

Рис. 1.1. Начальные стадии растворения смектита при кислотной обработке (составлено по Shaw et al., 2009)

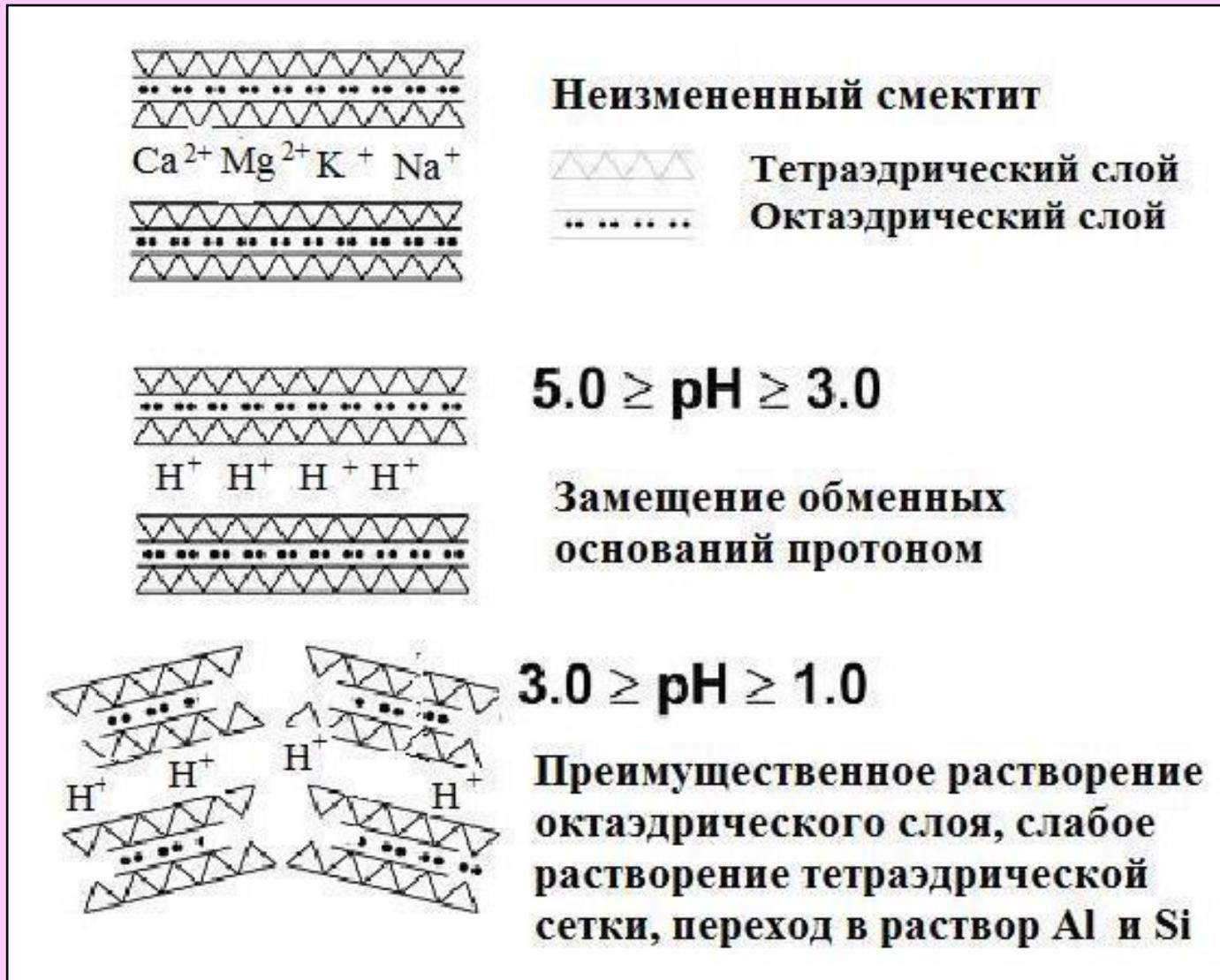


Рис. 1.2. Изменение химического состава бентонита в результате обработки кислотой при 90⁰С (составлено по Vucović et al., 2006)

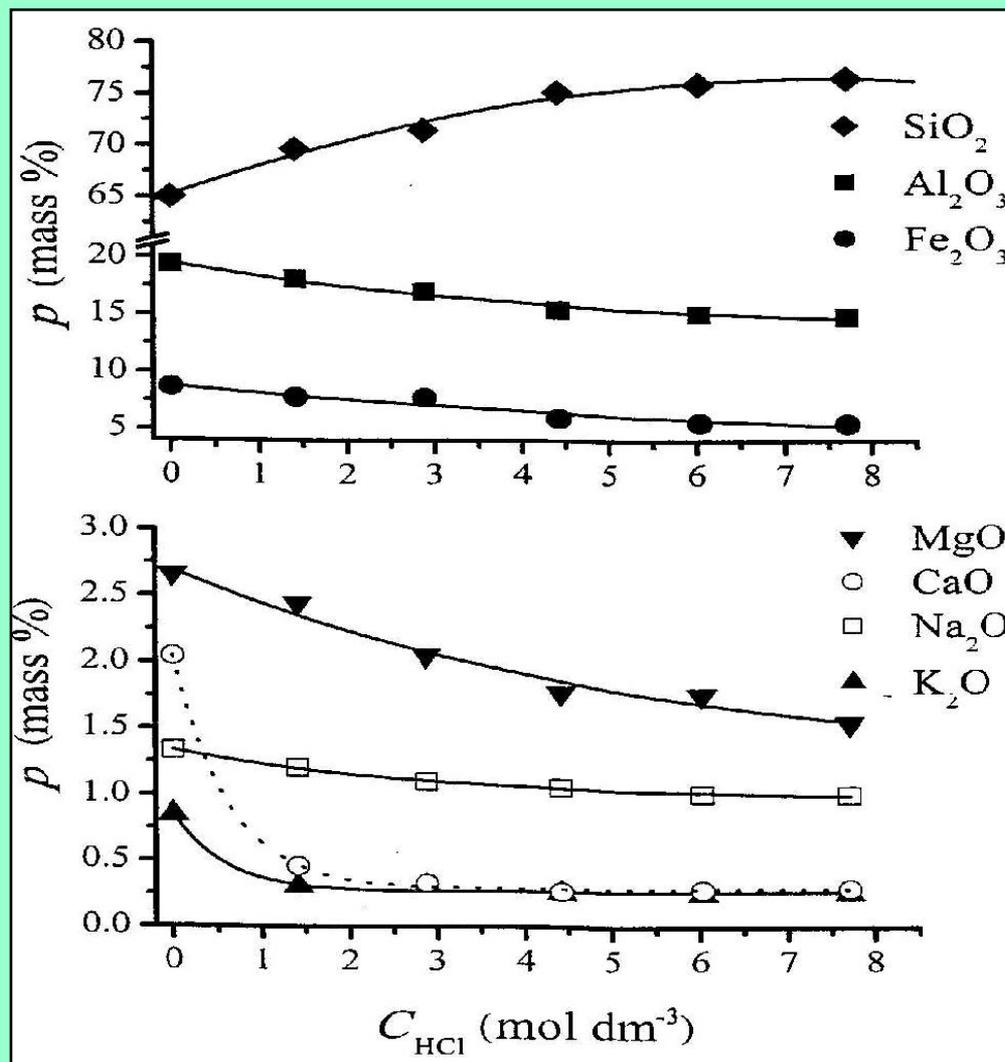
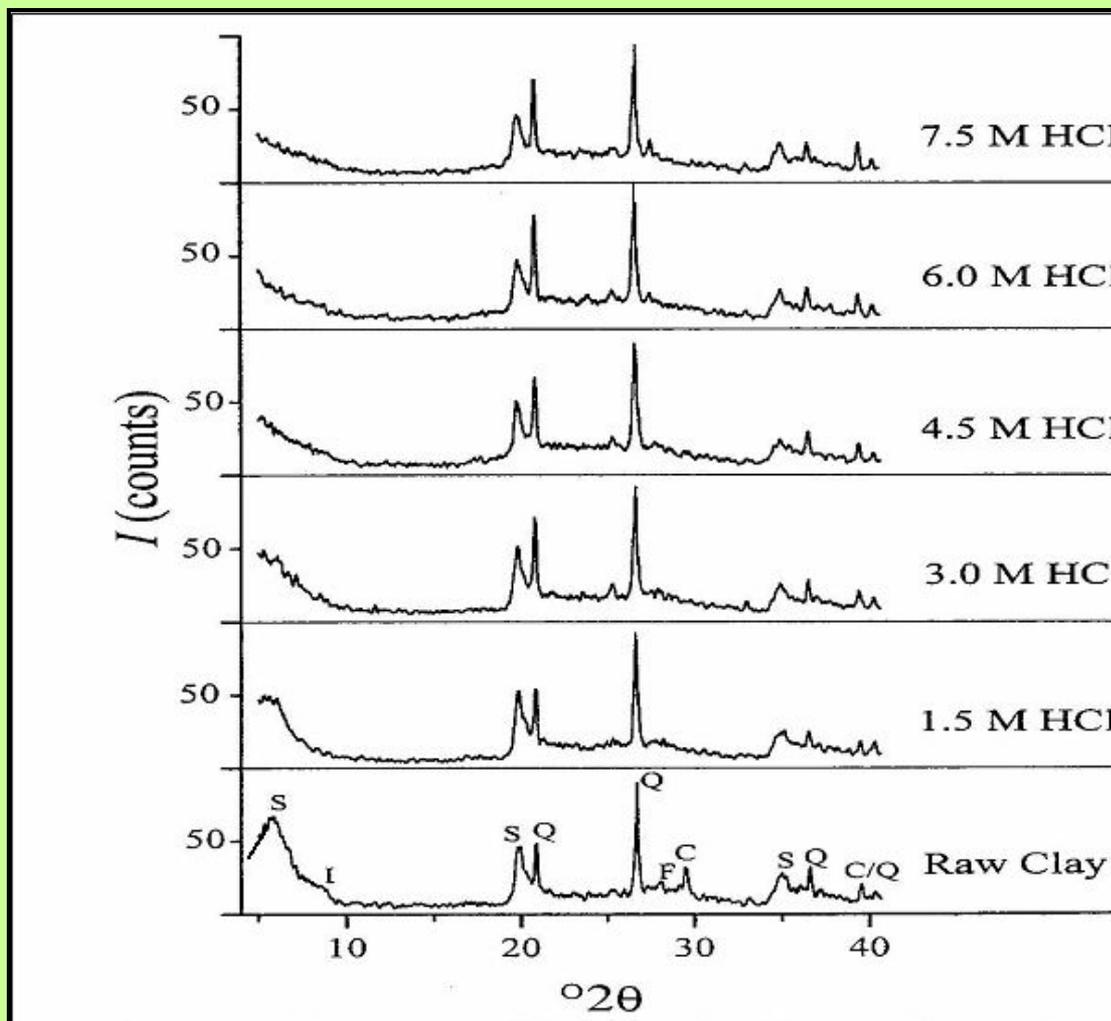


