ДӘРІС 10. КӨМІРТЕКТІ СОРБЕНТТЕРДІҢ БЕТКІ МОДИФИКАЦИЯСЫ

Дәрістің мақсаты. Көміртекті сорбенттер бетін өзгертудің негізгі әдістерін, функционалдық топтардың адсорбциядағы рөлін және модификация тиімділігін бағалау тәсілдерін түсіндіру.

1. Беттік модификация ұғымы мен міндеті

Беттік модификация — сорбент қаңқасын толық ауыстырмай, оның беткі химиялық құрамын, зарядын немесе суланғыштығын мақсатты өзгерту. Кеуек саны мен өлшемін көбейтуге бағытталған активтендіруден айырмашылығы — мұнда адсорбатпен әрекеттесетін белсенді орталықтарды өзгерту басты міндет. Дегенмен химиялық өңдеу кеуек жүйесіне де әсер етуі мүмкін. Модификация белсендірілген көмірге, биокөмірге, графен оксидіне және көміртекті нанотүтікшелерге қолданылады [1, 2].

Беттік өзгерістер ауыр металл иондарын, бояғыштарды және органикалық қосылыстарды байланыстыруға ықпал етеді. Тиімділік тек меншікті беттің шамасына тәуелді емес: кеуектердің қолжетімділігі, ерітіндінің pH мәні, функционалдық топтардың тығыздығы және адсорбаттың химиялық табиғаты маңызды.

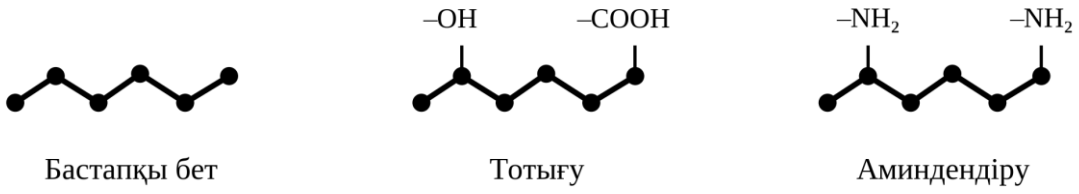
2. Беттік функционалдық топтар

Көміртек бетінде оттекті топтар (карбоксил –COOH, фенолдық –OH, карбонил C=O), азотты топтар (амин $–NH_2$, пиридиндік азот), сондай-ақ күкіртті орталықтар кездесуі мүмкін. Бұл топтар материалдың қышқыл-негіздік қасиеттерін, гидрофильдігін және металл иондарымен координациялық байланыс түзу қабілетін өзгертеді. Бірдей элементтік құрам функционалдық топтардың бірдей екенін білдірмейді [2, 3].

3. Тотықтыру арқылы модификациялау

Көміртекті HNO_3, H_2O_2, озон немесе басқа тотықтырғыштармен өңдеу оттекті топтардың үлесін арттыра алады. Нәтижесінде материалдың суланғыштығы және кейбір катиондармен әрекеттесу қабілеті жоғарылауы ықтимал. Алайда өте қарқынды тотығу көміртек қаңқасын зақымдап, кеуектерді тарылтуы немесе беттік ауданды азайтуы мүмкін. Сондықтан реагенттің түрі, концентрациясы, температурасы және өңдеу ұзақтығы таңдалады [1, 3].

Карбоксил тобының диссоциациялануы: $\equiv C–COOH \rightleftharpoons \equiv C–COO^- + H^+$. Сілтілілеу ортада депротонданған топтардың үлесі артып, оң зарядты иондармен электростатикалық және координациялық өзара әсерлесуі мүмкін.



1-сурет. Көміртек бетінің бастапқы күйі және оттекті, азотты топтармен функционалдануы (шартты құрылымдық сызба).

Өңдеу тәсілі	Беттегі ықтимал өзгеріс	Мақсат
Тотықтыру	–COOH, –OH, C=O топтарының көбеюі	Полярлықты, катионмен байланысуды өзгерту
Аминдендіру	Азотты белсенді орталықтардың пайда болуы	Координацияны, қышқыл-негіздік қасиетті реттеу

Модификацияның жалпы кезеңдері

Алдымен бастапқы сорбент кептіріліп, оның кеуектілігі мен беткі химиясы сипатталады. Кейін таңдалған реагентпен немесе газбен өңдеу жүргізіледі, өнім жуылып, кептіріледі. Бетке бекітілмеген реагент қалдығының сақталуы адсорбциялық сынақ нәтижесін бұрмалауы мүмкін. Сондықтан модификацияланған материалды бастапқы үлгімен бірдей әдістеме бойынша салыстыру қажет. Жоғары сорбциялық сыйымдылыққа қоса материалдың ерітіндідегі тұрақтылығы мен қайта қолданылуы да бағаланады.

