

АДСОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ

К.Б. Гурбанов (*г. Баку, Азербайджан*)

Приводятся результаты исследований воздействия сильных электрических разрядов на процессы адсорбции жидкостей, которые могут быть использованы в различных областях науки и техники, промышленном и сельскохозяйственном производстве, где требуется получение особо чистых веществ и материалов. В современной науке и технике активно развивается направление, связанное с получением особо чистых веществ. Наличие в основных сырьевых материалах различных по химическому составу примесей приводит к усложнению и удорожанию технологических процессов, а также, ухудшает физико-химические и механические свойства получаемых конечных продуктов. Соответствующие технологии, загрязняя окружающую среду, зачастую не удовлетворяют современным экологическим требованиям. Вышеизложенное, а также интенсивное развитие новых технологических процессов, особенно в области химии высокомолекулярных соединений, синтез и появление материалов с новыми физико-химическими и механическими свойствами, также обуславливают актуальность проблемы и требуют максимального снижения содержания примесей в исходных сырьевых материалах, ибо многие свойства конечных продуктов, как известно, определяются именно предысторией получения того или иного материала. Адсорбционные процессы, протекающие при контактировании газов, жидкостей с поверхностью твердого тела, широко используются в электротехнике и энергетике, электронике, химической промышленности, сельскохозяйственном производстве и других отраслях народного хозяйства. Перспективность адсорбционного метода, потребности практики требуют изучения возможностей дальнейшей интенсификации адсорбционных процессов, создания средств управления ими в ходе проведения технологических операций. Одним из средств такого управления является воздействие на протекание адсорбционного процесса электрическими разрядами. Эффективность воздействия электрического разряда на сорбционные процессы связана с возможностями управления, а также с преимуществами в сравнении с другими методами воздействия; возможностью прямого вмешательства в протекание

сорбционного процесса, малой энергоемкостью, экономичностью, технологичностью. Адсорбционные процессы в системе "жидкость-адсорбент" в условиях внешних воздействий крайне недостаточно изучены. Экспериментальный материал на эту тему ограничен, хотя поставленная задача имеет как теоретические, так и практические значения. Отсутствуют данные о механизмах процессов, имеющих место в этом случае, а также данные о соотношении вкладов, даваемых этими процессами. Неизвестны диффузионные характеристики сорбционных процессов в этих условиях. Отсутствие всех этих данных затрудняет решение соответствующих технических задач, с которыми связано промышленное использование адсорбционного метода. В связи с вышеизложенным, исследование воздействия сильных электрических полей и разрядов на сорбционные системы «жидкость-твердый адсорбент» представляется актуальной задачей.

Для воздействующего разряда определяющими являются условия и режимы, диктуемые особенностями присутствия адсорбционной системы: низкая средняя температура газа, обеспечение оптимального использования энергии разряда, целенаправленно вкладываемой в управляемые компоненты разряда. Эти критерии определили выбор барьерного разряда и разряда в резконеоднородном поле, воздействие на адсорбционную систему которых и изучалось. Это позволило осуществить предпочтительный выбор возможных механизмов сорбционных процессов, обусловленных электрическим разрядом. Идентификация механизмов процессов, обусловленных воздействием электрических полей и разрядов на сорбционную систему, осуществлялось сочетанием экспериментальных данных и расчетных методов.

Для получения информации о характере и закономерностях процессов сорбции в условиях наложения сильных электрических полей были выбраны следующие адсорбтивы и адсорбенты. В качестве адсорбента использовались КСМ (крупный силикагель мелкопористый) и цеолит марки NaМтб. Такой выбор адсорбентов диктовался тем, что искались возможности повышения чувствительности адсорбента по отношению к ма-

лым количествам примесей, которой в максимальной степени обладают мелкопористые адсорбенты.

В качестве исследуемых жидкостей использовали углеводородные фракции C_7 - C_8 - C_9 - C_{10} , а также искусственно составленные смеси с перекисным числом, равным (20÷-500) мг/л. Основным методом для определения количества примеси является метод, потенциометрического титрования. Электрическая схема экспериментов по выявлению изменения адсорбции позволяла определить основные электрические параметры процесса - токи, напряжения.

