вакантные» места ионов Al^{3+} и Si^{4+} могут замещаться ионами H^+ (протонизация), Mg^{2+} , $Fe^{3+/2+}$, тем самым изменяя (уменьшая) поверхностный заряд пакета. Поэтому наблюдается уменьшение влияния энергии пакета на адсорбцию водяного пара ($r_p = 0,54$). Следует подчеркнуть, что в общем объеме, адсорбция на поверхности пакета занимает первые единицы процентов.

Влияние дефектности минерала на сорбционную активность глин. В качестве критерия характеризующего дефектность минерала монтмориллонит использован показатель Мк – толщина бездефектного минерала (ОКР). Изменение сорбционной способности бентонитовой глины по отношению к МГ и водяному пару, в зависимости от дефектности минералов, представлено на рисунке 106.

Выявлено, что с увеличением дефектности (уменьшением Мк) минерала, адсорбция бентонитовой глины по МГ и водяному пару возрастает. Корреляционный анализ (таблица 5) показывает, что дефектность минерала оказывает незначительное влияние на адсорбцию бентонита по красителю метиленовый голубой ($r_p = -0.54 < r_r = -0.63$ в классе 1 и $r_p = -0.33 < r_r = -0.63$ в классе 2) и водяному пару ($r_p = -0.63 = r_r = -0.63$).

17

Согласно литературным данным на поверхности минерала теоретически может разместиться около 6 молекул МГ и 26 молекул воды, поэтому, вероятно, поверхности минерала играют подчиненную роль в сорбционной активности бентонитовой глины, что согласуется с результатами корреляционного анализа (таблица 5). В общем объеме, адсорбция на поверхности минерала занимает первые единицы процентов.

Влияние дефектности коллоида на сорбционную активность глин. В качестве критерия характеризующего дефектность коллоида использован показатель дзетапотенциала (ζ).

Изменение сорбционной способности бентонитовой глины по отношению к МГ, в зависимости от дзета-потенциала частицы, представлено на рисунке 11а.



Рисунок 11 – Изменение адсорбционной способности бентонитовой глины по отношению к красителю МГ (а) и водяному пару (б) в зависимости от дзета-потенциала частицы

Установлено, что в 1-м классе давлений с возрастанием дзета-потенциала частиц адсорбционная активность бентонитовой глины увеличивается, по абсолютной величине ($r_p = -0.87 > r_r = -0.63$). В классе 2 выявить влияние ζ на Амг достаточно сложно, хотя тенденция с ростом $|\zeta|$ возрастает Амг сохраняется ($r_p = -0.36 < r_r = 0.63$).

Изменение сорбционной способности бентонитовой глины по отношению к водяному пару, в зависимости от дзета-потенциала частицы, представлено на рисунке 116. Выявлено, что в классе 1 с увеличением дзета-потенциала частиц адсорбционная активность бентонитовой глины возрастает, по абсолютной величине ($r_p = -0.94 > r_r = -0.63$). В классе 2 выявить влияние ζ на Ав достаточно сложно, хотя тенденция с ростом $|\zeta|$ сохраняется ($r_p = -0.21 < r_r = 0.63$).

На поверхности частицы теоретически может разместиться около 3100 молекулы МГ и 13000 молекул воды, что составляет около 95% всей адсорбированной жидкости. По этой причине, не исключено, что энергетический потенциал на поверхности частиц является, ведущим фактором, определяющим адсорбционную активность бентонитовой глины.

Выше было рассмотрено влияние на адсорбцию бентонитовой глины показателей, характеризующих энергетический потенциал поверхностей различных структурных элементов глин. Однако на адсорбцию глин также оказывают влияние площадь адсорбента и свойства порового раствора. Рассмотрим влияние свойств порового раствора на адсорбционную активность бентонита.

Влияние свойств порового раствора на сорбционную активность бентонита. В качестве показателя характеризующего свойства порового раствора бентонитовой глины использован водородный показатель – pH.

