

И. Г. Шайхиев, И. Ш. Абдуллин, Э. М. Хасаншина,  
К. И. Шайхиева

## ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛЬНЯНОЙ КОСТРЫ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ КОБАЛЬТА

*Ключевые слова:* льняная костра, ионы кобальта, сорбция, плазма пониженного давления, обработка.

*Исследовано влияние параметров обработки льняной костры высокочастотной плазмой пониженного давления на сорбционные характеристики по ионам кобальта. Найдено, что наибольшая сорбционная емкость по ионам  $Co^{2+}$  наблюдается при плазмообработке в смеси аргона с воздухом. Определены режимы, при которых достигается наибольшее значение сорбционной емкости образцов льняной костры по отношению к ионам кобальта.*

*Keywords:* linen fire, cobalt ions, sorption, low pressure plasma processing.

*The influence of processing parameters linen fires high-frequency plasma of low pressure on the sorption characteristics of cobalt ions. Found that the highest sorption capacity for  $Co^{2+}$  ions observed at plazmoobraboatke a mixture of argon and air. Defined modes that achieves the greatest value of the sorption capacity of samples linen fires in relation to ions of cobalt.*

В настоящее время в мировом масштабе интенсивно развивается новое направление в области охраны окружающей среды – использование отходов переработки сельскохозяйственного сырья для удаления из водных сред ионов тяжелых металлов (ИТМ), продуктов нефтепереработки и основного органического синтеза, в том числе красителей и других поллютантов. Достоинством названных отходов является то, что эти материалы имеют обширную сырьевую базу, более дешевы и просты по способам получения и утилизации в сравнении с промышленно применяемыми реагентами. Тяжелые металлы, ионы которых не подвергаются биологическому разложению и аккумулируются в водоеме, занимают на сегодняшний день одну из приоритетных позиций среди опасных факторов в общем загрязнении окружающей среды поллютантами. Поступление ИТМ в биосферу вследствие антропогенного воздействия осуществляется разнообразными путями. Источниками загрязнения вод соединениями тяжелых металлов служат сточные воды гальванических цехов, предприятий горнодобывающей, черной и цветной металлургии, машиностроения и других производств.

Одним из наиболее токсичных элементов, широко применяемом в промышленном производстве и потреблении, является кобальт и его соединения. Определено, что нетоксические дозы кобальта стимулируют образование красных кровяных клеток и гемоглобина, токсические — угнетают. Растворимые соединения кобальта (20—60 мг) вызывают у человека ретикулоцитоз, большие дозы — ряд токсических явлений. При попадании на кожу соединений кобальта возможны острые дерматиты. Повышенное содержание кобальта может наблюдаться у лиц, работающих в металлургической, стекольной и цементной промышленности. Повышенное количество кобальта в организме может наблюдаться при избыточном приеме витамина  $B_{12}$ . Соли кобальта

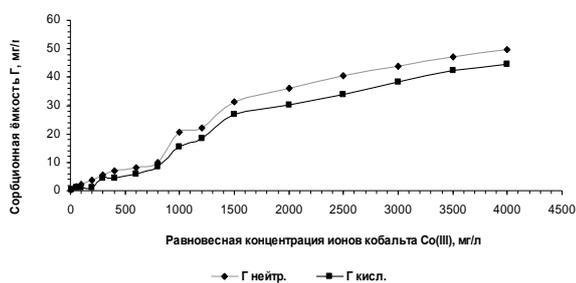
используются при производстве некоторых сортов пива, что в ряде случаев приводит к развитию у потребителей "кобальтовой" кардиопатии. Наиболее высокой токсичностью для человека обладают растворимые соли: хлорид кобальта, карбонат кобальта.

В мировой литературе известны работы по удалению ионов кобальта из водных сред с использованием, в частности, отходов от переработки моркови [1], скорлупы миндаля [2], лимонной цедры [3], волокнами кокосовых орехов [4]. Ранее показана возможность удаления ионов  $Co(II)$  из модельных сточных вод с использованием кнопа — отхода от переработки шерсти при производстве валяльно-войлочных изделий [5,6]. В настоящей работе исследовалась возможность использования отхода льнопереработки — льняной костры для удаления ионов  $Co^{2+}$  из модельных сточных вод.

