

06

Диэлектрические параметры композита на основе обработанного электрическим разрядом природного цеолита

© А.М. Гашимов, И.Г. Закиева

Институт физики НАН Азербайджана,
AZ-1143 Баку, Азербайджан
e-mail: ilxama@inbox.ru

(Поступило в Редакцию 29 ноября 2016 г.)

Предлагаемая работа посвящена исследованию влияния электрического разряда на электрофизические параметры композита на основе обработанного электрическим разрядом природного адсорбента и необработанного полиэтилена. В предложенной работе проводятся экспериментальные исследования диэлектрических параметров композита. На основе анализа электрофизических данных было установлено, что воздействие электрического разряда на природный цеолит приводит не только к его структурным изменениям, но и изменениям электрических характеристик, а также благодаря воздействию электрического разряда на природный адсорбент данный материал можно использовать как показатель развития адсорбционного процесса.

DOI: 10.21883/JTF.2017.09.44912.2114

Введение

Природные цеолиты — относительно новый класс минерального сырья, используемого в технологических процессах очистки и доочистки сточных вод. Развитая удельная поверхность, хорошие адгезионные, адсорбционные и ионообменные свойства цеолитов дают возможность эффективно извлекать с их помощью из очищаемой жидкости взвешенные, коллоидные и растворенные загрязняющие вещества органического и неорганического происхождения, в том числе ионы аммония, тяжелые металлы и радионуклиды, нефтепродукты. В цеолитах тетраэдры $(\text{SiO}_2)_4$ и $(\text{AlO}_2)_4$ образуют полиэдры, содержащие внутри свободные полости и каналы. В этих полостях размещаются ионы: Na, Mg, Ca и др. Благодаря такому строению цеолиты обладают способностью обменивать одни ионы на другие. Размеры каналов цеолитов определяют допустимые размеры молекул, которые могут быть поглощены цеолитами [1–3]. Для того чтобы повысить эффективность адсорбционной очистки сточных вод, используем воздействие электрических разрядов, которые значительно увеличивает их адсорбционную способность за счет появления на поверхности и в объеме адсорбента электрических зарядов различных знаков, т. е. образуется заряженное состояние в материале [4,5].

Анализ литературных источников показал, что диэлектрические параметры природного цеолита недостаточно изучены. Предлагаемая работа посвящена исследованию влияния электрического разряда на электрофизические параметры композита на основе природного адсорбента и полиэтилена. В работе проводятся экспериментальные исследования диэлектрических параметров композита, в состав которого входят обработанный электрическим разрядом природный адсорбент и необработанный неплярный полиэтилен (ПЭ). (Отметим, что в литературе

отсутствуют данные о влиянии электрических разрядов на электрофизические характеристики природного цеолита.)

Экспериментальная часть

В качестве адсорбента был использован природный цеолит — шабазит. Природный адсорбент измельчается до порошкового состояния в шаровой мельнице. В экспериментах образцы порошкообразного шабазита предварительно подвергались термообработке при температуре $T = 300^\circ\text{C}$ в течение 5 h. После этого отбирается три фракции порошка. Каждая из фракций порошка с целью его активации помещается в реактор и подвергается воздействию электрического разряда барьерного типа при переменном напряжении 7 kV, частота 50 Hz, время обработки для первой фракции $\tau_1 = 1$ hour, для второй $\tau_2 = 2$ hour. При этом третья часть адсорбента электрической обработке не подвергалась. Все фракции имеют исходный состав $(\text{Na}_2\text{Ca})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

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 [6]. Из анализа рентгеновских спектров установлено, что после электрического разряда в исследуемом адсорбенте новые кристаллические фазы не образуются. В основном с увеличением времени обработки увеличивается степень кристалличности адсорбента и тем самым увеличивается интенсивность рентгеновских спектров [6]. Причины увеличения степени кристалличности в материалах, в частности в полимерах при воздействии электрического разряда, подробно описываются в работах [7]. В частности, показано, что при электрической обработке в материалах происходят такие процессы, как деструкция

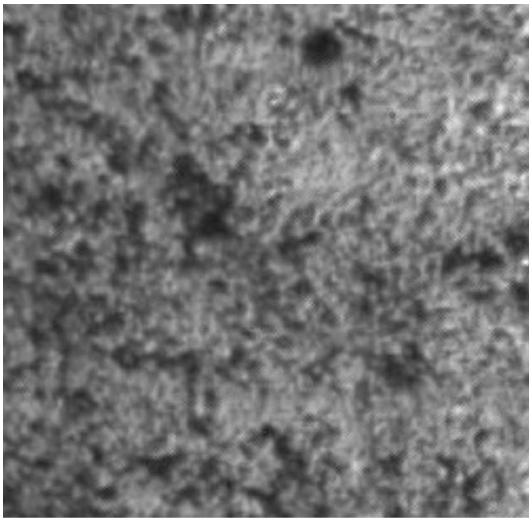


Рис. 1. Морфология поверхности композита.

