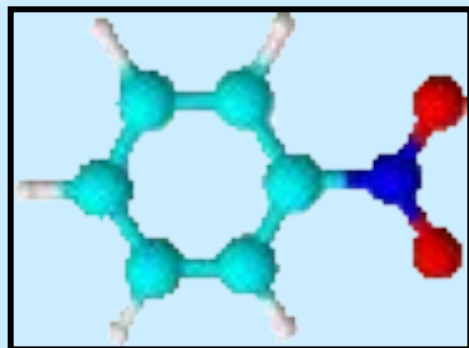
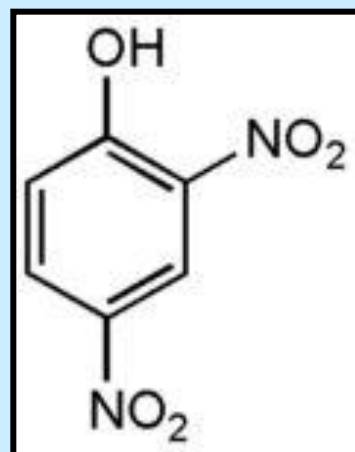
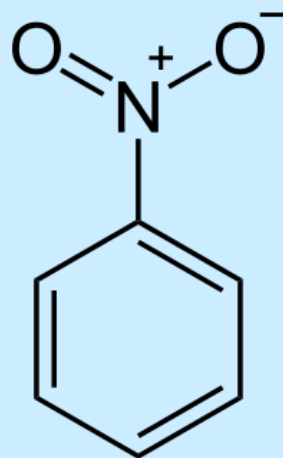


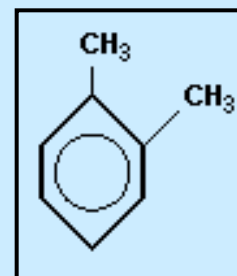
Ароматические соединения (арены) — циклические органические соединения, которые имеют в своём составе ароматическую систему связей. Они могут иметь насыщенные или ненасыщенные боковые цепи. К наиболее важным ароматическим углеводородам относятся бензол C_6H_6 и его гомологи: толуол $C_6H_5CH_3$, ксилол $C_6H_4(CH_3)_2$ 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

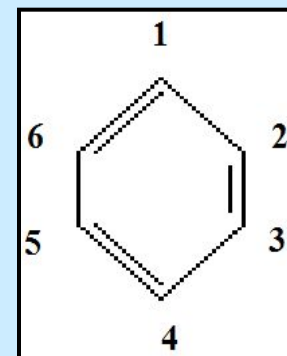


Рис. 3.1. Изотермы адсорбции нитроароматических соединений моно-формами каолинита: (а) 1,4-динитробензол и 5-метил-2-нитрофенол, каолинит в Cs-форме; на врезке – начало изотермы при низких равновесных концентрация адсорбата, pH 4; (b) 6-метил-2,4-динитрофенол, каолинит в K- и Cs-формах, pH 3 (составлено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

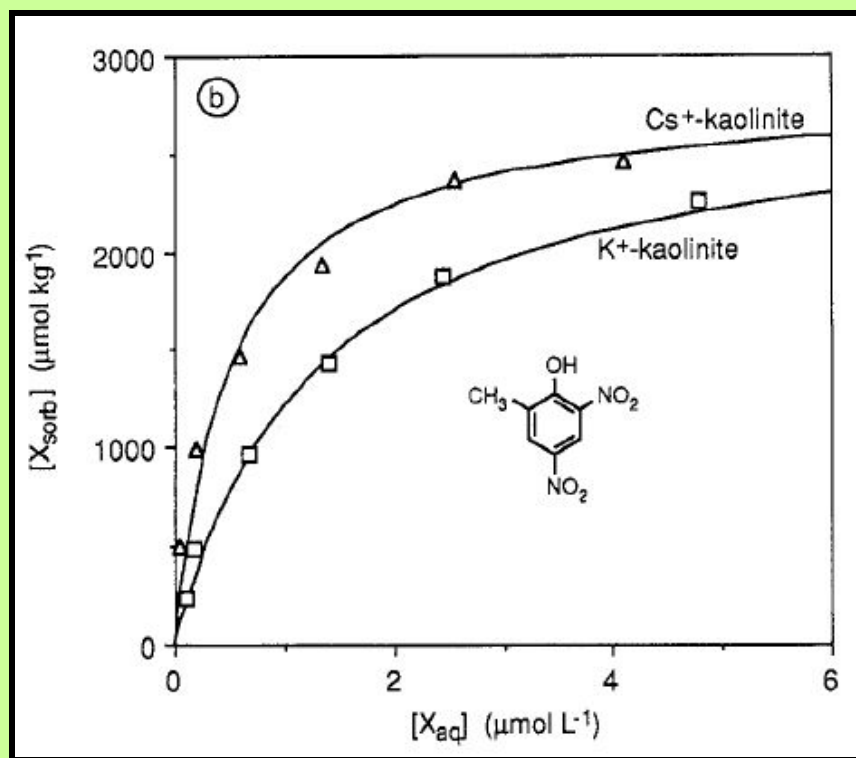
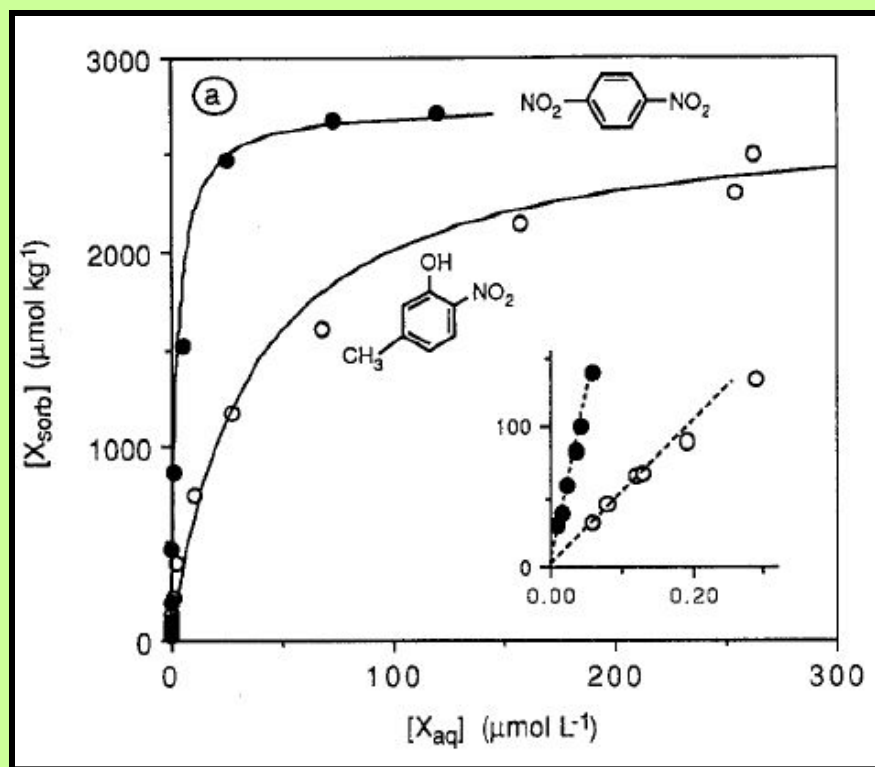
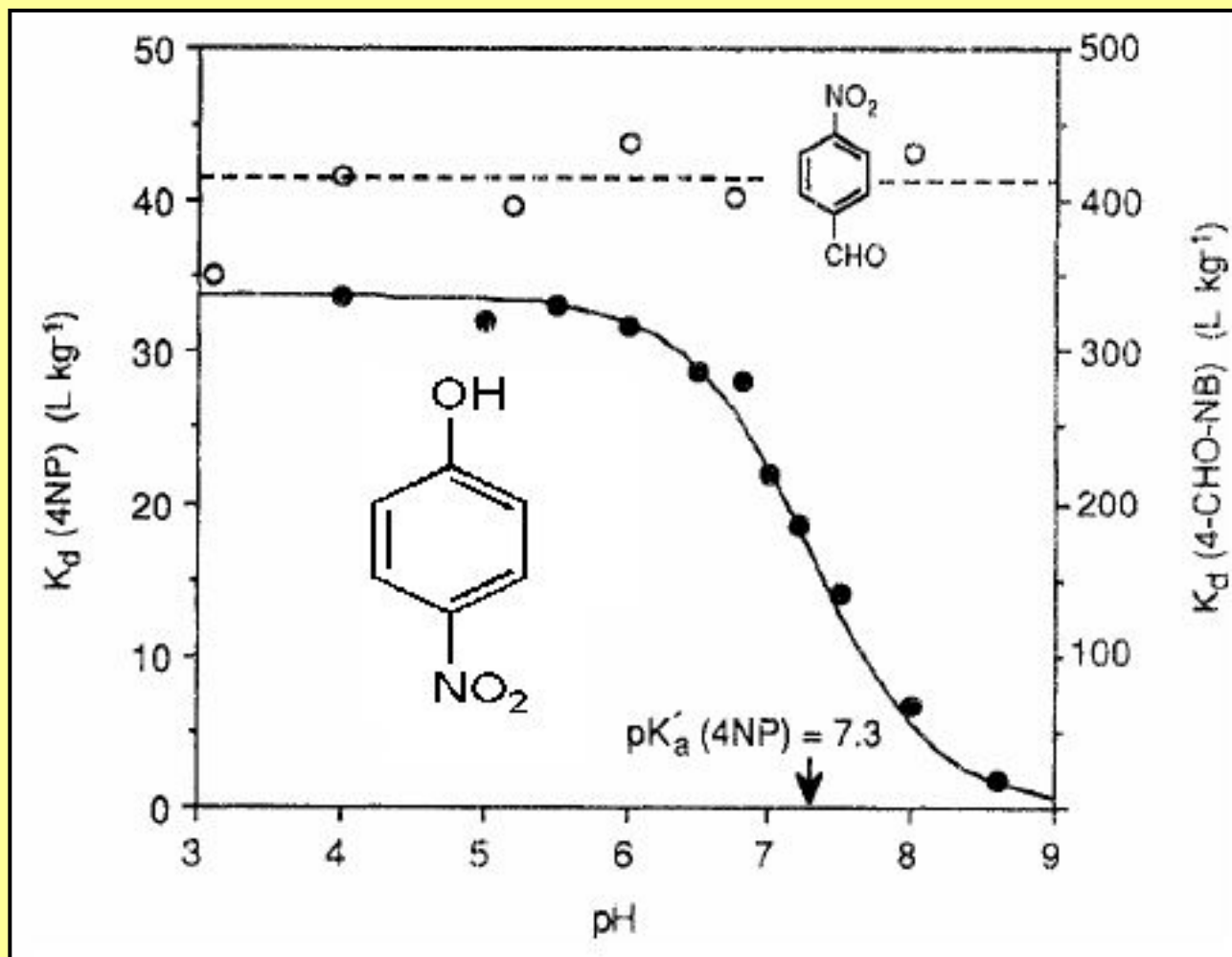


Рис. 3.2. Зависимость коэффициента распределения от pH для 4-СНО-нитробензола и 4-нитрофенола при их сорбции на каолините в Cs-форме (составлено по Hederlein and Schwarzenbach, 1993)



При $pH > 7,3$ при диссоциации

4- NO_2 нитрофенола образуется нитрофенолят, имеющий (-) заряд, и сорбция прекращается.

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

СНО
альдегидная группа

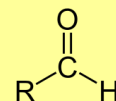
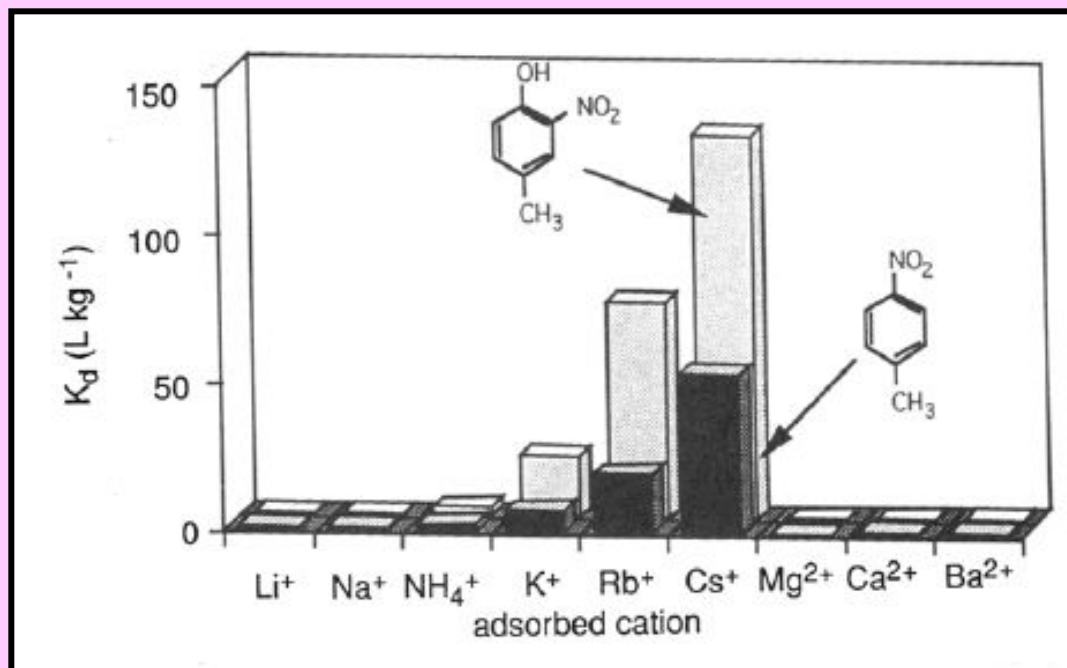


Рис. 3.3. Сравнение значений коэффициента распределения для 4-метил-2нитрофенола и 4-метил-нитротолуола при их адсорбции на каолините, насыщенном разными катионами (составлено по Hederlein and Schwarzenbach, 1993).