На рисунке 12 (а) приведено поле корреляции между водородным показателем pH в водной суспензии бентонитовой глины и ее адсорбции по водяному пару (Ав). Из рисунка видно, что водородный показатель водной суспензии оказывает незначительное влияние на адсорбцию бентонита по водяному пару, о чем свидетельствуют не значимые коэффициенты парной корреляции между AB и pH. Так в классе 1 $r_p = -0.62 < r_r = 0.63$, в классе 2 $r_p = -0.45 < r_r = 0.63$.



Рисунок 12 – Влияние водородного показателя pH в водной суспензии бентонитовой глины на ее адсорбцию по Ав (а) и Амг (б)

Противоположная закономерность установлена в водной суспензии бентонитовой глины и ее адсорбции по метиленовому голубому Амг – рисунок 12 (б). Выявлено, что водородный показатель водной суспензии оказывает незначительное влияние на адсорбцию бентонитовой глины по МГ при P = 0-150 МПа, а при P = 150-800 МПа, наоборот существенно влияет. Так в классе 1 $r_p = -0.40 < r_r = 0.63$, в классе 2 $r_p = -0.76 > r_r = 0.63$.

Ранее показано, что при обработке бентонитовой глины давлением из октаэдрического листа «удаляются» ионы Al³⁺, что оказывает влияние на pH суспензии. За счет перехода ионов Al³⁺ из структурного пакета в диффузный слой частицы, ионы Al³⁺ вступают в химическую реакцию с гидроксильными группами, связывают их (OH), а ионы водорода формируют pH среды.

$$Al^{3+} + H_2O \leftrightarrow Al(OH)^{2+} + H^+$$
$$Al(OH)^{2+} + H_2O \leftrightarrow Al(OH)_3 + H^+$$

Влияние площади удельной поверхности частиц на адсорбцию глин. Результаты исследований по влиянию площади удельной поверхности частиц на изменение адсорбционной способности бентонитовой глины метиленовому голубому (МГ) и водяному пару, представлены на рисунке 13.



Рисунок 13 – Влияние площади удельной поверхности частиц на изменение адсорбционной способности бентонитовой глины по метиленовому голубому (МГ) и водяному пару

Установлено, что с увеличением удельной (S_{ya}) поверхности частиц адсорбционная активность глины уменьшается как по МГ, так и по водяному пару.

Это связано с тем, что на показатель адсорбции значительное влияние оказывает дефектность структуры частиц, проявляющаяся в виде повышенного энергетического потенциала, а не удельная поверхность.

Совместное влияние состава и структуры на формирование сорбционных свойств глин.

Выше было показано влияние отдельных факторов на адсорбционную активность глин, однако эти факторы работают совместно, поэтому проведено исследование по оценке совместного влияния этих факторов на адсорбцию.

Для установления совместного влияния (Z) состава и свойств на формирование адсорбции глин использован статистический анализ, основанный на множественной регрессии.

В методическом плане эта задача решалась следующим образом: первоначально по показателю давления вся выборочная совокупность группировалась по двум классам давлений (до 150 МПа и 150–800 МПа). Затем для каждого класса рассчитывалось уравнение множественной регрессии, где в качестве зависимой переменной (у) выступал показатель адсорбции – А, а в качестве независимых переменных – S_{yo} , $M\kappa$, C, pH, ζ . Уравнение в общем виде можно представить следующим образом:

 $\mathbf{A} = \mathbf{b} + \kappa \mathbf{1} \times \mathbf{S}_{va} + \kappa \mathbf{2} \times \mathbf{M} \mathbf{\kappa} + \kappa \mathbf{3} \times \mathbf{C} + \kappa \mathbf{4} \times \mathbf{p} \mathbf{H},$

где b – свободный член, к1-к4 – коэффициенты.

Рассчитывали средние выборочные значения S_{yo} , $M\kappa$, C, pH, ζ ., которые подставляли в уравнения множественной регрессии, рассчитывали степень влияния их на формирование показателя адсорбции глин. Степень влияния (Z) определялась уравнениями:

$$\begin{split} Z_{Syg} &= \kappa 1 \times S_{yg} / A - b \\ Z_{M\kappa} &= \kappa 2 \times M\kappa / A - b \end{split}$$

Следует отметить, что методика включала в себя два вида исследований: первый – адсорбция глины по красителю метиленовый голубой. Адсорбция протекала на разделе фаз «твердое тело – раствор». Второй – это адсорбция глиной водяного пара. Этот вид протекал на разделе фаз «поверхность твердого тела – водяной пар». Рассмотрим влияние *Syd, Мк, С, pH,* (д на формирование исследуемых форм адсорбции.