Рис. 1.3. Рентген-дифрактограмма бентонита до и после обработки кислотой разной концентрации (составлено по Vисović et al., 2006)



**Рис. 1.5. Схема процесса интеркаляции и вытеснения
адсорбированных органических молекул
на 1:1 глинистых минералах
(составлено по Lagaly et al., 2006)**

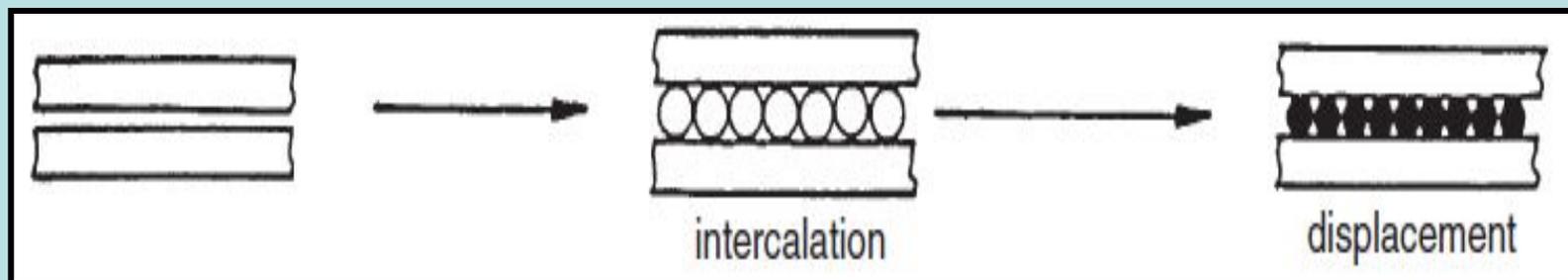


Рис. 1.6. Способная к формированию сильной водородной связи молекулой пиридина (А) и молекула диметилсульфоксида с сильным дипольным моментом (В)

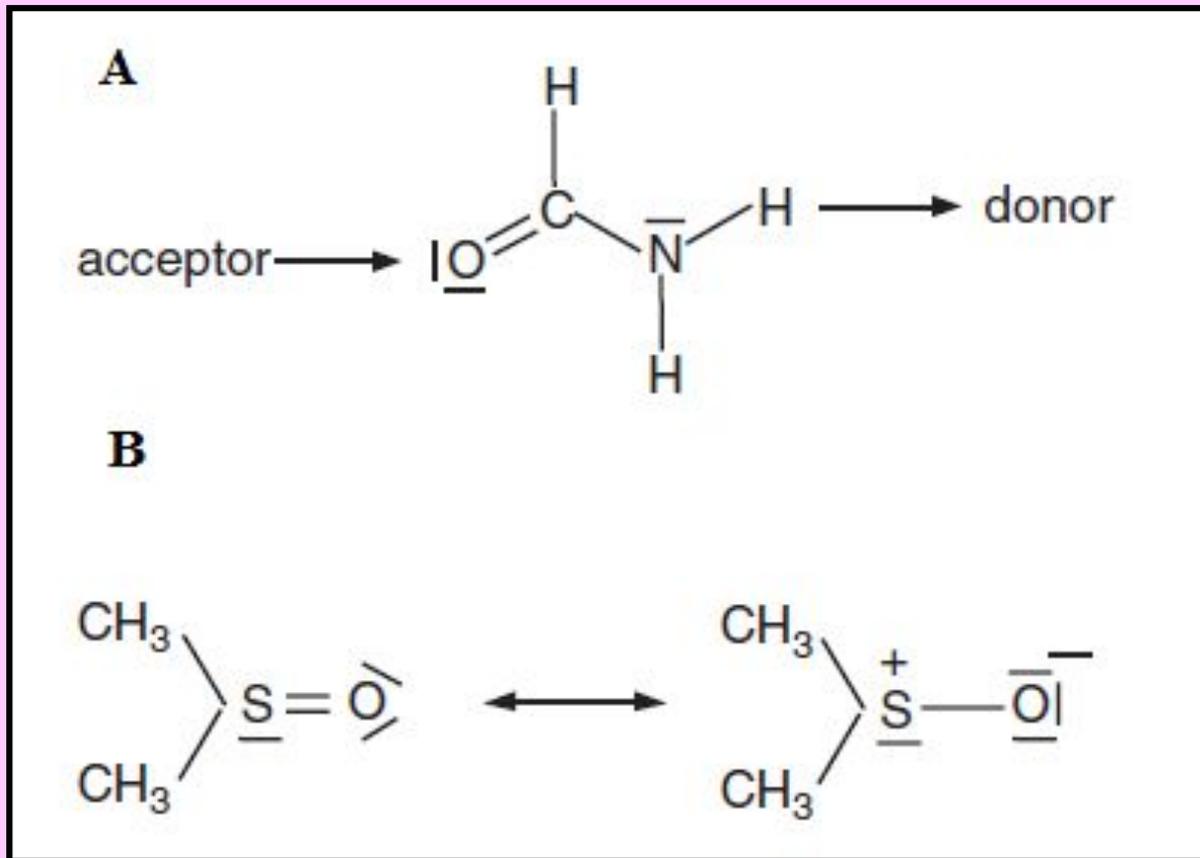
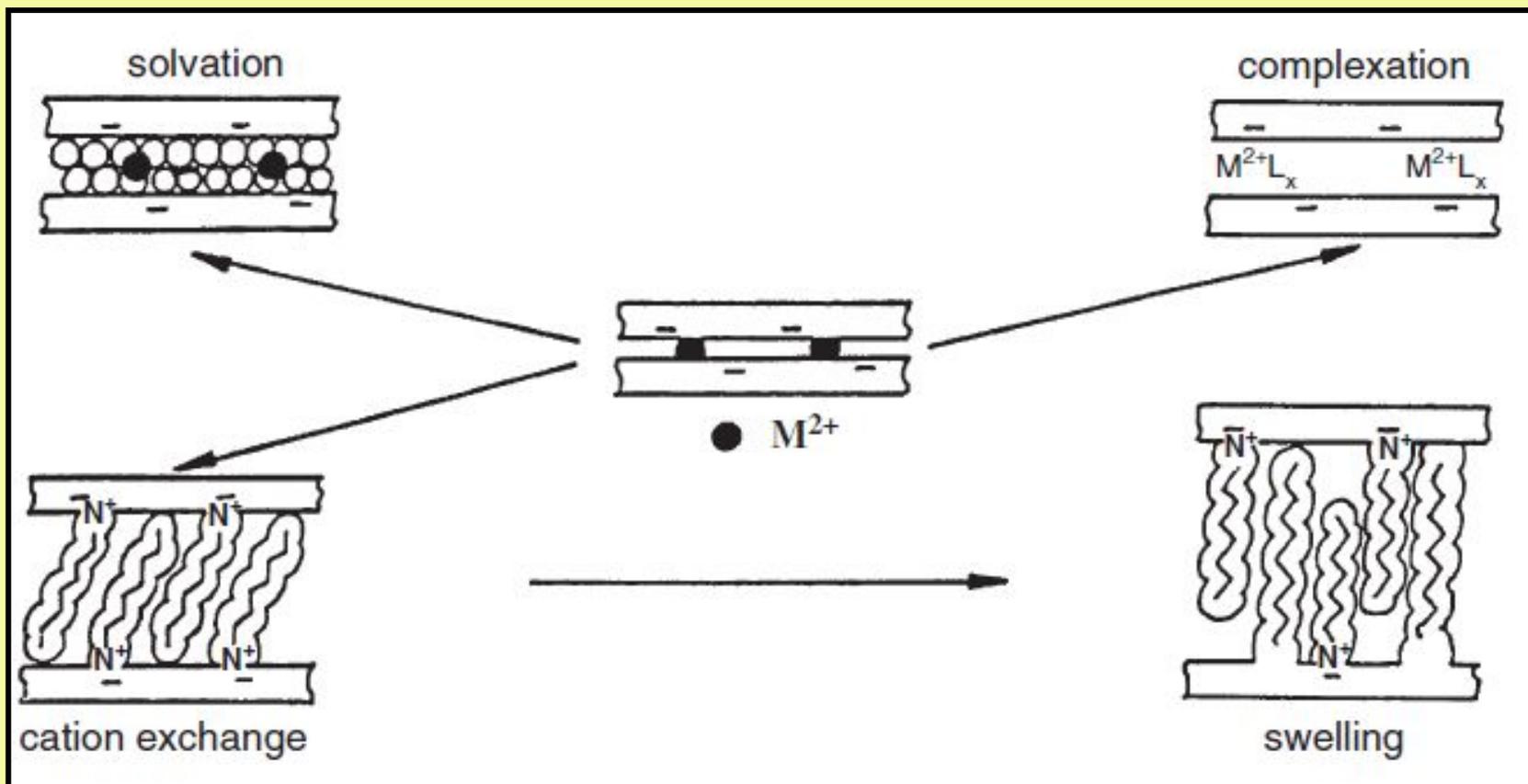


