Дәріс 5



Активтелген көміртекті сорбенттер және олардың қасиеттері

Адсорбенттер

Адсорбенттер — үлкен меншікті бетке ие, жоғары дисперсті табиғи немесе жасанды материалдар. Сол бетте онымен жанасқан газдар мен сұйықтардағы заттардың адсорбциясы жүреді.

Адсорбенттердің адсорбциялық қасиеттері келесі факторларға байланысты:

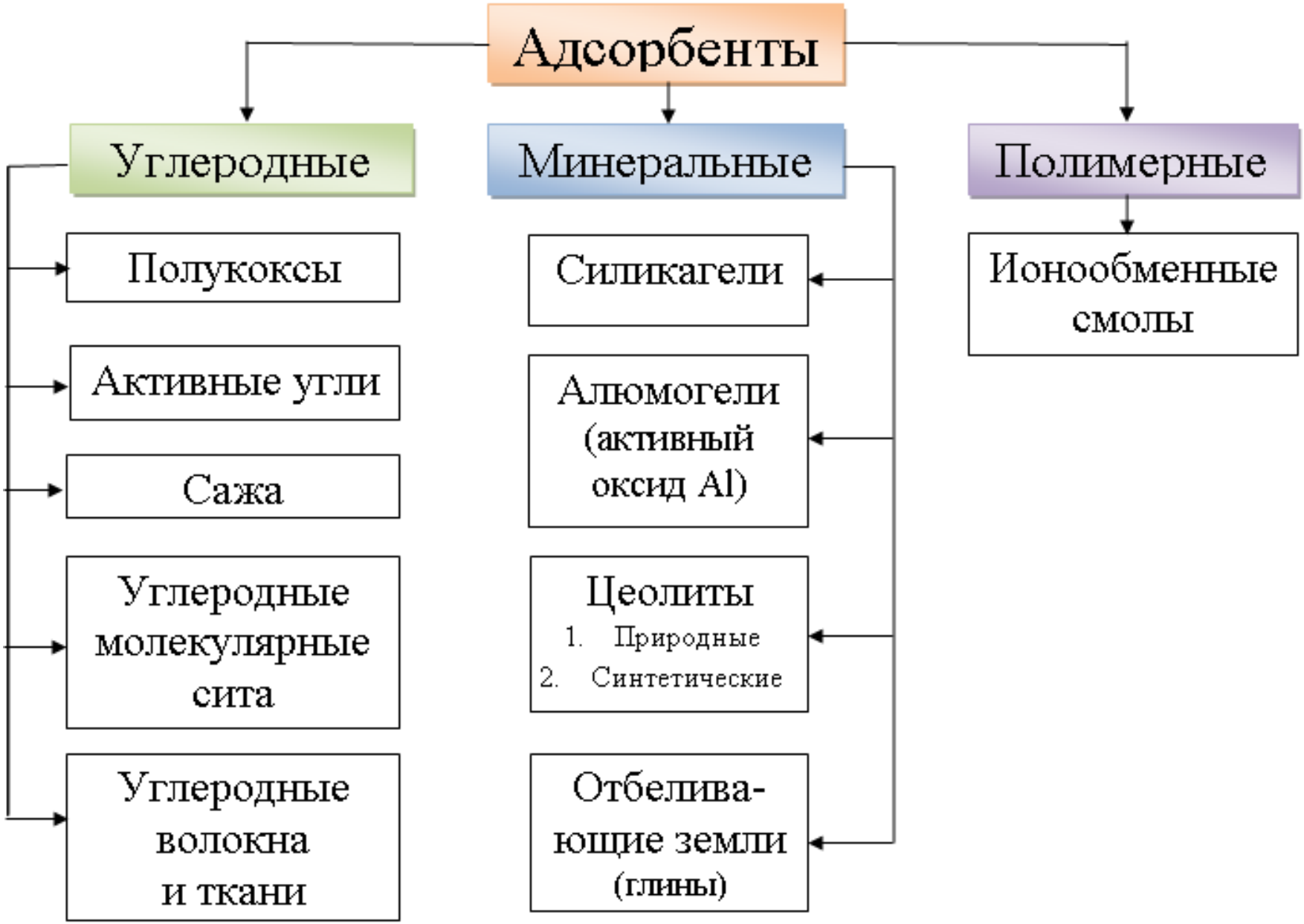
* бетінің химиялық құрамы мен физикалық күйі;
* кеуектіліктің сипаты;
* меншікті беті.