В отдельном опыте было показано, что НАС в большом количестве адсорбируются на аморфной SiO_2 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 SiO₂ и песка (составлено по Hederlein and Schwarzenbach, 1993)

K_{ow} – мера гидрофобности

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

**Октанол
(октиловый
спирт)
C₈H₁₇OH**

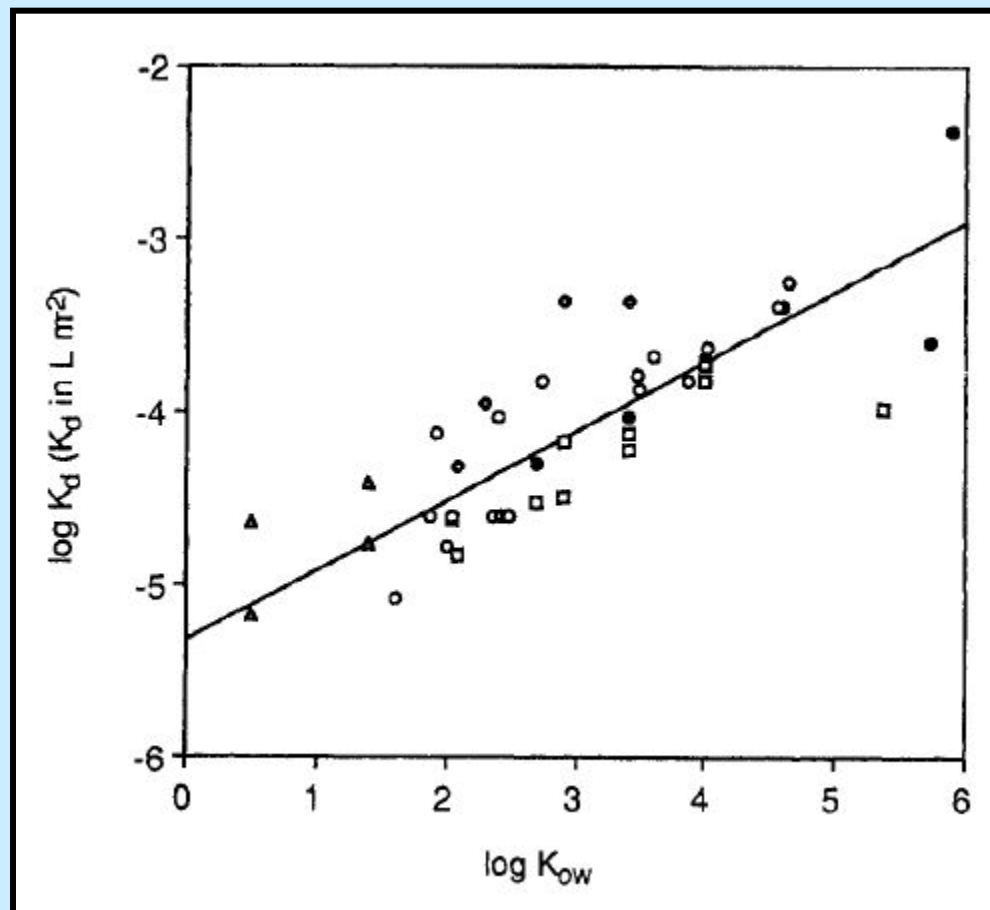
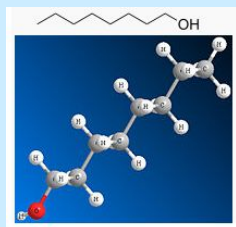
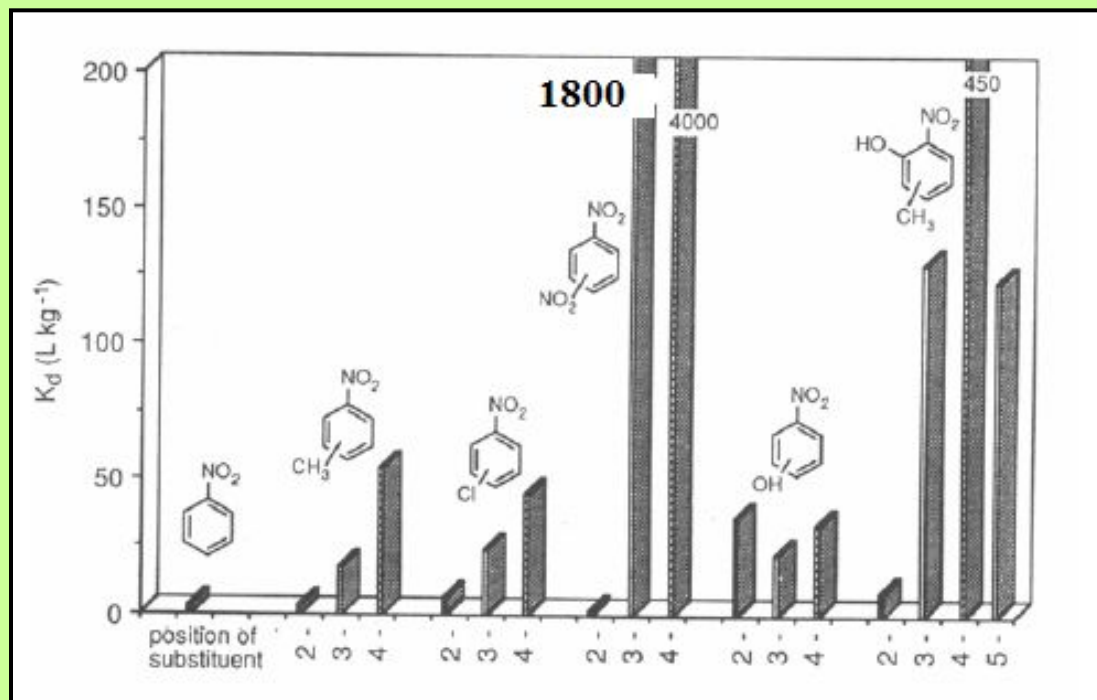


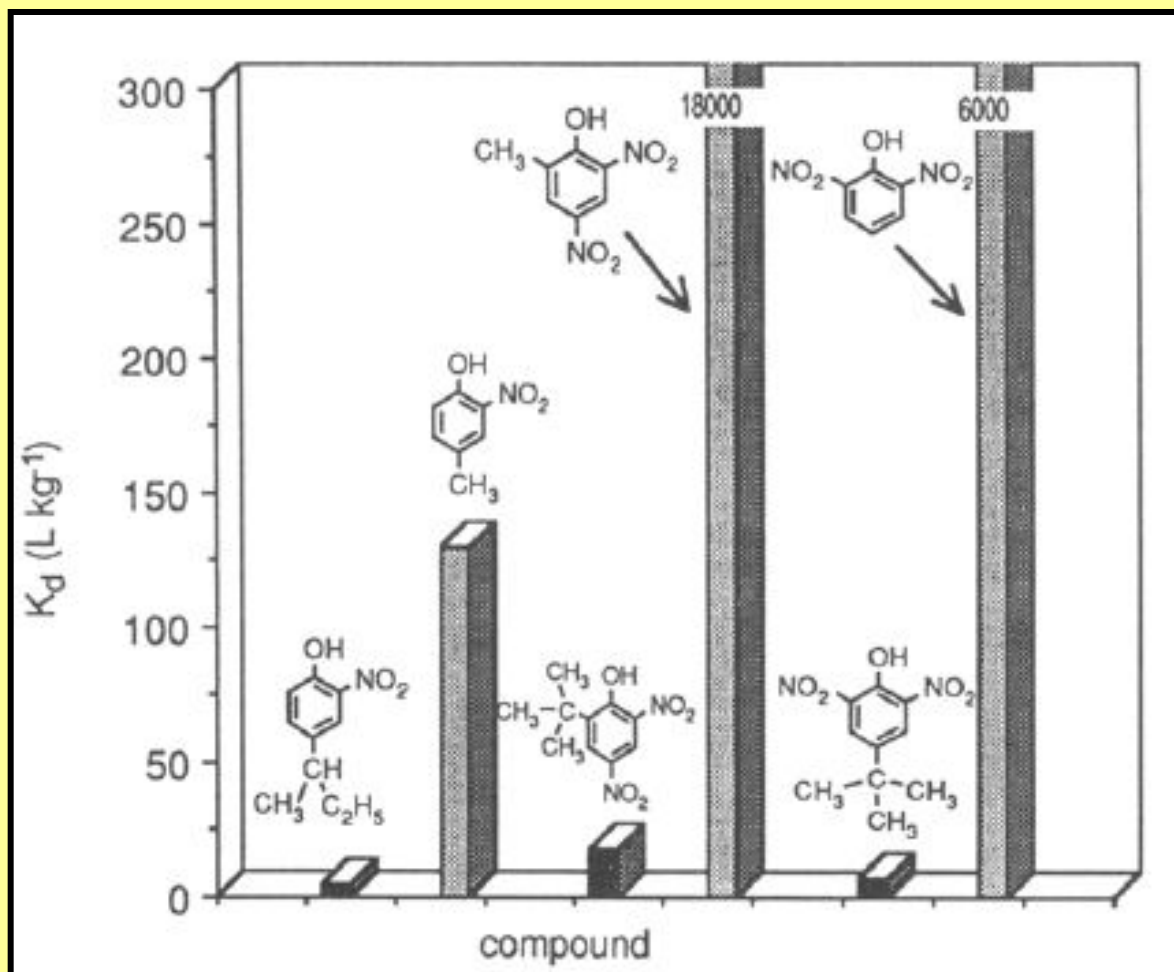
Рис. 3.5. Зависимость между коэффициентом распределения и количеством и местоположением замещающих группировок при адсорбции нитробензолов и нитрофенолов на Cs-каолините (составлено по Hederlein and Schwarzenbach, 1993)



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.

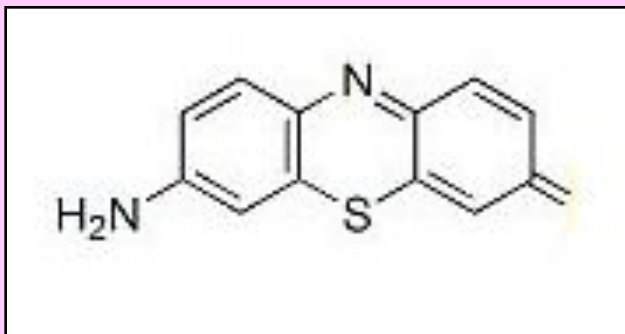
Наибольшие значения K_d наблюдаются при пара-положении (1,4) замещающих группировок

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

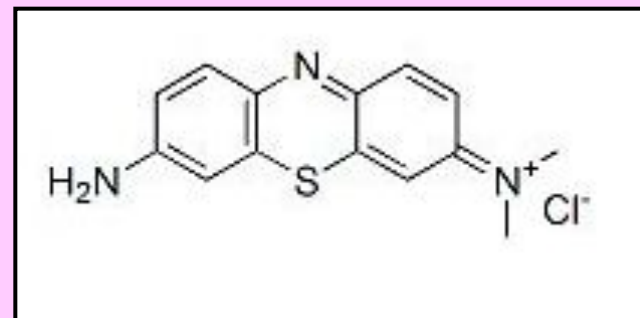
Краситель	$K_L, \text{m}^3/\text{mol}$		$b \text{ max}, \mu\text{M}/\text{m}^2$	
	pH 5,5	pH 9,0	pH 5,5	pH 9,0
9-аминоакридин	64	70	7,1	10,1
2,6-диаминоакридин	750	310	4,9	7,0
Азур А	2400	2100	6,0	7,6
Сафранин О	890	1100	8,5	9,2

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.

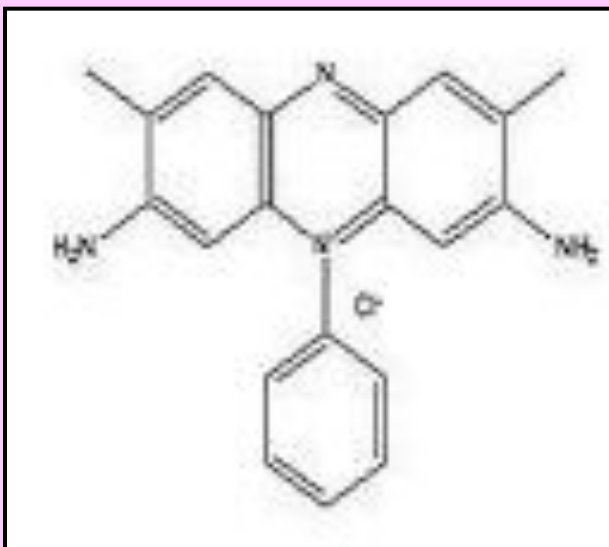
Расчет показал, что молекулы красителя образуют на поверхности не монослой, а агрегаты. Механизм - гидрофобные взаимодействия с силоксановой поверхностью и слабые электростатические силы



