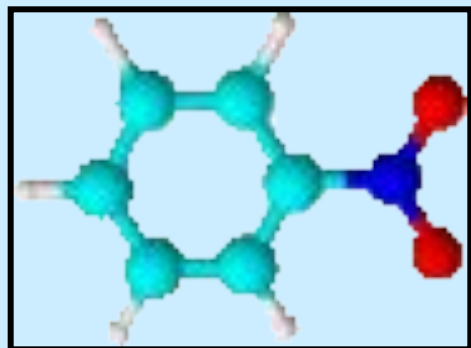
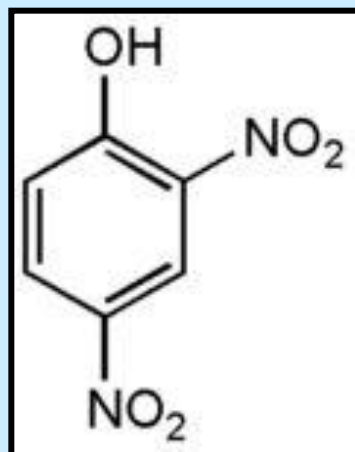
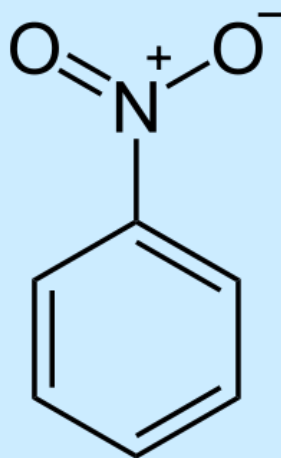


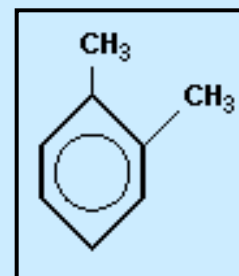
Ароматические соединения (арены) — циклические органические соединения, которые имеют в своём составе ароматическую систему связей. Они могут иметь насыщенные или ненасыщенные боковые цепи. К наиболее важным ароматическим углеводородам относятся бензол  $C_6H_6$  и его гомологи: толуол  $C_6H_5CH_3$ , ксилол  $C_6H_4(CH_3)_2$  и др.; нафталин  $C_{10}H_8$ , антрацен  $C_{14}H_{10}$  и их производные. Отличительные химические свойства — повышенная устойчивость ароматического ядра и склонность к реакциям замещения. Основным источником получения ароматических углеводородов служат каменноугольная смола, нефть и нефтепродукты



нитробензол



2,4-  
динитрофенол



1,2-  
диметил  
-бензол

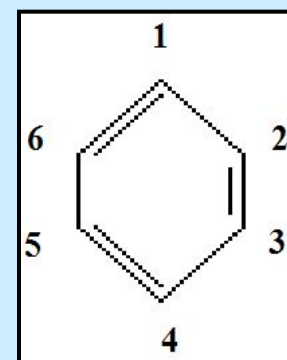


Рис. 3.1. Изотермы адсорбции нитроароматических соединений моно-формами каолинита: (а) 1,4-динитробензол и 5-метил-2-нитрофенол, каолинит в Cs-форме; на врезке – начало изотермы при низких равновесных концентрация адсорбата, pH 4; (b) 6-метил-2,4-динитрофенол, каолинит в K- и Cs-формах, pH 3 (составлено по Hederlein and Schwarzenbach, 1993).

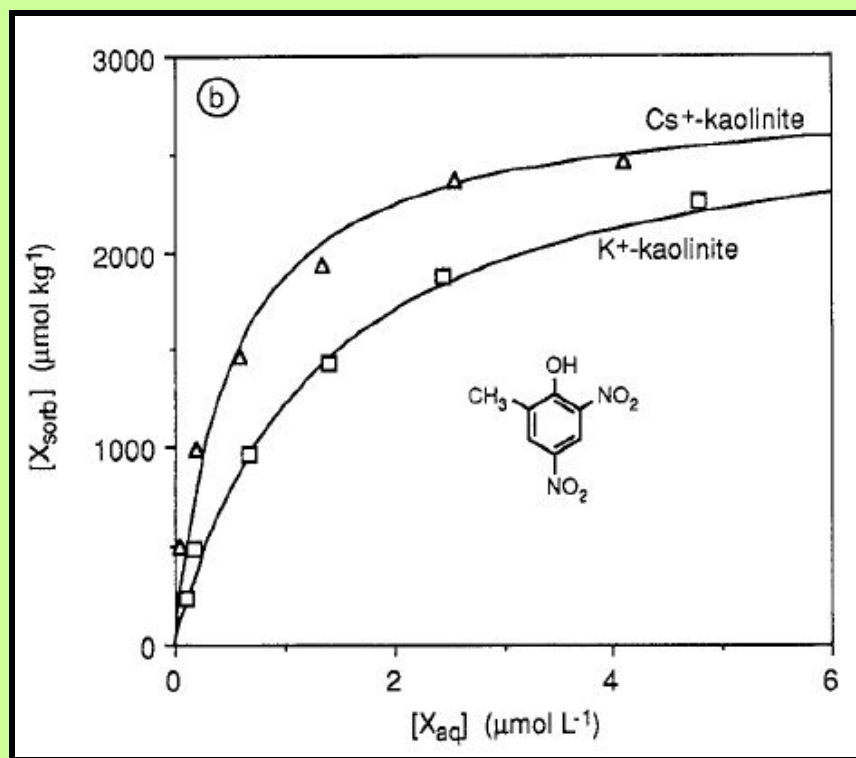
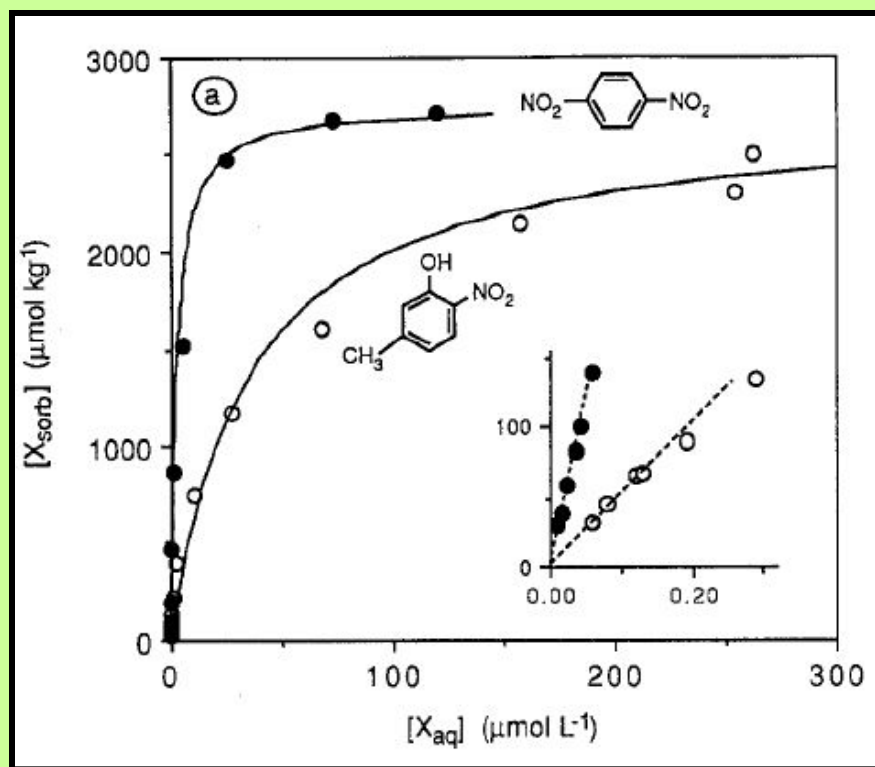
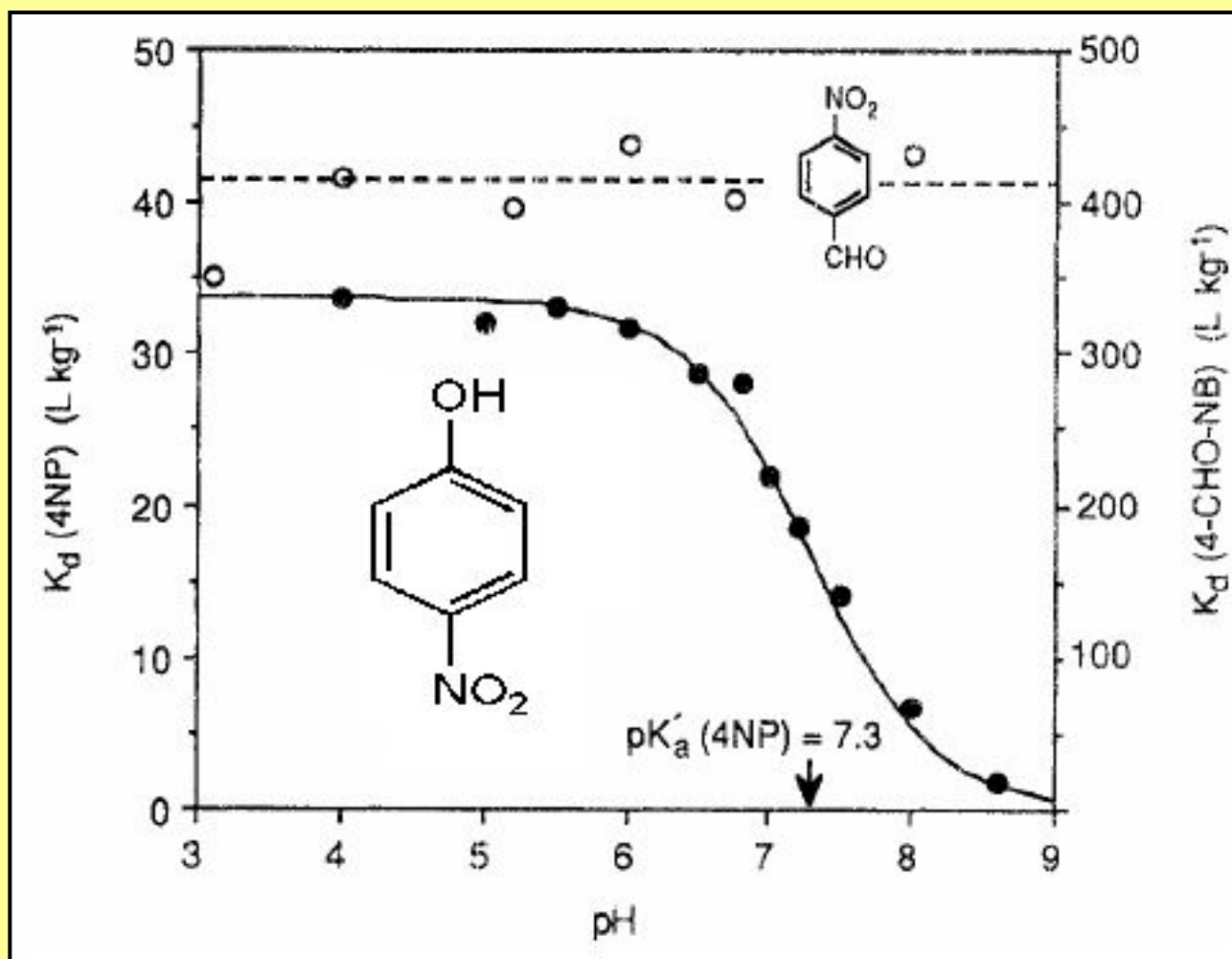


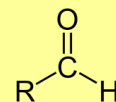
Рис. 3.2. Зависимость коэффициента распределения от рН для 4-СНО-нитробензола и 4-нитрофенола при их сорбции на каолините в Cs-форме (составлено по Hederlein and Schwarzenbach, 1993)



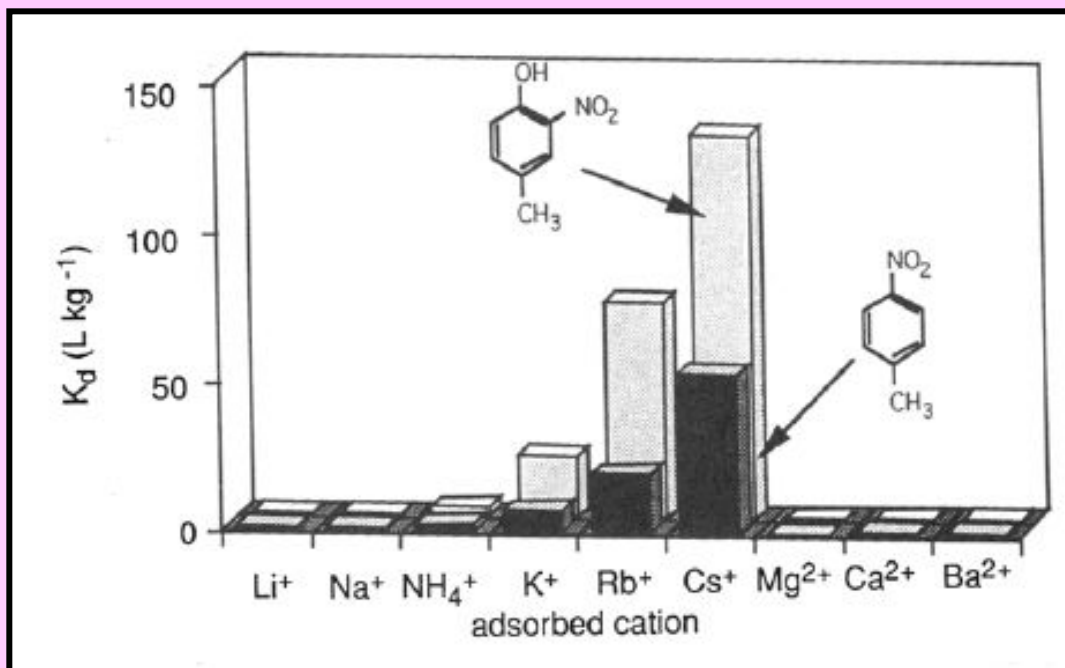
При рН >7,3 при диссоциации 4-NO<sub>2</sub> нитрофенола образуется нитрофенолят, имеющий (-) заряд, и сорбция прекращается.

