Сорбционные и хроматографические процессы. 2026. Т. 26, № 2. С. 317-328.
Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy. 2026. Vol. 26, No 2. pp. 317-328.

ISSN 1680-0613

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья
УДК 544.723:544.424.2
doi: 10.17308/sorpchrom.2026.26/14179

Сорбционные свойства активированных бентонитовых глин

Даниил Александрович Труфанов[1]✉,
Александр Иванович Везенцев[2], Ольга Дмитриевна Чернобровенко[1]
[1]ООО «Исследователь КМА», Старый Оскол, Россия, trufanovda@gmail.com✉
[2]Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия

Аннотация. Установлены кинетические зависимости растворения монтмориллонитов глин Никольского, Таганского, Герпежского, Саригюхского месторождений в серной кислоте и определена величина адсорбции β-каротина в н-гексане продуктами сернокислотной активации. Кинетику растворения монтмориллонитов оценивали спектрофотометрически по изменению содержания ионов железа в минералах, нерастворимых в цитрат-дитионитном растворе, и катионообменной ёмкости, характеризующей содержание катионов магния в структуре монтмориллонита. Величину адсорбции β-каротина в н-гексане определяли спектрофотометрически по интенсивности поглощения при длине волны 446 нм. Установлено, что наименее устойчивы к воздействию серной кислоты глины Никольского и Таганского месторождений. В продолжение 8 часов обработки Никольская и Таганская глины утрачивают до 80 масс. % катионов железа (Fe^{2+}+Fe^{3+}), в то время как Герпежская и Саригюхская глины только 67 и 46 масс. % соответственно. Величины катионообменной ёмкости всех глин в процессе кислотной активации последовательно уменьшаются. Установлено, что реакция растворения катионов железа и магния, содержание которого пропорционально катионообменной ёмкости, имеют псевдо-второй порядок. Периоды полупревращения содержания катионов железа и катионообменной ёмкости для глины Никольского месторождения составили 1.6 и 1.6 ч; Таганского – 1.9 и 2.0 ч; Герпежского – 3.8 и 4.5 ч; Саригюхского – 8.9 и 5.5 ч соответственно. Данные равновесной адсорбции β-каротина кислотноактивированными продуктами были проанализированы при помощи моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Брунауэра-Эммета-Теллера. Наиболее адекватно изотермы адсорбции характеризует модель Брунауэра-Эммета-Теллера. По наличию двух участков адсорбции на изотермах адсорбции сделано предположение о полимолекулярном характере адсорбции на испытуемых адсорбентах. Адсорбционные ёмкости монослоя для глин Никольского, Саригюхского, Герпежского и Таганского месторождений равняются 339.7; 271.8, 262.6 и 272.1 мг/г соответственно.

Ключевые слова: бентонит, монтмориллонит, кислотная активация, адсорбция, бета-каротин, катионообменная ёмкость, обезжелезивание глины, изотерма адсорбции, модель Ленгмюра, модель Фрейндлиха, модель БЭТ.
Благодарности: экспериментальные исследования проведены в соответствии с координационным тематическим планом Научного совета по физической химии РАН, регистрационный номер темы 23-03-460-12.
Для цитирования: Труфанов Д.А., Везенцев А.И., Чернобровенко О.Д. Сорбционные свойства активированных бентонитовых глин // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2026. Т. 26, № 2. С. 317-328. https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2026.26/14179

Original article

Sorption properties of activated bentonite clays

Daniil A. Trufanov[1]✉, Alexandr I. Vezentsev[2], Olga D. Chernobrovenko[1]
[1]Issledovatel KMA LLC, Stary Oskol, Russian Federation, trufanovda@gmail.com✉
[2]Belgorod State National Research University, Belgorod, Russian Federation

© Труфанов Д. А., Везенцев А. И., Чернобровенко О. Д., 2026

Сорбционные и хроматографические процессы. 2026. Т. 26, № 2. С. 317-328.
Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy. 2026. Vol. 26, No 2. pp. 317-328.

ISSN 1680-0613

Abstract. The kinetic dependences of dissolution of montmorillonite clays from the Nikolskoye, Taganskoye, Gerpezhskoye, and Sarigyukhskoye deposits in sulfuric acid were determined, and the adsorption value of β-carotene in n-hexane on the products of sulfuric acid activation was measured. The dissolution kinetics of montmorillonites were evaluated spectrophotometrically by changes in the content of iron ions in minerals insoluble in citrate-dithionite solution and by cation exchange capacity (CEC) characterizing the content of magnesium ions in the montmorillonite structure. The adsorption value of β-carotene in n-hexane was determined spectrophotometrically by absorption intensity at a wavelength of 446 nm. It was found that clays from the Nikolskoye and Taganskoye deposits are the least resistant to sulfuric acid treatment. During 8 hours of treatment, Nikolskoye and Taganskoye clays lose up to 80 wt. % of iron ions (Fe^{2+} + Fe^{3+}), while Gerpezhskoye and Sarigyukhskoye clays lose only 67 and 46 wt. %, respectively. The cation exchange capacity values of all clays consistently decrease during the acid activation process. It was established that the dissolution reaction of iron and magnesium ions (the content of which is proportional to cation exchange capacity) follows pseudo-second-order reaction. The half-lives for the content of iron ions and cation exchange capacity for Nikolskoye clay were 1.6 and 1.6 h; for Taganskoye – 1.9 and 2.0 h; for Gerpezhskoye – 3.8 and 4.5 h; for Sarigyukhskoye – 8.9 and 5.5 h, respectively. The equilibrium adsorption data of β-carotene on acid-activated products were analyzed using Langmuir, Freundlich, and Brunauer–Emmett–Teller (BET) models. The BET model most adequately describes the adsorption isotherms. The presence of two adsorption regions on the adsorption isotherms suggests a polymolecular adsorption character on the tested adsorbents. The monolayer adsorption capacities for clays from the Nikolskoye, Sarigyukhskoye, Gerpezhskoye, and Taganskoye deposits were 339.7, 271.8, 262.6 and 272.1 mg/g, respectively.