АМИНОАКРИДИН $C_{13}H_{10}N_2$



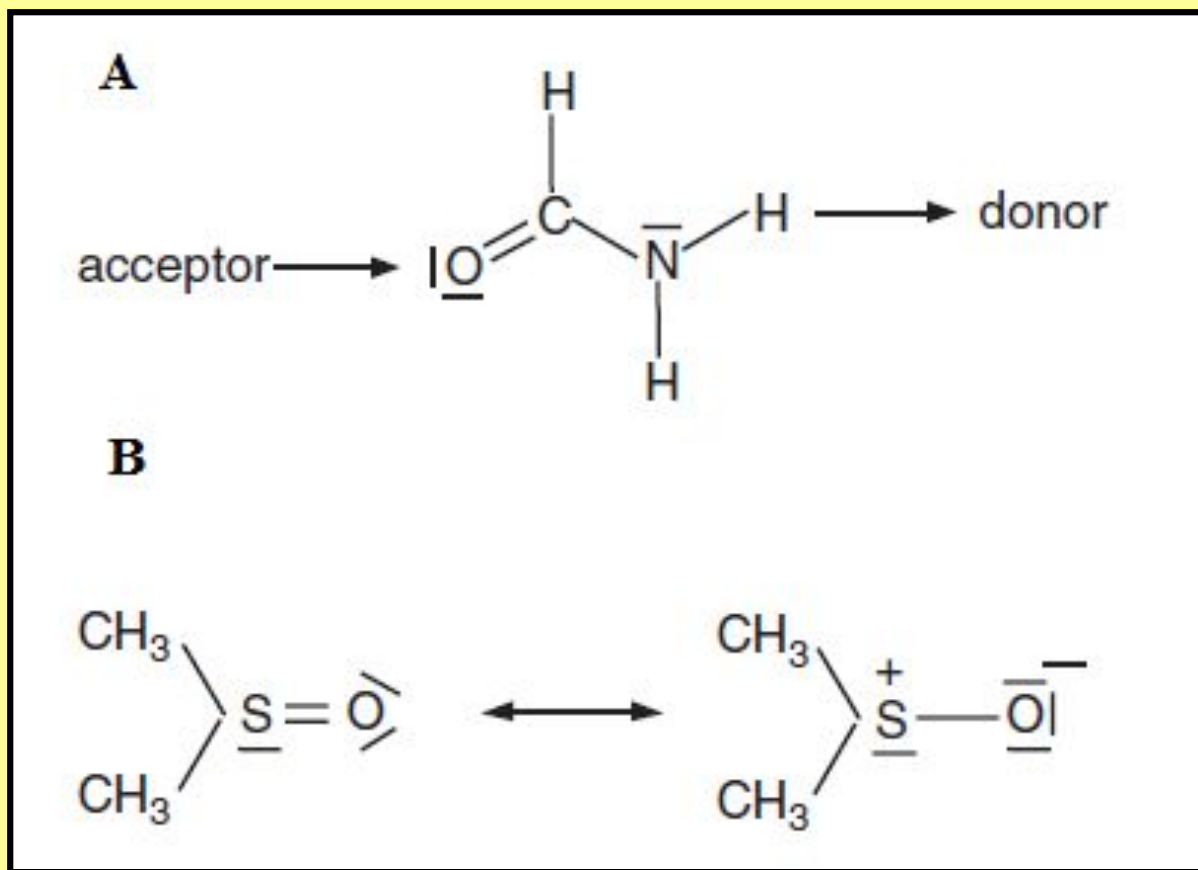
АЗУР А $C_{14}H_{14}ClN_3S$

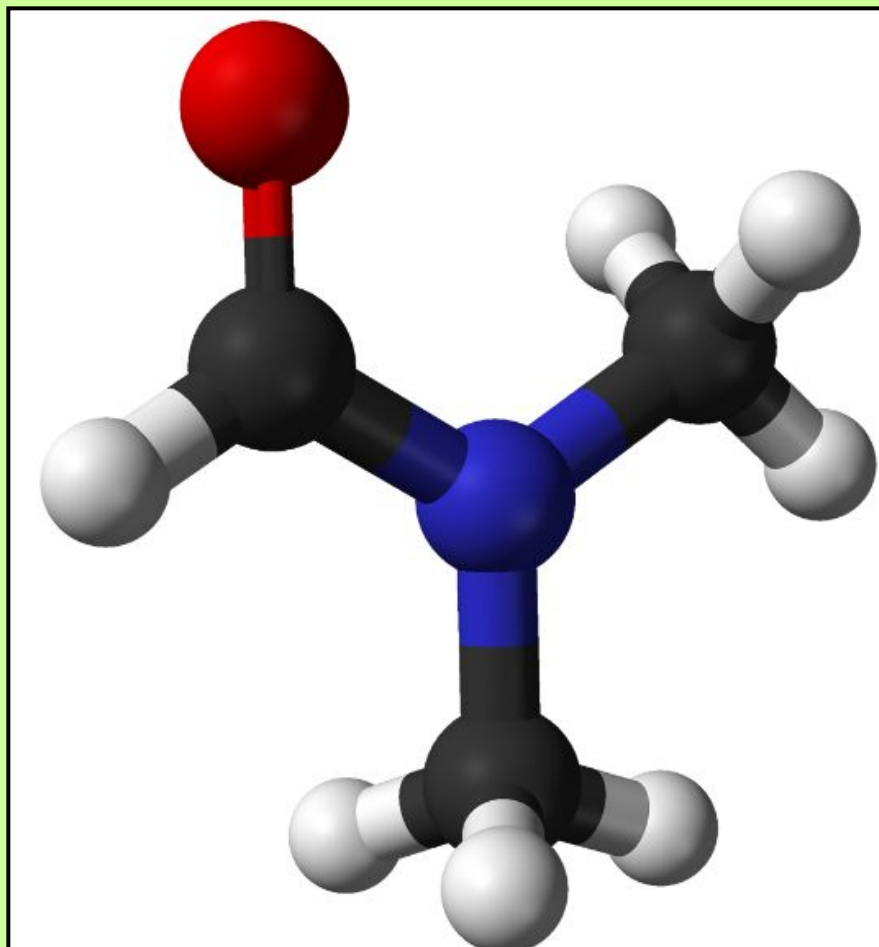


САФРАНИН О $C_{20}H_{19}ClN_4$

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)





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

Бензамид (амид бензойной кислоты)

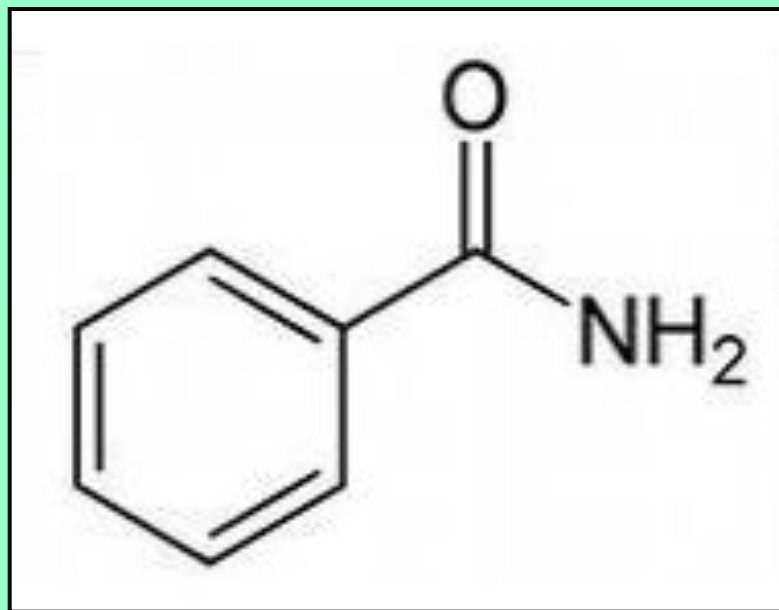
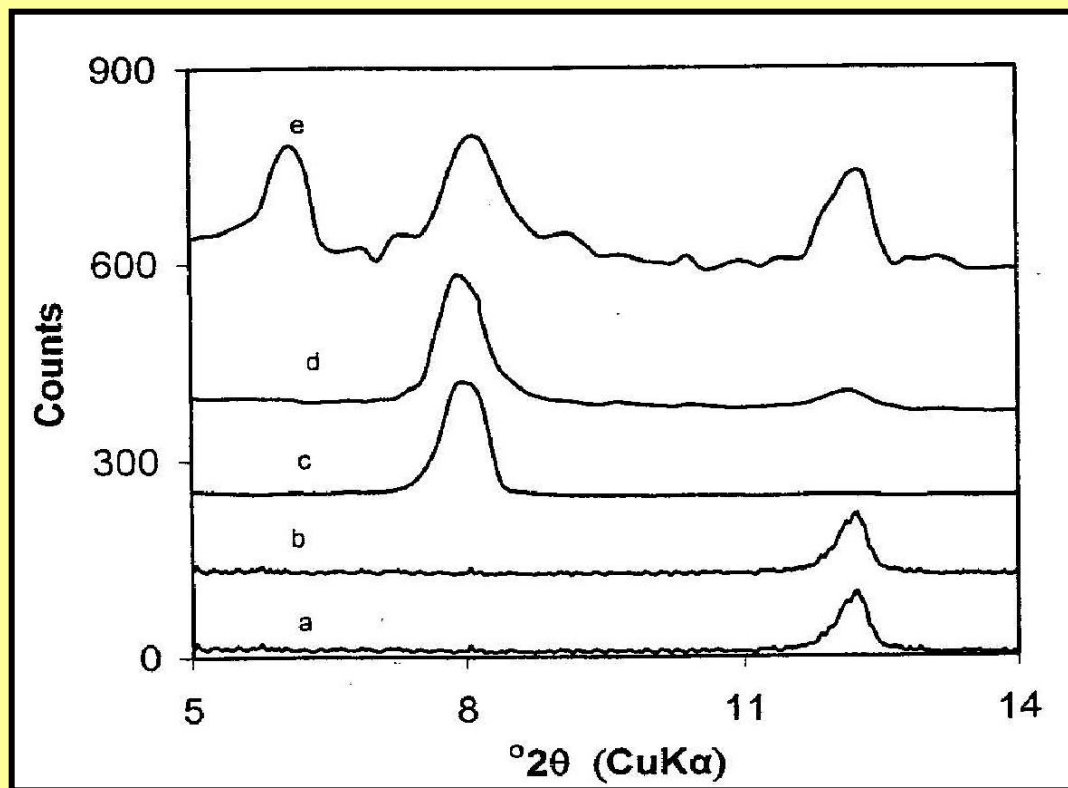


Рис. 3.7. Рентген-дифрактограммы исходного каолинита (а), каолинита после обработки этиловым спиртом (b), каолинита после интеркалирования п-метилформамидом (с), каолинита после интеркалирования п-метил-формамидом и обработки этиловым спиртом (d), каолинита после интеркалирования п-метил-формамидом и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

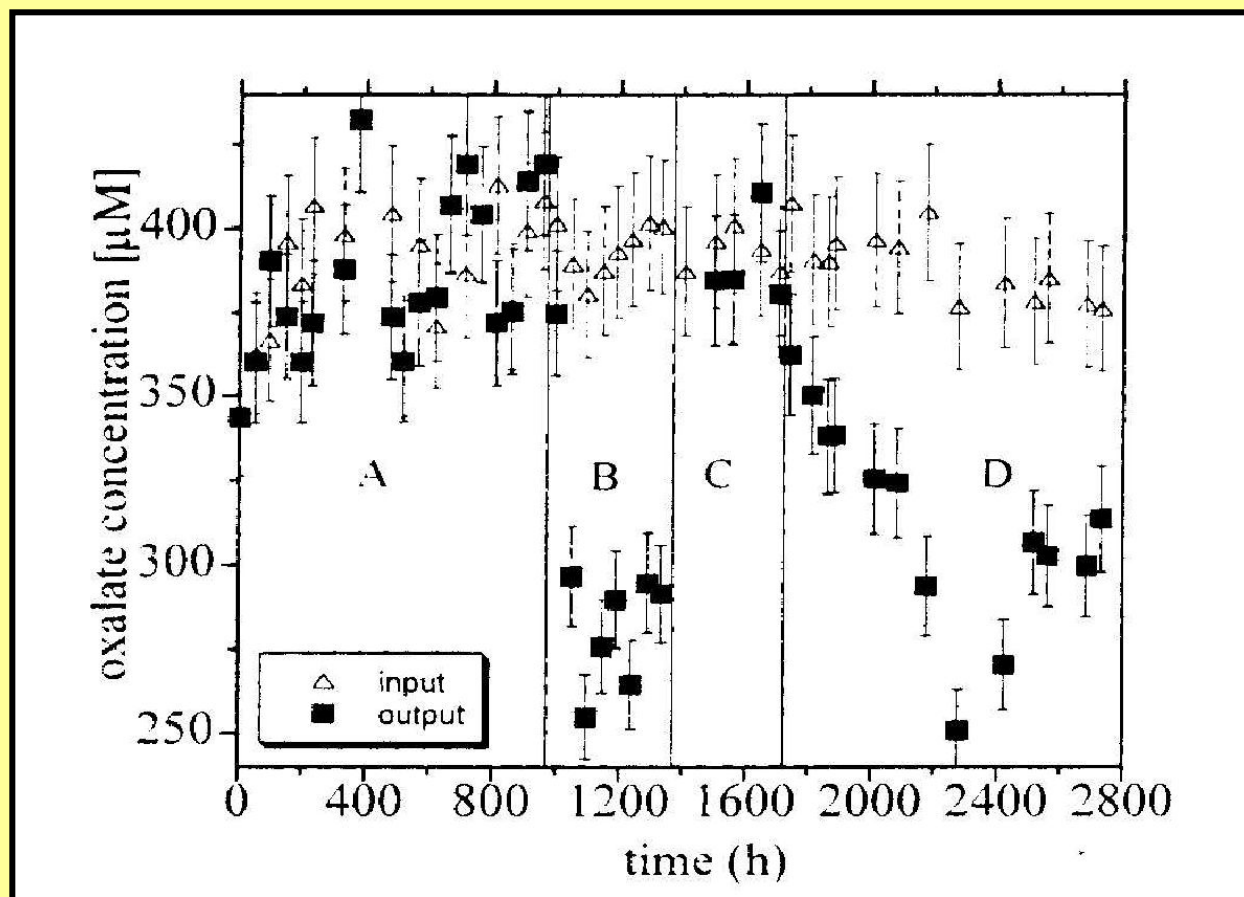


Значения d/n
увеличились от **0,72**
нм в исходном
каолините до **1,0 нм**
после интеркаляции
диметил-
формамидом и до **1,4**
нм при интеркаляции
бензамидом

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

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

Рис. 3.10. Изменение концентрации оксалата в фильтрате при изменении условий проведения эксперимента: А – при 50⁰С без добавления антибиотиков; В – при 25⁰С без добавления антибиотиков, С – при 25⁰С с добавлением антибиотиков, D – при 25⁰С без добавления антибиотиков (составлено по Ganor et al., 2001)