Формирование адсорбции бентонитовой глины по метиленовому голубому. Напомним, что краситель метиленовый голубой находился в растворе, в который (раствор) помещалась бентонитовая глина и по методике изложенной выше рассчитывалась ее адсорбция по МГ.

В классе 1 (*P* = 0–150 МПа) по данным экспериментальных исследований рассчитано уравнение множественной регрессии:

 $A\text{Mg} = 1130,85 - 102,33 \times pH - 0,056 \times S_{\text{VII}} - 0,061 \times M\text{K} + 66,52 \times C6 - 0,802 \times \zeta$

Используя полученное уравнение и выборочные средние, рассчитывали степень влияния *Syd, Мк, С, pH* и ζ на формирование сорбционной активности бентонитовой глины по метиленовому голубому, которое составило по Zc = 1%, $Z_{pH} = 84\%$, $Z_{M_{\kappa}} = 1\%$, $Z_{Sya} = 12\%$ и $Z_{\zeta} = 2\%$.

Следовательно, на адсорбционную активность бентонитовой глины по метиленовому голубому обработанного давлением *P* до 150 МПа наибольшее влияние оказывает водородный показатель порового раствора ($Z_{pH} = 84\%$). Вторым по значимости является площадь удельной поверхности ($Z_{Syg} = 12\%$). Дефектность структуры на уровне пакета (Zc = 1%), минерала ($Z_{M_K} = 1\%$) и частицы ($Z_{\zeta} = 2\%$) оказывают незначительное влияние на адсорбционную активность.

В классе 2 ($P = 150-800 M\Pi a$) рассчитано уравнение регрессии для выборочной совокупности, сформированной из данных образцов:

$$A_{M\Gamma} = 2102,59 - 228,59 \times pH - 0,055 \times Syg + 1,29 \times M\kappa + 13,56 \times C6 + 0,238 \times \zeta$$

Используя полученное уравнение и выборочные средние рассчитывалась степень влияния *Syd*, *Mк*, *C*, *pH* и ζ на формирование адсорбционной активности бентонита по метиленовому голубому, которое составило по Zc = 0,5%, Z_{pH} = 89%, Z_{M_k} = 5%, Z_{Sym} = 5% и Z_{\zeta} = 0,5%.

Таким образом, на адсорбционную активность бентонитовой глины по метиленовому голубому обработанного давлением от 150 МПа до 800 МПа наибольшее влияние оказывает водородный показатель порового раствора ($Z_{pH} = 89\%$). Вторым по значимости является площадь удельной поверхности ($Z_{Syg} = 5\%$), третьим дефектность минерала ($Z_{M_K} = 5\%$). Дефектность (энергетический потенциал) на уровне пакета (Zc = 0,5%) и частицы ($Z_{\zeta} = 0,5\%$) существенного влияния на адсорбционную активность по МГ не оказывают.

Формирование адсорбции бентонитовой глины по МГ протекает по следующему сценарию: энергетический заряд на поверхности глинистых частиц, на уровне коллоида, компенсируются ионами адсорбционного и диффузного слоев. В их состав входят ионы порового раствора, в том числе ионы H⁺ и Al³⁺ октаэдрического слоя минерала монтмориллонит.

Достаточно крупная (16Å) и «энергетически слабая» молекула МГ находясь в растворе не может вступить в реакцию обмена с «энергетически сильными» ионами H⁺ и Al³⁺ адсорбционного и диффузного слоев. Поэтому молекулы МГ адсорбируются на внешней поверхности диффузного слоя, формируя полимолекулярный слой красителя метиленовый голубой. Поэтому состав порового раствора, который определяет ионный состав диффузного слоя, является ведущим фактором определяющим, адсорбцию МГ.

