

И. Г. Шайхиев, И. Ш. Абдуллин, К. И. Шайхиева

## ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМООБРАБОТКИ НА СОРБЦИОННЫЕ ХВАРАКТЕРИСТИКИ ЛЬНЯНОЙ КОСТРЫ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ НИКЕЛЯ

Ключевые слова: льняная костра, ионы никеля, сорбция, плазменная обработка.

Изучено влияние параметров обработки высокочастотной плазмой пониженного давления на сорбционные характеристики льняной костры по отношению к ионам Ni(II). Определены режимы плазмообработки, при которых достигаются максимальные значения сорбционной емкости льняной костры к ионам никеля. Показано, что обработка костры плазмой, полученной в среде аргона, позволяет достичь более высоких значений сорбционной емкости по ионам никеля в сравнении с образцами, плазмообработанными в среде аргона с воздухом.

Keywords: linen scutch, nickel ions sorption, plasma treatment.

Was explored the effect of parameters of processing by high frequency low pressured plasma to the sorption characteristics of linen scutches in relation to ions Ni (II). Was defined modes of plasma-processing at which the maximum values of the sorption capacity of linen scutches to nickel ions. It has been shown that processing of scutches by plasma obtained in argon atmosphere, allowing to reach higher values of sorption capacity for the nickel ions in comparison with the samples of plasma-processed in argon and air atmosphere.

В продолжение работ [1-5] по использованию отходов переработки сельскохозяйственного сырья в качестве сорбционных материалов для удаления ионов тяжелых металлов (ИТМ) из природных и сточных вод, исследовано влияние параметров обработки высокочастотной плазмой пониженного давления на сорбционные характеристики льняной костры по отношению к ионам Ni(II).

Лен с давних времен традиционно производят во многих российских сельскохозяйственных регионах (Европейская часть России, Поволжье, Сибирь, Алтай). Это единственное отечественное растительное сырье, способное полноценно заменить хлопок. По своим физико-механическим характеристикам льняное волокно превосходит хлопковое и шерстяное. Наблюдающееся в последние годы увеличение производства текстильных материалов на основе льняных волокон сопровождается ростом отходов производства льна: коротких волокон и одревесневшей части стеблей льна (костры), которые могут служить сырьем для получения эффективных и экологически чистых сорбентов. Однако отходы, получаемые при переработке льна, лишь частично используются в промышленности (пакля, обтирочный материал), а льняная костра практически полностью сжигается [6].

Ранее сообщалось о возможности извлечения ионов Zn(II) [7-9], Cu(II) [10, 11], Cd(II) [12] и Ni(II) [13] продуктами переработки льняного сырья – коротким льняным волокном.

Первоначально строились изотермы сорбции ионов никеля исследуемым сорбционным материалом в кислой и нейтральной средах и определялась максимальная сорбционная емкость. Для этого в плоскодонные колбы емкостью 250 см<sup>3</sup> помещались навески льняной костры массой по 1 г. Затем в колбы заливалось по 200 см<sup>3</sup> растворов, содержащих ионы Ni(II), в концентрациях от 20 мг/дм<sup>3</sup> до 4000 мг/дм<sup>3</sup>. В модельных растворах в

качестве загрязняющего вещества использовался NiSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O. Навески последнего брались с учетом кристаллизационной воды. Колбы с находящимися в них навесками льняной костры и соответствующими растворами плотно закрывались пробками и энергично встряхивались в течение 3 часов. Затем сорбционный материал удалялся фильтрацией, а в фильтратах определялись остаточные концентрации ионов Ni(II) согласно стандартной методики [15].

Из графиков изотерм сорбции очевидно, что с увеличением концентрации ионов Ni<sup>2+</sup> в модельном растворе сорбционная емкость льняной костры (Г) практически линейно увеличивается с повышением концентрации иона металла в растворе (рис. 1).