4-СНО-нитробензол не диссоциирует в интервале рН от 3 до 9, поэтому сорбция от рН не зависит

СНО альдегидная группа



**Рис. 3.3. Сравнение значений коэффициента распределения для 4-метил-2нитрофенола и 4-метил-нитротолуола при их адсорбции на каолините, насыщенном разными катионами (составлено по Hederlein and Schwarzenbach, 1993).**



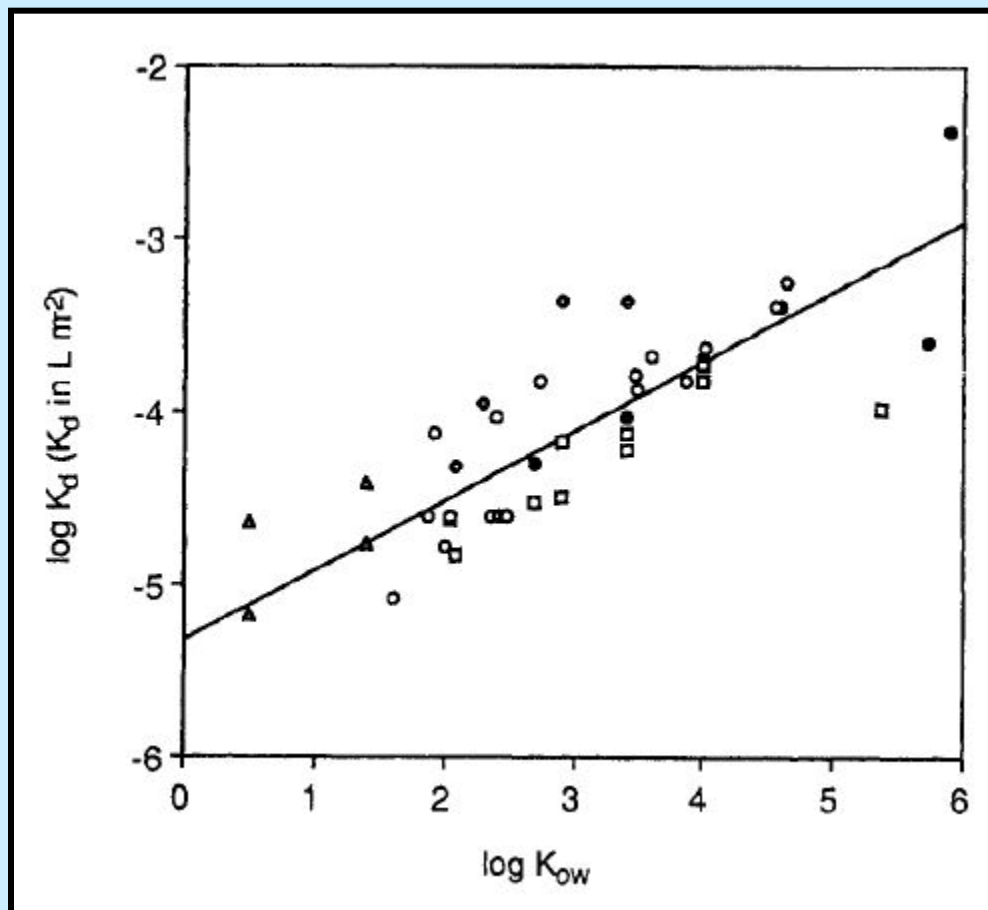
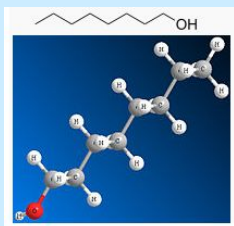
**В отдельном опыте было показано, что НАС в большом количестве адсорбируются на аморфной SiO<sub>2</sub> и в ничтожном количестве на гиббсите. Это значит, что на каолините НАС сорбируются преимущественно на силоксановой поверхности.**

Рис. 3.4. Зависимость между логарифмом коэффициента распределения и логарифмом коэффициента гидрофобности для неполярных нитроароматических органических соединений на поверхностях каолинита, монтмориллонита, аморфной  $\text{SiO}_2$  и песка (составлено по Hederlein and Schwarzenbach, 1993)

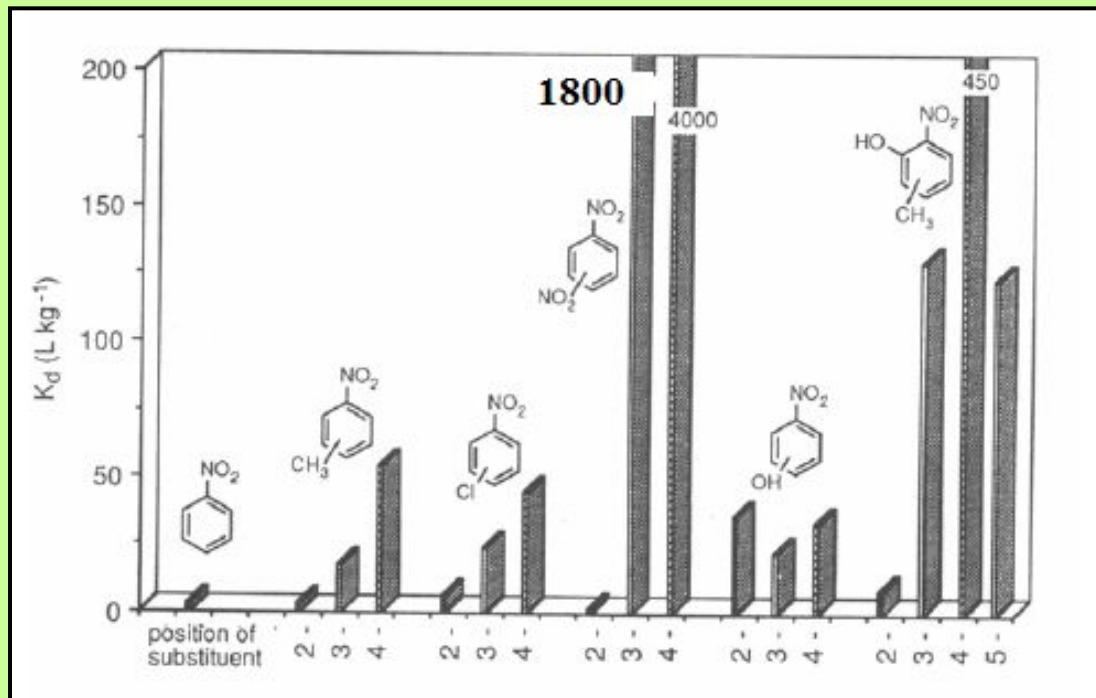
$K_{OW}$  – мера гидрофобности

$$K_{OW} = \frac{C_{oc\ tan\ ol}}{C_{water}}$$

Октанол  
(октиловый спирт)  
 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$



**Рис. 3.5. Зависимость между коэффициентом распределения и количеством и местоположением замещающих группировок при адсорбции нитробензолов и нитрофенолов на Cs-каолините (составлено по Hederlein and Schwarzenbach, 1993)**

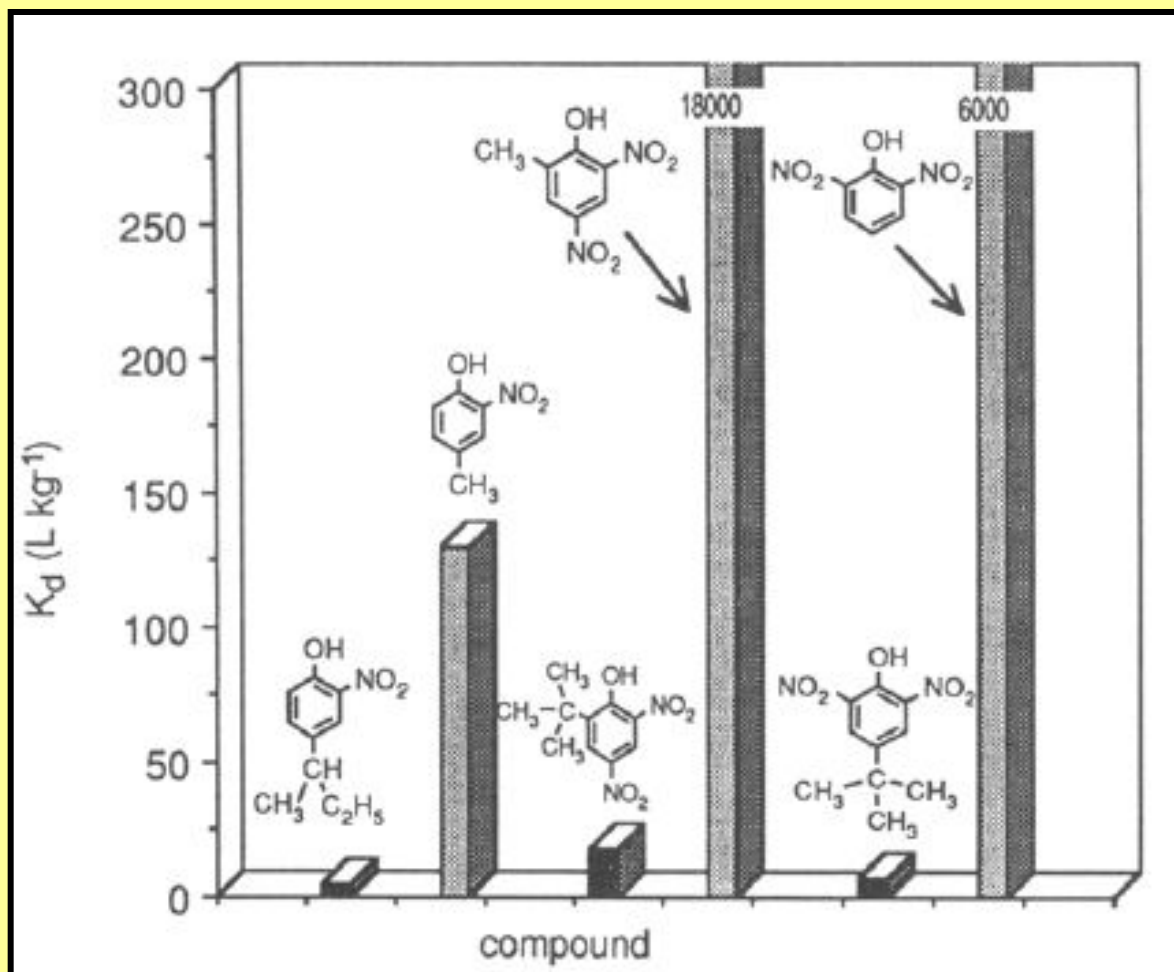


В соответствии с количеством замещающих группировок  $K_d$  уменьшается от **18000 л/кг для 6-метил-2,4 нитрофенола** до **120 л/кг для 6-метил-2-нитрофенола** и до **0,1 л/кг для 2-хлорфенола**

**Для двузамещенных нитробензолов наибольшие значения  $K_d$  наблюдаются при параземещении группировок (1,4)**



Рис. 3.6. Зависимость между коэффициентом распределения и степенью разветвленности замещающих группировок (составлено по Henderlein and Schwarzenbach, 1993)



При сильном разветвлении замещающих группировок величина  $K_d$  снижается.

Наибольшие значения  $K_d$  наблюдаются при пара-положении (1,4) замещающих группировок

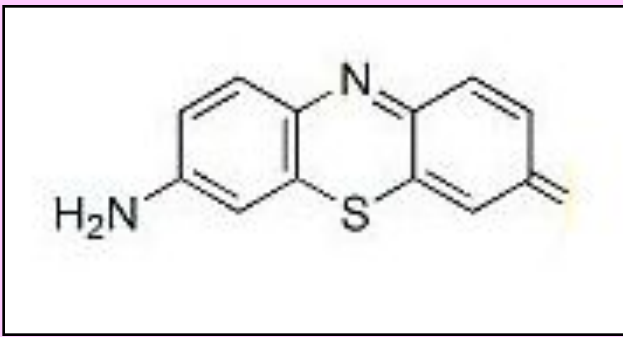
## Табл. 3.1. Параметры уравнения Ленгмюра для адсорбции красителей на каолините (составлено по Harris et al., 2006a)

Краситель	$K_L, \text{m}^3/\text{mol}$		$b \text{ max}, \mu\text{M}/\text{m}^2$	
	pH 5,5	pH 9,0	pH 5,5	pH 9,0
9-аминоакридин	64	70	7,1	10,1
2,6-диаминоакридин	750	310	4,9	7,0
Азур А	2400	2100	6,0	7,6
Сафранин О	890	1100	8,5	9,2

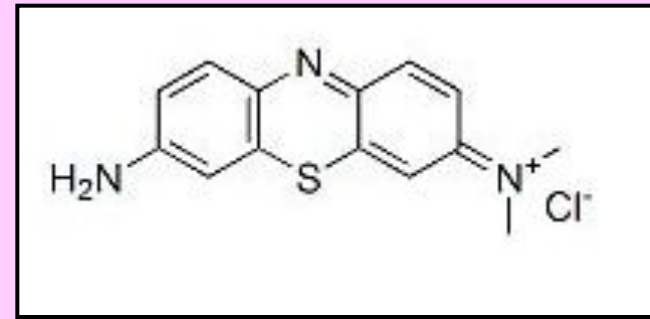
При УП каолинита  $10 \text{ м}^2/\text{г}$  максимальная адсорбция составила от 49 до 85 мкмоль красителей на 1 г каолинита при pH 5,5 и от 70 до 101 мкмоль/г при pH 9,0.

