Дәріс 9.

Сұйық фазадағы адсорбция: ерекшеліктері мен қолданылуы.

Дәрістің жоспары:

1 Сұйық фазадағы адсорбцияның ерекшеліктері

2 Изотерма түрлері және математикалық модельдер

3 Адсорбцияға әсер ететін факторлар

4 Қолдану салалары, регенерация және есептеу мысалдары

Сұйық фазадағы адсорбция су мен ауыз судың тазартылуында, тағам және фармацевтика өнеркәсібінде, мұнай өнімдерін өңдеуде, медицинада кең қолданылады. Газ адсорбциясына қарағанда, ерітіндіде адсорбтив, еріткіш және адсорбент арасындағы өзара әрекеттесу күрделірек: еріткіш молекулалары да адсорбент бетімен әрекеттеседі және адсорбтивпен бәсекелеседі.

1 Сұйық фазадағы адсорбцияның ерекшеліктері

Ерітіндіден адсорбцияда бет әрқашан толығымен еріткішпен жанасады. Сондықтан адсорбция нақты түрінде еріткіш молекулаларының орнын басу процесі болып табылады. Ерітіндіде өлшенетін шама — адсорбтивтің артық (Гиббстік) мөлшері. Екі компонентті ерітінді үшін ол бастапқы және тепе-теңдік мольдік үлестердің айырмасынан есептеледі:

$$n_1^{\sigma} = n_0 \, (x_0 - x) / m \qquad (1)$$

Мұндағы n1σ — 1 г адсорбентке келетін артық мөлшер, n0 — ерітіндінің жалпы зат мөлшері, x0 және x — 1-компоненттің бастапқы және тепе-теңдік мольдік үлесі, m — адсорбент массасы. Сұйылтылған ерітінділер үшін бұл өрнек q = (C0 − Ce)V/m формуласына келеді (1-дәріс).

Полярсыз адсорбент (көмір) сулы ерітіндіден полярсыз немесе аз полярлы органикалық заттарды жақсы адсорбциялайды: ол үшін гидрофобты әрекеттесу маңызды рөл атқарады. Төмен полярлы заттардың суда ерігіштігі төмен болған сайын, көмірде адсорбциясы жоғары болатыны байқалады (Лунделиус ережесі). Гомологтық қатардағы органикалық қышқылдар мен спирттерді сулы ерітіндіден адсорбциялағанда әрбір қосымша CH2 тобы адсорбцияны шамамен 3 еседей арттырады (Траубе ережесі). Бұл ереже негізінен беттік-активті заттарға және көміртекті адсорбенттерге жақсы орындалады. Полярлы адсорбент (силикагель) полярсыз еріткіштен полярлы заттарды жақсы адсорбциялайды (Ребиндер ережесі).

Электролит ерітінділерінде адсорбент бетінің заряды маңызды. Ол ерітіндінің pH мәніне байланысты. Заряд нөлге тең болатын pH мәні нөлдік заряд нүктесі (pHpzc) деп аталады. pH < pHpzc болса, бет протондалып оң зарядталады және

анионды тартады. pH > pHpzc болса, бет теріс зарядталып, катиондарды тартады. Көміртекті адсорбенттердің беті тотыққан болса (–COOH, –OH топтары), pHpzc төмендейді, ал гидрофобты, оттекті топтары аз күйеде оның мәні жоғары болады.

2 Изотерма түрлері және математикалық модельдер

Ерітіндіден адсорбция изотермалары Джайлс бойынша төрт негізгі топқа (S, L, H, C) бөлінеді. L түрі (Ленгмюр типті) адсорбент беті толған сайын қосымша адсорбция қиындайтынын көрсетеді. H түрі — адсорбтив пен адсорбент арасындағы өте күшті әрекеттесу (өте аз концентрацияда толық адсорбция). S түрінде адсорбциялау қиын кезеңнен кейін жеңілдейді (кооперативті адсорбция). C түрінде адсорбция мөлшері концентрацияға сызықты тәуелді болады (тұрақты үлестірілу коэффициенті).

Ең кең таралған модельдер — Ленгмюр және Фрейндлих. Ленгмюр теңдеуінің ерітіндіге арналған түрі:

$$q_e = q_m K_L C_e / (1 + K_L C_e) \qquad (2)$$

Мұндағы qm — максималды адсорбция сиымдылығы (мг/г), KL — Ленгмюр тұрақтысы (л/мг). Адсорбцияның қолайлылығын бөліну факторы RL арқылы бағалайды:

$$R_L = 1 / (1 + K_L C_0) \qquad (3)$$

0 < RL < 1 болса адсорбция қолайлы, RL > 1 болса қолайсыз, RL = 1 сызықты, RL = 0 қайтымсыз. Біртекті емес бет үшін эмпирикалық Фрейндлих теңдеуі қолданылады:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \qquad (4)$$

Мұндағы KF — Фрейндлих тұрақтысы, 1/n — беттің біртекті еместігін және адсорбцияның қолайлылығын сипаттайтын көрсеткіш (1/n < 1 болса қолайлы). Фрейндлих теңдеуінің жоғары концентрацияда қанығу шегі болмайды, сондықтан ол шектеулі концентрация аралығында ғана қолданылады. Сонымен қатар Темкин, Сипс және басқа теңдеулер бар. Нәтижені ұсынғанда моделді тек корреляция коэффициентімен емес, сиымдылықтың шынайылығымен де бағалау қажет.