В последние годы наметился рост производства и переработки льна, как в Российской Федерации, так и во всем мире. Данное обстоятельство обусловлено, прежде всего, повышенным интересом к производству и потреблению льняных тканей и одежды, которые обладают повышенными техническими, экологическими и эксплуатационными характеристиками. По литературным данным [7] в последние годы в Российской Федерации посевные площади льна-долгунца составляют примерно 110 тыс. га, при этом валовой сбор льна в переводе на волокно составляет 56 тыс. т. При переработки тресты на льноперерабатывающих заводах образуется порядка 110 тыс. т льняной костры ежегодно. Основная доля производства и переработки льна (около 70%) приходится на Центральный и Западно-Сибирский районы.

Ранее было показано, что льняная костра может использоваться в качестве сорбционного материала для удаления нефти с водной поверхности [8-12].

Первоначально строились изотермы сорбции ионов кобальта исследуемым сорбционным материалом в кислой и нейтральной средах и определялась максимальная сорбционная емкость. В плоскодонные колбы емкостью 250 мл помещались навески льняной костры массой по 1 г. Затем в колбы заливалось по 200 см<sup>3</sup> растворов, содержащих ионы Co(II) в концентрациях от 20 мг/дм<sup>3</sup> до 4000 мг/дм<sup>3</sup>. В модельных растворах в качестве поллютанта использовался CoSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O. Навески сульфата кобальта 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 фильтрах определялись остаточные концентрации ионов кобальта согласно стандартной методики [13]. Из графиков изотерм сорбции найдено, что с увеличением концентрации ионов Co(II) в растворе сорбционная ёмкость льняной костры (Г) практически линейно увеличивается с повышением концентрации иона металла в растворе (рис. 1). Проведенными исследованиями найдено, что максимальная сорбционная емкость по отношению к ионам Co<sup>2+</sup> составляет: в кислой среде – 45 мг/г, в нейтральной среде – 50 мг/г.



**Рис. 1 – Изотермы сорбции ионов кобальта в нейтральной и кислой средах**

В дальнейшем определялось кинетика удаления из модельных растворов ионов Co(II) с концентрацией 100 мг/дм<sup>3</sup> в статических и динамических условиях. Для проведения экспериментов в статических условиях в плоскодонные колбы емкостью 250 мл помещались навески льняной костры по 0,1 г. Навески вносились исходя из содержания последней в дозировке 1 г/дм<sup>3</sup>. В колбы приливалось по 100 см<sup>3</sup> модельных растворов, содержащих ионы Co(II) в концентрации 100 мг/дм<sup>3</sup>. Колбы с находящимися в них навесками льняной костры и модельными растворами плотно закрывались пробками и энергично встряхивались в течение 5 часов. Через определенные промежутки времени пробы отфильтровывались от исследуемого сорбента и в фильтрах определялись остаточные концентрации ионов Co(II). Отмечено, что снижение концентрации ионов кобальта происходит линейно с течением времени. Проведенными экспериментами определено, что остаточная концентрация

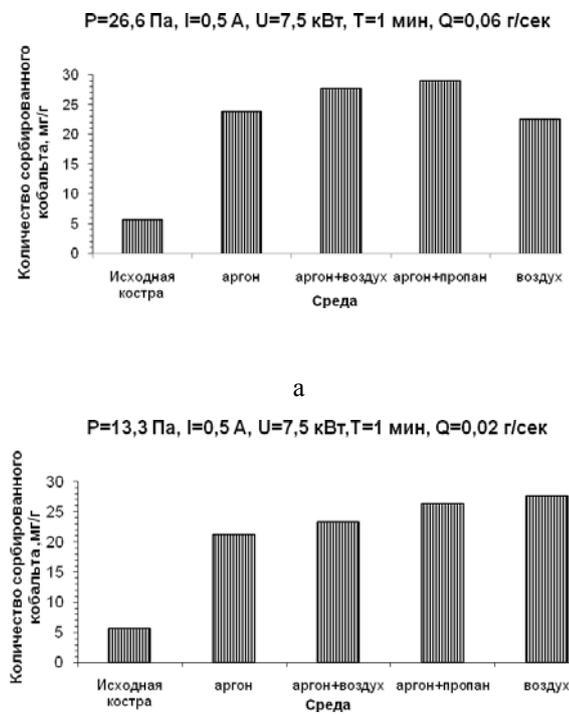
последних в модельном растворе с нейтральной средой составила 76 мг/дм<sup>3</sup>, в кислой среде – 79 мг/дм<sup>3</sup>, что соответствует значению сорбционной емкости 24 мг/г и 21 мг/г соответственно.