Расчет показал, что молекулы красителя образуют на поверхности не монослой, а агрегаты. Механизм - гидрофобные взаимодействия с силоксановой поверхностью и слабые электростатические силы

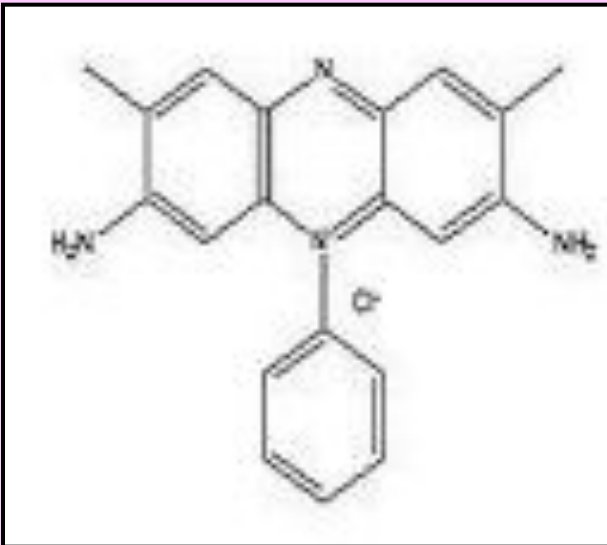




**АМИНОАКРИДИН**  $C_{13}H_{10}N_2$



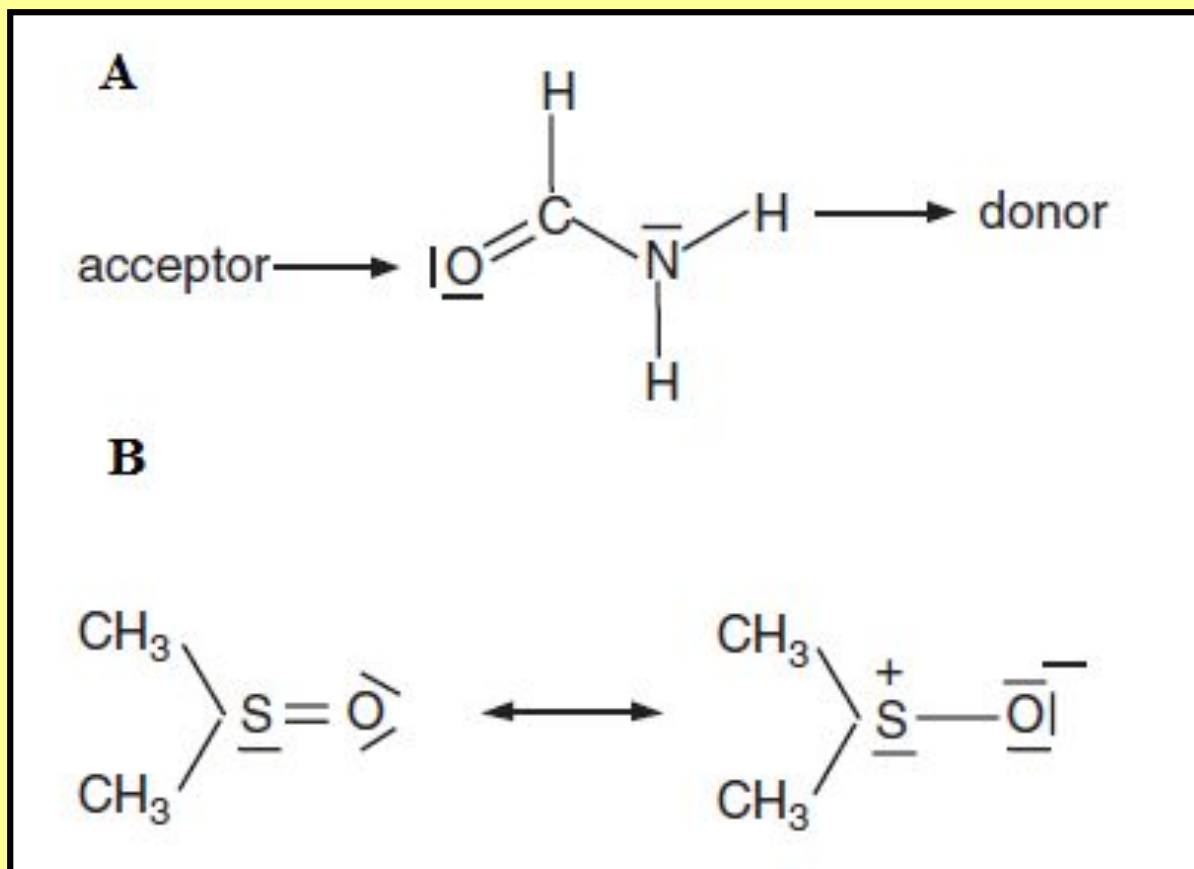
**АЗУР А**  $C_{14}H_{14}ClN_3S$

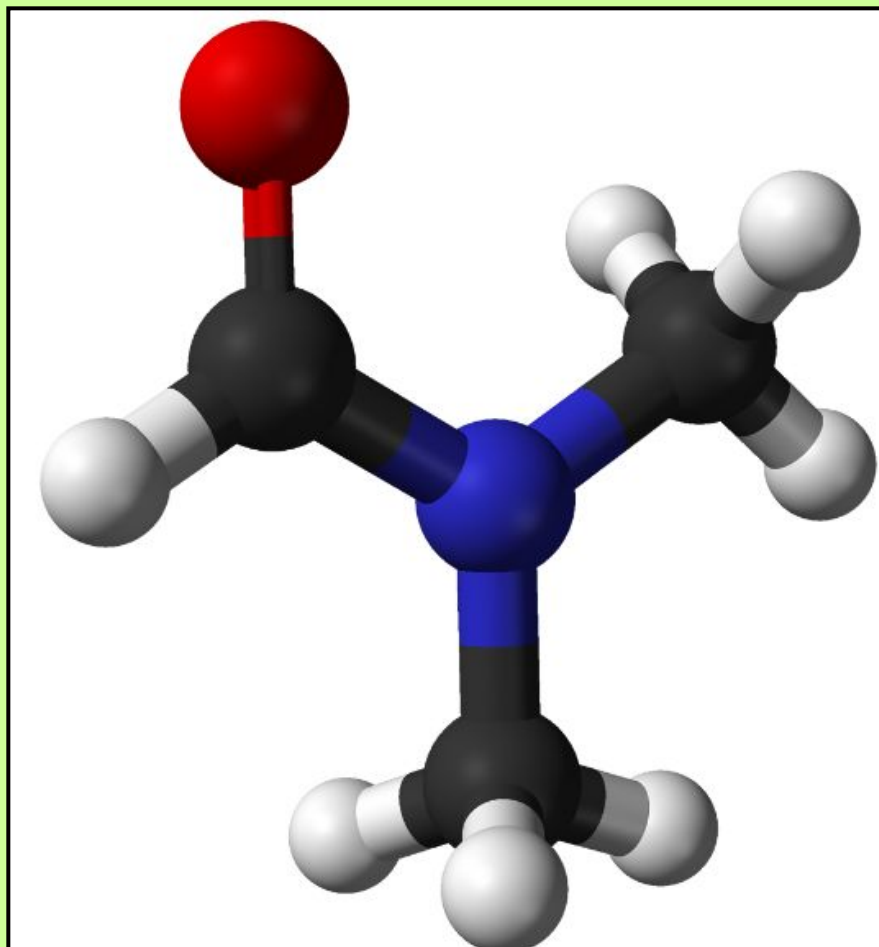


**САФРАНИН О**  $C_{20}H_{19}ClN_4$

Адсорбция красителей осуществляется на силиконовой поверхности и хорошо аппроксимируется уравнением Ленгмюра

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





Диметилформаид  $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}$

# Бензамид (амид бензойной кислоты)

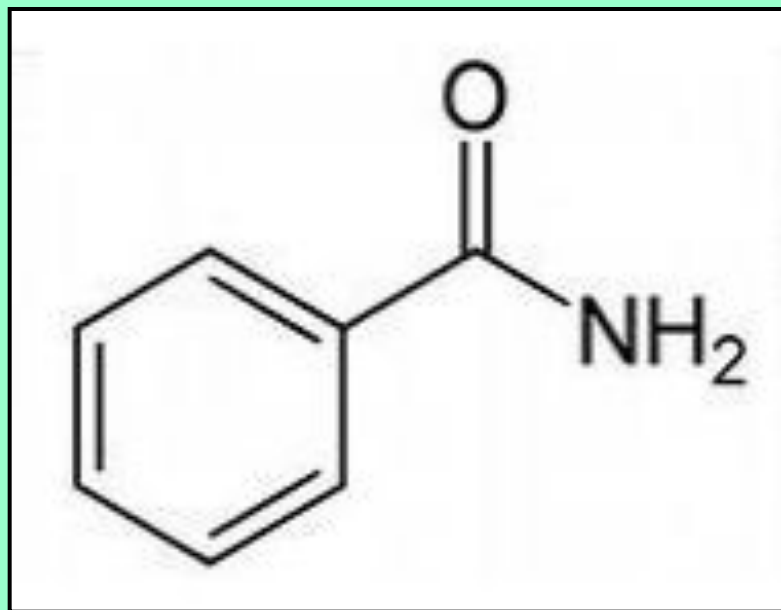
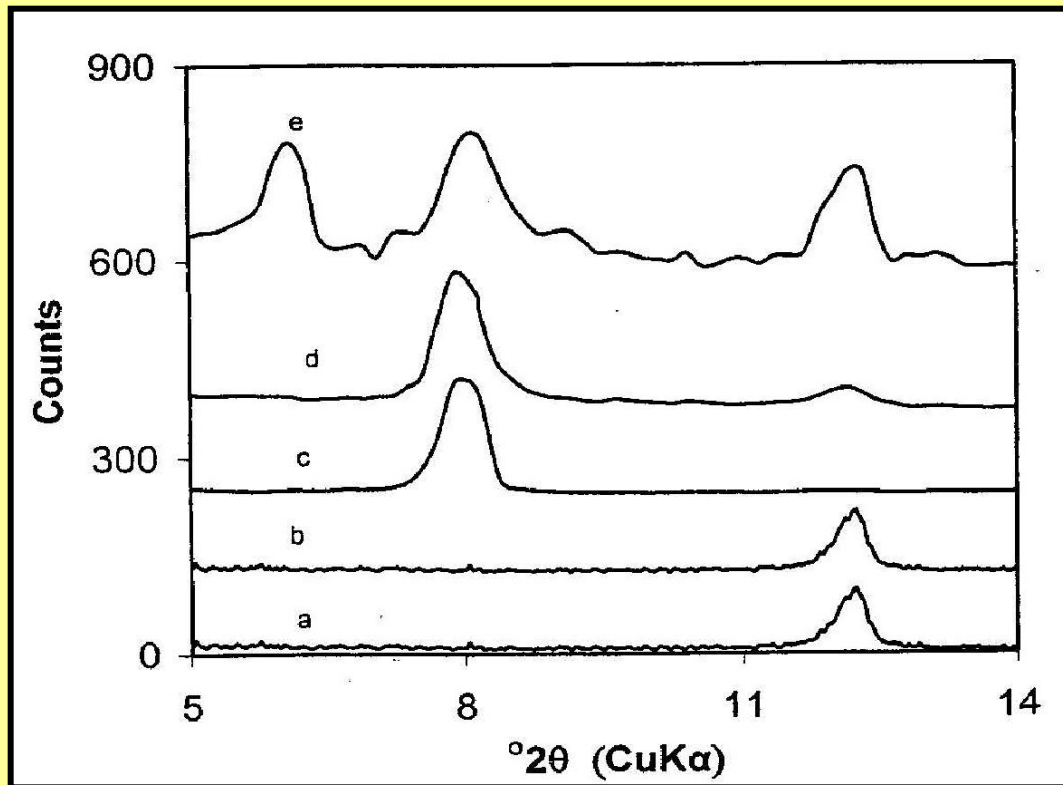


Рис. 3.7. Рентген-дифрактограммы исходного каолинита (а), каолинита после обработки этиловым спиртом (b), каолинита после интеркалирования п-метилформамидом (с), каолинита после интеркалирования п-метил-формаимдом и обработки этиловым спиртом (d), каолинита после интеркалирования п-метил-формаимдом и последующего интеркалирования бензамидом (e) (составлено по Kelleher and O'Dwyer, 2002)

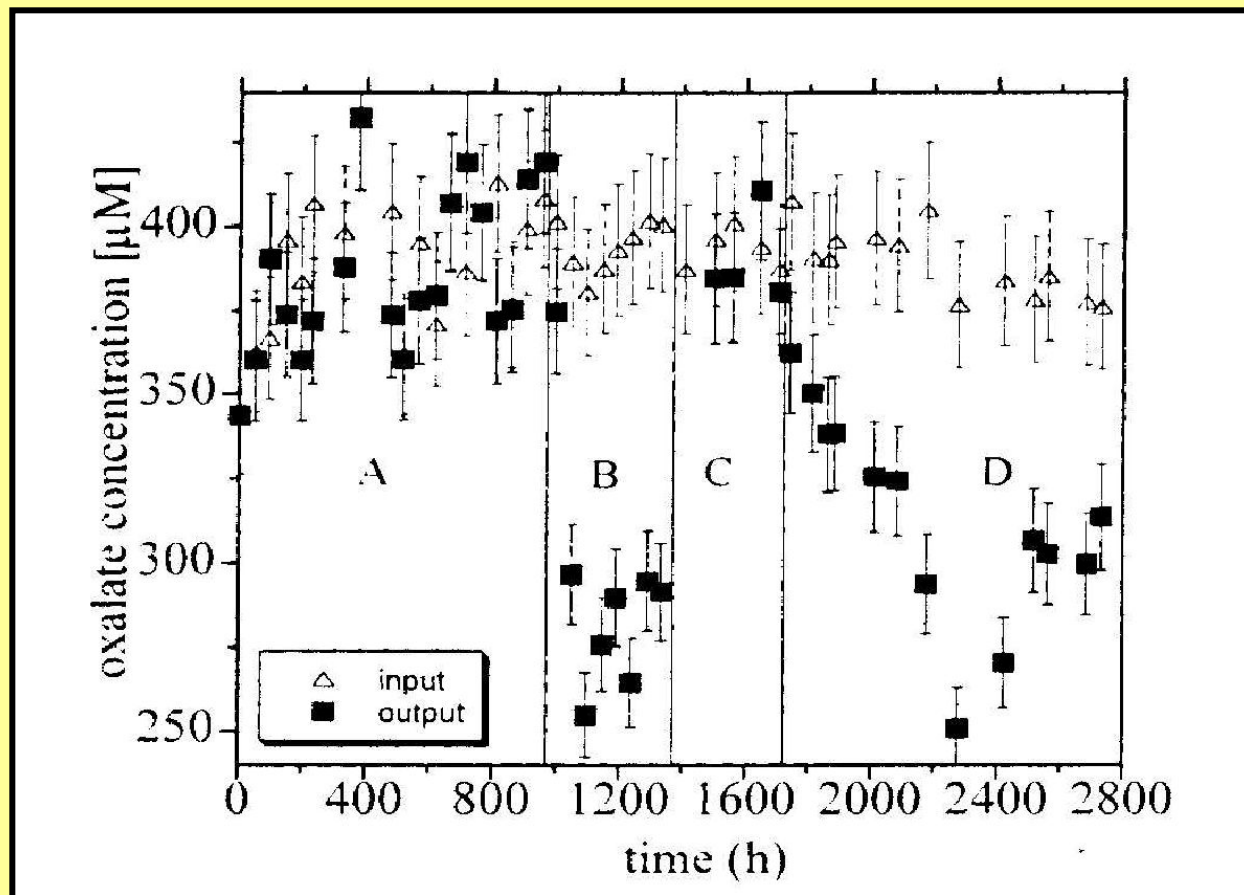


Значения d/n  
увеличились от **0,72**  
**нм** в исходном  
каолините до **1,0 нм**  
после интеркаляции  
диметил-  
формаимдом и до **1,4**  
нм при интеркаляции  
бензамидом

**Табл. 3.2. Концентрация оксалата в фильтрате и скорость разложения оксалата при разном количестве каолинита в системе (составлено по Ganor et al., 2001)**