Рис. 1.7. Различные типы взаимодействий сметитов с органическими молекулами (составлено по Lagaly et al., 2006)

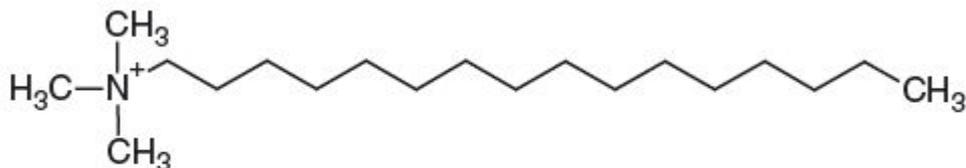
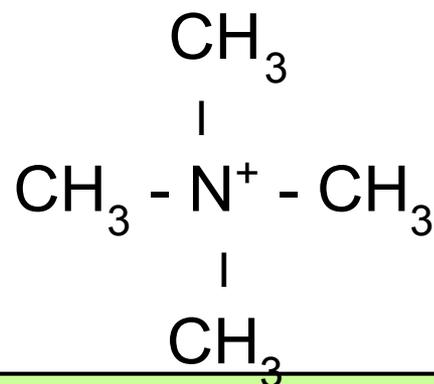


Ионы, используемые для получения органо-глин

децил-аммонийные $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{NH}_3^+$ (C10)

додециламмонийные $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_3^+$ (C12)

тетраметиламмоний



Hexadecyltrimethylammonium (HDTMA)

Рис. 1.7.а. Расположение алкиламмонийных ионов в межпакетных промежутках смектитов: (а) – монослой, (б) – бимолекулярный слой, (с) – псевдотримолекулярный слой, (d, е) – парафиноподобная упаковка

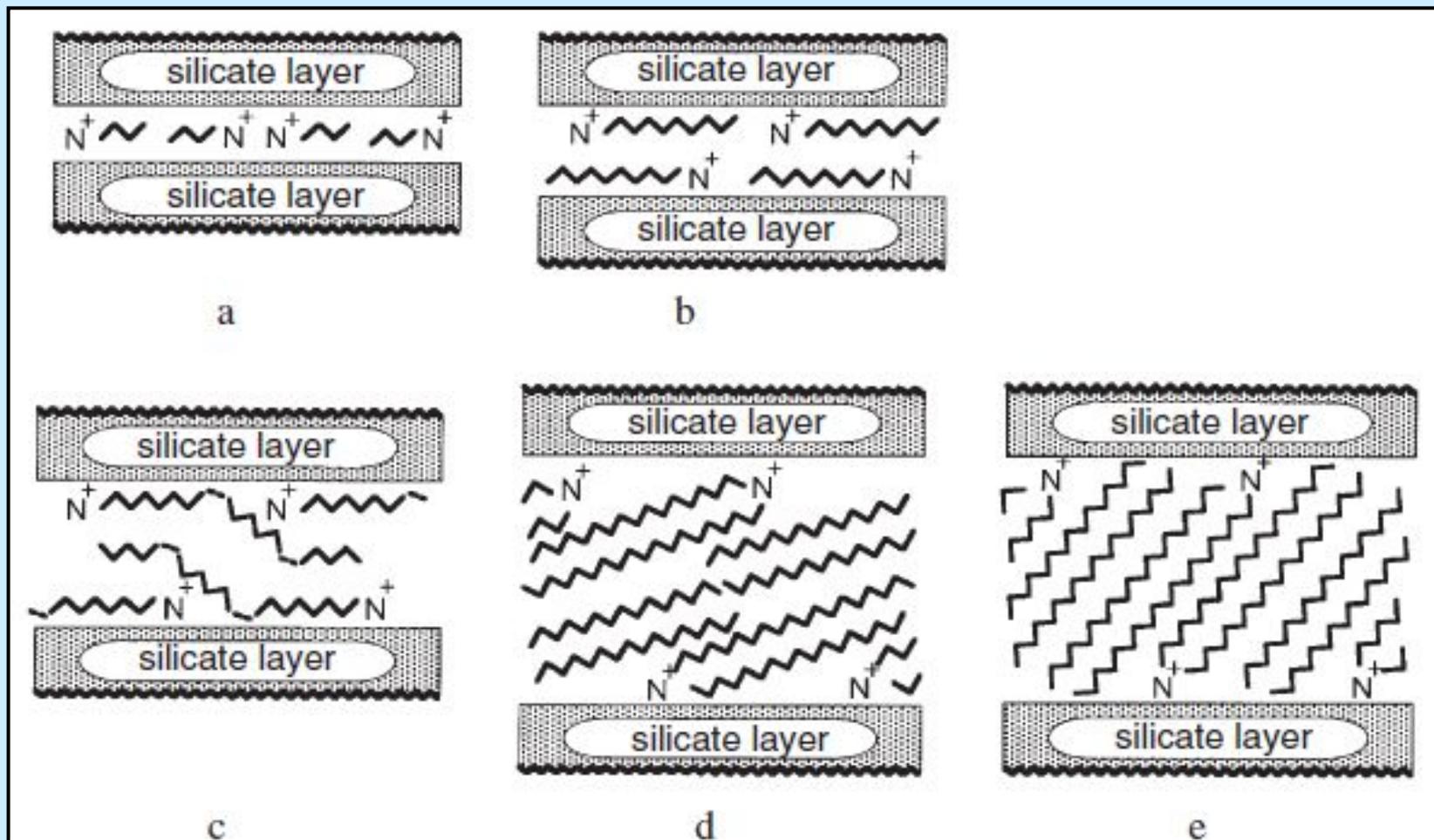


Рис. 1.8. Влияние величины заряда и длины цепочки на расположение и упаковку алкиламмонийных ионов в межслоевых пространствах смектитов (составлено по Lagaly, 2006)