При изучении возможных механизмов влияния электрических полей и разрядов на сорбционную способность пористых адсорбентов было рассмотрено образование на их поверхности или в объеме заряженного состояния. Для выявления заряженного состояния в адсорбентах использовался метод термостимулированной релаксации (ТСР). Метод ТСР состоит в том, что исследуемый образец сначала заряжают в электрическом поле (с помощью поляризации, коронного разряда, электронной бомбардировки и т.д.), а затем разряжают путем закорачивания его на токорегистрирующий прибор и нагрева с постоянной скоростью. По полученной кривой тока разряда в функции времени и в функции температуры производят анализ состояния материала образца.

Адсорбент, предварительно прогретый до 200°C, подвергался обработке электрическим разрядом коронного или барьерного типов. Затем на поверхности зерен адсорбента с двух противоположных сторон сошлифовывались площадки, на которые методом вакуумного термического напыления наносились алюминиевые электроды диаметром 3мм толщиной напыленного слоя $\Delta = (3-4)$ мкм. Образец устанавливался в специальном нагревательном устройстве между пружинящими токосъемными элементами из нержавеющей стали.

В работе использовались два способа электризации образцов: обработка коронным

разрядом на постоянном напряжении и термополяризация в постоянном электрическом поле. После обработки производилось измерение термостимулированного тока деполяризации.

Выявление влияния электрических полей на эффективность адсорбционной очистки мономеров от примесей проводилось путем сравнительного анализа остаточного количества примесей в 3-х случаях:

1. Очистка в отсутствии электрических полей.
2. Очистка при воздействии резконеоднородного электрического поля,
3. Очистка при воздействии слабонеоднородного электрического поля,

При этом обеспечивались строгая идентичность остальных условий экспериментов во всех случаях. Очистка проводилась при варьировании скорости прохождения жидкости через адсорбер.

В таблице 1 приведены данные по остаточному количеству кислородосодержащих примесей в C_7 - C_{10} в зависимости от скорости прохождения жидкости через адсорбент-силикагель КСМ при различных количествах примеси в исходной жидкости.

Следует отметить, что при определенном количестве примесей в очищаемой жидкости остаточное количество примесей в ней после очистки соответствующим адсорбентом слабо изменяется в зависимости от самого исходного количества. Адсорбция примесей из жидкостей C_7 - C_{10} в присутствии электрического поля проводилась в специальных адсорберах, в которых при приложении напряжения образуются соответственно резконеоднородное и слабонеоднородное электрические поля. В таблице 2 приведены данные об остаточных количествах примесей перекисных соединений при адсорбции их силикагелем при одновременном воздействии резко- и слабонеоднородных электрических полей. Величина приложенного к электродам напряжения $U=5$ кВ.

Таблица 1

Объемная скорость час ⁻¹	11,2	4,5	2,25	1,50	1,20	0,90	0,75
Исходное количество примесей, мг/л							
82	32	24	16	16	12	12	12
150,4		24	16	16	12	12	12
390		24	1	16	12	12	12

Таблица 2

Объемная скорость час ⁻¹	11,2	4,5	2,25	1,50	1,20	0,90	0,75
Остаточное количество примесей мг/л							
Без эл.поля	32	24	16	16	12	12	12
Резконеоднородное эл.поле		20	16	8	8	8	8
Слабонеоднородное эд.поле		12	8	8	8	4	4

Из таблицы 2 видно, что при воздействии электрических полей обеих конфигураций глубина адсорбционной очистки жидкостей от примесей значительно увеличивается по сравнению с очисткой без поля. Кроме того, данные таблицы 2 свидетельствуют о том, что глубина очистки заметно выше при воздействии слабонеоднородного поля, чем резконеоднородного поля. Это связано с тем, что в первом случае - величина действующей на систему жидкость-адсорбент средней напряженности электрического поля выше чем во втором случае. Действительно, при одинаковом значении приложенного напряжения $U = 5$ кВ, средняя напряженность электрического поля в первом случае (практически однородное, поле) равна:

$$E_{CHП(R)} = \frac{U}{\Delta} = \frac{5 \cdot 10^3}{4 \cdot 10^{-3}} = 1,25 \cdot 10^6 \text{ В / м} = 12,5 \text{ кВ / см}$$

