Д9. Сұйық фазадағы адсорбция: ерекшеліктері мен қолданылуы

Академиялық дәріс

Қатты дене – сұйық ерітінді шекарасы • Изотермалар • Кинетика • Су тазарту

Дәрістің мақсаты және оқу нәтижелері

Мақсаты

Сұйық ерітіндіден компоненттердің қатты адсорбент бетіне жиналу заңдылықтарын, модельдерін және аналитикалық бағалау тәсілдерін меңгеру.

Студент білуі тиіс

Адсорбент/адсорбат, беттік артық мөлшер, селективтілік және тепе-теңдік ұғымдары.

Студент есептей алады

Массалық баланс бойынша q_e, жойылу дәрежесі, Ленгмюр және Фрейндлих параметрлері.

Студент түсіндіреді

pH, иондық күш, бәсекелес иондар, диффузия және регенерацияның рөлін.

Негізгі бөлімдер: физика-химиялық негіздер → әдістеме → изотермалар → кинетика → қолданылуы.

Сұйық фазадағы адсорбцияның физикалық мәні

Жүйе

Ерітіндідегі еріген зат (адсорбат) қатты материалдың сыртқы немесе ішкі бетінде шоғырланады.

Қозғаушы күш

Химиялық потенциал айырмасы; бет пен ерітінді арасындағы тепе-теңдікке қарай масса тасымалы жүреді.

Нақты өлшенетін шама

Тәжірибеде сұйық фазадағы концентрацияның төмендеуі анықталып, массалық баланс бойынша шартты адсорбциялық сыйымдылық есептеледі.

IUPAC бойынша беттік артық мөлшер — Гиббс бөлу бетіне қатысты анықталатын термодинамикалық шама.

Газдық және сұйық фазадағы адсорбцияны салыстыру

Газдық фаза

Негізгі айнымалы — p немесе p/p_0.
Газ молекулаларының беттік жиналуы мен кеуек толуы зерттеледі.
Көп жағдайда N_2, Ar, CO_2 пайдаланылады.

Сұйық фаза

Негізгі айнымалы — еріген заттың C_e концентрациясы.
Еріткіш және бәсекелес компоненттер ескеріледі.
pH, тұздану және спецификация үлкен әсер етеді.

Нәтижелерді тікелей салыстыруға болмайды: өлшенетін шамалар мен модель шарттары өзгеше.

Ерітіндідегі адсорбция механизмдері

Физикалық әрекеттесулер

Ван-дер-Ваальс күштері; гидрофобтық әсер; π–π өзара әрекеттесу; сутектік байланыс.

Химиялық өзара әрекеттесулер

Беттік кешен түзілу; ион алмасу; электростатикалық тартылу; арнайы координация.

Механизмді дәлелдеу

pH және беттік заряд; FTIR/XPS; десорбция; бәсекелес иондар; модель сәйкестігі — көмекші, бірақ жеке өзі дәлел емес.

Бір жүйеде бірнеше механизм қатар жүруі мүмкін; тек кинетикалық теңдеу арқылы механизмді бекітуге болмайды.

Дереккөз: IUPAC; Foo & Hameed (2010)

Адсорбциялық сыйымдылық: массалық баланс

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot V / m$$

Шамалар

q_e — мг/г; C_0, C_e — мг/л; V — л; m — құрғақ адсорбент массасы, г.

Жойылу дәрежесі

$R = [(C_0 - C_e)/C_0] \cdot 100\ \%$

R мен q_e әртүрлі көрсеткіштер; біреуінің жоғары болуы екіншісінің де жоғары болуын міндеттемейді.

Шарттары: бастапқы/соңғы көлем және жүйе шығындары белгілі, адсорбциядан өзге жойылу жолдары бақыланған.

Тәжірибелік есеп: адсорбциялық сыйымдылық

Берілгені

C_0 = 100 мг/л
C_e = 25 мг/л
V = 0,100 л
m = 0,250 г

Шешуі

$q_e = (100 - 25) \times 0{,}100 / 0{,}250 = 30$ мг/г

$R = (100 - 25)/100 \times 100\% = 75\ \%$

Мысалдағы мәндер тек оқу мақсатында алынған; нақты сорбенттің қасиеттерін көрсетпейді.

Сұйық фазадағы адсорбцияға әсер ететін факторлар

Ерітінді сипаттары

pH және буферлік орта; иондық күш; бәсекелес иондар; еріген органикалық заттар; температура.

Адсорбент сипаттары

Меншікті беттік аудан; кеуек өлшемі; функционалдық топтар; нөлдік заряд нүктесі (pH_pzc); бөлшек өлшемі.

pH өзгергенде адсорбаттың химиялық түрі де, адсорбент бетінің заряды да өзгеруі мүмкін.