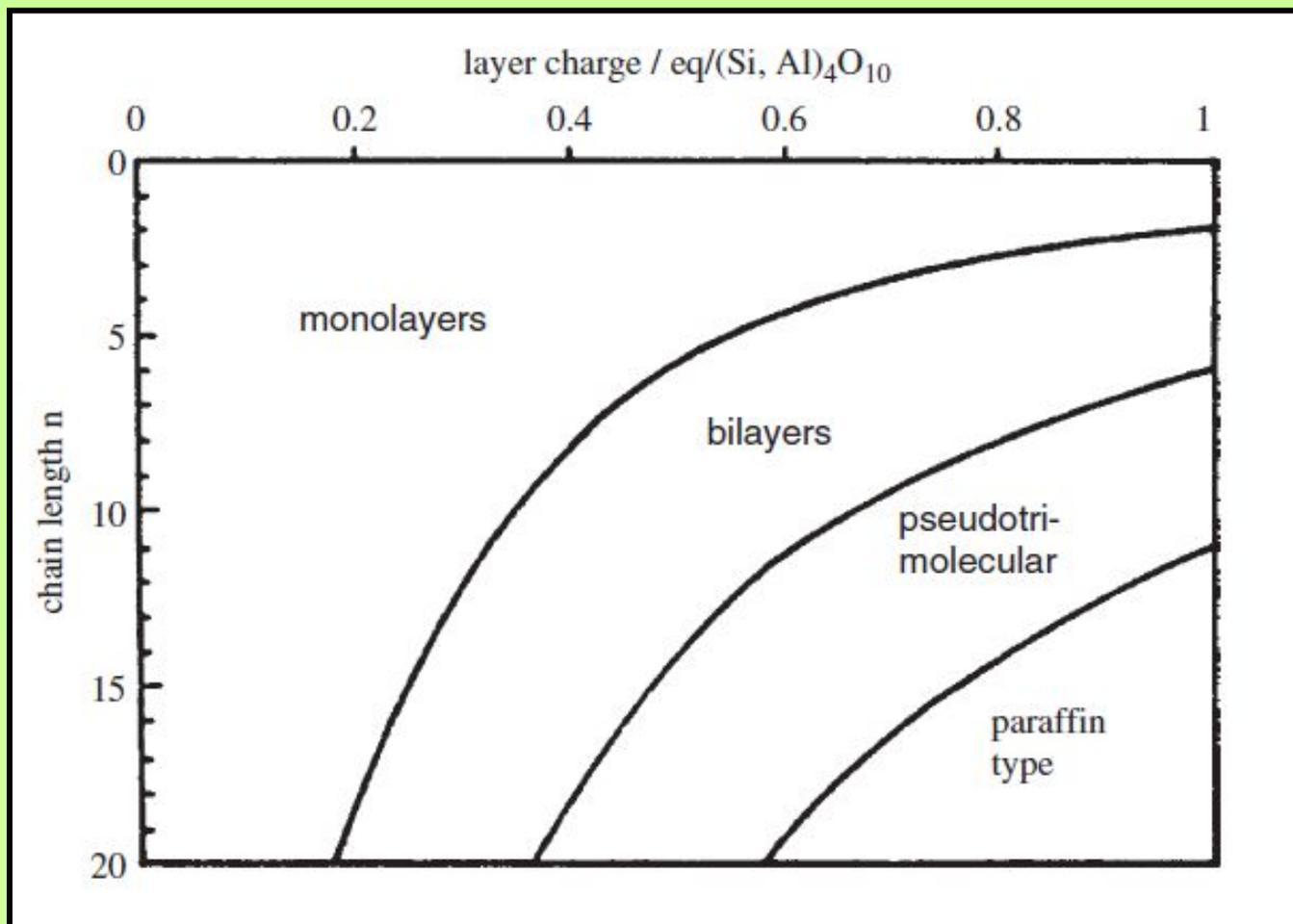


Рис. 1.9. Расположение и упаковка ионов додециламмония и молекул спиртов в межслоевых пространствах смектита: (a) – расположение молекул спиртов с малым числом атомов С; (b) – бимолекулярная структура с плотной упаковкой алкиламмонийных ионов и молекул и спиртов одинаковой длины; (c) и (d) – наличие вакантных пустот при разной длине алкиламмонийных ионов и молекул спиртов; (e) – уменьшением длины молекул за счет изогнутости (составлено по Lagaly, 2006)

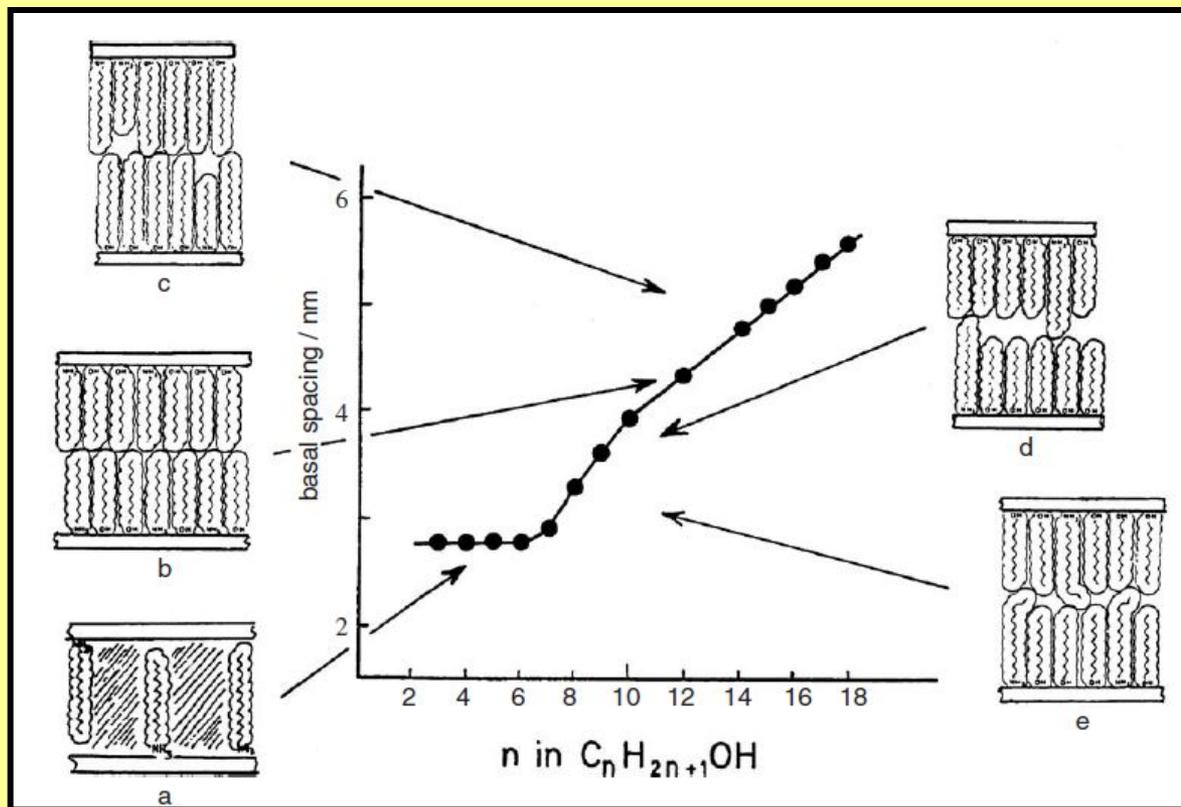


Табл. 1.1. Сорбция четвертичных аминов с разной длиной цепочки на монтмориллоните в Na- и K-формах, в % от добавленного количества (составлено по Zhang et al., 1993)

НТМА – нонилтриметиламмоний (С9), ДТМА – додецилтриметиламмоний (С 12), ГДТМА – гексадецилтриметиламмоний (С19)

Добавлено аминов, % от ЕКО	Na-монтмориллонит			K-монтмориллонит		
	НТМА	ДТМА	ГДТМА	НТМА	ДТМА	ГДТМА
60	99,8	99,8	99,7	98,1	98,5	99,6
100	87,6	94,3	98,9	73,1	79,1	99,2
200	46,4	56,5	96,2	41,1	47,3	88,8
300	31,5	40,5	74,6	29,7	34,1	60,8

Рис. 1.10. Удельная поверхности, рассчитанная по уравнению БЭТ, и объем порового пространства исходного Na-монтмориллонита и органо-монтмориллонита с разным количеством сорбированного HDTMA (составлено по He at al., 2006)