Химиялық құрамына қарай барлық өнеркәсіптік адсорбенттер 3 класқа бөлінеді:

* көміртекті;
* минералдық;
* полимерлік.

Әрбір кластың өз ішкі түрлері (подкластары) бар.

Адсорбенттердің түрлері



Белсендірілген көмірдің даму тарихы

Белсендірілген көмірдің тарихы өте ерте кезеңдерден басталады. Адамдар ағаш көмірінің **иіс пен қоспаларды сіңіретін қасиетін** ежелден байқаған.

🔥 Ежелгі дәуір

Ежелгі мысырлықтар мен басқа халықтар ағаш көмірін **суды тазарту және жағымсыз иістерді кетіру** үшін қолданған. Ағаш көмірінің адсорбциялық қасиеттері туралы тәжірибелік білім біртіндеп қалыптасты.

🧪 XVIII ғасыр

1773 жылы швед химигі Карл Вильгельм Шееле ағаш көмірінің газдарды өзіне сіңіре алатынын зерттеді. Бұл көмірдің адсорбциялық қасиеттерін ғылыми тұрғыдан зерттеудің маңызды кезеңдерінің бірі болды.

🧫 XIX ғасыр

1811 жылы француз химигі **Мишель Шеврёль** көмірдің әртүрлі заттарды сіңіру қабілетіне байланысты зерттеулер жүргізді.

1820-жылдары көмірдің түссіздендіру қасиеті зерттеліп, оны қант ерітінділерін тазартуда қолдану дами бастады. Осыдан **«ағартқыш көмір»** ұғымы кең тарады.

🏭 XIX ғасырдың соңы – XX ғасырдың басы

Көмірдің адсорбциялық қабілетін арттыру үшін оны арнайы өңдеу әдістері дами бастады. Бұл кезеңде **бу, жоғары температура және химиялық реагенттер арқылы активтендіру** тәсілдері қалыптасты.

Көміртекті адсорбенттер

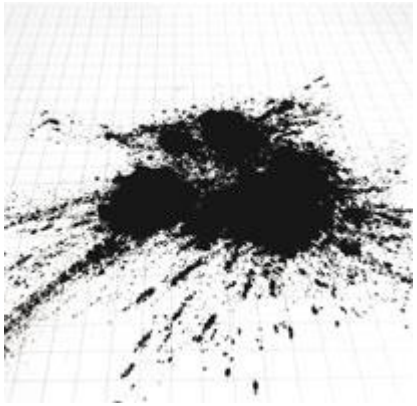
Көміртекті адсорбенттер деп табиғи немесе полимерлі шикізат негізінде алынған, тармақталған кеуекті құрылымға және газдық пен сұйық ортадағы әртүрлі заттарды сіңіру қабілетіне ие көміртек құрамды материалдарды айтады.

Олардың ішінде ең маңыздысы — белсендірілген көмірлер. Белсендірілген көмірлер — бұл өнеркәсіпте өндірілетін және сапасына қойылатын нормативтік көрсеткіштері бар көміртекті сорбенттер тобы (түйіршікті, ұнтақ тәрізді, гранулды түрлер).