<b>Вариант опыта</b>	<b>Количество каолинита в системе, г</b>	<b>Концентрация оксалата в фильтрате, <math>\mu\text{моль/л}</math></b>	<b>Скорость разложения оксалата, моль/с</b>
<b>1</b>	<b>0,1</b>	<b>361</b>	<b><math>2,28 \cdot 10^{-11}</math></b>
<b>2</b>	<b>0,06</b>	<b>347</b>	<b><math>3,31 \cdot 10^{-11}</math></b>
<b>3</b>	<b>0,30</b>	<b>289</b>	<b><math>6,89 \cdot 10^{-11}</math></b>
<b>4</b>	<b>0,40</b>	<b>238</b>	<b><math>9,90 \cdot 10^{-11}</math></b>
<b>5</b>	<b>1,0</b>	<b>66</b>	<b><math>2,16 \cdot 10^{-10}</math></b>

Рис. 3.10. Изменение концентрации оксалата в фильтрате при изменении условий проведения эксперимента: А – при 50<sup>0</sup>С без добавления антибиотиков; В – при 25<sup>0</sup>С без добавления антибиотиков, С – при 25<sup>0</sup>С с добавлением антибиотиков, D – при 25<sup>0</sup>С без добавления антибиотиков (составлено по Ganor et al., 2001)





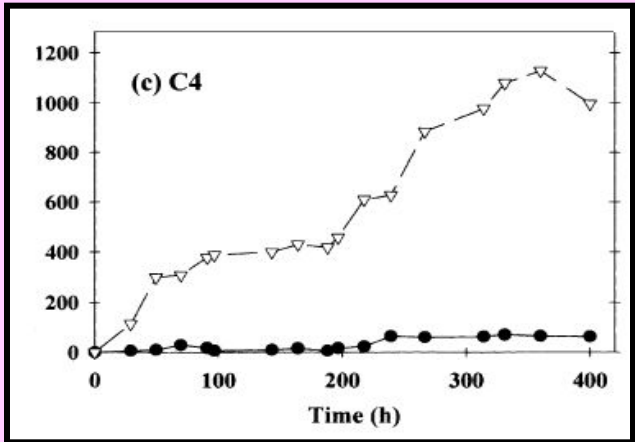
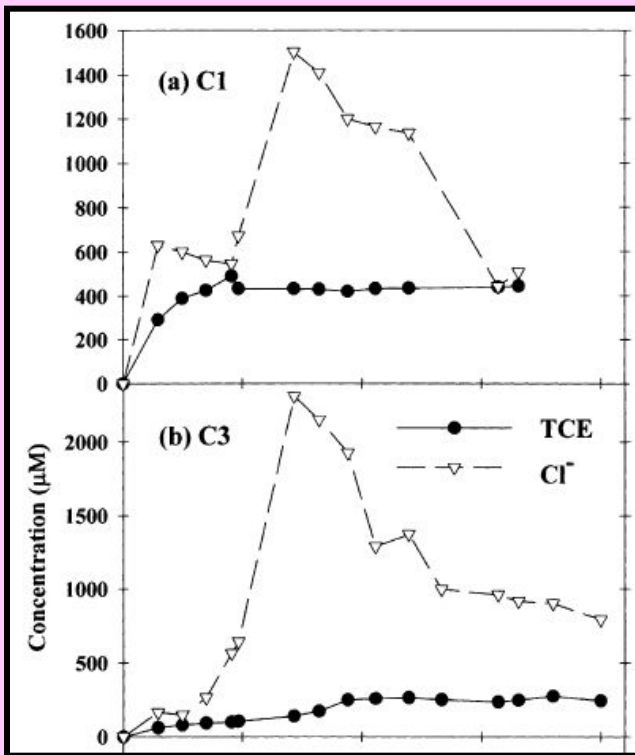
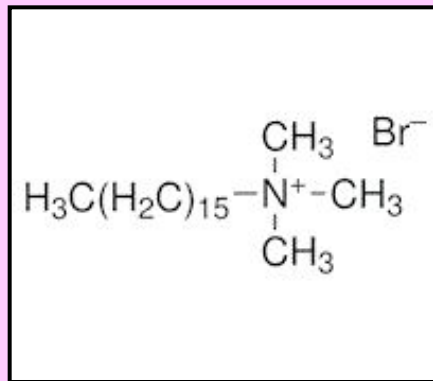
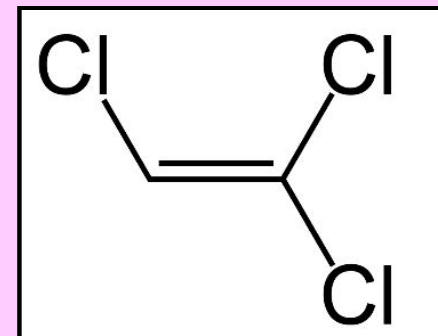
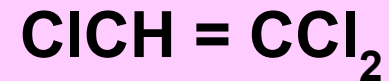


Рис. 3.11. Динамика концентрации трихлорэтилена (исходная конц. 760 мкмоль/л) и хлора в растворе на выходе из колонок в вариантах опыта: (а) песок + железные опилки; (b) песок + смесь модифицированного бентонита с железными опилками; (с) прослойка песка с модифицир. бентонитом + прослойка песка с железными опилками (составлено по Cho et al., 2005)

Механизм закрепления ТХЭ- гидрофобное взаимодействие с ГДА

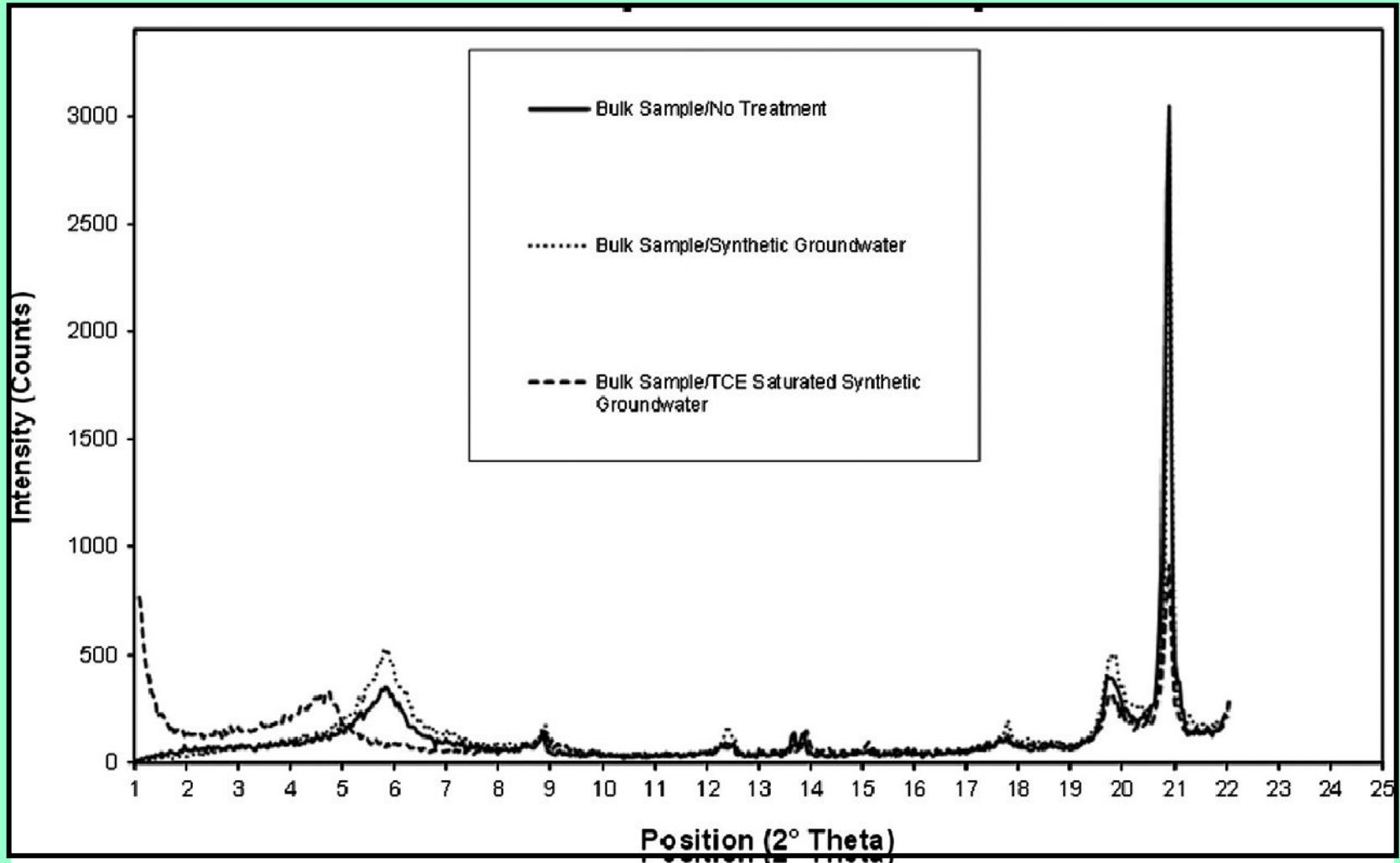


Гексадецилтриметиламмоний-бромид.  
Увеличение d/n от 1,2 до 2 нм

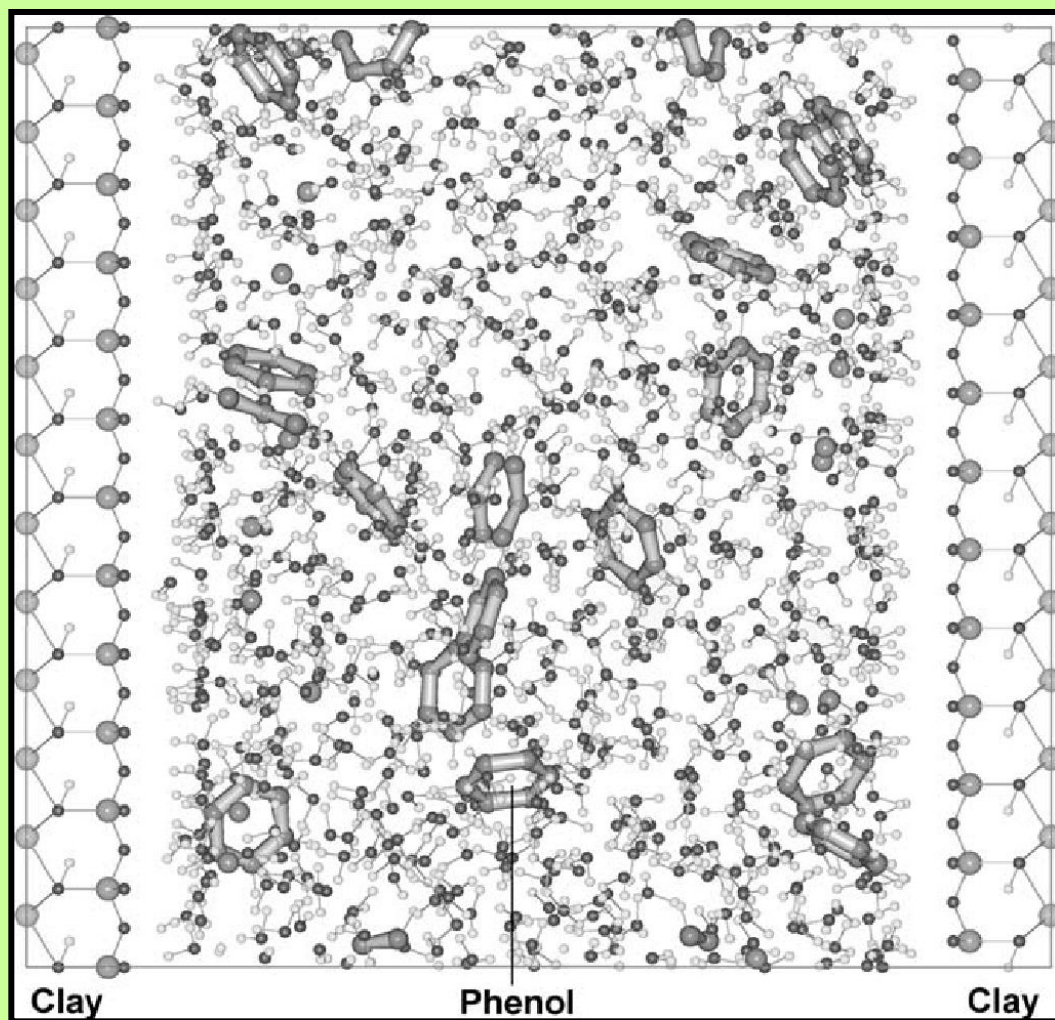


Трихлорэтилен

Рис. 3.12. Рентген-дифрактограммы исходных отложений, отложений после обработки модельными грунтовыми водами без трихлорэтилена и отложений после обработки модельными грунтовыми водами, насыщенными по трихлорэтилену (**1100 мг/л**) (составлено по Matthieu et al., 2013) (d/n увеличилось от 1,52 до 1,9 нм)



**Рис. 3.13. Схематическое изображение межслоевого пространства Na-монтмориллонита с гидратированными ионами  $\text{Na}^+$  и молекулами фенола (составлено по Lock & Skipper, 2007)**



При насыщении смектитов сильно гидратированными катионами, ( $\text{Na}^+$ ) в межслоевых пространствах между молекулами воды и ОН-группой фенолов формируются водородные связи и развиваются ион-дипольные и более прочных гидрофобные и гидрофильные взаимодействия с силоксановой поверхностью

