Дәріс 13.

Суды және ауаны тазартудағы адсорбция: заманауи шешімдер

Дәрістің жоспары:

1 Суды және ауаны тазартудағы адсорбцияның рөлі және негізгі заңдылықтары
2 Суды тазартуда қолданылатын заманауи адсорбенттер және олардың әсер ету механизмдері
3 Ауаны тазартудағы адсорбциялық материалдар мен технологиялық сұлбалар
4 Адсорбциялық тепе-теңдік, кинетика және динамикалық жұмыс сипаттамалары
5 Регенерация, қайта пайдалану және тұрақты технологиялық шешімдер

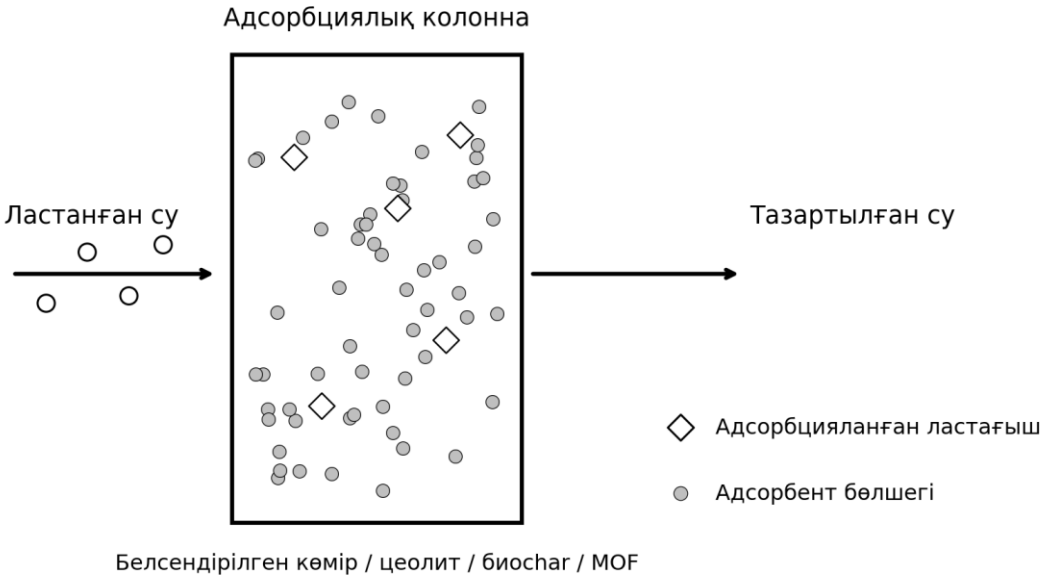
Адсорбция — газ немесе сұйық ортадағы молекулалар мен иондардың қатты материал бетінде немесе оның кеуектерінде жинақталу процесі. Су мен ауаны тазарту технологияларында адсорбцияның маңызы ластағыштардың төмен концентрацияларын да ұстап қалу мүмкіндігімен, технологиялық сұлбаның салыстырмалы қарапайымдылығымен және әртүрлі табиғатты адсорбенттерді мақсатты түрде таңдауға болатындығымен түсіндіріледі. Қазіргі экологиялық технологияларда адсорбция жеке процесс ретінде де, мембраналық бөлу, тотығу, биологиялық тазарту және сүзу сатыларымен біріктірілген гибридті жүйе ретінде де қолданылады.

Адсорбциялық тазарту тиімділігі адсорбенттің меншікті бет ауданына, кеуек өлшемдерінің таралуына, беттегі функционалдық топтарға, ерітінді немесе газдың құрамына, температураға, pH-қа, ылғалдылыққа және жанасу уақытына тәуелді. Сондықтан «ең жақсы адсорбент» ұғымы әмбебап емес: нақты технология үшін ластағыштың молекулалық өлшемі, полярлығы, заряды және концентрациясы ескерілуі тиіс. Заманауи бағыт адсорбенттің тек жоғары сыйымдылығына емес, селективтілігіне, регенерациялануына, механикалық беріктігіне және қауіпсіз кәдеге жаратылуына да мән береді.

Суды тазартудағы адсорбцияның негізгі міндеттері

Су ортасында адсорбция ауыр металл иондарын, бояғыштарды, мұнай өнімдерін, фенолдарды, пестицидтерді, фармацевтикалық қалдықтарды, иіс пен дәм түзуші органикалық заттарды және басқа микроластағыштарды азайту үшін қолданылады. Ауыз суды дайындауда белсендірілген көмір табиғи органикалық заттарды және иіс беретін қосылыстарды ұстап қалу үшін кең таралған. Өнеркәсіптік ағын суларда адсорбенттің беті белгілі иондарға немесе органикалық молекулаларға селективті болатындай етіп модификацияланады.

