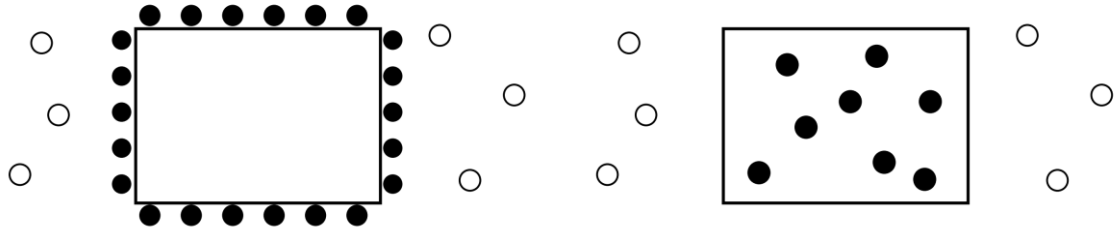
ДӘРІС 3. СОРБЦИЯ ЖӘНЕ АДСОРБЦИЯ ҮДЕРІСТЕРІНІҢ ТЕОРИЯЛЫҚ НЕГІЗДЕРІ

Дәрістің мақсаты. Сорбция құбылыстарының мәнін, адсорбция механизмдерін, тепе-теңдік және кинетикалық модельдерді, олардың көміртекті сорбенттерді зерттеуде қолданылуын түсіндіру.

1. Сорбция, адсорбция және абсорбция ұғымдары

Сорбция — бір заттың (сорбаттың) екінші материалға (сорбентке) жинақталуын білдіретін жалпы ұғым. Адсорбция кезінде газдағы немесе ерітіндідегі бөлшектер қатты дененің бетінде, соның ішінде қолжетімді ішкі кеуек бетінде, шоғырланады. Абсорбцияда зат басқа фазаның көлеміне енеді. Десорбция — ұсталған заттың сорбенттен кері босап шығуы; ол сорбентті регенерациялауда пайдаланылады.

Адсорбент — бөлшектерді ұстайтын материал; адсорбат — оның бетіне жиналған зат. Мысалы, белсендірілген көмірдің судағы органикалық бояғышты сіңіруі көбіне адсорбцияға жатады. Сорбция барысында тек концентрацияның азаюын тіркеу жеткіліксіз: тұнба түзілуі, ыдыс қабырғасына жабысып қалу және ыдырау секілді басқа құбылыстарды бақылау қажет.



1-сурет. Сол жақта — адсорбция (бетке жиналу), оң жақта — абсорбция (материал көлеміне ену). Шартты сызба.

2. Адсорбцияның негізгі түрлері

Физикалық адсорбция. Ван-дер-Ваальс күштері және басқа әлсіз молекулааралық әсерлесулер арқылы жүреді. Көп жағдайда қайтымды; кеуек өлшемі мен бет ауданы маңызды. Микрокеуекті көміртекте кеуектердің толуы басым болуы мүмкін.

Химиялық адсорбция (хемосорбция). Адсорбат пен беттік орталық арасында химиялық байланыс немесе айқын беттік реакциялық әрекеттесу қалыптасады. Оның таңдамалылығы жоғары болуы мүмкін, бірақ міндетті түрде қайтымсыз деп есептеуге болмайды.

Көміртекті сорбенттерде кеуектердің толуы, электростатикалық тартылыс, сутектік байланыс, π–π әрекеттесу, кешен түзу және ион алмасу бір мезгілде кездесуі мүмкін. Сондықтан нақты механизм бірнеше тәуелсіз тәжірибенің нәтижелерімен анықталады.