(разрушение), так и сшивка материала, а также в них имеют место процессы поляризации в электрическом поле, т.е. внедрение электрических зарядов непосредственно на поверхность или в объем материала, другими словами, происходит модификация материала. Наряду с другими эффектами в обрабатываемых материалах появляются новые пустые поры, т.е. количество пор увеличивается. О том, что в обработанных адсорбентах увеличивается количество пор, свидетельствует уменьшение диэлектрических параметров, таких как емкость, проницаемость, диэлектрические потери и др. Согласно работе [7], рост кристалличности адсорбента обусловлен как увеличением процентного содержания кристаллической 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.

Для того чтобы выявить действие электрического разряда на электрофизические характеристики адсорбента, было синтезировано 3 типа композитов. В качестве компонентов композита были использованы необработанный природный адсорбент, обработанный электрическим разрядом адсорбент и необработанный неполярный полиэтилен (ПЭ). Композиты были получены из однородной смеси порошков путем горячего прессования. Содержание компонентов композита варьировалась в следующих соотношениях: 20% шабазит + 80% ПЭ. Для получения предлагаемого композита смесь порошков в необходимом количестве взвешивается, измельчается до размеров частиц $60 \mu\text{m}$ и помещается в пресс-форму, где подвергается горячему прессованию. На рис. 1 представлена морфология поверхности композита, полученного из однородной смеси порошков ПЭ и шабазита. Микрофотография композита снята с помощью микроскопа типа МИМ-7. Затем на композиты толщиной $150 \mu\text{m}$

для измерения электрических характеристик с обеих сторон наносится в качестве электродного материала серебряная паста.

На всех образцах при комнатной температуре $T = 300 \text{ K}$ были исследованы вольт-амперные характеристики (ВАХ). Из анализа ВАХ установлено, что величина тока в необработанных образцах в 1500 раз больше, чем в образцах, обработанных электрическим разрядом в течение 1 h. Причиной большого значения электрического тока в необработанном адсорбенте является наличие различного рода дефектов, посторонних примесей в природном адсорбенте. Уменьшение значения электрического тока в композитах в составе с обработанным адсорбентом свидетельствуют о том, что обработка в электрическом разряде модифицирует электрофизические свойства адсорбента. Из сравнения ВАХ для необработанного и обработанного образцов в течение $\tau_2 = 2 \text{ h}$ видно, что электропроводность после электрической обработки уменьшается. Следовательно, проводимость необработанного образца больше, чем обработанного.

Измерения емкости, сопротивления и диэлектрических потерь D проводились с помощью цифрового измерителя иммитанса E7-20 в диапазоне частот от $25 \cdot 10^6 \text{ Hz}$, при температуре $T = 300 \text{ K}$. На образец подавалось измерительное напряжение 1 V. Мост обеспечивал автоматический выбор характера реактивности эквивалентной схемы замещения исследуемых образцов, точность измерения ϵ и D составляла 3 и 5% соответственно.

Значения действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости (ϵ' и ϵ''), а также удельной проводимости были определены из результатов измерений емкости C и диэлектрических потерь D с помощью формул

$$\epsilon' = \frac{\epsilon}{\sqrt{1+D^2}} \quad \epsilon'' = \frac{\epsilon}{\sqrt{1+D^2}} D, \quad (1)$$

$$\epsilon = \frac{Cd}{\epsilon_0 Sd}, \quad (2)$$

$$\sigma = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon' D, \quad (3)$$

где D — диэлектрическая потеря, ϵ' — действительная часть диэлектрической проницаемости, ϵ'' — мнимая часть диэлектрической проницаемости, C — емкость конденсатора, $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$ (абсолютная диэлектрическая проницаемость).

Результаты расчетов приведены на рис. 2–6.