Во втором случае, т.е. для Р.Н.П. величина напряженности поля сильно зависит от расстояния от центрального электрода:

$$E_{PHП} = \frac{U}{x \ln \frac{R}{r}},$$

где X – расстояние провода, R – радиус внешнего цилиндрического электрода, R - радиус провода. Поэтому у поверхности провода напряженность равна:

$$E_{CHП(R)} = \frac{U}{r \ln \frac{R}{r}} = \frac{5 \cdot 10^3}{10^{-3} \ln \frac{15}{0.1}} = 1,84 \cdot 10^6 \text{ В / м} = 18,4 \text{ кВ / см}$$

а у поверхности внешнего электрода:

$$E_{PHП(R)} = \frac{U}{R \ln \frac{R}{r}} = \frac{5 \cdot 10^3}{15 \ln \frac{15}{0.1} \cdot 10^3} = 0,12 \cdot 10^6 \text{ В / м} = 1,2 \text{ кВ / см}.$$

Видно, что величины напряженности

электрического поля у внутреннего и внешнего электродов во втором случае резко отличаются друг от друга. При этом величина $E_{PHП(r)}$ незначительно превышает величину $E_{CHП(cp)}$, а величина $E_{PHП(R)}$ намного меньше, чем $E_{CHП(cp)}$. Оценки показывают, что

$$\text{при } U = 5 \text{ кВ значение } E_{PHП} = E_{CHП(cp)} \text{ наблюдается в точке } X = \frac{U}{E_{cp} \ln \frac{R}{r}} = 1,5 \text{ мм},$$

т.е., на очень небольшом $\sim 0,5$ мм удалении от внутреннего электрода.

Это означает, что электрическое поле напряженностью, равной $E_{CHП(cp)}$, во втором случае действует на систему лишь в небольшой части межэлектродного промежутка, поле значительно слабее, чем в первом случае, что и обуславливает различие в глубинах очистки мономеров от примесей в указанных двух случаях. Показано, что предварительная обработка электрическим полем, как мономера так и адсорбента не приводит к увеличению глубины очистки. Это подтверждается также и фактом, наблюдаемым при последовательном включении и выключении слабонеоднородного электрического поля в процессе адсорбционной очистки жидкости от примесей. При последовательном включении и выключении полей каждый раз выявлялось увеличение эффективности очистки по сравнению с очисткой без поля лишь той порции жидкости, которая находилась в адсорбере при воздействии поля. Полученные результаты приведены в таблице 3. Объемная скорости прохождения жидкости $V = 4,5$ час⁻¹.

Таблица 3

Номер порции жидкости	Приложенное напряжение, кВ	Остаточное количество примесей, мг/л
1	5	8
2	0	24
3	5	8
4	0	24
5	5	8

Данные свидетельствуют о том, что увеличение очистки мономера от примесей связано с воздействием электрических полей на систему «жидкость-адсорбент» непосредственно в процессе очистки, а не на адсорбент или мономер в отдельности.

Проведены исследования воздействия электрическим разрядом в резконеоднородном и слабонеоднородном полях обеих конфигураций. Электрический разряд возникал при напряжении на электродах $U=13$ кВ. Адсорбционная очистка проводилась при напряжении $U=15$ кВ. В обоих случаях ток разряда составлял соответственно $I_{\text{рнп}}=35$ мкА, $I_{\text{снп}}=70$ мкА.

Результаты адсорбционной очистки мономеров от перекисных соединений силикагелем при воздействии электрического разряда в резко- и слабонеоднородных полях приведены в табл.4.

