

ВЛИЯНИЕ **ПАРАМЕТРОВ** плазмообработки на **ЭФФЕКТИВНОСТЬ УДАЛЕНИЯ** С ВОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ МАСЛА ОТХОДОМ ВАЛЯЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Исследованы сорбционные характеристики отхода валяльно-войлочного производства (угар) по отношению к индустриальному маслу марки И-20А. Показано, что обработка угара высокочастотной плазмой пониженного давления способствует увеличению маслостойкости и гидрофобности. Найдено, что плазменная обработка не изменяет структуры биополимеров кератина шерсти и целлюлозных составляющих, входящих в состав угара, а лишь изменяет структуру поверхности.

Введение

Наиболее эффективным способом очистки поверхностных вод от разливов нефти и нефтепродуктов является сорбционная очистка. В качестве сорбентов используются материалы природного и искусственного происхождения, обладающие высокой нефтестойкостью [1, 2]. Особый интерес в этом плане представляют альтернативные реагенты из отходов производства. В частности, показано, что высокими сорбционными характеристиками обладают кератинсодержащие отходы переработки шерстяного сырья [3-5].

В связи с вышеизложенным, исследовалась возможность использования в качестве сорбционного материала (**СМ**) угара — отхода валяльно-войлочного производства, который образуется при очистке шерсти, засоренной растительными остатками, для удаления масла марки И-20А из водных сред. Содержание шерсти в угаре составля-

ет 54%, целлюлозных растительных остатков — 46%. Исследованы сорбционные характеристики угара по отношению к маслу марки И-20А, входящего в состав промышленных стоков.

Материалы и методы исследования

Первоначально определялись значения маслостойкости угара в статических и динамических условиях и максимального водопоглощения, которые составили 18,52 г/г; 7,15 г/г и 3,98 г/г, соответственно. Ранее было показано, что одним из действенных способов повышения гидрофобности является плазмообработка [6-9]. С целью увеличения маслостойкости и снижения водопоглощения исследуемого СМ проводилась обработка угара в потоке высокочастотной (**ВЧ**) плазмы пониженного давления. Первоначально в качестве плазмообразующих газов использовались воздух, смеси пропана с бутаном, аргона с воздухом, аргона с пропаном в соотношениях 70:30. Режимы с варьированием параметров, при которых проводилась плазменная обработка, приведены в *табл. 1*. Полученные после плазмообработки образцы угара использовались для определения максимальной маслостойкости по отношению к маслу марки И-20А в статических и динамических условиях. Полученные данные приведены в *табл. 2*, из которых следует, что плазмообработка угара способствует повышению его максимальной маслостойкости по отношению к исследуемому сорбату и снижению водопоглощения.

При попадании в водные объекты в ламинарных условиях масло образует на поверхности воды пленку. При нанесении СМ на эту поверхность вместе с поглоще-

З.Т. Фасхутдинова*, аспирант, ассистент кафедры инженерной экологии, ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»
И.Г. Шайхиев, доктор технических наук, заведующий кафедрой инженерной экологии, ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

*Адрес для корреспонденции: zemka511@yandex.ru

Таблица 1

Режимы обработки угара ВЧ плазмой пониженного давления

№режима об- работки	Входные параметры обработки						
	Газ-носитель	Соотношение	P, Па	I _a , А	U _a , кВ	t, мин	Q, г/с
1	Пропан-бутан	70:30	26,6	0,5	7,5	1	0,06
2	Аргон-воздух	70:30					
3	Аргон-пропан	70:30					
4	Воздух						
5	Пропан-бутан	70:30	13,3	0,5	7,5	1	0,02
6	Аргон-воздух	70:30					
7	Аргон-пропан	70:30					
8	Воздух						
9	Аргон-воздух	70:30	26,6	0,8	7,5	30	0,06
10	Аргон-пропан	70:30					

Примечание: P – давление в рабочей камере, Па; I_a – сила тока на аноде, А; U_a – напряжение на аноде, кВ; Q – расход плазмообразующего газа г/с.