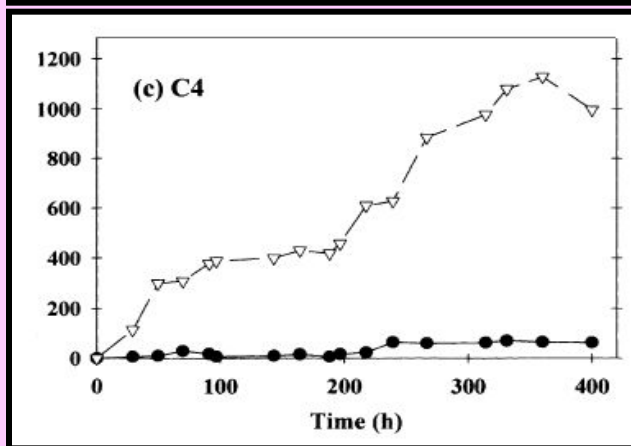
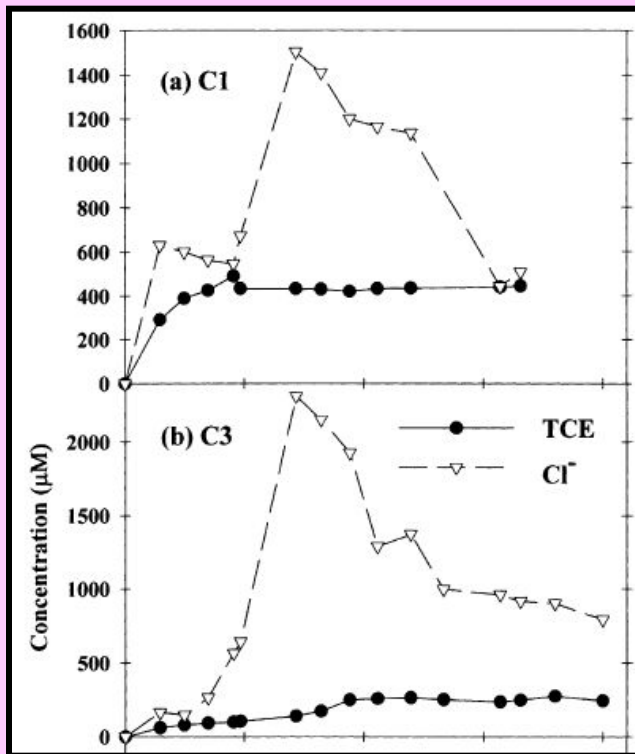
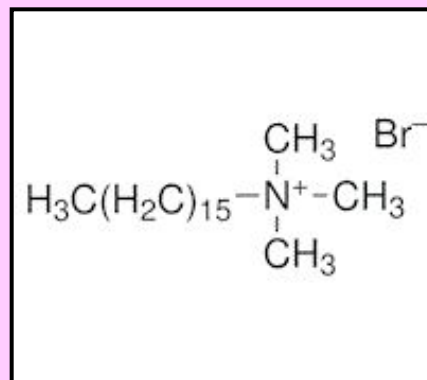
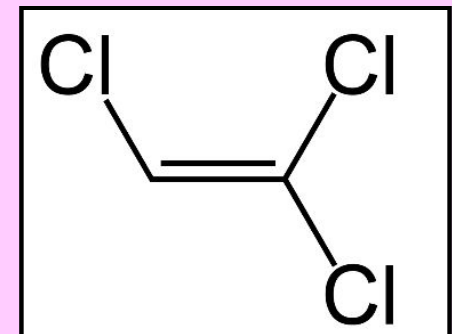
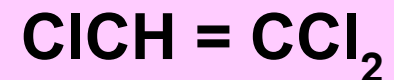


Рис. 3.11. Динамика концентрации трихлорэтилена (исходная конц. 760 мкмоль/л) и хлора в растворе на выходе из колонок в вариантах опыта:
(а) песок + железные опилки;
(б) песок + смесь модифицированного бентонита с железными опилками;
(с) прослойка песка с модифицир. бентонитом + прослойка песка с железными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



**Гексадецилтриметила
ммоний-бромид.**
**Увеличение d/n от 1,2
до 2 нм**



Трихлорэтилен

**Механизм закрепления ТХЭ-
гидрофобное взаимодействие с
ГДА**

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)

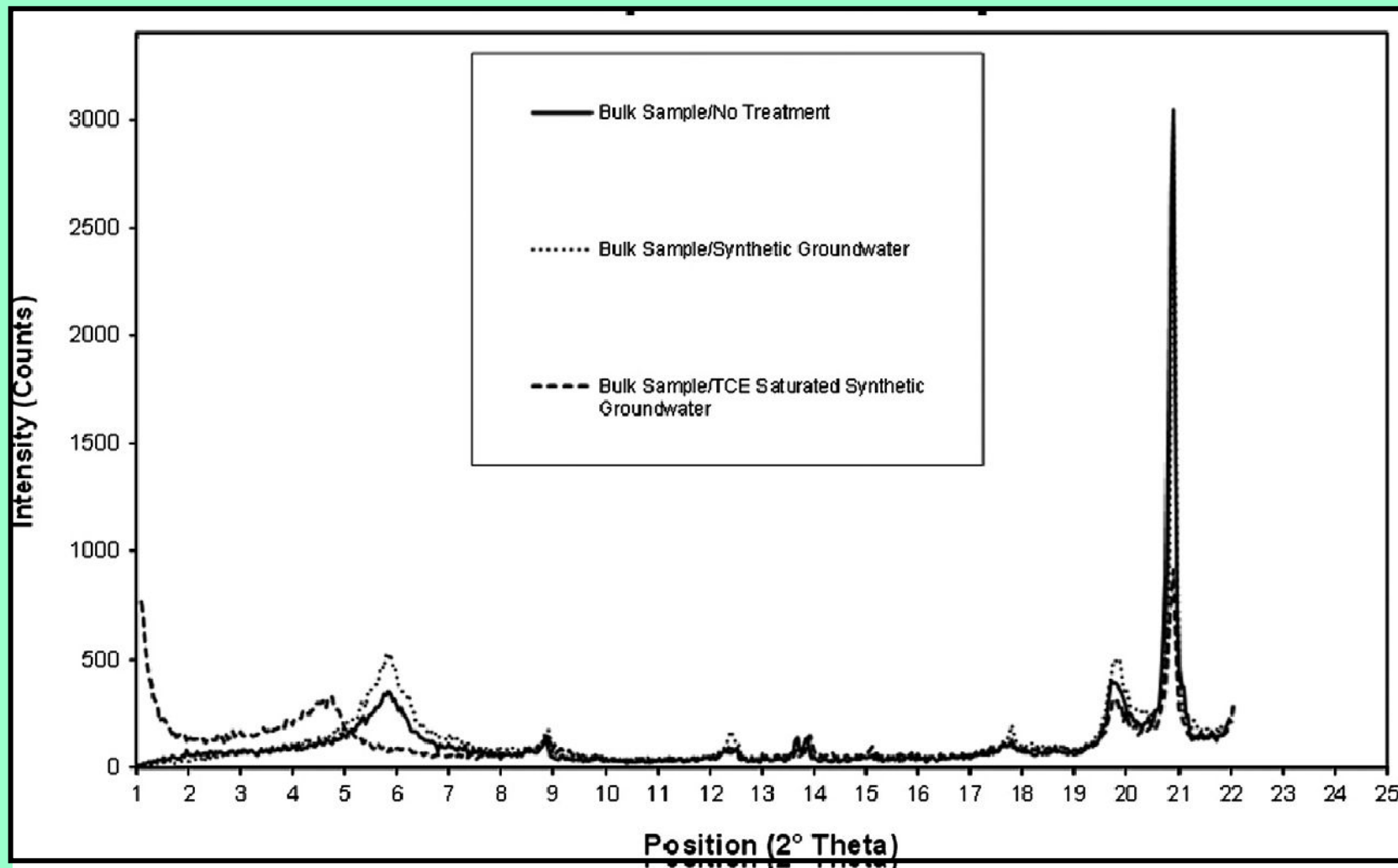
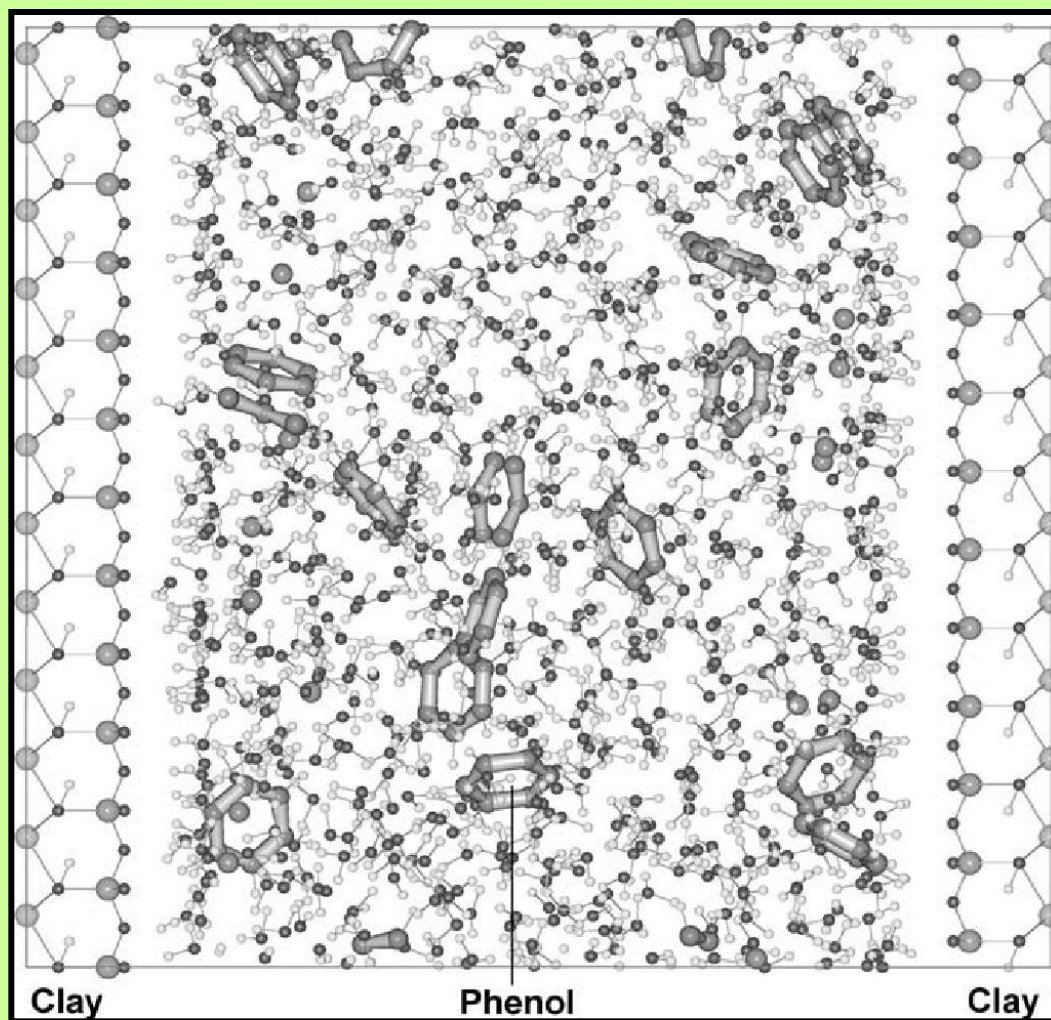


Рис. 3.13. Схематическое изображение межслоевого пространства Na- монтмориллонита с гидратированными ионами Na^+ и молекулами фенола (составлено по Lock & Skipper, 2007)



При насыщении смектитов сильно гидратированными катионами, (Na^+) в межслоевых пространствах между молекулами воды и OH-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 ⁺	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \backslash \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ - (\text{CH}_2)_{15} - \text{CH}_3 \\ / \\ \text{CH}_3 \end{array} $
Hexadecylpyridinium	HDPY ⁺	$ \begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+ - (\text{CH}_2)_{15} - \text{CH}_3 \end{array} $
Trimethylphenylammonium	TMPA ⁺	$ \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 ⁺	$ \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 al., 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 Cl на HDTMA (a), HDPY (b)-смектитах: А – 3,4,5 – трихлорофенол, В – 3,5-дихлорофенол, С – 3-хлорофенол, D – фенол