Из таблицы видно, что воздействие электрического разряда на систему моно-

мер-адсорбент заметно увеличивает глубину адсорбционной очистки по сравнению с очисткой без разряда, доводя ее до 100%.

Для выявления направления воздействия электрического разряда на систему мономер-адсорбент была осуществлена раздельная обработка электрическим разрядом и адсорбента и мономера с последующей очисткой а сочетаниях:

1. Обработанный адсорбент-мономер;
2. Адсорбент – обработанный мономер;
3. Обработанный адсорбент-обработанный мономер.

При этом оказалось, что достаточно обработать разрядом адсорбент, чтобы имело место увеличение глубины очистки мономера.

В таблице 5 представлены результаты адсорбции перекисных соединений силикагелем после предварительной обработки силикагеля электрическим разрядом в воздухе как в резко-, так и в слабонеоднородном полях.

Таблица 4

Объемная скорость, час ⁻¹	11,2	4,50	2,25	1,50	1,20	0,9	0,75
Остаточное количество примесей, мг/л							
Без эл. разряда	32	24	16	16	12	12	12
Эл. разряд в р.н. поле, $U=15$ кВ	12	8	4	2,4	2,4	0	0
Эл. разряд в с.н. поле, $U=15$ кВ	8	4	4	0	0	0	0

Таблица 5

Объемная скорость, час ⁻¹	11,2	4,5	2,25	1,50	1,20	0,90	0,75
Остаточное количество примесей, мг/л							
Предварительная обработка разрядом в р.н. поле	12	4	4	0	0	0	0
Предварительная обработка разрядом с.н. поля	8	4	4	0	0	0	0

Полученный результат представляется весьма важным, поскольку свидетельствует о том, что для достижения необходимого эффекта, т.е. увеличения глубины очистки, не обязательно подвергать воздействию разряда систему адсорбент-мономер, а достаточно обработать лишь адсорбент. Обнаруженный факт позволяет значительно упростить процесс очистки мономеров их различных примесей, особенно при промышленном его использовании, так как в этом случае электроразрядная обработка адсорбента в отсутствии очищаемой жидкости является пожаро- и взрывобезопасной.

С целью выяснения продолжительности сохранения активированного состояния адсорбентов проведены исследования, которые показали, что обработанный в течение 30 секунд адсорбент сохраняет свое активированное электрическим разрядом состояние в течение на менее полугода. При этом примечательно, что регулярная термообработка не разрушает это состояние. Аналогичные результаты получены для других видов примесей серосодержащих, в также для других адсорбентов (цеолиты различных марок). Таким образом, электрические поля и разряды значительно влияют на сорбционные процессы в системе углеводородная жидкость-адсорбент.

Проведенные исследования по выявлению зарядового состояния активированных адсорбентов, подвергшихся электризации различными способами, а именно: воздействием

барьерного электрического разряда, поляризации в постоянном электрическом поле, а также, коронного разряда при различных поляризациях коронирующих электродов. Для выявления заряженного состояния в материале адсорбента и для измерения плотности заряда был использован метод термостимулированной релаксации (ТСР).

Анализ многочисленных спектров, ТСР показал, что полученные для термически обработанного силикагеля спектры, представляли собой прямую линию, совпадающую с нулевой.

Обработка образцов барьерным разрядом при переменном напряжении дает возможность выявить факт образования в них зарядов обоих знаков. После обработки в течение 1 минуты проводилось снятие спектра термостимулированной релаксации. Линейный нагрев образца проводился от комнатной температуры до $T=450^{\circ}\text{C}$ со скоростью $2^{\circ}/\text{мин}$. Полученный характерный спектр показан на рисунке 1. Наличие трех пиков свидетельст-