Таблица 2

Значения максимальной маслоскости и водопоглощения плазмообработанных образцов угара в статических и динамических условиях

Режим плазмообработки	Маслоскость, г/г		Максимальное водопоглощение, г/г
	Статические условия	Динамические условия	
1	20,57	8,13	1,15
2	19,41	8,03	1,42
3	19,39	8,09	1,34
4	19,65	7,95	1,29
5	20,02	7,89	1,45
6	20,10	7,91	1,32
7	20,61	8,15	1,07
8	19,94	8,01	1,48
9	19,85	7,85	1,35
10	19,78	7,83	1,40
Угар	18,52	7,15	3,98

Таблица 3

Значения масло- и водопоглощения для плазмообработанных образцов угара в эксперименте с маслом марки И-20А

Режим	Суммарное значе- ние водо- и масло- поглощения, г/г	Водопоглощение, г/г	Маслопоглощение, г/г	Степень удаления масла, %	Изменение водопоглощения, %
1	4,58	2,06	2,52	96,92	-53,40
2	4,63	2,13	2,50	96,15	-51,81
3	4,69	2,21	2,48	95,38	-50,00
4	4,63	2,14	2,49	95,77	-51,58
5	4,83	2,32	2,51	96,54	-47,51
6	4,86	2,38	2,48	95,38	-46,15
7	4,54	2,01	2,53	97,31	-54,52
8	4,91	2,41	2,50	96,15	-45,48
9	4,74	2,25	2,49	95,77	-49,10
10	4,60	2,08	2,52	96,92	-52,90
Угар	6,68	4,44	2,26	86,92	-

Таблица 4

Режимы проведения плазмообработки угара в атмосфере смеси пропана с бутаном и смеси аргона с пропаном (70:30)

№ режима	Изменяемые параметры плазмообработки		
	I _a , А	U _a , кВ	t, мин
11а	0,6	1,5	1
17а	0,4	2,5	
17б	0,4	2,5	

нием масла происходит также поглощение воды, что уменьшает маслосъемность реагента. Последующие эксперименты посвящены удалению масла с поверхности воды. Для проведения экспериментов к 50 мл воды при 20 °С приливалось 3 мл исследуемого масла и вносился 1 г исследуемого СМ. По окончании контактирования угар с поглощенной водой и маслом удалялся, а остаточное количество масла в воде определялось экстракцией последнего ССl₄, что позволило определить в последующем количество сорбированного масла и воды.

Полученные значения масло- и водопоглощения приведены в *табл. 3*. Очевидно, что наибольшей степенью удаления масла и гидрофобностью обладают образцы угара, обработанные в режимах №1 и 7, т.е. подвергнутые ВЧ плазменной обработке в атмосфере аргона с пропаном и пропана с бутаном.

В связи с вышеизложенным, в дальнейшем проводилась обработка еще 30 об-

И.Ш. Абдуллин,

доктор технических наук, заведующий кафедрой плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов, ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

разцов СМ путем варьирования значений I_a, U_a, и t в атмосфере как смеси пропана с бутаном, так и в смеси аргона с пропаном в соотношениях 70:30, соответственно. Образцам угара, обработанным ВЧ плазмой пониженного давления в атмосфере смеси аргона с пропаном присвоены обозначения 11а-25а, пропана с бутаном – 11б-25б, соответственно. Подвергнутые обработке плазмой образцы СМ исследовались для удаления сорбата в количестве 3 мл с водной поверхности. Условия проведения эксперимента описаны выше. Проведенными экспериментами найдено, что обработка угара в среде смеси газов аргона с пропаном и пропана с бутаном способствует снижению сорбции воды и увеличению поглощения масла, т.е. придает гидрофобные свойства поверхности исследуемого СМ и увеличивает олеофильность. Данное обстоятельство подтверждается снижением значений максимального водопоглощения, полученных в экспериментах с дистиллированной водой. Найдено, что наилучшие гидрофобные показатели достигнуты образцами угара, обработанными ВЧ плазмой пониженного давления в режимах, приведенных в *табл. 4*.

Ввиду того, что степень удаления масла исследуемыми СМ достаточно высока, в последующих экспериментах объем масла марки И-20А на поверхности воды увеличивался до 5 и 7 мл на 50 мл воды. Методика проведения эксперимента соответствовала описанной выше. Время контактирования сорбата с СМ составило 15 мин, дальнейшее увеличение взаимодействия, как пока-

Таблица 5

Значения масло- и водопоглощения для образцов угара в экспериментах с маслом марки И-20А (количество масла 5 и 7 мл)

