Дәріс 15.

Адсорбция және кеуекті материалдар саласындағы заманауи үрдістер мен болашағы

Дәрістің жоспары:

1 Адсорбциялық материалдардың дамуының қазіргі бағыттары
2 Жаңа буындағы кеуекті материалдар: MOF, COF, иерархиялық және гибридті жүйелер
3 Адсорбенттерді құрылымдау, функционалдандыру және регенерациялау үрдістері
4 Цифрлық технологиялар, молекулалық модельдеу және машиналық оқыту
5 Экологиялық және энергетикалық міндеттердегі қолданылуы, масштабтау және болашақ перспективалар

Адсорбция және кеуекті материалдар саласы соңғы жылдары материалтану, химиялық технология, энергетика және қоршаған ортаны қорғау міндеттерімен тығыз байланыста қарқынды дамып келеді. Дәстүрлі белсендірілген көмір, цеолит, силикагель және алюминий оксиді сияқты адсорбенттер әлі де өнеркәсіптің негізін құрағанымен, зерттеу бағыты кеуек өлшемін дәл басқаруға, бет химиясын мақсатты өзгертуге, селективті орталықтар енгізуге және материалды нақты технологиялық циклге бейімдеуге ауысты.

Қазіргі тәсілде адсорбентті тек жоғары меншікті бет ауданы бар қатты дене ретінде қарастыру жеткіліксіз. Практикалық тиімділік адсорбциялық сыйымдылық, селективтілік, кинетика, механикалық беріктік, ылғал мен қоспаларға тұрақтылық, регенерация энергиясы, түйіршіктеу мүмкіндігі және өмірлік цикл құны сияқты көрсеткіштердің жиынтығымен бағаланады. Сондықтан заманауи зерттеулер материал химиясын инженерлік аппаратпен және цифрлық модельдеумен біріктіруге бағытталған.

Адсорбциялық материалдардың дамуының негізгі заманауи үрдістері

Бірінші маңызды үрдіс – кеуек құрылымын бірнеше масштабта бір уақытта басқару. Микрокеуектер молекулалық деңгейде жоғары адсорбциялық потенциал мен селективтілік берсе, мезокеуектер және макрокеуектер массаалмасуды жылдамдатады. Осындай иерархиялық кеуекті материалдарда молекула сыртқы беттен белсенді микрокеуекке қысқа диффузиялық жолмен жетеді. Бұл әсіресе ірі органикалық молекулаларды, боyғыштарды, биомолекулаларды немесе ауыр көмірсутектерді адсорбциялауда маңызды.

Екінші үрдіс – бет химиясын дәл функционалдандыру. Қышқылдық, негіздік, аминдік, тиолдық, фосфонаттық және басқа функционалдық топтар белгілі иондарға немесе газдарға аффинділікті күшейтеді. Мысалы, амин топтары көмірқышқыл газын ұстауда, күкіртқұрамды топтар жұмсақ металл иондарын байланыстыруда, ал гидрофобты топтар су буы бар ортада органикалық молекулаларды селективті бөлуге пайдалы болуы мүмкін. Бұл бағыт «бір ластаушы – бір арнайы адсорбциялық орта» қағидасына жақындатады.

Үшінші үрдіс – бірнеше материал класының артықшылықтарын бір композитте біріктіру. Көміртек–цеолит, MOF–полимер, оксид–көміртек, MOF–мезокеуекті

кремнезем, магниттік нанобөлшек–полимер сияқты гибридтер жоғары сыйымдылықты, механикалық тұрақтылықты, оңай бөлінуді немесе арнайы селективтілікті бір мезгілде қамтамасыз етуге бағытталған.



Сурет 15.1 – Адсорбция және кеуекті материалдар саласындағы негізгі заманауи бағыттар

Жаңа буындағы кеуекті материалдар

Металл-органикалық каркастар (MOF) металл иондары немесе кластерлері мен органикалық лигандтардан түзілетін реттелген кеуекті кристалдық жүйелер болып табылады. Олардың артықшылығы – кеуек геометриясын, химиялық құрамын және функционалдық топтарын синтез деңгейінде өзгерту мүмкіндігі. Бұл қасиет газдарды селективті бөлуге, CO_2 ұстауға, сутек пен метанды сақтауға және органикалық ластағыштарды жоюға арналған материалдарды жобалауға мүмкіндік береді. Негізгі практикалық мәселе – суға және химиялық ортаға тұрақтылық, синтез құны және ұнтақты материалды өнеркәсіптік формаға келтіру.