Беттік заряд және pH әсері

$pH < pH_pzc$

Көптеген амфотерлі беттерде оң заряд басым болады; аниондарды тарту күшеюі мүмкін.

$pH \approx pH_pzc$

Беттің таза заряды нөлге жуық; беттік топтардың иондануы толық жойылмайды.

$pH > pH_pzc$

Көптеген амфотерлі беттерде теріс заряд басым болады; катиондарға электростатикалық тартылу ықтимал.

Бұл — жалпы үрдіс; нақты адсорбция кешен түзілу, ерітіндінің құрамы және тұнбалану арқылы да бақыланады.

Тепе-теңдік изотермалары: эксперимент жоспары

Әдістеме

Тұрақты T, pH, иондық күш, V және m жағдайында бастапқы концентрацияның бірнеше деңгейін таңдау; тепе-теңдікке жетуді тексеру.

Талдау

Әр жүйеде C_e өлшеу; q_e есептеу; q_e–C_e тәуелділігін құру; модельдерді сызықтық емес регрессиямен салыстыру.

Адсорбциялық изотермада тек тепе-теңдік деректерін пайдалану керек.

Ленгмюр изотермасы

$$q_e = q_m K_l C_e / (1 + K_l C_e)$$

Түсіндірме

q_m — шекті сыйымдылық (мг/г); K_l — аффиндік параметр (л/мг).

Модель: шектеулі бірдей орындар, бір қабатты қанығу туралы идеалданған болжам.

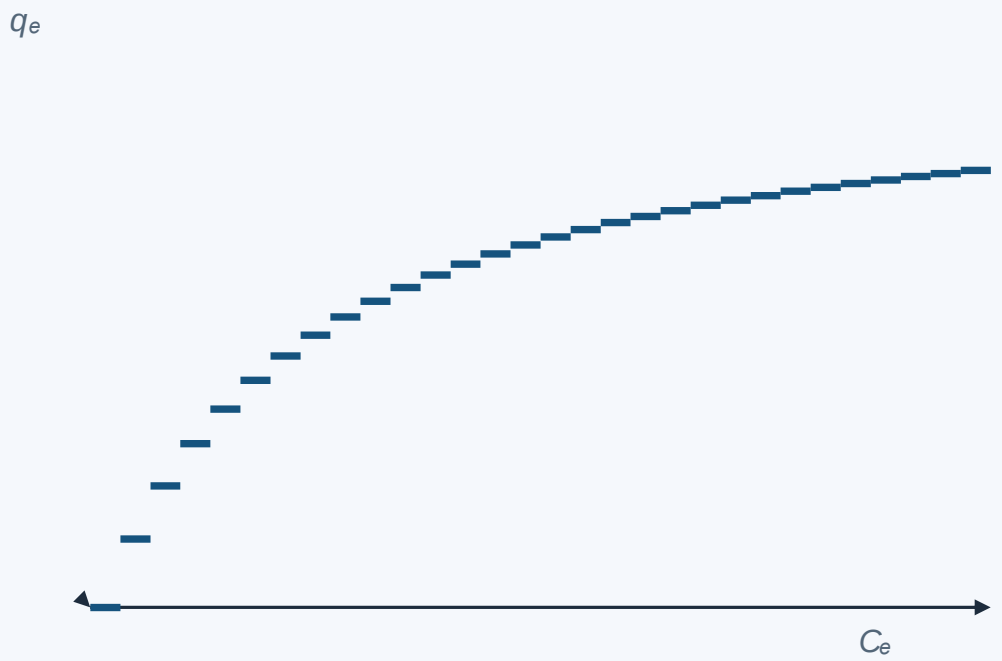


График модельдік пішінді көрсетеді; нақты тәжірибелік өлшеу емес.

Дереккөз: Langmuir model; Foo & Hameed (2010)