1. Түйіршікті (ұсақталған)



2. Ұнтақ тәрізді



3. Гранулды

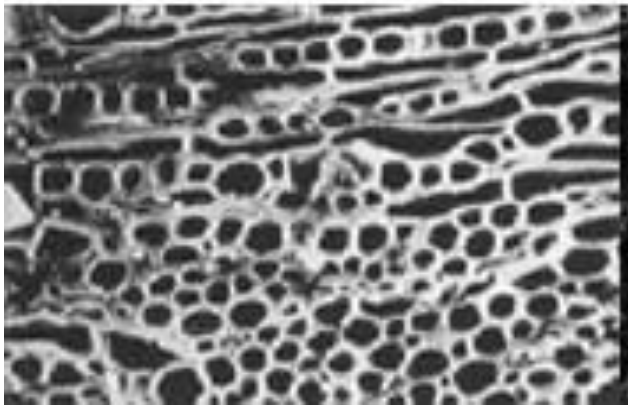


Кеуекті құрылым

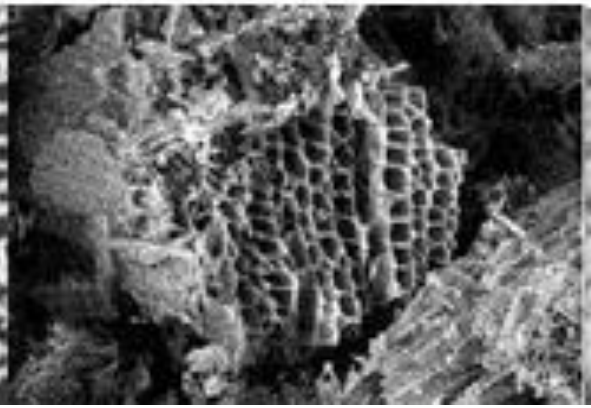
Көміртекті материалдың жекелеген бөлшектері арасында ені шамамен 10^{-10}–10^{-8} м болатын кеуектер орналасқан. Мұндай адсорбенттер, әдетте, кең таралған полидисперсті құрылыммен сипатталады, дегенмен белгілі бір өлшемдегі кеуектердің радиустары бойынша тар таралуы бар түрлерін де синтездеуге болады.

Көбінесе белсендірілген көмірлерде кеуектердің үш негізгі түрі де кездеседі:

* макрокеуектер (радиусы 100–200 нм),
* өтпелі немесе мезокеуектер (радиусы 1,5–100 нм),
* микрокеуектер (радиусы 1,5 нм-ден кіші).