Keywords: bentonite, montmorillonite, acid activation, adsorption, beta-carotene, cation exchange capacity, clay deferrization, adsorption isotherm, Langmuir model, Freundlich model, BET model

Acknowledgments: The experimental studies were carried out in accordance with the coordination thematic plan of the Scientific Council on Physical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, topic registration number 23-03-460-12.

For citation: Trufanov D.A., Vezentsev A.I., Chernobrovenko O.D. Sorption properties of activated bentonite clays. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2026. 26(2): 317-328. (In Russ.). https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2026.26/14179

Введение

В начале XX века в Германии была разработана технология кислотной активации бентонитовых глин и налажен промышленный выпуск кислотнообработанных адсорбентов для нужд масложировой индустрии, рафинации нефтепродуктов, стабилизации вина, соков, пива, осветления сахарозных сиропов, каталитического крэкинга нефти, адсорбции радиоактивных элементов и очистки воды [1].

Кислотной активацией является частичное контролируемое растворение глинистой породы с целью получения протонированной формы глины с модифицированными текстурными характеристиками и гидратированного диоксида кремния [2]. В результате активации получают материал с развитой удельной поверхностью, пористостью и возросшей концентрацией активных кислотных центров [2-4].

Адсорбционная рафинация или отбеливание кислотноактивированными бентонитами является одним из этапов рафинирования растительных масел. На этапе отбеливания ставятся задачи разложения перекисных соединений, адсорбции вторичных продуктов окисления, фосфатидов, катионов металлов и пигментов с целью получения в первую очередь стабильного к окислению продукта [5-7]. Механизм отбеливания масел основан на физической и химической адсорбции, ионном обмене и химическом разложении сопутствующих элементов [8-10]. Основная по значимости функция отбеливающих земель при адсорбционной рафинации растительных масел – это разложение первичных продуктов окисления и адсорбция вторичных [11]. Каталитическое разложение гидроперекисей происходит на активных кислотных центрах отбеливающих земель. Так как свойства растительных масел непостоянны во времени, то активность кислотноактивированных адсорбентов часто определяют по

их адсорбции β-каротина из модельных растворов, молекулы которого преимущественно хемосорбируются на активных кислотных центрах. Следовательно, изменения каталитической активности и обесцвечивающей способности отбеливающих земель в основном являются однонаправленными.

Целью представленной работы является изучение кинетических зависимостей растворения бентонитовых глин Никольского, Таганского Саригюхского и Герпежского месторождений. Для продуктов кислотной обработки определена величина адсорбции β-каротина в н-гексане.

Экспериментальная часть

Объекты исследования. Для кислотной активации использовали глины Таганского (рудопроявление Динозавровое, Восточно-Казахстанская обл., Казахстан), Никольского (уч. Подгорное-3, Калачеевский р-н, Воронежской области) Саригюхского (Тавушская обл., респ. Армения) и Герпежского месторождений (респ. Кабардино-Балкария). Комовую глину предварительно сушили в сушильном шкафу до постоянной массы при температуре 60°С, затем измельчали в фарфоровой ступке так, чтобы полученный порошок полностью проходил через сито с диаметром ячейки 100 мкм.

Кислотная обработка глин. Кислотную обработку глин проводили в стеклянном реакторе с подогреваемой рубашкой, оснащённым верхнеприводной мешалкой и обратным холодильником. Температура эксперимента задавалась термостатом при помощи программатора с поддержанием установленной температуры ±1°С. Высушенную до сухого состояния при 60°С комовую глину измельчали в порошок так, чтобы он полностью проходил через сито с величиной отверстий 100 мкм. Навеску глинопорошка засыпали в реактор с нагретым до 100°С раствором серной кислоты концентрацией 20 масс.%. Соотношение глинопорошка к раствору кислоты составляло 1:4. Кислотная активация продолжалась от 2 до 8 часов с интервалом варьирования 2 ч. По истечении заданного времени кислую суспензию сливали из реактора и при помощи колбы Бунзена с воронкой Бюхнера отделяли кислотнообработанную глину от маточного раствора. Через намытый на фильтре материал пропускали дистиллированную воду до тех пор, пока pH воды не превысил 5.5. Промытый адсорбент отделяли от фильтра и высушивали в сушильном шкафу в течение 8 ч при 80°С.

Определение катионообменной ёмкости (КОЕ). КОЕ определяли по величине адсорбции триэтилентетраминного комплекса меди (Cu-trien) [12,13].

Определение содержания ионов железа. Содержание общего железа определяли по методике, приведённой в работе [14]. Восстановление трёхвалентных катионов железа до двухвалентных для формирования окрашенного комплекса с ортофенантролином осуществляли при помощи тиогликолевой кислоты [15].

Обезжелезивание глины. Процедура обезжелезивания глины, то есть растворение примесных оксидов и гидроксидов железа, представляющих железосодержащие включения в глинистой породе или покрывающие поверхность монтмориллонита, выполнялась по методу Мера-Джексона, модифицированному Штулем и Лемпутом [16].

Расчёт содержания ионов железа в кристаллической структуре монтмориллонита. Содержание ионов железа в кристаллической структуре монтмориллонита рассчитывали как разницу общего железа и ионов железа, растворённого в цитрат-дитионитном растворе.