Ковалентті-органикалық каркастар (COF) жеңіл элементтерден түзілген периодтық кеуекті органикалық торлар болып саналады. Оларда кеуек өлшемі мен функционалдық орталарды молекулалық конструктор принципімен реттеуге болады. COF материалдары газ адсорбциясы, судан органикалық микроластағыштарды жою, энергия сақтау және мембраналық бөлу салаларында қызығушылық тудырады. Олардың болашағы химиялық тұрақтылықты, масштабты синтезді және түйіршіктелген пішіндерді жетілдірумен байланысты.

Иерархиялық цеолиттер мен мезокеуекті материалдар дәстүрлі молекулалық елеу қасиетін жылдам диффузиямен біріктіреді. Цеолит кристалында қосымша мезокеуектер түзу немесе нанокристалдық агрегаттар алу арқылы ірі молекулаларға

қолжетімділік артады. Мұндай тәсіл адсорбциямен қатар катализде де пайдалы, себебі диффузиялық шектеулер мен кокс түзілуін төмендетуге көмектеседі.

Био-негізді адсорбенттер – лигноцеллюлозалық қалдықтардан алынған биокөмір, модификацияланған целлюлоза, хитозан, лигнин және ауылшаруашылық қалдықтарына негізделген композиттер – тұрақты даму тұжырымдамасына сәйкес дамып келеді. Олардың басты артықшылығы шикізаттың жаңартылатындығы және қалдықтарды қайта пайдалану мүмкіндігі. Дегенмен табиғи шикізаттың құрамы өзгермелі болғандықтан, өнім сапасын стандарттау және регенерация тиімділігін дәлелдеу қажет.

Материал класы	**Негізгі артықшылығы**	**Шектеуі**	**Перспективалық қолданылуы**
MOF	Кеуек химиясын өте дәл реттеу, жоғары бет ауданы	Ылғалға тұрақтылық, құны, қалыптау	CO_2 ұстау, газ бөлу, сақтау
COF	Жеңіл және реттелетін органикалық каркас	Синтез және масштабтау күрделілігі	Су тазарту, мембрана, газ адсорбциясы
Иерархиялық цеолит	Молекулалық елеу + жылдам диффузия	Синтездің көпсатылығы	Газ бөлу, катализ, ірі молекула адсорбциясы
Био-негізді көмір	Арзан шикізат, қалдықтарды қайта пайдалану	Құрамның тұрақсыздығы	Су мен ауаны тазарту
Гибридті композит	Бірнеше қасиетті біріктіру	Интерфейс тұрақтылығы және масштабтау	Арнайы селективтілік, магниттік бөлу, құрылымданған сорбент

Кесте 15.1 – Заманауи кеуекті материалдардың салыстырмалы сипаттамасы

Адсорбенттерді құрылымдау және өнеркәсіптік формаға келтіру

Зертханалық жұмыстарда адсорбент көбіне ұнтақ түрінде зерттеледі, бірақ өнеркәсіптік колоннада ұнтақтың қысым түсуі жоғары болады және оны ағынмен алып кету қаупі бар. Сондықтан материалды түйіршік, экструдат, монолит, талшық, көбік немесе жұқа жабын түрінде қалыптау маңызды. Құрылымдау кезінде байланыстырғыш зат адсорбциялық кеуектерді жауып қалмауы және белсенді фазаны сұйылтпауы керек.

Монолитті және 3D-басып шығарылған құрылымдар – жаңа бағыттардың бірі. Арна геометриясын басқару арқылы қысым түсуін азайтып, масса және жылу тасымалын жеделдетуге болады. Аддитивті өндіріс күрделі ішкі арналар, радиалды ағындар және жылу алмастырғышпен интеграцияланған сорбциялық модульдер жасауға мүмкіндік береді. Болашақта материал мен аппарат геометриясын бір уақытта оңтайландыру маңызды инженерлік тәсілге айналуы ықтимал.