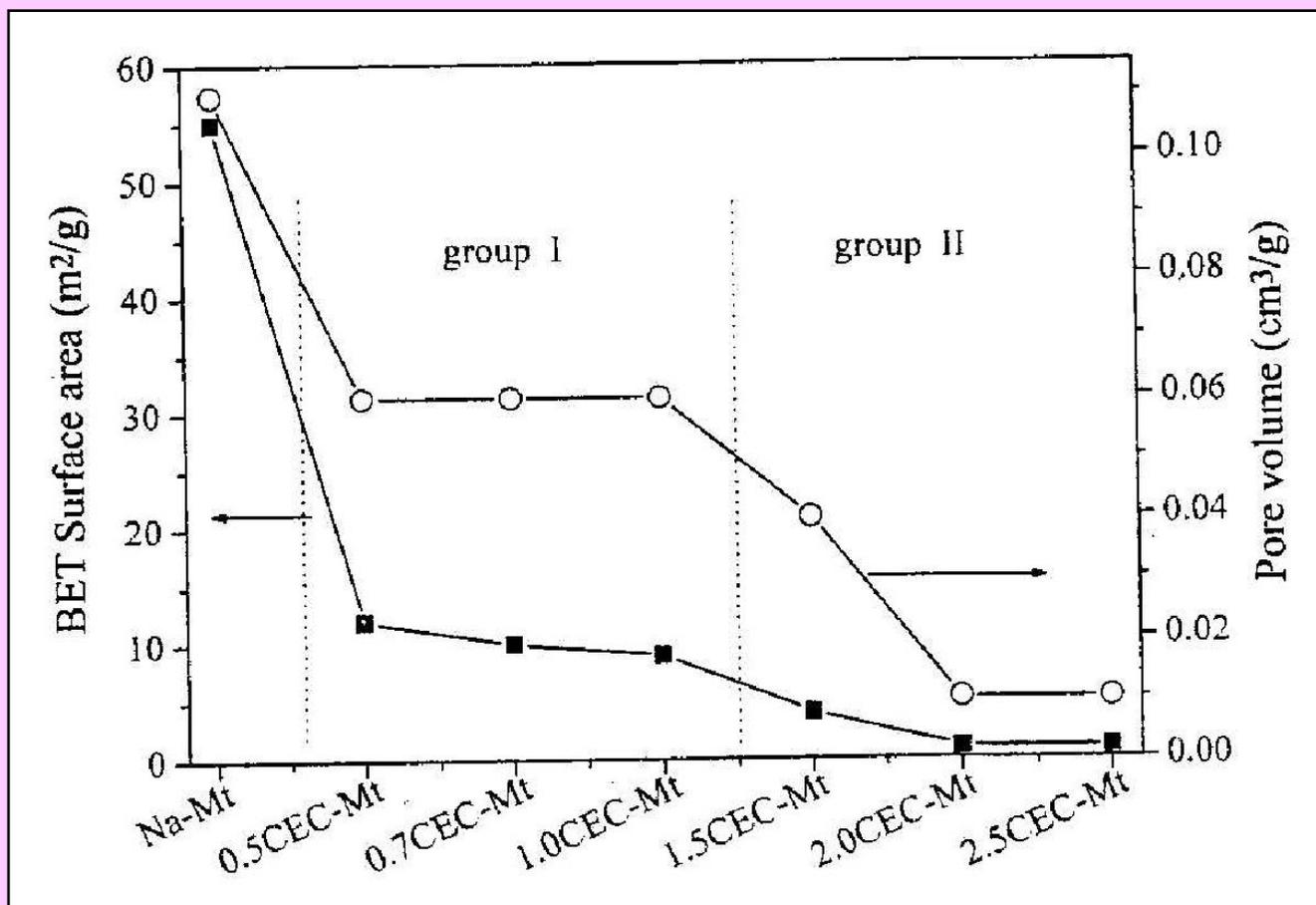
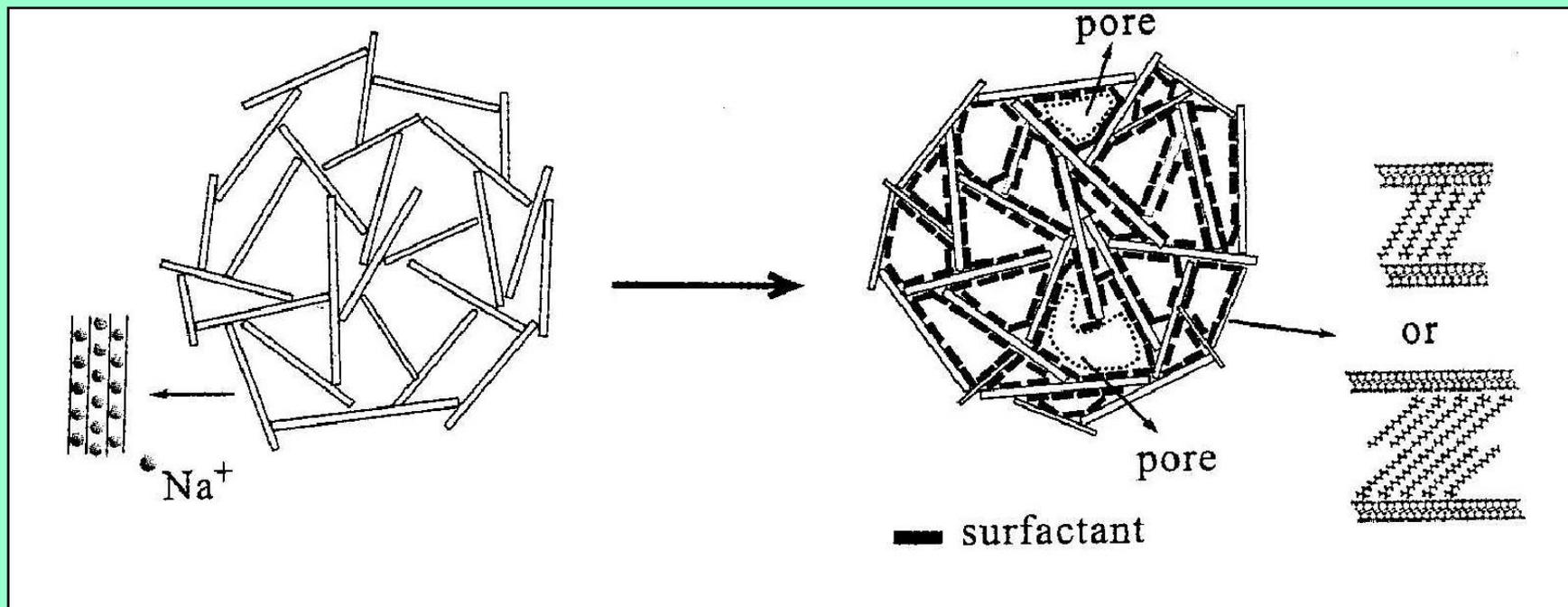


Рис. 1.11. Схематическое изображение структуры Na-монтмориллонита и органо-глины (составлено по He et al., 2006)



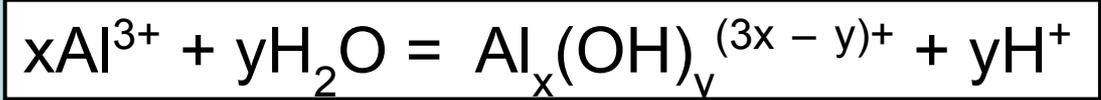
Na-монтмориллонит

Органо-монтмориллонит

Гидролиз и полимеризация соединений алюминия

Ионный радиус Al^{3+} равен 0,05 нм

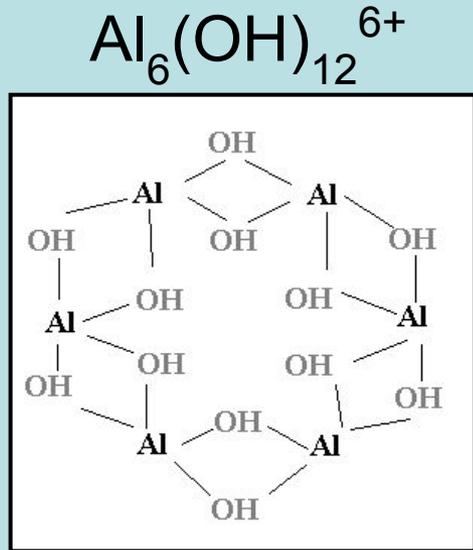
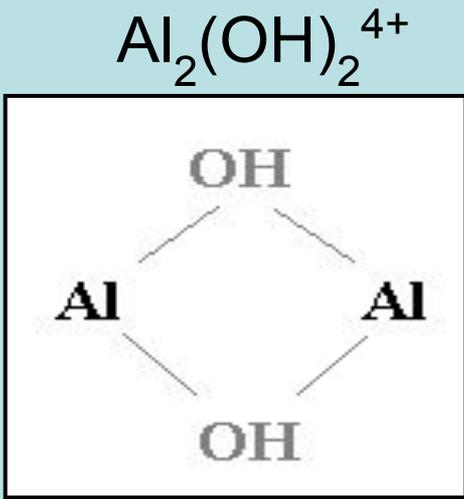
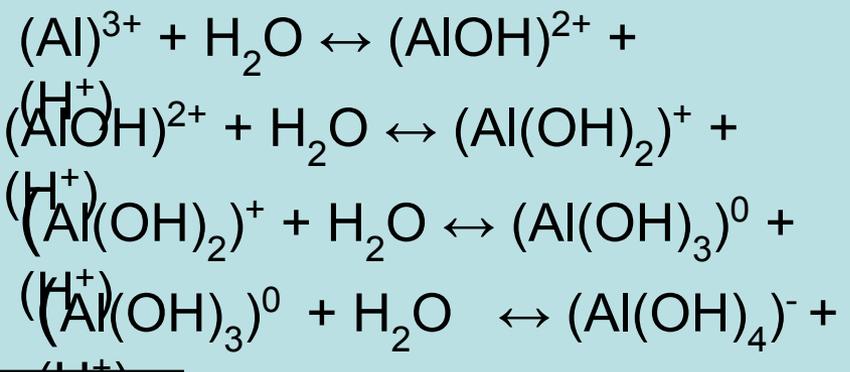
Реакция гидролиза



