

Влияние электрической обработки на электрофизические характеристики природного адсорбента

А. М. Гашимов, *И. Г. Закиева

*Институт физики НАН Азербайджана,
пр-т Г. Джавида, 131, г. Баку, АЗ-1143, Азербайджанская Республика
e-mail: ilxama@inbox.ru

Приводятся результаты исследований воздействия сильных электрических разрядов на природный адсорбент. Электрическая обработка адсорбентов производилась в поле газового разряда барьерного типа. На основе анализа рентгенографических и электрофизических данных было установлено, что воздействие электрического разряда на природный адсорбент приводит к модификации его характеристики, тем самым значительно интенсифицируя процесс адсорбции.

Ключевые слова: природный адсорбент, барьерный разряд, рентгенографический анализ, кристалличность, электропроводность, деструкция, деградация.

УДК 621.365.61

ВВЕДЕНИЕ

Адсорбционные процессы широко используются во многих технологических процессах, связанных с извлечением загрязняющих компонентов из жидкостей, в том числе из сточных вод. В настоящее время на отдельных станциях для водоподготовки часто используются традиционные методы очистки с применением большого количества коагулянтов, которые нежелательно обогащают воду сульфатами, хлоридами и другими веществами. Поэтому ведутся поиски новых, более эффективных технологических операций по очистке воды, исключающих применение реагентов. Среди них методы, включающие использование твердых адсорбентов, в том числе неорганической природы, таких как природные цеолиты, которые не загрязняют очищаемые воды, а также методы, использующие внешние физические воздействия на процесс водоочистки, в том числе воздействия электрическими разрядами на процессы адсорбции. Цеолиты – природные адсорбенты, благодаря строго определенным размерам пор и внутренних полостей ($\approx 4\text{Å}$) являются хорошими сорбентами и проявляют способность к ионному обмену. Цеолит представляет собой микропористую «губку» с объемом пор до 50% объема каркаса, а также имеет водосодержащие, пористые каркасные алюмосиликаты щелочных и щелочноземельных металлов. Их кристаллическая структура образована тетраэдрами $(\text{SiO}_2)^4$ и $(\text{AlO}_2)^4$, объединенными обеими вершинами в трехмерный каркас, пронизанный полостями и каналами, в которых находятся вода и катионы металлов [1–3].

Применение электрических разрядов – достаточно прогрессивный метод в технологии адсорбционной очистки. Электрические методы

обладают существенными преимуществами перед традиционными, которые дают возможность отказаться от применения реагентов, однако экспериментальный материал на эту тему ограничен.

Проведены исследования воздействия сильных электрических разрядов на течение адсорбционной очистки сточной воды. В результате их воздействия в адсорбентах имеют место процессы поляризации, внедрения электрических зарядов непосредственно в поверхность или в объем материала. На основе рентгенографического и физического анализа было установлено, что указанные процессы приводят к появлению на поверхности или в объеме материалов связанных электрических зарядов, то есть образуется заряженное состояние в материале. Выявлено, что воздействие электрического разряда на природный адсорбент значительно интенсифицирует процесс адсорбции [4–6]. Анализ литературных источников показал, что воздействие электрического разряда на электрофизические характеристики адсорбентов недостаточно изучено.

Таким образом, исследование воздействия сильных электрических разрядов на адсорбционные процессы, в частности на электрофизические характеристики природного адсорбента, является актуальной задачей.

Цель настоящей работы – исследование воздействия электрического разряда на электрофизические свойства природного адсорбента.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве объекта исследования был использован природный цеолит – шабазит марки *n*

(Na_2Ca) $\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) с размером пор 0,37–0,50 нм. Шабазиты представляют собой сравнительно дешевые и доступные микропористые тела, которые находят все возрастающее применение на практике. В экспериментах образцы порошкообразного шабазита предварительно подвергались термообработке с вакуумированием при температуре $T = 300^\circ\text{C}$ в течение 5 часов. С целью активации порошки адсорбента помещались в реактор и подвергались воздействию электрического разряда барьерного типа при переменном напряжении $U = 7$ кВ, время обработки для первого реактора $\tau_1 = 1$ час, для второго – $\tau_2 = 2$ часа. При этом часть адсорбента не подвергалась электрической обработке.