№ образца	Суммарное поглощение масла и воды, г/г	Маслопоглощение, г/г	Водопоглощение, г/г	Степень удаления масла, %	Изменение водопоглощения, %
Объем масла на поверхности воды 5 мл (4,34 г)					
Угар	9,37	4,19	5,18	96,54	-
11а	7,82	4,28	3,54	98,62	-31,66
17а	7,79	4,29	3,50	98,85	-32,43
17б	7,70	4,29	3,41	98,85	-34,17
Объем масла на поверхности воды 7 мл (6,07 г)					
Угар	8,96	5,91	3,05	97,36	-
11а	7,42	5,97	1,45	98,35	-52,46
17а	7,38	5,98	1,40	98,52	-54,10
17б	7,38	6,00	1,38	98,85	-54,75

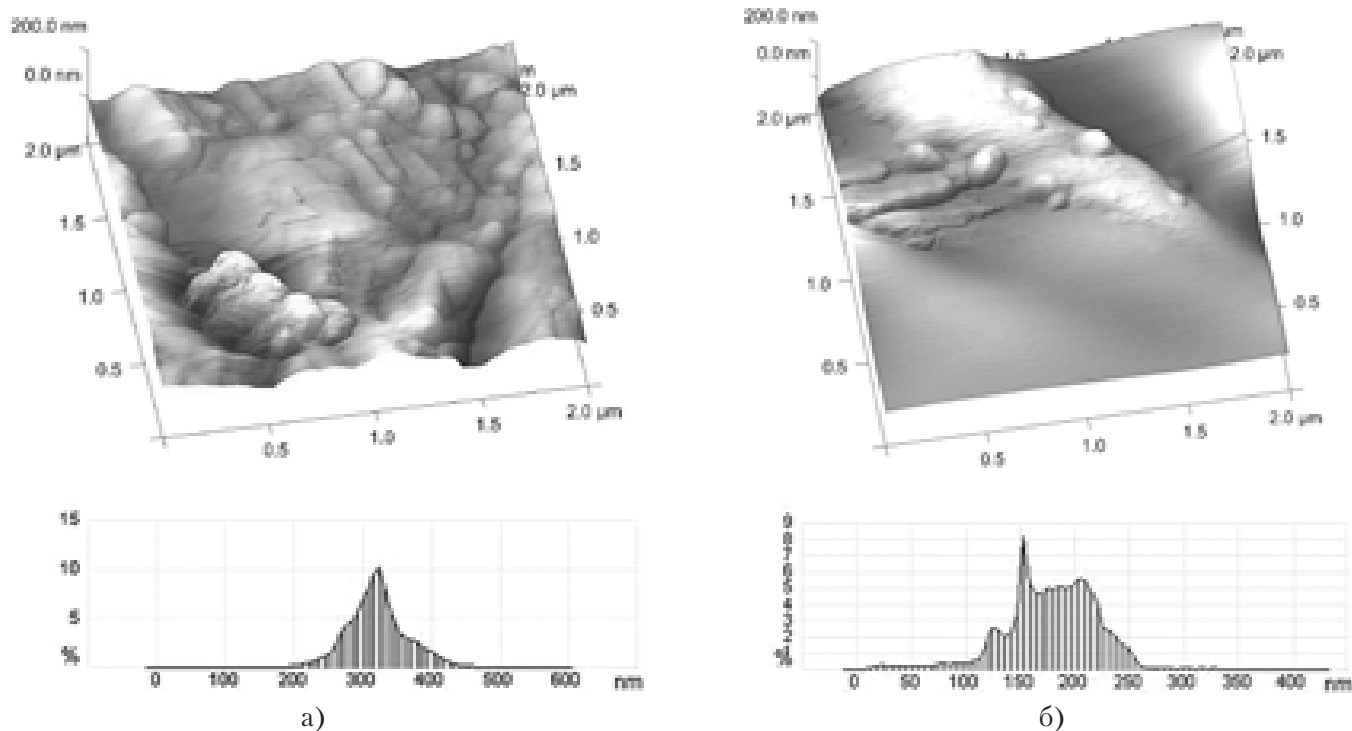


Рис. 1. Микрофотографии поверхности и гистограммы распределения выступающих фрагментов по высоте: а) исходных волокон шерсти угара, б) волокон шерсти угара после обработки плазмой в гидрофобном режиме (увеличение 100000 раз).

зали проведенные эксперименты, не влияло на изменение сорбционных показателей образцов угара. Полученные значения водопоглощения приведены в *табл. 5*.

Как видно из данных *табл. 5*, наибольшая степень очистки от масла марки И-20А и наименьшее водопоглощение наблюдается при использовании угара, обработанного плазмой в атмосфере смеси аргона с пропаном в режиме №17б.