Обсуждение экспериментальных результатов

Перед тем как перейти к анализу экспериментальных результатов, отметим, что при изучении транспортных характеристик неоднородных материалов важная роль

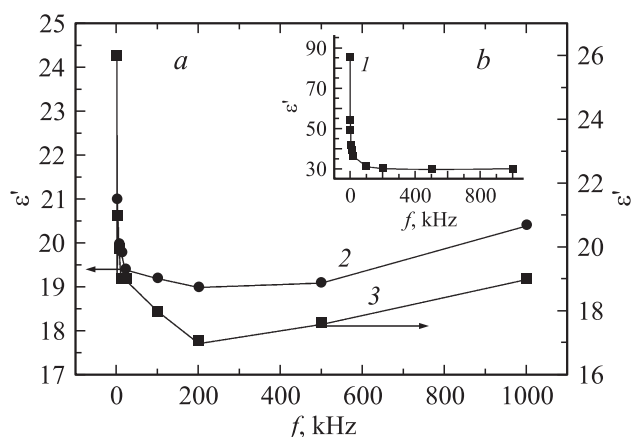


Рис. 2. Зависимость действительной части диэлектрической проницаемости от частоты: 1 — необработанный адсорбент, 2 — обработанный электрическим разрядом адсорбент ($\tau = 1$ hour), 3 — обработанный электрическим разрядом адсорбент ($\tau = 2$ hour).

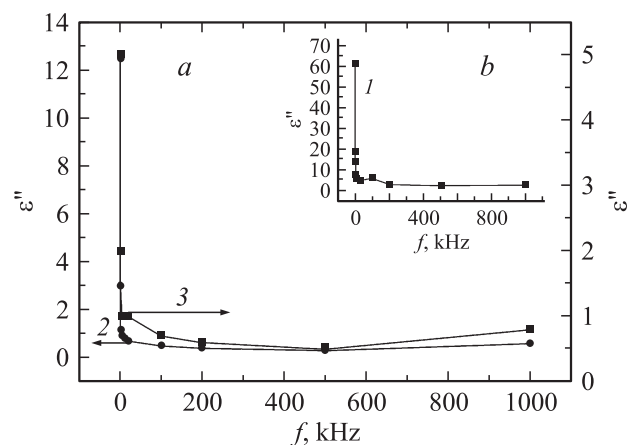


Рис. 3. Зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости от частоты: 1 — необработанный адсорбент, 2 — обработанный электрическим разрядом адсорбент ($\tau = 1$ hour), 3 — обработанный электрическим разрядом адсорбент ($\tau = 2$ hour).

отводится анализу дисперсии диэлектрических параметров материала (диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери и т.д.). Зависимости эффективных значений диэлектрической проницаемости и коэффициента диэлектрических потерь от частоты чувствительны к соотношению между электрофизическими параметрами дисперсной фазы и матрицы, а также к форме включений и их ориентации во внешнем электрическом поле. Несмотря на широкую область приложений в различных областях физики и химии, по мнению многих авторов, для неоднородных матричных сред основным механизмом поляризации является поляризация Максвелла-Вагнера [8–11]. Это макроскопическая или, как ее еще называют, поверхностная поляризация (в литературе встречаются также названия: межслойная,

объемно-зарядовая, межфазная и др.). Она связана с образованием на границе разнородных сред поверхностных заряженных слоев, возникающих при перемещении свободных зарядов в пределах отдельных фаз композитного материала под действием внешнего переменного электрического поля. Отметим, что частотная зависимость диэлектрических параметров, а именно составляющих комплексной диэлектрической проницаемости является характеристикой материала и определяется для каждого вещества не только свойствами молекул материала, но наличием и составом примесей.

Из сравнения рисунков выявлены следующие особенности исследуемого композита на основе природного адсорбента и полиэтилена: а) минимальная диэлектрическая проницаемость (ϵ') необработанного образца при низких частотах (рис. 2) почти в 3 раза больше, чем диэлектрическая проницаемость обработанного. Кроме того, как видно из рис. 2, действительная часть диэлектрической проницаемости исследованного образца с ростом частоты носит дисперсный характер, а именно с ростом частоты уменьшается, доходит до минимального значения, а затем с дальнейшим ростом имеет тенденцию к росту ϵ' . б) мнимая часть диэлектрической проницаемости (ϵ'') необработанного образца (рис. 3) почти в 20 раз больше, чем ϵ'' обработанного при низких частотах. Наблюдаемый максимум, по-видимому, определяется релаксационными потерями, характерными для большинства диэлектриков. В качестве релаксаторов здесь могут выступать структурные элементы композиционного материала с различной степенью подвижности, а также ряд низкомолекулярных примесей. С дальнейшим увеличением частоты измерительного поля наблюдаемый рост ϵ' , ϵ'' обусловлен поляризационными процессами [12].