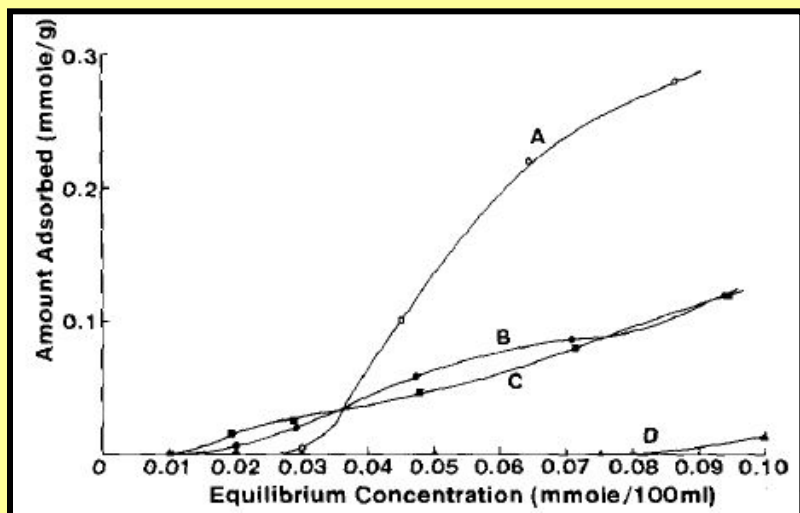
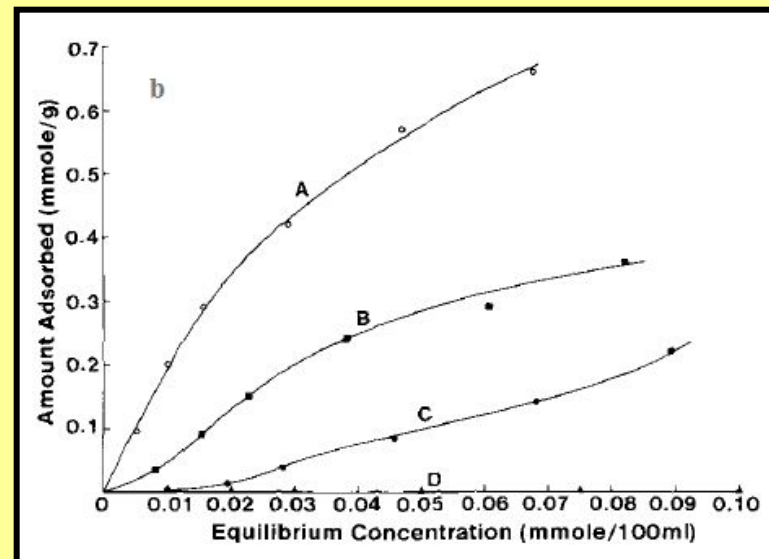
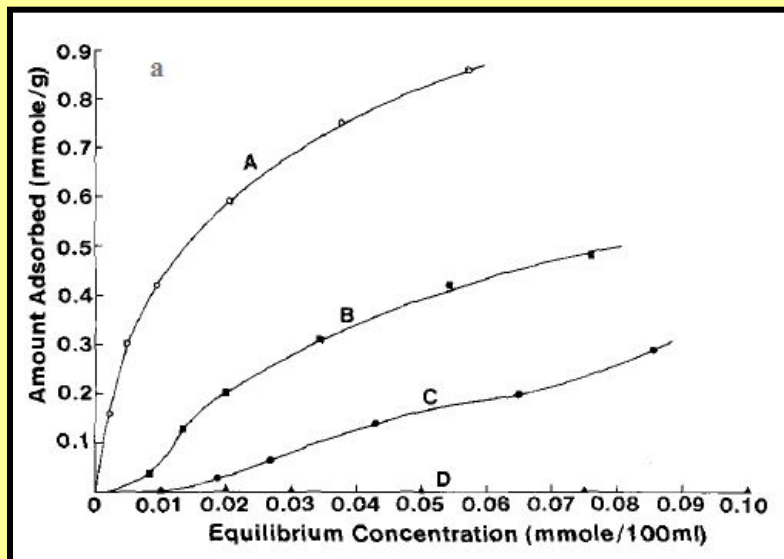
**Табл. 3.3. Аммонийные ионы, использованные в качестве модификаторов монтмориллонита (составлено по Mortland et al., 1986)**

Name	Abbreviation	Structure
Hexadecyltrimethylammonium	HDTMA <sup>+</sup>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \backslash \\ \text{CH}_3-\text{N}^+-\text{(CH}_2\text{)}_{15}\text{-CH}_3 \\ / \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Hexadecylpyridinium	HDPY <sup>+</sup>	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+-\text{(CH}_2\text{)}_{15}\text{-CH}_3$
Trimethylphenylammonium	TMPA <sup>+</sup>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \backslash \\ \text{CH}_3-\text{N}^+-\text{C}_6\text{H}_5 \\ / \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Tetramethylammonium	TMA <sup>+</sup>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \backslash \\ \text{CH}_3-\text{N}^+-\text{CH}_3 \\ / \\ \text{CH}_3 \end{array}$

**Табл. 3.4. Фенолы, с которыми проводили опыт, и их растворимость в воде (составлено по Mortland et a., 1986)**

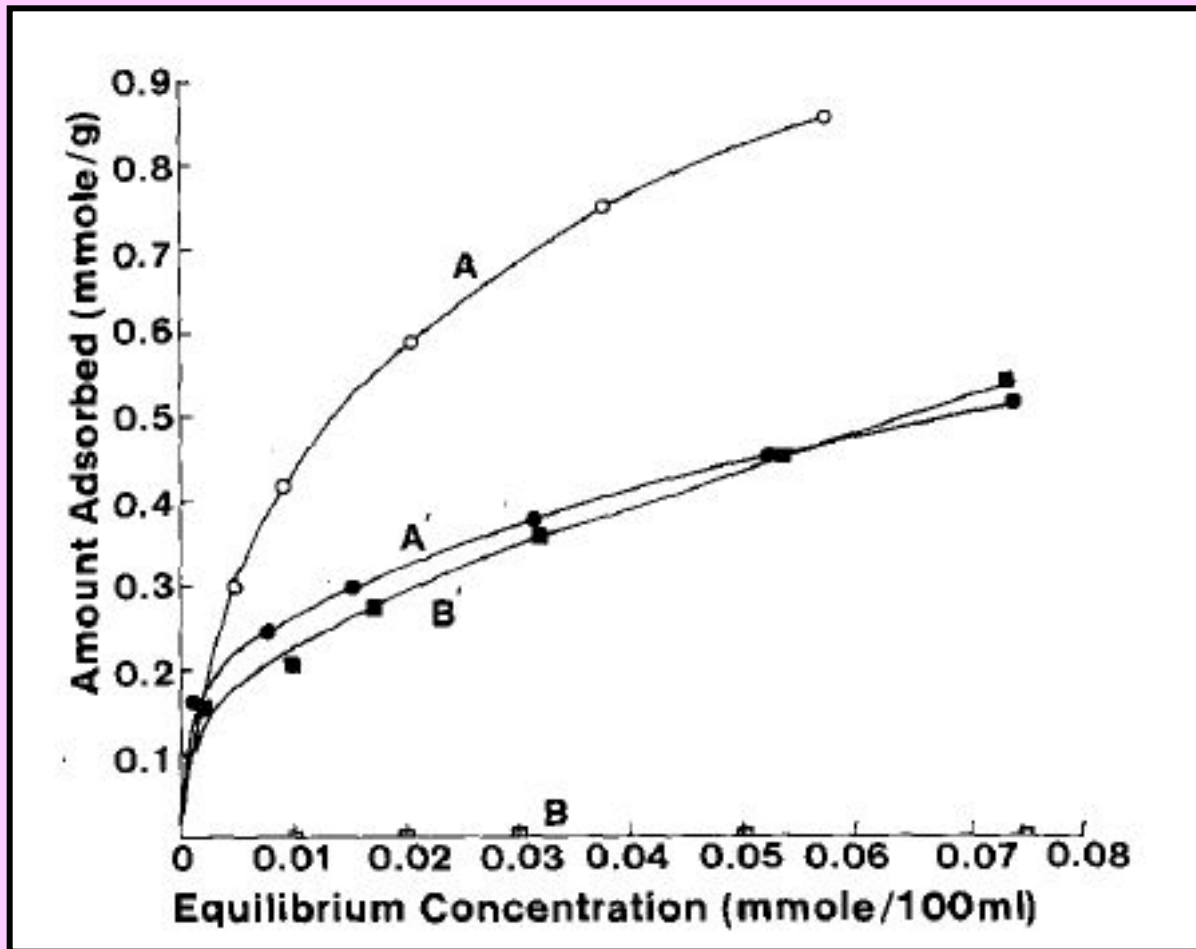
Соединение	Растворимость в воде, мг/кг
Фенол	$7,75 \cdot 10^4$
3-хлорофенол	$2,5 \cdot 10^4$
3,5-дихлорофенол	$4,5 \cdot 10^3$
3,4,5-трихлорофенол	не опр.
2,4,6-трихлорофенол	$0,8 \cdot 10^3$

**Рис. 3.14. Изотермы адсорбции фенолов с различной степенью замещения на СІ на НDTМА (а), НDPY (b)-сметтитах: А – 3,4,5 – трихлорофенол, В – 3,5-дихлорофенол, С – 3-хлорофенол, D – фенол**



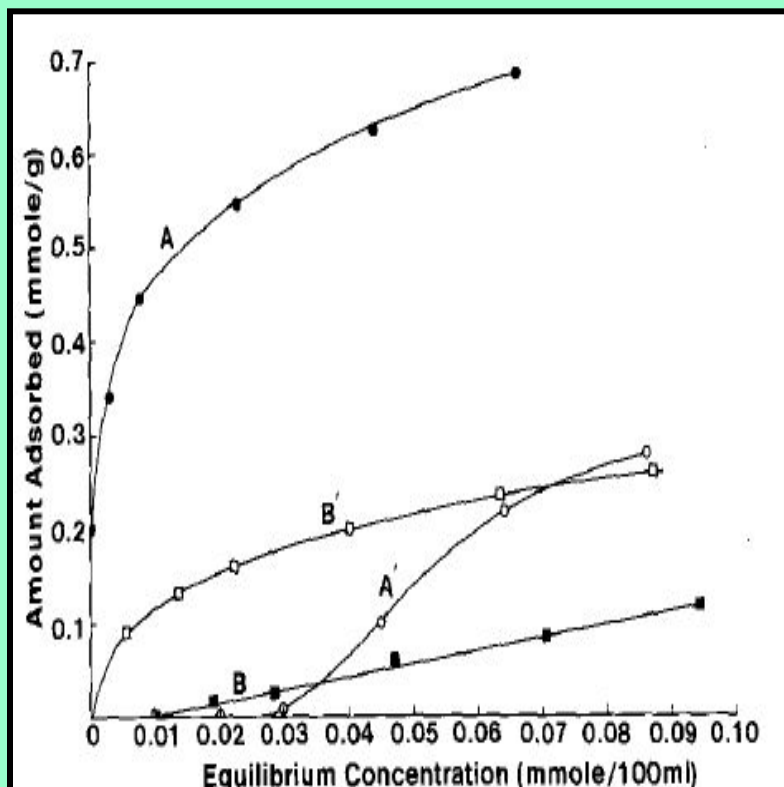
**Рис. 3.14а. Изотермы адсорбции фенолов с различной степенью замещения на СІ на ТМРА-сметтите: А – фенол, В – 3-хлорофенол, С – 3,4,5 – трихлорофенол, D – 3,5-дихлорофенол**

Рис. 3.15. Изотермы адсорбции на НДТМА-монтмориллоните 3,4,5-трихлорфенола из водного (кривая А) и гексанового растворов (кривая А') и фенола из водного (кривая В) и гексанового (кривая В') растворов (составлено по Mortland et al., 1986)





**Рис. 3.16. Изотермы адсорбции на ТМРА-монтмориллоните фенола из гексанового (А) и водного (А') растворов и три 3,4,5-хлорфенола из водного (В) и гексанового (В') растворов (составлено по Mortland et al., 1986)**



Когда адсорбция осуществляется из водного раствора, сила связи фенола с молекулами растворителя (воды) достаточно велика, и фенол не поглощается на гидрофобных  $\text{HDTMA}^+$ - и  $\text{HDPY}^+$  смектитах. При обработке  $\text{TMPA}^+$  и  $\text{TMA}^+$ , имеющими меньшие размеры, не вся поверхность смектитов покрывается молекулами модификатора, и оставшаяся часть поверхности минерала может проявлять гидрофильные свойства и соответственно обеспечивать развитие водородных связей с адсорбатом.

Рис. 3.17. Изотермы адсорбции фенола на ТМА-сметите из гексанового (кривая А) и водного (кривая А') растворов и 3,4,5-трихлорфенола гексанового (В) и водного (В') растворов (составлено по Mortland et al., 1986)

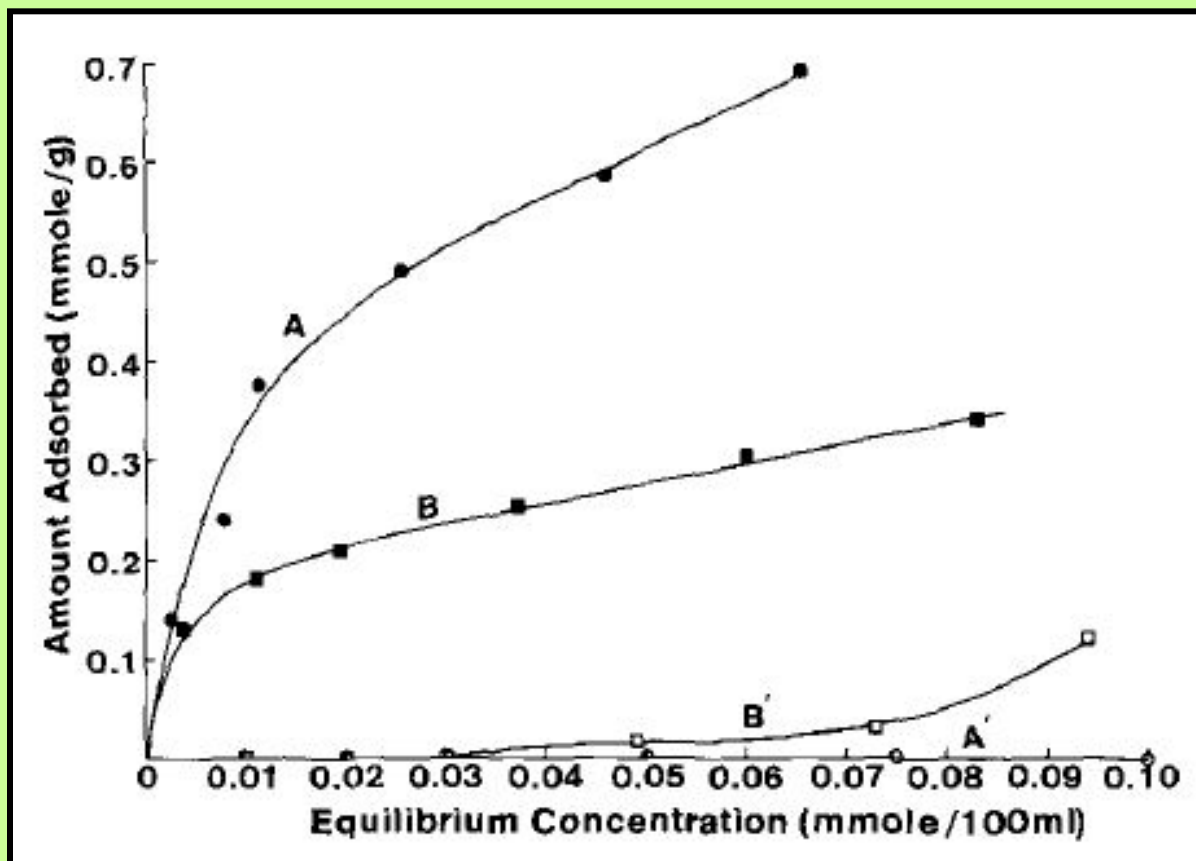
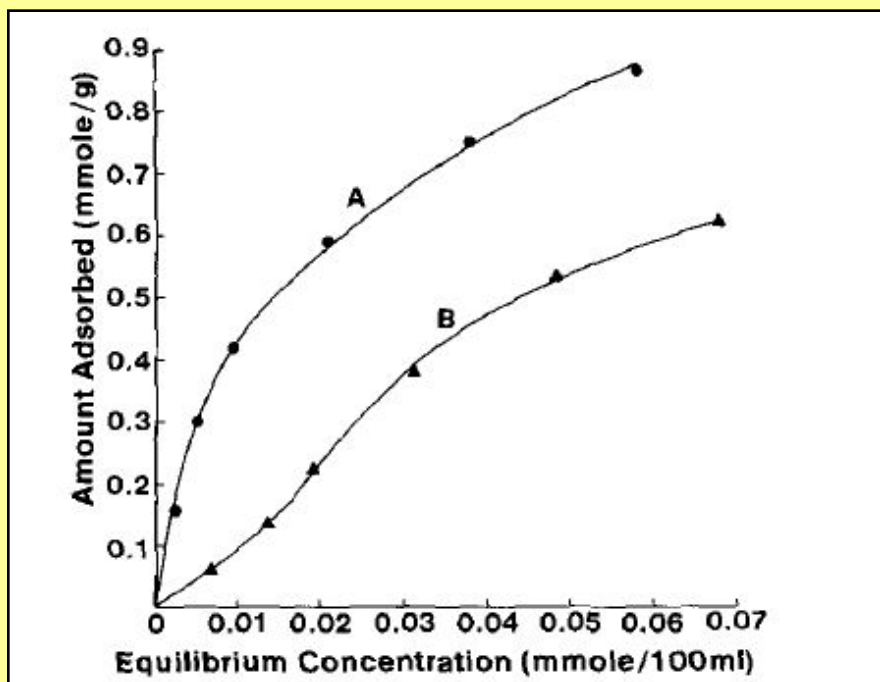