С целью выявления воздействия режимов электрического разряда на электрофизические свойства исследуемого природного адсорбента был сделан рентгенографический анализ необработанного образца и образцов, обработанных в электрическом разряде. Рентгенографический анализ был выполнен на дифрактометре Advance D8. Дифрактограммы исследованных образцов приведены на рис. 1. Анализ рентгеновских дифракционных картин показывает, что необработанный адсорбент имеет аморфную структуру, а в обработанных образцах с увеличением времени электрической обработки увеличивается степень кристалличности адсорбента, что свидетельствует о росте интенсивности рентгеновских спектров при углах отклонения 2^θ ($2_1^\theta = 10$, $2_2^\theta = 20$, $2_3^\theta = 22$, $2_4^\theta = 28$, $2_5^\theta = 30$, $2_6^\theta = 36$, $2_7^\theta = 40$, $2_8^\theta = 63$) (рис. 1, кривые 2, 3), анализ рентгеновских спектров показывает, что после обработки адсорбента-шабазита новые фазы не образуются. Причина увеличения степени кристалличности в материалах, в частности в полимерах, при воздействии электрического разряда подробно описывается в работах. В частности показано, что при электрической обработке в материалах происходят как процессы деструкции (разрушение), так и сшивка материала, а также имеют место процессы поляризации в электрическом поле, то есть внедрение электрических зарядов непосредственно в поверхность или в объем материала [4–6], другими словами, происходит модификация материала. Наряду с другими эффектами в обрабатываемых материалах появляются новые пустые поры, то есть количество пор увеличивается [7, 8]. О том, что в обработанных адсорбентах возрастает количество пор, свидетельствует уменьшение диэлектрических параметров, таких как емкость, проницаемость, диэлектрические потери и др. (подробности в следующей статье). Согласно работе [8], рост кристалличности адсорбента обусловлен как увеличением процентного содержания кри-

сталлической фазы в результате разрушения аморфной фазы, так и образованием новых кристаллических структур. Полученные результаты показывают, что электрическая обработка барьерным разрядом природного адсорбента приводит к его модификации.

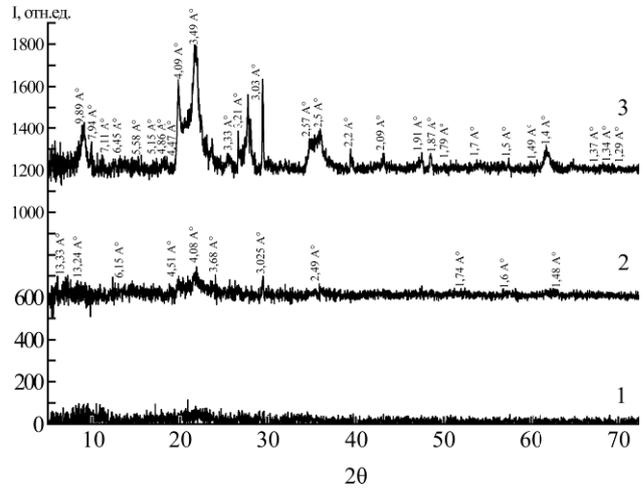


Рис. 1. Дифрактограмма природного адсорбента. 1 – необработанный электрическим разрядом; 2 – обработанный электрическим разрядом ($\tau_1 = 1$ час); 3 – обработанный электрическим разрядом ($\tau_2 = 2$ часа).

