ДӘРІС 13. ОРГАНИКАЛЫҚ ЛАСТАУШЫ ЗАТТАРДЫ СОРБЦИЯЛАУ

Дәрістің мақсаты. Органикалық ластағыштардың судағы түрлерін, көміртекті сорбенттермен байланысу механизмдерін, сорбцияға әсер ететін факторларды және процесті бағалау тәсілдерін меңгеру.

1. Органикалық ластаушы заттардың сипаттамасы

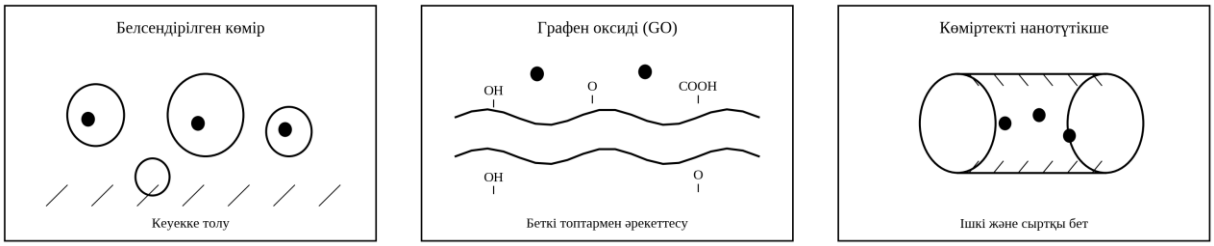
Өнеркәсіптік және тұрмыстық ағынды суларда бояғыштар, фенолдар, мұнай өнімдері, беттік-активті заттар, пестицидтер және дәрілік препараттардың қалдықтары кездеседі. Олардың ерігіштігі, молекулалық өлшемі, полярлығы, электр заряды және ыдырауға тұрақтылығы әртүрлі. Сондықтан бір сорбент барлық органикалық қосылыстарды бірдей тиімді ұстамайды.

Сорбция – заттың сұйық фазадан қатты денеге немесе оның көлеміне өтуінің жалпы атауы. Адсорбция кезінде молекулалар негізінен сорбент бетіне және қолжетімді кеуек қабырғаларына жиналады. Судағы органикалық молекула мен сорбент арасындағы әрекеттесу химиялық құрылымына және ерітінді жағдайына тәуелді.

Ластағыштар тобы	**Өкілдері**	**Сорбциядағы маңызды қасиет**
Бояғыштар	Метилен көгі, конго қызылы	Заряд, молекула өлшемі, ароматтылық
Фенолдық қосылыстар	Фенол, бисфенол А	pH, иондану, сутектік байланыс
Пестицидтер, дәрілер	Атразин, диклофенак	Гидрофобтық, функционалдық топтар
Мұнай өнімдері	Ароматты көмірсутектер	Суда ерігіштік, гидрофобтық

2. Қолданылатын көміртекті сорбенттер

Белсендірілген көмірдің микро- және мезокеуектері органикалық молекулаларды жинақтауға жағдай жасайды. Биокөмірдің қасиеттері шикізат пен пиролиз режиміне тәуелді. Графен оксидіндегі оттекті топтар полярлы қосылыстармен әрекеттесе алады; көміртекті нанотүтікшелер мен графеннің sp^2-көміртекті беттері ароматты молекулалармен байланысуға бейім. Сорбент таңдауда тек BET бетінің ауданы емес, кеуекке қолжетімділік және бет химиясы да ескеріледі.

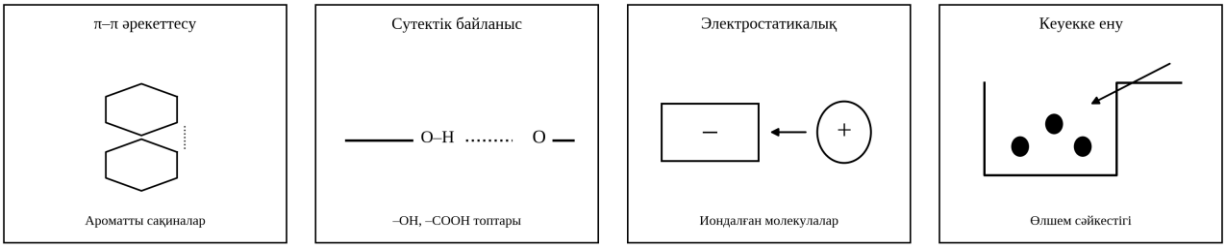


1-сурет. Органикалық молекулаларды ұстайтын көміртекті сорбенттер құрылымының сұлбасы.

