

**АКТИВАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПРИРОДНОГО
ОДНОФАЗНОГО ЦЕОЛИТА ФАКЕЛЬНЫМ РАЗРЯДОМ
ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД**

**Акад. НАН Азербайджана, докт. техн. наук ГАШИМОВ А. М.,
инж. ЗАКИЕВА И. Г., канд. физ.-мат. наук ГАСАНОВ М. А.**

Институт физики НАН Азербайджана

E-mail: ilxama@inbox.ru

**ACTIVATION OF NATURAL SINGLE-PHASE ZEOLITE
SURFACE BY TORCH DISCHARGE
FOR WASTEWATER CLEANING**

GASHIMOV A. M., ZAKIYEVA I. G., GASANOV M. A.

Institute of Physics, National Academy of Sciences of Azerbaijan

Исследованы процессы очистки сточных вод адсорбентом, активированным электроразрядным воздействием. Показано, что активация однофазного цеолита электрическим разрядом факельного типа значительно повышает эффективность адсорбционной очистки сточных вод.

Ключевые слова: сточные воды, методы очистки, цеолит, сорбционный процесс.

Ил. 6. Табл. 1. Библиогр.: 12 назв.

Processes of wastewater clearing by adsorbents activated by electrical discharge effect are investigated. It is shown that activation of single-phase zeolite by the electrical discharge of torch type considerably increases efficiency of wastewater adsorption clearing.

Keywords: waste water, cleaning methods, zeolite, adsorption process.

Fig. 6. Tab. 1. Ref.: 12 titles.

Как известно, сорбционная очистка используется во многих технологических процессах, связанных с извлечением загрязняющих компонентов из жидкостей, в том числе из сточных вод [1, 2]. В настоящее время на отдельных станциях для водоподготовки применяются традиционные методы очистки с большим количеством коагулянтов, которые обогащают воду сульфатами, хлоридами и другими веществами [3, 4], что нежелательно. Поэтому ведутся поиски новых, более эффективных технологических операций по очистке воды, исключающих применение реагентов. Среди них методы с использованием твердых адсорбентов, в том числе неорганической природы, таких как природные и синтетические цеолиты, силикагели и другие материалы [5–7], которые не загрязняют очищаемые воды. Кроме того, применяются методы с использованием внешних физических воздействий на процесс водоочистки – это α -, β -, γ - и рентгеновские излучения, ультрафиолетовый свет, воздействие электрическими полями и разрядами на процессы адсорбции [8, 9].

Особый интерес представляет применение электрических методов – достаточно новое и прогрессивное направление в технологии очистки воды. Действительно, электрические методы обладают существенными преимуществами.

ществами перед традиционными способами обработки. В первую очередь, они дают возможность отказаться от применения реагентов и необходимого для них оборудования.

На протяжении ряда лет авторы статьи исследуют методы воздействия электрических разрядов различных типов на процессы адсорбции примесей из жидкостей природными и синтетическими адсорбентами [10, 11]. В частности, проводят электроразрядную активацию отдельного адсорбента с последующей адсорбционной очисткой жидкости.

В статье приводятся результаты исследований адсорбционной очистки сточных вод предприятий города Баку адсорбентами, подвергнутыми воздействию факельного электрического разряда. В качестве адсорбента использовали природный однофазный цеолит, добываемый в месторождениях республики. В отличие от многофазных адсорбентов, у которых процессы адсорбции протекают по каждой фазе неодинаково, что затрудняет их анализ, однофазные адсорбенты позволяют получить информацию об адсорбционных механизмах, характеризующих конкретно исследуемый вид адсорбента.

Принципиальная электрическая схема активации однофазного адсорбента – цеолита – электрическим разрядом факельного типа представлена на рис. 1.

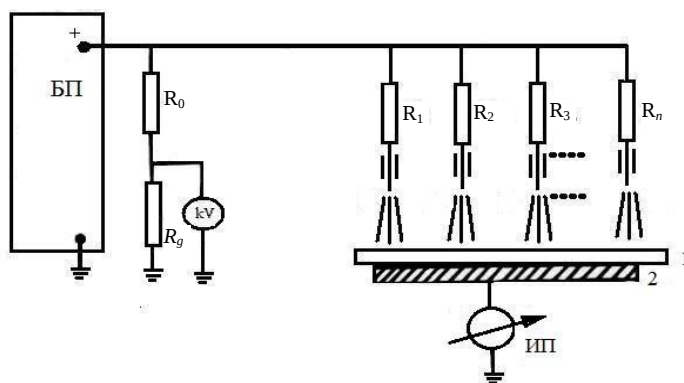


Рис. 1. Принципиальная электрическая схема: БП – блок питания; кV – киловольтметр; R_0 , R_g – омический делитель; R_1 , R_2 , ..., R_n – ограничивающие резисторы; ИП – измерительный прибор; 1 – металлическая подложка; 2 – электрод

Электроразрядную активацию цеолита проводили в следующем режиме: электрический разряд факельного типа, величина приложенного постоянного напряжения положительной полярности – 25 кВ, ток разряда – 120 мкА, время воздействия разряда на адсорбент – 30 мин.