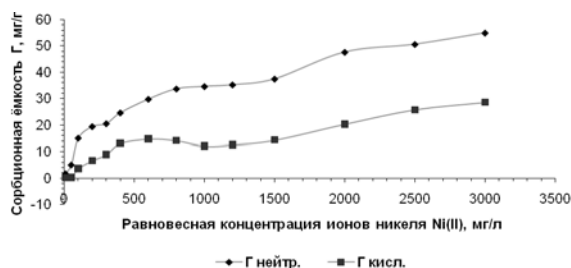


Рис. 1 – Изотермы сорбции ионов Ni(II) в нейтральной и кислой средах

Очевидно, что в данном случае, применительно к изотермам сорбции названных ИТМ, справедлив закон Генри, т.е сорбционная емкость пропорциональна конечной концентрации ионов металла в растворе, что соответствует изотермам С-типа. Проведенными исследованиями найдено, что максимальная сорбционная емкость по ионам Ni(II) составляет: в нейтральной среде – 55 мг/г, в кислой среде – 29 мг/г. Следует отметить, что максимальная сорбционная емкость по ионам никеля у льняной костры в нейтральной среде выше, чем по отношению к ионам кобальта и железа, что определено ранее проведенными экспериментами

[1, 2]. В кислой среде же среде наблюдается обратная зависимость.

Следующий этап работы заключался в определении кинетики удаления ИТМ льняной кострой в статических условиях. Для проведения экспериментов в статических условиях в плоскодонные колбы емкостью 250 см<sup>3</sup> помещались навески льняной костры по 0,1 г. Последние вносились исходя из содержания сорбционного материала в дозировке 1 г/дм<sup>3</sup>. В колбы приливалось по 100 см<sup>3</sup> модельных растворов, содержащих ионы Ni(II) в концентрации 100 мг/дм<sup>3</sup>. Сосуды с находящимися в них навесками льняной костры и модельными растворами плотно закрывались пробками и энергично встряхивались в течение 5 часов. Через определенные промежутки времени из пробы отфильтровывалась льняная костра и в фильтрах определялись остаточные концентрации ионов Ni(II). Определено, что снижение концентрации последних происходит линейно с увеличением времени контактирования. Проведенными экспериментами найдено, что остаточная концентрация ионов Ni<sup>2+</sup> в модельном растворе с нейтральной средой составила 45 мг/дм<sup>3</sup>, в кислой среде – 90 мг/дм<sup>3</sup>, что соответствует значению сорбционной емкости 55 мг/г и 10 мг/г соответственно. Т.е., в нейтральной среде при малых концентрациях исследуемого загрязнителя льняная костра сорбирует исследуемые катионы Ni(II) в количествах максимальной сорбционной емкости.

Следующий этап экспериментальной работы заключался в изучении кинетики удаления ионов никеля из нейтральных и кислых модельных растворов при прохождении определенного объема последних через слой сорбционного материала в динамических условиях. Начальная концентрация ионов Ni(II) в модельной воде составляла 100 мг/дм<sup>3</sup>, скорость прохождения раствора через слой льняной костры составила 20 см<sup>3</sup>/мин. Общее количество раствора с ионами исследуемого металла, прошедшего через слой реагента, составило 3 дм<sup>3</sup> (150 мин • 20 см<sup>3</sup>/мин = 3000 см<sup>3</sup>). Проведенными экспериментами найдено, что сорбционная емкость льняной костры по ионам никеля в динамических условиях составила 38,1 мг/г в нейтральной среде и 26,9 мг/г – в кислой среде.

Следует отметить, что сорбционные характеристики льняной костры относительно невысоки. Увеличение последних, по данным литературных источников, возможно, в частности, с использованием плазменных технологий. Например, показана возможность увеличения сорбционной емкости короткого льняного волокна по отношению к ионам Zn<sup>2+</sup> с использованием плазмы атмосферного и пониженного давления [14]. В свете вышеизложенного, следующим этапом настоящей работы явилось исследование возможности увеличения сорбционных характеристик льняной костры по отношению к ионам никеля обработкой высокочастотной (ВЧ) плазмой пониженного давления.

Для выявления наиболее подходящего режима обработки варьировали следующие параметры плазменной обработки: давление в рабочей камере (P) - от 13,3 до 26,6 Па, природу и расход плазмообразующего газа (Q) - от 0,02 до 0,06 г/с, силу тока на аноде (I<sub>а</sub>) - от 0,3 до 0,9 А, анодное напряжение (U<sub>а</sub>) - от 1,5 до 7,5 кВ, время обработки (T) - от 1 до 30 мин.

Эксперименты по извлечению ионов Ni(II) плазмообработанными образцами льняной костры проводились в нейтральной среде в статических условиях, описанных выше. Концентрация ионов Ni(II) в модельных растворах составила 300 мг/дм<sup>3</sup>.