Спад (ϵ' и ϵ'') в зависимости от частоты объясняется запаздыванием диполей и уменьшением числа частиц, участвующих в поляризации. Такой характер изменения

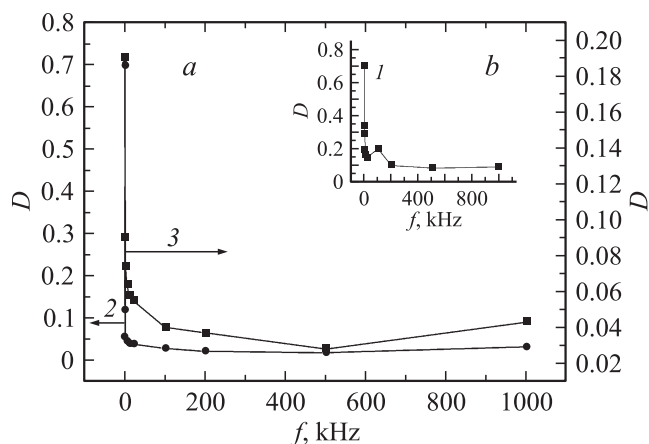


Рис. 4. Зависимость диэлектрических потерь от частоты: 1 — необработанный адсорбент, 2 — обработанный электрическим разрядом адсорбент ($\tau = 1$ hour), 3 — обработанный электрическим разрядом адсорбент ($\tau = 2$ hour).

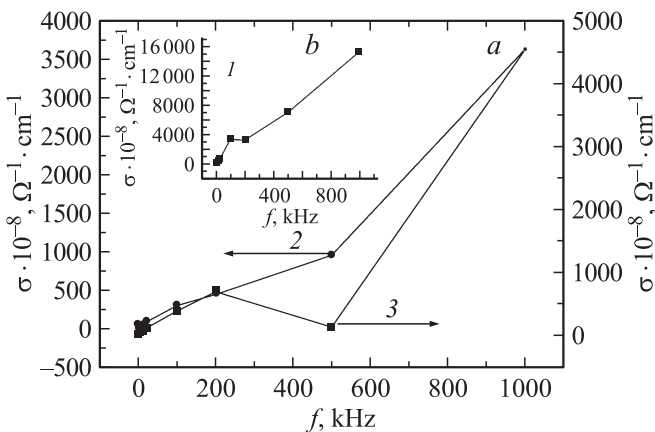


Рис. 5. Зависимость электропроводности от частоты: 1 — необработанный адсорбент, 2 — обработанный электрическим разрядом адсорбент ($\tau = 1$ hour), 3 — обработанный электрическим разрядом адсорбент ($\tau = 2$ hour).

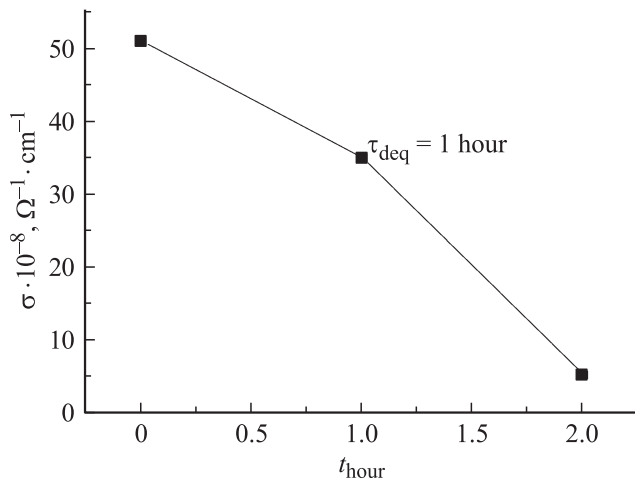


Рис. 6. Зависимость проводимости от времени обработки адсорбентов ($\tau_{\text{deg}} = 1$ h).

соответствует дипольной и миграционной поляризациям. с) при низких частотах величина диэлектрических потерь (D) в необработанном образце почти в 6 раз больше, чем D обработанный. Кроме того, в необработанном образце значения диэлектрических потерь D с ростом частоты сильно уменьшаются (рис. 4), доходят до минимума и с дальнейшим ростом частоты растут до максимального значения при $f = 10^4$ Hz.