Адсорбент, активированный электроразрядным воздействием, помещали в специальную колонку 5 технологической установки для очистки сточных вод, принципиальная схема которой представлена на рис. 2.

Сточные воды пропускали через цеолитовую колонку с определенной постоянной скоростью, зависящей от степени их загрязнения и типа адсорбента. После каждого цикла очистки пробы воды вместе с пробами исходной (неочищенной) воды, а также воды, очищенной цеолитом, но не активированным электрическим разрядом, подвергали химическому анализу на содержание в них различных примесей.

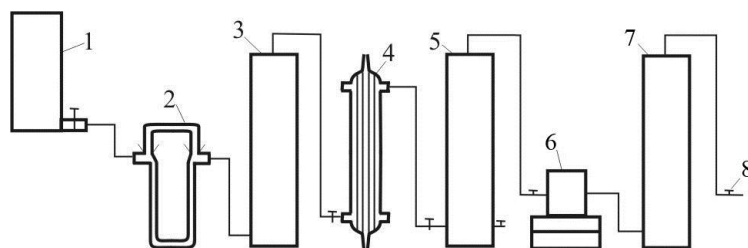


Рис.2. Схема технологической установки для очистки сточных вод:
1 – объем для воды; 2 – реометр; 3 – отстойник; 4 – озонатор; 5 – цеолитовая колонка;
6 – насос; 7 – отстойник; 8 – вентиль

Результаты химического анализа трех указанных проб воды на содержание в них различных примесей представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты химического анализа проб сточных вод

№ п/п	Показатель	Единица измерения	ГОСТ 2874–82	Проба воды		
				№ 1	№ 2	№ 3
1	Запах при 20 °С	балл	0	>5,0	>5,0	>5,5
2	Цветность	град.	20 (35)	195	175	11
3	Мутность	ЕМ/л		106	79	0,8
4	рН	моль/л	6–9	6,95	6	2,8
5	Соли аммония (N–NH ₄)	мг/л	2,0	193,6	199,3	0,7
6	Гидрокарбонаты (HCO ₃ [–])	мг/л	–	781	781	0
7	Кальций (Ca)	мг/л		60	60	4,5
8	Магний (Mg)	мг/л		36,5	36,5	2,7
9	Минерализация Σи	мг/дм ³		4770	4748	100,5
10	Натрий + калий (Na ⁺ + K ⁺)	мг/л	200 (Na)	1183	1175	282,9
11	Нитраты (NO ₃ [–])	мг/л	45	1,42	1,42	0,5
12	Жесткость	мг-экв/л	7 (10)	6,0	6,4	2,5
13	Жесткость карбонатная	моль/л		6,0	6,0	0
14	Сульфаты (SO ₄ ^{2–})	мг/л	500	4235	175	103,2
15	Сухой остаток	мг/л	1000 (500)	2405	2390	100,9
16	Хлориды (Cl [–])	мг/л	350	112	110	10,5
17	Электропроводимость	мкС/см	1500	6820	6800	105,9
18	Нефтепродукты	мг/л		43111,6	284,5	5,7
Примечание. № 1 – исходная вода; № 2 – до электроразрядного воздействия; № 3 – после электроразрядного воздействия.						

Из табл. 1 видно, что в очищенной воде количество примесей (например, NH₄⁺, HCO₃[–], Ca²⁺, NO₃[–], Cl[–], SO₄^{2–} и нефтепродукты), а также жесткость существенно уменьшаются после электроразрядного воздействия на адсорбент по сравнению с неочищенной водой и даже водой, очищенной не активированным адсорбентом.

Таким образом, проведенные исследования показали, что воздействие электрического разряда на твердый пористый адсорбент – однофазный цеолит – значительно интенсифицирует процесс адсорбции сточных вод. Полученные результаты позволяют проводить изыскание избирательности адсорбентов и их максимальной адсорбционной способности.