Определение величины адсорбции β-каротина в н-гексане. Адсорбционную активность кислотнообработанных глин определяли по величине адсорбции β-каротина в н-гексане. Для этого в круглодонную колбу вместимостью 50 $см^3$ помещали 25 $см^3$ раствора β-каротина в н-гексане концентрацией 250 $мг/дм^3$. Колбу

закрепляли на стойке ротационного испарителя и опускали в глицериновую ванну, нагретую до 30±1°С. Спустя 15 минут вращения, в колбу вносили навеску адсорбента, высушенного при 105 °С до постоянной массы, колбу снова помещали в ванну и выдерживали при вращении еще 1.5 часа со скоростью 30 об/мин. Спустя 1.5 часа адсорбент отфильтровывали, а раствор охлаждали в холодной водяной бане до 20±3 °С. Концентрацию β-каротина измеряли спектрофотометрически при длине волны 446 нм и рассчитывали остаточное его содержание методом градуировочного графика. Для минимизации разложения β-каротина используемая посуда была обёрнута алюминиевой фольгой. Величину адсорбции (Q_e, мг/г) рассчитывали по формуле:

$$Q_e = \frac{V*(C_0-C_e)}{m},$$

где V – объём раствора β-каротина, мл; C_0 – начальная концентрация β-каротина мг/дм^3; C_e – равновесная концентрация β-каротина, мг/дм^3; m – масса навески адсорбента.

Построение изотерм адсорбции. Изотермы адсорбции строили в интервале концентраций β-каротина 40-300 мг/дм^3 для глин Саригюхского, Герпежского и Таганского месторождений и 40-380 мг/дм^3 для глины Никольского месторождения. В коническую колбу вместимостью 250 см^3 отмеряли 50 см^3 раствора β-каротина соответствующей концентрации. Затем в растворе суспензировали 0,05 г испытуемого адсорбента. Колбу закрепляли на орбитальном шейкере и выдерживали при вращении в течение 2 ч при комнатной температуре (24°С). По истечении заданного времени адсорбент центрифугированием отделяли от раствора и при помощи спектрофотометра методом градуировочного графика определяли концентрацию β-каротина в супернатанте.

Обсуждение результатов

Кинетика растворения монтмориллонитов исследуемых глин. При воздействии на монтмориллонит растворами кислот с молярной концентрацией эквивалента 2-4 моль/дм^3 происходит растворение неустойчивых в кислых средах минеральных фаз, перемещение во внешний раствор обменных катионов и растворение катионов в октаэдрической сетке слоёв монтмориллонитовых частиц. На рисунке 1 показана зависимость доли растворённых ионов железа в октаэдрических слоях монтмориллонитов исследуемых глин от продолжительности кислотной обработки. Наибольшая доля растворённого железа характерна для глин Никольского и Таганского месторождений и превышает 80 масс.%, а глина Саригюхского месторождения оказалась самой устойчивой против воздействия кислоты. По абсолютной величине содержание октаэдрического железа уменьшается в ряду: Никольская – 47.5 мг/г; Герпежская – 40.2 мг/г; Таганская – 30.0 мг/г и Саригюхская – 29.4 мг/г. При примерно равном начальном содержании ионов железа из монтмориллонита глины Таганского месторождения в течение 8 часов, извлечено почти в два раза больше железа, чем из монтмориллонита Саригюхского месторождения.

На рисунке 2 показана зависимость КОЕ исследуемых глин от продолжительности кислотной обработки. Величина КОЕ в продолжении кислотной обработки для всех исследованных бентонитов уменьшается. Такая зависимость закономерна [17-22], так как КОЕ монтмориллонитов обусловлена в основном гетеровалентным изоморфизмом в октаэдрической сетке [17, 23]. Согласно данным мёссбауэровской спектроскопии в монтмориллонитах содержится 0-8 масс.% двухвалентного железа и 92-100 масс. % трёхвалентного железа от общего количества железа [24]. При этом величина заряда монтмориллонитовых

Сорбционные и хроматографические процессы. 2026. Т. 26, № 2. С. 317-328.
Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy. 2026. Vol. 26, No 2. pp. 317-328.

ISSN 1680-0613

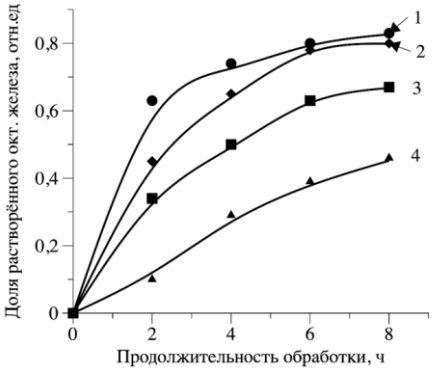

Рис. 1. Зависимость доли растворённого железа монтмориллонита от продолжительности кислотной обработки для 1 – Никольской; 2 – Таганской; 3 – Герпежской; 4 – Саригюхской глин

Fig. 1. Dependence of the proportion of dissolved iron in montmorillonite on the duration of acid treatment for clays: 1 – Nikolskoye; 2 – Taganskoye; 3 – Gerpezhskoye; 4 – Sarigyukhskoye

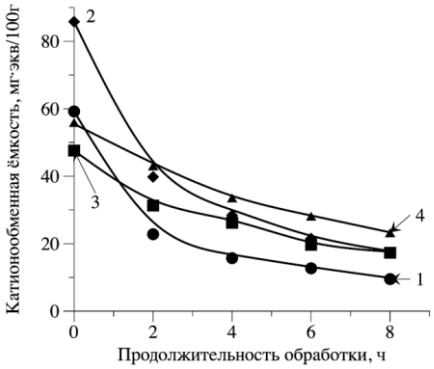

Рис. 2. Зависимость КОЕ от продолжительности кислотной обработки для 1 – Никольской; 2 – Таганской; 3 – Герпежской; 4 –Саригюхской глин

Fig. 2. Dependence of CEC on the duration of acid treatment for clays: 1 – Nikolskoye; 2 – Taganskoye; 3 – Gerpezhskoye; 4 – Sarigyukhskoye

слоёв и КОЕ обусловлена в основном гетеровалентно замещёнными катионами магния и лишь незначительно ионами железа. Таким образом, зависимости КОЕ монтмориллонита и содержание Mg^{2+} в кислых растворах травления от продолжительности обработки имеют одинаковую форму и характеризуют последовательное растворение частиц монтмориллонита [23]. Поэтому КОЕ может быть надёжным индикатором структурных превращений, происходящих при кислотной обработке.

