

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 В₁₂. 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 Со(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 Со²⁺ 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 см³ растворов, содержащих ионы Co(II) в концентрациях от 20 мг/дм³ до 4000 мг/дм³. В модельных растворах в качестве поллютанта использовался CoSO₄ · 7 H₂O. 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 фильтратах 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 Co²⁺ 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/дм³ 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/дм³. В колбы приливалось по 100 см³ модельных растворов, содержащих ионы Co(II) в концентрации 100 мг/дм³. 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 фильтратах 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/дм³, в кислой среде - 79 мг/дм³, 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/дм³. Устанавливался определенный расход прохождения модельной СВ через слой СМ, равный 20 мл/мин, общий объем прошедшего раствора - 2,4 дм³. 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^{2+} 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^{2+} . 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 (Ia) - от 0,3 до 0,9 А, анодное напряжение (Ua) - 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/дм³. 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). а б 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 кВ. 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 а б 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 а б 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 Co(II) для модификатов костры характерен максимум значения показателя сорбционной емкости при обработке с $I_a = 0,5$ А, 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 Co^{2+} : с увеличением силы тока сорбционная емкость повышается, достигая максимума значения при $I_a = 0,8$ А. 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 Co^{2+} ; - наибольшее удаление ионов Co^{2+} наблюдается

обработкой костры ВЧ плазмой в среде аргона с воздухом при следующих параметрах: $P = 26,6$ Па, $U_a = 1,5$ кВ, $I_a = 0,6$ А, $t = 10$ мин, $Q = 0,06$ г/сек. Теоретическое обоснование увеличения сорбционной емкости льняной костры в процессе обработки ВЧ плазмой пониженного давления приведено ранее [15].