3. Адсорбциялық тепе-теңдік және сыйымдылық

Тұрақты температурада адсорбция мен десорбция жылдамдықтары өзара теңескенде динамикалық тепе-теңдік орнығады. Сұйық фазадағы адсорбциялық сыйымдылық ерітіндідегі заттың бастапқы және тепе-теңдік концентрацияларынан анықталады:

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

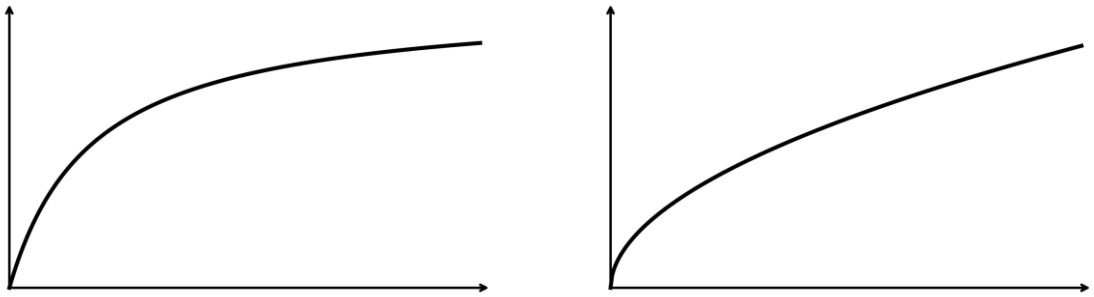
Мұндағы q_e — адсорбциялық сыйымдылық (мг/г); C_0 және C_e — ерітіндідегі бастапқы және тепе-теңдік концентрациялары (мг/л); V — ерітінді көлемі (л); m — құрғақ сорбент массасы (г); R — ерітіндіден бөлу дәрежесі (%). Бұл формулалар ерітінді көлемі елеулі өзгермеген және заттың азаюы адсорбциямен байланысты болған жағдайда қолданылады.

4. Адсорбция изотермалары

Адсорбция изотермасы тұрақты температурадағы тепе-теңдік сыйымдылығының ерітінді концентрациясына тәуелділігін сипаттайды. Изотерма үшін бірдей массадағы сорбентпен әртүрлі бастапқы концентрацияларда тәжірибе жүргізіліп, тепе-теңдіктегі C_e және q_e мәндері алынады.

Лэнгмюр моделі: $q_e = q_{max} \cdot K_l C_e / (1 + K_l C_e)$. Мұнда q_{max} — модель бойынша максимал сыйымдылық, K_l — тепе-теңдікке қатысты модель параметрі. Бұл теңдеу біртекті орталықтардағы шектелген моноқабатты адсорбцияны идеалдандырады.

Фрейндлих моделі: $q_e = K_Ғ \cdot C_e^{\wedge}(1/n)$. Мұндағы $K_Ғ$ және n — тәжірибелік параметрлер. Бұл эмпирикалық теңдеу біртекті емес беттік жүйелерді сипаттауда пайдаланылады; оның өзі көпқабатты адсорбцияның міндетті дәлелі емес.



2-сурет. Изотермалардың шартты көрінісі: сол жақта — Лэнгмюрдің қанығуға жақындайтын қисығы; оң жақта — Фрейндлихтің эмпирикалық қисығы. Көлденең ось — C_e, тік ось — q_e.

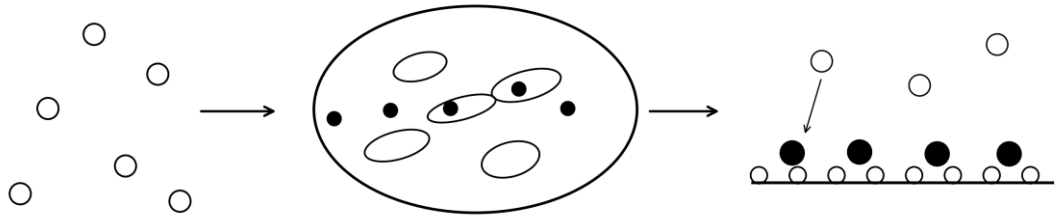
Изотерма параметрлерін тәжірибелік деректерге сызықтық емес регрессиямен сәйкестендірген дұрыс. Жақсы математикалық сәйкестік механизмнің бірмәнді дәлелі емес; модельдерді қателік көрсеткіштері және физикалық қисындылық бойынша салыстыру қажет.