Для определения порядка реакции выщелачивания ионов железа в октаэдрических слоях монтмориллонитов исследуемых глин серной кислотой, экспериментальные данные содержания ионов железа подставлены в интегральные уравнения скорости реакции нулевого, первого и второго порядков (рис. 3 (а), (в), (д)). Соответствующие математические зависимости имеют следующий вид: $[A]=[A_0]-k_rt$; $\ln([A]/[A_0])=-k_rt$; $1/[A]-1/[A_0]=k_rt$, где A – концентрация реактанта в момент времени t, A_0 – начальная концентрация реактанта, k_r – константа скорости реакции. Так как изменение КОЕ глин при кислотной обработке отражает кинетику выщелачивания катионов магния, то результаты определения КОЕ также проанализированы при помощи соответствующих уравнений (рис. 3 (б), (г), (е)). Коэффициенты R^2 прямых, полученных при подстановке данных содержания ионов железа в октаэдрической сетке и КОЕ в интегральные уравнения нулевого, первого и второго порядков для Никольской, Таганской, Герпежской и Саригюхской глин соответственно равны 0.707, 0.858, 0.904, 0.978 и 0.728, 0.783, 0.898, 0.956; 0.875, 0.962, 0.972, 0,988 и 0.899, 0.929, 0.966, 0.993; 0.988, 0.982, 0.994, 0.988 и 0.991, 0.998, 0.991, 0.997. Установлено, что наибольшие коэффициенты детерминации R^2 получены для прямых, построенных в соответствии с интегральным уравнением второго порядка. Подставкой значений угловых коэффициентов в уравнение периода полупревращения реакции второго порядка $t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k_r[A_0]}$, рассчитаны периоды полупревращения железа и КОЕ монтмориллонитов, которые составили для глин Никольского месторождения – 1.6 и 1.6 ч; Таганского –

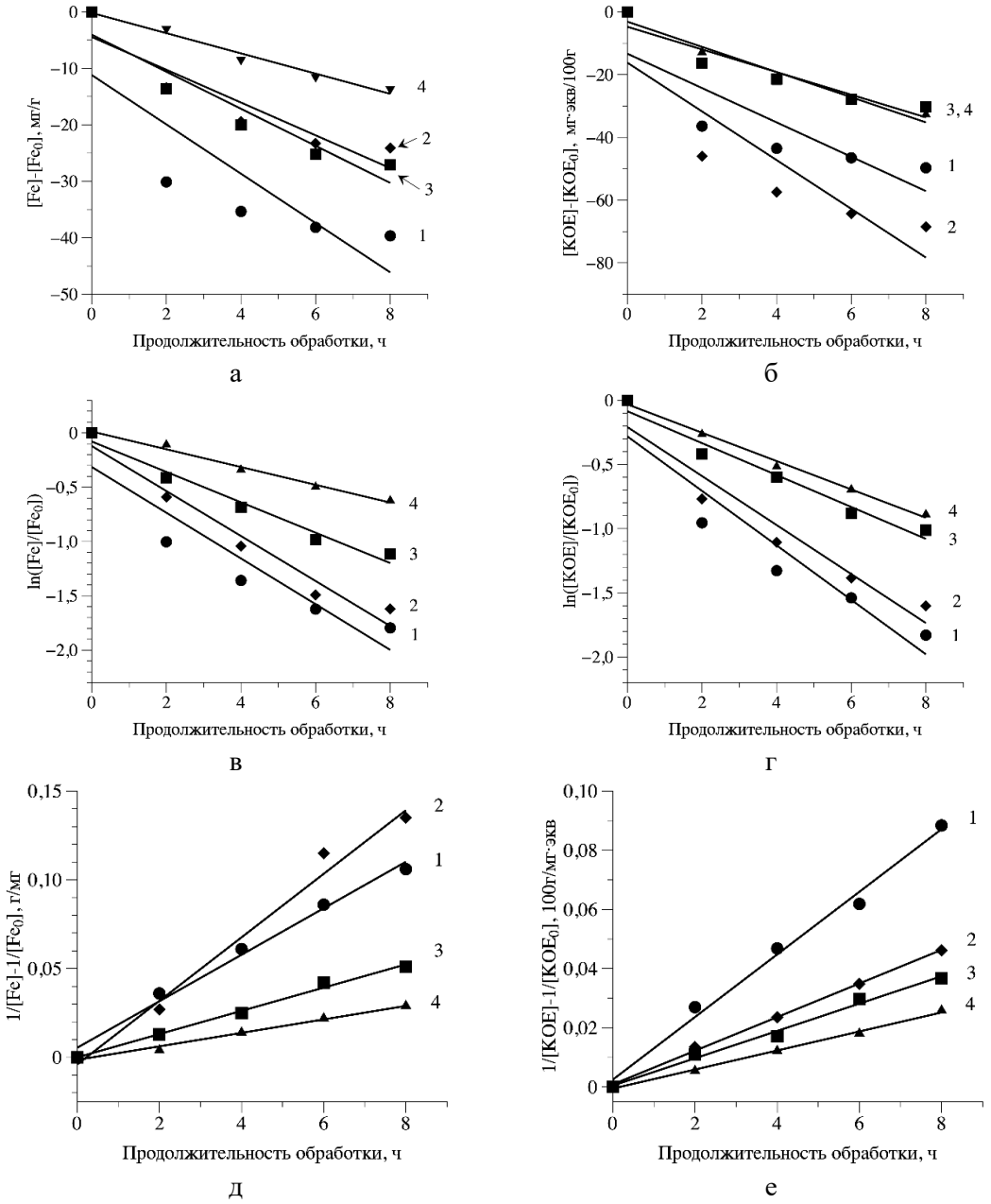

Рис. 3. Результаты подстановки данных содержания суммы октаэдрических катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} монтмориллонитов и КОЕ исследуемых кислотнообработанных глин в интегральные кинетические уравнения нулевого (а), (б); первого (в), (г); второго (д), (е) порядков соответственно. 1 – Никольская; 2 – Таганская; 3 – Герпежская; 4 –Саригюхская глины