Мысалы, Ленгмюр моделінің параметрлері qm = 50 мг/г және KL = 0,2 л/мг болсын. C0 = 100 мг/л үшін RL = 1/(1 + 0,2·100) = 1/21 ≈ 0,048, яғни адсорбция қолайлы. Тепе-теңдік Ce = 10 мг/л болғанда qe = 50·0,2·10/(1 + 0,2·10) = 100/3 ≈ 33 мг/г. Осы адсорбентпен 1 л ерітіндіні 100 мг/л-ден 10 мг/л-ге дейін тазарту үшін адсорбент массасы:

$$m = V (C_0 - C_e) / q_e \qquad (5)$$

яғни m = 1 · (100 − 10) / 33,3 ≈ 2,7 г. Бұл — периодтық жүйенің қарапайым бағасы, нақты қондырғыда кинетика мен бәсекелес заттар да ескеріледі.

3 Адсорбцияға әсер ететін факторлар

Сұйық фазадағы адсорбцияға әсер ететін негізгі факторлар 9.1-кестеде берілген. Әр параметрдің әсері тәжірибеде бөлек зерттеледі: біреуін өзгертіп, қалғандарын тұрақты ұстайды. Сонымен қатар адсорбент бөлшектерінің өлшемі маңызды: ұсақ бөлшек тез тепе-теңдікке жетеді (диффузия жолы қысқа), бірақ сүзу қиындайды. Сондықтан ұнтақ түріндегі көмір (PAC) периодтық жүйелерде, түйіршікті көмір (GAC) баған жүйелерінде қолданылады.

Кесте 9.1 – Сұйық фазадағы адсорбцияға әсер ететін факторлар

Фактор	Әсері	Түсіндірме
pH	Иондалу дәрежесі мен бет заряды өзгереді	pH < pHpzc болса бет оң зарядты, pH > pHpzc болса теріс
Температура	Адсорбция көбіне азаяды, кейде артады	Экзо- немесе эндотермиялық процеске байланысты
Бастапқы концентрация	Артқанда q артады, тазарту үлесі азаяды	Орталықтар шектеулі
Адсорбент мөлшері	Артқанда тазарту үлесі артады, q азаяды	Орталықтар саны өседі, бірақ қанығу азаяды
Иондық күш, бөгде иондар	Бәсекелес адсорбция немесе экрандау әсері	Электростатикалық әсерлер өзгереді
Жанасу уақыты	Тепе-теңдікке дейін адсорбция артады	Кинетикалық зерттеумен анықталады

4 Қолдану салалары, регенерация және есептеу мысалдары

Су тазарту. Белсендірілген көмір суда еріген органикалық заттарды, бояуларды, феноларды, пестицидтерді, дәрілік қалдықтарды, дәм мен иіс беретін заттарды кетіру үшін қолданылады. Ауыр металдар адсорбциясы көбінесе бет функционалды топтарымен және иондық алмасумен байланысты, сондықтан pH және иондық күш маңызды. Мұнай өнімдерімен ластанған суды тазартуда гидрофобты сорбенттер қолданылады: күйе негізіндегі гидрофобты жабындар суды өткізбей, мұнайды сіңіреді.

Тағам және фармацевтика. Қантты және өсімдік майларын түссіздендіру, шырындар мен сусындарды тазарту, антибиотиктерді бөліп алу адсорбциямен жүргізіледі. Медицинада белсендірілген көмір улану кезінде асқазан-ішек жолындағы заттарды байланыстыру үшін, сондай-ақ гемоперфузия (қанды сорбент арқылы өткізу) үшін пайдаланылады. Дәрі-дәрмектердің тасымалдануында наноматериалдардың адсорбциялық қасиеттері қолданылады.

Аналитика. Сұйық хроматография адсорбцияға негізделген: зерттелетін заттардың адсорбциялық қабілеті әртүрлі болғандықтан, олар бағанда бөлініп

шығады. Қатты фазалы экстракция (SPE) күрделі матрицадан аналитті бөліп алу және концентрлеу үшін қолданылады.

Регенерация. Қолданылған адсорбентті қайта пайдалану үшін оның бетін тазартады. Термиялық регенерация (қыздыру, бу), химиялық регенерация (қышқыл, сілті, еріткіш) және биологиялық регенерация қолданылады. Регенерация тиімділігін бірінші және кейінгі цикл сиымдылықтарының қатынасымен бағалайды:

$$RE = (q_{reg} / q_0) \cdot 100\ \% \qquad (6)$$

Мұндағы qreg — регенерациядан кейінгі, q0 — бастапқы адсорбция сиымдылығы. Әр циклден кейін сиымдылық көбіне төмендейді, себебі кейбір молекулалар қайтымсыз адсорбцияланып, кеуектерді бітейді, ал термиялық өңдеу кезінде адсорбент бетінің құрылымы өзгеруі мүмкін.

Дәрісті бекіту сұрақтары:

1. Сұйық фазадағы адсорбцияның газ адсорбциясынан айырмашылығы неде?
2. Траубе және Лунделиус ережелерін түсіндіріңіз.
3. Нөлдік заряд нүктесі (pHpzc) дегеніміз не және ол адсорбцияға қалай әсер етеді?
4. Ленгмюр және Фрейндлих теңдеулерінің айырмашылығы қандай?
5. Бөліну факторы RL нені білдіреді?
6. Адсорбентті регенерациялаудың қандай әдістері бар?

Әдебиеттер:

1. Giles C.H., MacEwan T.H., Nakhwa S.N., Smith D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms // Journal of the Chemical Society, 1960, P. 3973–3993.

2. Freundlich H. Über die Adsorption in Lösungen // Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1906, Bd. 57, S. 385–470.

3. Marsh H., Rodríguez-Reinoso F. Activated Carbon. Amsterdam: Elsevier, 2006.

4. Bansal R.C., Goyal M. Activated Carbon Adsorption. Boca Raton: CRC Press, 2005.

5. Do D.D. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. London: Imperial College Press, 1998.

6. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1988.