Общая формула гидроксополимеров Al: $[Al_x(OH)_y]^{(3x-y)+}$

$1 \leq x \leq 54$ $1 \leq y \leq 144$

- $Al_2(OH)_2^{4+}$, $Al_2(OH)_5^+$,
- $Al_3(OH)_8^+$, $Al_3(OH)_4^{5+}$,
- $Al_6(OH)_{12}^{6+}$, $Al_{10}(OH)_{22}^{8+}$,
- $Al_{13}(OH)_{30}^{9+}$, $Al_{19}(OH)_{46}^{11+}$
- $Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+}$



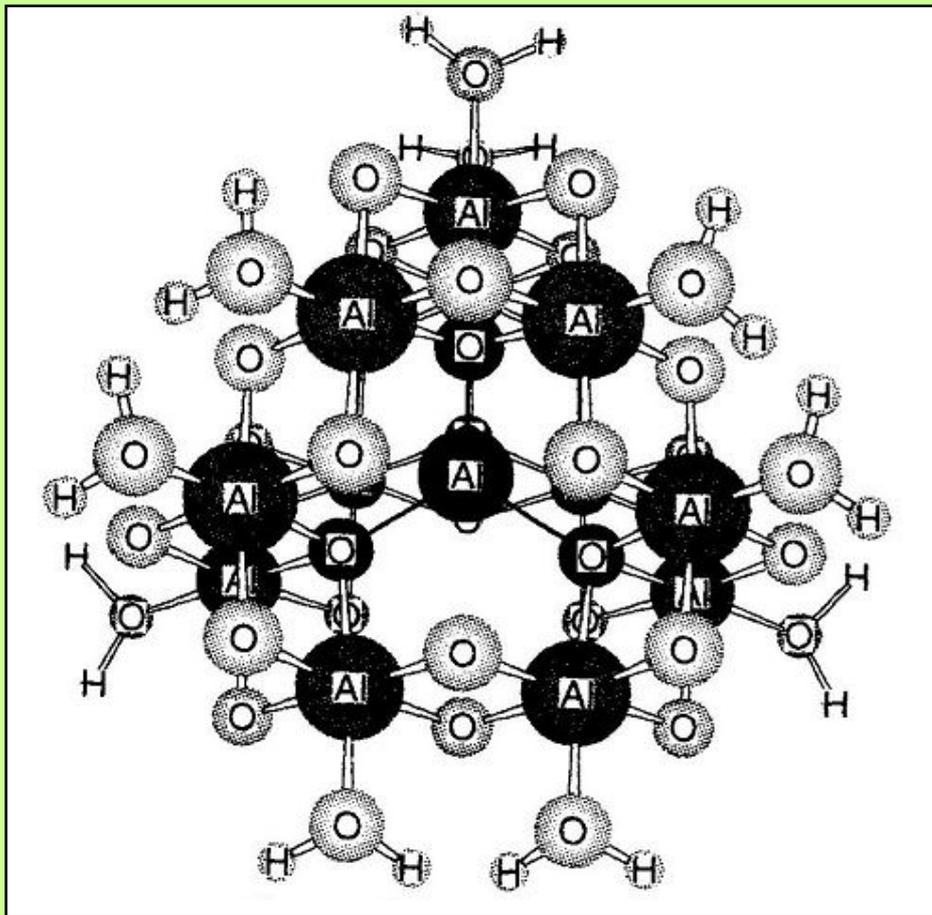


Рис. 1.12.
Схематическое
изображение
структуры «Кеггин-
иона»

$\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{127}^{7-}$
(частицы Al_{13})
(составлено по
Bertsch, Parker,
1996)



Рис. 1.13. Лабильный трехслойный глинистый минерал с колоннообразными структурами из Al_{13} в межпакетном пространстве (составлено по Bergaya et al., 2006)

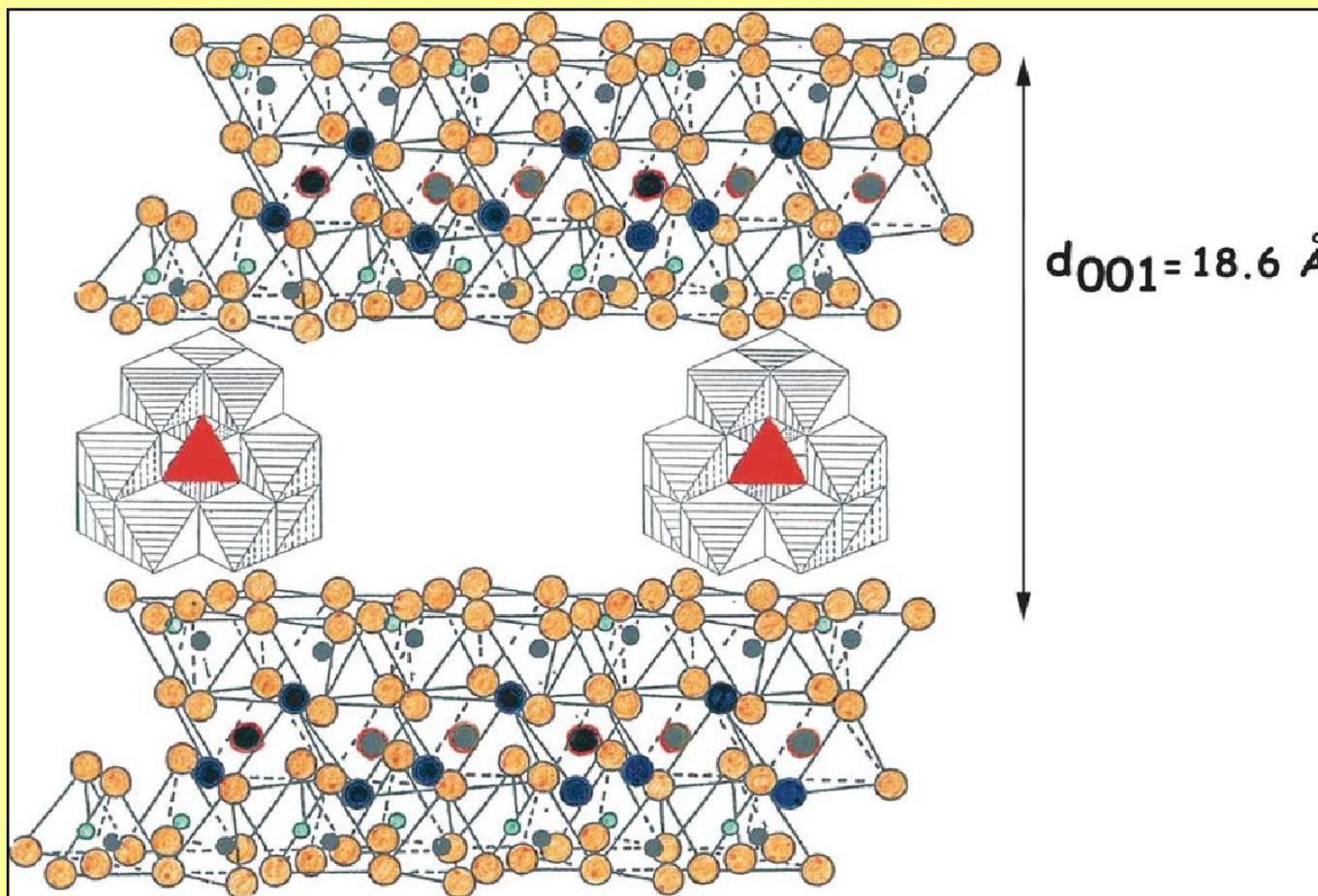


Табл. 1.2. Базальные межплоскостные расстояния исходного и интеркалированного Al-оксополикатионами монтмориллонита, прокаленного при разных температурах после старении системы в течение разных промежутков времени (составлено по Shin et al., 2003), нм

Температура прокаливания, С ⁰	Исходный монтмориллонит	Интеркалированный монтмориллонит после старения в течение разных промежутков времени		
		1 день	4 дня	7 дней
105	1,42	1,72	1,71	1,71
400	0,94	1,68	1,71	1,83
600	0,94	1,59	1,70	1,70
700	0,95	1,06	1,68	1,74