Результаты и их обсуждение

Степень удаления исследуемого масла при использовании плазмообработанных образцов угара превысила 99%. Обработка плазмой способствует уменьшению значения водопоглощения по сравнению с исходным угаром.

Подтверждением вышесказанному служат исследования исходного и плазмообработанного угара и компонентов, входящих в его состав методом рентгеноструктурного анализа, которыми показано, что более кристаллической структурой обладает исследуемый СМ, модифици-

Ключевые слова: масло промышленное, отход валяльно-войлочного производства, маслосъемность, модификация плазмой

рованный в потоке плазмы (режим 17а). Степень кристалличности служит мерой упорядоченности молекулярных цепей [10]. Исходный угар имеет более аморфную структуру. Обработка его плазмой приводит к изменению структуры поверхности СМ. Как видно из *рис. 1* и *2*, при воздействии на поверхность шерстяного волокна и целлюлозных составляющих потока плазмы в гидрофобном режиме происходит сглаживание выступающих чешуек СМ, что подтверждается гистограммами распределения последних по высоте.

Идентичность химического строения биополимеров исходного угара и образцов, обработанных высокочастотной плазмой в гидрофобном режиме в потоке пропана и бутана в соотношении 70:30, подтверждается данными ИК-спектроскопии. Найдено, что плазменная обработка в гидрофобном режиме не отражается на химическом составе волос шерсти и целлюлозных остатков, но изменяется их реакционная способность, что выражается в изменении интенсивности полос поглощения. В частности, увеличение интенсивности пика свидетельствует об увеличении количества межмолекуляр-

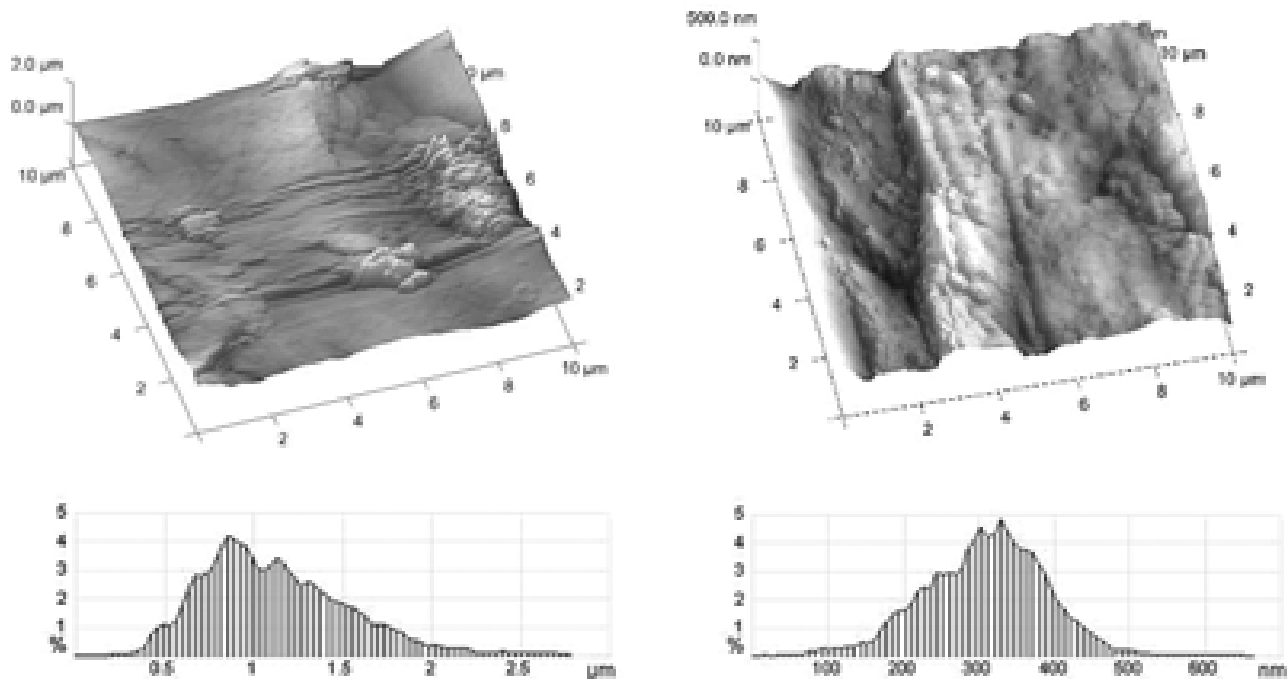


Рис. 2. Микрофотографии поверхности и гистограммы распределения выступающих фрагментов по высоте: а) исходных целлюлозных остатков, б) целлюлозных остатков после обработки плазмой в гидрофобном режиме (увеличение 100000 раз).