Ағаш негізіндегі белсендірілген көмірдің кеуектері



Тас көмір негізіндегі белсендірілген көмірдің кеуектері



Кокос негізіндегі белсендірілген көмірдің кеуектері

Белсендірілген көмірлердің химиялық құрамы

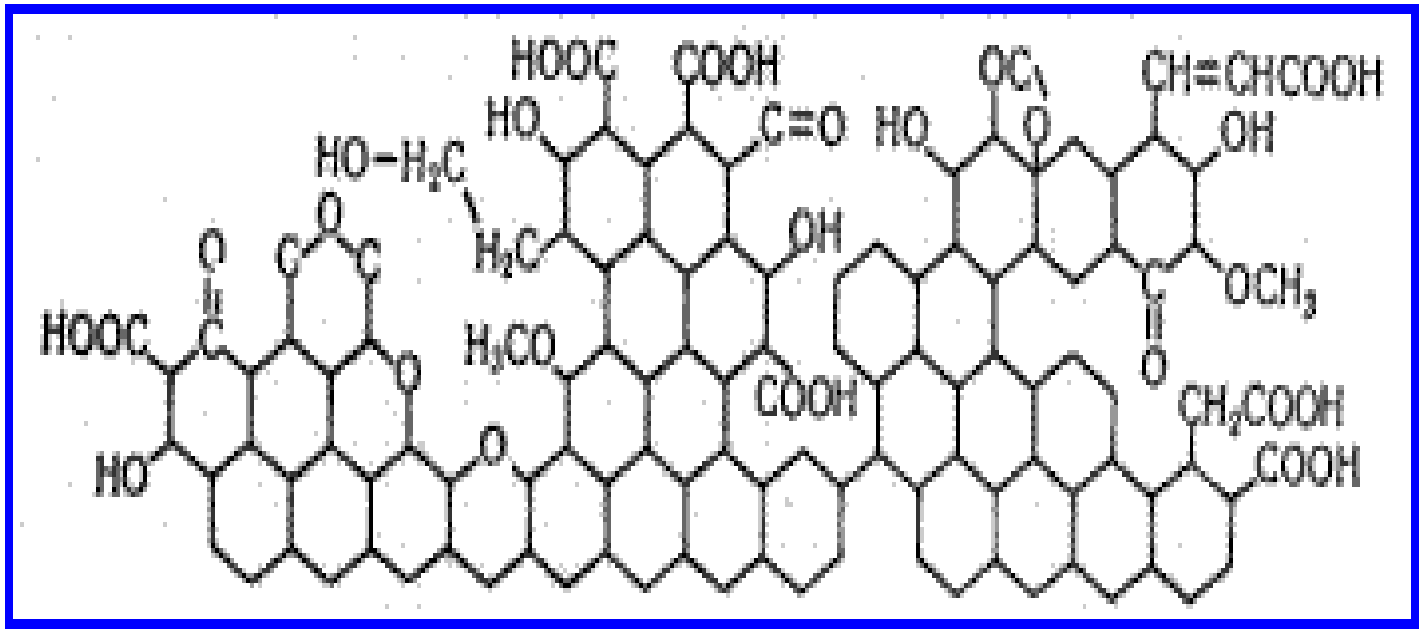
Белсендірілген көмірлер (БК) негізінен көміртектен тұрады (87–95 %). Сонымен қатар олардың құрамында бастапқы шикізаттан қалған немесе өндіру барысында енгізілген сутек (H), оттек (O), азот (N) және басқа да элементтер болады. Мысалы: күкірт (S), калий (K), мырыш (Zn) және т.б.

№	Шикізат	Құрамы, % мас.				
		C	H	N	S	O
1	Көмір (КАД, Россия)	96,3	1,0	1,5	0,7	0,5
2	Көмір (АГ, Россия)	97,0	1,2	1,0	0,3	0,5
3	Көмір (АР, Россия)	95,7	1,5	1,0	0,2	1,6
4	Ағаш (БАУ)	92,6	1,2	0,2	-	6,0
5	Шымтезек (СКТ)	87,0	1,2	0,7	1,0	10,1
6	Битумды көмір(Франция)	85,4	2,2	0,2	-	6,5
7	Кокос қабығы (Франция)	93,5	1,0	0,4	-	1,9
8	Өрік өзегі (Болгария)	95,1	1,3	1,0	0,7	1,9
9	Жүзім тұқымы (Болгария)	85,6	1,2	1,9	0,5	10,8

Көміртекті адсорбенттердің беткі табиғаты

Белсендірілген көмірлердің беткі химиялық қосылыстары жеке бір жаңа фаза болып табылмайды, олар әртүрлі табиғаттағы функционалдық топтар түрінде болады және көміртекті адсорбенттердің графитке ұқсас торларындағы кристаллиттердің шеткі көміртек атомдарымен байланысқан. Дәл осы функционалдық топтар белсендірілген көмірлердің тотығу-тотықсыздану және қышқылдық-негіздік қасиеттерін анықтайды.

Тотыққан көмір бетінің фрагменті



Белсендірілген көмірлердің күл құрамы

Барлық белсендірілген көмірлерде минералдық қоспалар болады. Олар сұйық фазалы ағымдарды ластауы мүмкін және қажетсіз реакциялардың катализаторлары ретінде әрекет етеді. Өнеркәсіптік адсорбенттердің күлділігі 1–17 % аралығында өзгереді. Күлдің негізгі компоненттеріне сілтілі және сілтілі-жер металдарының, никельдің, темірдің, марганецтің, мыс пен басқа да элементтердің қосылыстары жатады.