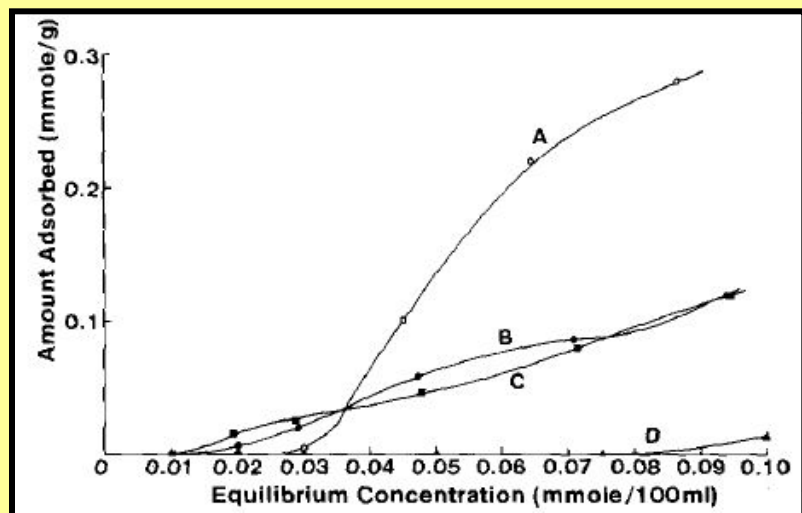
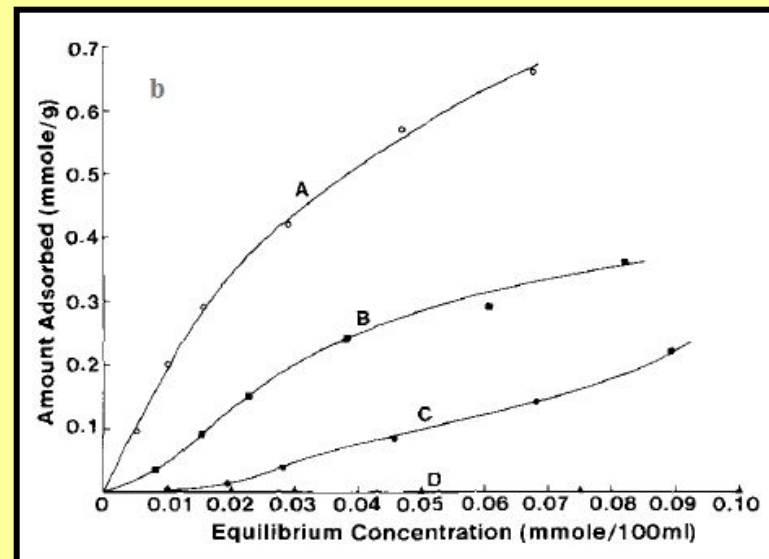
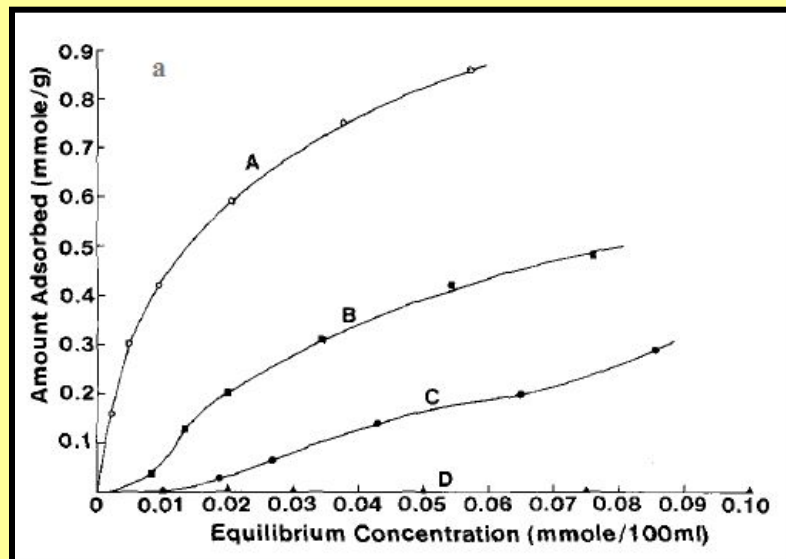


Рис. 3.14а. Изотермы адсорбции фенолов с различной степенью замещения на Cl на TMPA-смектите: А – фенол, В – 3-хлорофенол, С – 3,4,5 – трихлорофенол, D – 3,5-дихлорофенол

Рис. 3.15. Изотермы адсорбции на HDTMA-монтмориillonите 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)

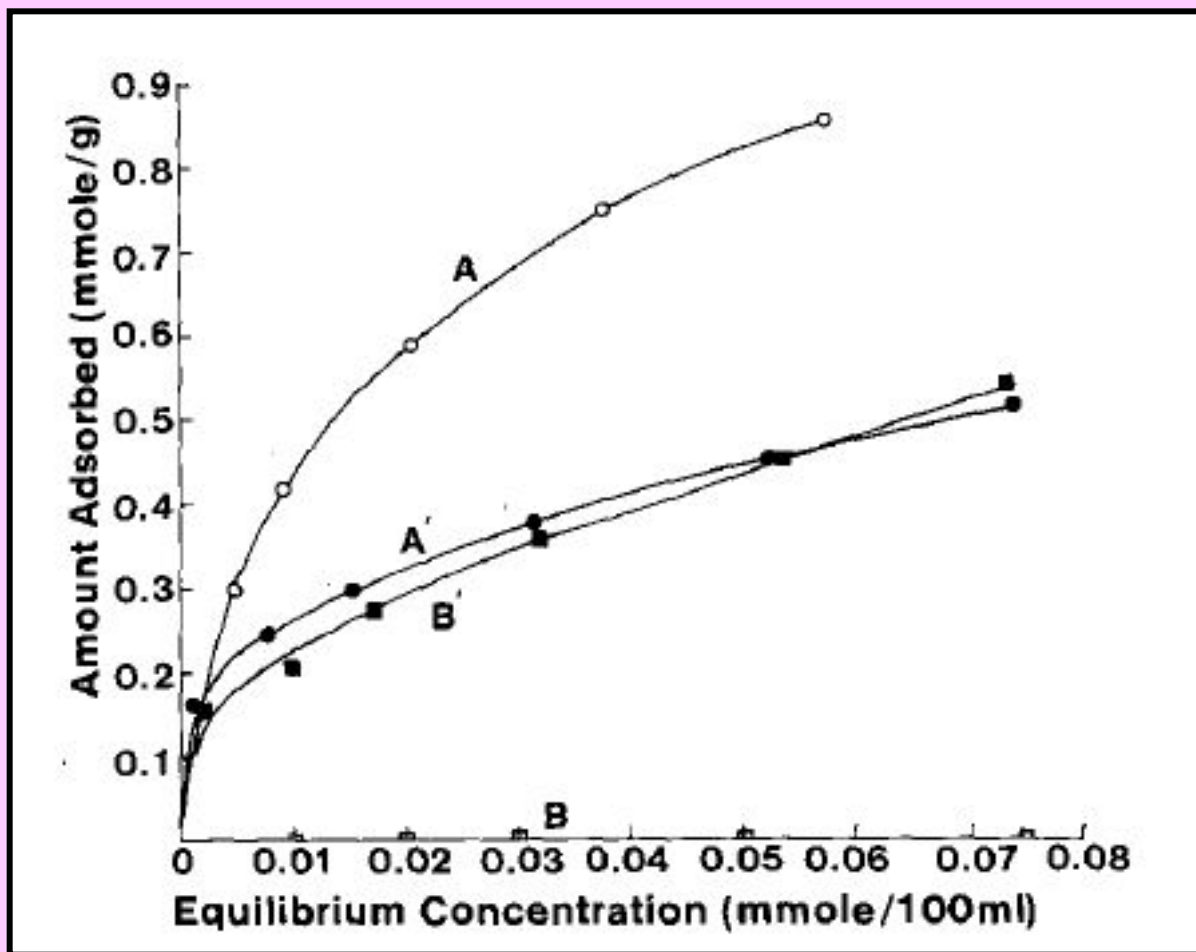
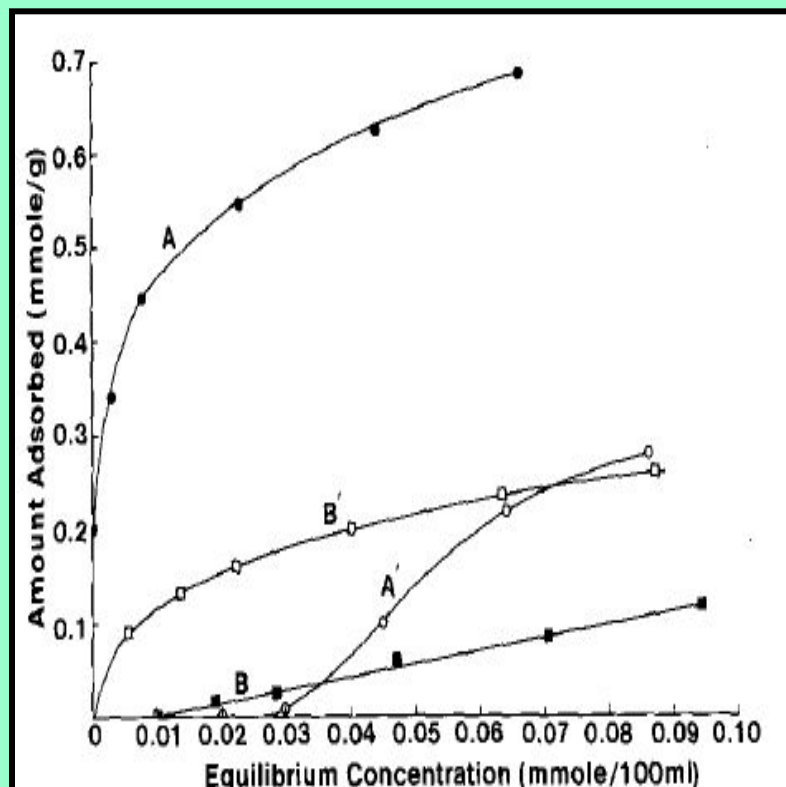


Рис. 3.16. Изотермы адсорбции на ТМРА-монтмориллоните фенола из гексанового (А) и водного (А') растворов и три 3,4,5-хлорфенола из водного (В) и гексанового (В') растворов (составлено по Mortland et al., 1986)



Когда адсорбция осуществляется из водного раствора, сила связи фенола с молекулами растворителя (воды) достаточно велика, и фенол не поглощается на гидрофобных HDTMA^+ - и HDPY^+ смектитах. При обработке TMPA^+ и 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)

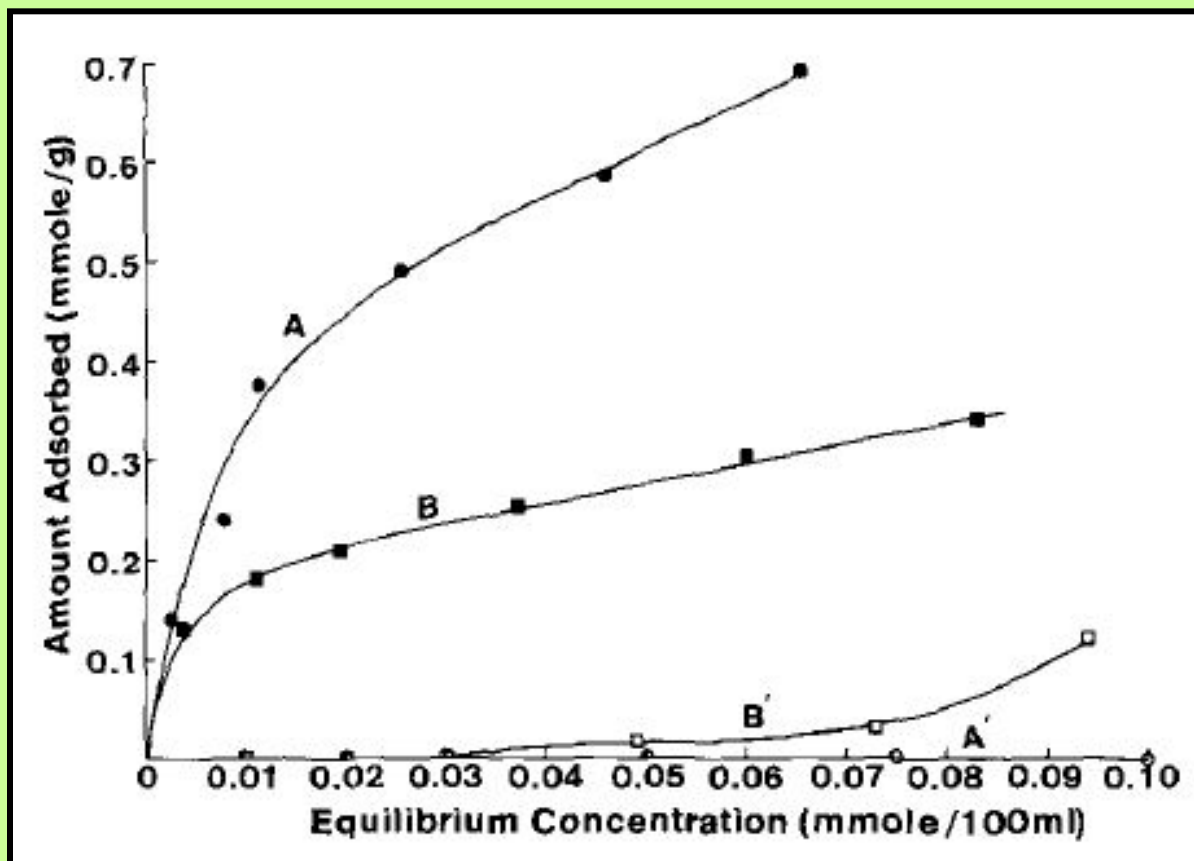


Рис. 3.18. Изотермы адсорбции на HDTMA-смектите из водного раствора 3,4,5-трихлорфенола (кривая А) и 2,4,6-трихлорфенола (кривая В) (составлено по Mortland et al., 1986)