Ескерту. Микрокеуектердің ені < 2 нм, мезокеуектердікі 2–50 нм (IUPAC). Молекула кеуекке сыймаса, үлкен меншікті бет толық пайдаланылмауы мүмкін.

3. Органикалық қосылыстардың адсорбция механизмдері

Нақты жүйеде бірнеше механизм бір мезгілде жүруі мүмкін. π–π әрекеттесу ароматты ластағыштар мен графиттенген көміртек бетінің арасында байқалады. Гидрофобтық әрекеттесу суда нашар еритін органикалық молекулалардың көміртекті бетке ауысуын қолдайды. Сутектік байланыс сорбенттегі –OH, –COOH сияқты топтармен түзілуі мүмкін. Электростатикалық тартылу немесе тебілу ластағыш пен беттің зарядтарына байланысты, ал кеуекке толу молекула өлшемі мен кеуек өлшемінің сәйкестігін талап етеді.



2-сурет. Органикалық заттардың көміртекті бетке адсорбциялануының негізгі механизмдері (сұлба).

4. Сорбция тиімділігіне әсер ететін факторлар

Ерітінді pH-ы. Иондалатын фенолдар, органикалық қышқылдар және бояғыштардың заряд күйін өзгертеді. pH әсерін сорбенттің нөлдік заряд нүктесімен (pH_pzc) бірге талдайды.

Кеуек құрылымы. Микрокеуектер сыйымдылыққа, мезокеуектер ірі молекулалар мен ерітіндінің ішкі аймақтарға жетуіне ықпал етеді; тар кеуектерде диффузиялық шектеу туындауы мүмкін.

Концентрация, уақыт, температура. Бастапқы концентрация қозғалтушы күшке әсер етеді, ал уақыт тепе-теңдікке жақындауды сипаттайды. Температураның ықпалы жүйеге тән: ол диффузияны да, адсорбция тепе-теңдігін де өзгерте алады.

Тұздар мен табиғи органика. Ерітіндідегі басқа заттар адсорбциялық орталықтарға бәсекелесуі, зарядты экрандауы немесе кеуектерді бұғаттауы мүмкін.

5. Тепе-теңдік пен кинетиканы сипаттау

Тепе-теңдік деректерін Лэнгмюр моделі $q_e = q_m K C_e/(1 + K C_e)$ немесе Фрейндлих моделі $q_e = K_F C_e^{1/n}$ арқылы сипаттауға болады. Мұндағы q_e – тепе-теңдік сыйымдылық (мг/г), C_e – қалдық концентрация (мг/л), q_m – модельдің шекті сыйымдылығы, KL, KF және n – сәйкестендіру параметрлері. Модельдің жақсы сәйкесуі сорбция механизмі дәл солай жүретінін жеке өзі дәлелдемейді.

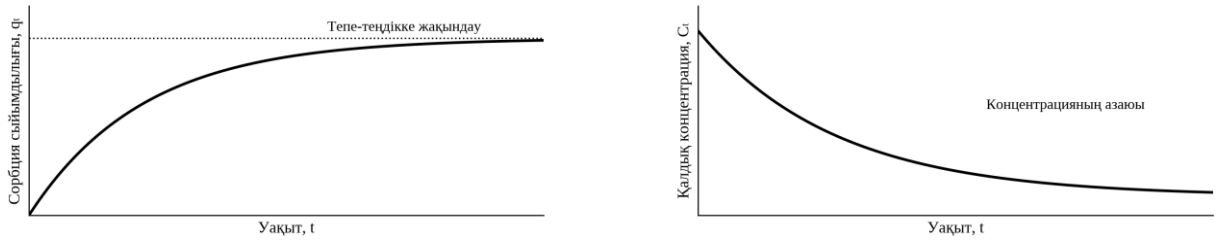
Уақыттық тәуелділікті псевдобірінші және псевдоекінші ретті кинетикалық модельдермен бағалайды; ішкі диффузияның рөлін бөлек тексереді. Тұжырым жасау үшін өлшеулердің қайталануы, қателік шектері және бірнеше модельдің салыстырылуы маңызды.