Для того чтобы выявить действие электрического разряда на электрофизические характеристики адсорбента, нами было синтезировано три типа композитов. В качестве компонентов композита были использованы необработанный, обработанный электрическим разрядом природный адсорбент-шабазит и неполярный полиэтилен (ПЭ) [9]. Композиты были получены из гомогенной смеси порошков путем горячего прессования. Содержание компонентов композита варьировалось в следующих соотношениях: 20% шабазит + 80% ПЭ. Для получения материала предлагаемого состава в необходимом количестве взвешивают и измельчают частицы до размеров 60 мкм и менее в шаровой мельнице с фарфоровыми шарами. Затем полученную смесь помещают в пресс-форму и подвергают горячему прессованию следующим образом: а) вначале смешанную шихту под давлением $P = 1$ МПа подогревают до температуры плавления ($T = 160^\circ\text{C}$) в течение 20 минут; б) затем давление в прессе поднимают до $P = 15$ МПа, расплавленную шихту в течение 5 минут выдерживают при этом давлении; в) полученный пленочный композит охлаждают закалкой в воде. При таком способе охлаждения пленки получаются более эластичными.

Толщина образцов составляла 150 мкм. Измерительные электроды диаметром 6 мм изготавливались нанесением на образцы серебряной пасты.

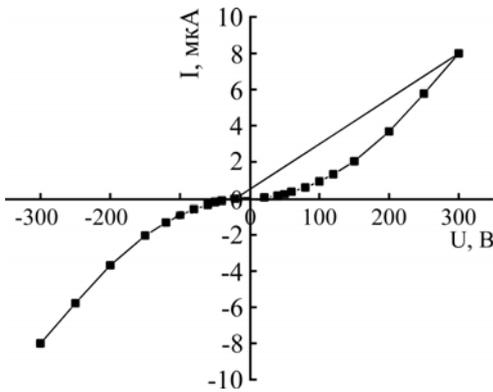


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика необработанного образца.

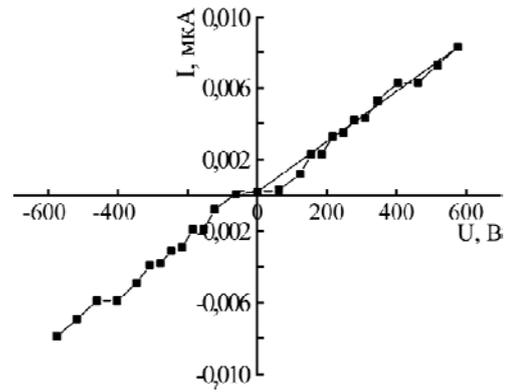


Рис. 3. Вольт-амперная характеристика обработанного образца ($\tau_1 = 1$ час).

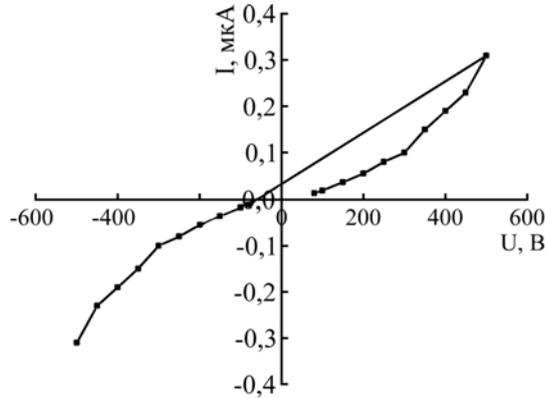


Рис. 4. Вольт-амперная характеристика обработанного образца ($\tau_2 = 2$ часа).