4. Азот және күкірт құрамды топтарды енгізу

Аминдендіру кезінде көміртек беті аммиакпен, этилендиаминмен немесе басқа азотты қосылыстармен функционалдандырылуы мүмкін. Алдын ала оттекті топтар түзілген бет аминдерді байланыстыруға қолайлы; бірақ аминнің бетке нақты бекіну механизмі қолданылған реагент пен әдіске тәуелді. Азотты орталықтар Cu(II), Ni(II) сияқты иондармен координациялық өзара әсерлесуге қатысуы мүмкін [1, 2].

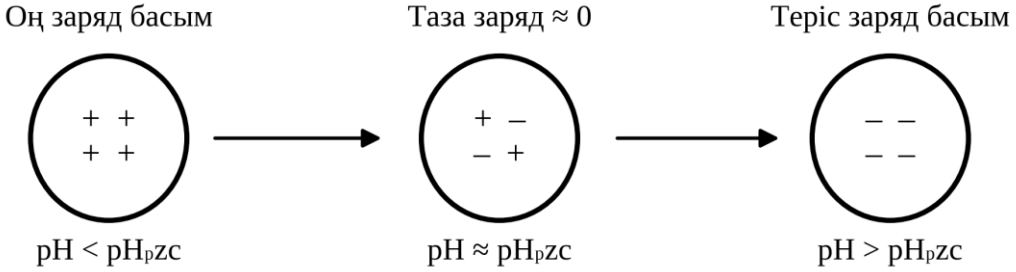
Тиолдық (–SH) немесе басқа күкіртті топтарды енгізу кейбір жұмсақ металл катиондарына, мысалы Hg(II)-ге қатысты талғампаздықты арттыруы ықтимал. Бірақ «бір топ — бір металл» деген әмбебап заңдылық жоқ: ерітіндідегі бәсекелес иондар, металдың химиялық түрі және pH шешуші әсер береді. Реагент қалдықтары мұқият жуылып, пайдаланылған ерітінділер қауіпсіз өңделуі тиіс.

5. Полимерлік және композиттік модификация

Сорбент бетіне хитозан, полиэтиленимин немесе басқа функционалды полимерлер бекітілсе, аминдік және гидроксилдік орталықтар саны артуы мүмкін. Полимер қабаты ұнтақ сорбенттің механикалық тұрақтылығын немесе бөліну мүмкіндігін де өзгерте алады. Алайда тым қалың қабат микрокеуектерге кіруді қиындатып, массаалмасуды баяулатады. Магнитті бөлшектермен біріктіру сорбентті ерітіндіден магнит арқылы бөліп алуды жеңілдетеді; магниттік қасиет адсорбциялық сыйымдылықтың міндетті түрде өсуін білдірмейді.

6. pH және беттік зарядтың рөлі

Нөлдік заряд нүктесі (pH_pzc) — берілген ортада беттің орташа таза заряды нөлге жақындайтын pH мәні. Көптеген көміртекті сорбенттерде $pH < pH_pzc$ кезінде бет салыстырмалы оң, ал $pH > pH_pzc$ кезінде салыстырмалы теріс зарядталады. Бұл аниондар мен катиондардың тартылуына әсер етеді, бірақ нақты адсорбцияны толық сипаттамайды [3, 4].



2-сурет. Ерітінді pH мәнінің pH_pzc-ке қатысты өзгеруіне байланысты беткі зарядтың сапалық сызбасы.

Металл катиондарын зерттегенде жоғары pH-та гидроксидтердің тұнуын сорбциядан ажырату қажет: ерітіндідегі концентрацияның азаюы міндетті түрде сорбентке бекіну нәтижесі емес. Сондықтан салыстыру тәжірибелерінде сорбентсіз бақылау үлгісі, pH өлшеуі және мүмкіндігінше металл түрлерінің химиялық тепе-теңдігі ескеріледі.

7. Адсорбция механизмдері

Бет пен еріген заттың өзара әсерлесуі электростатикалық тартылу, ион алмасу, комплекс түзу, сутектік байланыс, π–π әрекеттесу және кеуектердің толуы арқылы жүруі мүмкін. Мәселен, екі депротонданған карбоксил орталығының екі валентті металл катионымен байланысуының шартты теңдеуі: $2(\equiv C–COO^-) + M^{2+} \rightleftharpoons (\equiv C–COO)_2M$. Нақты механизмді тек теңдеуге қарап бекітуге болмайды; оны талдау деректерімен тексереді.