Следует отметить, что при факельном разряде его активная зона сосредоточена непосредственно у поверхности адсорбента. По мнению авторов, именно такое расположение активной зоны определяет высокую эффективность интенсифицирующего воздействия факельного разряда на адсорбционные процессы. Для выявления причин повышения адсорбционной способности однофазных цеолитов под влиянием электрического разряда исследовали образование в них заряженного состояния, а также проводили рентгенографический анализ исходных и активированных адсорбентов.

Заряженное состояние в цеолитах изучали методом термостимулированной релаксации (ТСР), широко применяющимся при изучении релаксации электрического заряда в полимерных пленках и других диэлектрических материалах [12]. Исследуемый образец заряжали в электрическом поле (с помощью поляризации, коронного разряда, электронной бомбардировки и т. д.), а затем разряжали путем закорачивания на токорегистрирующий прибор, одновременно нагревая с постоянной скоростью. По полученной кривой тока разряда в функции времени или температуры судили о состоянии материала образца.

Перед измерениями цеолит измельчали в порошок, высушивали, затем из него изготовляли таблетки, добавляя в увлажненный цеолит в качестве связующего каолинит. Установлено, что под влиянием высоких температур и давлений порошок природного цеолита может прессоваться в таблетки, которые после прокалики обладают достаточно высокой механической прочностью.

Сначала образцы подвергали термообработке при 250 °С с одновременным вакуумированием в течение 5 ч с целью полной дегидратации цеолита, после чего проводили их электризацию с помощью электрического разряда факельного типа. Затем на поверхности таблетки цеолита с двух противоположных сторон методом вакуумного термического напыления наносили алюминиевые электроды диаметром 3 мм и толщиной напыленного слоя 4–5 мкм. Образец устанавливали в специальном нагревательном устройстве между пружинящими токосъемными элементами из нержавеющей стали и проводили измерение электрического заряда, образованного в материале образца. Установка для измерения электрического заряда образцов представлена на рис. 3.

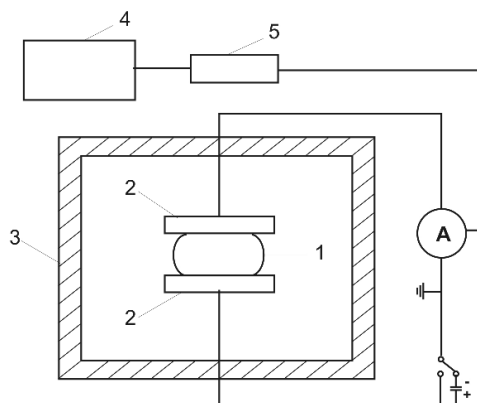


Рис. 3. Схема установки для электризации образцов: 1 – образец; 2 – электроды; 3 – термостат; 4 – регулятор температуры; 5 – двухкоординатный самописец

Эксперимент методом ТСР осуществляли путем нагрева образца от комнатной температуры до 700 °С с постоянной скоростью 2 град./мин с одновременной записью кривой тока релаксации в функции температуры (и времени) на двухкоординатном самописце, соединенном с электрометрическим усилителем. Линейность нагрева обеспечивали специальным электронным устройством.

Перед началом каждого эксперимента образец закорачивали на время 5–10 с, после чего включали измерительную установку и снимали кривую тока ТСР. Типичная кривая тока ТСР в функции времени для образцов однофазного цеолита, обработанных факельным разрядом на постоянном напряжении при положительной полярности факелообразующего электрода, представлена на рис. 4. Наличие одного пика на кривой тока ТСР свидетельствует о высокотемпературной (~560 °С) релаксации электрического заряда в образце. Площадь, заключенная под кривой тока ТСР в функции времени, соответствует суммарному заряду, релаксируемому в образце. Суммарный заряд составляет $3,2 \cdot 10^{-5}$ Кл.

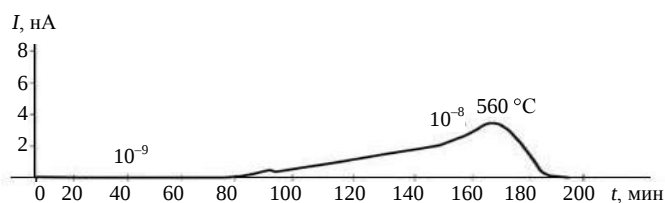


Рис. 4. Кривая термостимулированного тока

С целью выявления структурных изменений образца исследуемого цеолита, как обработанные электрическим разрядом, так и не обработанные, были подвергнуты рентгенографическому анализу, который выполняли на дифрактометре ДРОН-3. Рентгенодифрактограммы обоих образцов представлены на рис. 5, 6.