вует о низкотемпературной ($\sim 38^{\circ}\text{C}$), высокотемпературной ($\sim 600^{\circ}\text{C}$) и ($\sim 438^{\circ}\text{C}$) релаксациях электрического заряда в образцах. Количество заряда, соответствующее 1 пику $Q_1=2,9 \cdot 10^{-7}$ Кл; второму пику $Q_2=8,4 \cdot 10^{-6}$ Кл; третьему пику $Q_3=3 \cdot 10^{-7}$ Кл, так как для всех образцов площадь электродов была одинаковой и равной

$$S = \frac{\pi d^2}{4} = \frac{3,14 \cdot 0,09}{4} = 0,07 \text{ см}^2$$

То соответствующая, например, заряду $Q_1=2,9 \cdot 10^{-7}$ Кл плотность заряда равна

$$q_1 = \frac{Q_1}{S} = \frac{2,9 \cdot 10^{-7}}{0,09} = 4,01 \cdot 10^{-6} \text{ Кл / см}^2.$$

Нами была поставлена цель выявить, сохраняется ли на какое-то время внедренный в образец адсорбента электрический заряд. Для этого предварительно обработанный в идентичных условиях в барьерном разряде образец силикагеля помещался в герметичную ампулу, где выдерживался в течение 168 часов, т.е. 7 суток при комнатных условиях. Затем для этого образца снималась кривая тока ТСР. Полученный спектр тока ТСР содержит три пика: низкотемпературный ($\sim 68^{\circ}\text{C}$) и высокотемпературные ($\sim 344^{\circ}\text{C}$) и ($\sim 438^{\circ}\text{C}$). Заряд соответствующий 1 пику $Q_1=1 \cdot 10^{-6}$ Кл, второму пику $Q_2=2 \cdot 10^{-7}$ Кл, третьему пику $Q_3=9,9 \cdot 10^{-6}$ Кл. Это свидетельствует о том, что внедренный в образец заряд практически полностью сохраняется по крайней мере в течение 7 суток. Этот факт в дальнейшем был использован нами при разработке нового композиционного электростатного материала.

Электризация коронным разрядом при отрицательной поляризации коронирующих электродов проводилась при $U=15$ кВ, ток разряда $I=30$ мкА. После электризации образец подвергался ТСР. Наблюдаются три пика, первый из которых локализован при температуре $T_1=42^{\circ}\text{C}$, второй - при $T_2=140^{\circ}\text{C}$, а третий пик - высокотемпературный $T_3=400^{\circ}\text{C}$. Соответствующие заряды составляют $Q_1=1,5 \cdot 10^{-4}$ Кл, $Q_2=1,8 \cdot 10^{-7}$ Кл, $Q_3=2,6 \cdot 10^{-6}$ Кл. Электризация адсорбентов положительной короной проводилась при $U=13$ кВ. Ток разряда $I=40$ мкА. После электризации образец подвергался ТСР. Наблюдаются три пика, первый из которых фиксируется при $T_1=62^{\circ}\text{C}$, второй пик $T_2=250^{\circ}\text{C}$ и третий пик - $T_3=438^{\circ}\text{C}$. Соответствующие заряды составляют $Q_1=1,1 \cdot 10^{-4}$ Кл, $Q_2=3,3 \cdot 10^{-7}$ Кл, $Q_3=1,66 \cdot 10^{-6}$ Кл