Формирование адсорбции бентонитовой глины по водяному пару. Согласно методике исследований исходным материалом служили образцы глины в воздушносухом состоянии, которые насыщались парами воды. Затем рассчитывали показатель адсорбции глины.

В классе 1 ($P = 0-150 M\Pi a$) по данным экспериментальных исследований рассчитано уравнение множественной регрессии:

A =
$$1310,14 - 136,43 \times pH + 0,015 \times Syg + 0,05 \times M\kappa + 34,96 \times C6 - 136,43 \times \zeta$$

Используя полученное уравнение и выборочные средние рассчитывали степень влияния *Syd, Мк, C, pH* и ζ на формирование сорбционной активности бентонитовой глины по водяному пару, которое составило по Zc = 0,5%, Z_{pH} = 27%, Z_M = 0,5%, Z_{Syn} = 1% и Z_c = 71%.

В классе 2 (P = 150–800 МПа) рассчитано уравнение регрессии для выборочной совокупности:

Ав = 1376,40 - 65,56 × pH - 0,159 × Syg - 1,79 × Мк + 10,68 × Сб + 3,63 × ζ

Используя полученное уравнение и выборочные средние рассчитывали степень влияния *Syd, Mк, C, pH* и ζ на формирование сорбционной активности бентонитовой глины по водяному пару, которое составило по Zc = 2%, Z_{pH} = 49%, Z_{M_k} = 11%, Z_{Sym} = 28% и Z_{\zeta} = 10%.

Таким образом, формирование адсорбции бентонитовой глины по водяному пару протекает по следующему сценарию: в исходных образцах бентонитовой глины, находящихся в воздушно-сухом состоянии, энергетический заряд на поверхности частиц, частично компенсируется молекулами воды, адсорбированной глиной из воздуха. Образуется пленка прочносвязанной воды (адсорбированной слой). При последующей обработке глинистых частиц водяным паром, активные энергетические центры поверхности коллоида, адсорбируют на себя молекулы воды, которые формируют пленку рыхлосвязанной воды (диффузный слой). Поэтому ведущим фактором определяющим, адсорбцию водяного пара является энергетическая активность поверхности коллоида $Z_{\zeta} = 71\%$, а состав порового раствора имеет подчиненное влияние $Z_{pH} = 27\%$ (P < 150МПа). Дефектность (энергетический потенциал) на уровне пакета ($Z_{\rm C} = 0.5\%$), минерала ($Z_{\rm м\kappa} = 0.5\%$) и площадь удельной поверхности ($Z_{\rm Syg} = 1\%$) существенного влияния на адсорбционную активность бентонита по водяному пару не оказывают.

Во 2-м классе давлений энергетическая активность на поверхности коллоида изменяется незначительно, поэтому на адсорбцию водяного пара наибольшее влияние оказывает состав порового раствора ($Z_{pH} = 49\%$) и площадь удельной поверхности ($Z_{Syg} = 28\%$), меньшее энергетический потенциал поверхности минерала ($Z_{mk} = 11\%$) и частицы ($Z_{\zeta} = 10\%$). Дефектность (энергетический потенциал) на уровне пакета ($Z_C = 2\%$), не оказывают существенного влияния на адсорбционную активность бентонита по водяному пару.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

 В результате проведенных экспериментов выявлена закономерность – с увеличением давления на глину наблюдается увеличение содержания пылеватой фракции и уменьшение глинистой, и соответственно, с увеличением давления уменьшается площадь удельной поверхности частиц бентонитовой глины. В формировании гранулометрического состава бентонитовой глины участвуют процессы агрегации и диспергации, которые связаны с коагуляционными, переходными и фазовыми контактами. Ведущими факторами, определяющими процесс диспергации частиц, являются дробление и расклинивающее давление пленки связанной воды. Процессы формирования гранулометрического состава глин более интенсивно протекают в 1-м классе давлений (P = 0-150 МПа), чем при более высоких давлениях. Для возможности прогнозирования изменения содержания фракций от давления были рассчитаны математические модели.