Первоначально исследовалась зависимость поглотительной способности костры от природы плазмообразующего газа. В качестве последних использовались воздух, аргон, смеси аргона с воздухом и аргона с пропаном в соотношениях 70:30, соответственно. Гистограммы зависимости количества ионов Ni<sup>2+</sup>, сорбированных исходным образцом костры и ее модификатами, от вида плазмообразующего газа и давления в камере плазмотрона приведены на рис. 2.

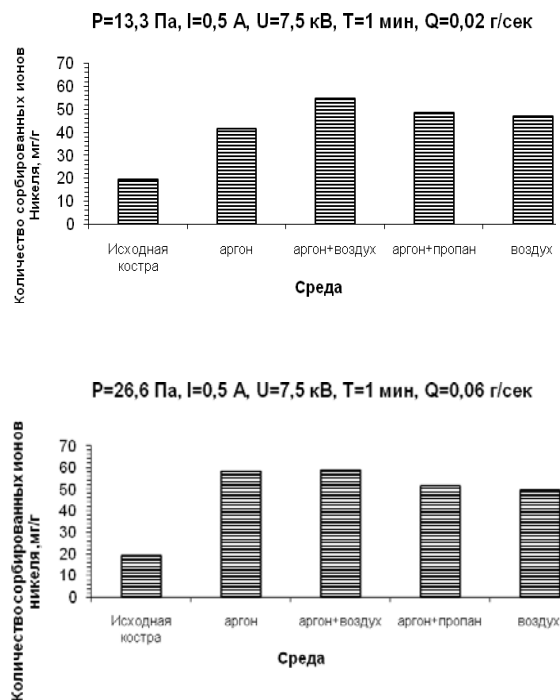
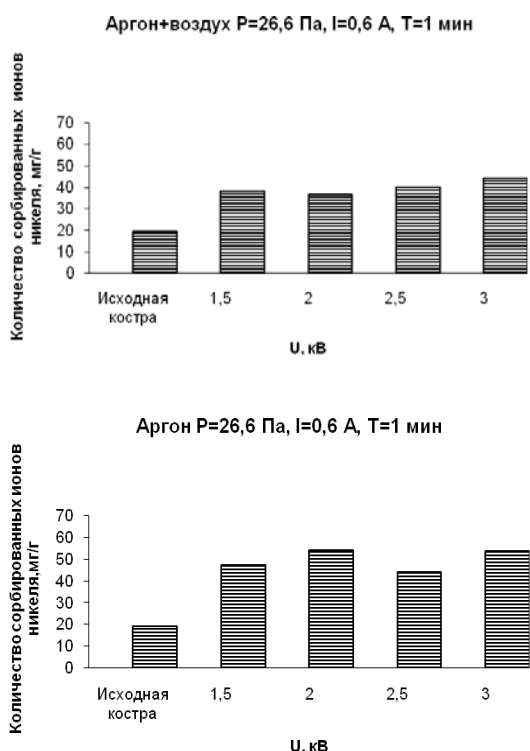


Рис. 2 – Значения сорбционной емкости ионов Ni(II) в зависимости от природы плазмообразующего газа и давления в камере плазмотрона: а) 13,3 Па б) 26,6 Па

Как видно из гистограмм, приведенных на рис. 2а, при давлении в рабочей камере плазмотрона 13,3 Па обработка костры плазмой в среде аргона приводит к наименьшему значению количества сорбированных катионов Ni(II). Увеличение давления обработки плазмой до 26,6 Па несколько меняет картину. В частности, наибольшая степень удаления исследуемых ионов наблюдается после плазмообработки костры в среде аргона с воздухом (70:30) и чистого аргона. В связи с

вышеизложенным, в дальнейшем проводилась обработка плазмой льняной костры в среде вышеназванных газов.

На следующем этапе экспериментальной работы изучалось влияние анодного напряжения в плазменной установке на поглотительную способность льняной костры по отношению к ионам  $Ni^{2+}$ . Гистограммы количества ионов  $Ni(II)$ , поглощенных плазмообработанными образцами и исходной кострой в зависимости от значений  $U_a$  и вида плазмообразующего газа, приведены на рисунке 3.