На всех композитах при комнатной температуре ($T = 300$ К) были сняты вольт-амперные характеристики (ВАХ) (рис. 2–4). Как видно из рисунков, зависимость величины тока $I = f(U)$ от значения приложенного напряжения носит нелинейный характер. При этом нелинейность ВАХ ярко выражена на рис. 2 и 4. Из сравнения рисунков (рис. 2–4) видно, что при одинаковом значении приложенного напряжения $U = 200$ В величины электрического тока сильно отличаются. При этом в необработанном образце сила тока составляет $I_1 = 3$ мкА, в обработанном электрическим разрядом в течение одного часа сила тока $I_2 = 0,002$ мкА, а в течение двух часов сила тока $I_3 = 0,06$ мкА соответственно. В частности, величина тока в необработанных образцах в 1500 раз больше, чем в образцах, обработанных в течение одного часа. Причиной высокого значения электрического тока в необработанном адсорбенте, по-видимому, является наличие различного рода дефектов, посторонних примесей в природном адсорбенте. Уменьшение значения электрического тока в композитах с обработанными адсорбентами свидетельствует о том, что обработка в электрическом разряде модифицирует электрофизические свойства адсорбента. Согласно работе [7], электрическая обработка материала за счет объемных зарядов увеличивает проводимость исследуемого композита. Сказанное подтверждается экспериментальными

данными, а именно из сравнения рис. 3 и 4 видно, что после двух часов обработки адсорбента величина тока выросла в 30 раз.

Для того чтобы дополнительно выяснить влияние электрической обработки на электрофизические свойства адсорбента, была исследована зависимость электрического тока от времени воздействия приложенного напряжения (деградация-старение композита). Дегradация композитов исследовалась при постоянном напряжении $U = 100$ В в течение 6 часов при комнатной температуре. Результаты эксперимента приведены на рис. 5а,б, из которых можно сделать следующие выводы.

1. Величина тока в необработанных образцах с увеличением времени сильно уменьшается и носит экспоненциальный характер (рис. 5а).

2. Величина тока в композитах на основе обработанного электрическим разрядом в течение двух часов с ростом времени сильно растет, достигает максимального значения, а затем с увеличением времени воздействия уменьшается (рис. 5б).

3. Из сравнения рис. 2 и 4 видно, что электропроводность после электрической обработки уменьшается в 50 раз – рис. 2 ($U = 200$ В, $I_{необр.} = 3$ мкА), рис. 4 ($U = 200$ В, $I_{обр.} = 0,06$ мкА). Таким образом, проводимость необработанного образца в 50 раз больше, чем обработанного.