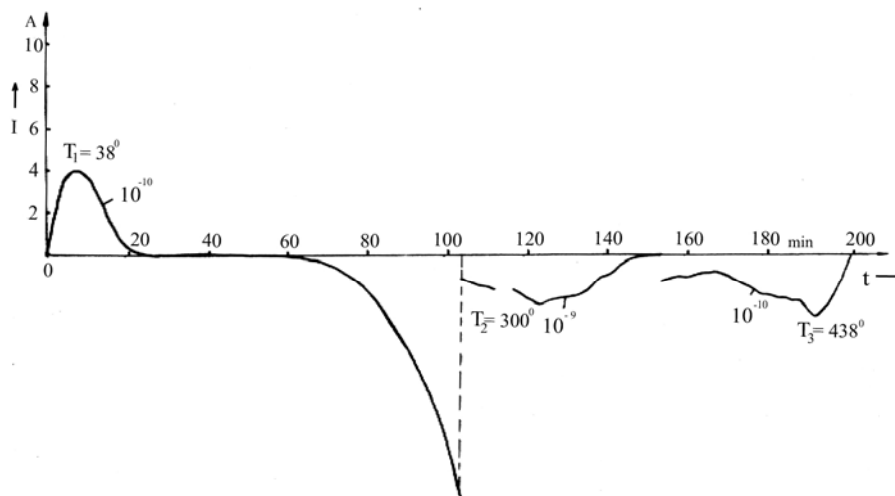


Рисунок 1 – Термограмма заряда в силикагеле после обработки барьерным разрядом

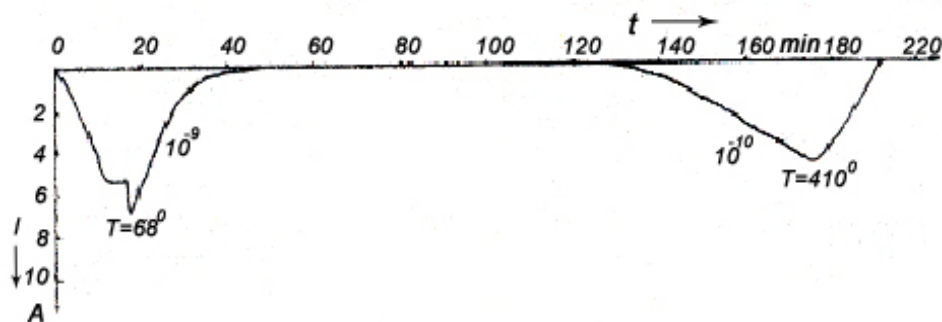


Рисунок 2 – Кривая тока ТСП в силикагеле. Электризация поляризацией

Как показал анализ многократно снятых спектров, при электризации образцов положительной короной ток имеет положительный знак, т.е., как и в случае с отрицательной короной совпадает со знаком электризующего разряда.

Другим видом электризации образцов, используемым в работе, является поляризация в постоянном электрическом поле. Предварительно термообработанный образец устанавливается в то же нагревательное устройство с электродами, которое используется для снятия ТСП.

Образец нагревается до температуры $T_n=180^\circ\text{C}$, затем на него подается поляризующее напряжение $U=4$ кВ, после чего нагрев образца отключается и он начинает остывать. При достижении температуры образца комнатного значения напряжение отключалось и снималась кривая ТСП.

Полученный результат показан на рисунке 2.

Кривая содержит два пика. Первый как наблюдается при $T_1=56^\circ\text{C}$, второй – $T_2=410^\circ\text{C}$. Соответствующее количество заряда, вычисленное из кривой, равно: $Q_1=6,5 \cdot 10^{-7}$ Кл, $Q_2=6,9 \cdot 10^{-7}$ Кл

В других случаях образец выдерживался в термостате при температуре $T_n=180^\circ\text{C}$ в течение времени $\tau=5$ часов, причем напряжение на нем составляло $U=4$ кВ. После $\tau=5$ -часов нагрев отключался и образец остывал под напряжением до комнатной температуры. Поляризованный таким образом образец хранился при комнатных условиях в течение $\tau_{xp}=24$ часов, затем снимался спектр ТСП. Спектр содержит два пика: низкотемпературный $T_1=56^\circ\text{C}$ и высокотемпературный пик при $T_2=410^\circ\text{C}$, соответствующей заряд $Q_1=6,5 \cdot 10^{-6}$ Кл, $Q_2=6,9 \cdot 10^{-7}$ Кл

Для выяснения вопроса о том, какой вклад в зарядку вносят процессы разделения носителей внутри образца и инъекции носи-

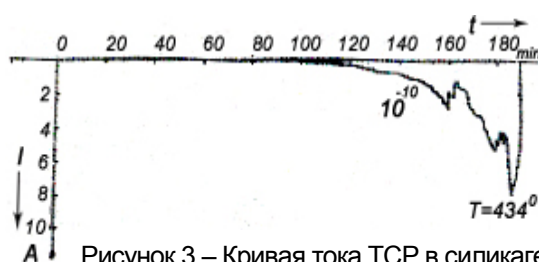


Рисунок 3 – Кривая тока ТСП в силикагеле. Электризация с воздушным зазором

телей через электроды в образец, последний подвергался обработке в электрическом поле при отсутствии протекания через него какого-либо тока, т.е. при отсутствии инъекции. Это достигалось с помощью воздушного зазора $\Delta l = 1$ мм между электродом и образцом.