5. Адсорбция кинетикасының бастапқы түсініктері

Кинетика адсорбция мөлшерінің уақыт бойынша өзгеруін сипаттайды. Кең қолданылатын модельдер: псевдобірінші ретті $q_t = q_e[1 - \exp(-k_1 t)]$ және псевдоекінші ретті $q_t = (k_2 q_e^2 t)/(1 + k_2 q_e t)$. Мұнда q_t — t уақытындағы сыйымдылық. Осы модельдердің бірінің жақсы сәйкесуі жеке өзі физикалық немесе химиялық адсорбция механизмін дәлелдемейді.

6. Масса тасымалы және адсорбцияға әсер ететін факторлар

Сұйық ортадағы бөлшектер ерітіндінің негізгі көлемінен сорбентке келеді, сыртқы шекаралық қабаттан өтеді, кеуек ішінде таралып, белсенді орталықтарда ұсталады. Жылдамдықты осы сатылардың біреуі немесе бірнешеуі шектеуі мүмкін. Араластыру сыртқы диффузия кедергісін азайтады, ал ішкі тасымал кеуек өлшемі мен қолжетімділігіне тәуелді.



3-сурет. Ерітіндідегі бөлшектердің сорбентке келуі, кеуекке енуі және беттік орталықтарда ұсталу сатылары (масштаб шартты).

pH әсері. Орта қышқылдығы беттік функционалдық топтардың зарядын және металл иондарының ерітіндідегі химиялық түрін өзгертеді. Жоғары pH-та кейбір металдардың гидроксидтері тұнбаға түсуі мүмкін, сондықтан адсорбциямен шатастырмау керек.

Концентрация, температура және доза. Бастапқы концентрация өскен сайын қозғаушы күш пен беттік орталықтардың толу дәрежесі өзгереді. Температура тепе-теңдікке де, диффузияға да әсер етеді; оның бағыты жүйеге тәуелді. Сорбент дозасын көбейту бөлу дәрежесін арттыруы мүмкін, бірақ бір грамға шаққандағы сыйымдылық әрдайым жоғарыламайды.

7. Адсорбцияның термодинамикалық сипаттамалары

Термодинамикалық талдауда стандартты Гиббс энергиясы $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$ арқылы анықталады. Мұнда R — газ тұрақтысы, T — абсолют температура, K° — өлшемсіз тепе-теңдік тұрақтысы. Өлшемді эмпирикалық параметрді K° орнына тікелей қоюға болмайды. $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ байланысы энтальпия мен энтропияның үлесін көрсетеді.

8. Есептеу үлгісі

Мысалы, 100 мл ерітіндіде C_0 = 50 мг/л, ал тепе-теңдікте C_e = 10 мг/л болсын. Құрғақ сорбент массасы m = 0,20 г. Онда $q_e = (50 - 10) \cdot 0{,}100 / 0{,}20 = 20$ мг/г, ал бөлу дәрежесі $R = (50 - 10) / 50 \cdot 100\ \% = 80\ \%$. Бұл — иллюстрациялық есеп; нақты тәжірибеде бос үлгі мен қажет болса тұнба түзілуі тексеріледі.

Қорытынды

Сорбцияны түсіндіру үшін беттік әрекеттесулерді, тепе-теңдік изотермаларын және масса тасымалын бірге қарастыру қажет. Көміртекті сорбенттің тиімділігі оның бет ауданына ғана емес, кеуектердің қолжетімділігіне, химиялық топтарға және жұмыс жағдайларына байланысты.

Бақылау сұрақтары

1. Адсорбция мен абсорбцияның айырмашылығы қандай? 2. Лэнгмюр және Фрейндлих модельдері нені сипаттайды? 3. Адсорбция жылдамдығын қандай сатылар шектейді? 4. pH әсерін бағалауда неге тұнба түзілуін тексеру қажет?

Ұсынылатын әдебиеттер

1. Ruthven D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. Wiley, 1984. 2. Wang J., Guo X. Adsorption isotherm models. Chemosphere, 2020, 258, 127279. 3. Vareda J. P. On validity of adsorption kinetic models. J. Mol. Liq., 2023, 376, 121416.