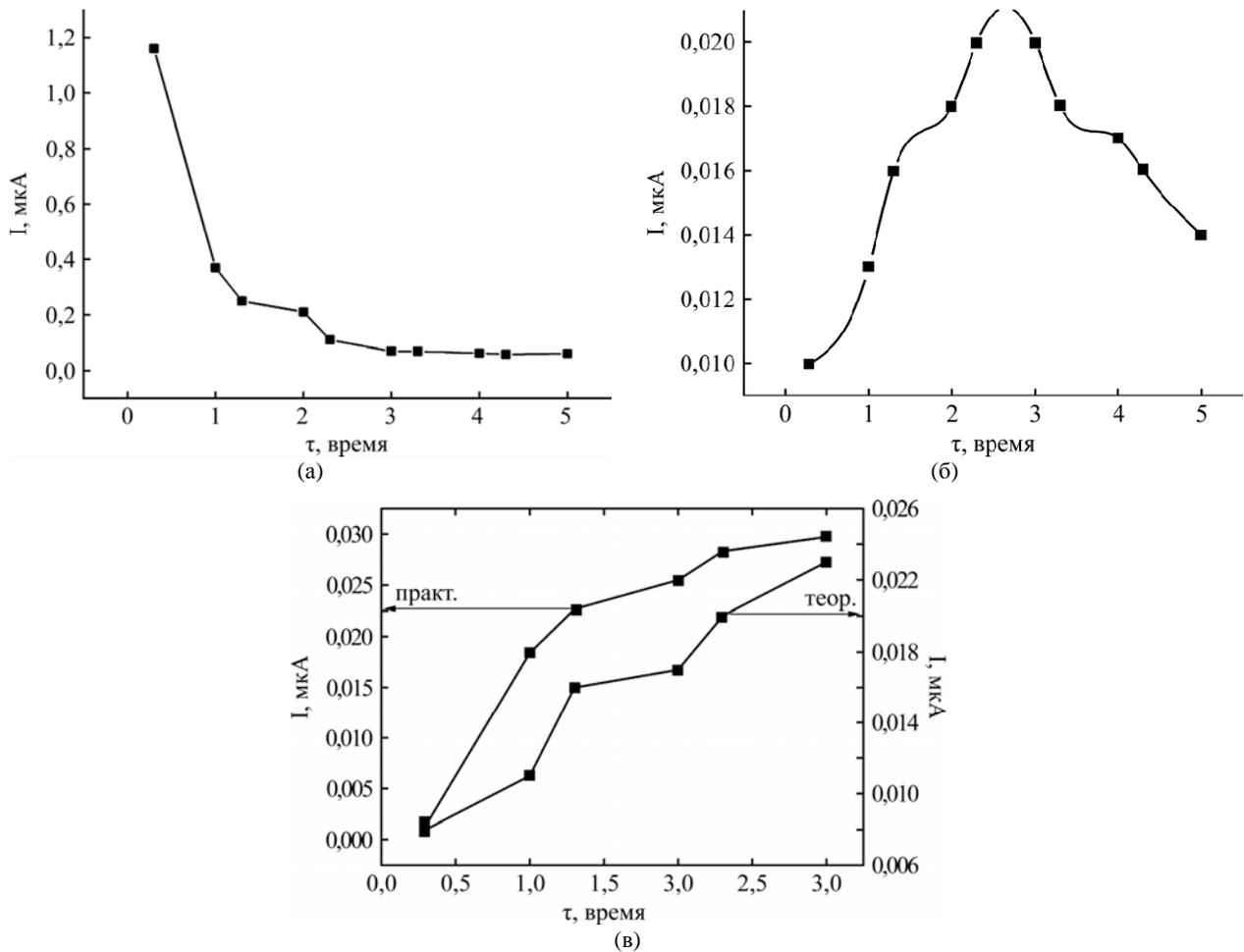


Рис. 5. Зависимости токов инжектированных зарядов от времени: (а) – необработанный адсорбент; (б) – обработанный электрическим разрядом адсорбент ($\tau_1 = 1$ час); (в) – практические и теоретические значения токов для обработанного адсорбента ($\tau_2 = 2$ часа).

Согласно работам [10,11], уменьшение величины тока в исследуемом образце со временем свидетельствует о том, что электропроводность обусловлена зарядами (в том числе ионами) посторонних примесей, которые уменьшаются за счет электрической очистки материала. Дело в том, что по мере движения зарядов в глубь композита носители тока захватываются неравномерно расположенными мелкими ловушками, созданными различными примесями и дефектами структуры, в итоге уменьшаются концентрация носителей тока и, как следствие, электропроводность композита. В действительности, как видно из формулы (1), электропроводность определяется концентрацией и подвижностью носителей тока. Учитывая то, что в композитах величина подвижности мала, тогда в росте проводимости основную роль должно играть увеличение концентрации носителей тока:

$$\sigma = en\mu, \quad (1)$$

где e – заряд электрона; n – концентрация носителей тока; μ – подвижность носителей тока.

Как видно из рис. 5а, по мере заполнения мелких ловушек зависимость $I = f(\tau)$, с ростом

времени монотонно уменьшаясь, стабилизируется. Увеличение величины тока со временем (рис. 5б) свидетельствует об участии в композите зарядов, которые являются структурными элементами самого материала. Уменьшение величины тока после максимума $I = f(\tau)$, по-видимому, связано с захватом носителей заряда глубокими ловушками. Отметим, что длительное воздействие приложенного напряжения может привести к пробое композита.

Согласно работе [12], после подачи напряжения на образец, по мере движения переднего фронта инжектированного заряда, со временем изменяется зависимость плотности тока $j(\tau)$, а также плотность инжектированного заряда и другие параметры композита. Время перехода (τ) инжектированными носителями межэлектродного расстояния соответствует появлению максимума тока (рис. 5б). Из рис. 5б видно, что для адсорбента, обработанного в течение двух часов, максимальное значение тока достигается при $\tau_n = 2,5$ часа.