Электризация проводилась при температуре $T_n = 200^\circ\text{C}$, напряжение $U = 4$ кВ. После электризации снимался спектр ТСП, представленный на рис.3. Величина релаксируемого заряда в этом случае составляет $Q = 6,7 \cdot 10^{-8}$ Кл, значительно меньше, чем при электризации без воздушного зазора. Это свидетельствует о гораздо меньшем вкладе в зарядку процесса разделения зарядов в объеме образцов, по сравнению с процессом инъекции носителей извне.

Преимущественный вклад инжектированного заряда в процессе зарядки образцов, по-видимому, и обуславливает возникновение в них гомозаряда, выражающееся в идентичности [1] знака тока ТСП и зарядного тока (в зависимости от полярности зарядного напряжения при электризации коронным разрядом или поляризации в постоянном поле)

На основании полученных данных рассмотрен диффузионный механизм образования поверхностного заряда в исследуемых материалах. При этом для оценки их поведения в электрических полях необходимо знание коэффициентов диффузии и подвижности ионов в структуре пористого адсорбента. В [101] на основе решения уравнения, диффузии и сравнения результатов расчета с экспериментальными данными по скорости внедрения ионов в силикагель при его обработке коронным разрядом было показано, что значения коэффициента диффузии ионов в силикагеле составляет величину порядка $10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$. В [2] для коэффициента диффузии нейтральных молекул даются значения $D_0(120) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. Данные [2], [1] не противоречат друг другу, т.к. относятся к нейтральному или ионному состоянию адсорбата.

Очевидно, что в случае поверхностной диффузии ионов соответствующие коэффициенты D_i , вообще говоря, должны быть меньше D_0 из-за более сильной связи иона с поверхностью. Таким образом, тот факт, что $D_i < D_0$ на один-два порядка, может указывать на преобладающую роль именно поверхностной диффузии в самом процессе транспорта ионов внутри силикагеля. Установлено, что воздействие сильных электрических полей и электрических разрядов интенсифицирует процессы адсорбции жидкостей твердыми пористыми адсорбентами, приводит к изменению избирательности адсорбентов в их максимальной адсорбционной способности. Показано, что интенсифицирующее воздействие электрического разряда на эти процессы значительно выше, чем воздействие электрического поля доразрядных режимов.

Установлено наличие заряженного состояния в исследуемых адсорбентах в результате воздействия на них электрического разряда.

Предложена диффузионная модель процесса зарядки адсорбента, согласно которой захваченные наружной поверхностью адсорбента ионы диффундируют вглубь адсорбента вдоль его пор, приводя к его зарядке. Получены значения коэффициента диффузии ионов.

Показано, что предварительная выдержка адсорбентов в электрическом поле доразрядных режимов не приводит к интенсификации сорбции жидкостей. Интенсификация сорбционного процесса имеет место только в случае совместной обработки адсорбента и жидкости.

Установлено, что предварительная электроразрядная обработка адсорбентов обеспечивает интенсификацию сорбционного процесса. Однократная регенерация адсорбента нагревом его до температур не выше 200°C , а также длительное его хранение не снижает интенсифицирующего эффекта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джуварлы Ч.М., Вечхайзер Г.В., Курбанов К.Б., Рзаев Ф.Т., Гасанов М.А. О механизме адсорбции стимулированной электрическим разрядом. Институт физики НАН Азербайджана. – Баку: 1988. – 8с.
2. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – М., 1984. – С. 262-291.