Fig. 3. Results of fitting the data on the content of the sum of octahedral cations Fe^{2+} and Fe^{3+} in montmorillonites and CEC of the studied acid-treated clays into integral kinetic equations of zero-order (a), (b); first-order (c), (d); second-order (e), (f), respectively. Clays: 1 – Nikolskoye; 2 – Taganskoye; 3 – Gerpezhskoye; 4 – Sarigyukhskoye

1.9 и 2 ч; Герпежского – 3.8 и 4.5 ч; Саригюхского – 8.9 и 5.5 ч соответственно.

Наибольшей скоростью растворения характеризуется глина Никольского месторождения, а наименьшей – Саригюхского. Одним из основных параметров, определяющих стабильность структуры и свойств смектитов при воздействии кислоты, является характер распределения вакантных позиций в октаэдрической сетке структуры монтмориллонита. Цисвакантные смектиты обладают большей

устойчивостью по сравнению с транс-вакантными [25]. Глины Никольского и Таганского месторождений содержат трансвакантные монтмориллониты [25,26], поэтому относительно активно растворяются в растворах кислот и характеризуется сравнительно непродолжительными временами полурастворения.

Адсорбция β-каротина кислотнообработанными глинами. Взаимодействие бентонита с минеральными кислотами начинается с растворения кислотнорастворимых минералов (кальцита, доломита, гётита и др.), органических остатков, обычно встречающихся в бентонитах, наиболее дефективных филосиликатных фаз, например, наноразмерных частиц Na-монтмориллонита. При этом катионы гидроксония проникают в межслоевое пространство, замещая обменные катионы [4,10,17,27]. При высокой концентрации кислоты катионы гидроксония способны протонировать ОН-группы, находящиеся на поверхностных октаэдрических слоях монтмориллонита. В этом случае происходит удаление катионов (Mg^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}) в октаэдрических позициях, которые, способны задерживаться в межслоевом пространстве и компенсировать заряд слоя, трансформируя бентонит. Катионы гидроксония и катионы Al^{3+}, Fe^{3+}, обладающие сильным ионизационным потенциалом, представляют сильные Бренстедовы кислотные центры, и их количество КОЕ монтмориллонита [28]. Льюисовыми кислотными центрами являются ненасыщенные катионы Al^{3+}, Mg^{2+} и Fe^{3+} октаэдрической и тетраэдрической сеток и негидратированные обменные катионы [29,30]. Адсорбция β-каротина в основном происходит за счёт образования водородных и ковалентных связей с Бренстедовыми и Льюисовыми кислотными центрами соответственно. Процесс замещения обменного комплекса монтмориллонита катионами H_3O^+ достаточно быстрый и происходит в начальный период взаимодействия монтмориллонита с кислотой [31]. Затем при кислотной обработке октаэдрический слой растворяется, величина отрицательного заряда убывает и уменьшается поверхностная кислотность. Заметим, что в течение первых 2.5-3.5 часов величина адсорбции β-каротина возрастает и уменьшается впоследствии (рис. 4). Причина появления экстремума заключается в следующем. Эффективное поглощение крупной органической молекулы β-каротина поверхностью адсорбента обеспечивается как числом кислотных центров, так и доступностью этих центров для молекулы или, другими словами, совместимостью диаметра поры адсорбента и размера молекулы адсорбата. Восходящие ветви кривых обусловлены тем, что хотя количество кислотных центров уменьшается, но средний размер пор увеличивается, способствуя доступности кислотных центров для β-каротина. В точке экстремума достигается оптимальный размер пор и наибольшая величина адсорбции. В дальнейшем доступность кислотных центров не изменяется, в то время как количество кислотных центров уменьшается.

Изотермы адсорбции β-каротина в н-гексане кислотнообработанными глинами. Данные равновесной адсорбции β-каротина кислотнообработанными глинами проанализированы при помощи моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и БЭТ. Изотерма адсорбции Ленгмюра в линейной форме имеет вид: $\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m}$, где C_e – равновесная концентрация β-каротина (мг/дм^3), $Q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m}$, C_0 – начальная концентрация β-каротина (мг/дм^3), V – объем раствора, m – масса высушенного при 105-110 °С адсорбента, (г), q_m – предельная адсорбция (мг/г), K_L – константа адсорбционного равновесия (дм^3/см^3). Большая величина константы K_L указывает на высокое сродство адсорбата с адсорбентом и более интенсивную адсорбцию.