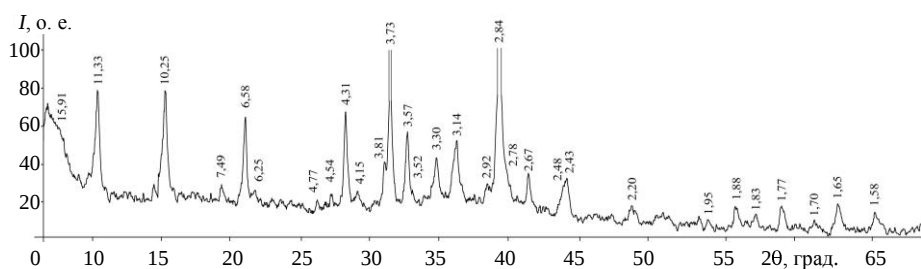


Рис. 5. Рентгенодифрактограмма образца однофазного цеолита, не обработанного электрическим разрядом

Из дифракционных картин исследованных адсорбентов до (рис. 5) и после (рис. 6) воздействия электрического разряда видно, что их фазовый состав в основном представлен минералами. Из сравнения этих дифракционных картин до и после ионизации вытекает, что после электрического разряда усовершенствуется кристаллическая структура цеолита. Об этом свидетельствуют четкость дифракционных линий и относительные интенсивности отражений в случае ионизации образца цеолита.

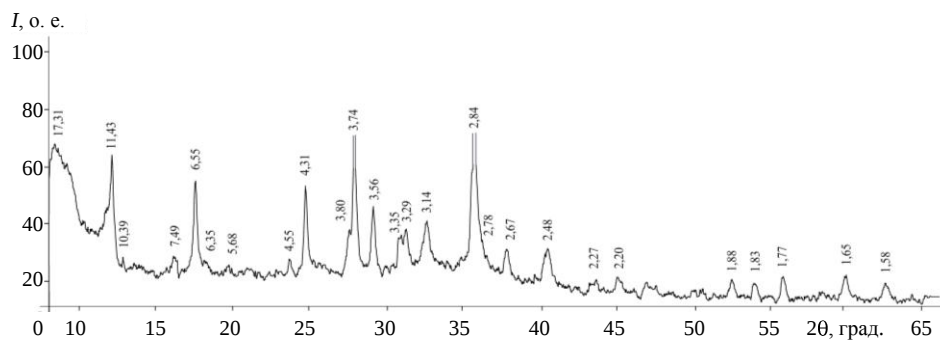


Рис. 6. Рентгенодифрактограмма образца однофазного цеолита, обработанного электрическим разрядом

Таким образом, данные табл. 1 и рентгенографического анализа образцов цеолита свидетельствуют о том, что электроразрядное воздействие на адсорбенты приводит к их электрической зарядке, усовершенствованию кристаллической структуры и очищению блокированных различными примесями входных окон в пустотах каркаса. Сорбция примесей имеет место не только на ионизированных поверхностях, но и в соответствующих, доступных для молекул сорбатов пустотах, что, в конечном счете, обуславливает значительное повышение интенсивности адсорбционных процессов.

ВЫВОД

Методами термостимулированной релаксации и рентгенографического анализа показано, что воздействие электрических разрядов на природный пористый адсорбент – однофазный цеолит – приводит к появлению в нем заряженного состояния, а также к усовершенствованию кристаллической структуры цеолита, очищению блокированных различными примесями входных окон в пустотах каркаса. Это обуславливает значительное повышение эффективности адсорбционной очистки сточных вод промышленных предприятий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т а р а с е в и ч, Ю. И. Применение природных сорбентов для очистки нефтепродуктов и воды. Адсорбенты, их получение, свойства и применение / Ю. И. Тарасевич, Ф. Д. Овчаренко; под ред. М. М. Дубинина. – Киев: Наук. Думка, 1976. – С. 848.
2. А р т е м о в, А. В. Сорбционные технологии очистки воды от нефтяных загрязнений / А. В. Артемов, А. В. Пинкин // Вода: химия и экология. – 2008. – № 1. – С. 19–25.
3. E l e c t r o c o a g u l a t i o n – Electroflotation-Methods Applied for Wastewater Treatment / C. Zaharia [et al.] // Environmental Engineering Management. – 2005. – Vol. 4, No 4. – P. 463–472.
4. S i m p l e Model to Predict the Removal of Oil Suspensions From Water Using the Electrocoagulation Technique / M. Carmona [et al.] // Chemical Engineering Science. – 2006. – No 61. – P. 1237–1246.
5. T h e r o l e of Zeolites in Wastewater Treatment of Printing Inks / A. Metes [et al.] // Water Research. – 2004. – Vol. 38, No 14–15. – P. 3373–3381.
6. Е г о р о в, М. А. Очистка питьевой воды с помощью природного сорбента ракушечника / М. А. Егоров // Вода: химия и экология. – 2008. – № 4. – С. 41–43.

