

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 ёмкость 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 поллютанта 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 ( $I_a$ ) - от 0,3 до 0,9 А, анодное напряжение ( $U_a$ ) - 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<sup>2+</sup>. 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<sup>2+</sup> 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 мг/дм<sup>3</sup>: плазмообразующий газ - аргон, P = 26,6 Па; U<sub>a</sub> = 1,5 кВ; I<sub>a</sub> = 0,4 А; t = 10 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