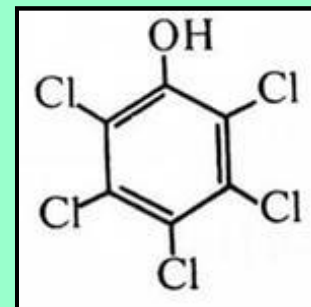
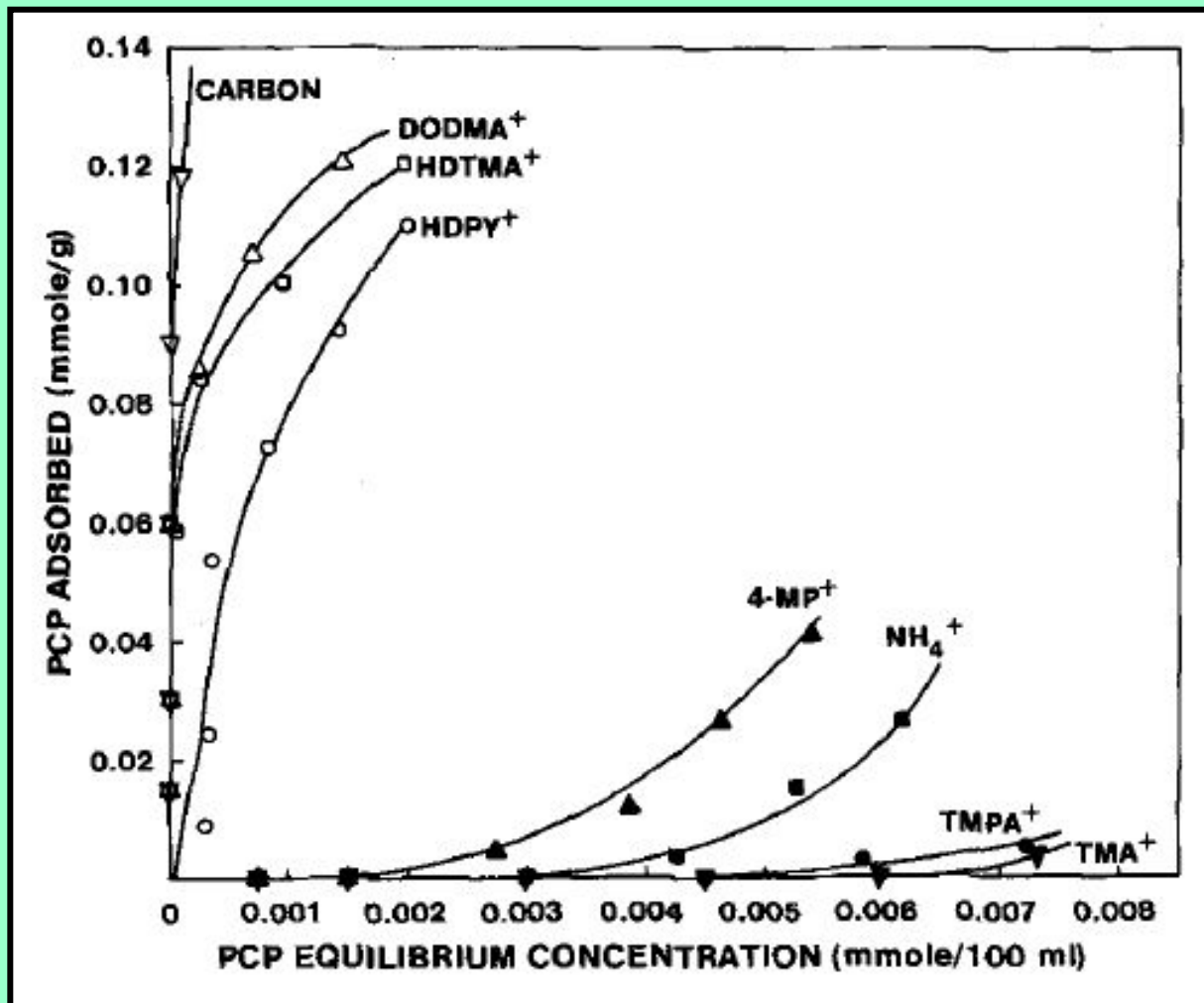
Рис. 3.18. Изотермы адсорбции на НДТМА-сметките из водного раствора 3,4,5-трихлорфенола (кривая А) и 2,4,6-трихлорфенола (кривая В) (составлено по Mortland et al., 1986)



**Табл. 3.5. Алкил-аммонийные ионы и другие реагенты, использованные для приготовления модифицированных смектитов (составлено по Boyd et al., 1988)**

Name	Abbreviation	Structure	Carbon (%) <sup>1</sup>
Diocetodecyldimethylammonium	DODMA <sup>+</sup>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{N}^+-\text{(CH}_2\text{)}_{17}\text{-CH}_3 \\   \\ \text{(CH}_2\text{)}_{17}\text{-CH}_3 \end{array}$	29.47
Hexadecyltrimethylammonium	HDTMA <sup>+</sup>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{N}^+-\text{(CH}_2\text{)}_{15}\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	17.32
Hexadecylpyridinium	HDPY <sup>+</sup>	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+-\text{(CH}_2\text{)}_{15}\text{-CH}_3$	n.d. <sup>2</sup>
Trimethylphenylammonium	TMPA <sup>+</sup>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{N}^+-\text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	6.68
Tetramethylammonium	TMA <sup>+</sup>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{N}^+-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	4.01
4-mercaptopyridinium	4-MP <sup>+</sup>	$\begin{array}{c} \text{SH} \\   \\ \text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+ \\   \\ \text{H} \end{array}$	n.d.
Ammonium	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{N}^+-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	n.d.

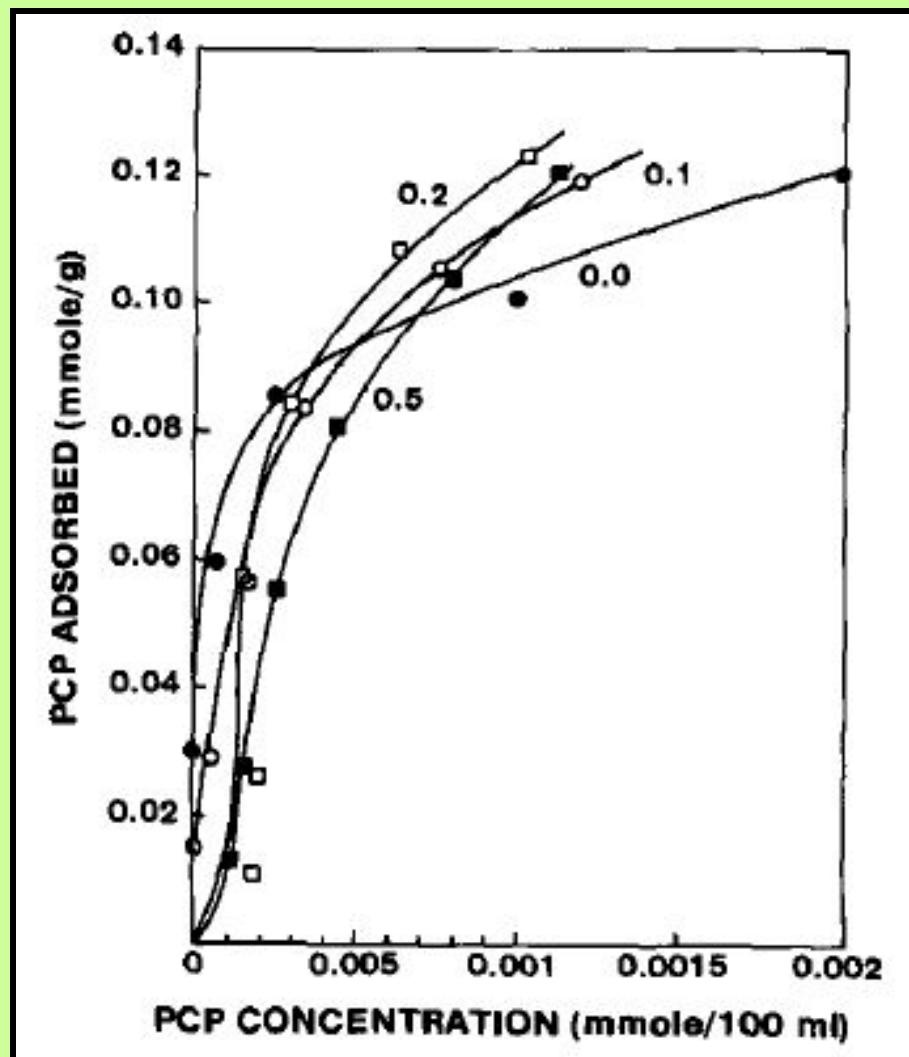
Рис. 3.19. Изотермы сорбции пентахлорфенола на угле и на модифицированных органо-сметкитах (составлено по Boyd et al., 1988)



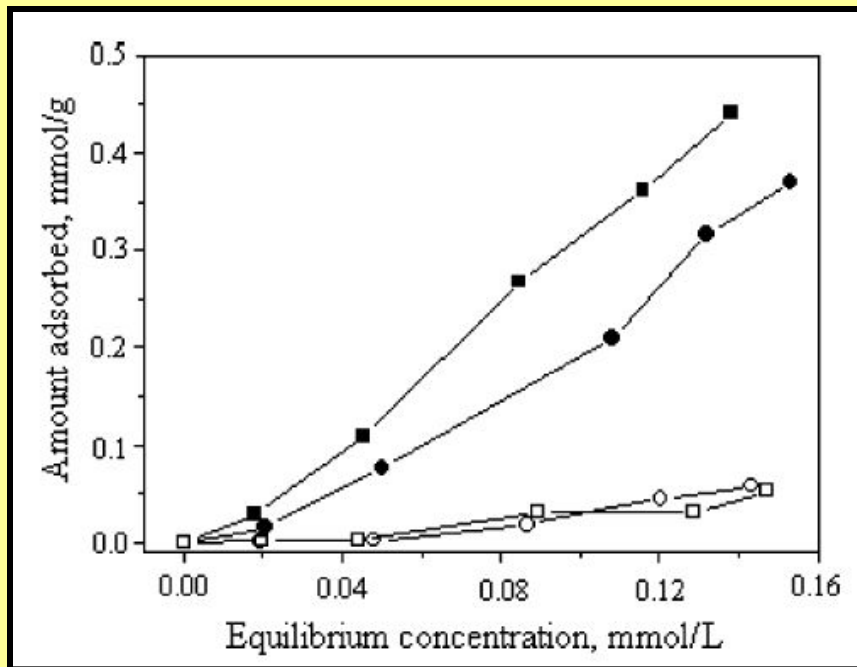
пентахлорфенол

Молекулярная масса  
266г

Рис. 3.20. Изотермы адсорбции пентахлорфенола НДТМА-сметитом в присутствии в растворе 3,4,5-трихлорофенола в различных концентрациях (составлено по Boyd et al., 1988)



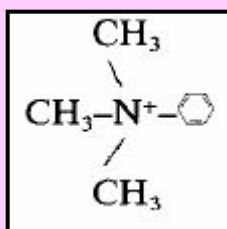
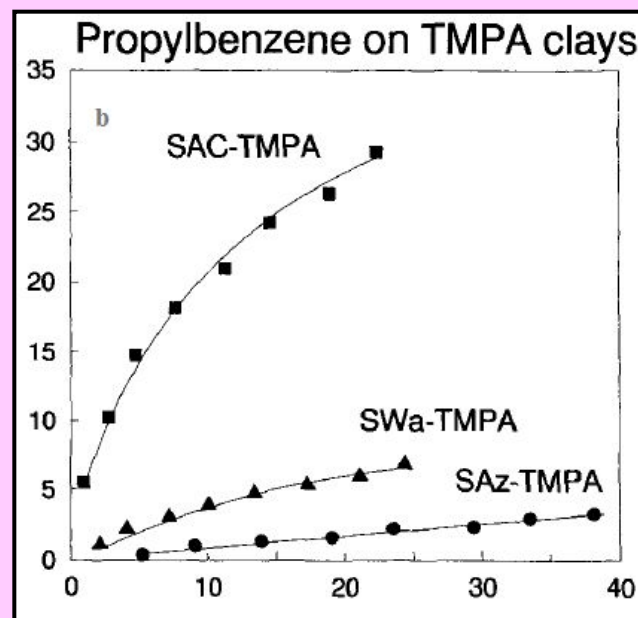
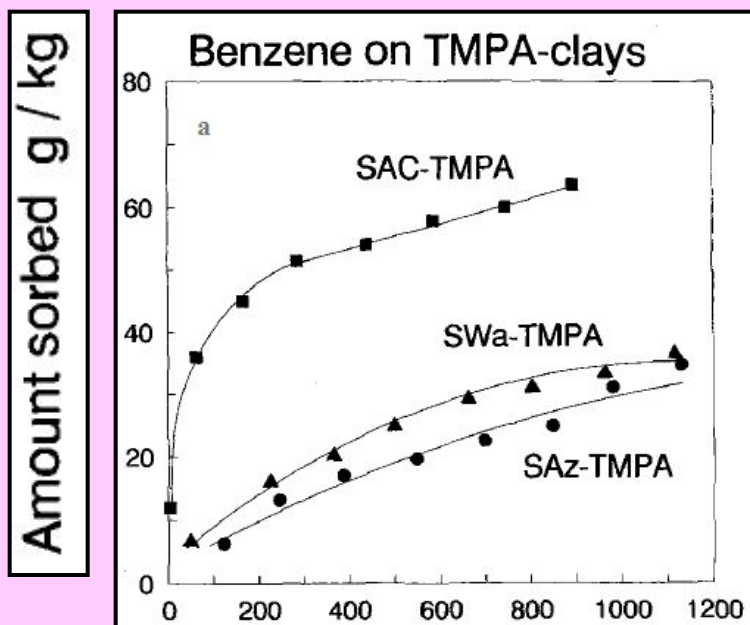
**Рис. 3.21. Изотермы сорбции фенола НДТМА-модифицированными (●, ■) и немодифицированными (○, □) бентонитом (○, ●) и вермикулитом (□, ■) (составлено по Froehner et al., 2009)**