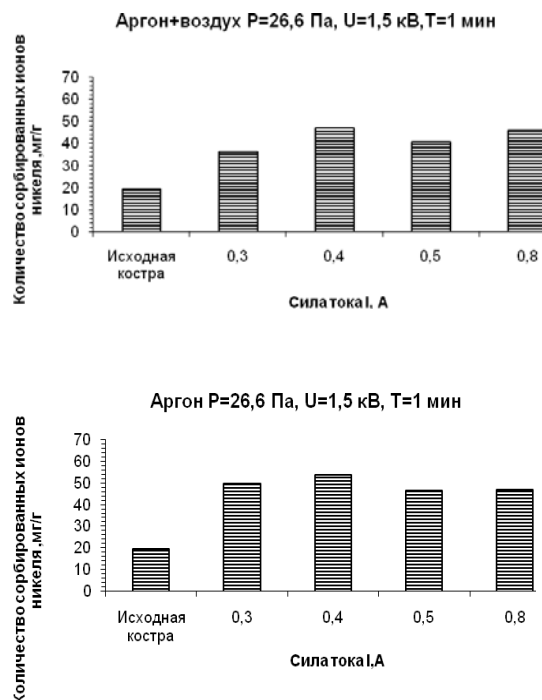


**Рис. 3 – Значения сорбционной емкости ионов  $Ni(II)$  в зависимости от напряжения и природы плазмообразующего газа: а) в среде аргона с воздухом (70:30), б) в среде аргона**

Очевидно (рис. 3), что при увеличении значений  $U_a$  поглотительная способность плазмообработанных образцов льняной костры меняется в зависимости от вида плазмообразующей среды. Так, например, обработка плазмой при  $U_a = 2$  кВ в среде аргона способствует наибольшему значению в эксперименте количества поглощенных ионов никеля, а при плазмообработке исследуемого сорбционного материала в атмосфере аргона с воздухом – к наименьшему значению рассматриваемого параметра. В то же время при плазмообработке при  $U_a = 2,5$  кВ наблюдается противоположная картина. Следует отметить, что обработка ВЧ плазмой при  $U_a = 1,5$  кВ и 3 кВ способствует наибольшим значениям (рис. 3) искомого параметра. В этой связи в последующем в экспериментах применялось наименьшее значение анодного напряжения –  $U_a = 1,5$  кВ.

В дальнейших экспериментах проводилась плазмообработка и изучалось влияние силы тока на

сорбционные характеристики образцов льняной костры по исследуемым ионам. Гистограммы зависимости сорбционной емкости по ионам  $Ni(II)$  в зависимости от значений силы тока приведены на рис. 4.



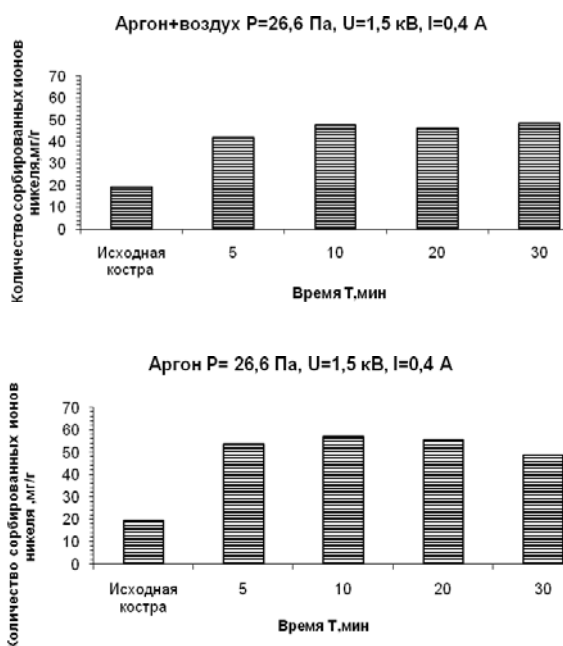
**Рис. 4 – Значения сорбционной емкости ионов  $Ni(II)$  в зависимости от силы тока и природы плазмообразующего газа: а) в среде аргона с воздухом (70:30), б) в среде аргона**

Как следует из приведенных на рис. 4 данных, сорбционная емкость плазмообработанных образцов костры имеет экстремальный характер: с увеличением силы тока до 0,4 А искомый параметр увеличивается, затем – понижается.

