ДӘРІС 5. АКТИВТЕЛГЕН КӨМІРТЕКТІ СОРБЕНТТЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ҚАСИЕТТЕРІ

Дәрістің мақсаты. Активтелген көміртекті сорбенттерді алу әдістерін, кеуек құрылымы мен бет химиясын, олардың адсорбциялық қабілетіне әсер ететін факторларды және практикалық қолданылуын түсіндіру.

1. Активтелген көміртекті сорбент туралы түсінік

Активтелген көмір (белсендірілген көмір, activated carbon) — кеуектілігі арнайы өңдеу арқылы дамытылған көміртекті адсорбент. Ол газдар мен сұйықтықтардағы еріген заттарды қолжетімді ішкі бетінде ұстап қалады. Мұндай материал ағаштан, кокос қабығынан, таскөмірден, ауылшаруашылық қалдықтарынан және полимерлік шикізаттан өндіріледі. Бастапқы шикізат пен өңдеу шарттары кеуек өлшемін, күл мөлшерін және беттік топтарды анықтайды [1, 2].

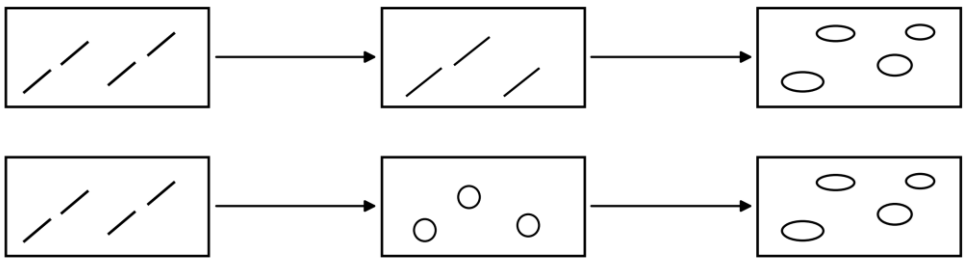
Активтелген көмірдің негізгі нысандары: ұнтақталған (PAC), түйіршікті (GAC), экструдталған және талшықты көмір. Ұнтақталған түрі ерітіндімен тез араласуға қолайлы; түйіршікті түрі сүзгі колонналарында пайдаланылып, механикалық ажыратуды жеңілдетеді. Таңдау кезінде тек сорбциялық сыйымдылық емес, қысым шығыны, беріктік және регенерация мүмкіндігі де ескеріледі.

2. Активтелген көмірді алу және активтендіру тәсілдері

Карбонизация. Оттегі шектелген ортада шикізатты қыздыру кезінде ұшқыш компоненттер бөлініп, көміртекке бай қатты қалдық түзіледі. Алайда алынған көмірдің кеуектері әлі толық дамымауы мүмкін.

Физикалық активтендіру. Карбонизацияланған материалды жоғары температурада су буымен немесе CO_2-пен өңдейді. Көміртектің бақыланатын газдануы арқылы жаңа кеуектер ашылып, бұрынғы кеуектер кеңеюі мүмкін. Өңдеу тым ұзақ болса, өнім шығымы мен беріктік төмендейді.

Химиялық активтендіру. Шикізатты KOH не H_3PO_4 сияқты реагентпен өңдеп, кейін термиялық өңдеуден өткізеді. Реагент кеуек түзілуін өзгертеді; алынған өнімді жуу, бейтараптау және кептіру талап етіледі. Реагент түрі мен мөлшері материалдың кеуектілігі мен беттік химиясына әсер етеді [3].



1-сурет. Жоғарғы қатар: карбонизациядан кейін физикалық активтендіру; төменгі қатар: реагентпен өңдеуді қамтитын химиялық активтендіру. Шартты сызба.

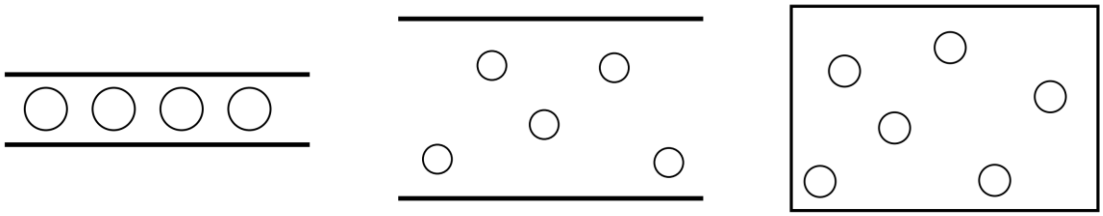
Активтендіру кезінде «жоғары бет ауданы» мақсаты әрдайым ең тиімді нәтиже бермейді: мақсатты молекулаға сәйкес кеуек өлшемі мен беттік орталықтардың құрамы да маңызды.