ных водородных связей с –ОН-группами, что способствует дополнительному структурированию кератина шерсти и целлюлозных составляющих угара.

Вышеприведенные исследования свойств исходного угара и образцов угара, обработанных высокочастотной плазмой, показали, что, варьируя параметрами плазменной обработки, можно различным образом изменять активность функциональных групп кератина шерсти и целлюлозных составляющих угара, вызывая повышение или понижение их реакционной способности, не приводящих к изменению в их составе.

Заключение

Определены параметры ВЧ плазмы пониженного давления, при обработке которой образцов угара достигаются наибольшая степень удаления масла марки И-20А с водной поверхности и наименьшее водопоглощение: плазмообразующий газ — смесь аргона с пропаном в соотношении 70:30, $P = 26,6$ Па, $I_a = 0,4$ А, $U_a = 2,5$ кВ, $Q = 0,06$ г/с, $t = 1$ мин.

Литература

1. Ягафарова Г.Г. Новый сорбент для очистки воды от нефтяных загрязнений / Г.Г. Ягафарова, Л.Р. Акчурина, Ю.А. Федорова, И.Р. Ягафаров // Экология и промышленность России. 2011. №12. С. 34-35.
2. Филина Н.А. Исследование сорбционных свойств древесных отходов для сбора нефтепродуктов с последующей утилизацией их в виде топливных брикетов / Н.А. Филина, С.Я. Алибеков // Экология и промышленность России. 2012. №4. С. 56-58.
3. Головтеева А.А. Основные направления использования отходов кожевнного производства / А.А. Головтеева, И.К. Мартынов // Кожевенная промышленность. 1987. №2. С. 49.
4. Кузнецов Б.Н. Получение углеродных сорбентов экстракционной переработки коры лиственницы сибирской / Б.Н. Кузнецов, Ю.Г. Головин, В.В. Головина, А.О. Еремина, В.А. Левданский // Химия растительного сырья. 2002. №2. С. 57-61.
5. Багровская Н.А. Сорбционные свойства модифицированных древесных опилок / Н.А. Багровская, Т.Е. Никифорова, В.А. Козлов, С.А. Лилин // Химия в интересах устойчивого развития. 2006. №1. С. 1-7.

6. Шайхиев И.Г. Модификация альтернативного сорбента для повышения нефтеемкости и гидрофобности / И.Г. Шайхиев, Р.Х. Низамов, И.Ш. Абдуллин // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2010. №4. С. 24-27.
7. Шайхиев И.Г. Отходы от переработки шерсти для очистки водных акваторий от нефти / И.Г. Шайхиев, Р.Х. Низамов, С.В. Степанова // Экспозиция. Нефть. Газ. 2010. №4. С. 11-14.
8. Шайхиев И.Г. Влияние обработки ВЧ-плазмой пониженного давления на эффективность удаления отходом валяльно-войлочного производства с водной поверхности масла ТП-22 / И.Г. Шайхиев, З.Т. Фазуллина, И.Ш. Абдуллин, И.Г. Гафаров // Вестник Казан. технол. ун-та. 2011. №19. С. 42-48.
9. Шайхиев И.Г. Влияние обработки ВЧ-плазмой пониженного давления на эффективность удаления с водной поверхности масла КС-19 отходом валяльно-войлочного производства / И.Г. Шайхиев, З.Т. Фазуллина, И.Ш. Абдуллин, И.Г. Гафаров // Вестник Казан. технол. ун-та. 2012. №4. С. 126-128.
10. Аверко-Антонович И.Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров. Казань: КГТУ, 2002. 605 с.

Z.T. Faskhutdinova, I.G. Shaikhiev, I.Sh. Abdullin

INFLUENCE OF PARAMETERS OF PLASMA TREATMENT ON EFFECTIVENESS OF OIL REMOVAL FROM WATER SURFACE BY WASTE OF FELT PRODUCTION

Sorption properties of felt production waste for removal of industrial oil I-20A were studied. It was shown that treatment of the waste by radio-frequency plasma with reduced pressure increases oil-adsorption and hydrophobic properties of the waste. It was found that plasma treatment does not change biopolymer structure of wool keratin and cellulose-components but modifies their surface structure.

Key words: industrial oil, waste of felt production, oil-adsorption, modification by plasma