7. Wang, S h. Natural Zeolites as Effective Adsorbents in Water and Wastewater Treatment / Sh. Wang, Y. Peng. – 2010. – Vol. 156, No 1. – P. 11–24.
8. Тусеев, Т. Накопление радиационных центров адсорбции на поверхности облученных оксидов / Т. Тусеев, А. И. Поляков, М. С. Битенбаев // Физика... (Изв. высш. учеб. заведений). – 2011. – № 1/3. – С. 294–296.
9. Образование заряженного состояния в силикагелях под воздействием электрических полей и разрядов / Ч. М. Джуварлы [и др.] // Электронная обработка материалов. – 1991. – № 4. – С. 46–47.
10. Интенсификация сорбционной очистки нефтепродуктов с применением воздействий электрических разрядов / А. М. Гашимов [и др.] // Электронная обработка материалов. – 2001. – № 4. – С. 44–46.
11. Применение новых электрофизических методов в процессах очистки промышленных сточных вод / А. М. Гашимов [и др.] // Изв. НАН Азербайджана, сер. физ.-мат. и техн. наук. Физика и астрономия. – 2003. – № 2. – С. 81–83.
12. Электреты / Под. ред. М. Сеслера. – М., 1983. – С. 106–148.

REFERENCES

1. Tarasevich, Yu. I. Application of Natural Adsorbents for Purification of Oil Products and Water. Adsorbents, their production, properties and application / Yu. I. Tarasevich, F. D. Ovcharenko; Edited by M. M. Dubinin. – Kiev: Naukova Dumka, 1976. – P. 848.
2. Artemov, A. V. Adsorption Technologies for Water Cleaning against Oil Contamination / A. V. Artemov, A. V. Pinkin // Voda: Khimia i Ekologiya [Water: Chemistry and Ecology]. – 2008. – No 1. – P. 19–25
3. Electrocoagulation – Electroflotation-Methods Applied for Wastewater Treatment / C. Zaharia [et al.] // Environmental Engineering Management. – 2005. – Vol. 4, No 4. – P. 463–472.
4. Simple Model to Predict the Removal of Oil Suspensions From Water Using the Electrocoagulation Technique / M. Carmona [et al.] // Chemical Engineering Science. – 2006. – No 61. – P. 1237–1246.
5. The role of Zeolites in Wastewater Treatment of Printing Inks / A. Metes [et al.] // Water Research. – 2004. – Vol. 38, No 14–15. – P. 3373–3381.
6. Egorov, M. A. Cleaning of Drinkable Water with the Help of Natural Shell Rock Adsorbent / M. A. Egorov // Voda: Khimia i Ekologiya [Water: Chemistry and Ecology]. – 2008. – № 4. – P. 41–43.
7. Wang, S h. Natural Zeolites as Effective Adsorbents in Water and Wastewater Treatment / Sh. Wang, Y. Peng. – 2010. – Vol. 156, No 1. – P. 11–24.
8. Tuseev, T. Accumulation of Adsorption Radiation Centres on Surface of Radiated Oxides / T. Tuseev, A. I. Poliakov, M. S. Bitenbaev // Physics... (Proceedings of Higher Education Institutions). – 2011. – No 1/3. – P. 294–296.
9. Formation of Charged State in Silicagel Due Action of Electric Fields and Discharges / Ch. M. Juwardy [et al.] // Elektronnaya Obrabotka Materialov [Electronic Material Treatment]. – 1991. – No 4. – P. 46–47.
10. Intensification of Adsorption Oil Product Cleaning while Applying Action of Electric Discharges / A. M. Gashimov [et al.] // Elektronnaya Obrabotka Materialov [Electronic Material Treatment]. – 2001. – No 4. – P. 44–46.
11. Application of New Electro-Physical Methods in Cleaning Processes of Industrial Waste Water / A. M. Gashimov [et al.] // Proceedings of NAS of Azerbaijan, Series: Physical and Mathematical and Technical Sciences. Physics and Astronomy. – 2003. – No 2. – P. 81–83.
12. Electrets / Edited by M. Sesler. – M., 1983. – P. 106–148.

Поступила 15.10.2013