Адсорбциялық өнімділікті бағалаудың жаңа көзқарасы

Жоғары тепе-теңдік сыйымдылығы материалдың нақты процесте ең жақсы екенін әрқашан білдірмейді. Циклдік технологияда маңызды көрсеткіштердің бірі – жұмыс сыйымдылығы, яғни адсорбция және десорбция жағдайларындағы жүктемелер айырмасы:

$$\Delta q = q_{(ads)} - q_{(des)}$$

мұндағы $q_{(ads)}$ – жұмыс қысымы мен температурасындағы адсорбция мөлшері, $q_{(des)}$ – регенерация жағдайында материалда қалған мөлшер. Сонымен бірге селективтілік, массаалмасу жылдамдығы, адсорбция жылуы және циклдік тұрақтылық бірге есептелуі тиіс. Осы себепті заманауи зерттеулер бір ғана BET бет ауданы немесе бір нүктедегі сыйымдылықпен шектелмей, нақты қоспалардағы динамикалық сынақтарға көшуде.

Газдарды бөлу мен тазартуда динамикалық breakthrough тәжірибелері ерекше маңызды. Мұнда газ қоспасы адсорбент қабатынан өткізіліп, колонна шығуындағы концентрация уақыт бойынша тіркеледі. Осы қисық бойынша жұмыс сыйымдылығы, селективтілік, қабаттың пайдалану дәрежесі және регенерациядан кейінгі қасиеттің сақталуы бағаланады. Су тазартуда да үздіксіз колонналық сынақтар зертханалық batch-тәжірибелерге қарағанда технологиялық жағдайды дәлірек көрсетеді.

Регенерация, айналмалы экономика және жасыл синтез

Адсорбенттің болашағын анықтайтын негізгі факторлардың бірі – регенерация. Термиялық, вакуумдық, қысымды төмендету, бу, еріткішпен жуу, электрохимиялық немесе фототермиялық регенерация тәсілдері қолданылуы мүмкін. Тиімді материал ондаған немесе жүздеген циклден кейін сыйымдылығы мен құрылымын жоғалтпауы тиіс. Сонымен қатар регенерация кезінде ластаушы заттың тек адсорбенттен шығарылуы емес, әрі қарай концентратты залалсыздандыру немесе қайта пайдалану жолы қарастырылады.

Жасыл синтез бағыты органикалық еріткіштерді су немесе төмен уытты еріткіштермен алмастыруды, синтез температурасын төмендетуді, реакция уақытын қысқартуды және жаңартылатын шикізатты пайдалануды көздейді. Өмірлік циклді бағалау (LCA) материалды алу, пайдалану, регенерациялау және кәдеге жарату кезеңдеріндегі энергия мен ресурстық шығындарды салыстыруға мүмкіндік береді. Сондықтан өте жоғары лабораториялық көрсеткіштері бар материал экологиялық немесе экономикалық тұрғыдан міндетті түрде ең тиімді болмауы мүмкін.

Бағыт	Қазіргі шешім	Негізгі мәселе	Болашақтағы мақсат
Регенерация	TSA, PSA, вакуум, еріткішпен десорбция	Энергия шығыны, адсорбенттің деградациясы	Төмен энергиялы және селективті регенерация
Қалыптау	Түйіршік, экструдат, монолит	Кеуектіліктің жоғалуы, қысым түсуі	3D-құрылымдар және интеграцияланған модульдер

Бағыт	Қазіргі шешім	Негізгі мәселе	Болашақтағы мақсат
Синтез	Еріткіштік және гидротермиялық әдістер	Еріткіш шығыны, температура, масштаб	Су негізді, үздіксіз және қалдықсыз синтез
Сынақ	Тепе-теңдік изотермасы	Нақты қоспа мен ылғал әсерін елемеу	Динамикалық, көпкомпонентті және ұзақ циклдік сынақ
Экология	Жоғары сыйымдылыққа басымдық	Өмірлік цикл толық есептелмейді	LCA, қайта қолдану және айналмалы экономика