Теоретическая зависимость тока от времени (τ) описывается с помощью формулы [9]:

$$j(\tau) = j_0(1 - \tau/2\tau)^{-2}; \quad 0 < \tau \leq \tau_n. \quad (2)$$

По указанной выше формуле (2), которая выведена для безловушечных систем, было проведено вычисление $j(\tau)$, а также построена зависимость j от времени τ . Из сравнения практических и теоретических кривых зависимостей тока от времени (рис. 5в) видно, что ход кривых носит аналогичный характер, а именно с увеличением времени величина тока растет, а численные значения различаются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, из анализа результатов экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

- обработка в электрическом разряде приводит как к его структурным изменениям, так и изменениям электрических характеристик;

- из анализа рентгеновских спектров установлено, что после электрического разряда в исследуемом адсорбенте новые кристаллические фазы не образуются. С увеличением времени обработки в основном увеличивается степень кристалличности адсорбента и тем самым возрастает интенсивность рентгеновских спектров;

- появляются дополнительные поры;

- электропроводность композита на основе обработанного адсорбента – шабазита – уменьшается почти в 50 раз;

- выявлено влияние инжектированных зарядов на электропроводность исследованного адсорбента.

Таким образом, воздействие электрических обработок на адсорбент существенно влияет на электрофизические характеристики и тем самым дополнительно улучшает их адсорбционные свойства.

P.S. Отметим, что исследуемые композиты не подвергались электрическому разряду, а синтезированы на основе обработанного адсорбента.

Авторы искренне благодарят доктора физико-математических наук Шамистан М. Гасанли за помощь в работе и активное участие при обсуждении экспериментальных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Clifton R.A. *Natural and Synthetic Zeolites*. U.S. Bureau of Mines Information Circular 9140, 1987, 21 p.
2. Wang Sh., Peng Y. *Chem Eng J*. 2010, **156**(1), 11–24.
3. Климов Е.С., Бузаева М.В. *Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод*. Ульяновск: УлГТУ, 2011. 201 с.
4. Гашимов А.М., Закиева И.Г., Гасанов М.А. *Энергетика*. 2014, (1), 70–77.
5. Гашимов А.М., Гасанов М.А. *ЭОМ*. 2008, **44**(6), 46–51.
6. Гашимов А.М., Алиев В.А., Гурбанов К.Б., Гасанов М.А. *Физика и химия обработки материалов*. 2005, (2), 86–89.
7. Джуварлы Ч.М., Вечхайзер Г.Б., Леонов П.В. *Электрический разряд в газовых включениях высоковольтной изоляции*. Баку: Элм, 1983, 193 с.
8. Багиров М.А., Малин В.П. *Электрическое старение полимерных диэлектриков*. Баку: Азернешр, 1987, 208 с.
9. Липатов Ю.С. *Физикохимия наполненных полимеров*. Киев: Наукова думка, 1967. 232 с.
10. Сажин Б.И., Лобанов А.М., Романовская О.С., Эйдельмант М.П., и др. *Электрические свойства полимеров*. Л.: Химия, 1986, 224 с.
11. Пасынков В.В., Сорокин В.С. *Материалы электронной техники*. М.: Высшая школа, 1986, 367 с.
12. Барисова Н.Э., Рымша В.П. *Известия ВУЗов, Физика*, 1986, **29**(1), 3–7.

Поступила 03.08.15

После доработки 28.10.15

Summary

The result of studies on the effects of strong electrical discharges a natural adsorbent. Electric processing adsorbent was made in the field of gas discharges of the barrier type. The X-ray analysis and electro physical data revealed that the effect of an electrical discharge on a natural adsorbent modifies the characteristics of adsorbents, thereby greatly intensifies the adsorption of wastewater.

Keywords: natural absorbent, barrier discharge, radiographic analysis, crystallinity, conductivity, destruction, degradation.