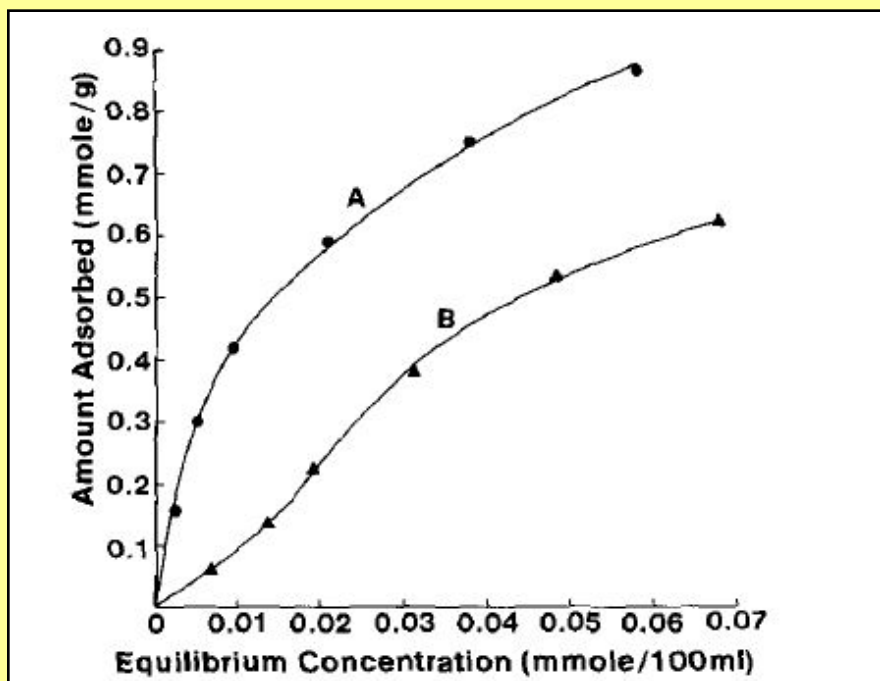
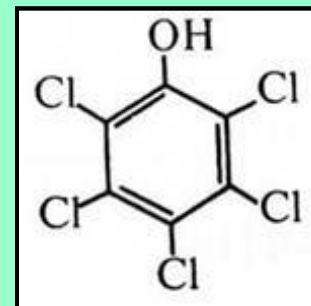
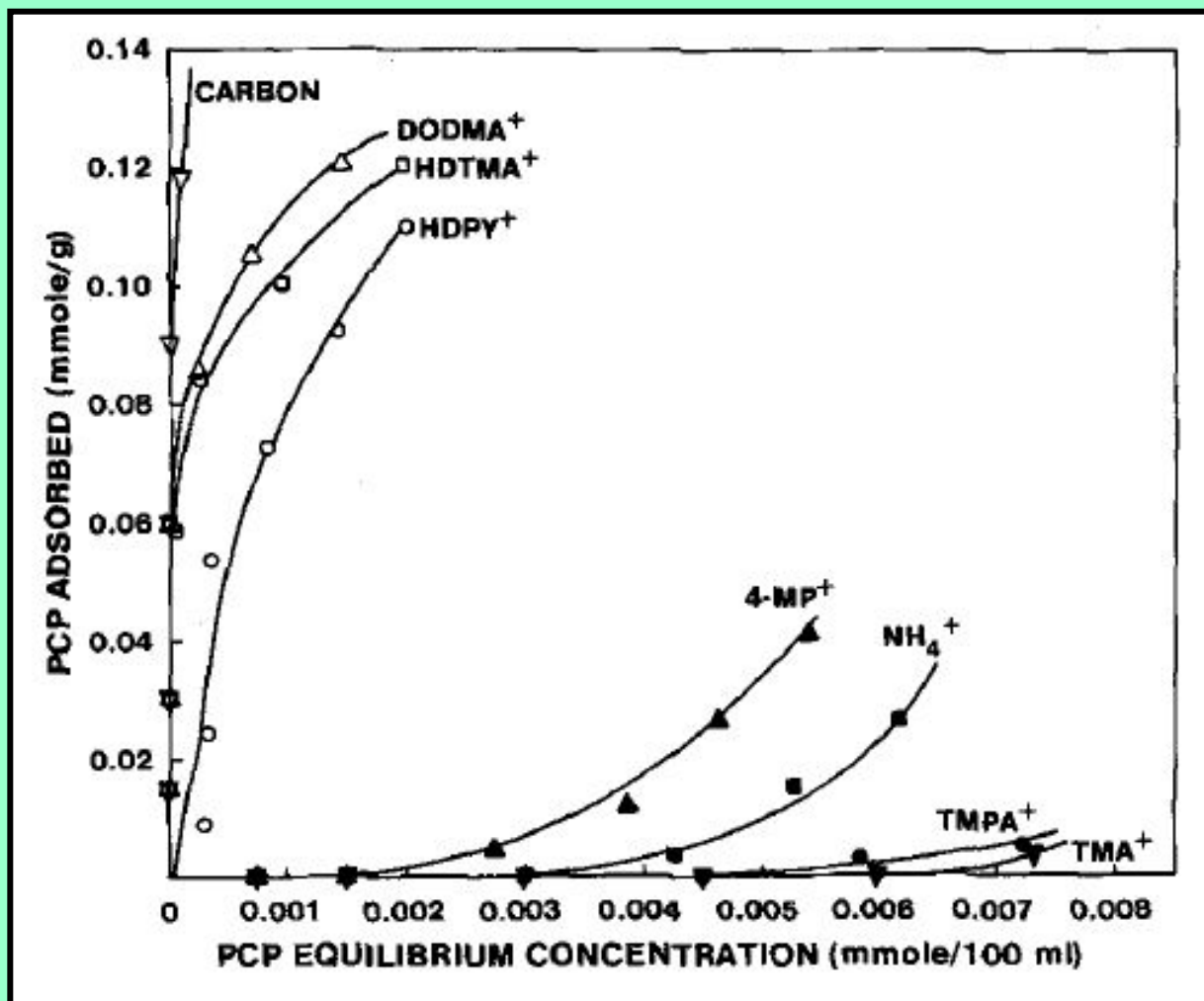


Табл. 3.5. Алкил-аммонийные ионы и другие реагенты, использованные для приготовления модифицированных смектитов (составлено по Boyd et al., 1988)

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

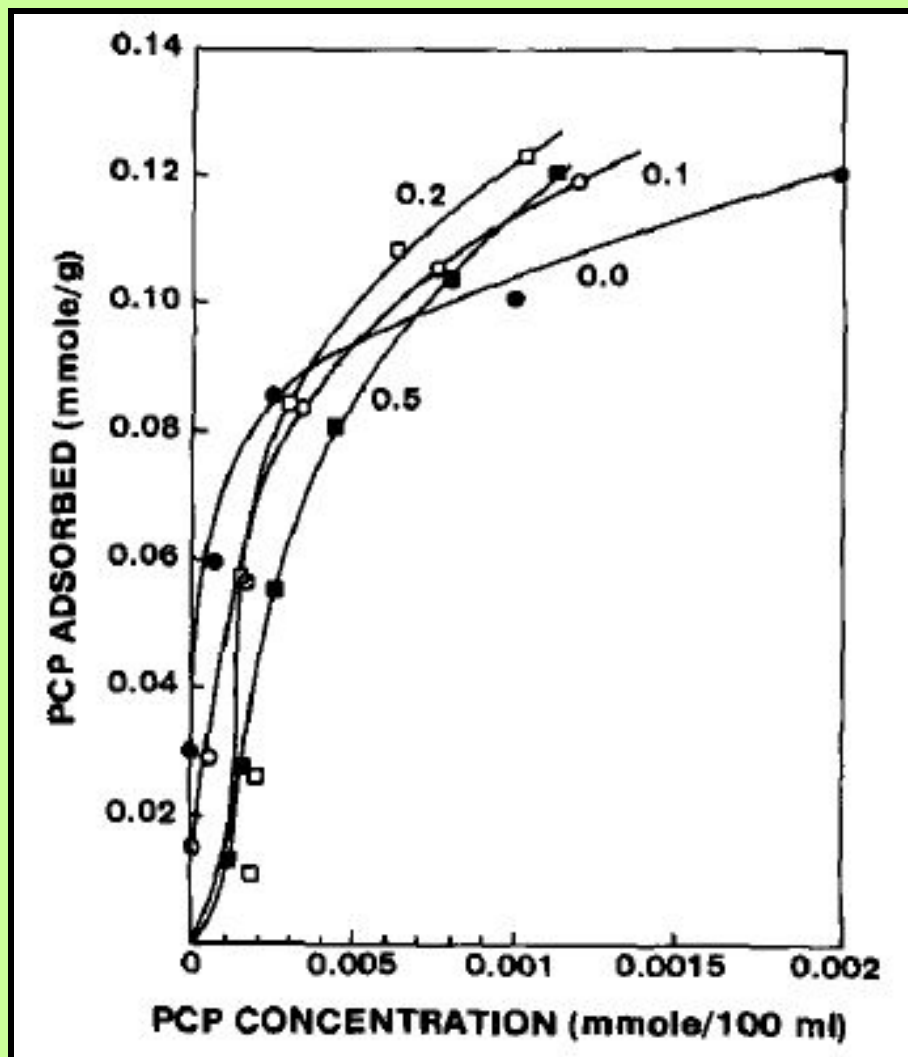
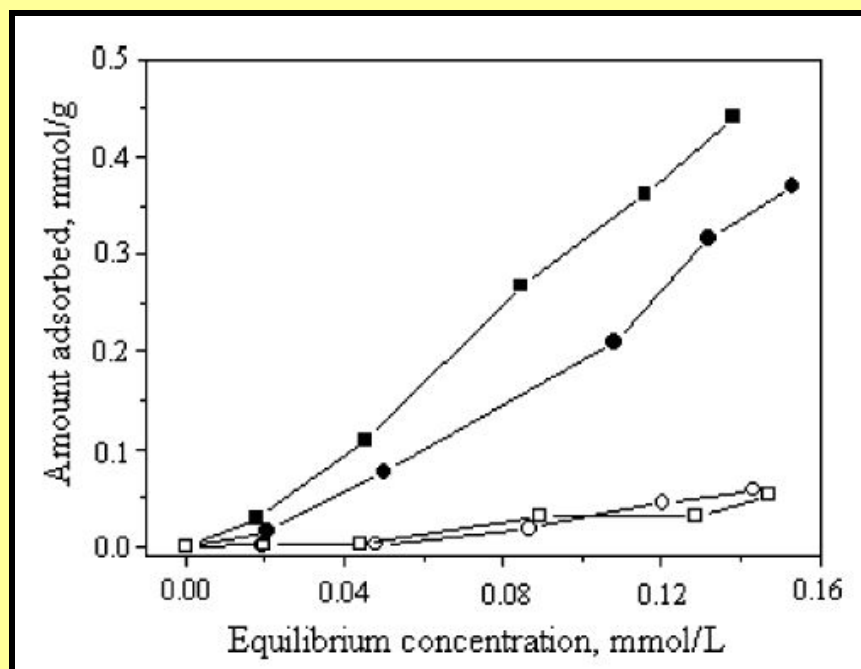
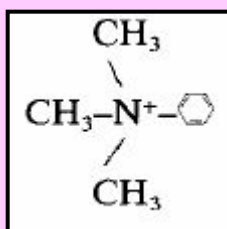
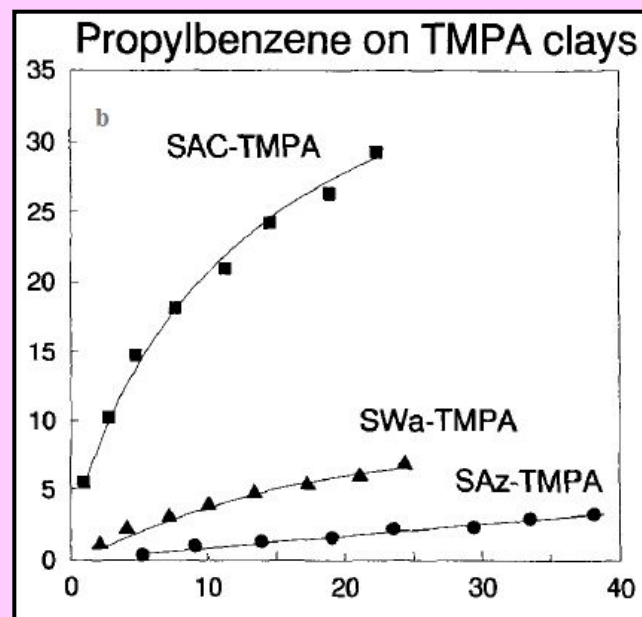
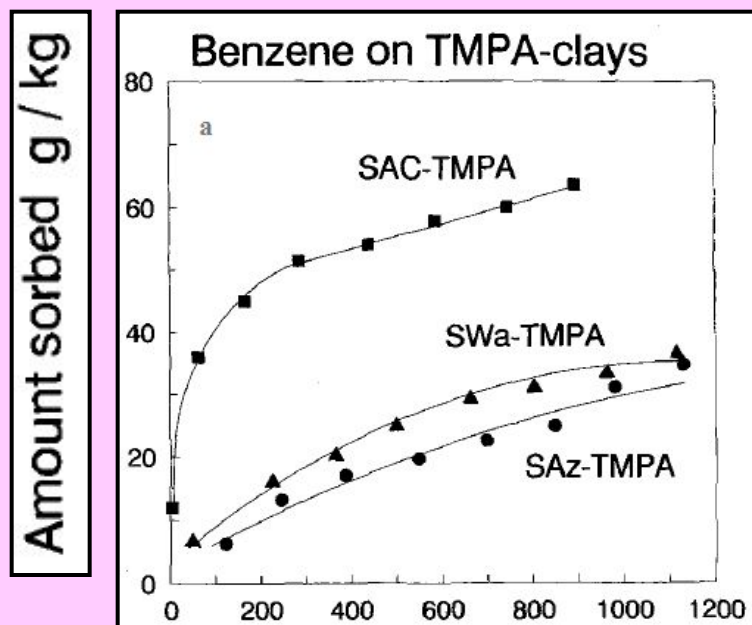


Рис. 3.21. Изотермы сорбции фенола НDTMA-модифицированными (●, ■) и немодифицированными (○, □) бентонитом (○, ●) и вермикулитом (□, ■) (составлено по Froehner et al., 2009)



При равных концентрациях фенола в равновесном растворе модифицированные HDTMA+ 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