2. Высокое давление оказывает разнонаправленное воздействие на формирование дефектности структурных элементов бентонитовой глины: пакета, минерала, коллоида и агрегата. В пакете минерала монтмориллонит с увеличением давления дефектность возрастает. При давлениях P = 0-150 МПа дефекты формируются за счет деформации пакета, а при P = 150-800 МПа за счет вытеснения ионов Al³⁺. Si⁴⁺ из октаэдрического и тетраэдрического листов. В минерале монтмориллонит, при давлениях до 150 МПа наблюдается увеличение дефектности, за счет разрушения связей между пакетами, что влечет за собой скольжение и вращение структурных пакетов между собой. При давлениях более 150 МПа дефектность минерала монтмориллонит существенно не изменяется. В коллоиде (частице) при увеличении давления до 150 МПа дефектность структуры увеличивается, за счет двойного электрического слоя коллоидов. В диапазоне давления Р = 150-800 МПа выявить влияние давления на формирование дефектности достаточно сложно. В агрегате при увеличении давления до 150 МПа дефектность структуры возрастает, за счет увеличения шероховатости поверхности агрегатов, вызванных дроблением частиц, скольжением и смещением частиц между собой. В диапазоне давления P = 150-800 МПа, наоборот, дефектность структуры снижается, за счет уплотнения агрегатов.

3. На адсорбционные свойства бентонитовой глины состав, структура и свойства порового раствора оказывают разнонаправленное воздействие. Для установления совместного влияния (Z) этих показателей на формирование адсорбции бентонитовой глины, обработанной давлением, использован статистический анализ, основанный на множественной регрессии. На адсорбционную активность бентонита по метиленовому голубому обработанного давлением до P = 150 МПа наибольшее влияние оказывает водородный показатель порового раствора ($Z_{pH} = 84\%$). Вторым по значимости является площадь удельной поверхности ($Z_{Sya} = 12\%$). Дефектность структуры на уровне пакета ($Z_{C} = 1\%$), минерала ($Z_{mk} = 1\%$) и частицы ($Z_{\zeta} = 2\%$) не оказывают значительного влияния на адсорбционную активность бентонита. При обработке давлением от P = 150 МПа до P = 800 МПа наибольшее влияние на адсорбцию бентонита оказывает водородный показатель порового раствора ($Z_{pH} = 89\%$). Вторым по значимости является площадь удельной поверхности ($Z_{Sya} = 5\%$), третьим дефектность минерала ($Z_{mk} = 5\%$). Дефектность на уровне пакета ($Z_{\zeta} = 0.5\%$) и частицы ($Z_{\zeta} = 0.5\%$) существенного влияния на адсорбционную активность бентонита по метиленовоми нерала ($Z_{mk} = 5\%$). Дефектность на уровне пакета ($Z_{C} = 0.5\%$) и частицы ($Z_{\zeta} = 0.5\%$) существенного влияния на адсорбционную активность бентонита по метиленовому голубому не оказывают.

На адсорбционную активность бентонита по водяному пару в классе 1 (P = 0–150 МПа) наибольшее влияние оказывает энергетический потенциал поверхности частицы ($Z_{\zeta} = 71\%$), меньшее водородный показатель порового раствора ($Z_{pH} = 27\%$). Дефектность (энергетический потенциал) на уровне пакета (Zc = 0.5%), минерала ($Z_{MK} = 0.5\%$) и площадь удельной поверхности ($Z_{Syg} = 1\%$) не оказывают значительного влияния. В классе 2 (P = 150–800МПа) наибольшее влияние оказывает водородный показатель порового раствора ($Z_{pH} = 49\%$) и площадь удельной поверхности ($Z_{Syg} = 28\%$), меньшее влияние оказывает энергетический потенциал поверхности ($Z_{Syg} = 28\%$), меньшее влияние оказывает энергетический потенциал поверхности минерала ($Z_{mK} = 11\%$) и частицы ($Z_{\zeta} = 10\%$). Дефектность на уровне пакета ($Z_C = 2\%$)

существенного влияния на адсорбционную активность бентонита по водяному пару не оказывает.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ Публикации в изданиях, индексируемых Scopus

1. Ситева О.С., Медведева Н.А., Середин В.В., Иванов Д.В., Алванян К.А. Влияние давления на структуру каолинита в огнеупорных глинах Нижне-Увельского месторождения по данным ИК-спектроскопии // Известия Томского политехническо-го университета. Инжиниринг георесурсов. – 2020. – Т. 331. – № 6. – С. 208–217.