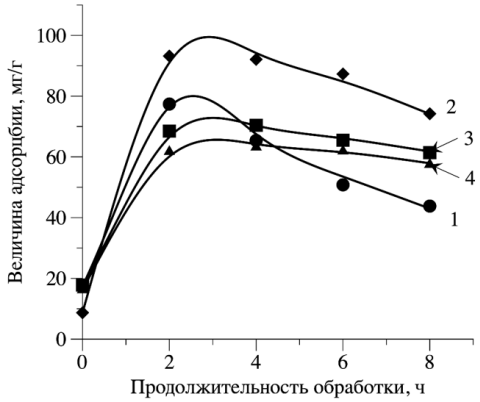

Рис. 4. Зависимость величины адсорбции β-каротина в н-гексане от продолжительности кислотной обработки для 1 – Никольской; 2 – Таганской; 3 – Герпежской; 4 –Саригюхской глин

Fig. 4. Dependence of the adsorption value of β-carotene in n-hexane on the duration of acid treatment for clays: 1 – Nikolskoye; 2 – Taganskoye; 3 – Gerpezhskoye; 4 – Sarigyukhskoye

Модель Фрейндлиха является эмпирической и предполагает наличие гетерогенной адсорбционной поверхности с активными центрами различной энергии. В линейной форме изотерма имеет вид $\ln Q_e = \frac{1}{n}\ln C_e + \ln K_F$, где K_F – константа, характеризующая адсорбционную способность материала по отношению к адсорбату, n – мера интенсивности адсорбции. Согласно принятой классификации адсорбционных изотерм, значения параметра n>1 характеризуют процесс адсорбции как благоприятный. Значения n<1 свидетельствуют о неблагоприятном характере адсорбции. [32].

В основе модели Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) лежит представление полимолекулярной теории адсорбции. Модель БЭТ предусматривает полислойное заполнение поверхности адсорбатом, причём активные центры обладают одинаковыми значениями энергии [33]. В линейной форме уравнение БЭТ записывается следующим образом: $\frac{C_e}{Q_e(C_s - C_e)} = \frac{1}{q_m K_{БЭТ}} + \frac{(K_{БЭТ}-1)}{q_m K_{БЭТ}}\frac{C_e}{C_s}$, где $K_{БЭТ}$ – константа уравнения БЭТ, C_S – предельная концентрация β-каротина в н-гексане, которая по данным Крафта Н.Е. и Суареша Дж.Х. составляет 600 мг/дм^3 [34]. Константа $K_{БЭТ}$ характеризует энергию взаимодействия адсорбата с поверхностью адсорбента. Отрицательное значение $K_{БЭТ}$ указывает на неприменимость данной модели для описания адсорбции в исследуемой системе [33].

Для всех прямых построенных с применением приведённых моделей получены коэффициенты детерминации R^2 близкие к 1, что указывает на адекватность использования этих моделей для обработки экспериментальных данных (таблица). Модель Ленгмюра предполагает существование активных центров с одинаковой энергией и исключает взаимодействие адсорбированных молекул между собой. Адсорбированные молекулы β-каротина занимают только малую долю доступной площади поверхности, поэтому второе условие изолированности молекул адсорбата представляется справедливым [35]. Изменение величин равновесной адсорбции в соответствии с моделью Ленгмюра получали также другие исследователи [35-37]. Рассчитанные константы адсорбционного равновесия Ленгмюра для глин Саригюхского, Герпежского и Таганского месторождений находятся в интервале $0<K_L<1$, что указывает на слабый характер адсорбции при низких концентрациях адсорбата.

Таблица. Параметры моделей адсорбции
Table. Parameters of adsorption models

Параметры модели	Никольская	Саригюхская	Герпежская	Таганская
Модель Ленгмюра				
q_m, мг/г	348.8	282.8	273.6	285.0
K_L, дм^3/мг	1.44	0.47	0.63	0.35
tg(α)	0.0029	0.0035	0.0037	0.0035
b	0.0020	0.0076	0.0058	0.0101
R^2	0,978	0.964	0.970	0.955
Модель Фрейндлиха				
K_F, $\frac{мг}{г}\cdot\left(\frac{дм^3}{мг}\right)^{\frac{1}{n}}$	200	109	124	123
n	5.5	3.5	4.2	4.5
1/n	0.18	0.29	0.24	0.22
tg(α)	0.183	0.289	0.236	0.220
b	5.30	4.69	4.82	4.81
R^2	0.958	0.989	0.962	0.963
Модель БЭТ				
K_{BET}	921	302	415	228
q_m мг/г	339.7	271.8	262.6	272.1
tg(α)	0.0029	0.0037	0.0038	0.0037
b·10^6	3.2	12.2	9.18	16.1
R^2	0.991	0.979	0.987	0.999

Коэффициент K_L>1 для глины Никольского месторождения является признаком высокого сродства адсорбата и адсорбента и свидетельствует об интенсивной адсорбции даже при низкой концентрации β-каротина в растворе.

Поверхностная кислотность монтмориллонита представлена кислотными центрами различной силы и происхождения. Например, сильными кислотными центрами являются молекулы воды, поляризованные катионами Fe^{3+}, Al^{3+}, адсорбированные катионы гидроксония H_3O^+. Кислотные центры средней силы также имеют различную природу. Поэтому поверхность монтмориллонитов энергетически неоднородна, и адсорбция кислотноактивированными монтмориллонитами достоверно (с высоким значением R^2) характеризуется моделью Фрейндлиха. Параметр адсорбционной модели 1/n для исследованных глин находится в интервале значений от 0.1 до 0.5 и указывает на высокое сродство адсорбентов и адсорбата. При близких значениях показателей 1/n кислотноактивированная глина Никольского месторождения характеризуется наибольшим значением константы Фрейндлиха K_F, что подтверждает наибольшую адсорбционную ёмкость адсорбента, полученного из этой глины.