Белсендірілген көмірлер күлінің орташа химиялық құрамы

Шикізат	Негізгі компоненттердің мөлшері, %						Жалпы күлділік, %
	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	S	
Ағаш	15,6-25,6	2,1-5,4	9,2-13,2	28,5-33,8	13,0-13,5	2,8-5,4	0,8-4,7
Көмір	45,0-47,5	7,8-9,4	20,0-22,0	3,6-5,5	2,3-10,5	2,8-5,4	11,4-13,1
Жартылай кокс	39,5	11,2	21,9	4,2	5,0	1,5	12
Шымтезек	56,0	7,7	13,9	1,6	6,1	1,5	14,7

Классификация

Адсорбциялық процестердің алуан түрлілігі және сәйкесінше белсендірілген көмірлерге қойылатын талаптардың кеңдігі олардың көптеген жіктеулерінің пайда болуына алып келді.

Бөлшек пішіні бойынша жіктелуі:

Гранулды — гранул пішіні цилиндр тәрізді немесе сфералық болуы мүмкін. Мұндай белсендірілген көмірлер стационарлы қабатты қондырғыларда газдық және сұйық фазалы ағындарды тазалау мен бөлу үшін қолданылады;
Ұсақталған (түйіршікті) — пішіні дұрыс емес дәндер түрінде болады және адсорбциялық процестердің барлық түрлерінде (стационарлы, қозғалмалы, жалған сұйықтанған қабатта) қолданылады;
Ұнтақ тәрізді — өлшемі 100 мкм-ден кіші шаң тәрізді бөлшектер, сұйық фазадағы заттарды тазалау үшін пайдаланылады.

Белсендірілген көмірлерді (БК) қолдану мақсатына қарай жіктеу

Әр көмір түрінің **кеуек құрылымы әртүрлі** болады. Кеуектердің мөлшері мен дамуына байланысты активтелген көмірлерді бірнеше түрге бөледі:

1. Газдық көмірлер

Газ құрамындағы аз мөлшердегі қоспалар мен зиянды заттарды **ұстап қалу үшін** қолданылады.
Негізінен **микрокеуектері жақсы дамыған** болуы керек.
Микрокеуектердің көлемі кемінде **0,3–0,5 см³/г** болғаны тиімді.
Тасымалдаушы кеуектердің (мезо- және макрокеуектер) көлемі де жеткілікті болуы қажет — **кемінде 0,1 см³/г**.
Мұндай құрылым газдың көмір түйіршіктерінің ішіне тез еніп, қажетті заттардың микрокеуектерге жетуін қамтамасыз етеді.

2. Рекуперациялық көмірлер

Органикалық еріткіштердің **булары мен газдарын сіңіріп**, кейін оларды қайта бөліп алып, технологиялық процеске қайтару үшін пайдаланылады.
Бұл көмірлерде **микрокеуектермен қатар мезо- және макрокеуектер де жақсы дамуы** қажет.
Себебі адсорбциядан кейін еріткішті көмірден қайта шығару (**десорбция**) оңай болуы керек.
Сондықтан макро- және мезокеуектердің жалпы көлемі микрокеуектер көлеміне шамамен тең болғаны тиімді.

3. Ағартқыш көмірлер

Сұйық ерітінділерден әртүрлі **бояғыштарды, органикалық қосылыстарды және басқа қоспаларды сіңіріп алу** үшін қолданылады.
Сондықтан олардың **мезокеуектері жақсы дамыған** болуы керек.
Мезокеуектер сұйықтықтың көмір ішіне енуін және адсорбцияланатын заттардың кеуектерге жетуін жеңілдетеді.
Сонымен қатар көмірдегі минералдық **күл мөлшері 10 %-дан аспауы** қажет, әсіресе суда еритін күл компоненттері аз болуы керек.