Сұйық фазадағы адсорбция кезінде бірнеше механизм қатар жүруі мүмкін: электростатикалық тартылыс, ион алмасу, сутектік байланыс, π–π әрекеттесу, гидрофобтық әсер, комплекс түзілу және кеуектердің физикалық толуы. Мысалы, ауыр металл катиондары үшін оттек-, азот- немесе күкіртқұрамды функционалдық топтармен комплекс түзілуі маңызды болса, ароматты органикалық молекулалар үшін көміртекті бетпен π–π және гидрофобтық әрекеттесулер басым болуы мүмкін.



Сурет 13.1 – Суды адсорбциялық әдіспен тазартудың шартты сұлбасы

Суды тазартуға арналған заманауи адсорбенттер

Белсендірілген көмір әлі де әмбебап адсорбенттердің бірі болып табылады. Оның микрокеуекті құрылымы және жоғары меншікті бет ауданы көптеген органикалық ластағыштарды тиімді ұстауға мүмкіндік береді. Ұнтақ белсендірілген көмір судың белгілі бір партиясын өңдеуге қолайлы, ал түйіршіктелген көмір тұрақты сүзгі-қабаттарда қолданылады. Көмір бетін тотықтыру, азоттау немесе минералдық компоненттермен модификациялау арқылы нақты ластағыштарға бейімділігін өзгертуге болады.

Биокөмір (biochar) — биомассаны оттегі шектеулі ортада термиялық өңдеу арқылы алынатын көміртекті материал. Оның қасиеттері бастапқы шикізатқа және пиролиз температурасына тәуелді. Биокөмірдің артықшылығы — ауылшаруашылық және органикалық қалдықтарды құнды адсорбентке айналдыру мүмкіндігі. Қышқылдық немесе сілтілік өңдеу, бу активациясы, темір немесе марганец оксидтерімен модификациялау оның кеуектілігін және иондарды байланыстыру қабілетін арттыра алады.

Цеолиттер және мезокеуекті материалдар кеуек өлшемінің жақсы реттелуімен және ион алмасу қасиеттерімен ерекшеленеді. Табиғи цеолиттер аммоний мен кейбір ауыр металл иондарын ұстауда қолданылады, ал синтетикалық цеолиттердің құрамы мен кеуек жүйесін нақты міндетке бейімдеуге болады. Мезокеуекті SiO_2 негізіндегі материалдарға амин, тиол және басқа функционалдық топтарды енгізу үлкен молекулалар мен металл иондарына селективтілікті күшейтеді.

Металл-органикалық каркастар (MOFs) және олардың композиттері соңғы жылдары аса қызығушылық тудырып отыр. MOF кеуектерінің өлшемін, металл түйінін және органикалық линкерін өзгерту арқылы адсорбенттің химиялық табиғатын дәл реттеуге болады. Су тазарту үшін тұрақты Zr-, Fe- немесе басқа берік түйіндері бар каркастар, сондай-ақ MOF/полимер және MOF/көміртек композиттері

зерттеледі. Негізгі талап — материалдың суда құрылымын сақтауы және металл немесе лиганд компоненттерін ерітіндіге бөлмеуі.

Адсорбент	Негізгі артықшылығы	Мақсатты ластағыштар	Шектеулері
Белсендірілген көмір	Жоғары бет ауданы, технологиясы жақсы меңгерілген	Органикалық қосылыстар, иіс, бояғыштар, мұнай өнімдері	Регенерация энергиясы, кейбір иондарға селективтілігі төмен
Биокөмір	Арзан шикізат, қалдықтарды кәдеге жарату мүмкіндігі	Металдар, бояғыштар, кейбір органикалық заттар	Қасиеттері шикізат пен пиролиз режиміне тәуелді
Цеолиттер	Ион алмасу және молекулалық елеу	NH_4^+, металл катиондары, полярлы молекулалар	Үлкен органикалық молекулаларға қолжетімділік шектеулі
Мезокеуекті SiO_2	Үлкен және реттелетін кеуектер, функционалдандыру жеңіл	Металл иондары, бояғыштар, ірі органикалық молекулалар	Таза SiO_2 бетінің кейбір ластағыштарға аффиндігі төмен
MOF және композиттер	Құрылым мен кеуек химиясын мақсатты реттеу	Микроластағыштар, иондар, органикалық молекулалар	Бағасы, судағы тұрақтылық, масштабтау мәселелері