Значения названного параметра, определенного в динамических условиях несколько ниже: 19,9 мг/г – в нейтральной среде и 18,6 мг/г – в кислой среде. В адсорбционные колонки набивалось по 5 г льняной костры и пропускался раствор с концентрацией ионов Co(II), равной 100 мг/дм<sup>3</sup>. Устанавливался определенный расход прохождения модельной СВ через слой СМ, равный 20 мл/мин, общий объем прошедшего раствора – 2,4 дм<sup>3</sup>. Через определенные промежутки времени определялись остаточные концентрации вышеуказанных ионов в воде, прошедшей через слой реагента. По полученным данным строились кривые зависимости остаточной концентрации ИТМ в растворе после очистки от времени прохождения модельной воды через слой сорбционного материала в нейтральной и кислой среде.

Следует отметить, что сорбционные характеристики льняной костры 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 влияния параметров обработки костры высокочастотной (ВЧ) плазмой пониженного давления на сорбционные свойства по отношению к ионам Co<sup>2+</sup>. Для выявления наиболее подходящего режима обработки варьировали следующие параметры плазменной обработки: давление в рабочей камере (Р) - 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 (Т) - от 1 до 30 мин. Эксперименты проводились в нейтральной среде статических условиях, описанных выше, концентрация ионов Co(II) в 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 кобальта, сорбированных кострой и ее модификатами, от вида плазмообразующего газа приведены на рис. 2. Одновременно, при прочих равных параметрах, варьировалось давление в рабочей камере плазмотрона (13,3 и 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 рассматриваемого параметра по отношению к ионам Co(II). Увеличение давления до 26,6 Па несколько меняет картину. В частности, наибольшая степень

удаления исследуемых ионов наблюдается после обработки костры в среде аргона с воздухом. В связи с вышеизложенным, в дальнейшем проводились эксперименты по плазмообработке льняной костры, как в атмосфере аргона, так и в смеси аргона с воздухом (70:30).

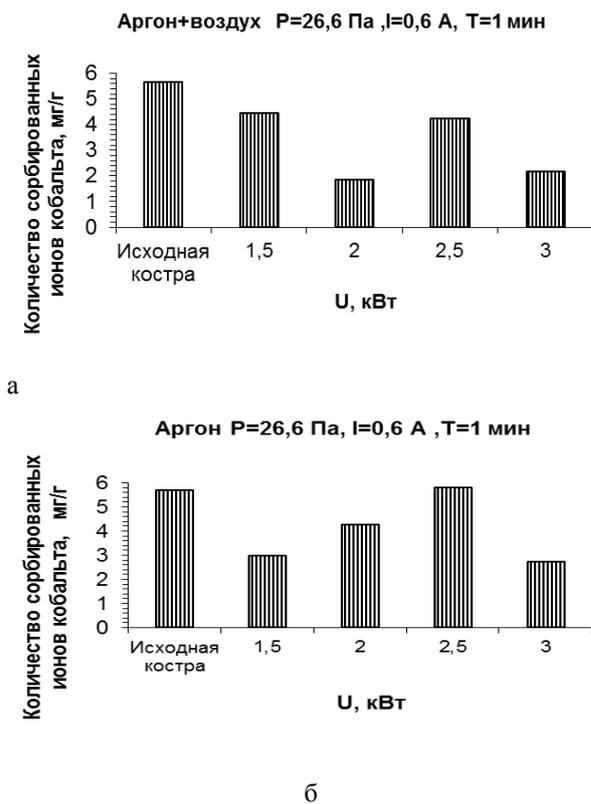


**Рис. 2 – Значения сорбционной емкости ионов кобальта в зависимости от природы плазмообразующего газа и давления в камере плазмотрона: а) 26,6 Па, б) 13,3 Па**