Шикізаттағы целлюлоза, лигнин және минералдық компоненттердің үлесі көмірлену сипатына әсер етеді. Активтендіру температурасы, ұзақтығы және реагент мөлшері артқанда кеуектілік дамуы мүмкін, бірақ қатты өнім шығымы азаюы ықтимал. Сондықтан технологиялық режимді өнім шығымы, адсорбциялық қасиет және энергия шығыны бойынша бірге оңтайландырады.

Химиялық активтендіруден кейін қалдық реагенттің жеткілікті шайылғанын тексеру қажет. Бұл әсіресе ауызсуға арналған сорбенттер үшін маңызды: адсорбент суға қосымша қоспалар бөлмеуі тиіс.

3. Кеуекті құрылымы және оның адсорбциядағы рөлі

IUPAC жіктеуі бойынша микрокеуектердің ені 2 нм-ден кіші, мезокеуектер 2–50 нм, ал макрокеуектер 50 нм-ден үлкен [4]. Микрокеуектерде ұсақ молекулаларға арналған негізгі адсорбциялық кеңістік орналасады; мезокеуектер салыстырмалы ірі молекулалардың өтуіне және кеуек ішіндегі тасымалға көмектеседі; макрокеуектер ағын өтетін ірі арналар ретінде қызмет атқарады.



2-сурет. Солдан оңға қарай микро-, мезо- және макрокеуектердің шартты көрінісі. Молекулалар мен арналар масштабқа сәйкес салынбаған.

4. Физика-химиялық қасиеттері

Меншікті бет ауданы. Газ адсорбциясы нәтижелері бойынша есептелетін BET ауданы материалдың қолжетімді бетін сипаттауға көмектеседі. Микрокеуекті көмірде BET мәні «көрінерлік бет ауданы» ретінде сақтықпен түсіндіріледі: оның үлкен болуы нақты ластағыштың жақсы ұсталуына жалғыз дәлел емес [4].

Кеуек көлемі және өлшемдерінің таралуы. Адсорбциялық изотермалардан кеуек көлемі мен таралуы бағаланады. Ұсақ газ молекулаларын ұстауға микрокеуектер, ал ерітіндідегі ірі органикалық молекулаларға қолжетімді мезокеуектер пайдалы болуы мүмкін.

Беттік химиялық топтар. Көміртек бетінде –OH, –COOH, карбонил және басқа оттекті орталықтар кездеседі. Олар суланғыштыққа, беттік зарядқа және металл иондарымен әрекеттесуге әсер етеді. Органикалық ароматты молекулалардың ұсталуында гидрофобтық және π–π әрекеттесу де маңызды болуы мүмкін.

pH және pH_pzc. Нөлдік заряд нүктесі (pH_pzc) — беттік зарядтың орташа мәні нөлге жақын болатын pH. Жүйенің pH-ы осы нүктеден төмен не жоғары болғанда беттік зарядтың таңбасы өзгеруі мүмкін; нақты сорбция металл ионының химиялық түріне де тәуелді.

Күлділік және механикалық тұрақтылық. Минералдық қоспалар беттің химиялық қасиеттеріне ықпал етеді; түйіршіктің беріктігі сүзгіде шаң түзілуін азайту үшін маңызды. Ылғалдылық, үйінді тығыздық және түйіршік өлшемі де технологиялық таңдауға әсер етеді.

5. Қасиеттерді анықтау әдістері

N_2 адсорбциясы және қажет болғанда CO_2 адсорбциясы арқылы кеуектілік бағаланады; SEM кеуекті түйіршіктердің морфологиясын көруге мүмкіндік береді; FTIR беттік топтарды анықтауға, Raman көміртек құрылымын сипаттауға пайдаланылады. pH_pzc, күлділік, ылғалдылық пен механикалық беріктік жеке әдістермен өлшенеді. Нәтижелерді тек бір BET санына сүйенбей, кешенді түсіндіру қажет [2, 4].

Беттік топтарды бағалау. Қышқылдық-негіздік функционалдық топтардың шартты мөлшерін Boehm титрлеуі арқылы бағалауға болады; ол нақты бір топтың молекулалық құрылымын жеке өзі дәлелдемейді. Адсорбенттің суланғыштығын және судың pH-ын қатар бақылау қажет.

Адсорбциялық сынақта қолданылған өлшемдер (мг/г, пайыздық бөлу, жылдамдық) әртүрлі ақпарат береді. Мысалы, бір сорбент жоғары бастапқы концентрацияда көп мөлшер ұстап қалса да, тазартылған судағы қалдық концентрация қажетті нормативке жетпеуі мүмкін. Сондықтан материалды бағалау нақты қолдану талабына негізделеді.