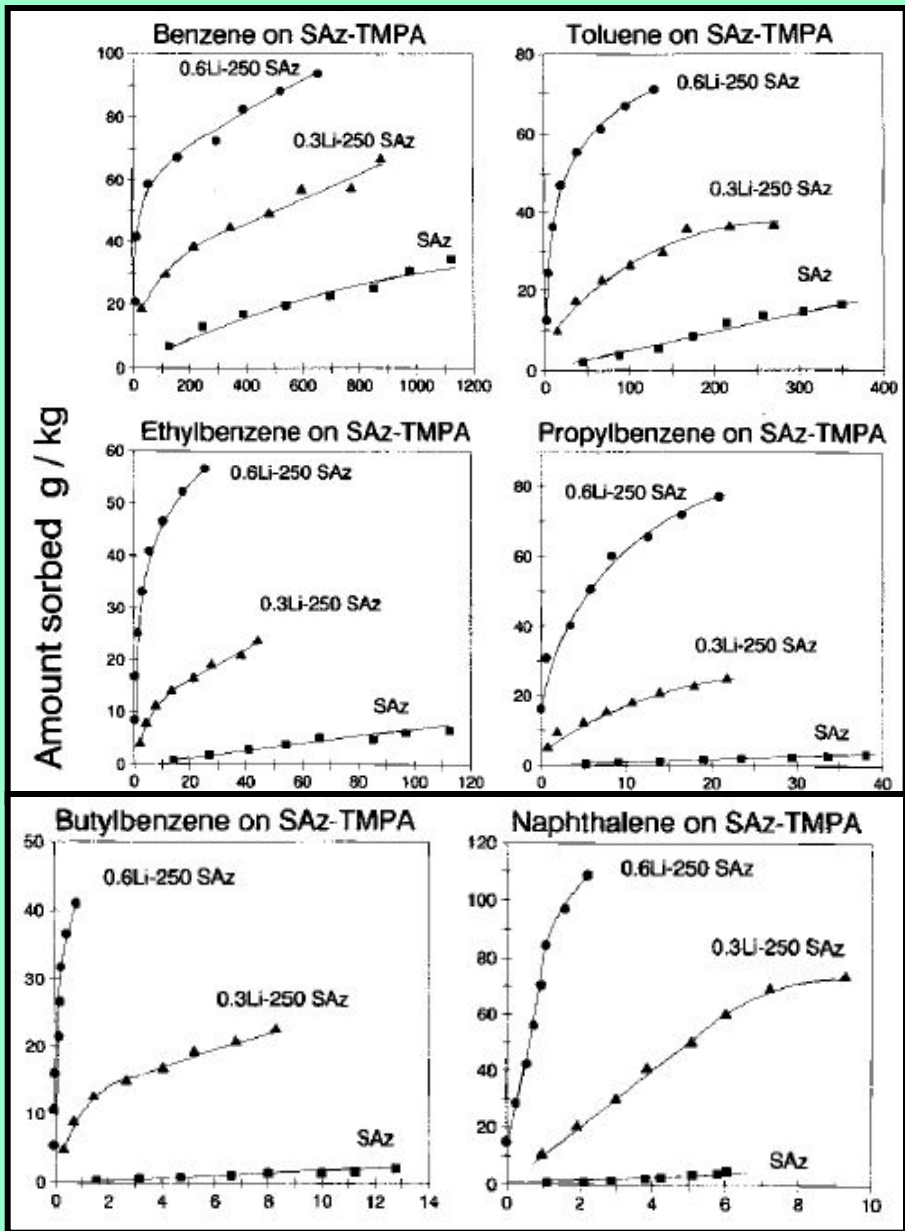
При равных концентрациях фенола в равновесном растворе модифицированные НДТМА+ оба минерала поглощают на порядок больше фенола, чем при отсутствии модификации, причем вермикулит поглощает больше фенола по сравнению с бентонитом. Изотермы удовлетворительно описываются уравнением Фрейндлиха. Основным механизмом закрепления фенола на модифицированных минералах признаются гидрофобные взаимодействия.



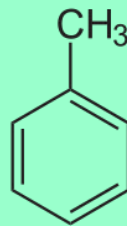
**Рис. 3.22. Изотермы сорбции бензола (а) и пропилбензола (b) на монтмориллоните с разной величиной заряда: 90, 100 и 130 ммоль/100г для образцов SAC-TMPA, SWa-TMPA и SAz-TMPA соответственно (составлено по Jaynes, Boyd, 1991)**



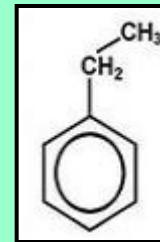
**TMPA - триметилфениламмоний**



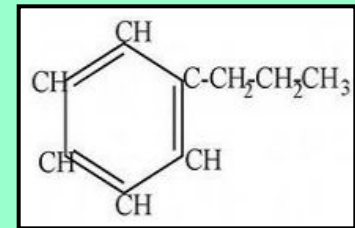
**Рис. 3.23. Изотермы сорбции бензола, толуола, этилбензола, пропил-бензола, бутилбензола и нафталина на модифицир. монтмориллоните SAz-TMPA в исходном состоянии и после искусственного снижения заряда (составлено по Jaynes, Boyd, 1991)**



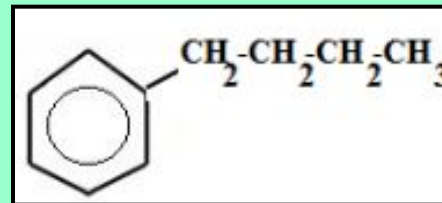
толуол



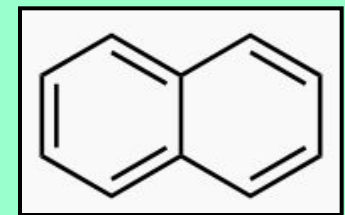
этилбензол



пропилбензол

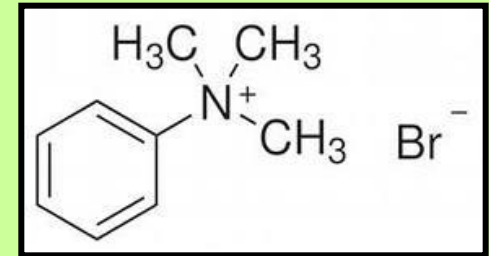
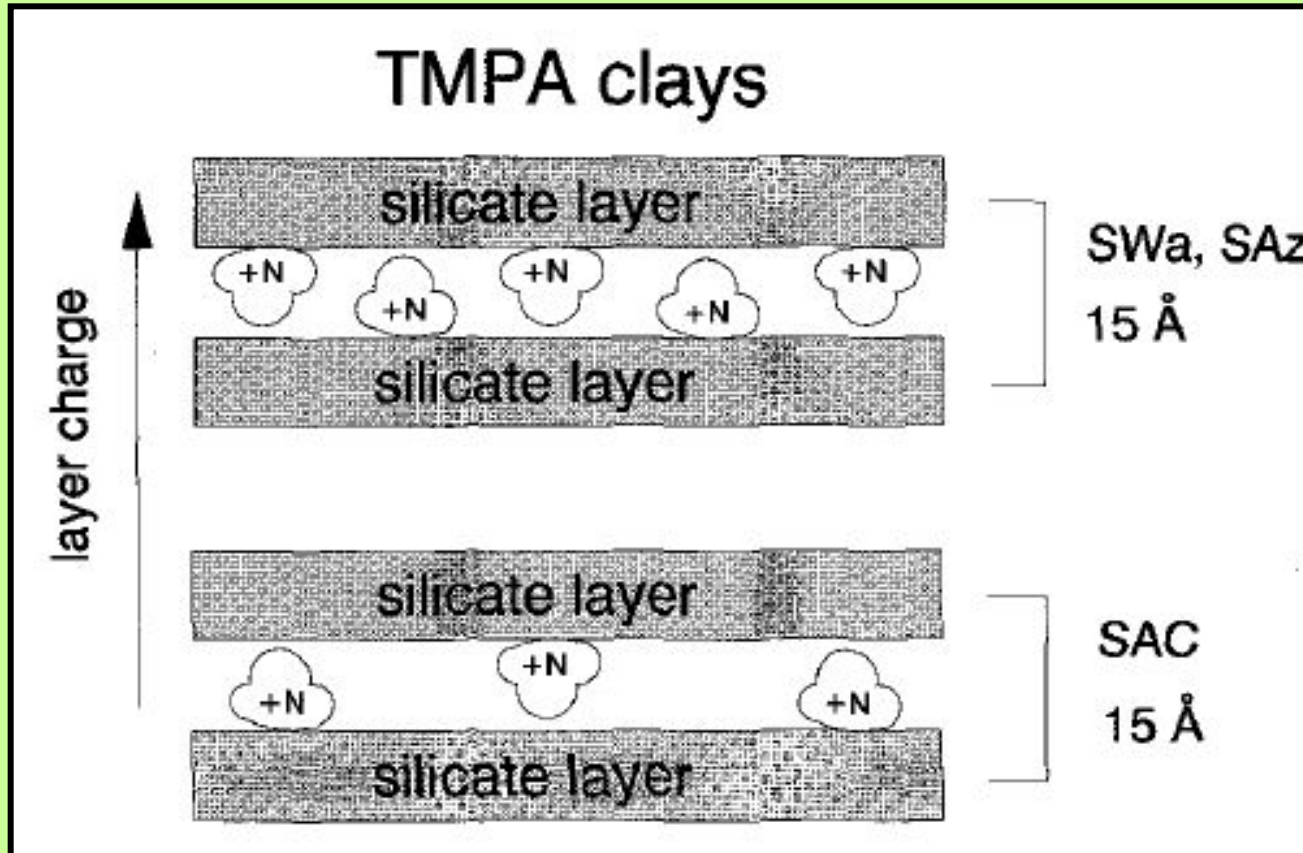


бутилбензол



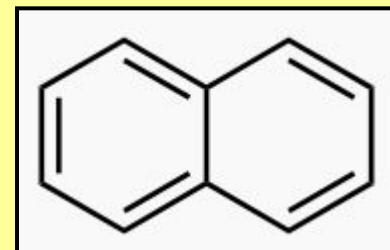
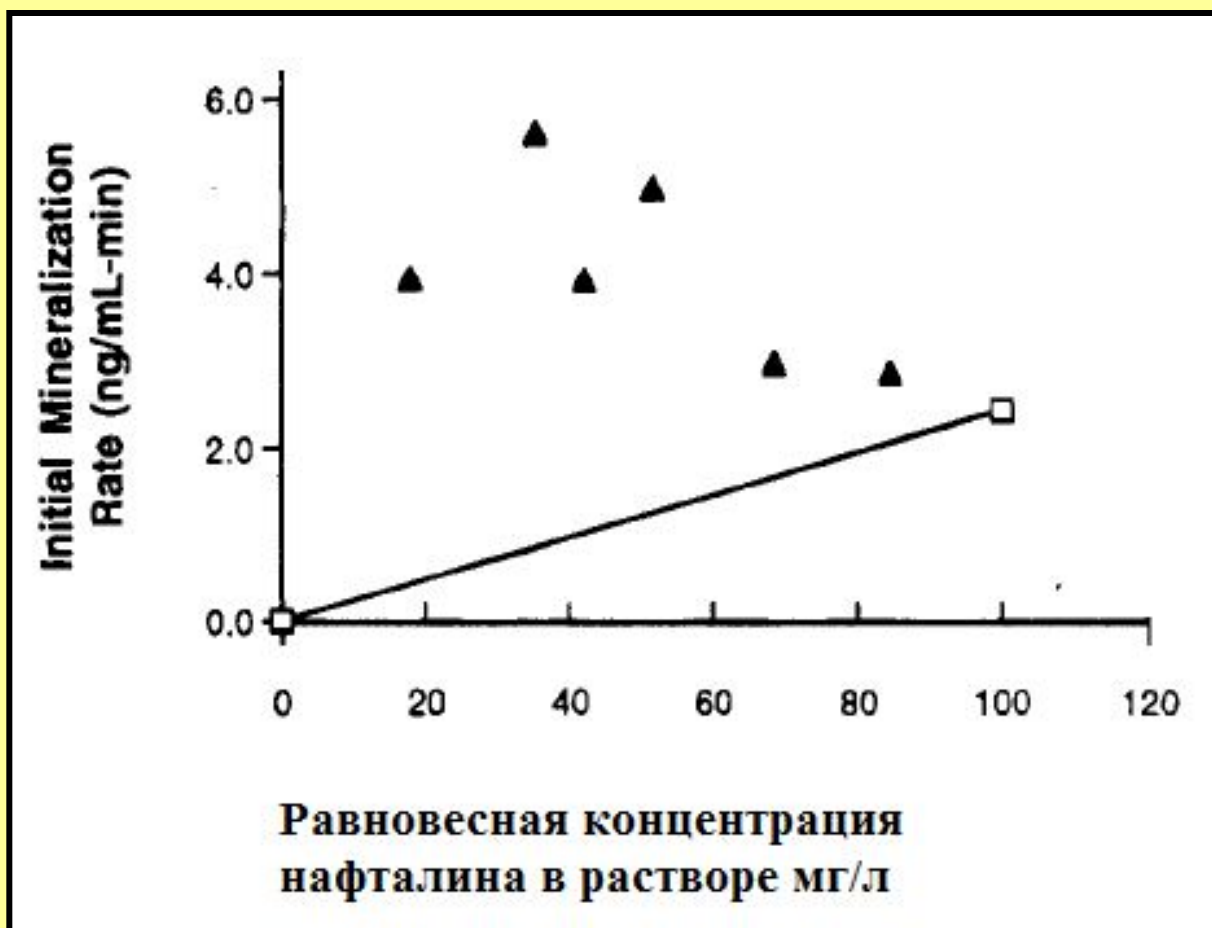
нафталин

Рис. 3.24. Схематическое изображение катионов триметилфениламмония в межpacketных промежутках модифицированного монтмориллонита (составлено по Jaunes, Boyd, 1991)



Роль ионов ТМПА<sup>+</sup> как модификатора заключается, прежде всего, в расширении межслоевых промежутков, в которые входят молекулы углеводородов.