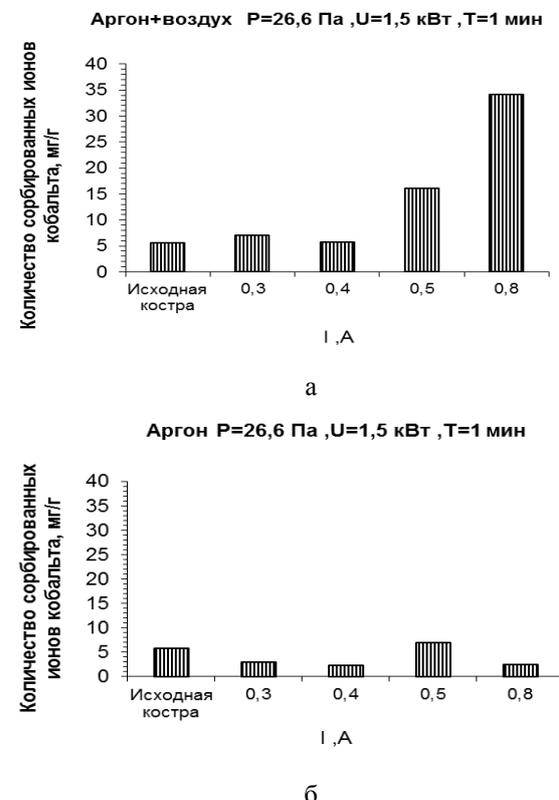
Следующим этапом экспериментальной работы было изучение влияния анодного напряжения в плазменной установке на поглотительную способность волокна костры по отношению к ИТМ. Гистограммы количества ионов  $Co^{2+}$ , поглощенных кострой и ее модификатами в зависимости от значений  $U_a$  и вида плазмообразующего газа, приведены на рисунке 3.

Очевидно (рис. 3), что увеличение значений  $U_a$  способствует снижению поглотительной способности костры по отношению к ионам  $Co(II)$  независимо от вида плазмообразующего газа. В этой связи в последующем в экспериментах применялось наименьшее значение анодного напряжения – 1,5 кВт.

В дальнейшем определены зависимости количества ионов  $Co(II)$ , поглощенных кострой и ее плазмообработанными модификатами в зависимости от силы тока в плазменной установке (рис. 4). По данным зависимостям можно судить о том, что изменение силы тока даже в узком интервале значений резко влияет на поглотительную способность образцов костры. При плазмообработке в среде аргона по отношению к



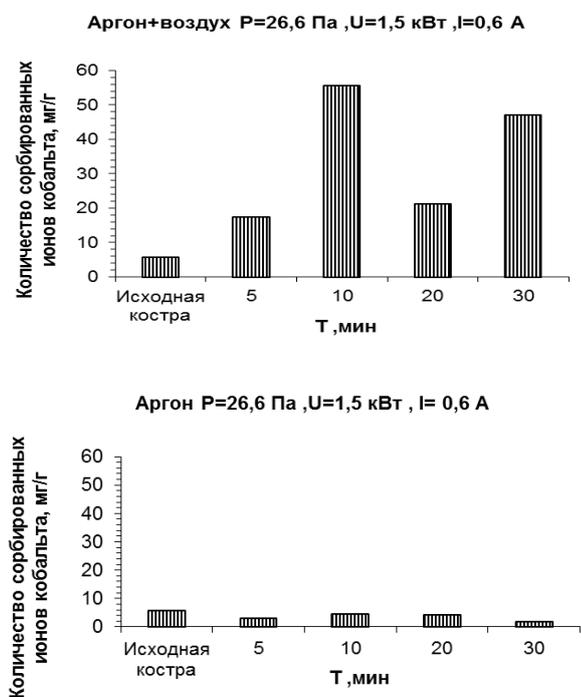
**Рис. 3 – Значения сорбционной емкости ионов кобальта в зависимости от напряжения и природы плазмообразующего газа: а) в среде аргона и воздуха (70:30), б) в среде аргона**



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

ионам  $\text{Co}(\text{II})$  для модификатов костры характерен максимум значения показателя сорбционной емкости при обработке с  $I_a = 0,5 \text{ A}$ , при остальных значениях силы тока на аноде плазмотрона названный показатель понижается по сравнению с контрольным образцом. При плазмообработке костры в среде аргона с воздухом наблюдается иная зависимость по отношению к ионам  $\text{Co}^{2+}$ : с увеличением силы тока сорбционная емкость повышается, достигая максимума значения при  $I_a = 0,8 \text{ A}$ .