Кесте 15.2 – Адсорбциялық технологияларды жетілдірудің негізгі бағыттары

Молекулалық модельдеу және машиналық оқыту

Кеуекті материалдардың саны өте көп болғандықтан, барлық ықтимал құрылымды эксперименттік жолмен синтездеп тексеру мүмкін емес. Молекулалық модельдеу адсорбция изотермаларын, адсорбция энергиясын, диффузияны және газ қоспаларының селективтілігін алдын ала бағалауға мүмкіндік береді. Grand Canonical Monte Carlo және молекулалық динамика сияқты әдістер микрокеуектердегі молекулалардың орналасуын және қозғалысын зерттеуде кең қолданылады.

Машиналық оқыту құрылым–қасиет байланысын үлкен деректер жиынтығынан табуға мүмкіндік береді. Материалдың кеуек өлшемі, бет ауданы, функционалдық топтары, химиялық құрам және энергия параметрлері модельдің кіріс белгілері ретінде алынып, мақсатты газдың сыйымдылығы немесе селективтілігі болжанады. Бұл тәсіл перспективалық материалдарды жылдам скринингтеуге мүмкіндік бергенімен, модельдің сенімділігі бастапқы деректердің сапасына және эксперименттік валидацияға тәуелді.

Болашақта автономды зертханалар тұжырымдамасы дамуы мүмкін: алгоритм материалдың жаңа құрамын ұсынады, роботтандырылған жүйе синтездейді, автоматты анализ қасиеттерін өлшейді, ал алынған нәтиже модельді қайта оқытады. Мұндай тұйық цикл жаңа адсорбенттерді іздеу уақытын қысқартады. Дегенмен химиялық қауіпсіздік, деректер стандарты және нәтижелердің қайталанғыштығы міндетті бақылауда болуы тиіс.

Экологиялық міндеттердегі жаңа мақсаттар

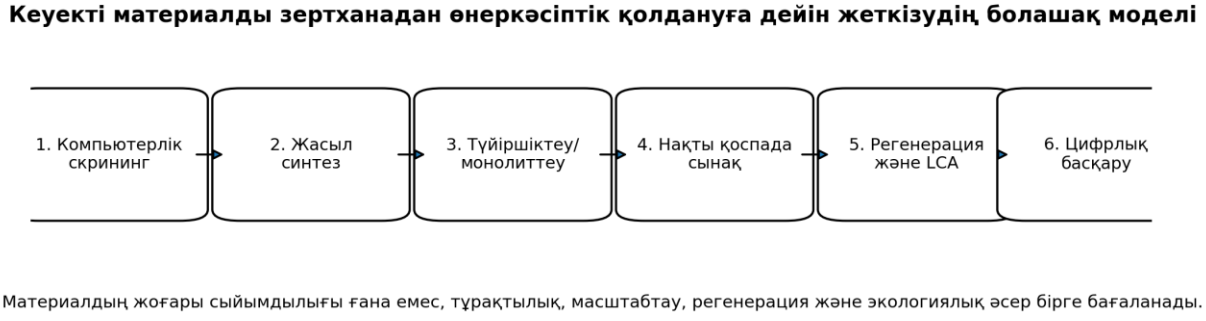
Суды тазартуда дәстүрлі ауыр металдар мен боyғыштармен қатар өте төмен концентрациядағы органикалық микроластағыштар, дәрілік заттардың қалдықтары, пестицидтер, пер- және полифторалкилді қосылыстар және басқа тұрақты ластаушыларға назар артып келеді. Мұндай компоненттер үшін жоғары сыйымдылықтан гөрі төмен концентрациядағы аффиндік, су құрамындағы табиғи органикалық заттарға селективтілік және адсорбентті қауіпсіз регенерациялау маңызды.

Ауаны тазартуда ұшпа органикалық қосылыстарды, қышқыл газдарды, сынап буларын және парниктік газдарды бөлуге арналған селективті материалдар дамуда. Тікелей ауадан CO_2 ұстау кезінде көмірқышқыл газының концентрациясы өте төмен болғандықтан, адсорбенттің аффиндігі жоғары, ал регенерация энергиясы мүмкіндігінше аз болуы керек. Сонымен бірге атмосфералық ылғал адсорбцияға қатты әсер ететіндіктен, гидрофильдік-гидрофобтық қасиетті басқару шешуші параметрге айналады.