Публикации в изданиях, рекомендуемых ВАК

2. Медведева Н.А., Алванян К.А., Мальгина Ю.О., Середин В.В. Изменение дзета-потенциала глин, подверженных сжатию // 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.

3. Алванян К.А., Растегаев А.В., Хлуденева Т.Ю. Изменение состава глин, подверженных техногенному воздействию // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело. – 2019. – Т.19. – № 2. – С. 117–127. DOI: 10.15593/2224-9923/2019.2.2.

4. Середин В.В., Ситева О.С., **Алванян К.А.**, Андрианов А.В. Сорбция каолина, обработанного давлением, по отношению к красителю метиленовому голубому // Вестник Пермского университета. Серия «Геология». – 2020. – Т. 19. – № 3 – С. 264–274. DOI: 10.17072/psu.geol.19.3.264.

5. Середин В.В., **Алванян К.А.**, Андрианов А.В. Влияние высоких давлений на изменение pH суспензий каолиновой и бентонитовой глин. // Инженерная геология. – 2020 – Том XV. – № 2. – С. 6–15. https://doi.org/10.25296/1993-5056-2020-15-2-6-15.

6. 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. DOI: 10.17072/psu.geol.19.4.380.

7. Середин В.В., Ситева О.С., Алванян К.А., Андрианов А.В. Изменение физико-химических свойств глин, подверженных давлению // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология, поиск и разведка месторождений нефти и газа. Недропользование. – 2020. – Т. 20. – № 4. – С. 304–316. DOI: 10.15593/2712-8008/2020.4.1.

8. Каченов В.И., Алванян А.К., Алванян К.А., Грекова А.В. Изучение изменения деформации морозного пучения в зависимости от концентрации порового раствора соли CaCl₂ // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. – Краснодар. – 2015. – № 108. – С. 952–961.

Другие издания

9. Алванян К.А., Медведева Н.А., Драчева Н.А., Потураев П.С., Метляков А.Д. Влияние внешних факторов на агрегативную устойчивость глинистых суспензий // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». – 2019. – Т. 9. – Вып. 1. – С. 14–27. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-1-14-27.

10. Алванян К.А. Влияние ультразвуковой обработки на гранулометрический состав бентонитовой глины. // Геология в развивающемся мире. Сборник научных

трудов по материалам XII Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Пермь, 2019. – С. 384–386.

11. Алванян К.А. Глины Кишертского месторождения // Геология в развивающемся мире: материалы конф. студ., асп. и молодых ученых геологического ф-та Перм. гос. ун-та. – Пермь, 2009. – С. 236–238

12. Alvanyan K.A., Bolotova M.Y. Ecological demands to recultivation of quarries // Innovations in science and humanities. Новое в естественных и гуманитарных науках: материалы науч. конф. Перм. гос. ун-т. – Пермь, 2010. – Вып. 3. – С. 76–78.

13. Алванян К.А., Голубев М.Г. Влияние минералогического состава и состояния глинистых грунтов на морозное пучение // Геология в развивающемся мире. Сборник научных трудов (по материалам VII научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием). – Пермь, 2014. – С. 3–7.

14. Ядзинская М.Р., Алванян К.А. (Тамоян К.А.), Андрианов А.В. К вопросу о повышении надежности модуля общей деформации глинистых грунтов // Геология в развивающемся мире. Материалы VIII научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием. – Пермь, 2015. – С. 154–157.

15. Алванян К.А. Инженерно-геологическая характеристика Харьягинского нефтяного месторождения // Геология в развивающемся мире. Сборник научных трудов по материалам IX Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых в 2 томах. Пермский государственный национальный исследовательский университет. – Пермь, 2016. – С. 484–487.

16. Алванян А.К., **Алванян К.А.** (Тамоян К.А.), Никулин А.С., Лузин А.С. Качественная характеристика полезного ископаемого месторождения «Дубовая гора» // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П.Н. Чирвинского. – Пермь, 2018. – № 21. – С. 337–346.