Сұйық фазадағы адсорбцияны сандық бағалау

Адсорбенттің тепе-теңдік сыйымдылығы бастапқы және тепе-теңдік концентрациялардың айырмасы арқылы есептеледі:

$$q_e = (C_0 - C_e)V / m$$

мұндағы q_e — тепе-теңдік адсорбциялық сыйымдылық, мг/г; C_0 және C_e — ластағыштың бастапқы және тепе-теңдік концентрациялары, мг/л; V — ерітінді көлемі, л; m — адсорбент массасы, г.

Тазарту дәрежесі немесе жою тиімділігі келесі өрнекпен анықталады:

$$R = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100\%$$

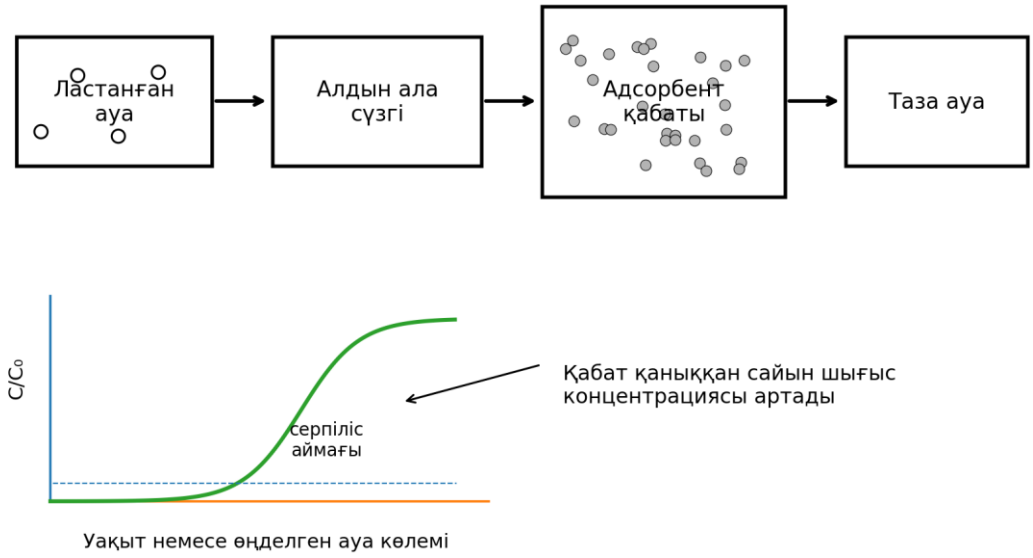
мұндағы C_t — берілген уақыттағы қалдық концентрация. Тепе-теңдік деректерін сипаттау үшін Лэнгмюр және Фрейндлих изотермалары, ал процесс жылдамдығын бағалау үшін псевдо-бірінші және псевдо-екінші ретті кинетикалық модельдер жиі қолданылады. Модель параметрлері адсорбенттерді салыстыру үшін пайдалы, бірақ нақты технологияға көшу кезінде массаалмасу шектеулері мен колонналық динамиканы да зерттеу қажет.

Ауаны тазартудағы адсорбция

Газ фазасында адсорбция ұшпа органикалық қосылыстарды (VOCs), күкіртсутекті, аммиакты, кейбір қышқыл газдарды, иіс түзуші компоненттерді және көмірқышқыл газын ұстау үшін қолданылады. Өнеркәсіптік желдету мен газ тазартуда адсорбент көбіне қозғалмайтын қабатқа орналастырылады. Ластанған ауа қабат арқылы өткенде компоненттер адсорбент бетінде ұсталып, тазартылған газ

аппараттан шығады. Уақыт өте келе алдыңғы аймақ қанығып, массаалмасу аймағы қабат бойымен жылжиды.

Белсендірілген көмір VOC және иіс түзуші органикалық қосылыстар үшін кең қолданылады. Цеолиттер ылғал әсеріне төзімділігі және кеуек өлшемін таңдауға болатындығы арқасында органикалық буларды бөлу үшін тиімді болуы мүмкін. Импрегнацияланған көмірлер мен химиялық модификацияланған сорбенттер H_2S, NH_3 және басқа реакцияға қабілетті газдар үшін пайдаланылады. MOF және кеуекті координациялық материалдар CO_2, SO_2, NH_3 және төмен концентрациядағы VOC молекулаларын селективті ұстау бағытында белсенді зерттелуде.