На изотермах адсорбции продуктов кислотной активации глин Никольского, Саригюхского, Герпежского, Таганского месторождений обнаруживается два участка со ступенчатым переходом (рис. 5). Согласно Сариер Н. и Гюлер Ч. первый участок соответствует Ленгмюровской химической адсорбции β-каротина на Брёнстедовых и Льюисовых кислотных центрах, а второй – полимолекулярной адсорбции β-каротина на хемосорбированных молекулах первого слоя за счёт ион-дипольного взаимодействия [38,39]. Анализ изотерм адсорбции при помощи модели БЭТ позволяет отнести их II типу по классификации IUPAC. Аналогично константам Ленгмюра и Фрейндлиха,

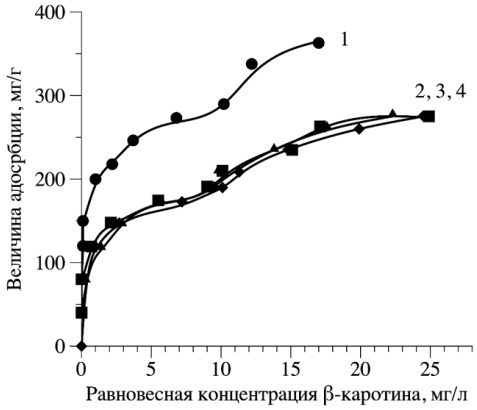

Рис. 5. Изотермы адсорбции β-каротина в н-гексане продуктами кислотной обработки
1 – Никольской; 2 – Таганской; 3 – Герпежской; 4 –Саригюхской глин
Fig. 5. Adsorption isotherms of β-carotene in n-hexane on acid-treated products of clays:
1 – Nikolskoye; 2 – Taganskoye; 3 – Gerpezhskoye; 4 – Sarigyukhskoye

константа БЭТ служит характеристикой силы взаимодействия адсорбата с адсорбентом. Значения $K_{БЭТ}$>150 для исследованных адсорбентов указывают на высокое сродство молекул β-каротина и кислотноактиваронных глин. Рассчитанная адсорбционную ёмкость монослоя молекул β-каротина составила 339.7; 271.8, 262.6 и 272.1 мг/г для кислотноактивированных Никольской, Саригюхской, Герпежской и Таганской глин соответственно.

Заключение

Выявленные кинетические зависимости растворения бентонитов Никольского, Таганского, Герпежского и Саригюхского месторождений позволили установить, что наибольшей скоростью растворения обладают монтмориллониты Никольского и Саригюхского месторождений. Высокая скорость растворения вызвана развитым гомо- и гетеровалентным изоморфизмом в октаэдрических сетках монтмориллонитов, а также характером размещения октаэдрических катионов.

Кислотная активация глин вызывает изменение текстурных свойств и поверхностной кислотности монтмориллонита. Для Никольской и Таганской глин вследствие их слабой устойчивости в растворах кислот свойственно быстрое изменение текстуры, развитие пористости и увеличение среднего размера пор. Это способствует более интенсивному возрастанию величины адсорбции β-каротина за менее продолжительное время по сравнению с Саригюхской и Герпежской глинами.

Адсорбция β-каротина в растворе н-гексана на исследуемых глинах имеет полимолекулярный характер. На изотермах адсорбции отмечаются два участка, разделённых ступенчатым переходом. Первый участок соответствует образованию монослоя химически адсорбированных молекул β-каротина, второй – физически сорбированным за счёт ион-дипольного взаимодействия молекул.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы/References

1. Beneke K., Lagaly G., From fuller's earth to bleaching earth: a historical note, *ECGA Newsletter*, 2002; (5): 57-78.

2. Gates W.P., Anderson J.S., Raven M.D., Churchman G.J., *Appl Clay Sci.*, 2002; 20(4-5): 189-197. https://doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00072-2

3. Önal M., Sarikaya Y., Alemdaroglu T. *Turk J Chem.,* 2002; 26(3): 409–416.

4. Tsakiri D., Douni I., Taxiarchou M., *Minerals*, 2022; 12(6): 764. https://doi.org/10.3390/min12060764

5. Zubova E.V., Baryshev M.V., *Vestnik of Nizhny Novgorod State Agrotechnological university*, 2024; 41(1): 75-81. (In Russ.)

6. Foletto E.L., Colazzo G.C., Volzone C., Porto L.M., *Brazilian Journal of Chemical Engineering,* 2011; 28(1): 169-174.

7. Silva S.M., Sampaio K.A., Ceriani R., Verhe R., Stevens C., De Greyt W., Meirelles A.J.A., *LWT - Food Science and Technology*, 2014; 59(2): 1258-1264. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.05.028

8. Larouci M. Safa M., Meddah B., Aoues A., Sonnet P., *J Food Sci Technol*. 2015; 52(3): 677-1683. https://doi.org/10.1007/s13197-013-1113-9

9. Kaynak G., Ersoz M., Kara H., *Colloid Interface Sci*., 2004; 280(1): 131-138. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.07.022

10. Taxiarchou M., Douni I., *Clay Miner.*, 2014; 49(4): 541-549. https://doi.org/10.1180/claymin.2014.049.4.04

11. Pilipenko T.V., Nilova L.P., Mehtiev V.S., Naumenko N.V., *Bulletin of SUSU. Series «Economics and Management»*, 2011; 19(28): 183-188. (In Russ.)