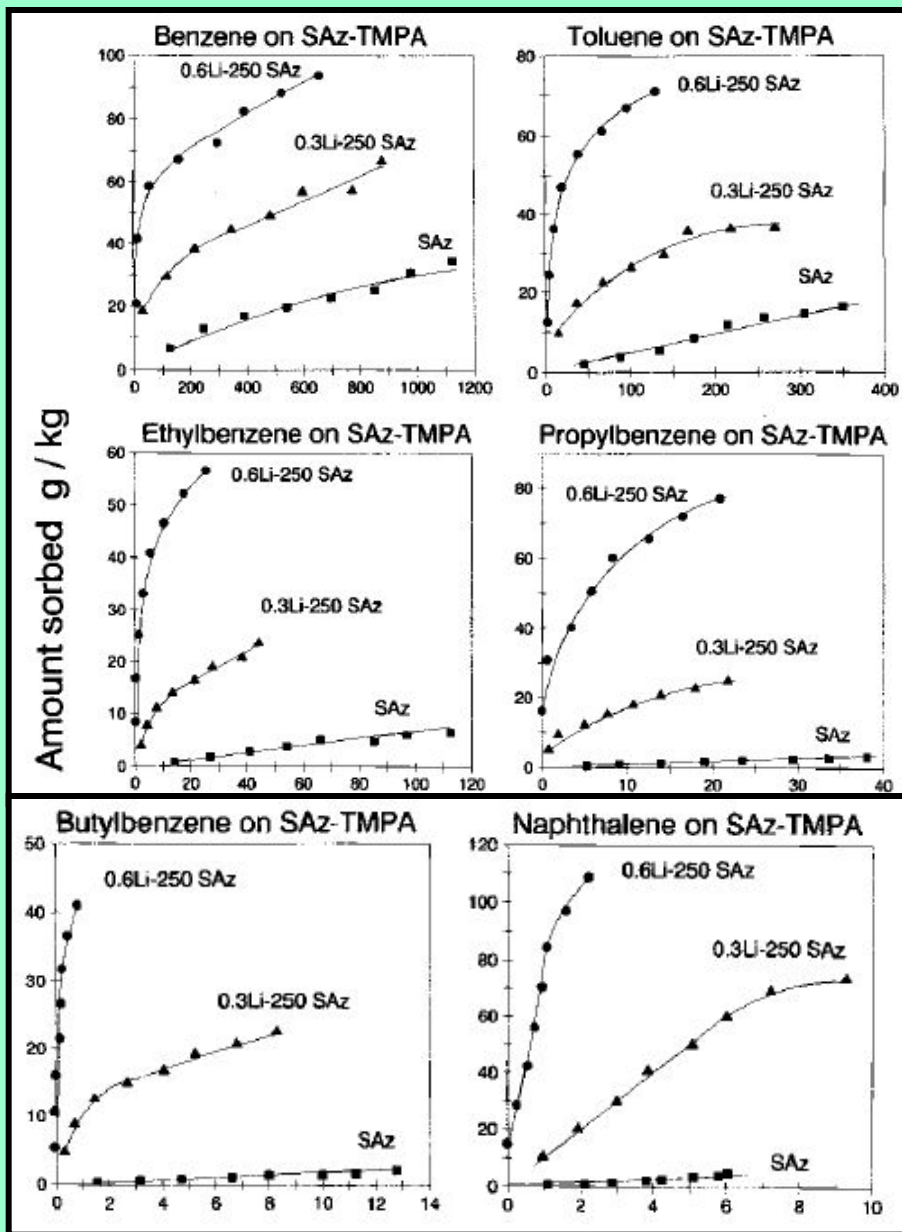
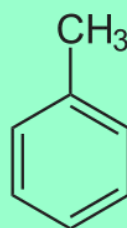
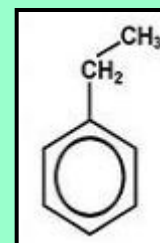


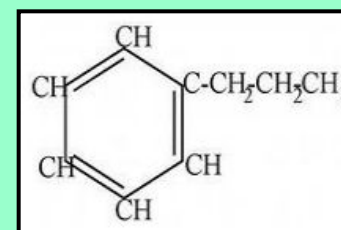
Рис. 3.23. Изотермы сорбции бензола, толуола, этилбензола, пропил-бензола, бутилбензола и нафталина на модифицир. монтмориillonите SAz-TMPA в исходном состоянии и после искусственного снижения заряда (составлено по Jaynes, Boyd, 1991)



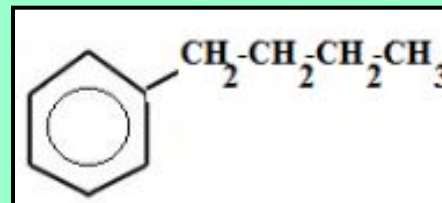
толуол



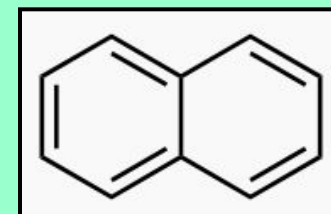
этилбензол



пропилбензол

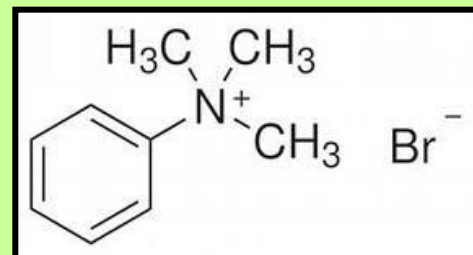
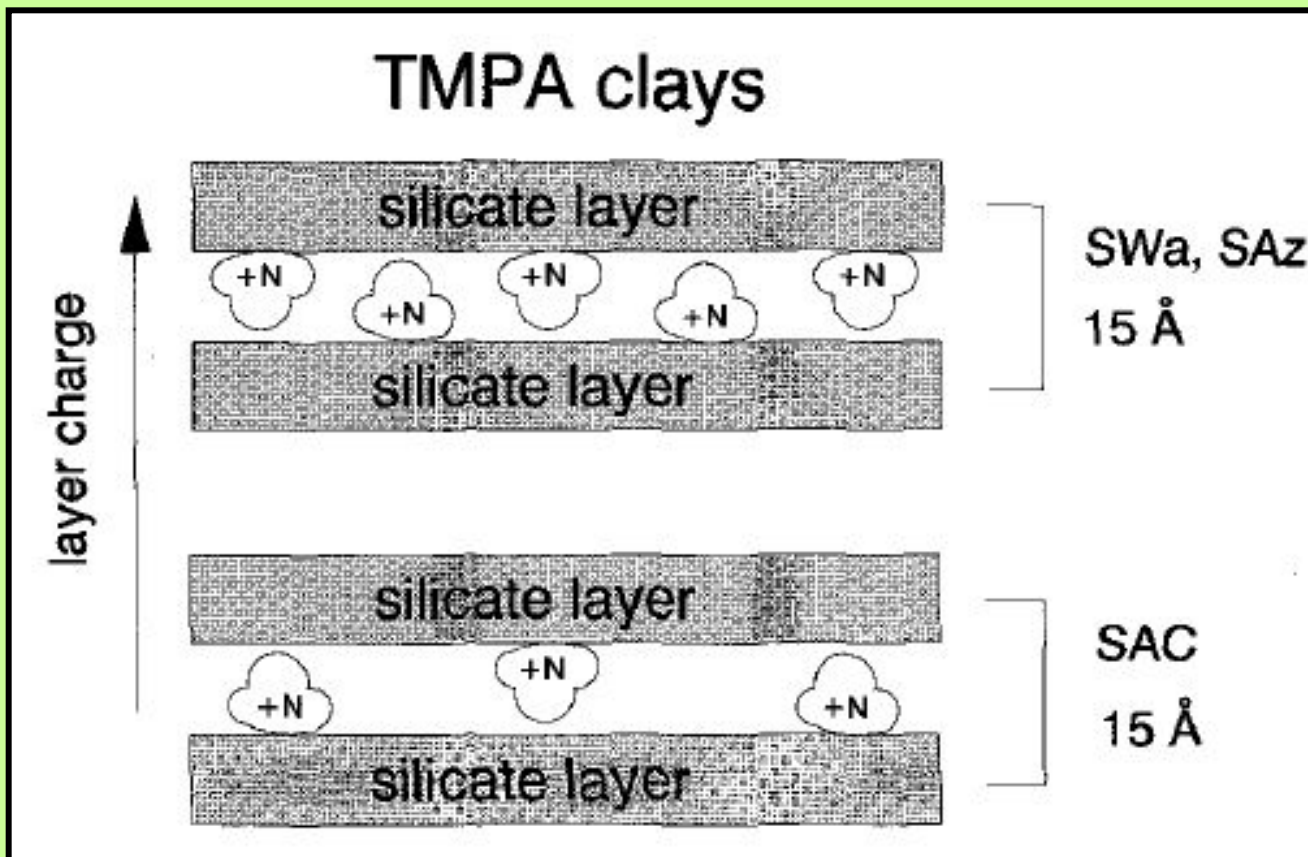


бутилбензол



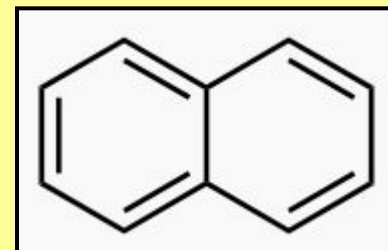
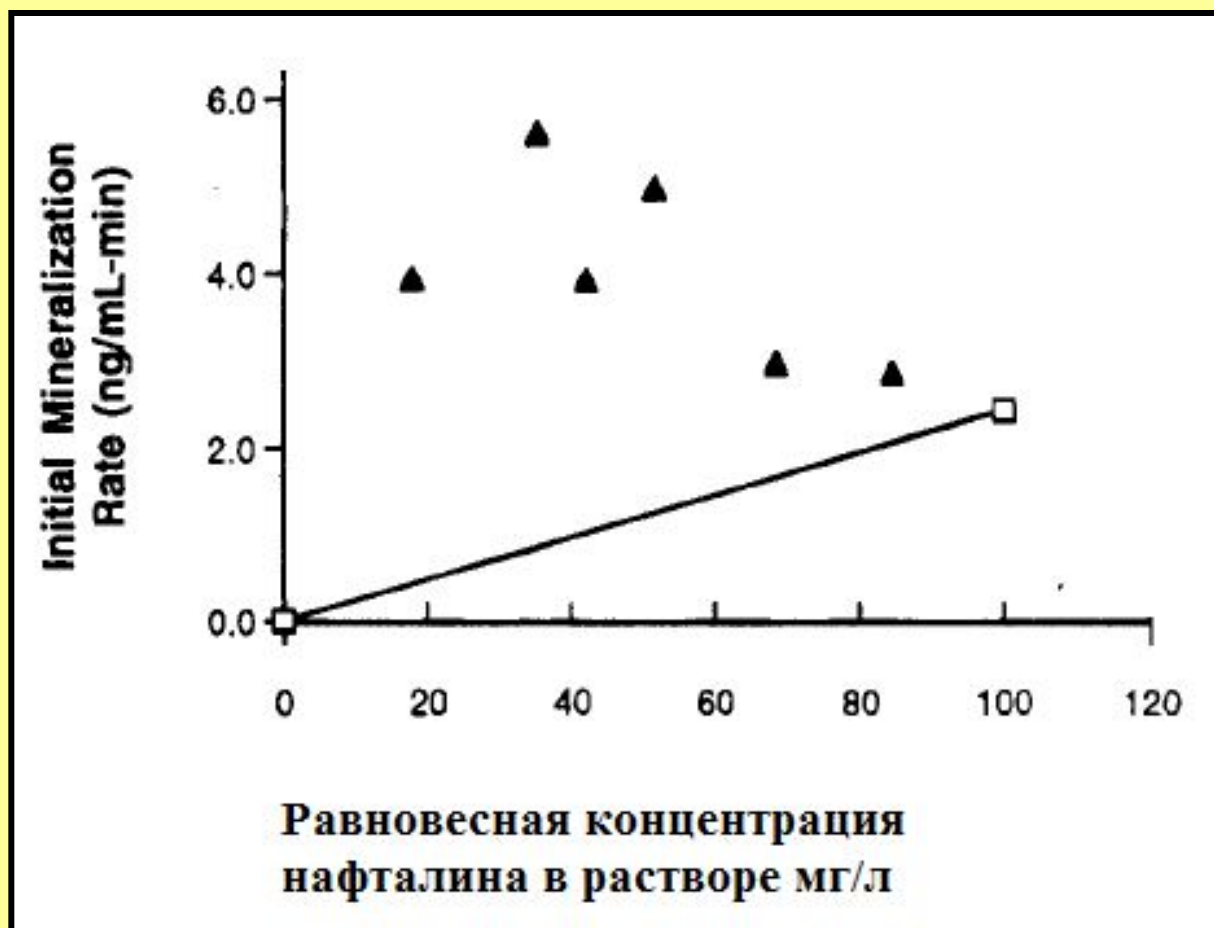
нафталин

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



Роль ионов ТМПА⁺ 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-смектите (▲); 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-смектите (▲); прямая линия (□) – скорость минерализации, рассчитанная по модели, исходя из присутствия нафталина только в растворе (составлено по Crocker et al., 1995)

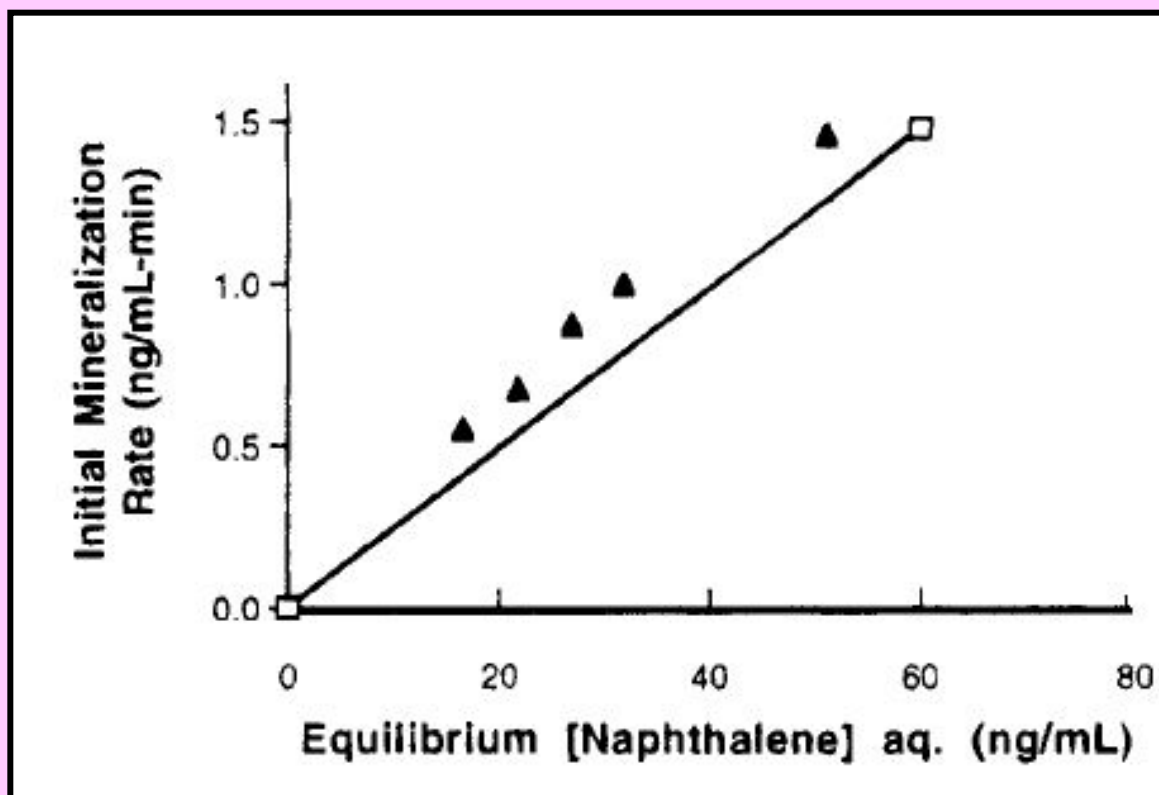


Рис. 3.27. Изменение содержания нафталина (а) и антрацена (b) в дихлорметановой вытяжке из загрязненной почвы в вариантах опыта: без вермикулита (○), и 2%, 5 и 15% НДТМА-вермикулита – ▲, ● и ■ соответственно (составлено по Froehner et al., 2009)