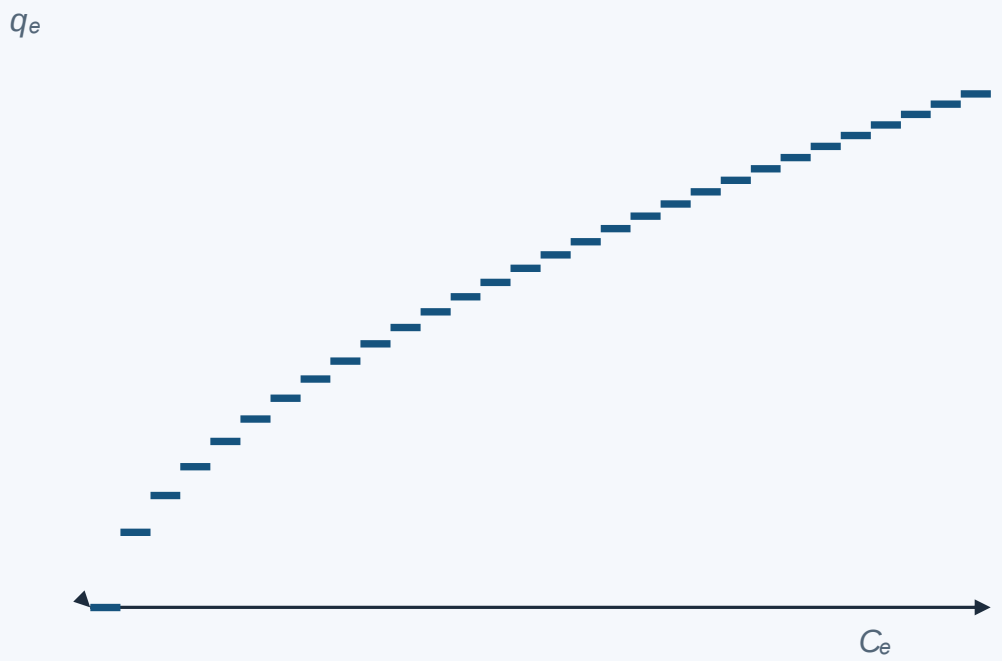
Фрейндлих изотермасы

$$q_e = K_F \cdot C_e^{(1/n)}$$

Түсіндірме

K_F — шартты сыйымдылық параметрі, бірлігі 1/n мәніне тәуелді.

1/n — қисықтың пішіні мен беттік гетерогенділікті эмпирикалық сипаттайды.



Фрейндлих теңдеуі барлық концентрацияларда қанығу шегін міндетті түрде болжай алмайды.

Модельдерді салыстыру және сапасын бағалау

Ленгмюр

Шекті q_m параметрі бар; қанығу байқалатын жүйелер үшін пайдалы; параметрлерді модель шегінде түсіндіру қажет.

Фрейндлих

Гетерогенділікке икемді эмпирикалық теңдеу; қанығу шегін бермейді; тар диапазонда жақсы сәйкесуі мүмкін.

Салыстыру: RMSE, қалдықтардың таралуы, параметр сенімділігі және физикалық мағынасы; R^2 жалғыз өлшем емес.

Кинетикалық тәжірибе және q_t

$$q_t = (C_0 - C_t) \cdot V / m$$

Тәжірибеде

C_t концентрациясы әр түрлі t уақытында анықталады; тұрақты pH, T, араластыру және адсорбент дозасы қадағаланады.

Мақсат

Тепе-теңдікке жету уақытын, масса тасымалының шектеуші сатыларын және кинетикалық модель параметрлерін бағалау.

Үлгі алудан туындайтын V өзгерістерін ескеріңіз немесе жеке тәжірибелік құтылар қолданыңыз.

Псевдобірінші және псевдоекінші ретті модельдер

Псевдобірінші ретті

$$dq_t/dt = k_1 (q_e - q_t)$$

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)]$$

k_1 — уақыт$^{-1}$

Псевдоекінші ретті

$$dq_t/dt = k_2 (q_e - q_t)^2$$

$$q_t = (k_2 q_e^2 t)/(1 + k_2 q_e t)$$

k_2 — г/(мг·уақыт)

PSO сәйкестігі хемосорбцияны жеке өзі дәлелдемейді; қосымша химиялық және тасымалдық айғақтар қажет.

Масса тасымалы және диффузиялық шектеулер

1. Сыртқы тасымал

Ерітінді көлемінен бөлшек маңындағы сұйық қабықша арқылы адсорбентке өту.

2. Кеуекішілік диффузия

Адсорбат молекуласының немесе ионының ішкі кеуек жүйесінде таралуы.

3. Беттік бекіну

Белсенді орталыққа жету және адсорбциялық әрекеттесу; кейде баяу химиялық саты.

Араластыру жылдамдығы мен бөлшек өлшемін өзгерту тасымалдық шектеуді ажыратуға көмектеседі.

Ерітіндідегі концентрацияны өлшеу

UV–Vis

Бояғыштар мен жарықты жұтатын қосылыстар; калибрлеу қисығы және матрицалық әсерді бақылау.

ICP-OES / ICP-MS, AAS

Еріген металдарды мөлшерлеу; үлгілерді сұзу және аналитикалық матрицаға сәйкес дайындау.

HPLC / GC, TOC

Органикалық заттар, қоспалар және жалпы органикалық көміртек; әдістің селективтілігіне мән беру.