4. Топырақты тазартуға арналған көмірлер

Ластанған топырақты тазарту және оның сапасын жақсарту үшін қолданылады. Олар:

•пестицидтерді залалсыздандыруға;

•ауыр металдар мен радионуклидтерді топырақтан шығаруға;

•топырақтың қасиеттерін жақсартуға (кондициялауға) көмектеседі.

Мұндай көмірлерде **микрокеуектер жеткілікті мөлшерде** болуы керек — шамамен **0,2–0,3 см³/г**. Сонымен қатар **транспорттық кеуектері жақсы дамыған** болуы маңызды. Бұл ластаушы заттардың көмірдің ішкі кеуектеріне оңай жетуін қамтамасыз етеді.

5. Медициналық көмірлер

Адам ағзасындағы зиянды заттарды **сіңіріп, залалсыздандыру** үшін қолданылады. Олар:

асқазан-ішек жолындағы;

қандағы;

қан плазмасындағы;

лимфадағы зиянды заттарды адсорбциялауға арналған.

Медициналық көмірлердің **микрокеуектері өте жақсы дамыған** болуы керек — олардың көлемі кемінде **0,4–0,5 см³/г**.

Транспорттық кеуектерінің көлемі де **кемінде 0,4 см³/г** болуы қажет.

Сонымен қатар медициналық көмір **кеуекті ғана емес, механикалық тұрғыдан берік** болуы керек. Яғни қолдану кезінде үгітіліп кетпеуі тиіс.

6. Катализаторлар, кептіргіштер және химиялық сіңіргіштерге арналған көмірлер

Бұл көмірлер әртүрлі **катализаторлар, кептіргіштер және химиялық сіңіргіштерді дайындау үшін негіз (тасымалдаушы материал)** ретінде пайдаланылады.

Олардың басты ерекшелігі — **мезокеуектер мен макрокеуектердің жақсы дамуы**. Мұндай кеуектер заттардың көмірдің ішіне енуін және оның бетіне біркелкі таралуын қамтамасыз етеді.

Активтелген көмірлердің кеуектілік құрылымына және қолданылуына қарай жіктелуі

№	Көмір түрі	Негізгі қолданылуы	Негізгі кеуек түрі	Кеуектілікке қойылатын талап
1	Газдық көмірлер	Газдардағы аз мөлшердегі қоспаларды ұстау	Микрокеуектер	Микрокеуек ≥ 0,3–0,5 см³/г, транспорттық кеуектілік ≥ 0,1 см³/г
2	Рекуперациялық көмірлер	Органикалық еріткіштердің буларын ұстау және қайта алу	Микро + мезо/макрокеуектер	Мезо- және макрокеуектердің жалпы көлемі микрокеуектерге шамамен тең
3	Ағартқыш көмірлер	Сұйықтықтардан бояғыштар мен қоспаларды сіңіру	Мезокеуектер	Мезокеуектілік жақсы дамыған; күл мөлшері ≤ 10 %
4	Топырақты тазартуға арналған көмірлер	Пестицидтерді, ауыр металдар мен радионуклидтерді жою; топырақты кондициялау	Микро + транспорттық кеуектер	Микрокеуек ≈ 0,2–0,3 см³/г, транспорттық кеуектілік жақсы дамыған
5	Медициналық көмірлер	Асқазан-ішек жолынан, қаннан және лимфадан зиянды заттарды сіңіру	Микро + транспорттық кеуектер	Микрокеуек ≥ 0,4–0,5 см³/г, транспорттық кеуек ≥ 0,4 см³/г; механикалық беріктігі жоғары
6	Катализаторлар, кептіргіштер және химиялық сіңіргіштерге арналған көмірлер	Катализаторлар мен кептіргіштерге негіз/тасымалдаушы ретінде қолдану	Мезо + макрокеуектер	Мезо- және макрокеуектер жақсы дамыған

Бөлшек пішіні бойынша жіктелуі:
* тас көмірден алынған;
* шымтезектен алынған;
* ағаштан алынған;
* жаңғақ қабығы мен сүйектерінен алынған;
* полимерлік;
* өндірістік қалдықтардан алынған.