Табл. 1.3. Объем порового пространства (общий, микро- и мезопор в мл/г) исходного и интеркалированного Al-оксополикатионами монтмориллонита, прокаленного при разных температурах после старении системы в течение разных промежутков времени, мл/г (составлено по Shin et al., 2003)

Темп. прокаливания, С ⁰	Объем порового пространства	Исходн. монтмори ллонит	Интеркалированный монтмориллонит после старения в течение разных промежутков времени		
			1 день	4 дня	7 дней
105	общий	0,14	0,18	0,19	0,19
	микропор (0,6-1нм)	0,00	0,08	0,09	0,09
	мезопор (3-70 нм)	0,14	0,10	0,10	0,10
400	общий	0,13	0,15	0,18	0,18
	микропор	0,01	0,06	0,08	0,08
	мезопор	0,12	0,09	0,10	0,10
760	общий	0,12	0,11	0,15	0,15
	микропор	0,00	0,02	0,04	0,05
	мезопор	0,12	0,09	0,11	0,10

Табл. 1.4. Удельная поверхность (общая, микро- и мезопор) исходного и интеркалированного Al-оксополикатионами монтмориллонита, прокаленного при разных температурах после старении системы в течение разных промежутков времени, м²/г (составлено по Shin et al., 2003)

Температура прокаливания, С ⁰	Поверхность	Исходный монтмориллонит	Интеркалированный монтмориллонит после старения в течение разных промежутков времени		
			1 день	4 дня	7 дней
105	общая	65,5	268,9	321,6	328,8
	микропор (0,6-1нм)	14,2	199,7	239,4	245,4
	мезопор (3-70 нм)	51,3	69,2	82,2	83,4
400	общая	67,6	223,9	282,9	290,4
	микропор	20,0	163,6	208,7	215,0
	мезопор	47,6	60,3	74,2	75,4
760	общая	33,0	106,5	190,9	210,7
	микропор	4,8	54,4	115,5	133,4
	мезопор	28,2	52,1	75,4	77,3

Табл. 1.5. Значения базальных межплоскостных расстояний ГМИКС, прокаленных при разных температурах и полученных на основе монтмориллонита, исходно насыщенного разными катионами (составлено по Reis, Ardisson, 2003)

Катион	Значения d_{001} , нм		
	Воздушно-сухой	Прокален при 400 ⁰	Прокален при 550 ⁰
Cs	1,93	1,80	1,67
Ca	1,93	1,84	1,67
Ba	1,86	1,77	1,67
Fe	1,93	1,78	1,60
Cu	1,72	1,40	1,36
Ce	1,86	1,75	1,68

Термическая стабильность и другие характеристики Al-модифицированного монтмориллонитов, зависит также от состава катионов, исходно насыщающих минерал. Как видно из табл. 1.5, монтмориллонит, насыщенный Cs, Ca, Ba, Fe, и Se после прокаливания при 550⁰C имели близкие значения межплоскостного расстояния 1,60-1,68 нм.

Структура, образованная по **Си-монтмориллониту**, оказалась менее термостабильной и имела значение d₀₀₁, равное 1,36 нм (Reis, Ardisson, 2003). Из всех перечисленных катионов только Си может закрепляться в гексагональных пустотах тетраэдрических сеток, что способствует протеканию реакции дегидроксиляции, и, следовательно, сжатию кристаллической решетки.

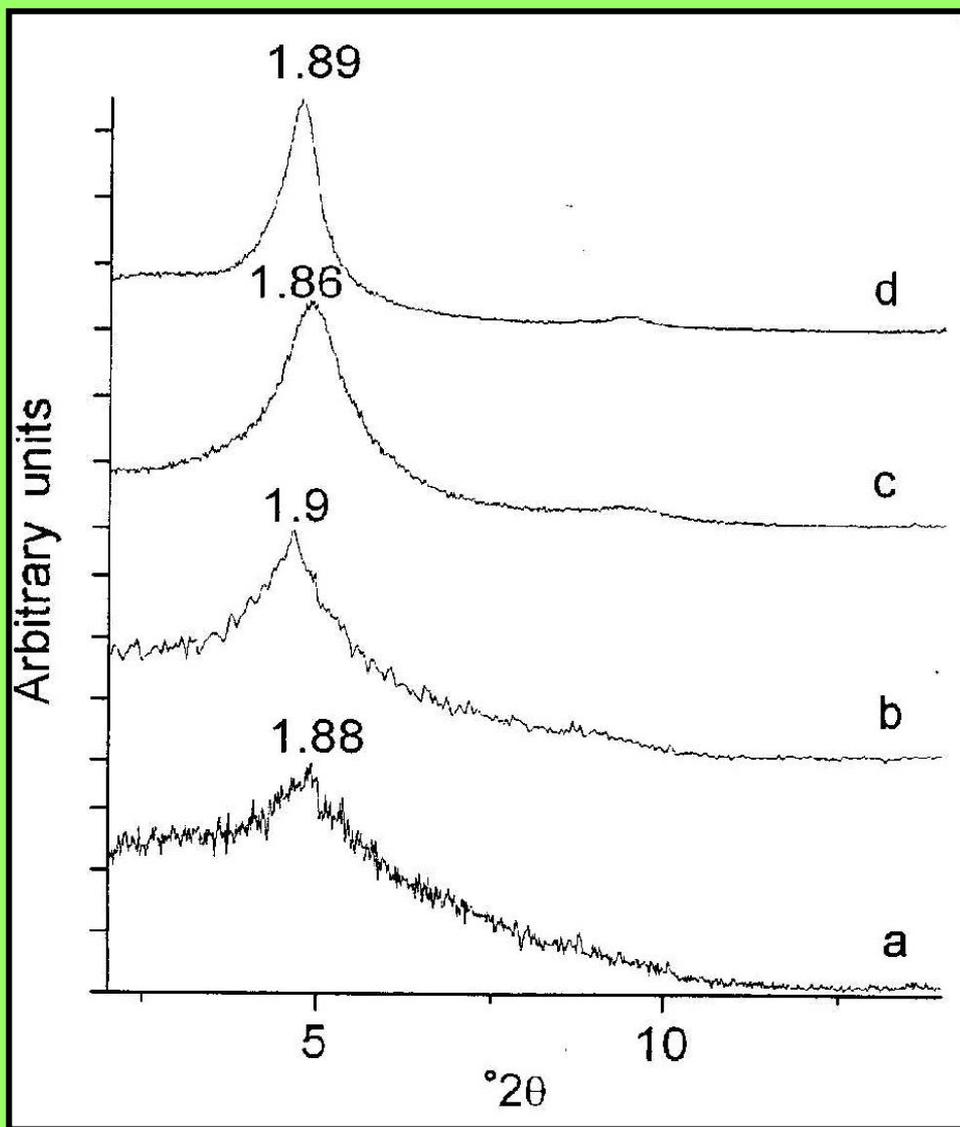


Рис. 1.14.
Рентгенограммы
ГМИКС, полученных
из монтмориллонита
и солей Al с разным
составом анионов:
Al-хлорид (a),
Al-сульфат (b),
Al-нитрат (c),
Al-хлоридрол (d)
(составлено по
Aouad et.al., 2006)