12. Dohrmann R., Genske D., Karnland O., Kaufhold S., Kiviranta L., Olsson S., Plotze M., Sanden T., Sellin P., Svesson D., Valter M., *Clays Clay Miner.*, 2012; 60(2): 162-175. https://doi.org/10.1346/CCMN.2012.0600206

13. Meier L.P., *Clays Clay Miner.*, 1999; 47(3): 386-388. https://doi.org/10.1346/CCMN.1999.0470315

14. Roth C.B., Jackson M.L., Syers J.K., *Clays Clay Miner.*, 1969; 17(5): 253-264. https://doi.org/10.1346/CCMN.1969.0170502

15. Krishna Murti G.S.R., Moharir A.V., Sarma V.A.K., *Microchemical Journal*, 1970; 15(4): 585-589. https://doi.org/10.1016/0026-265X(70)90101-3

16. Stul M.S., Van Leemput L., *Clay Miner.*, 1982; 17(2): 209-216. https://doi.org/10.1180/claymin.1982.017.2.06

17. Krupskaya V. Zakusin S.V., Tyupina E.A., Dorzhieva O.V., Zhukhlistov A.P., Belousov P.E., Timofeeva M.N., *Minerals*, 2017; 7(4): 49. https://doi.org/10.3390/min7040049

18. Krupskaya V. V., Zakusin S.V., Tyupina E.A., Dorzhieva O.V., Chernov M.S., Bychkova Ja.V., *Geochemistry*, 2019; 64(3): 300-319. (In Russ.) https://doi.org/10.31857/S0016-7525643300-319

19. Yener N. Bicer C., Devim Pekdemir A., Sarikaya Y., Onal M., *SN Appl Sci.*, 2020; 2(4): 717. https://doi.org/10.1007/s42452-020-2545-2

20. Tomić Z.P., Logar Z.P., Babic B.M., Rogan J.R., Makreski P., *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.*, 2011; 82(1): 389-395. https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.07.068

21. Ajemba R.O., *Pakistan Journal of Scientific & Industrial Research Series A: Physical Sciences*, 2014; 57(1): 1-9. https://doi.org/10.52763/PJSIR.PHYS.SCI.57.1.2014.1.9

22. Önal M., *Appl Clay Sci.*, 2007; 37(1-2): 74–80. https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.12.004

23. Pentrák M., Hronsky V., Palkova H., Uhlik P., Komadel P., Madejova J., *Appl Clay Sci.*, 2018; 163: 204-213. https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.07.028

24. Kótai L., Kazinczy B., Szentmihalyi K., Keszler A., Szasz K., *Ind Eng Chem Res.* 2000., 39(10): 3920-3925. https://doi.org/10.1021/ie990650f

25. Krupskaya V.V., Zakusin S.V., Lehov V.A., Dorzhieva O.V., Belousov P.E., Tjupina E.A., *Radioactive waste*, 2020; 10(1): 35-55. (In Russ.) https://doi.org/10.25283/2587-9707-2020-1-35-55

26. Krupskaya V., Novikova L., Tyupina E., Belousov P., Dorzhieva O., Zakusin S., Kim K., Roessner F., Badetti E., Brunelli A., Belchinskaya L., *Appl Clay Sci.*, 2019; 172: 1-10. https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.02.001

27. Madejová J., Andrejkovičová S., Bujdák J., Čeklovský A., Hrachová J., Valúchová J., Komadel P., *Clay Miner.*, 2007; 42(4): 527–540. https://doi.org/10.1180/claymin.2007.042.4.09

28. Breen C., Madejová J., Komadel P., *Appl Clay Sci.*, 1995; 10(3): 219-230. https://doi.org/10.1016/0169-1317(95)00024-X

29. Madejová J., Pálková H., Jankovič Ľ., *Vib Spectrosc*., 2015; 76: 22-30. https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2014.11.003

30. Kumar P., Jasra R. V., Bhat T.S.G., *Ind Eng Chem Res*., 1995; 34(4): 1440-1448. https://doi.org/10.1021/ie00043a053

31. Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. Handbook of Clay Science, Netherlands, Elsevier, 2006; 1: 1224.

32. Nga J., Avom J., Tonga Limbe J., Ndinteh. D., Assonfack H.L., Kede C.M., *J Chem.*,

2022; 2022(1): 1-15. https://doi.org/10.1155/2022/6505556

33. Zelencov V.I., Dacko T.Ja., *EPM*, 2012; 48(6): 65-73. (In Russ.)

34. Craft N.E., Soares J.H., *J Agric Food Chem.* 1992; 40(3): 431-434. https://doi.org/10.1021/jf00015a013

35. Gonzalez-Pradas E. Villafranca-Sanchez M., Valverde-Garcia A., Villafranca-Sanchez E., *Chem Phys.*, 1991; 27(3): 307-319. https://doi.org/10.1016/0254-0584(91)90127-G

36. Khoo L.E., Morsingh F., Liew K.Y., *J Am Oil Chem Soc.*, 1979; 56(7): 672-675. https://doi.org/10.1007/BF02660071

37. Wu Z., Li C., *J Hazard Mater.*, 2009; 171(1-3): 582-587. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.047

38. Sarier N., Guler C., *J Am Oil Chem Soc.*, 1989; 66(7), 917-923. https://doi.org/10.1007/BF02682609

39. Sarier N., Güler C., *J Am Oil Chem Soc.*, 1988; 65(5): 776-779. https://doi.org/10.1007/BF02542530

Информация об авторах / Information about the authors

Д.А. Труфанов – технолог, ООО «Исследователь КМА», Старый Оскол, Россия

А.И. Везенцев – д.т.н. профессор кафедры общей химии, НИУ «БелГУ», Белгород, Россия

О.Д. Чернобровенко – главный технолог ООО «Исследователь КМА», Старый Оскол, Россия

D.A. Trufanov– process engineer, OOO “Issledovatel KMA”, Stary Oskol, Russian Federation, e-mail: trufanovda@gmail.com

A. I. Vezentsev – prof., grand Ph.D. (engineering), department of general chemistry, NRU “BelSU”, Belgorod, Russian Federation, e-mail: vesentsev@bsuedu.ru

O.D. Chernobrovenko – chief process engineer, OOO “Issledovatel KMA”, Stary Oskol, , Russian Federation

Статья поступила в редакцию 30.10.2025; одобрена после рецензирования 03.02.2026; принята к публикации 18.02.2026.
The article was submitted 23.03.2026 approved after reviewing 03.02.2026; accepted for publication 18.02.2026.