Энергетика және өнеркәсіптегі болашақ қолданылулар

Кеуекті материалдар энергия тасымалдағыштарын сақтау мен тазартуда маңызды рөл атқарады. Сутек пен метанды адсорбциялық сақтау, биогазды тазарту, аммиак пен сутекті тасымалдау тізбектеріндегі қоспаларды жою, аккумуляторлар мен суперконденсаторларда иондарға қолжетімді кеуек жасау – өзара байланысқан бағыттар. Бұл салаларда жоғары бет ауданы ғана емес, көлемдік тығыздық, жылуөткізгіштік, қауіпсіздік және мыңдаған циклдегі тұрақтылық маңызды.

Өнеркәсіптік газ бөлу процестерінде сорбент–мембрана гибридтері де перспективалы. Адсорбент жоғары селективтілікті қамтамасыз етсе, мембрана үздіксіз бөлуге мүмкіндік береді. Сонымен қатар адсорбциялық және каталитикалық функцияларды бір реакторда біріктіру – реактивті адсорбция – тепе-теңдік шектеулерін ығыстыруға және аралық өнімді бір мезгілде бөліп алуға мүмкіндік береді. Мұндай интеграция процестерді ықшамдап, энергия шығынын азайтуы мүмкін.



Сурет 15.2 – Кеуекті материалдарды өнеркәсіпке енгізудің перспективалық интеграцияланған моделі

Зертханалық материалдан өнеркәсіптік адсорбентке өту критерийлері

Материалды өнеркәсіпке енгізу үшін бірнеше деңгейдегі талап орындалуы тиіс. Біріншіден, материал қажетті компонентті нақты температура, қысым және ылғал жағдайында селективті ұстауы керек. Екіншіден, адсорбция және десорбция жылдамдығы цикл уақытына сай болуы қажет. Үшіншіден, түйіршіктің механикалық беріктігі, шаңдануға төзімділігі және қабаттың қысым түсуі аппараттық талаптарға сәйкес болуы тиіс. Төртіншіден, регенерация барысында қасиеттері тұрақты

сақталуы қажет. Соңғы кезеңде материалдың өзіндік құны, қауіпсіздігі және экологиялық ізі есепке алынады.

Критерий	**Зертханада бағалау**	**Өнеркәсіптік маңызы**
Жұмыс сыйымдылығы	Адсорбция және десорбция жағдайларында q анықтау	Бір циклде нақты қанша зат ұсталатынын көрсетеді
Селективтілік	Көпкомпонентті қоспалармен сынақ	Өнім тазалығы мен бөлу коэффициентін анықтайды
Кинетика	Breakthrough және диффузиялық тәжірибелер	Цикл ұзақтығы мен колонна өлшеміне әсер етеді
Механикалық беріктік	Түйіршіктің үгітілуі мен қысымға сынағы	Ұзақ жұмыста шаңдануды және қысым түсуін азайтады
Циклдік тұрақтылық	Көп мәрте адсорбция-десорбция	Материалдың қызмет мерзімін анықтайды
Регенерация энергиясы	TSA/PSA/вакуум жағдайларында бағалау	Процестің операциялық энергия шығынын анықтайды
Құны және LCA	Шикізат, синтез, регенерация, кәдеге жарату	Коммерциялық және экологиялық орындылықты көрсетеді

Кесте 15.3 – Перспективалық адсорбентті кешенді бағалау критерийлері

Болашақ перспективалары

Адсорбция және кеуекті материалдар саласының болашағы «ақылды» және қолдану жағдайына бейімделген материалдармен байланысты. Температура, жарық, электр өрісі немесе pH әсерінен аффиндігін өзгерте алатын стимулға жауап беретін сорбенттер регенерацияны жеңілдетуі мүмкін. Өзіндік диагностикалау элементтері бар сорбциялық модульдер адсорбенттің қанығуын нақты уақытта бақылап, регенерацияны қажет кезде ғана іске қосуға мүмкіндік береді.