Сурет 13.2 – Ауаны адсорбциялық тазарту және адсорбент қабатының серпіліс қисығының шартты көрінісі

Серпіліс қисығы және адсорбциялық қабаттың жұмыс қабілеті

Колоннадағы адсорбцияны сипаттауда шығыс концентрациясының уақыт бойынша өзгерісі — серпіліс қисығы маңызды. Бастапқы кезеңде адсорбаттың басым бөлігі қабатта ұсталып, C/C_0 мәні нөлге жақын болады. Массаалмасу аймағы колонна соңына жеткенде шығыс концентрациясы өсе бастайды. Белгілі рұқсат етілген концентрацияға сәйкес уақыт серпіліс уақыты деп қабылданады, ал қабат толық қаныққанда C/C_0 шамамен бірге жақындайды.

Практикалық аппаратты жобалауда адсорбент массасынан бөлек газ шығыны, қабат биіктігі, түйіршік өлшемі, қысым жоғалту, ылғалдылық және температура ескеріледі. Су буы көптеген полярлы адсорбенттердің белсенді орталықтарымен бәсекелесіп, органикалық буларды ұстауды төмендетуі мүмкін. Сондықтан ауа тазарту жүйесінде алдын ала салқындату, ылғалды бөлу немесе гидрофобты сорбент қолдану пайдалы болуы ықтимал.

Ластағыш тобы	Қолданылатын адсорбенттер	Негізгі механизм немесе ерекшелік

Ұшпа органикалық қосылыстар (VOC)	Белсендірілген көмір, гидрофобты цеолиттер, кеуекті полимерлер	Дисперсиялық және гидрофобтық әрекеттесу, кеуек толуы
H_2S және иіс түзуші күкірт қосылыстары	Импрегнацияланған көмір, металл оксидтері бар сорбенттер	Адсорбциямен қатар химиялық байланысу/тотығу болуы мүмкін
NH_3 және негіздік газдар	Қышқыл функционалдық топтары бар сорбенттер, цеолиттер, кейбір MOF	Қышқыл-негіздік және координациялық әрекеттесу
CO_2	Аминденген сорбенттер, цеолиттер, MOF	Квадрупольдік, қышқыл-негіздік немесе координациялық өзара әсер
Ылғал	Силикагель, цеолиттер, гигроскопиялық сорбенттер	Судың полярлы беттерде физикалық адсорбциясы

Заманауи технологиялық шешімдер

Заманауи су және ауа тазарту жүйелерінде адсорбентті жеке ұнтақ түрінде қолданудан гөрі оны инженерлік формаға келтіруге ұмтылыс байқалады. Түйіршіктеу, монолиттер, талшықты сүзгілер, мембраналарға енгізілген нанобөлшектер және композициялық қабаттар сорбентті аппарат ішінде тұрақты ұстап, қысым жоғалуын және шаңдануды азайтуға мүмкіндік береді. Мысалы, адсорбциялық мембрана бір мезгілде бөлшектерді сүзу және еріген немесе газдық молекулаларды ұстау қызметін атқара алады.

Гибридті технологияларда адсорбция басқа процеспен біріктіріледі. Су тазартуда адсорбциядан кейін фотокаталитикалық немесе тотықтырғыш регенерация қолданылуы мүмкін; мембраналық сүзу алдында адсорбция органикалық заттардың мембрана бетінде жиналуын азайтады. Ауа тазартуда адсорбент қабаты каталитикалық тотығу сатысымен біріктіріліп, ұсталған VOC молекулаларын көмірқышқыл газы мен суға дейін ыдыратуға бағытталуы мүмкін. Мұндай жүйелерде материалдың каталитикалық белсенділігімен қатар қауіпсіз температуралық режим мен жанама өнімдердің түзілуі бақылануы тиіс.

Перспективалы бағыттардың бірі — селективті адсорбенттерді цифрлық және модельдік әдістермен жобалау. Молекулалық модельдеу кеуек өлшемі мен функционалдық топтардың белгілі молекулаға аффиндігін алдын ала бағалауға мүмкіндік береді. Машиналық оқыту мен үлкен деректер жиындары көптеген кеуекті материалдар арасынан перспективалы құрамдарды іріктеуге көмектеседі. Дегенмен есептік болжам міндетті түрде нақты су немесе газ қоспаларымен жүргізілген эксперименттік сынақтармен расталуы керек.