Белсендіру тәсілі бойынша жіктелуі:
* бу-газдық белсендіру;
* химиялық белсендіру;
* аралас белсендіру.

Пішіндеу тәсілі бойынша жіктелуі:
* экструзиялық;
* брикеттелген;
* сұйық күйде пішіндеу арқылы алынған.

Механикалық беріктілік қасиеттері бойынша жіктелуі:
* төмен берікті;
* жоғары берікті.

Сусымалы тығыздығы бойынша жіктелуі:
* төмен тығыздықты (< 300 г/л);
* қалыпты тығыздықты (300–500 г/л);
* жоғары тығыздықты (> 500 г/л).

Реактивтелген белсендірілген көмірлер (АР-Р, АГ-Р) — бұл қолданылып болғаннан кейін адсорбциялық қасиеттері қалпына келтірілген және қайта пайдалануға арналған көмірлер.
Белсендірілген көмірлердің негізгі техникалық сипаттамаларына адсорбциялық қабілеті, ұнтақталуға төзімділігі (тозуға беріктігі), сусымалы тығыздығы, фракциялық құрамы және күл мөлшері жатады.

Көміртекті адсорбенттерді алу технологиясы

Көміртекті адсорбенттерді өндірудің типтік сұлбасы келесі сатылардан тұрады:

- ✓ шикізатты дайындау (сепарация, ұсақтау, кептіру, классификация және т.б.);
- ✓ көміртек құрамды шикізатты карбонизациялау — әдетте 500–900 °C температурада тотығу ортасы жоқ жағдайда термиялық өңдеу;
- ✓ карбонизаттарды белсендіру.

Көміртекті матрицаларды белсендіру түрлері:

- ✓ Физикалық (бу-газдық) белсендіру — су буы, CO_2, ауа немесе олардың қоспасы сияқты тотықтырғыштың қатысуымен 700–1000 °C температурада жүргізіледі.
- ✓ Химиялық белсендіру — бастапқы материалға бейорганикалық катализаторларды (мысалы, $ZnCl_2$, H_3PO_4, калий карбонаттары және т.б.) енгізу арқылы жүзеге асады; кейін ол инертті ортада немесе газ тәрізді тотықтырғыштың қатысуымен 200–850 °C температурада карбонизацияланады.

Шикізат

Көміртекті адсорбенттер өндірісіне арналған шикізатты таңдау критерийлері:

* көміртек пен минералдық қоспалардың мөлшері;
* механикалық беріктілігі;
* ұшпа қосылыстардың мөлшері;
* қор көлемі;
* шикізатты өндіру көлемі мен жеңілдігі;
* тасымалдау және сақтау ерекшеліктері;
* өңдеу технологиялық процесін ұйымдастыру шығындары;
* технологияның экологиялық қауіпсіздігі және т.б.

Көміртекті адсорбенттерді алу үшін шикізат шығынының құрылымы

№	Шикізат	Тұтыну	
		тонна/жыл	%
1	Ағаш	130.000	36,1
2	Тас көмір	100.000	27,8
3	Қоңыр көмір	50.000	13,9
4	Шымтезек	35.000	9,7
5	Кокос қабығы	35.000	9,7
6	Басқа	10.000	2,8
7	Барлығы	360.000	100

Көміртекті адсорбенттердің қолданылуы

№	Бағыт	Жалпы өнімдегі үлес, %
1	Ауыз суды тазарту	34
2	Газ шығарындыларын тазалау	26
3	Тамақ өнеркәсібі	22
4	Химия және фармацевтика	18
Барлығы		100