Екінші маңызды перспектива – стандартталған деректер мен цифрлық егіздер. Адсорбциялық колоннаның модельдері нақты сенсор деректерімен біріктірілсе, breakthrough уақыты, қанығу фронты және регенерация қажеттілігі алдын ала болжанады. Бұл материалды артық жұмсауды және жоспардан тыс тоқтауларды азайтады. Сонымен қатар материал туралы мәліметтерді бірыңғай форматта сақтау машиналық оқыту модельдерінің сенімділігін арттырады.

Үшінші перспектива – технологиялық интеграция. Болашақ адсорбциялық жүйелер бөлу, катализ, мембраналық тасымал, электрохимиялық өңдеу және жылуды қайта пайдалану процестерімен бір аппаратта біріктірілуі мүмкін. Осы интеграция арқылы ресурсты және энергияны үнемдейтін шағын, модульдік және икемді технологиялық желілер жасауға болады.

Қорытынды

Адсорбция және кеуекті материалдар саласының қазіргі дамуы материалдың химиялық құрамын ғана емес, оның көпдеңгейлі кеуек құрылымын, бет функционалдылығын, инженерлік пішінін және цифрлық басқаруын бір жүйе

ретінде қарастыруға көшті. MOF және COF тәрізді реттелетін каркастар, иерархиялық цеолиттер, био-негізді адсорбенттер, гибридті композиттер және құрылымданған монолиттер жаңа мүмкіндіктер ашуда. Сонымен бірге жоғары лабораториялық сыйымдылықтың өзі жеткіліксіз: нақты қоспалардағы селективтілік, жылдам кинетика, төмен регенерация энергиясы, механикалық және циклдік тұрақтылық, масштабтау және өмірлік цикл әсері шешуші көрсеткіштер болып табылады. Болашақта есептік модельдеу, машиналық оқыту, автоматтандырылған синтез және цифрлық мониторинг адсорбенттерді мақсатты жобалауды жылдамдатып, су, ауа, энергетика және өнеркәсіптегі тиімді әрі тұрақты технологияларды дамытуға мүмкіндік береді.

Дәрісті бекіту сұрақтары:

1. Заманауи адсорбциялық материалдарға қойылатын негізгі талаптарды атаңыз.
2. Иерархиялық кеуектіліктің микрокеуекті материалдарға қарағанда артықшылығы неде?
3. MOF және COF материалдарының қандай ерекшеліктері олардың адсорбциялық қасиеттерін реттеуге мүмкіндік береді?
4. Адсорбентті функционалдандыру селективтілікке қалай әсер етеді?
5. Ұнтақ адсорбентті өнеркәсіптік колоннада тікелей қолдану неге қиын?
6. Жұмыс сыйымдылығы Δq нені сипаттайды және неге тепе-теңдік сыйымдылығынан маңызды болуы мүмкін?
7. Breakthrough тәжірибесінің практикалық маңызы неде?
8. Жасыл синтез және LCA ұғымдары адсорбенттерді бағалауға қалай енгізіледі?
9. Машиналық оқыту мен молекулалық модельдеу жаңа кеуекті материалдарды іздеуді қалай жеделдетеді?
10. Болашақтағы «ақылды» адсорбциялық жүйелер қандай функцияларды атқара алады?

Әдебиеттер:

1. Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K.S.W., Llewellyn P., Maurin G. Adsorption by Powders and Porous Solids. 2nd ed. Academic Press, 2014.
2. Ruthven D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. New York: Wiley, 1984.
3. Thomas W.J., Crittenden B. Adsorption Technology and Design. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998.
4. Férey G. Hybrid porous solids: past, present, future. Chemical Society Reviews, 2008, 37, 191–214.
5. Furukawa H., Cordova K.E., O'Keeffe M., Yaghi O.M. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. Science, 2013, 341, 1230444.
6. Côté A.P. et al. Porous, crystalline, covalent organic frameworks. Science, 2005, 310, 1166–1170.
7. Thommes M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution. Pure and Applied Chemistry, 2015, 87, 1051–1069.