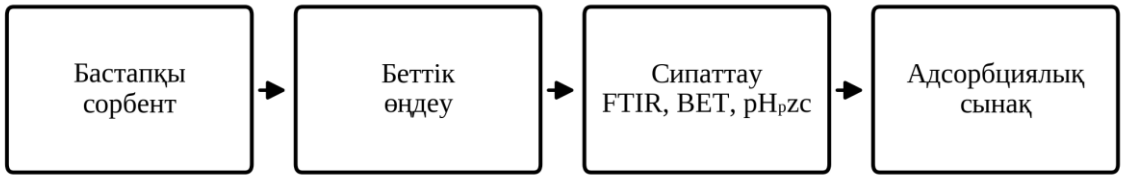
Ластағыш түріне қарай сорбентті таңдау

Металл катиондарын алу кезінде оттекті, азотты немесе күкіртті орталықтардың химиялық жақындығы маңызды болуы мүмкін. Катиондық бояғыштар үшін теріс зарядталған бет тиімді, ал аниондық бояғыштарға қатысты оң зарядталған топтардың рөлі артады. Бейтарап ароматты қосылыстарда π–π әрекеттесу және гидрофобтық әсерлер маңызды. Алайда әрбір тұжырым адсорбат түріне, ерітіндінің құрамына және сорбенттің кеуек өлшеміне тәуелді.

Селективтілік бәсекелес иондар бар ортада тексеріледі: бір компонентті ерітіндідегі жоғары нәтиже нақты ағынды суда қайталанбауы мүмкін. Сонымен бірге регенерациядан кейінгі сыйымдылық пен реагент қалдықтарының шайылуы бағаланады.

8. Модификация нәтижесін анықтау әдістері

FTIR спектроскопиясы беттік байланыстардың тербеліс жолақтарын бақылауға көмектеседі, бірақ жолақтардың қабаттасуы топтарды бірмәнді ажыратуды қиындатады. Бем титрлеуі (Boehm) беттегі белгілі қышқыл және негіздік орталықтардың мөлшерін бағалайды. pH_pzc және дзета-потенциал өлшеулері зарядтың ортаға тәуелділігін сипаттайды. XPS бетке жақын қабаттың элементтік құрамы мен химиялық күйлері туралы, ал BET және кеуек талдауы текстурадағы өзгерістер туралы мәлімет береді. SEM–EDS морфология мен элементтердің таралуын бағалайды, бірақ нақты –COOH не $–NH_2$ тобын өзі ғана дәлелдей алмайды [3, 4].



3-сурет. Беттік модификация тиімділігін тексерудің негізгі сатылары (шартты технологиялық сызба).

9. Модификация әдістерін салыстыру

Әдіс	**Негізгі артықшылығы**	**Ескерілуі тиіс шектеу**
Тотықтыру	Оттекті белсенді орталықтарды көбейтеді	Қатты тотығу кеуекті бұзуы мүмкін
Аминдендіру	Азотты координациялық орталықтар береді	Реагент бекінуін растау қажет
Тиолдау	Кейбір металдарға талғампаздық береді	Топтардың тұрақтылығы мен шығыны
Полимермен қаптау	Топтар саны мен беріктігін реттеу	Кеуек бітелуі, диффузия баяулауы

10. Адсорбциялық тиімділікті есептеу

Тепе-теңдік сыйымдылығы: $q_e = (C_0 - C_e)\cdot V/m$, мұнда C_0 және C_e — бастапқы және тепе-теңдік концентрациялар (мг/л), V — ерітінді көлемі (л), m — сорбент массасы (г). Бөліп алу дәрежесі: $R = (C_0 - C_e)/C_0 \cdot 100$ %.

Мысал: 0,050 г модификацияланған сорбент 0,100 л ерітіндідегі металл концентрациясын 40-тан 10 мг/л-ге түсірді делік. Онда $q_e = (40 - 10)\cdot 0{,}100/0{,}050 = 60$ мг/г, ал R = 75 %. Бұл — оқу мысалы. Модификация әсерін дәлелдеу үшін бастапқы және өзгертілген материалдар бірдей pH, доза, уақыт және концентрация жағдайында салыстырылады.

Қорытынды. Беттік модификация сорбенттің химиялық белсенділігін және кейбір ластағыштарға талғампаздығын реттейді. Ең нәтижелі өңдеу — функционалдық топтарды көбейту мен кеуектердің қолжетімділігін сақтаудың тепе-теңдігін қамтамасыз ететін әдіс. Практикалық бағалауда сыйымдылықпен қатар регенерация, тұрақтылық және реагент шығыны ескеріледі.

Бақылау сұрақтары

1. Активтендіру мен беттік модификацияның айырмасы қандай? 2. –COOH және $–NH_2$ топтарының рөлі неде? 3. pH_pzc көрсеткіші нені білдіреді? 4. Тотықтырудың кері әсерлері қандай? 5. Модификацияны растауға қандай талдау әдістері керек?

Ұсынылатын әдебиеттер

1. Yang X. et al. Chemical Engineering Journal, 2019, 366, 608–621. DOI: 10.1016/j.cej.2019.02.119. 2. Rehman A., Park M., Park S.-J. Coatings, 2019, 9, 103. DOI: 10.3390/coatings9020103. 3. Liu X. et al. Catalysts, 2026, 16, 558. DOI: 10.3390/catal16060558. 4. Bläker C. et al. ChemBioEng Reviews, 2019. DOI: 10.1002/cben.201900008.