Хлоргидрол –

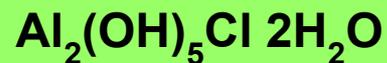
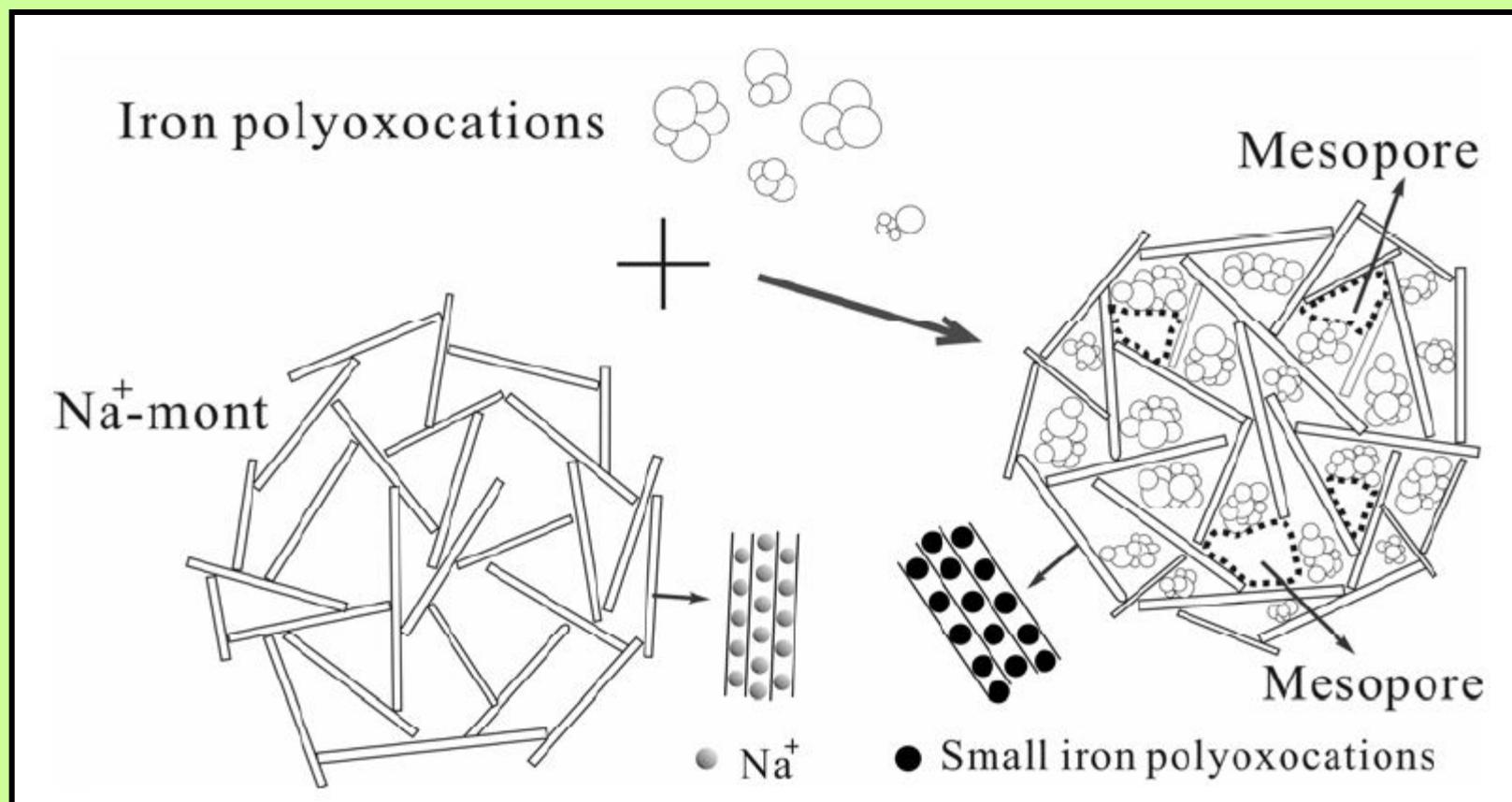


Табл. 1.6. Удельная поверхность и объем порового пространства ГМИКС, полученного при взаимодействии монтмориллонита с солями Al с разным составом анионов (составлено по Aouad et al, 2006)

Образец	УП, м ² /г	Объем порового пространства, см ³ /г		
		общий	микропор	мезопор
Исходный монтмориллонит	29	0,077	0,004	0,073
ГМИКС Al-хлоргидрол	289	0,18	0,11	0,07
ГМИКС Al-нитрат	283	0,173	0,120	0,053
ГМИКС Al-сульфат	153	0,118	0,053	0,065
ГМИКС Al-хлорид	140	0,101	0,047	0,054

Рис. 1.16. Схематическое изображение структуры исходного Na-монтмориллонита и модифицированной структуры в виде «карточного домика» (составлено по Yuan et.al., 2006)



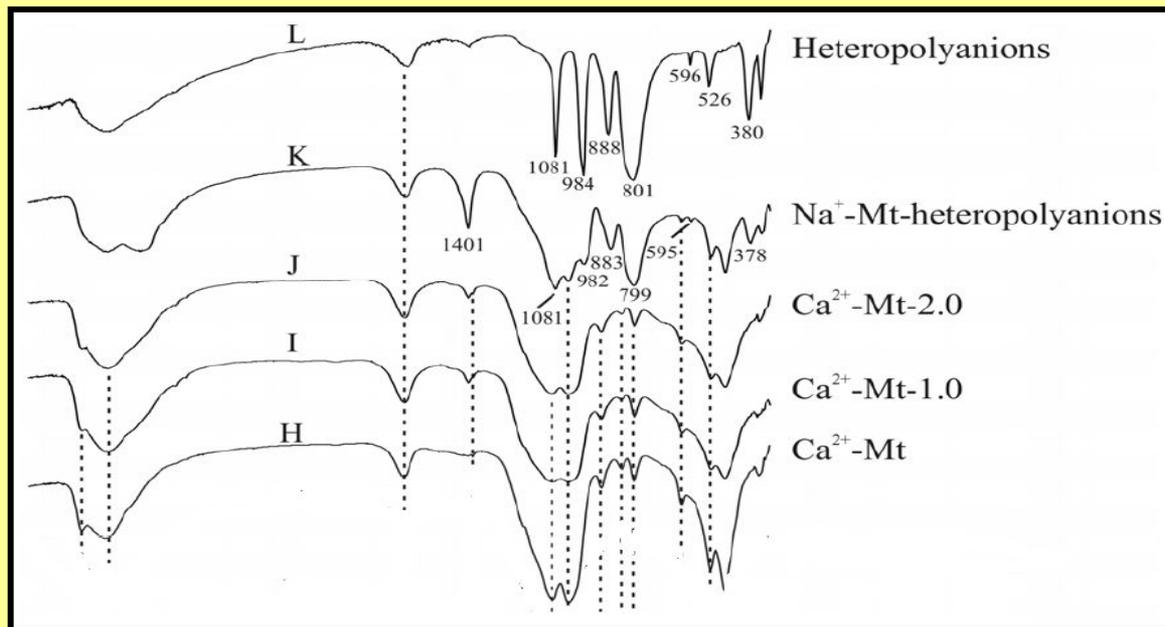
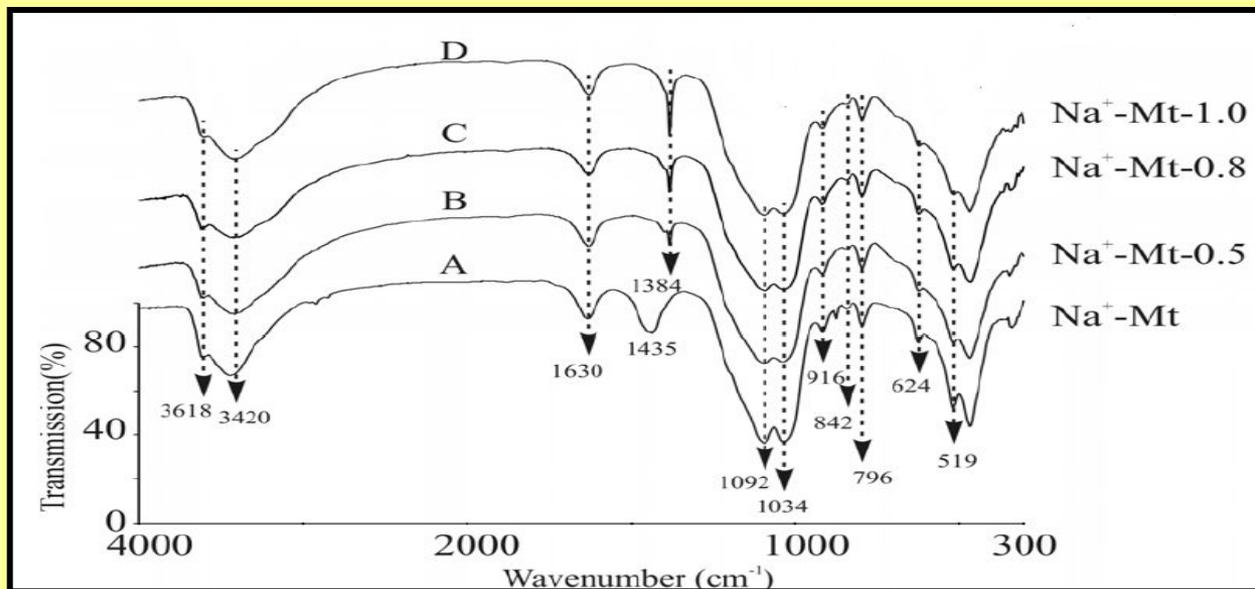


Рис. 1.17.
ИК-спектры
монтмориллонита
в Na и Ca-формах
до (А, В) и после
(С, D, H, I, J, K)
взаимодействия
с продуктами
гидролиза
и полимеризации
Fe с разными
мольными
отношениями OH:Fe
в исходном
растворе



В порах закрепляется
некоторое количество
NO₃⁻ (полоса
поглощения 1384 см⁻¹)

Рис. 1.15. Рентгенограммы монтмориллонита в Na и Ca-формах до (A, B) и после (C, D, E, F, G, H, I, J, K) взаимодействия с продуктами гидролиза и полимеризации Fe с разными мольными отношениями OH:Fe в исходном растворе (составлено по Yuan et al., 2006)