Регенерация және адсорбентті қайта пайдалану

Адсорбенттің экономикалық және экологиялық тиімділігі оның бірнеше цикл бойы қайта қолданылуына тікелей байланысты. Десорбция үшін температураны көтеру, қысымды төмендету, вакуум қолдану, бу немесе инертті газбен үрлеу, еріткішпен шаю және pH өзгерту тәсілдері қолданылады. Физикалық адсорбцияланған компоненттер әдетте жеңіл регенерацияланады, ал химиялық байланысқан ластағыштар үшін қаталдау жағдай қажет болуы мүмкін.

Регенерация әдісін таңдағанда адсорбент құрылымының бұзылмауы, ластағыштың екінші қалдық ағынына айналуы және энергия шығыны ескеріледі. Судағы ауыр металл иондарын десорбциялау нәтижесінде концентрленген ерітінді түзіледі, оны металды қалпына келтіру немесе қауіпсіз залалсыздандыру сатысына жіберу қажет. Газ адсорбенттерін термиялық регенерациялау кезінде бөлінетін VOC булары конденсацияланып қайта қолданылуы немесе каталитикалық түрде жойылуы мүмкін.

Адсорбентті таңдаудың практикалық критерийлері

Критерий	Неліктен маңызды
Адсорбциялық сыйымдылық	Белгілі массадағы материал қанша ластағыш ұстайтынын анықтайды
Селективтілік	Көпкомпонентті ортада мақсатты затты басым ұстауға мүмкіндік береді
Кинетика және диффузия	Қажетті жанасу уақытын және аппарат өлшемін анықтайды
Химиялық және механикалық тұрақтылық	Қайта пайдалану кезінде құрылым мен кеуектіліктің сақталуын қамтамасыз етеді
Регенерация энергиясы	Процестің пайдалану шығынына тікелей әсер етеді
Қауіпсіздік және уыттылық	Адсорбент компоненттерінің суға немесе ауаға бөлінуіне жол бермеу қажет
Бағасы және масштабталуы	Зертханалық материалдың өнеркәсіптік технологияға өту мүмкіндігін анықтайды

Қорытынды

Адсорбция су мен ауаны тазартудың әмбебап және икемді әдістерінің бірі болып қала береді. Дәстүрлі белсендірілген көмір мен цеолиттер қазіргі технологияларда маңызды орнын сақтағанымен, биокөмір, функционалдандырылған мезокеуекті материалдар, MOF, кеуекті полимерлер және олардың композиттері селективтілікті арттыруға жаңа мүмкіндік береді. Заманауи шешімнің тиімділігі тек жоғары зертханалық сыйымдылықпен емес, нақты қоспадағы жұмысымен, массаалмасу жылдамдығымен, регенерация мүмкіндігімен, қауіпсіздігімен және толық өмірлік цикл шығынымен бағалануы тиіс.

Дәрісті бекіту сұрақтары:

1. Су мен ауаны тазартуда адсорбцияның негізгі артықшылықтарын атаңыз.
2. Сұйық фазада ластағыштардың адсорбциялануына қандай механизмдер қатысады?
3. Белсендірілген көмір, биокөмір, цеолит және MOF адсорбенттерін салыстырыңыз.
4. Суды тазартуда pH пен бәсекелес иондар адсорбцияға қалай әсер етеді?
5. Ауаны тазартуда серпіліс қисығы нені сипаттайды?
6. Газ фазасындағы адсорбцияға ылғалдылықтың әсерін түсіндіріңіз.
7. Адсорбентті регенерациялаудың негізгі тәсілдерін атаңыз.
8. Заманауи гибридті адсорбциялық технологиялардың артықшылықтары қандай?

9. Адсорбентті өнеркәсіптік қолдануға таңдағанда қандай критерийлер ескерілуі керек?

Әдебиеттер:

1. Ruthven D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. New York: Wiley, 1984.
2. Bansal R.C., Goyal M. Activated Carbon Adsorption. Boca Raton: CRC Press, 2005.
3. Crini G., Lichtfouse E. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. Environmental Chemistry Letters. 2019. Vol. 17. P. 145-155.
4. Wang J., Guo X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. Journal of Hazardous Materials. 2020. Vol. 390. 122156.
5. Li J.-R., Kuppler R.J., Zhou H.-C. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. Chemical Society Reviews. 2009. Vol. 38. P. 1477-1504.
6. Inglezakis V.J., Poulopoulos S.G. Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications. Amsterdam: Elsevier, 2006.