6. Адсорбциялық қабілет және оған әсер ететін факторлар

Сорбент ерітіндіден бояғыштарды, фенолдар мен кейбір металл иондарын, ал газ ағынынан ұшқыш органикалық қосылыстарды ұстай алады. Сыйымдылық бастапқы концентрацияға, pH-қа, температураға, байланысу уақытына, сорбент дозасына және бәсекелес компоненттерге тәуелді. Металл иондары үшін жоғары pH-та гидроксид тұнбалары түзілуі мүмкін, сондықтан концентрацияның азаюын тек адсорбция деп есептеуге болмайды.

Тепе-теңдік сыйымдылықты және бөлу дәрежесін мына формулалармен бағалайды:

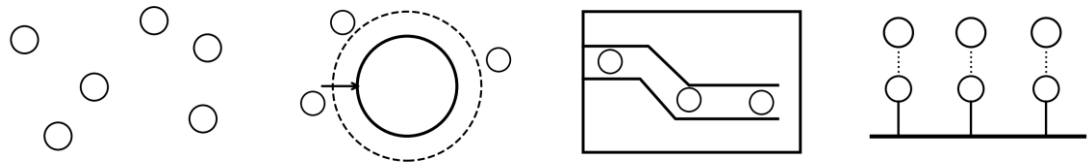
$q_e = (C_0 - C_e) \cdot V / m$; $R = (C_0 - C_e) / C_0 \cdot 100\ \%$.

Мұндағы q_e — сыйымдылық (мг/г), C_0 және C_e — бастапқы және тепе-теңдік концентрациялары (мг/л), V — ерітінді көлемі (л), m — құрғақ сорбент массасы (г), R — бөлу дәрежесі (%). Формула ерітінді көлемі іс жүзінде тұрақты болған және концентрация азаюының басқа себептері есепке алынған жағдайға қолданылады.

Есептеу мысалы. 100 мл ерітіндіде C_0 = 60 мг/л, ал адсорбциядан кейін C_e = 20 мг/л. Сорбент массасы 0,20 г болса, $q_e = (60 - 20) \cdot 0{,}100 / 0{,}20 = 20$ мг/г; $R = (60 - 20) / 60 \cdot 100 = 66{,}7\ \%$.

7. Адсорбция кезіндегі масса тасымалы

Адсорбат алдымен ерітінді көлемінен түйіршікке жақындайды, сыртқы диффузиялық қабаттан өтеді, кеуек арқылы таралады және белсенді орталықта ұсталады. Әртүрлі сатының кедергісі жалпы жылдамдықты шектеуі мүмкін. Араластыру сыртқы тасымалды, ал кеуек геометриясы ішкі тасымалды өзгертеді.



3-сурет. Солдан оңға: ерітіндідегі молекулалар; түйіршік маңындағы шекаралық қабат; кеуек арқылы өту; беттік орталыққа бекіну. Шартты сызба.

8. Қолданылуы, регенерация және қорытынды

Активтелген көмір ауызсуды және ағын суды тазартуда, ауа сүзгілерінде, еріткіш буларын ұстауда және иісті азайтуда қолданылады. Регенерация бу, қыздыру не басқа әдістер арқылы жүргізілуі мүмкін, бірақ тиімділігі адсорбат түріне және көмірдің тұрақтылығына байланысты. Қолданылған көмірді қайта пайдалану алдында сыйымдылықтың сақталуы мен десорбцияға шыққан заттардың қауіпсіз жиналуы бағаланады.

Практикалық таңдау кезінде судағы органикалық қоспаларды ұстау үшін кеуек өлшемдерінің молекулаларға қолжетімділігі, ал металл иондары үшін беттегі оттекті немесе басқа функционалдық топтар маңызды. Модификацияланбаған көмір барлық металдарды бірдей тиімді ұстайды деп айтуға болмайды. Газ сүзгілерінде түйіршік өлшемі мен ағынның өту кедергісі де қарастырылады.

Қорытынды: активтелген көмірдің тиімділігі оның кеуек архитектурасы, беттік функционалдық топтары және технологиялық жағдайларының үйлесімінен туындайды. Жоғары меншікті бет ауданы маңызды, бірақ жеткілікті шарт емес.

Бақылау сұрақтары

1. Физикалық және химиялық активтендірудің айырмашылығы қандай? 2. Микро-, мезо- және макрокеуектер не үшін қажет? 3. pH_pzc адсорбцияға қалай ықпал етеді? 4. Адсорбциялық сыйымдылық қалай есептеледі?

Ұсынылатын әдебиеттер

1. Marsh H., Rodríguez-Reinoso F. Activated Carbon. Elsevier, 2006. 2. Bläker C. et al. ChemBioEng Reviews, 2019, 6(4), 119–138. 3. Materials Advances, 2022. DOI: 10.1039/D1MA00911G. 4. Thommes M. et al. Pure Appl. Chem., 2015, 87, 1051–1069.