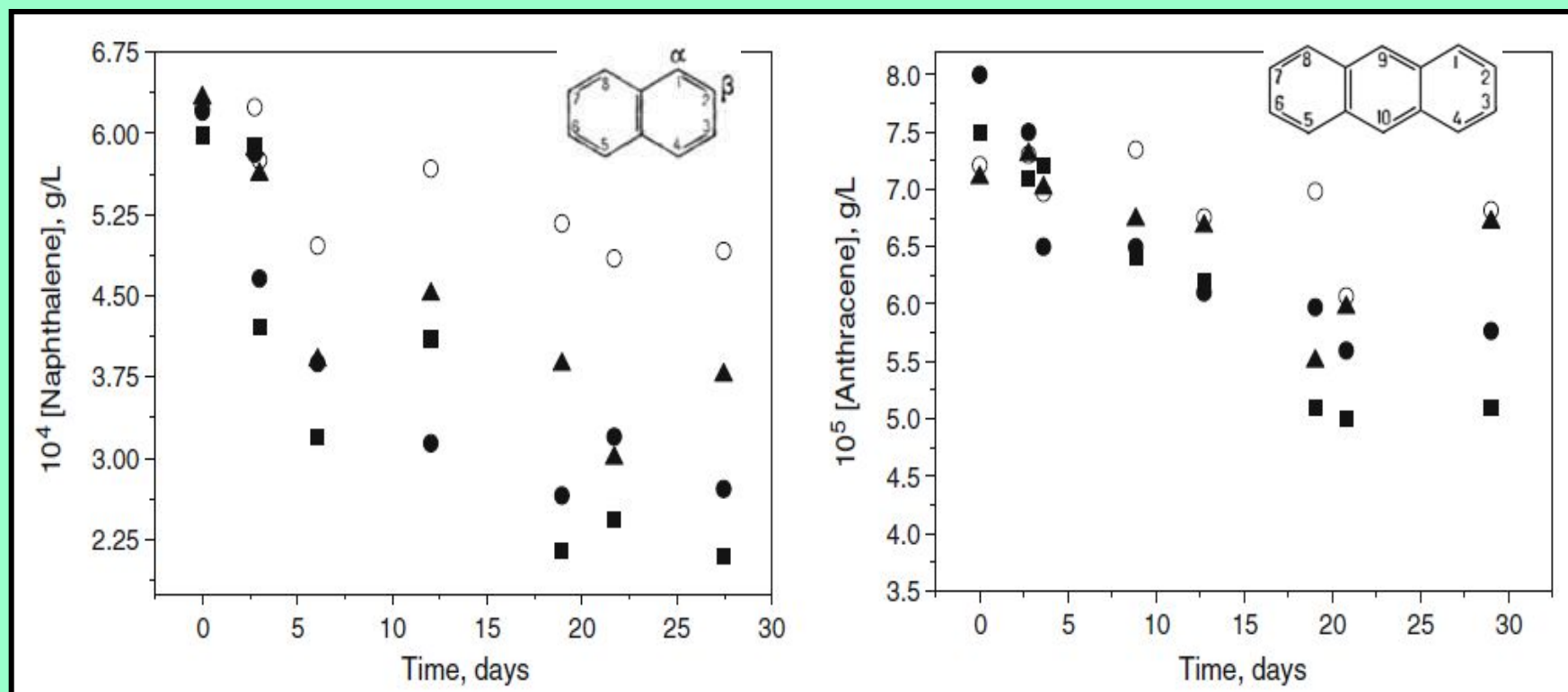


Рис. 3.28. Динамика продуцирования CO_2 в вариантах опыта: без вермикулита ($\circ$), 5% ($\blacktriangle$) и 15% ($\bullet$) НДТМА-вермикулита (составлено по Froehner et al., 2009)

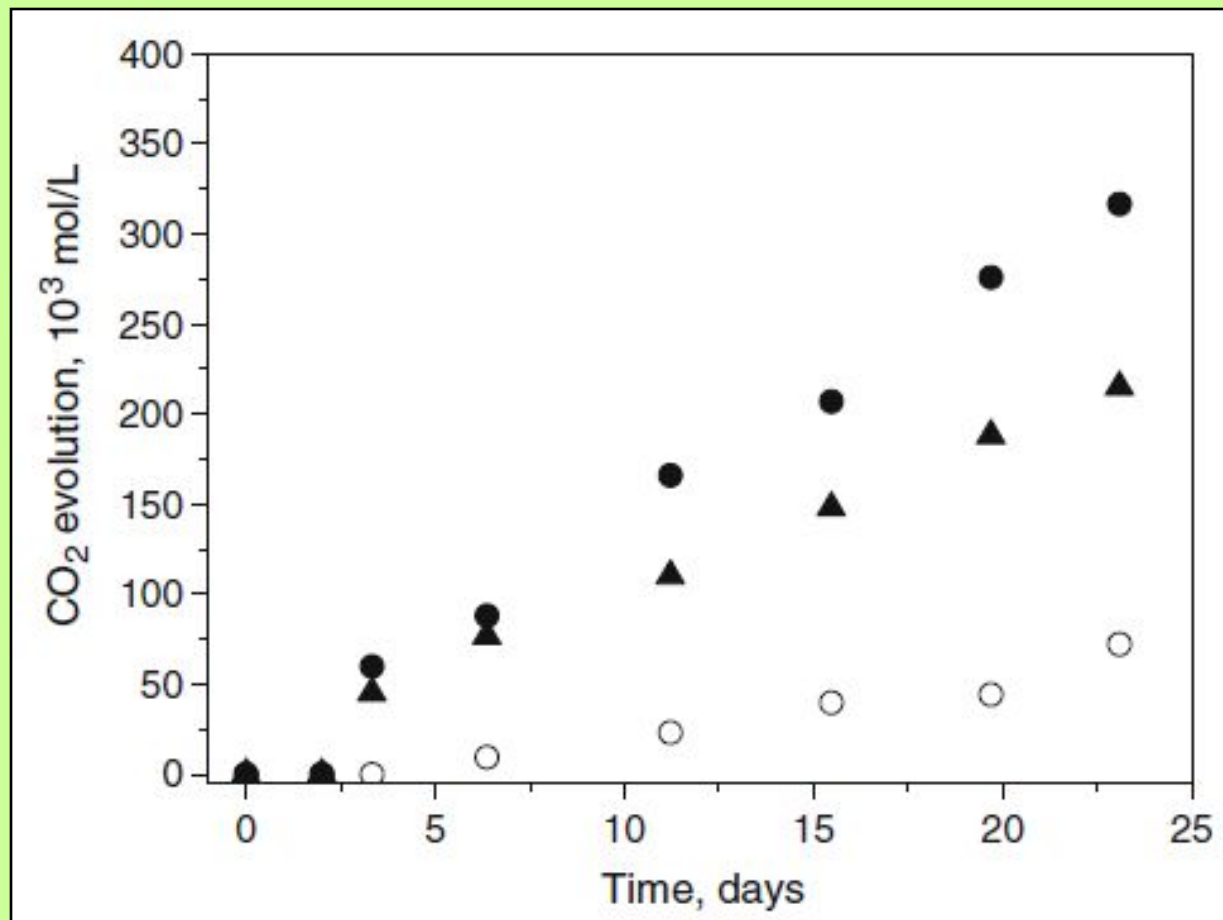


Табл.. 3.6. Характеристики смектита в исходном состоянии и после насыщения алкил-аммонийными ионами и значения K_d (составлено по Zhu, Su, 2002)

Образец	d/n, нм	C орг.,%	N₂ УП, м²/г	Объем микропор, мл/г	Значения K_d при 25⁰C, см³/г
Исход.	1,227	0,06	29,42	67,5	34
20 СТМА	1,348	2,58	6,87	15,3	48
40 СТМА	1,347	5,54	не опр	не опр.	112
60 СТМА	1,745	7,70	не опр.	не опр.	не опр.
80 СТМА	1,791	10,04	3,75	7,6	270
100 СТМА	1,898	11,47	1,60	3,7	не опр.
120 СТМА	1,986	12,14	не опр.	не опр	не опр.

Рис. 3.29. Изотермы сорбции паров бензола на исходном (А) и модифицированном (В) смектитах (составлено по Zhu, Su, 2002)

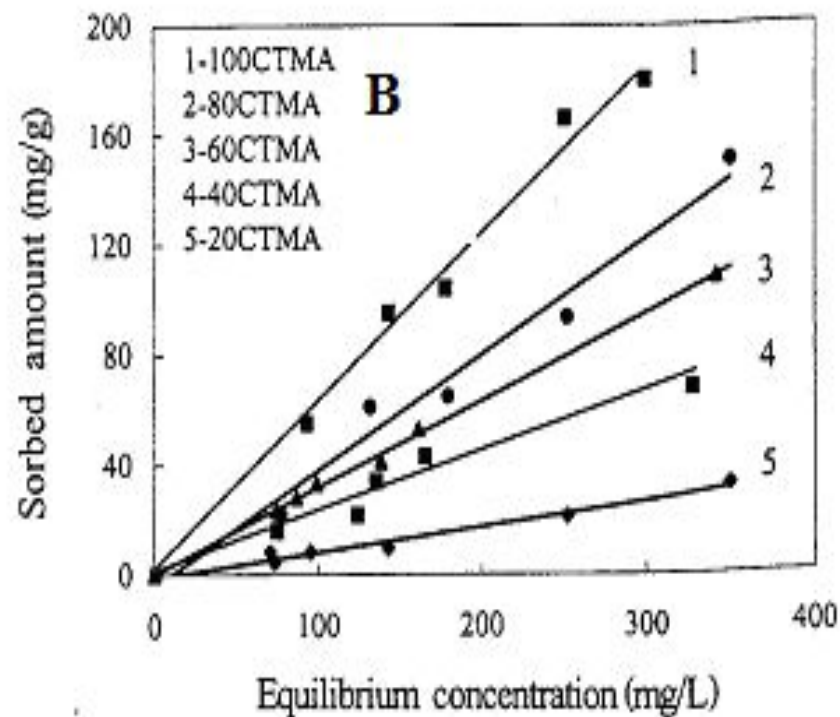
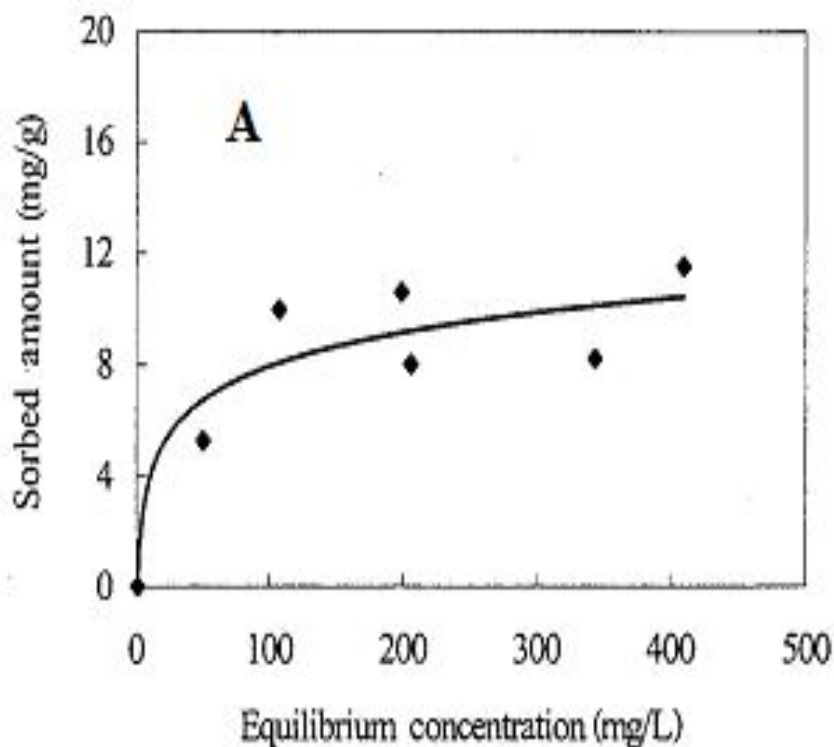
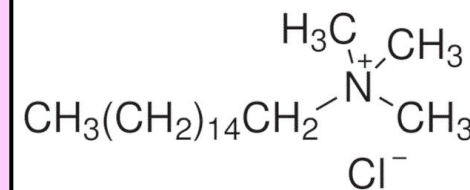


Табл. 3.7. Свойства адсорбентов (составлено по Zhu et al., 2005)

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 прокаливание при 550⁰

Адсорбент	УП м²/г	Средний диаметр пор, нм	Объем микропо р, см³/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 CCl_4 (В) на различных сорбентах (составлено по Zhu et al., 2005)

Синтетические сорбенты поглощают значительно больше паров бензола и CCl_4 , чем исходный бентонит и активированный уголь

Изотермы имеют S-форму благодаря многослойной адсорбции