Спад диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь в зависимости от частоты объясняется тем, что с ростом частоты сначала одни, а затем другие заряженные частицы (релаксаторы) не успевают за четверть периода приложенного переменного напряжения достигнуть мест локализации и, непрерывно следуя за изменением электрического поля, дают вклад уже в проводимость, в результате чего увеличивается проводимость (рис. 5). d) из сравнения кривых a, b (рис. 5) видно, что электропроводность σ необрабо-

танного образца (b) почти в 20 раз больше, чем σ обработанного (a) в течении 1 h. Вместе с тем в области низких частот электропроводность монотонно растет, а затем с ростом частоты сильно увеличивается. При этом электропроводность σ изменяется по закону $\sigma \sim f^{0.8}$. Полученная зависимость $\sigma \sim f^{0.8}$ свидетельствует о прыжковом механизме переноса заряда по состояниям, локализованным в окрестности уровня Ферми [13]. На наш взгляд, такая большая разница между электропроводностями связана с тем, что в результате электрообработки за счет очищения адсорбента уменьшается число носителей тока, тем самым уменьшается электропроводность и соответственно уменьшается действительная часть диэлектрической проницаемости, что подтверждается экспериментальными результатами (рис. 6)

$$\sigma = e n \mu, \quad (4)$$

где: $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл (заряд электрона), n — концентрация носителей тока, μ — подвижность носителей тока,

$$\epsilon' = \frac{\sigma}{\epsilon_0 2\pi f D}, \quad (5)$$

где ϵ' — действительная часть диэлектрической проницаемости, D — диэлектрическая потеря, ϵ_0 — электрическая постоянная ($\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m), σ — электропроводность ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), f — частота.

Таким образом, исследованы частотные зависимости диэлектрических параметров композитов на основе полимера и адсорбента на переменном электрическом поле. Установлена в них ярко выраженная дисперсия диэлектрических параметров.

Выводы

1. Обнаружено, что электрообработка существенно модифицирует электрофизические свойства адсорбента, а именно а) диэлектрические параметры (ϵ , ϵ' , ϵ'' , D) композитов на основе обработанного и необработанного адсорбентов сильно различаются; б) частотные зависимости (ϵ , ϵ' , ϵ'' , D) носят дисперсный характер.

2. С ростом времени обработки увеличивается степень кристалличности, а также появляются дополнительные поры, которые могут увеличивать очистительную способность адсорбента.

Заключение

Таким образом, влияние электрического разряда на композит на основе природного адсорбента и полимера (ПЭ) приводит не только к его структурным изменениям, но и изменениям электрических характеристик. Выявлено, что благодаря воздействию электрического разряда на данный композит можно считать наилучшим как с экономической точки зрения, так и с учетом качественных показателей адсорбционного процесса.

Приведенные результаты практического применения композитов на основе активированного природного цеолита и полимера (ПЭ) позволяют с уверенностью утверждать, что с их помощью можно решить значительное

количество назревших проблем в сфере охраны окружающей среды, снизить стоимость и повысить эффективность адсорбционной очистки промышленных и бытовых сточных вод.

Отметим, что исследуемые композиты не подвергались электрическому разряду, композиты синтезированы на основе обработанного природного адсорбента.

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

Список литературы

- [1] Шевченко Т.В., Мандзий М.Р., Тарасова Ю.В. // Экология и промышленность. 2003. № 1. С. 35–37.
- [2] Clifton R.A. Natural and Synthetic Zeolites. U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines Information Circular. 1987. 9140 21 p.
- [3] Глазкова Е.А., Стрельникова Е.Б., Иванов В.Г. // Химия в интересах устойчивого развития. 2003. Т. 11. № 6. С. 101–107.
- [4] Гашимов А.М., Закиева И.Г., Гасанов М.А. // Энергетика. 2014. № 1. С. 70–77.
- [5] Гашимов А.М., Гурбанов К.Б., Мехтизаде Р.Н., Закиева И.Г., Гасанов М.А. // Электронная обработка материалов. 2014. № 5. С. 88–91.
- [6] Гашимов А.М., Закиева И.Г. // Электронная обработка материалов. 2016. № 5.
- [7] Багиров М.А., Малин В.П. Электрическое старение полимерных. Баку: Азернешр, 1987. 208 с.
- [8] Емец Ю.П. // ЖТФ. 2003. Т. 73. Вып. 3. С. 42–52.
- [9] Турик С.А., Чернобабов А.И., Турик А.В., Радченко Г.С. // Электронный журнал. Исследовано в России. 2004. С. 2026–2029.
- [10] Turik A.V., Radchenko G.S. // J. Phys. D: Appl. 2002. Vol. 35. N 11. P. 1188–1192.
- [11] Лукичев А.А., Костюков Н.С. // Основные признаки и отличия релаксационной и резонансной поляризации. Вестник АмГУ. 2004. Вып. 25. С. 7–8.
- [12] Орешкин П.Т. Физика полупроводников и диэлектриков. М.: Высшая школа, 1977. 444 с.
- [13] Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1974. 472 с.