В последующем в результате проведенных экспериментов определялась сорбционная емкость образцов костры по отношению к ионам  $Ni^{2+}$  в зависимости от времени обработки в потоке плазмы и природы плазмообразующего газа (рис. 5).

Найдено, что обработка ВЧ плазмой в атмосфере аргона с воздухом способствует снижению искомого параметра. В то же время, плазмообработка в среде аргона в течение 10 минут приводит к увеличению сорбционной емкости более чем в 5 раз в сравнении с таковым показателем исходного образца костры.

Таким образом, определены параметры плазмообработки, при которых достигается наибольшее значение сорбционной емкости по ионам  $Ni(II)$  при сорбции из модельных растворов с концентрацией  $300 \text{ мг/дм}^3$ : плазмообразующий газ – аргон,  $P = 26,6 \text{ Па}$ ;  $U_a = 1,5 \text{ кВ}$ ;  $I_a = 0,4 \text{ А}$ ;  $t = 10 \text{ мин}$ .



**Рис. 5 – Значения сорбционной емкости ионов Ni(II) в зависимости от времени плазмообработки и природы плазмообразующего газа: а) в среде аргона и воздуха (70:30), б) в среде аргона**

### Литература

1. И.Г. Шайхиев, И.Ш. Абдуллин, Э.М. Хасаншина, К.И. Шайхиева, *Вестник Казанского технологического университета*, **17**, 9, 61-64 (2014).

2. И.Г. Шайхиев, И.Ш. Абдуллин, Э.М. Хасаншина, К.И. Шайхиева, *Вестник Казанского технологического университета*, **17**, 11, 96-99 (2014).

3. С.В. Степанова, И.Г. Шайхиев, *Вестник Казанского технологического университета*, **17**, 3, 166-168 (2014).

4. С.В. Степанова, И.Г. Шайхиев, *Вестник Казанского технологического университета*, **17**, 1, 181-183 (2014).

5. Т.А. Прокопенко, С.В. Степанова, И.Г. Шайхиев, *Вестник Казанского технологического университета*, **14**, 8, 60-64 (2011).

6. В.В. Живетин, Л.Н. Гинзбург, *Масличный лен и его комплексное использование*, ЦНИИЛКА, М., 2000. 96 с.

7. Т.Е. Никифорова, В.А. Козлов, С.В. Натареев, Е.А. Дубкова, *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология*, **57**, 3, 91-97 (2014).

8. Т.Е. Никифорова, Н.А. Багровская, В.А. Козлов, С.В. Натареев, *Журнал прикладной химии*, **81**, 7, 1096-1101 (2008).

9. Патент РФ 2217231

10. Т.Е. Никифорова, В.А. Козлов, Н.А. Багровская, *Химия растительного сырья*, 4, 45-52 (2005).

11. Патент РФ 2217389

12. Т. Е. Никифорова [и др.], *Тезисы докладов Междун. научно-техн. конф. «Актуальные проблемы переработки льна в современных условиях»*, Кострома: КГТУ, 123-124 (2002).

13. Т.Е. Никифорова, В.А. Козлов, Е.А. Модина, *Химия растительного сырья*, 4, 23-30 (2010).

14. Т.Е. Никифорова, В.А. Козлов, С.В. Натареев, Е.А. Дубкова, *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология*, **57**, 3, 91-97 (2014).

15. ПНД Ф 14.1.46-96. *Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации никеля в сточных водах фотометрическим методом с диметилглиоксимом / М.:Министерство охраны окружающей среды и природных ресурсов РФ. – 1996. – 15 с.*

© **И. Г. Шайхиев** – д.т.н., зав. каф. инженерной экологии КНИТУ, ildars@inbox.ru; **И. Ш. Абдуллин** – д.т.н., профессор, проректор по научной работе, зав. кафедрой ПНТВМ КНИТУ; **К. И. Шайхиева** – студ. каф. инженерной экологии КНИТУ.

© **I. G. Shaykhiev** – Dr.sc.techn, head of engineering ecology cathedra of KNRTU, ildars@inbox.ru, **I. Sh. Abdullin** – Dr.sc.techn, professor, Vice-Rector of scientific work, head of PNTHM cathedra of KNRTU; **K. I. Shaykhieva** – student of engineering ecology cathedra of KNRTU.