6. Модель нәтижелерін дұрыс түсіндіру

Лэнгмюр моделі шекті сыйымдылықты сипаттауға ыңғайлы, бірақ оның теориялық жорамалдары нақты гетерогенді көміртекті бетте толық орындалмауы мүмкін. Фрейндлих моделі әртүрлі энергиялы адсорбциялық орталықтарға тәжірибелік сәйкестік бере алады, алайда ол жоғары концентрацияда шекті қанығуды тікелей сипаттамайды. Модельдерді салыстырғанда тек анықтау коэффициентін емес, қалдықтардың таралуын, параметрлердің физикалық мағынасын және зерттелген концентрация аралығын бағалау керек.

7. Сорбция тәжірибесін жүргізу және нәтижені есептеу

Мысалы, белгілі концентрациядағы бояғыш ерітіндісіне өлшенген сорбент қосылады. Қоспа тұрақты араластырылып, әртүрлі уақыт аралығында үлгі алынады. Сорбент сүзу немесе центрифугалау арқылы бөлінеді; ерітіндідегі қалдық концентрация калибрлеу графигі бойынша УФ–көрінетін спектрофотометриямен (бояғыштар үшін) немесе тиісті хроматографиялық әдіспен анықталады. Бақылау сынамасы сорбентсіз жүргізіледі, ал pH және температура тіркеледі.



3-сурет. Сорбция уақыты артқандағы сыйымдылық пен қалдық концентрация өзгерісінің сұлбалық қисықтары (тәжірибелік дерек емес).

Негізгі есептеулер: $q_e = (C_0 - C_e)V/m$; $R = [(C_0 - C_e)/C_0] \times 100\%$.

Мұнда C_0 және C_e – бастапқы және тепе-теңдік концентрациялар (мг/л), V – ерітінді көлемі (л), m – құрғақ сорбент массасы (г), q_e – сорбция сыйымдылығы (мг/г), R – жойылу дәрежесі (%).

Есептеу мысалы. C_0 = 50 мг/л, C_e = 10 мг/л, V = 0,100 л, m = 0,200 г болса, $q_e = (50 - 10) \times 0{,}100/0{,}200 = 20$ мг/г; $R = (50 - 10)/50 \times 100\% = 80\%$. Бұл – формуланы түсіндіруге арналған шартты мысал.

8. Практикалық қолдану және шектеулер

Көміртекті сорбенттер су тазарту сүзгілерінде, бояғыштар мен фенолдарды кетіруде, өндірістік ағынды суларды соңғы тазарту сатысында қолданылады. Тәжірибеде сорбенттің механикалық беріктігі, регенерациялануы, сорбциядан кейінгі қалдықты қауіпсіз басқару және көпкомпонентті судағы нәтижесі бағаланады. Ұнтақ сорбентті ажырату қиындауы мүмкін; түйіршіктеу, мембраналық ұстап қалу немесе композициялық бекіту тәсілдері қолданылады.

Қорытынды. Органикалық ластағыштарды сорбциялау тиімділігі молекулалардың табиғатына, көміртекті материалдың кеуек құрылымы мен беткі функционалдық топтарына және су құрамына бірлесіп тәуелді. Сенімді бағалау үшін тепе-теңдік, кинетика, pH және нақты су матрицасы зерттеледі.

9. Регенерация және өнеркәсіптік іске асыру

Қаныққан белсендірілген көмірді бу арқылы, температуралық немесе еріткіштік әдістермен регенерациялау қарастырылады. Қалпына келтіру тәсілі сорбаттың ұшқыштығына, ыдырауына және сорбент тұрақтылығына сәйкес таңдалады. Регенерациядан кейінгі сыйымдылық пен масса шығыны бірнеше цикл бойынша өлшенеді; десорбцияланған органикалық заттар бөлек жиналып, қауіпсіз өңделуі тиіс.

Бақылау сұрақтары

1) Бояғыш, фенол және пестицид сорбциясының ерекшеліктері қандай? 2) π–π және гидрофобтық әрекеттесудің айырмашылығы неде? 3) pH адсорбцияға қалай әсер етеді? 4) q_e мен R қалай есептеледі?

Пайдаланылған әдебиеттер

1. Moreno-Castilla C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. Carbon. 2004;42:83–94. DOI: 10.1016/j.carbon.2003.09.022.

2. Thommes M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution. Pure Appl. Chem. 2015;87:1051–1069. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.