Адсорбция мен тұнбаны, ыдыстың қабырғасына жабысуды және сүзгіге сіңуді бақылау тәжірибелері арқылы ажыратыңыз.

Су тазартудағы адсорбция

Органикалық ластағыштар

Белсендірілген көмір, биокөмір, полимерлі шайырлар: бояғыштарды, фенолдарды және кейбір органикалық микроластағыштарды кетіру.

Металл иондары

Функционалданған көміртек, оксидтер, ионалмастырғыш материалдар: Pb^{2+}, Cu^{2+} және өзге иондарды ерітіндіден бөліп алу.

Жоғары жойылу дәрежесі өзіндік регенерацияға, селективтілікке және қауіпсіз пайдалануға кепілдік бермейді.

Дереккөз: Foo & Hameed (2010)

Өндірістік қолданылу: бағаналық адсорбция

Периодтық режим

Batch тәжірибесі: бастапқы скрининг, тепе-теңдік және кинетика параметрлерін өлшеу.

Үздіксіз режим

Packed-bed бағана: шығу концентрациясының уақыт бойынша өзгеруі және breakthrough қисығы.

Негізгі инженерлік көрсеткіштер

C/C_0, ағын шығыны Q, қабат биіктігі, байланыс уақыты, қысым түсуі, регенерация циклдері.

Batch q_m шамасын толық масштабтағы бағана сыйымдылығымен теңестіруге болмайды.

Адсорбентті регенерациялау және тұрақтылық

Десорбция тәсілдері

Еріткішпен жуу; pH өзгерту; тұзды ерітінді; температуралық және электрохимиялық әдістер (материалға байланысты).

Бақыланатын көрсеткіштер

Әр циклдегі q_e қалпына келуі; адсорбент массасының жоғалуы; беттік функционалдық топтар; десорбатты қауіпсіз басқару.

Регенерацияның тиімділігі мен экологиялық құнын бірге бағалау қажет.

Эксперименттi дұрыс жоспарлау: QA/QC

- Бос тәжірибе: адсорбентсіз ерітіндіде адсорбаттың тұрақтылығын тексеру.
- Фильтр/ыдыс бақылауы және ықтимал тұнбаны бөлек анықтау.
- Кемінде қайталама өлшеулер; орташа мән, SD және сенімді интервал.
- pH, температура, бастапқы концентрация, V/m және араластыру шарттарын тіркеу.
- Сызықтық емес регрессия және қалдықтарды талдау.

Әдістерді сипаттағанда өлшеу шегі, калибрлеу және массалық баланс қателігін көрсетіңіз.

Кең таралған интерпретациялық қателер

Қате тұжырымдар

«R жоғары болса, q жоғары»; «Ленгмюр сәйкес болса, бет біртекті екені дәлел»; «PSO сәйкес болса, тек хемосорбция жүреді».

Ғылыми тұрғыдан дұрыс

q, R және адсорбент дозасын бөлек көрсетіңіз; модельді математикалық жуықтау ретінде бағалаңыз; механизмге тәуелсіз химиялық айғақ жинаңыз.

Модель параметрлерінің белгісіздігі мен сәйкестік ауқымын көрсету қажет.

Дереккөз: IUPAC; Foo & Hameed (2010)

Қорытынды және бақылау сұрақтары

Негізгі қорытындылар

Сұйық фазадағы адсорбция — көпфакторлы беттік процесс.

Тепе-теңдік, кинетика және диффузия бірге қарастырылуы керек.

Практикалық тиімділік селективтілік пен регенерацияға тәуелді.

Бақылау сұрақтары

1 q_e және R арасында қандай айырма бар?
2. pH адсорбцияға қалай әсер етеді?
3. Ленгмюр мен Фрейндлих модельдерінің шектеулері қандай?
4. Кеуекішілік диффузияны қалай бағалайды?
5. Batch және бағаналық режим несімен ерекшеленеді?

Оқытудағы мысалдар нақты тәжірибелік деректер емес.

Пайдаланылған ғылыми әдебиеттер

• IUPAC Gold Book. Surface excess. DOI: 10.1351/goldbook.S06171.
• IUPAC (1986). Reporting data on adsorption from solution at the solid/solution interface. Pure Appl. Chem. 58, 967–984. DOI: 10.1351/pac198658070967.
• Foo, K.Y., Hameed, B.H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. Chemical Engineering Journal, 156, 2–10. DOI: 10.1016/j.cej.2009.09.013.
• Ho, Y.S., McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochemistry, 34, 451–465. DOI: 10.1016/S0032-9592(98)00112-5.

Сілтемелер ғылыми терминология және модельдердің негізгі әдістемелік қағидалары үшін берілді.