Рис. 3.25. Скорость минерализации нафталина при его разных концентрациях в растворе в опыте с *Pseudomonas putida* strain 17484 в варианте с сорбцией нафталина на HDTMA-сметките (▲); прямая линия (□) – скорость минерализации, рассчитанная по модели, исходя из присутствия нафталина только в растворе (составлено по Crocker et al., 1995)



Нафталин  
(непредельный  
карбоцикли-  
ческий  
углеводород)

Рис. 3.26. Скорость минерализации нафталина при его разных концентрациях в растворе в опыте с *Alcaligenes* sp. (strain NP-Alk) в варианте с сорбцией нафталина на HDTMA-сметките (▲); прямая линия (□) – скорость минерализации, рассчитанная по модели, исходя из присутствия нафталина только в растворе (составлено по Crocker et al., 1995)

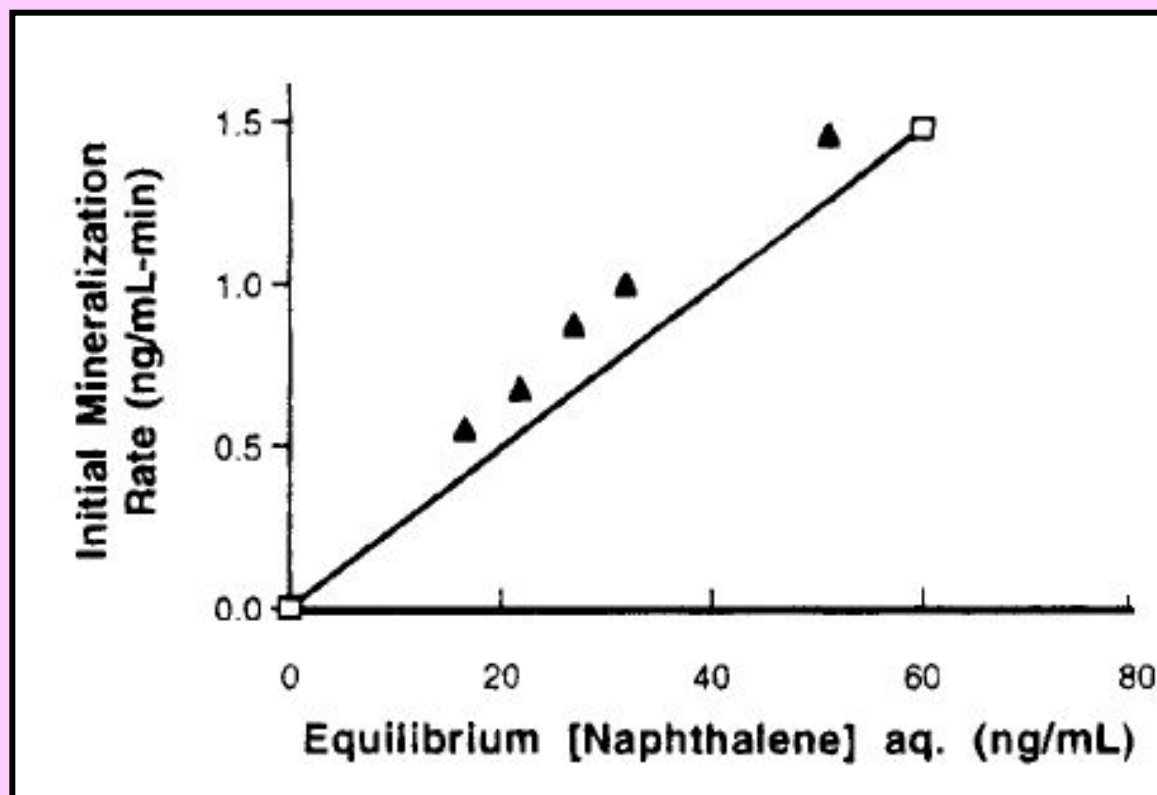
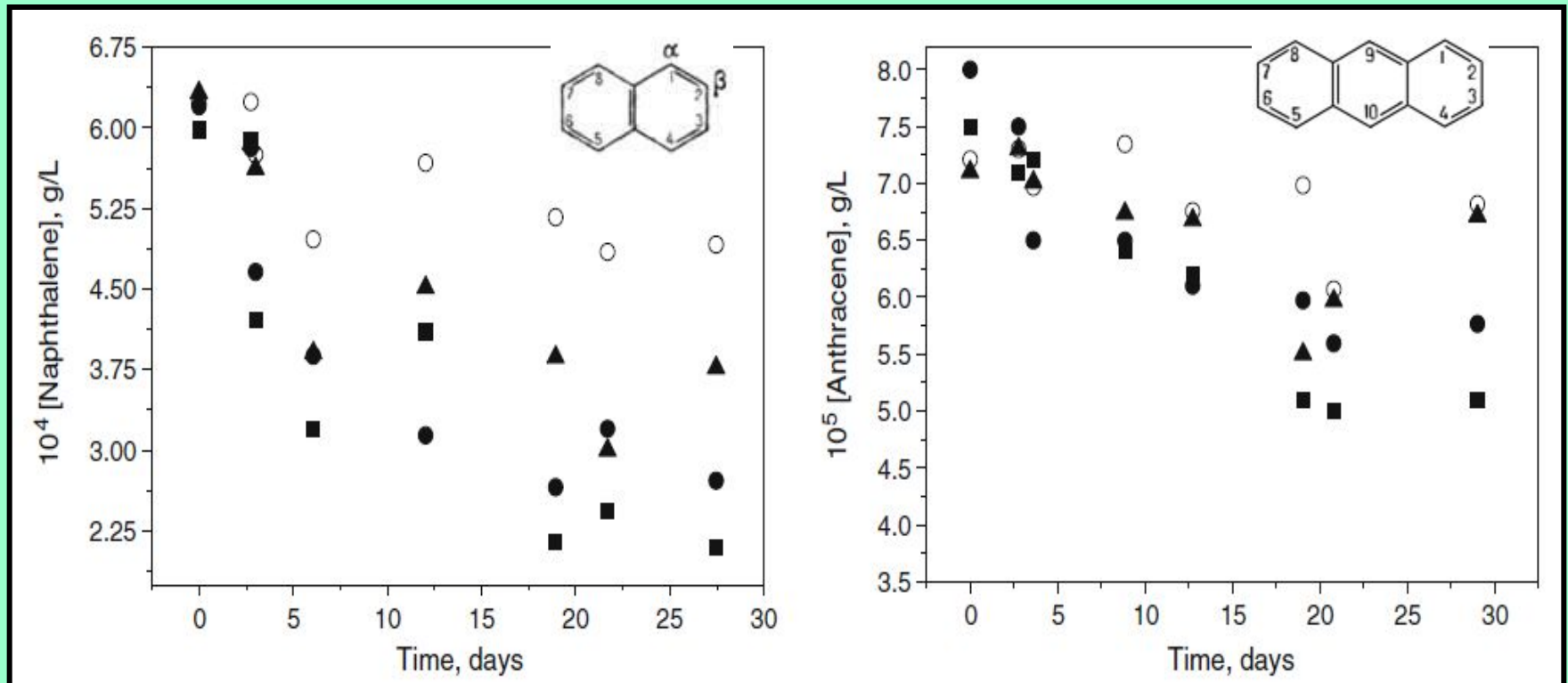
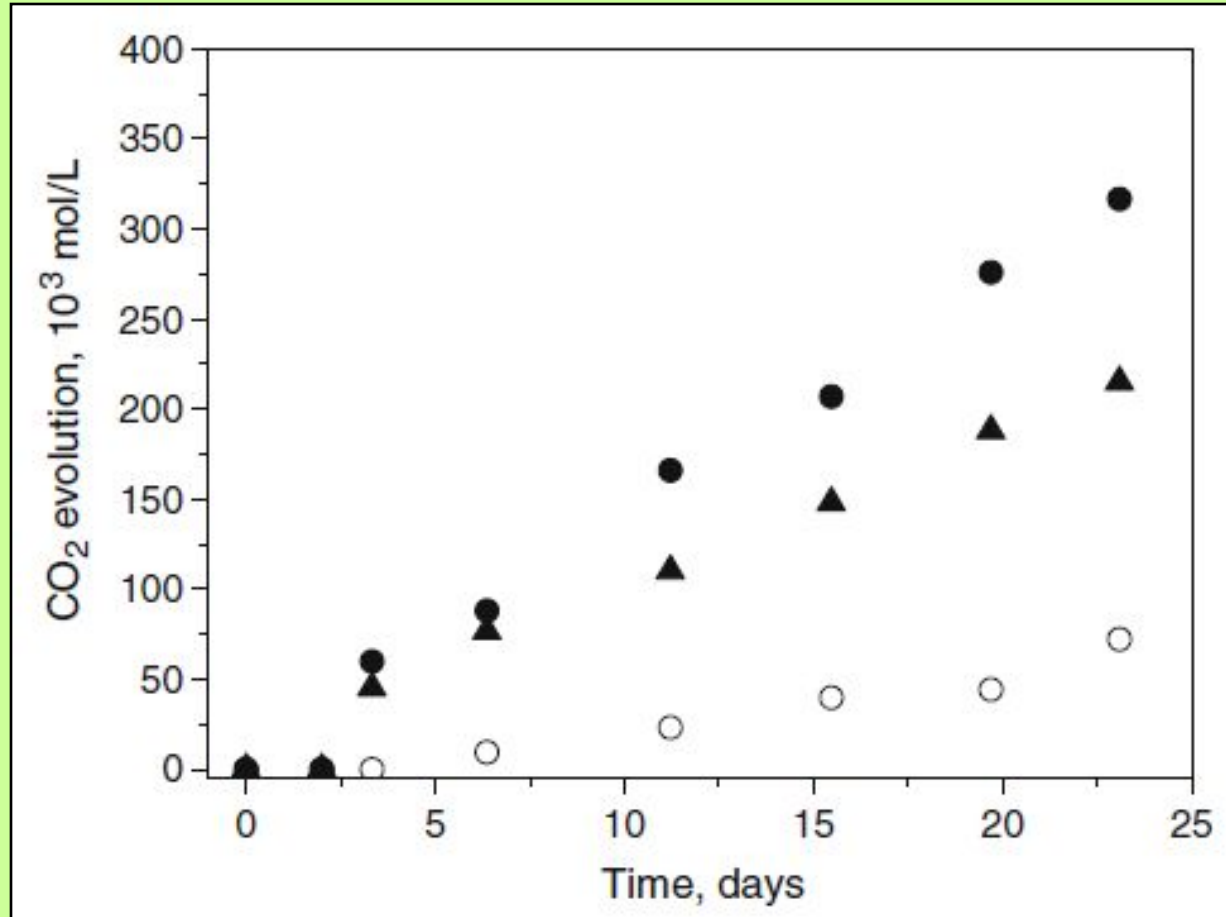


Рис. 3.27. Изменение содержания нафталина (а) и антрацена (b) в дихлорметановой вытяжке из загрязненной почвы в вариантах опыта: без вермикулита (○), и 2%, 5 и 15% НДТМА-вермикулита – ▲, ● и ■ соответственно (составлено по Froehner et al., 2009)



**Рис. 3.28. Динамика продуцирования  $\text{CO}_2$  в вариантах опыта: без вермикулита ( $\circ$ ), 5% ( $\blacktriangle$ ) и 15% ( $\bullet$ ) НДТМА-вермикулита (составлено по Froehner et al., 2009)**





**Табл.. 3.6. Характеристики смектита в исходном состоянии и после насыщения алкил-аммонийными ионами и значения  $K_d$  (составлено по Zhu, Su, 2002)**

<b>Образец</b>	<b>d/n, нм</b>	<b>C орг.,%</b>	<b>N<sub>2</sub> УП, м<sup>2</sup>/г</b>	<b>Объем микропор, мл/г</b>	<b>Значения <math>K_d</math> при 25<sup>0</sup>С, см<sup>3</sup>/г</b>
<b>Исход.</b>	<b>1,227</b>	<b>0,06</b>	<b>29,42</b>	<b>67,5</b>	<b>34</b>
<b>20 СТМА</b>	<b>1,348</b>	<b>2,58</b>	<b>6,87</b>	<b>15,3</b>	<b>48</b>
<b>40 СТМА</b>	<b>1,347</b>	<b>5,54</b>	<b>не опр</b>	<b>не опр.</b>	<b>112</b>
<b>60 СТМА</b>	<b>1,745</b>	<b>7,70</b>	<b>не опр.</b>	<b>не опр.</b>	<b>не опр.</b>
<b>80 СТМА</b>	<b>1,791</b>	<b>10,04</b>	<b>3,75</b>	<b>7,6</b>	<b>270</b>
<b>100 СТМА</b>	<b>1,898</b>	<b>11,47</b>	<b>1,60</b>	<b>3,7</b>	<b>не опр.</b>
<b>120 СТМА</b>	<b>1,986</b>	<b>12,14</b>	<b>не опр.</b>	<b>не опр</b>	<b>не опр.</b>





## Табл. 3.7. Свойства адсорбентов (составлено по Zhu et al., 2005)

СТАВ-РСН, РНР-СТМАВ-РСН, СРС-РСН, РНР-СРС-РСН – синтетические пористые сорбенты на базе модифицированного бентонита, АС – активированный уголь. Технология изготовления пористых сорбентов включает обработку СТМА-бентонита кремний-органическими соединениями и додециламином и прокаливанию при 550<sup>0</sup>

Адсорбент	УП м <sup>2</sup> /г	Средний диаметр пор, нм	Объем микропо р, см <sup>3</sup> /г
Смектит	60,9	7,73	0,12
СТМА-смектит	3,7	5,54	0,006
СТМА-РСН	690,4	2,41	0,27
РНР-СТМАВ-РС Н	661,5	2,41	0,25
СР-РСН	525,4	3,16	0,30
РНР-СР-РСН	506,3	3,16	0,30
АС	731,4	1,27	0,23

Рис. 3.30. Изотермы сорбции паров бензола (А) и  $\text{CCl}_4$  (В) на различных сорбентах (составлено по Zhu et al., 2005)

Синтетические сорбенты поглощают значительно больше паров бензола и  $\text{CCl}_4$ , чем исходный бентонит и активированный уголь

Изотермы имеют S-форму благодаря многослойной адсорбции