В последующем в результате проведенных экспериментов определялась сорбционная емкость образцов костры по отношению к исследуемому ИТМ в зависимости от времени обработки в потоке плазмы и природы плазмообразующего газа (рис. 5). Найдено, что обработка ВЧ плазмой в среде аргона способствует снижению искомого параметра. В то же время, плазмообработка в среде аргона с воздухом в течение 10 минут приводит к увеличению сорбционной емкости более чем в 5 раз в сравнении с таковым показателем исходного образца костры.



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

Таким образом, по вышеприведенным гистограммам можно сделать следующие **выводы**:

- обработка ВЧ плазмой пониженного давления льняной костры позволяет повысить сорбционную емкость модификатов последней по отношению к ионам  $\text{Co}^{2+}$ ;

- наибольшее удаление ионов  $\text{Co}^{2+}$  наблюдается обработкой костры ВЧ плазмой в среде аргона с воздухом при следующих параметрах:  $P = 26,6 \text{ Па}$ ,  $U_a = 1,5 \text{ кВ}$ ,  $I_a = 0,6 \text{ А}$ ,  $t = 10 \text{ мин}$ ,  $Q = 0,06 \text{ г/сек}$ .

Теоретическое обоснование увеличения сорбционной емкости льняной костры в процессе обработки ВЧ плазмой пониженного давления приведено ранее [15].

## Литература

1. F. Guzel, H. Yakut, G. Topal, *J. Hazard. Mater.*, **153**, 1275-1287 (2008).
2. A. Ahmadpour, M. Tahmasbi, T.R. Bastami, J.A. Besharati, *J. Hazard. Mater.*, **166**, 2-3, 925-930 (2009).
3. A. Bhatnagar, A.K. Minocha, M. Sillanpää, *Biochemical Engineering Journal*, **48**, 2, 181-186 (2010).
4. H. Parab, S. Joshi, N. Shenoy, A. Lati, U.S. Sharma, M. Sudersanan, *Process Biochem.*, **41**, 609-615 (2006).
5. Нагимуллина Г.Р. Применение отходов валяльно-войлочного производства для удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод: дис. ... канд. техн. наук / Г. Р. Нагимуллина. – Казань, 2009. – 149 с.
6. И.Г. Шайхиев, Г.Р. Нагимуллина, С.В. Фридланд, *Безопасность жизнедеятельности*, **12**, 32-36 (2008).
7. В.В. Живетин, Л.Н. Гинзбург, О.М. Ольшанская, *Лен и его комплексное использование*, М.:Информ-Знание, 2002. – 400 с.
8. С.В. Степанова, И.Г. Шайхиев, Р.Х. Низамов, С.В. Фридланд, *Безопасность жизнедеятельности*, **4**, 28-31 (2010).
9. С.В. Степанова, И.Г. Шайхиев, Р.Х. Низамов, С.В. Фридланд, *Вестник Башкирского университета*, **15**, 2, 304-306 (2010).
10. С.В. Степанова, И.Г. Шайхиев, Э.М. Хасаншина, С.В. Фридланд, *Вестник Башкирского университета*, **15**, 3, 607-609 (2010).
11. С.В. Степанова, И.Г. Шайхиев, Э.М. Хасаншина, С.В. Фридланд, *Вестник Башкирского университета*, **15**, 3, 610-614 (2010).
12. И.Г. Шайхиев, Э.М. Хасаншина, И.Ш. Абдуллин, С.В. Степанова, *Вестник Казанского технологического университета*, **8**, 165-171 (2011).
13. ПНД Ф 14.1:2.44-96. *Количественный химический анализ. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов кобальта в природных и сточных водах фотометрическим методом с нитрозо-R-солью* / М.:Министерство охраны окружающей среды и природных ресурсов РФ. – 1996. – 15 с.
14. Т.Е. Никифорова, В.А. Козлов, С.В. Натарева, Е.А. Дубкова, *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология*, **57**, 3, 91-97 (2014).
15. И.Ш. Абдуллин, В.С. Желтухин, И.Г. Шайхиев, *Вестник Казанского технологического университета*, **14**, 226-230 (2013).

© И. Г. Шайхиев – д.т.н., зав. кафедрой инженерной экологии КНИТУ, ildars@inbox.ru; И. Ш. Абдуллин - д.т.н., профессор, проректор по научной работе КНИТУ; К. И. Шайхиева – студентка кафедры инженерной экологии КНИТУ; Э. М. Хасаншина – к.т.н., ассистент каф. экологии Альметьевского муниципального института.